



**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ «Abbès LAGHROUR» DE KHENCHELA  
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE**



**Département des Sciences de la Matière**

N° de série :.....

**Mémoire de fin d'études  
Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)  
Filière : Physique  
Spécialité : Physique des matériaux**

**Intitulé :**

**Étude bibliographique comparative de l'effet de  
variation du solvant sur les propriétés structurales  
et optiques des couches minces de ZnO élaborées  
par sol-gel**

Réalisé par :

*M<sup>elle</sup>* Sabeg Roumaïssa  
*M<sup>r</sup>* Boudjemaa salah Eddine

**Soutenu le 15 /09 /2020 devant le jury composé de:**

**Dr Malika Medjaldi  
Dr Hammadi Fouzia  
Dr Adnane Dounia**

**Encadreur  
Président  
Examinateur**

# Dédicace

**Je dédie le présent mémoire :**

**A mon père « Rabeh » et ma mère « Chamia » pour leur amour et**

**leur encouragement**

**merçi pour tout dans ma vie vous êtes depuis toujours mes plus beaux repères**

**♥ je vous aime ♥**

**A mon frère « Omar » et mes sœurs « widad , hanane , nawel , nadjwa »**

**Pour leurs encouragements et leurs soutiens**

**A leurs enfants :**

**« issam , yasser , fareh , kinane , maria , loudjian , silin , lokmen »**

**♥ " Que dieu les garde " ♥**

**A tous mes chers amis :**

**« Randa michou mimisha bassma nadjjet nirmine**

**Achwak wissam bahia mimi kanza khawla »**

**A toute la promotion master 2 physique**

**♥ Roumaïssa sabeg ♥**



# Dédicace

**Je dédie le présent mémoire :**

**A mon père**

**A ma mère**

**A mes frères**

**A mes sœurs**

**A tous mes chers amis**

**♥Salah Eddine Boudjema♥**



## **Remerciements**

**Pour me donner du courage, la volonté, la patience et La sagesse pour accomplir ce travail, et surtout pour la bonne chance, car sans lui nous ne pourrions rien faire et grâce à lui nous sommes devenus qui nous sommes aujourd'hui et avons tout ce que nous avons, il faut d'abord dir**

**«الشكروالحمد لله»**,

**merci ALLAH**

**Tous le respect et les mots de remercies à notre promotrice Mme. Malika Medjaldi, Directeur de ce mémoire. Dont les idées, les conseils et les critiques**

**Vous nous avez aidés autant que vous nous avez encouragés. Elle a fait plus que son devoir de directrice de mémoire, Pour cela, nous lui en sommes très reconnaissants.**

**Nous remercier également tous les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail :**

**Dr hammadi Fouzia**

**Dr Adnane Dounia**

**Enfin, nous tenons à remercier tous ceux qui ont participé de près ou de loin, dans la réalisation de ce travail.**



## Résumé

L'efficacité des applications qui utilisent les couches minces de ZnO dépend essentiellement de leurs propriétés générales ces dernières sont étroitement liées aux conditions d'élaboration et de déposition.

Dans ce travail, notre intérêt consiste à comparer les résultats de quelques articles publiés sur l'élaboration et les caractérisations des couches minces de ZnO pures et dopées par la méthode de Sol-Gel, et d'en tirer l'influence de changement du solvant sur leurs propriétés structurelles et optiques principalement.

Cette étude a affirmé que les couches minces préparées avec le 2-méthoxyéthanol et l'isopropanol ont des tendances à être appliquées dans des applications optiques, par contre pour les applications électriques il est préférable d'utiliser le méthanol et le propanol.

**Mot clés :** ZnO, Sol-Gel, Solvant, DRX, UV-visible, Méthanol, Ethanol, Isopropanol,

# Liste des figures

## CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE SUR L'OXYDE DU ZINC (ZNO) EN COUCHES MINCES ET METHODES D'ELABORATION

<b>Figure I.1</b> Structure cristalline de ZnO en phase Rocksalt, Zinc blende et wurtzite.....	6
<b>Figure I.2</b> Etat naturelle de l'oxyde de Zinc .....	7
<b>Figure I.3</b> Structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc .....	8
<b>Figure I.4</b> Schéma de la structure d'une cellule solaire.....	9
<b>Figure I.5</b> Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO .....	10
<b>Figure I.6</b> Dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO.....	11
<b>Figure I.7</b> L'influence du pH sur les mécanismes réactionnels du sol-gel.....	14
<b>Figure I.8</b> Dépôt de couches minces par trempage–tirage.....	15
<b>Figure I.9</b> Les quatre phases du dépôt des films minces par le procédé de centrifugation ou spin–coating .....	16

## CHAPITRE II : LES METHODES DES CARACTERISATIONS

<b>Figure II.1</b> Schéma de principe de la diffraction des rayons X par réseau cristallin .....	22
<b>Figure II.2</b> Schéma de fonctionnement du diffractomètre.....	23
<b>Figure II.3</b> Illustration montrant la définition de $\beta$ (la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction de rayons X).....	24
<b>Figure II.4</b> Diffractomètre D8 AdvanceBruker .....	25
<b>Figure II.5</b> Image de l'appareil et un schéma de principe du spectrophotomètre.....	26
<b>Figure II.6</b> Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation pour une couche mince de ZnO .....	27

## **Chapitre III : ETUDE ET COMPARAISON DES RESULTATS DES ARTICLES**

<b>Figure III.1</b> La variation de la taille des cristallites en fonction du changement du solvant dans l'article 1 et 2.....	37
<b>Figure III.2</b> Spectres DRX des couches minces ZnO pure de l'article 1.....	38
<b>Figure III.3</b> Spectres DRX des couches minces ZnO pure de l'article 2.....	39
<b>Figure III.4</b> La variation de l'énergie de gap en fonction du changement du solvant dans l'article1 et 2.....	40
<b>Figure III.5</b> La variation de la taille des cristallites en fonction du changement du solvant dans l'article1 et 3.....	44
<b>Figure III.6</b> Spectres DRX des couches minces ZnO dopées Aluminium de l'article3 .....	46
<b>Figure III.7</b> La variation de la bande interdite en fonction du changement du solvant pour les articles 1 et 3.....	47
<b>Figure III.8</b> Les spectres de la transmission optique des couches de ZnO pures de l'article 1.....	48
<b>Figure III.9</b> Les spectres de la transmission optique des couches de ZnO dopées Aluminum de l'article3 .....	49

## Liste des tableaux

### CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE SUR L'OXYDE DU ZINC (ZNO) EN COUCHES MINCES ET METHODES D'ELABORATION

<b>Tableau I.1</b> Les applications actives des couches minces .....	5
<b>Tableau I.2</b> Quelques propriétés électriques de ZnO .....	8

## **Abréviations et symboles**

**ZnO** : L'oxyde de Zinc.

**Zn** : Le zinc.

**O** : l'oxygène.

$\lambda$  : longueur d'onde.

**dhkl** : Distances inter réticulaires.

**$\theta$  (hkl)** : angle que forment les rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire (hkl).

**D**: la taille des cristallites.

**c et a** : les paramètres de maille.

**UV** : l'ultra-violet.

**Sol** : Solution.

**Gel** : Gélification.

**MEB** : Microscopie électronique à balayage.

**DRX** : Diffraction des rayons X.

**AFM** : Microscopie à force atomique.

**$\delta$**  : la densité de dislocation

**Eg** : Energie de la bande interdite (Gap optique)

**$\beta$** : Largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction (ou FWHM)

**n** : Ordre de diffraction (nombre entier)



**Sommaire**

# SOMMAIRE

Résumé	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Abréviations et symboles	
<b>Introduction générale</b> .....	1
Références bibliographiques.....	3
<b>CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE SUR L'OXYDE DU ZINC (ZNO) EN COUCHES MINCES ET METHODES D'ELABORATION</b>	
I.1 Introduction .....	4
I.2 Les Couches minces .....	4
I.2.1 Définition d'une couche mince .....	4
I.2.2 Caractéristiques des couches minces .....	4
I.2.3 Applications des couches minces .....	4
I.2.4 Les oxydes métalliques en couches minces .....	5
I.3 Oxyde de Zinc (ZnO) .....	6
I.3.1 Propriétés cristallines .....	6
I.3.2 Propriétés physiques et chimiques d'oxyde de Zinc .....	6
I.3.3 Propriétés thermiques .....	7
I.3.4 Propriétés optiques .....	7
I.3.5 Propriétés optoélectroniques .....	8
I.3.6 Les propriétés électriques .....	8
I.3.7 Applications du ZnO en couches minces .....	9
I.3.7.1 Cellules solaires .....	9
I.3.7.2 Diodes électroluminescentes .....	9
I.3.7.3 Capteurs de gaz .....	10
I.3.7.4 Applications optoélectroniques .....	10
I.3.7.5 Capteur piézoélectrique .....	11
I.4 technique sol-gel .....	12
I.4.1 Historique et définition .....	12

I.4.2 Principe de la technique sol gel .....	12
I.4.2.1 Les précurseurs .....	12
I.4.2.2 Le solvant .....	12
I.4.2.3 Les additifs .....	13
I.4.3 Paramètres influençant les mécanismes réactionnels du sol-gel .....	13
I.4.3.1 La température .....	13
I.4.3.2 Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration .....	13
I.4.3.3 Le solvant.....	13
I.4.3.4 Le pH du milieu .....	13
I.4.3.5 Le taux d'hydrolyse W (moles d'eau rajoutées par mole de métal).....	14
I.4.4 Les différentes étapes du procédé sol-gel .....	14
I.4.4.1 Préparation de la solution de déposition et préparation des substrats .....	14
I.4.4.2 Montage expérimental utilisé .....	15
I.4.4.2.1 Trempage tirage ou dip coating .....	15
I.4.4.2.2 Centrifugation ou spin coating .....	15
I.4.4.3 Traitements thermiques .....	16
I.4.5 Avantages et inconvénients du procédé sol-gel .....	16
I.5 Conclusion .....	17
I.6 Références bibliographiques .....	18

## **CHAPITRE II : LES METHODES DES CARACTERISATIONS**

II.1 Introduction .....	21
II.2 Caractérisations structurales .....	21
II.2.1 Diffraction des rayons X (DRX) .....	21
II.2.1.1 Principe de la diffraction des rayons X .....	21
II.2.1.2 Principe de fonctionnement du diffractomètre .....	22
II.2.1.3 Détermination des paramètres de maille .....	23
II.2.1.4 Détermination de la taille des cristalline .....	24
II.2.1.5 La densité de dislocation .....	25
II.2.1.6 Diffractomètre utilise .....	25

II.3 Caractérisations optiques .....	25
II.3.1 Spectrophotomètre UV-Visible .....	25
II.3.1.1 Détermination de l'énergie du gap optique .....	26
II.4 Conclusion.....	27
II.5 Références bibliographiques .....	28

### **Chapitre III : ETUDE ET COMPARAISON DES RESULTATS DES ARTICLES**

III. 1. Introduction .....	29
III. 2. Présentation des articles utilisés .....	29
III. 3. Comparaison des résultats des articles du ZnO pure .....	30
III. 3. 1. Comparaison de la taille des cristallites.....	31
III. 3. 2. Comparaison de l'énergie de gap .....	35
III. 4. Comparaison des résultats des articles du ZnO non dopé et dopé aluminium .....	36
III. 4. 1. Comparaison de la taille des cristallites .....	38
III. 4. 2. Comparaison de l'énergie de gap .....	41
III. 5. Conclusion .....	44
III. 6. Références bibliographiques .....	45
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>46</b>

Abstract



***Introduction générale***

La technologie de fabrication des couches minces a permis de trouver des applications dans un grand nombre de secteur de l'industrie, plus particulièrement dans le monde des composants électroniques, des capteurs, de l'optique ou de la protection des surfaces [1].

En électronique, les couches minces vont par exemple servir aux interconnexions entre divers éléments éloignés d'une puce. En optique, les couches minces sont réalisées pour faire des films anti-reflet, pour les lunettes ou les pare-brise de voiture, ou bien encore pour faire des films réflecteurs. De même, on peut trouver les couches minces dans le but de protéger les surfaces contre la corrosion et ceci pour créer des surfaces anti-corrosions ou des surfaces qui permettront de durcir les matériaux sur lesquelles elles seront déposées, ou encore des surfaces décoratives.

Les méthodes de préparation des couches minces sont extrêmement nombreuses. Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces sous vide font appel à la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD: Chemical Vapor Deposition) et de dépôt en phase vapeur physique (PVD : Physical Vapor Deposition) [2].

La méthode sol-gel a été largement utilisée dans l'élaboration des films minces nanocristallins d'oxydes transparents conducteurs (TCO) qui font l'objet d'une étude exclusive à cause de leur usage comme électrodes transparentes dans les cellules photovoltaïques (source d'énergie renouvelable) [3].

Les oxydes transparents et conducteurs (OTC) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, et en photovoltaïque.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur présent des propriétés électriques et optiques intéressantes [4], Il appartient à la famille des oxydes transparents conducteurs (OTC). Cet oxyde à cause de leur gap d'énergie élevé, n'absorbent pas les photons d'énergies inférieures à l'énergie du gap d'où leur transparence optique dans le visible. La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ses composants font de lui un candidat idéal pour des applications dans différent secteurs technologiques [4].

L'objectif de ce travail de mémoire est étude bibliographique comparative de l'effet de variation du solvant sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO élaborées par sol-gel

Notre mémoire est présenté dans un manuscrit structuré en trois parties comme suit :

- Dans le premier chapitre, nous faisons une présentation générale des couches minces suivies d'une étude générale de l'oxyde de zinc (ZnO) et de ses applications sous forme de couches minces et enfin de la technique Sol-gel.
- Le deuxième chapitre est consacré à la description des différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des couches minces.
- le troisième chapitre expose la comparaison des différents résultats des caractérisations des couches minces de ZnO illustré des articles choisies pour l'étude.

Enfin, nous terminons cette mémoire par une conclusion générale et une liste des références bibliographiques utilisées.


## Références bibliographiques :

[1] L. Tomasini, *Les traitements de surface sous vide*, (SOLLAC, Groupe Usinor), La Revue de Métallurgie - CIT Avril (2001).

[2] I.Wuled Lengooro, Y.C. Kang, T. Komiya, K. Okuyama and N. Tohge, *Formation of Submicron Copper Sulfide Particles Using Spray Pyrolysis Method*, Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) : 288-290.

[3] M. Saleem, L. Fang, A. Wakeel and al. *World Journal of Condensed Matter Physics* (2012).

[4] J.Y. Hou, Z. Mei, X. Du, *J. Phys. D:Appl. Phys.* 47 (2014) 283001.



**Chapitre I :**  
**Bibliographie sur l'oxyde de zinc**  
**(ZnO) en couches minces et méthodes**  
**d'élaborations**

## **I.1 Introduction**

Dans ce chapitre, nous donnerons une description générale des couches minces et une étude bibliographique sur l'Oxyde de Zinc (ZnO) et qui sera suivie par la méthode de dépôt des couches minces par la technique sol-gel.

## **I.2 Les Couches minces**

### **I.2.1 Définition d'une couche mince**

On appelle couche mince un matériau dont l'épaisseur, est très petite devant les deux autres dimensions. Cette faible distance entraîne une perturbation des propriétés selon cette dimension<sup>[1]</sup>.

La différence entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est:

- ✓ dans l'état massif on néglige le rôle des limites dans les propriétés.
- ✓ dans une couche mince les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants.

Alors plus l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif<sup>[2]</sup>. Une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite quelle que soit les techniques utilisées pour les réaliser. À savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui est déposée. Ainsi, une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur, pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes<sup>[3]</sup>.

### **I.2.2 Caractéristiques des couches minces**

Les couches minces jouent un rôle important au développement de plusieurs technologies. Elles représentent un enjeu économique et cela est dû au fait de la simplicité des techniques de leur mise en œuvre, donc du faible coût de leur élaboration. De nos jours, une grande variété de matériau est utilisée pour produire des couches minces. Par exemples, nous pouvons citer : les métaux, les alliages métalliques, les composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures,...), les composés intermétallique et les polymères<sup>[4]</sup>.

### **I.2.3 Applications des couches minces**

Les premières applications des couches minces avaient un but esthétique (peinture, plaquage d'or, émaillage...) tandis que des applications plus techniques concernaient la métallurgie (cémentation, nitruration...). Au cours du XXème siècle, les applications sont diversifiées dans plusieurs domaines comme illustrer dans **Tableau I.1.**<sup>[5]</sup>

*Tableau I.1 Les applications actives des couches minces<sup>[6]</sup>.*

Domaine d'application	Exemples
<b>Optique</b>	-Revêtement anti-réflexion pour lentilles -Cellules photovoltaïques -Revêtement pour miroirs
<b>Chimie</b>	-Barrière de diffusion -Protection anti-corrosion
<b>Mécanique</b>	-Réduction de friction -Résistance mécanique -Dureté
<b>Magnétisme</b>	-Disque dur -Mémoire vive RAM
<b>Médicale</b>	-Capteurs neurologiques -Revêtements d'implants
<b>Électronique</b>	-Capaciteurs -revêtements antistatiques
<b>Décoration</b>	-Revêtements pour horloges

#### **I.2.4 Les oxydes métalliques en couches minces**

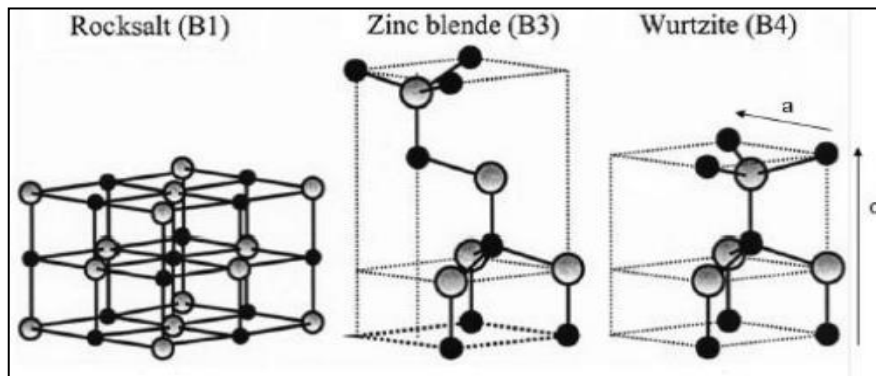
Les oxydes métalliques sont les composés des métaux et de l'oxygène. Les exemples les plus fréquents sont l'oxyde de fer III, l'oxyde d'aluminium (Alumine), l'oxyde de cuivre II, et l'oxyde de zinc. Les couches minces d'oxyde métalliques connaissent un intérêt industriel du fait de leurs propriétés particulières telles que leur caractère semi-conducteur. Cependant, les propriétés physico-chimiques des couches minces d'oxyde métalliques sont étroitement liées aux procédés de fabrication et aux conditions opératoires. En effet, il sera possible d'obtenir des films possédant une structure amorphe ou cristalline suivant les procédés mais également des propriétés structurales variables jouant ainsi sur les propriétés électriques et optiques des couches mais influençant également leur stabilité dans le temps<sup>[7]</sup>.

### **I.3 Oxyde de Zinc (ZnO)**

#### **I.3.1 Propriétés cristallines**

L'oxyde de zinc peut se cristalliser selon trois formes : la structure Wurtzite hexagonale, la structure zinc blende, la structure rock-salt **Figure I.1**. Le ZnO se cristallise généralement selon la phase hexagonale compacte (Wurtzite), qui est stable dans les conditions normales. Cependant il peut être synthétisé selon la phase cubique (Blende) lorsqu'il est déposé sur certains substrats de symétrie cubique sous des pressions élevées. L'application d'une grande pression hydrostatique (10-15 GPa) au ZnO de structure Wurtzite, le transforme en phase (Rocksalt) qui est métastable<sup>[8]</sup>.

Dans la structure cristalline de l'oxyde de zinc, il existe deux types d'imperfection, responsables de la conduction de type n observée dans le matériau. La première imperfection est intrinsèque (atome de Zn en position interstitielle Zn et O lacune d'oxygène). La deuxième imperfection est intentionnelle (dopage) [7].

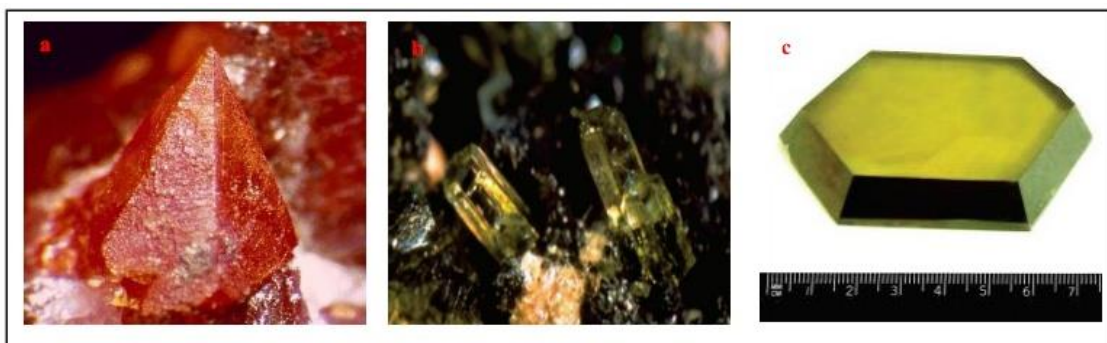


**Figure I.1** Structure cristalline de ZnO en phase Rocksalt, Zinc blende et wurtzite [9].

### I.3.2 Propriétés physiques et chimiques d'oxyde de Zinc

L'oxyde de Zinc est un composé chimique de formule ZnO réalisé à partir de 80.36% de zinc et 9.66% d'oxygène. Sa masse molaire 81.38g/mol, sa température de fusion 1975°C, sa masse volumique 5.6g/cm<sup>-3</sup>.

ZnO est un matériau qui existe sous forme naturelle sous le nom de "Zincite", mais il peut aussi être synthétisé artificiellement sous forme massive. L'oxyde de zinc, se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle **Figure I.2**. En tant que l'oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être incombustible ni explosif en cas d'incendie, ou bien d'être relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain.



**Figure I.2**Etat naturelle de l'oxyde de Zinc [10].

### I.3.3 Propriétés thermiques

Les conditions de dépôt, et en particulier le traitement thermique, influencent significativement les propriétés microstructurales, électriques et optiques des couches. Dans ce cas, il est important de connaître les paramètres thermiques du matériau qui déterminent son comportement en fonction de la température :

i) Le coefficient de la dilatation thermique noté  $\alpha_{ij}$  est l'expansion en volume du matériau suite à un réchauffement à pression constante. Pour l'oxyde de zinc le coefficient de dilatation n'est pas le même dans toutes les directions. Dans la littérature, les valeurs rapportées pour l'oxyde de zinc peuvent être différentes selon la direction, par exemple  $6,05 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  ( $\alpha_{11}$ ) et  $3,53 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  ( $\alpha_{33}$ ) à  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ , ou bien  $3,2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  ( $\alpha_{11}$ ) et  $3,9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  ( $\alpha_{33}$ ) à  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

ii) La conductivité thermique est un paramètre cinétique. Il est déterminé par le degré de liberté des contributions vibratoires, rotationnelles et électroniques. C'est un paramètre important du matériau lorsqu'on l'utilise dans les dispositifs électroniques, optoélectroniques à haute puissance et à haute température. La conductivité thermique de l'oxyde de zinc en couche mince est de l'ordre de  $15 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

iii) La capacité thermique massique, appelée aussi chaleur spécifique est un paramètre qui définit la chaleur requise pour élever de  $1 \text{ }^\circ\text{C}$  la température de l'unité de masse du matériau. Elle est indépendante de la qualité et de la forme du matériau<sup>[11]</sup>.

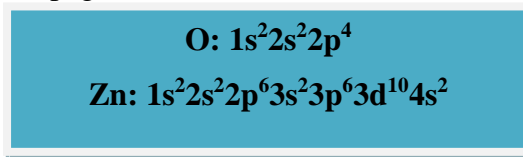
### I.3.4 Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite<sup>[12]</sup>.

### I.3.5 Propriétés optoélectroniques

Nous montrons dans la **Figure I.3** les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc. Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction. Ces structures montrent que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct. Sa largeur de bande interdite fondamentale  $E_g$  est d'environ 3,37 eV à la température ambiante, et est supérieure aux semi-conducteurs classiques (Si :  $E_g = 1,11 \text{ eV}$ ,

GaAs :  $E_g = 1,43$  eV). Cette valeur correspond à l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Elle peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage entre 3,3 eV et 3,39 eV [13].



*Figure I.3 Structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc*<sup>[14]</sup>

Par ailleurs, le ZnO possède une grande valeur d'énergie de liaison de l'exciton (60 meV contre 21 meV pour GaN). Cette valeur dépend des paramètres technologiques d'élaboration du ZnO<sup>[14]</sup>.

### I.3.6 Les propriétés électriques

Dans le **tableau I.2**, nous avons résumé quelques propriétés électriques de ZnO.

*Tableau I.2 Quelques propriétés électriques de ZnO*<sup>[15]</sup>.

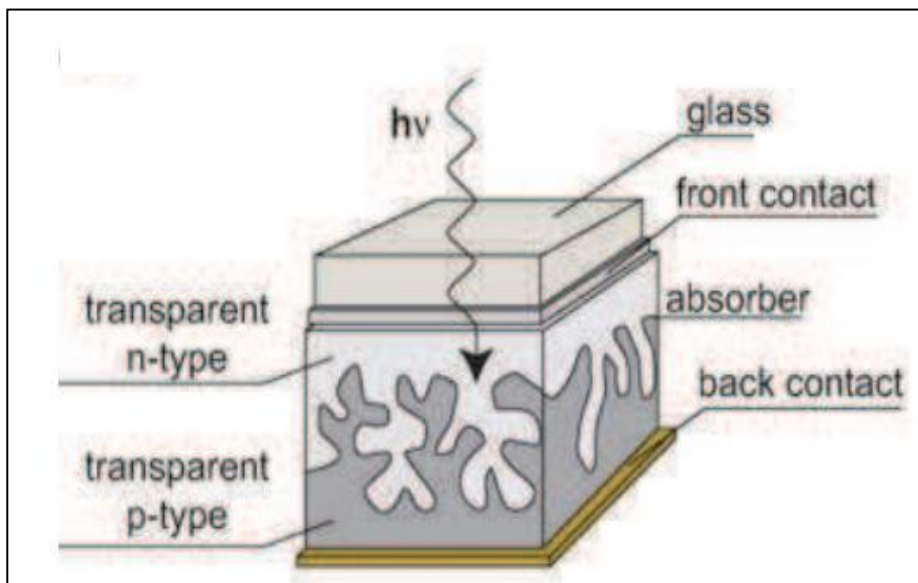
Type de conductivité	n et p
Mobilité maximale des électrons	200 cm <sup>2</sup> /V.s
Masse effective des électrons	0.28 m <sub>0</sub>
Masse effective des trous	0.60 m <sub>0</sub>
Densité d'états dans BC	3.71*10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup>
Densité d'états dans BV	1.16*10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup>
Vitesse thermique des électrons	2.2*10 <sup>7</sup> cm.s <sup>-1</sup>
Vitesse thermique des trous	1.5*10 <sup>7</sup> cm.s <sup>-1</sup>
Résistivité maximale	10 <sup>6</sup> Ω.cm
Résistivité minimale	10 <sup>-1</sup> Ω.cm

### I.3.7 Applications du ZnO

L'étude de l'oxyde de zinc reconnaît un engouement très important depuis une dizaine d'années en raison de ses propriétés fondamentales attractives et des progrès techniques réalisés en matière de synthèse des couches minces. Les applications de l'oxyde de zinc sont multiples. Pendant de nombreuses années elles se sont situées dans l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement, de nouvelles voies de recherches en optoélectroniques et en électronique de spin suscitent un très vif intérêt pour ce matériau <sup>[16]</sup>.

### I.3.7.1 Cellules solaires

Les cellules solaires sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui convertissent l'énergie solaire en énergie électrique en raison de l'effet photoélectrique du matériau utilisé, qui capturent l'énergie des photons reçus pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction. Actuellement, la plupart des cellules solaires sont en silicium. Dans cette application, l'oxyde de zinc peut agir comme une électrode transparente sur la couche supérieure pour permettre au courant électrique de traverser le composant tout en laissant passer la lumière **figure I.4**.

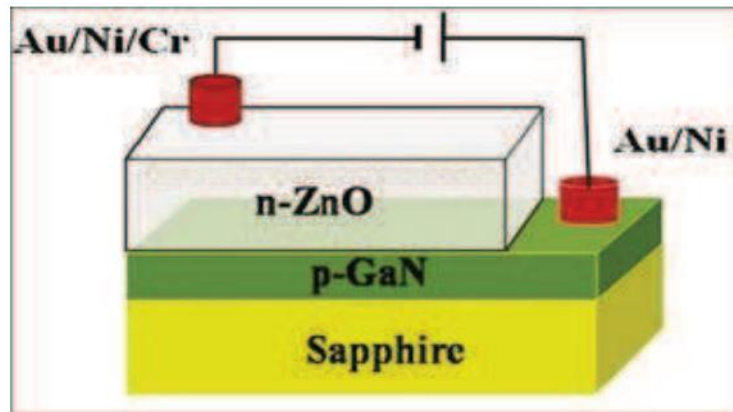


*Figure I.4 Schéma de la structure d'une cellule solaire<sup>[17]</sup>.*

### I.3.7.2 Diodes électroluminescentes

Le principe d'une diode électroluminescente (LED) est de convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse. Tout comme le nitrure de gallium et grâce à sa large bande interdite (3,37eV), l'oxyde de zinc trouve également sa place dans la réalisation de diodes électroluminescentes qui émettent notamment en bleu. Ces deux matériaux ont des propriétés similaires, mais le ZnO présente certains avantages par rapport au GaN. On peut parler, par exemple, de la forte énergie de liaison de l'exciton (60 MeV contre 21 MeV pour le gallium), ce qui pourrait lui conférer de bonnes capacités d'émission de lumière à température ambiante.

Nous montrons dans la **Figure I.5** Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO.



*Figure I.5* Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO<sup>[11]</sup>

### I.3.7.3 Capteurs de gaz

Le ZnO est un semi-conducteur à large gap, dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnant. Ainsi la présence du gaz réducteur (CO, hydrocarbures, H<sub>2</sub>, etc.) conduira à une augmentation de la conductivité de l'oxyde de zinc alors que la présence du gaz oxydant conduira au comportement inverse. Le seuil de détection, de reproduction et de stabilité dans le temps est étroitement lié aux matériaux utilisés<sup>[18]</sup>.

### I.3.7.4 Applications optoélectroniques

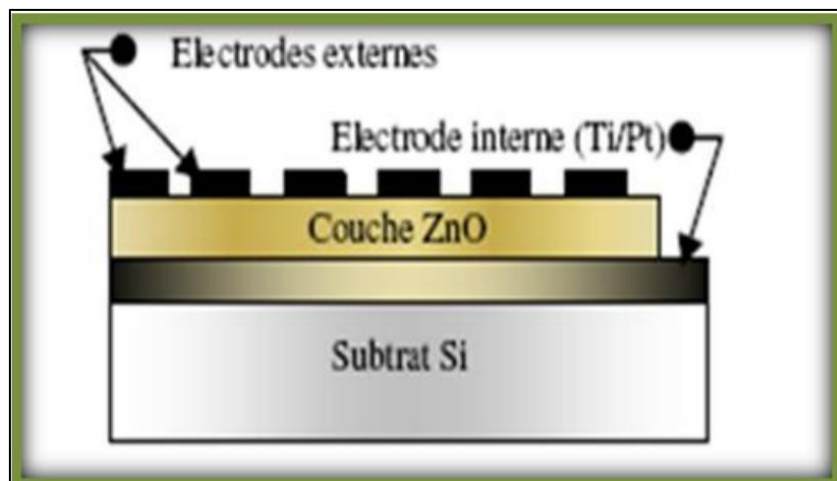
Des recherches ont été développées dans des domaines d'application pratiques pour les semi-conducteurs à large intervalle tels que le ZnO en optoélectronique. Les principaux objectifs sont de réaliser des détecteurs UV et de fabriquer des diodes laser à émission bleue ou UV. Cependant, l'enjeu du développement des émetteurs bleus est important car l'émission bleue est le dernier composant nécessaire pour reconfigurer la lumière blanche. Les films de ZnO peuvent alors trouver des applications dans les affiches couleurs sur écrans plats. D'autre part, le développement de lasers bleus et UV permet de réduire la longueur d'onde du faisceau émis et donc le stockage de données en grande densité<sup>[19]</sup>.

### I.3.7.5 Capteur piézoélectrique

En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les couches minces de ZnO sont utilisées comme détecteur de pression.

La piézoélectricité est un processus physique réversible et on distingue : L'effet piézoélectrique direct où, sous l'action d'une déformation mécanique le matériau voit sa polarisation électrique variée. Ainsi, en appliquant une force sur les faces d'une lame piézoélectrique, il apparaît une d.d.p proportionnelle à la force appliquée. Ceci, permet de mesurer des grandeurs physiques telles que : l'accélération, la pression...etc. On a alors un capteur piézoélectrique. L'effet piézoélectrique inverse est obtenu lorsqu'on applique un champ électrique sur le solide celui-ci se déforme <sup>[20]</sup>.

La **figure I.6** présente un dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO.



**Figure I.6** Dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO<sup>[21]</sup>

## **I.4 technique sol-gel**

### **I.4.1 Historique et définition**

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ». La première synthèse "sol-gel" a été décrite par un chimiste français, J.J. Ebelmen lors de la séance de l'Académie des Sciences du 25 Août 1845.. Le procédé "sol-gel" était né, mais il fallut attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière. Le premier brevet "sol-gel" a été déposé en 1939 en Allemagne par Schott Glaswerke<sup>[22]</sup>.

### **I.4.2 Principe de la technique sol gel**

L'idée de base de cette technique consiste à aboutir à un matériau solide à partir d'une solution liquide, par des réactions chimiques ayant lieu à température ambiante. C'est la polymérisation de précurseurs qui conduit à un réseau solide tridimensionnel stable. Le système est alors à l'état gel, une étape de séchage est ensuite nécessaire pour obtenir des couches minces de xérogel. Enfin, un traitement thermique adéquat faisant intervenir des phénomènes physiques et mécaniques, conduit à une densification des couches donnant ainsi un matériau de bonne qualité <sup>[23]</sup>.

#### **I.4.2.1 Les précurseurs**

Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé sol-gel sont les alcoxydes métalliques de formules générale  $M(OR)_n$  ou :

M : désigne un métal de valence.

n et R : une chaîne alkyle de type  $(-C_nH_{2n+1})$ .

Ils peuvent être d'une très grande pureté et présente une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques. La synthèse, le comportement réactionnel et les propriétés physiques des alcoxydes ont été largement étudiés.

#### **I.4.2.2 Le solvant**

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution<sup>[24]</sup>.

### **I.4.2.3 Additifs**

Les additives sont des composés chimiques présentant au moins un groupe fonctionnel, ce qui permet à de jouer plusieurs rôles. Ils agissent comme de base ou un acide et / ou un agent chélatant. Des hydroxydes de métaux alcalins, les acides carboxyliques, les alcanolamines, les alkylamines, l'acétylacéto et les polyalcools sont des additifs qui Ils peuvent faciliter la dissolution du sel de zinc dans certains milieux alcooliques<sup>[25]</sup>.

### **I.4.3 Paramètres influençant les mécanismes réactionnels du sol-gel**

Les vitesses de réaction, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration :

#### **I.4.3.1 La température**

Elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.

#### **I.4.3.2 Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration**

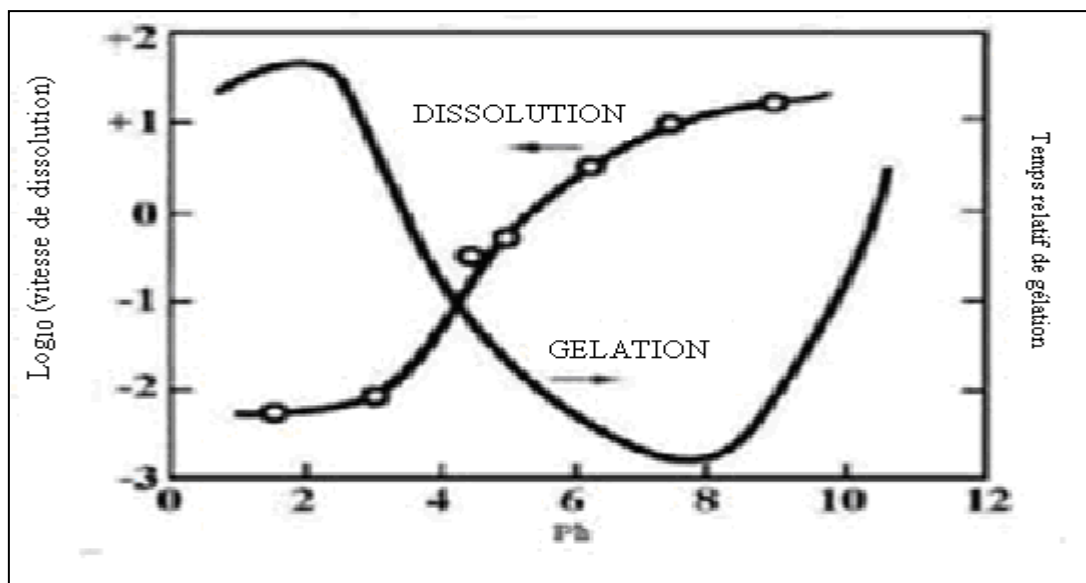
Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde, et de type d'échantillon que l'on veut élaborer. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation ; en effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions<sup>[26]</sup>.

#### **I.4.3.3 Le solvant**

Les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique <sup>[27]</sup>.

#### **I.4.3.4 Le pH du milieu**

La **figure I.7** montre l'évolution de la solution en fonction du pH, où il est clair que contrairement au pH basique, le pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation.



*Figure. I.7 L'influence du pH sur les mécanismes réactionnels du sol-gel<sup>[28]</sup>.*

#### I.4.3.5 Le taux d'hydrolyse $W = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{M}(\text{OR})_4]$

- $W < 1$  : La condensation est principalement gouvernée par les réactions d'alcoolation et d'alcoxolation.
- $W \gg 10$  : tous les groupes alcoxy sont substitués et un réseau d'oxyde est ainsi formé. De plus, la constante électrique élevée du milieu aqueux conduit à une dissociation acide ou basique des groupes OH de surface ce qui favorise la formation de gels identiques à ceux qui sont obtenus à partir des solutions aqueuses.
- Entre ces deux extrêmes, les groupements alcoxy ne sont pas complètement hydrolysés. Ils restent fixés au réseau oxyde formé conduisant à la formation des oxopolymères. Ces espèces polymériques sont des précurseurs souhaitables pour le dépôt des films minces. Une bonne adhésion aux substrats oxydes est obtenue par la condensation entre les ligands -OR restants et les groupements hydroxyls à la surface des substrats<sup>[29]</sup>.

#### I.4.4 Les différentes étapes du procédé sol-gel

Le processus sol-gel comprend 3 étapes :

##### I.4.4.1 Préparation de la solution de déposition et préparation des substrats

- Préparation de la solution de départ qui est prédominé par les paramètres chimique.
- Préparation des substrats.

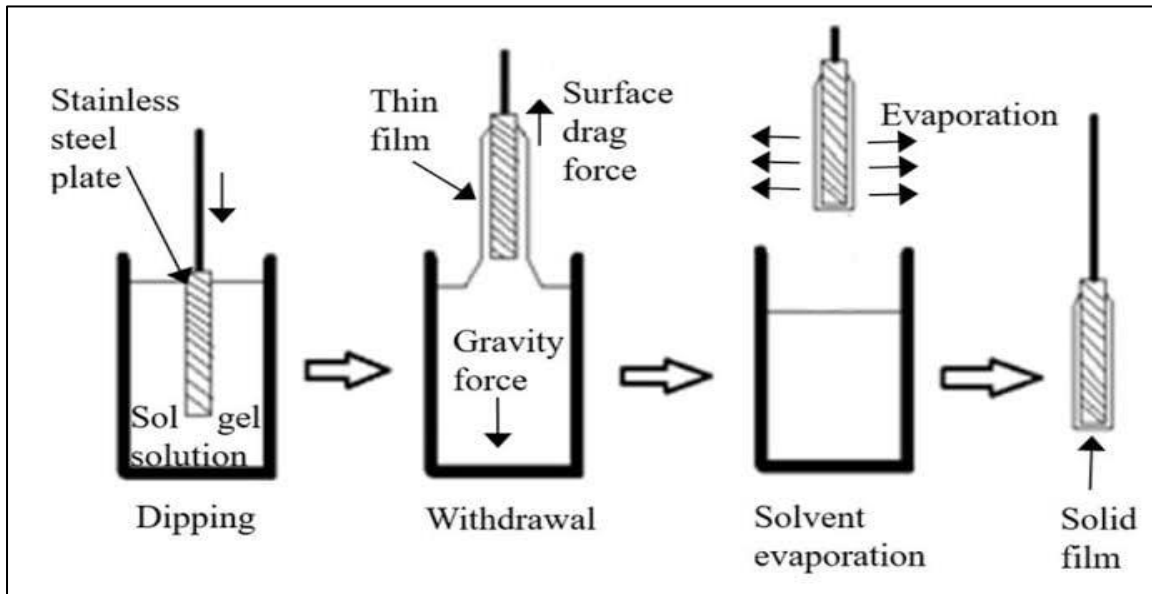
Les substrats utilisés dans notre travail sont des lames de verre. Ce choix nous permet d'effectuer une bonne caractérisation optique et électrique des couches.

### I.4.4.2 les différentes méthodes de dépôt du sol gel en couches minces

La voie Sol-Gel, compte essentiellement deux processus de dépôt : le procédé par centrifugation ou spin coating et le procédé par trempage tirage ou dip coating.

#### I.4.4.2.1 Trempage tirage ou dip coating

Cette méthode consiste simplement à immerger le substrat dans la solution contenant le « sol » et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. Comme illustrer dans la **Figure I.8**.

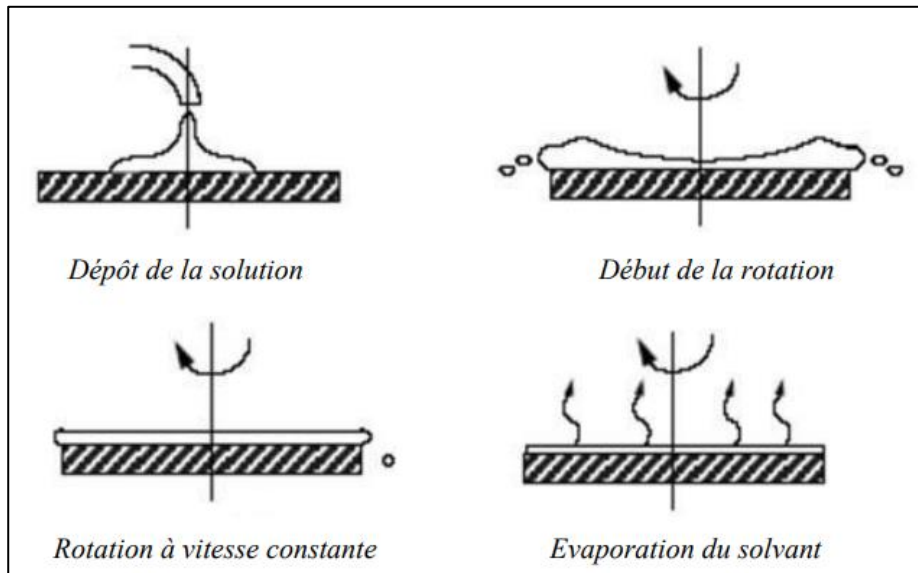


*Figure I.8* Dépôt de couches minces par trempage-tirage<sup>[7]</sup>.

#### I.4.4.2.2 Centrifugation ou spin coating

Cette méthode consiste en la précipitation d'une solution par centrifugation. Ils sont faciles à traiter, peu coûteux et donnent d'excellents résultats. Le dépôt par enduction centrifuge peut être divisé en quatre étapes, comme illustré schématiquement sur la **figure 1.9**.

- 1) Précipitation de la solution: Ce dépôt se fait goutte à goutte à l'aide d'une seringue.
- 2) Démarrage de la rotation: La phase d'accélération fait sortir le liquide du substrat.
- 3) Rotation régulière de la vitesse: permet non seulement l'éjection de l'excès de liquide en gouttelettes, mais réduit également l'épaisseur du film de manière uniforme.
- 4) Evaporation de solvants plus volatils: Cette étape met en évidence la réduction de l'épaisseur du film déposé.



**Figure 1.9** Les quatre phases du dépôt des films minces par le procédé de centrifugation ou *spin-coating*<sup>[30]</sup>.

#### I.4.4.3 Traitements thermiques

Un traitement thermique est nécessaire pour obtenir les couches minces du matériau souhaité car les propriétés physiques en dépendent, il s'effectue en deux étapes à savoir le séchage et le recuit :

- a) **Séchage des couches** : Le séchage des couches minces est une étape très importante et très délicate car elle correspond à l'évaporation des solvants.
- b) **Recuit thermique des couches** : Le recuit des couches minces a une importance primordiale car il permet d'éliminer les espèces organiques présentes dans la solution de départ et de densifier le matériau <sup>[31]</sup>.

#### I.4.5 Avantages et inconvénients du procédé sol-gel

- Les principaux avantages du procédé sol-gel sont :
  - Simplicité des équipements et facilité de mise en oeuvre du matériau.
  - Modulation des propriétés du matériau en fonction des besoins d'utilisation, par le contrôle des réactions de condensation.
  - Conduire à des matériaux très purs, homogènes et stoechiométriques.
  - Les gels secs, sous forme de poudre, peuvent être frittés à plus basse température que celle utilisée dans l'industrie des poudres.
  - Les nombreux paramètres de synthèse permettent d'obtenir des matériaux très poreux (jusqu'à 90% de porosité).

- Le procédé sol-gel permet d'élaborer des verres de plusieurs variétés. Ces verres ont les mêmes propriétés que ceux fabriqués par les méthodes traditionnelles.
- L'élaboration du matériau à basse température et à pression atmosphérique permet de réduire potentiellement les coûts de fabrication<sup>[32]</sup>.
  - Les inconvénients du procédé sol-gel:
    - L'inconvénient majeur de la méthode sol-gel est l'épaisseur faible du dépôt.
    - Le mode opératoire est difficilement reproductible tant le nombre de paramètres à contrôler est important.
    - La densification du matériau est une étape délicate qui peut entraîner la formation de fissures.
    - Le procédé peut être relativement long si l'on prend en compte le vieillissement du sol et certains modes de séchage thermiques (cas des matériaux massifs ou des couches épaisses).
    - Le coût des précurseurs alcoxydes reste relativement élevé. Ainsi, à l'heure actuelle, les procédés sol-gel ne sont pas compétitifs pour la production de forts tonnages de verre.
    - La durée de vie de certaines solutions élaborées par voie sol-gel est parfois très courte<sup>[29]</sup>.

## **I.5 Conclusion**


Dans ce chapitre, nous avons montré l'importance de l'oxyde de zinc, en raison de ses propriétés variées et la méthode de dépôt.

## I.6 Références bibliographiques

- [1] L. Holland, vacuum deposited thin films, Champmannet hall, London (1966).
- [2] Ammar Mosbah «élaboration et caractérisation des couches de ZnO», Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine (2009).
- [3] Azizi Rahil «L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) déposées par spray Ultrasonique», Thèse de master, Université de Biskra (2013).
- [4] Hafdallah Abdelkader «Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO élaborées par Spray Ultrasonique», Thèse de magister, Université Mentouri Constantine (2007).
- [5] Noua Bouhssira «Élaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés», Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine (2013).
- [6] U. Luders «Introduction aux couches minces». Université Caen Normandie. 24-04-2018.
- [7] Salim Chelouche «Propriétés des fenêtres optiques ZnO: Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS», Thèse de magister, Université de Ferhat Abbas (2012).
- [8] Adel Taabouche «Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser», Thèse de magister, Université Mentouri Constantine (2010).
- [9] Pascal Marotel «Spectroscopie optique de l'oxyde de zinc», Thèse de doctorat, L'université de Grenoble (2006).
- [10] Ghomri Rim «Étude des propriétés de l'oxyde de zinc non dopé et dopé», thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba (2017).
- [11] Liu Yang «Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu», Thèse de doctorat, L'université de la Littorale côte d'opale (2012).
- [12] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, «Thin Solid Films», 348 (1999)165.
- [13] Tabet Abdelaziz «Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray», Thèse de magister, Université Mohamed Khider-Biskra (2013).
- [14] Alioune Aidara Diouf «Étude des propriétés optiques de photoluminescence et de réflectivité de couches minces de ZnO épitaxiées sous jets moléculaires et détermination à l'aide du modèle d'ising des propriétés ferromagnétiques de nanomatériaux de ZnO dopés par des impuretés magnétiques», Thèse de doctorat, Université Cheikh Antadiop de Dakar (2017).
- [15] Gahtar Abdel ouahab «Elaboration et caractérisation de couches minces ZnO dopées en aluminium déposées par spray ultrasonique», Thèse de magister, Centre Universitaire el oued (2010).
- [16] Kermiche Fouad «Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique», Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine (2015).

- [17] R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, C. Lévy-Clément, «Fabrication and characterization of ZnO nanowires/CdSe/CuSCNeta-solarcell, C.R. Chimie 9 (2006) pp. 717-729».
- [18] Sarah Menakh«Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO », Thèse de magister, Université.Mentouri Constantine (2010).
- [19] ZouhairSofiani « Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO », Thèse de doctorat, Université d'Angers - Université d'Ibn Tofail (2007).
- [20] HannaneBenelmadjat«Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés», Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine (2007).
- [21] Gérald Ferblantier, Alain Foucaran«Elaboration de couches d'oxyde de zinc pour des applications à des capteurs piézoélectriques», CEM2-CNRS.
- [22] Bouzidi Amel «Etude de l'influence du dopage sur les propriétés structurales et optiques des nanostructures d'oxyde de zinc élaborées par la technique sol-gel», Thèse de master, Université Mohamed Boudiaf - M'sila (2017).
- [23] Hannane. Benelmadjat«Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteur», Thèse de magister, Université Mentouri Constantine (2007).
- [24] ZahiaDaas«Contribution à l'étude des propriétés de films TiO<sub>2</sub>», Thèse de magister, Université Mentouri Constantine (2010).
- [25] MahrougAbdelhafid«Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating. Application à la photodétection et au photocourant», Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine (2015).
- [26] Cahier Technologique sol-gel. Centre de Recherche Technologique en Chimie-CERTECH.26 Février (2008).
- [27] Xu L., Chen K., Hu J .Z, Chen H., Huang H., Xu J., Huang X., «Superlattices and Microstructures», vol 29, p 67 (2001).
- [28] F. Sánchez, G. Herranz, I.C. Infante, J. Fontcuberta, M.V. Garcia-Cuenca, C. Ferrater, M. Varela «Criticaleffects of substrateterraces and stepsmorphology on the growth mode of epitaxial SrRuO<sub>3</sub> films». Appl. Phys.Lett. 85 (2004), 1981-1983.
- [29] HamamAbderrazak«Étude des proprietes physico-chimiques des oxydes de titane obtenus par voie sol-gel», Thèse de magister, Université 8 mai 1945 Guelma (2012).
- [30] Hammachi Sonia«Couches minces nanocristallines ettexturées d'oxyde de Zinc préparées parSol-Gel», Thèse de master,Université M'hamedBougara de Boumerdès (2017).
- [31] Attallah Mourad «Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel», Thèse de magister,Université.Mentouri Constantine (2010).

[32] MouniraGabis&HadikaKissous«Elaboration et caractérisation des aérogels monolithiques de ZnO : Al /SiO<sub>2</sub> par voie sol-gel»(2014)



**Chapitre II:**  
**les méthodes des**  
**Caractérisations**

## II.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons les différentes techniques de caractérisation utilisées pour analyser et caractériser les couches minces.

## II.2 Caractérisations structurales

### II.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Elle s'applique à des milieux cristallins possédant un arrangement périodique ordonné. Elle permet d'identifier facilement les phases cristallisées présentes par comparaison avec des bases de données de plus de 69500 composés répertoriés (JCPDF). Aussi elle permet de déterminer plusieurs paramètres structuraux tels que les paramètres de maille, les positions cristallographiques des atomes, la taille et l'orientation des cristallites constituant le matériau<sup>[1]</sup>.

#### II.2.1.1 Principe de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente qui se produit lorsqu'ils interagissent avec la matière organisée. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Elle dépend donc de la structure cristallographique. Lorsqu'un faisceau incident de rayons X monochromatiques est focalisé sur l'échantillon à caractériser, il interagit avec le nuage électronique des atomes. Si l'échantillon présente une structure cristalline il peut y avoir lorsque un phénomène de diffraction, lorsque les ondes associées aux rayons X sont en phase, ce qui arrive la condition de Bragg est satisfaite :

$$2 d_{(hkl)} \sin\theta = n \lambda \quad (\text{II.1})$$

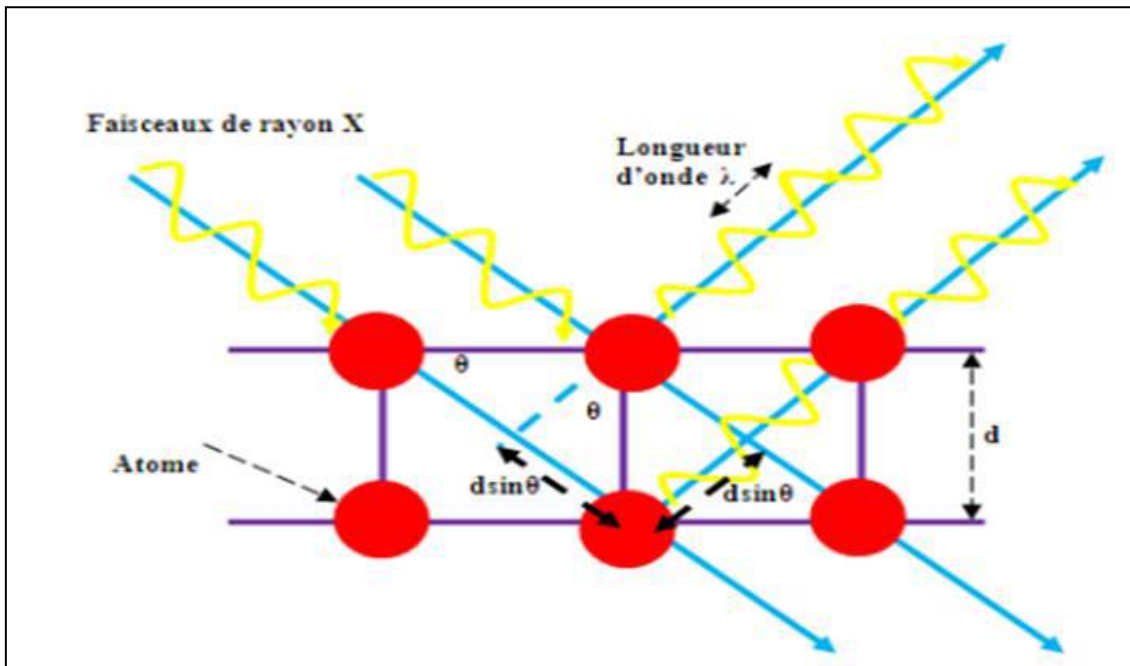
$d_{(hkl)}$  représente la distance inter-réticulaire du réseau cristallin.

$\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau incident.

$n$  est un entier qui représente l'ordre de la réflexion.

$\theta$  représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon.

Cette technique consiste à irradier un échantillon à l'aide d'un faisceau de rayons X sous un angle  $\theta$  puis à mesurer l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$ <sup>[1]</sup>.



**Figure II.1** Schéma de principe de la diffraction des rayons X par réseau cristallin.

### II.2.1.2 Principe de fonctionnement du diffractomètre

La **figure II.2** représente un diffractomètre, dont la source des rayons X est fixe alors que le détecteur est animé d'un mouvement de rotation de vitesse  $2\omega = 2d\theta/dt$ . Le détecteur donc tourne avec un angle  $2\theta$  tandis que le goniomètre qui porte l'échantillon tourne avec un angle  $\theta$ . Avec cette géométrie, la technique de diffraction X est de moins en moins sensible quand l'épaisseur des couches minces devient de plus en plus faible. Et ce, à cause de la pénétration des rayons X dans la matière qui augmente avec l'angle d'incidence<sup>[2]</sup>.

Un balayage des angles est alors effectué. Lorsqu'un angle  $\theta$  correspondant à une famille de plans (hkl) où la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée.

Une fois les photons détectés, le compteur les transforme en charge électrique, ensuite ils sont amplifiés par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du spectre avec les différents pics de diffraction.

La procédure d'identification du réseau cristallin est basée sur la méthode des poudres dans laquelle on suppose que la probabilité de trouver une famille de plan (hkl) en position de Bragg est identique à toute autre famille ( $h'k'l'$ ) ce qui est le cas dans un assemblage de cristaux fins ou dans un échantillon polycristallin. C'est de cette façon qu'on construit la banque de données d'échantillons de référence JCPDS. Une fois que le composé est identifié, on peut vérifier par exemple si l'échantillon présente une orientation préférentielle en

comparant les intensités diffractées de chaque pic avec celles de l'échantillon de référence en poudre.

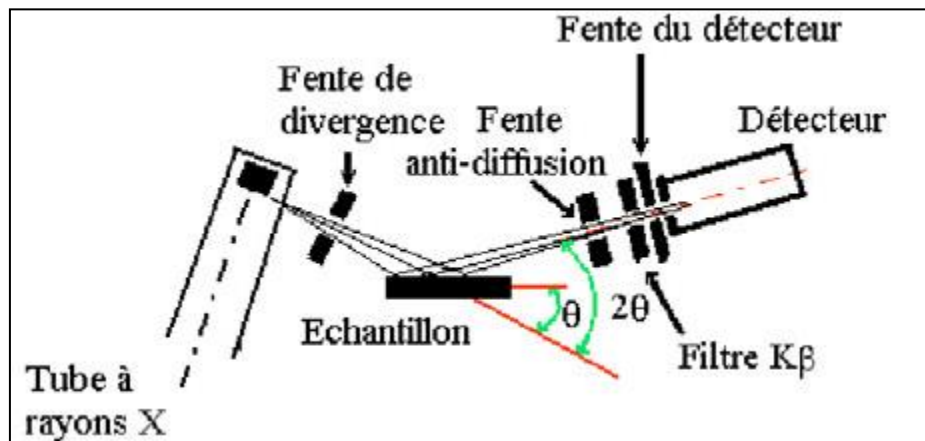


Figure II.2 Schéma de fonctionnement du diffractomètre.

### II.2.1.3 Détermination des paramètres de maille

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. La comparaison entre les fiches J.C.P.D.S. et l'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de mailles. En effet à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (h, k, l) et une distance d définie par la formule de Bragg.

Pour chaque type de structure cristalline (cc, cfc, hcp .....), la connaissance de la position de chaque pic et des indices (h, k, l) des plans diffractant associés permet de calculer les paramètres de maille. Dans notre cas il s'agit de la maille hexagonale du ZnO dont l'expression est donnée sous la forme suivante<sup>[3]</sup>:

$$d(hkl) = \frac{a}{\sqrt{\frac{4(h^2+k^2+hk)}{3} + 1 \frac{a^2}{c^2}}} \quad (\text{II.2})$$

On calcule les paramètres de la maille élémentaire a et c avec les équations suivantes :

$$a = \sqrt{\frac{1}{3} \frac{\lambda}{\sin\theta}} \quad (\text{II.3})$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta} \quad (\text{II.4})$$

### II.2.1.4 Détermination de la taille des cristalline

La taille des cristallines des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffractions de rayons X. La taille  $D$  des cristallines est calculée en utilisant la formule de Debye Scherrer<sup>[4]</sup>:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos(\theta)hkl} \quad (\text{II.5})$$

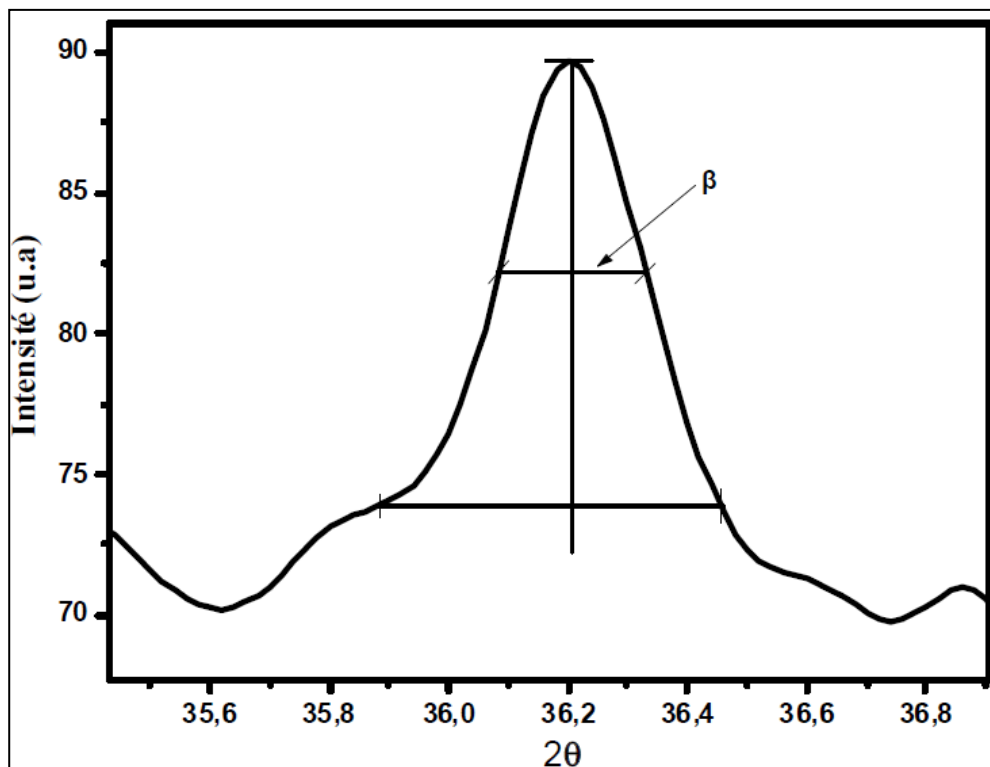
Avec :

**D**: La taille moyenne des cristallites.

$\lambda$ : Longueur d'onde des rayons X.

$\beta$ : Représente la largeur à mi-hauteur du pic.

$\theta$ : L'angle du pic de diffraction mesuré (rad).



**Figure II.3** Illustration montrant la définition de  $\beta$  (la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction de rayons X)<sup>[5]</sup>

### II.2.1.5 La densité de dislocation

La densité de dislocation peut être calculée par la formule<sup>[6]</sup>:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{II.6})$$

$\delta$ : la densité de dislocation en  $\text{cm}^{-2}$ ,  $D$  : la taille des cristalline cm.

### II.2.1.6 Diffractomètre utilise

Le diffractomètre utilisé pour cette étude est de type Brukers D8 Advance, utilise le montage de BRAGG-BRENTANO avec une configuration  $\theta$ - $2\theta$  (thêta deux thêta), et la source utilisée est une Source (anticathode) de cuivre, utilisant la raie  $K\alpha$  du cuivre de longueur d'onde 0,15406 nm, un détecteur ponctuel à scintillation avec une plage d'acquisition entre  $20^\circ$  et  $90^\circ$ . Avec une précision de pas allant jusqu'à  $0.01^\circ$  (**figure. II.4**).



**Figure II.4** Diffractomètre D8 Advance Bruker.

## II.3 Caractérisations optiques

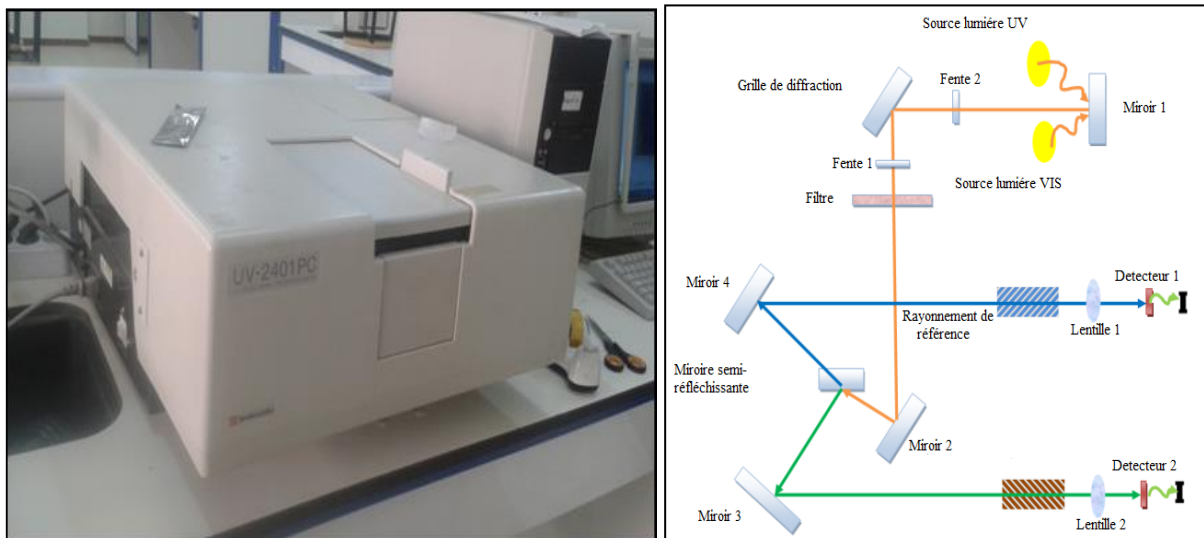
### II.3.1 Spectrophotomètre UV-Visible

La technique de spectrophotométrie UV-Visible est basé sur les propriétés de la matière et plus particulièrement certains matériaux, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-Visible, où l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter

d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Cette technique nous renseigne sur quelques propriétés optiques des matériaux tels que l'estimation du seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le gap optique et l'indice de réfraction<sup>[7]</sup>.

Les spectres de transmittance optique des couches investis dans le cadre de notre travail ont été réalisés à température ambiante par un spectrophotomètre UV-Visible de type SHIMADZUUV-2401PC, dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 200 nm à 800 nm<sup>[7]</sup>.

La **Figure II.5** représente le principe de fonctionnement du spectrophotomètre et la photo de l'appareil. Il possède deux sources lumineuses : une lampe au deutérium pour la gamme des longueurs d'onde de l'ultraviolet (UV), et une lampe quartz halogène (W/I2) pour le domaine visible. Ces deux lampes sont logées sur une tourelle circulaire. Il utilise un monochromateur comportant un réseau plan. Après la source le faisceau lumineux est filtré et dispersé par le monochromateur, puis séparé en deux faisceaux : référence (R) et échantillon (S). La détection est assurée par un photomultiplicateur dans le domaine UV-Visible<sup>[8]</sup>.



**Figure II.5** Image de l'appareil et un schéma de principe du spectrophotomètre<sup>[8]</sup>

### II.3.1.1 Détermination de l'énergie du gap optique

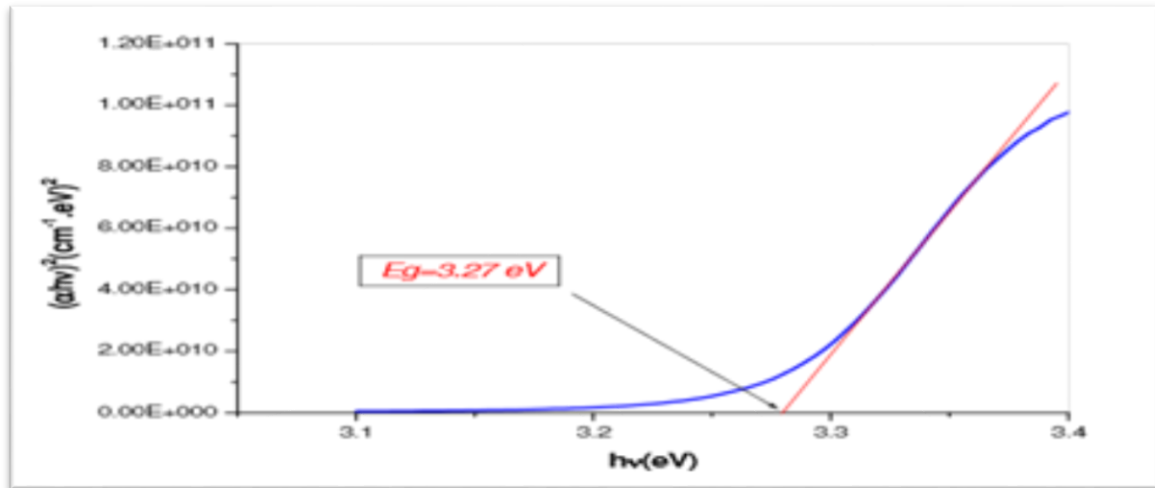
Dans le domaine de forte absorption ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) pour un gap direct tel que celui du ZnO, la détermination du gap optique  $E_g$  est basée sur le modèle proposé par Tauc<sup>[9]</sup> selon l'équation suivante :

$$(\alpha h\nu)^2 = k(h\nu - E_g) \quad (\text{II.7})$$

**K** est une constante, **E<sub>g</sub>** est exprimé en eV, **hν** est l'énergie du photon en eV.

En traçant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de **hν**, on peut déterminer par extrapolation jusqu'à  $(\alpha h\nu)^2=0$ , la valeur du gap optique **E<sub>g</sub>**

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})} \quad (\text{II.8})$$




**Figure II.6** Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation pour une couche mince de ZnO

## II.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les différentes techniques utilisées pour la caractérisation structurale, morphologique et optique des couches minces.

## II.5 Références bibliographiques

- [1] A.Bouzidi, « Etude de l'influence du dopage sur les propriétés structurales et optiques des nanostructures d'oxyde de zinc élaborées par la technique sol-gel», thèse de master, Univ-Mohamed Boudiaf-M'sila, (2017).
- [2] HannaneBenelmadjat, «Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés», thèse de doctorat, Univ-mentouri-constantine,(2011).
- [3] A. Umar, S. Lee, Y.-S. Lee, K.S. Nahm, Y.B. Hahn, J. Cryst. Growth 227 (2005) 479-483.
- [4] L.Baghriche, « Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique », Thèse de Doctorat, Univ-Frères Mentouri –Constantine. (2015).
- [5] S. Benramache, « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium»,Thèse de doctorat,Univ- Mohamed Khider – Biskra (2012).
- [6] R. Irguedi, S. Saadi,« Influence de la température de dépôt sur les propriétés structurales et optiques de couches minces ZnO » , thèse de master, Univ- Larbi Tébessi-,Tébessa,(2017).
- [7] I. Zanat, « Elaboration et caractérisation de couches minces d'Oxyde de Zinc par la technique sol-gel spin coating », mémoire de master, université –mouhamed Boudiaf -M'sila, (2016).
- [8] M.Hasbaia , « Étude de l'effet de l'épaisseur sur les propriétés Structurales et optiques des couches minces de ZnO: Al», mémoire de master, université- Mouhamed Boudiaf -M'sila, (2018).
- [9] H. Yoshikawa, S. Adachi, Jpn Appl. Phys.(1997) I 36, 623.



**Chapitre III :**  
**Etude et comparaison des résultats**  
**Des articles**

### III. 1. Introduction

Dans cette partie, nous reporterons les multiples résultats donnés dans les articles sélectionnés pour l'étude après une large recherche bibliographique.

### III. 2. Présentation des articles utilisés :

On va démarrer notre comparaison par deux articles 1 et 2, qui étudient l'effet de changement du solvant sur les couches minces de ZnO pure élaborées par la méthode Sol-Gel, puis déposées par la technique Spin-coating. Ensuite on passera à la comparaison entre l'article 1 et 3, afin d'étudier la conséquence du changement du solvant sur les couches minces de ZnO dopées Aluminium et les comparer avec ceux du pure. Le tableau suivant résume les données des articles utilisés [1]et[2]:

Titre d'article	Les auteurs	Journal	Solution de dépôt	Méthode de dépôt	Techniques de caractérisation
Effect of different solvents on the structural and optical properties of zinc oxide thin films for ptoelectronic applications	K.L. Foo-M.Kashif,-U.Hashim,-Wei. Wen Liu	CeramicsInternational40(2014)753–761	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Acetate de zinc déshydraté (Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>,2H<sub>2</sub>O) comme précurseur</li> <li>-Différents solvants:               <ul style="list-style-type: none"> <li>-Leméthanol(MeOH).</li> <li>-L'éthanol (EtOH)</li> </ul> </li> <li>-L'alcool isopropylique (IPA).</li> <li>-2-méthoxyéthanol(2-ME).</li> <li>-Comme stabilisateur : Monoéthanolamine (MEA).</li> </ul>	La methode sol–gel (spincoating).	<ul style="list-style-type: none"> <li>-La morphologie a été examinée par microscopie électronique à balayage à émission de champ.</li> <li>-La cristallisation a été réalisée à l'aide de la diffraction des rayons X</li> <li>-Les mesures de transmittance optique ont été effectuées en utilisant un spectrophotomètre ultraviolet–visible–proche infrarouge</li> </ul>

<p>Effect of Solvents and Stabilizer Molar Ratio on the Growth Orientation of Sol-Gel-Derived ZnO Thin Films</p>	<p>R. Bekkari ,B Jaber,H. Labrim ,M. OuafiN. Zayyoun,and L. Laânab International Journal of Photoenergy Volume 2019, Article ID 3164043, 7 pages</p>	<p>--acetate de zinc déhydraté (<math>Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O</math>) comme précurseur. -Différents solvants : -Propanol. -L'isopropanol. L'éthanol. -Le stabilisateur : Monoéthanolamine (MEA).</p>	<p>La methode sol-gel (spincoating). -L'étude de la morphologie a été réalisée en utilisant la microscopie électronique à balayage FEI Quanta 200. -Les transmittances optiques et les énergies de bande interdite des échantillons ont été réalisées en utilisant un spectrophotomètre PerkinElmer Lambda 900 dans les régions UV-Vis / NIR.</p>
--	--	--	---

### III. 3. Comparaison des résultats des articles du ZnO pure :

#### Les résultats du 1<sup>er</sup> article:

Solvant	Taille de cristallites (nm)	Transmittance T%	Énergie de gap $E_g$ (eV)
2-ME	19.12	95	3.28
Méthanol	21.64	80	3.25
Ethanol	22.84	90	3.27
Isopropanol	21.19	95	3.28

### Les résultats du 2<sup>ème</sup> article:

Solvant	Taille des cristallites (nm)	Transmittance T%	Énergie de gap $E_g$ (eV)
Ethanol	22	82	3.27
Isopropanol	30	92	3.30
Propanol	16	88	3.25

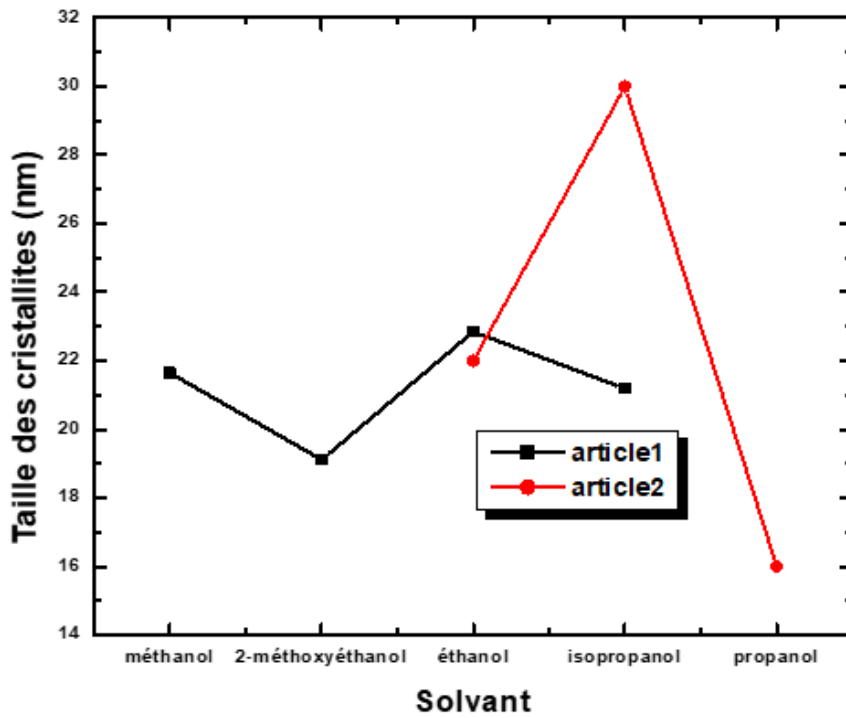
### III. 3. 1. Comparaison de la taille des cristallites

Solvant	Taille des cristallites (nm) Article 1	Taille des cristallites (nm) Article 2
2-ME	19.12	-
Méthanol	21.64	-
Ethanol	22.84	22
Isopropanol	21.19	30
Propanol	-	16

La figure III.1 illustre la variation de la taille des cristallites en fonction du changement du solvant dans les articles 1 et 2 où on remarque que :

➤ Pour l'article 1 :

L'analyse DRX a révélé que la taille des cristallites des couches minces de ZnO pure varie de 19.12 à 22.84 nm, les résultats montrent que les couches minces de ZnO pure préparées avec du 2-Méthoxyéthanol ont la plus petite taille des cristallites (19.12 nm). Cependant, les couches minces de ZnO préparées avec l'éthanol ont la plus grande taille des cristallites (22.84 nm), tandis qu'elles sont stable avec les solvants méthanol et isopropanol[1].



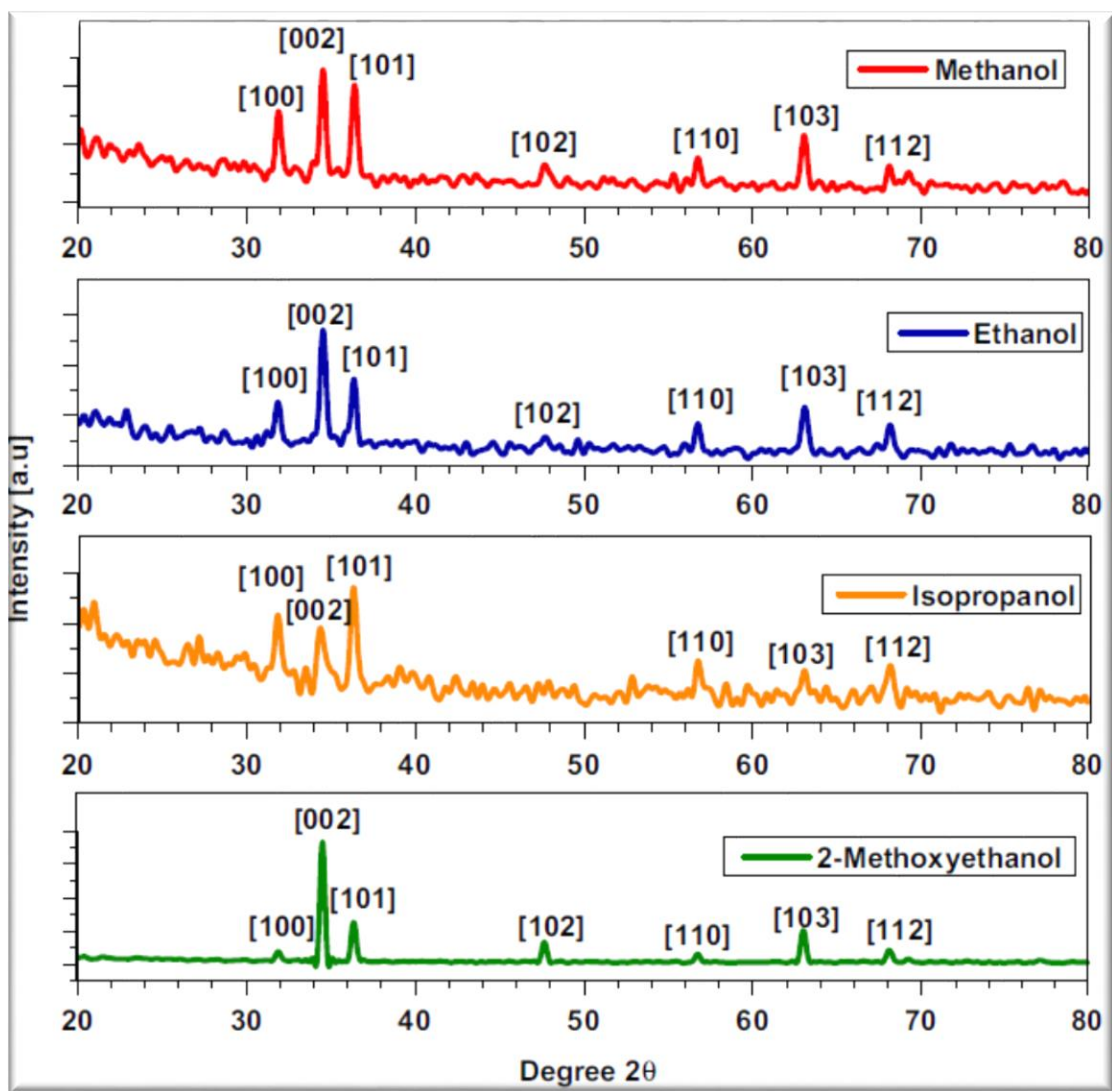
**Figure III.1:** La variation de la taille des cristallites en fonction du changement du solvant dans l'article 1 et 2.

➤ Pour l'article 2 :

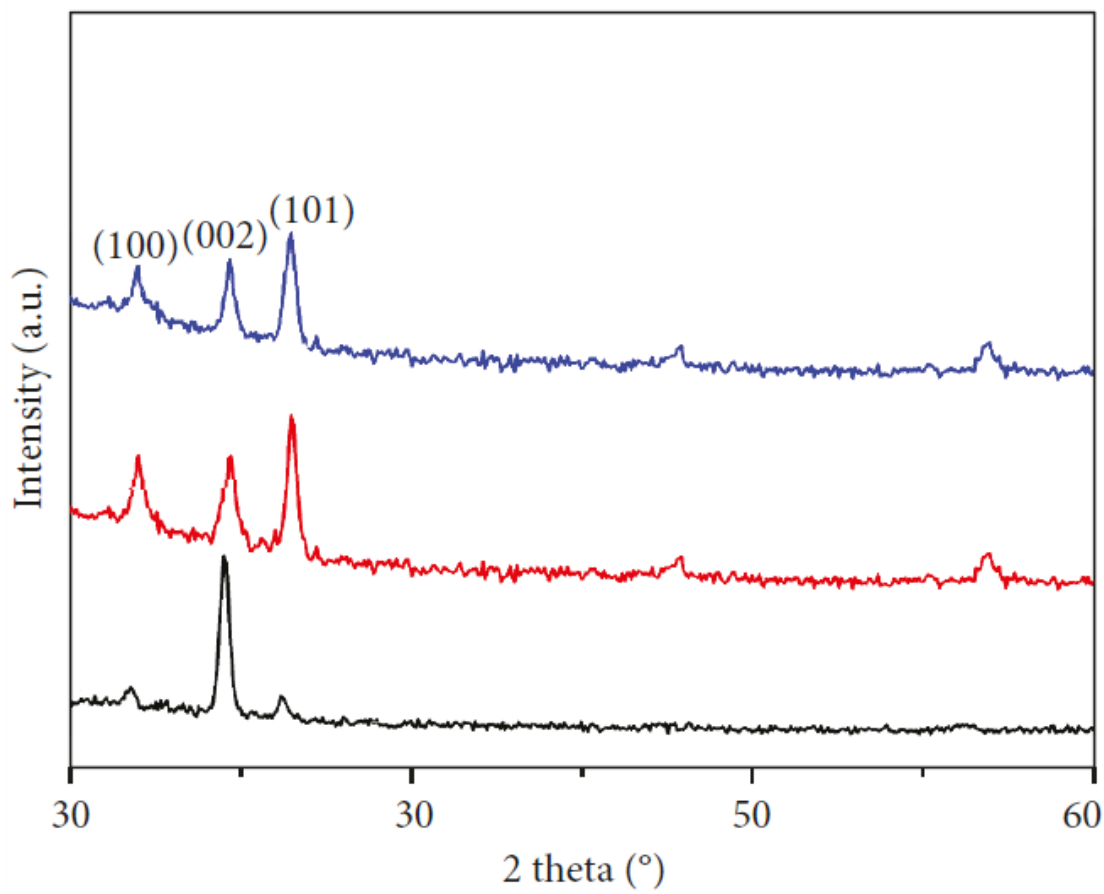
Les valeurs calculées de la taille de cristallites se situent entre 30 nm (pour isopropanol) et 16 nm (pour le propanol), tandis que pour l'éthanol la valeur obtenue est très proche de celle de l'article 1 (22 nm) (Figure III.1).

On peut dire que l'isopropanol a une grande viscosité par rapport aux autres solvants utilisés.

Par ailleurs, la dominance ainsi que les intensités des pics dans les spectres DRX des deux articles ont été fortement influencées par le changement du solvant (Figure III.2) et (Figure III.3).



**Figure III.2 :** Spectres DRX des couches minces ZnO pure de l'article 1.



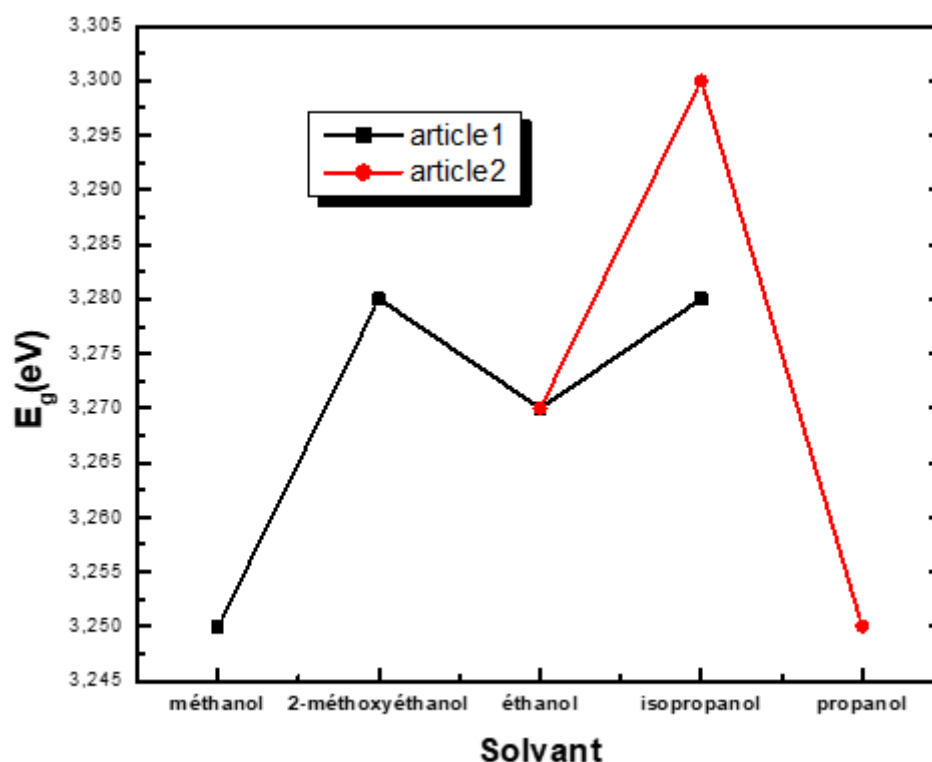
**Figure III.3 :** Spectres DRX des couches minces ZnO pure de l'article2.

Alors nous avons remarqué que :

- La taille des cristallites la plus faible est constatée pour le 2-méthoxyéthanol dans l'article1, tandis que dans l'article2 elle est enregistrée pour le propanol.
- La plus grande valeur de la taille des cristallites est remarquée pour l'éthanol dans l'articl 1, tandis que dans l'article2 elle est notée pour l'isopropanol.
- La variation de la valeur de la taille des cristallites dans'article1est inférieur à celle de l'article2 qui peut être due à la différence entre les molarités utilisées.
- L'étude de diffraction (DRX) affirme que la structure ZnO hexagonales de type wurtzite ne change pas sous l'influence du changement du solvant.

### III. 3. 2. Comparaison de l'énergie de gap

Solvant	Énergie de gap $E_g$ (eV) Article1	Énergie de gap $E_g$ (eV) Article2
2-ME	3.28	-
Méthanol	3.25	-
Ethanol	3.27	3.27
Isopropanol	3.28	3.30
Propanol	-	3.25



**Figure III.4 :** La variation de l'énergie de gap en fonction du changement du solvant dans l'article 1 et 2.

La figure III.4 illustre la variation de l'énergie de gap en fonction du changement du solvant dans les articles 1 et 2, on observe que:

➤ Pour l'article 1:

Les résultats calculés de l'énergie de gap pour les couches préparés avec du méthanol ont la bande interdite la plus faible (3.25eV), donc elles sont supposées avoir la meilleurs propriété de conductivité, puis elle augmente à 3.27eV pour le solvant éthanol tandis que sa valeur est 3.28eV pour les solvants isopropanol et 2-méthoxyéthanol.

- Pour l'article2:

Les valeurs obtenues de la bande interdite pour les différents solvants, sont comme suite : l'énergie la plus basse (3.25eV) est observée dans le cas du propanol ensuite elle augmente dans le cas du l'éthanol à 3.27eV (qui est égal à celle de l'article1) puis à 3.30eV pour l'isopropanol.

Cela indique que l'IPA et l'ETOH sont les solvants les plus appropriés pour la production des couches de ZnO avec des structures et des propriétés optiques dans l'article2.

Cet élargissement de la bande interdite pour les couches minces de ZnO peut être attribué à diminution de la concentration de la solution d'élaboration donc l'augmentation de la quantité du solvant et par la suite le nombre des électrons libres dans les couches minces de ZnO.

Alors nous avons remarqué que :

- Les valeurs de l'énergie de gap pour l'article2 sont supérieures à celles de l'article1.
- Dans l'article1, la variation de la valeur de l'énergie de gap est opposée à celle de la taille des cristallites, tandis que pour l'article 2 la variation des deux paramètres est la même qui peut être due au changement des conditions expérimentales employées. Spécialement la concentration de la solution d'élaboration.
- Les couches minces préparées avec le méthanol et le propanol ont des tendances à être appliquer dans des applications électriques, par ailleurs celles qui sont préparées avec 2-méthoxyéthanol et isopropanol sont plutôt favorisées pour des applications optiques.

### **III. 4. Comparaison des résultats des articles du ZnO non dopé et dopé aluminium :**

Afin d' »élargir plus notre étude on va rajouter un troisième article, qui étudié les propriétés des couches minces ZnO préparées dans les mêmes conditions que l'article1 mais avec un ajout de 3% d'un dopant (Aluminium).

Titre d'article	Les auteurs	Journal	Solution de dépôt	Méthode de dépôt	Techniques de caractérisation
Effect of solvents on sol-gel spin-coated nano structured Al-doped Zn Oxide films: a film for key optoelectronic applications	K. Deva Arun Kumar <sup>1</sup> · S. Valanarasu <sup>1</sup> · A. Kathalingam <sup>2</sup> · V. Ganesh <sup>3</sup> · Mohd. Shkir <sup>3</sup> ·	Applied Physics A (2017) 123:801 <a href="https://doi.org/10.1007/s00339-017-1426-z">https://doi.org/10.1007/s00339-017-1426-z</a>	<p>-acétate de zinc déshydraté (Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) comme précurseur.</p> <p>-Différents solvants :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Méthanol (MeOH).</li> <li>-L'éthanol (EtOH.)</li> <li>-L'isopropanol.</li> <li>-2-méthoxyéthanol</li> </ul> <p>-L'hexahydrate de chlorure d'aluminium (AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) comme dopant.</p> <p>-Le stabilisateur : Monoéthanolamine (MEA).</p>	La méthode sol-gel (spincoating).	<p>-Les phases structurales et la taille des cristallites des films ont été analysées par Bruker AXS D2 PHASER Diffractomètre X sur une plage de 2θ de 20° à 90°.</p> <p>-L'épaisseur du film préparé a été mesurée par un profilomètre de stylet.</p> <p>-La morphologie des films AZO a été caractérisée à l'aide de SEM.</p> <p>-Les propriétés optiques des films ont été étudiées à l'aide du spectrophotomètre UV-Vis-NIR.</p>

Dans cette partie on va comparer les résultats de l'article 1 et 3, afin de voir l'effet du dopage avec le changement du solvant.

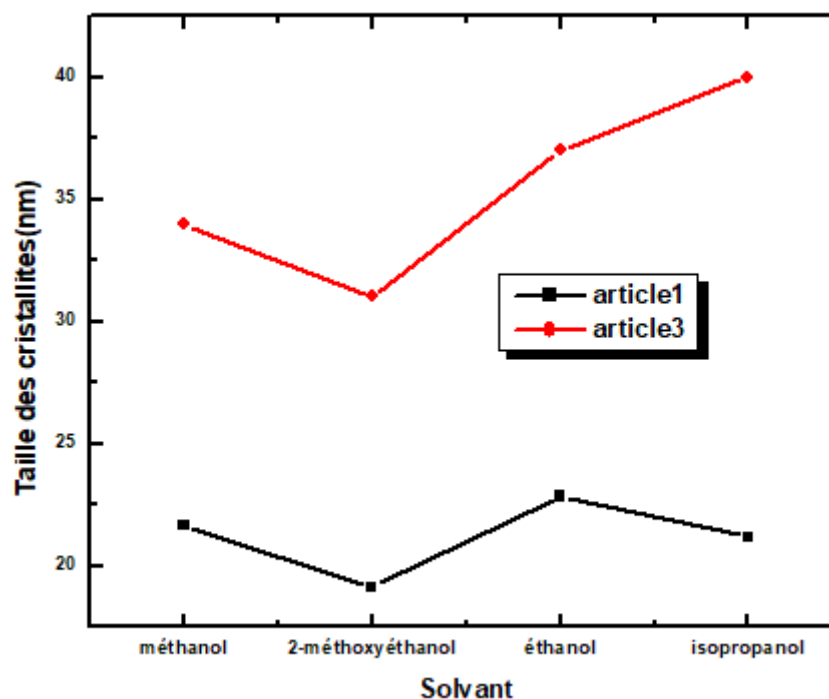
### Les résultats du 3<sup>er</sup> article:

Solvant	Taille de cristallites (nm)	Transmittance T%	Énergie de gap $E_g$ (eV)
2-ME	31	85	3.30
Méthanol	34	65	3.11
Ethanol	37	70	3.13
Isopropanol	40	75	3.15

#### III. 4. 1. Comparaison de la taille des cristallites

Solvant	Taille de cristallites (nm) Article 1	Taille de cristallites (nm) Article 3
2-ME	19.12	31
Méthanol	21.64	34
Ethanol	22.84	37
Isopropanol	21.19	40

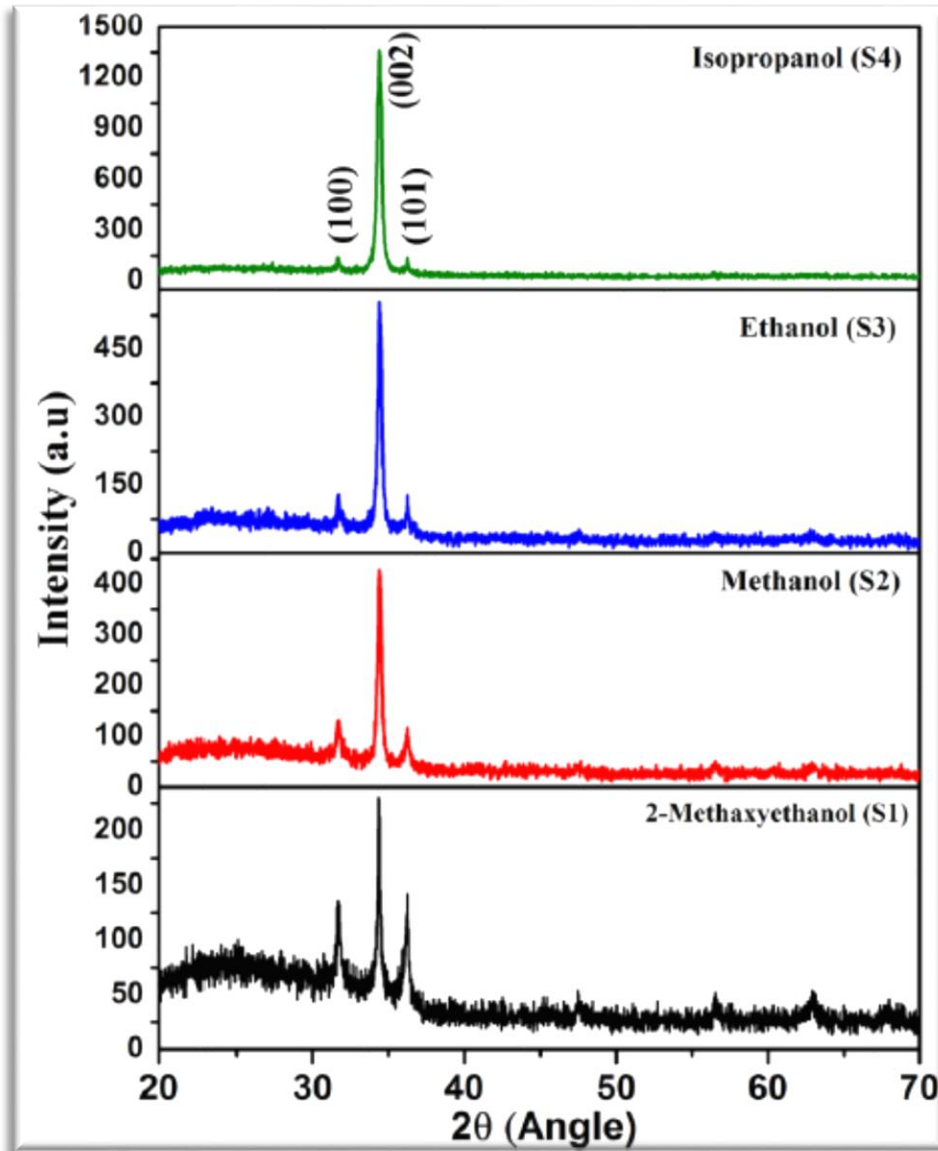
La figure III.5 illustre la variation de la taille de cristallites en fonction du changement du dopant dans l'article 1 et 3.



**Figure III.5 :** La variation de la taille des cristallites en fonction du changement du solvant dans l'article 1 et 3.

Pour l'article 3, l'analyse DRX a révélé que la taille des cristallites diminue de 34 pour le méthanol à 31nm pour le 2-méthoxyéthanol ensuite elle augmente à 37nm pour l'éthanol puis elle atteint sa valeur maximum (40nm) pour les couches minces élaborées par le solvant isopropanol,

On remarque que tous les valeurs des tailles de cristallites des couches de ZnO dopées Aluminium sont supérieures à celles des couches minces de ZnO pure. Il semble que l'aluminium qui existe dans la structure ZnO en tant que dopant peut avoir tendance à augmenter la taille des cristallites. Comme le rayon ionique du zinc est  $0.0074\text{\AA}$  et celui de l'aluminium est  $0.0067\text{\AA}$  [6]; Par conséquent, l'atome d'Al est un interstice entre les atomes d'oxygène et de zinc. Cela signifie que l'atome d'aluminium a lieu en configuration interstitielle. Cette configuration dans le réseau ZnO provoque l'augmentation des valeurs de la taille de cristallites accompagné par la diminution des valeurs FWHM ce qui cause l'amélioration de la qualité cristalline des couches, observée dans les spectres DRX de l'article 3 (Figure III.6) par rapport à ceux de l'article 1 (Figure III.2). [4]



**Figure III.6 :** Spectres DRX des couches minces ZnO dopées Aluminium de l'article3.

Alors nous avons remarqué que :

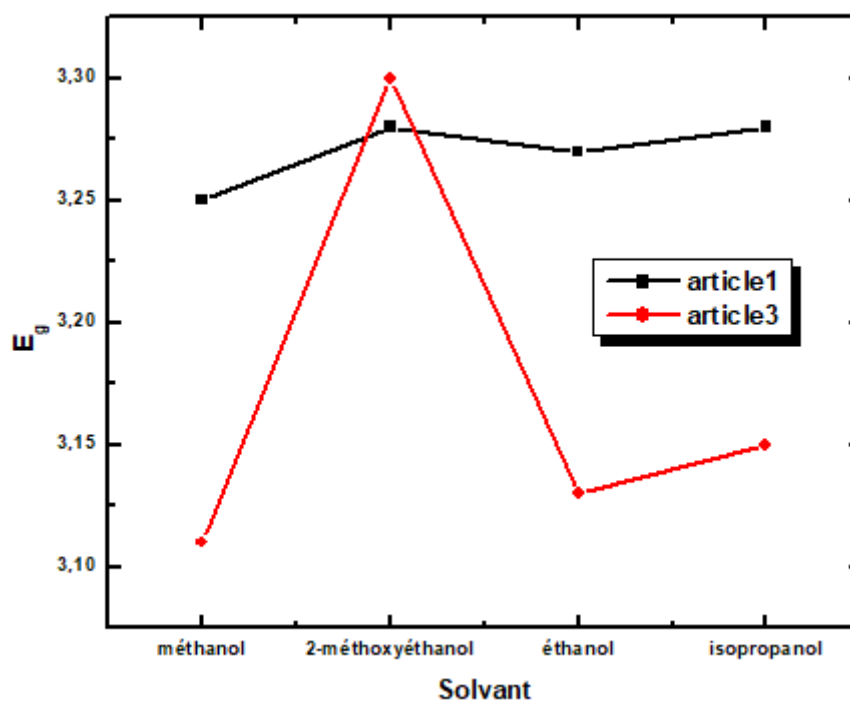
- La taille des cristallites augmente avec l'ajout de l'Aluminium comme dopant, qui peut être due à la pénétration de ses ions dans le réseau ZnO.
- Les valeurs de la taille des cristallites les plus faibles sont enregistrées pour le solvant 2-méthoxyéthanol dans les deux cas.
- La variation de changement des valeurs de la taille des cristallites est assez semblable pour les couches pures et dopées Aluminium.

➤ L'étude de diffraction (DRX) affirme que la structure ZnO hexagonales de type wurtzite ne change pas sous l'influence du changement du solvant ou l'ajout du dopant mais elle est influencée.

### III. 4. 2. Comparaison de l'énergie de gap

Solvant	Énergie de gap $E_g$ (eV) Article1	Énergie de gap $E_g$ (eV) Article3
2-ME	3.28	3.30
Méthanol	3.25	3.11
Ethanol	3.27	3.13
Isopropanol	3.28	3.15

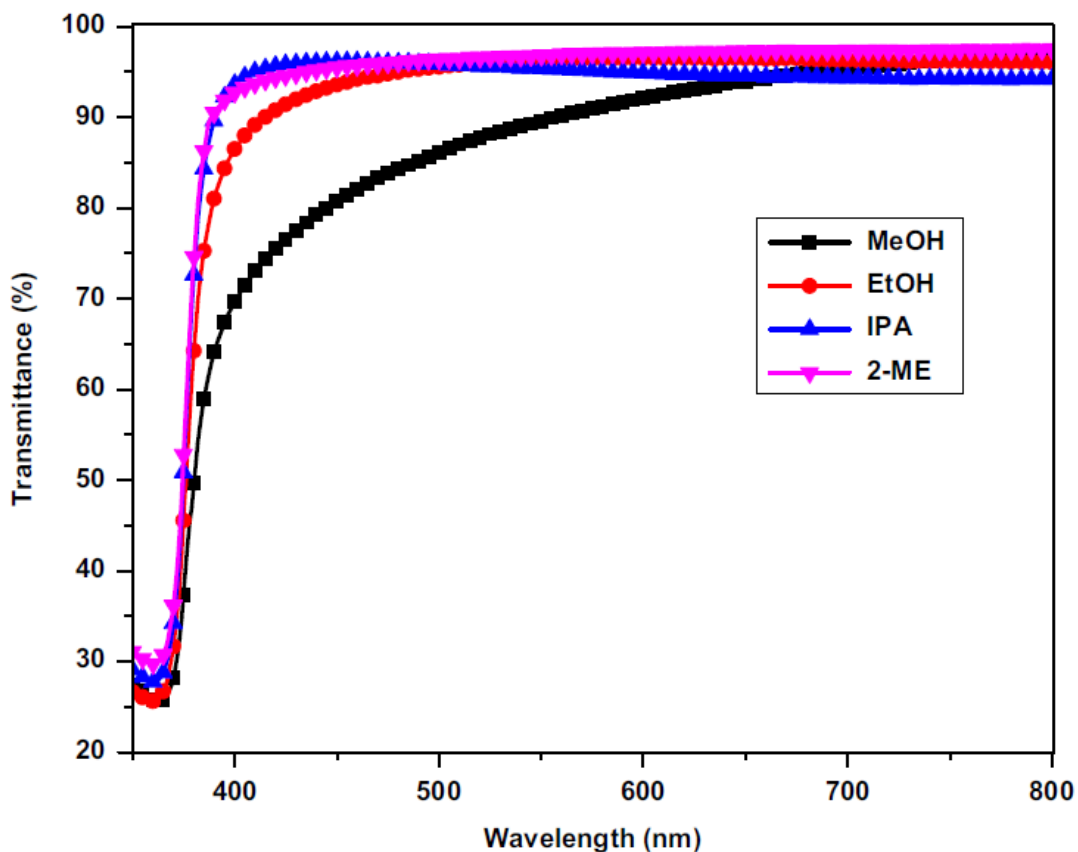
La figure III.7 illustre la variation de l'énergie de gap en fonction du changement du solvant dans l'article 1 et 3.



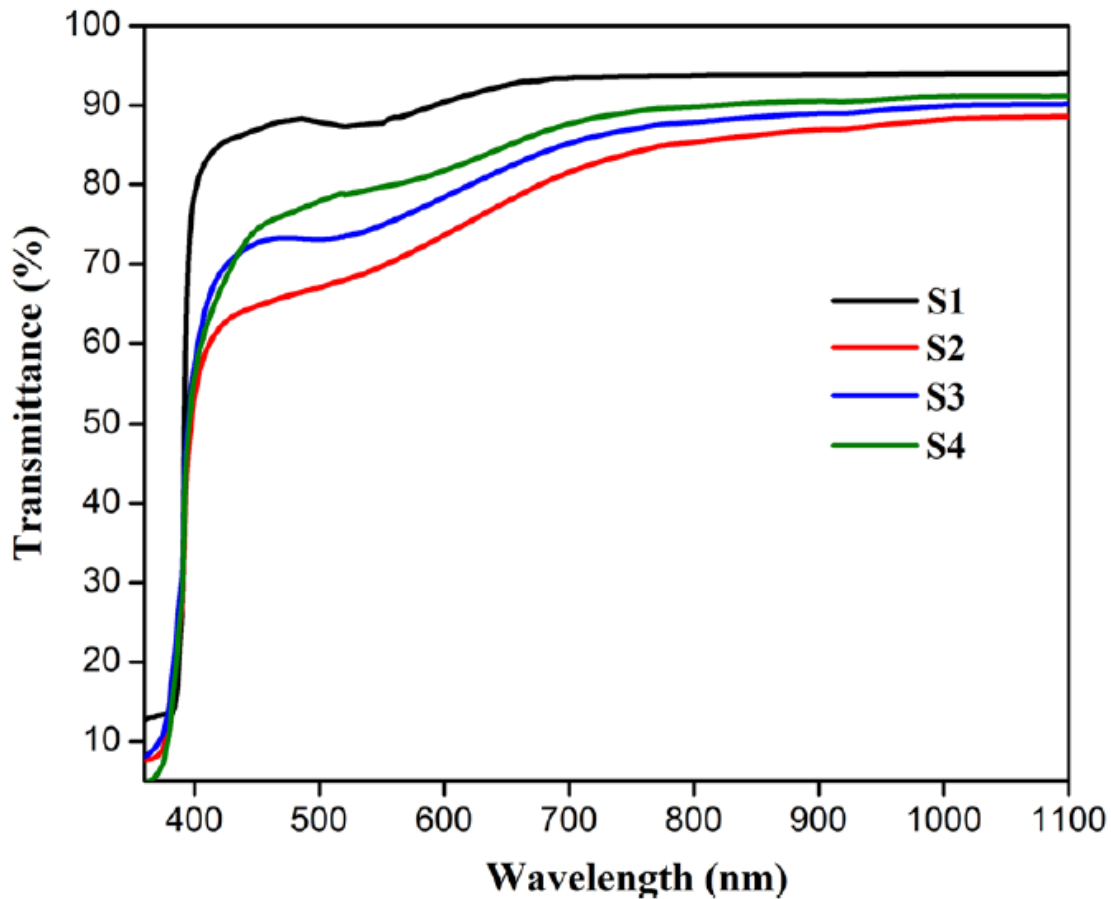
**Figure III.7:** La variation de la bande interdite en fonction du changement du solvant pour les articles 1 et 3.

Pour l'article3, l'analyse optique a révélé que les valeurs calculées de l'énergie de gap changent de 3.11eV pour le méthanol à 3.13eV pour l'éthanol, puis à 3.15eV pour l'isopropanol, tandis que la valeur maximum est enregistrée pour le 2-méthoxyéthanol(3.30eV). Le même sens de variation a été remarqué pour les couches minces de ZnO pure de l'article1. Toutes les valeurs des couches dopées sont inférieures à celles des couches pures à l'exception de celle élaborée avec du 2-méthoxyéthanol, qui a enregistré la valeur la plus proche de celle du ZnO massif (3.37eV).

Les faibles valeurs de la bande interdite trouvées pour les trois autres solvants peuvent être attribuée à la présence d'une phase amorphe dans la structure des couches dopées, ce qui a influencé leurs qualité optique, cette observation confirme la dégradation des spectres de la transmission optique illustré dans les figures III.8 et III.9., spécialement pour le solvant Méthanol qui a la plus faible valeur de gap (3.11eV) et une transmission de 65% dans l'article3.



**Figure III.8 :** Les spectres de la transmission optique des couches de ZnO pures de l'article1.



**Figure III.9 :** Les spectres de la transmission optique des couches de ZnO dopées Aluminium de l'article3.

Alors nous avons remarqué que :

- L'étude de diffraction (DRX) affirme que la structure ZnO hexagonales de type wurtzite ne change pas sous l'influence du changement du solvant ou l'ajout du dopant mais elle est influencée.
- La taille des cristallites augment avec l'ajout de l'Aluminium comme dopant, qui peut être due à la pénétration de ses ions dans le réseau ZnO.
- Les valeurs de la taille de cristallites les plus faibles sont enregistrées pour le solvant 2-méthoxyéthanol dans les deux cas.
- La variation des valeurs de la taille des cristallites est assez semblable pour les couches pures et dopés Aluminium.

- La qualité optique de couches élaborées avec le Méthanol est la plus médiocre.
- Le changement du dopant a une conséquence directe sur l'application appropriée des couches élaborées.

### **III. 5. Conclusion**

L'étude des trois articles nous a amené à dire que :

- Les spectres de diffraction (DRX) des différents articles ont affirmé que la structure ZnO hexagonales de type wurtzite ne change pas sous l'influence de dopage ou du changement du solvant utilisé.
- Les valeurs de la taille de cristallites pour les solvants 2-méthoxyéthanol et le lepropanol sont inférieures à celles calculées pour les solvants éthanol et isopropanol pour les couches minces de ZnO pure.
- L'étude optique a confirmé que les couches minces préparées avec le méthanol et le propanol ont des tendances à être appliquer dans des applications électriques, par ailleurs celles qui sont préparées avec 2-méthoxyéthanol et isopropanol sont plutôt favorisées pour des applications optiques.
- La taille des cristallites augment avec l'ajout de l'Aluminium comme dopant, qui peut être due à la pénétration de ses ions dans le réseau ZnO, mais sa variation dans les deux cas pure et dopé est assez semblable
- Les valeurs de la taille de cristallites les plus faibles sont enregistrées pour le solvant 2-méthoxyéthanol dans les deux cas.
- La qualité optique de couches élaborées avec le Méthanol est la plus médiocre.
- Le changement du solvant a une conséquence directe sur l'application appropriée des couches élaborées.

### III. 6. Références bibliographiques

- [1] K.L. Foon, M.Kashif,U.Hashim,Wei-WenLiu, *Ceramics International*40(2014)753–761
- [2] R. Bekkari,BJaber,H. Labrim,M. Ouafi ,N. Zayyoun, L. Laânab. *Hindawi International Journal of Photoenergy* Volume 2019, Article ID 3164043, 7 pages, <https://doi.org/10.1155/2019/3164043>
- [3] K. Deva Arun Kumar, S. Valanarasu, A. Kathalingam,·V. Ganesh,MohdShkir, S. AlFaify; *Applied Physics A* (2017) 123:801, <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1426z>



**Conclusion générale**

Cette mémoire porte sur une comparaison bibliographique de couches minces d'oxyde de zinc non dopée et dopées Aluminium élaborées par la méthode sol-gel, avec le changement du solvant. Ces couches ont été déposées sur des substrats en verre par la technique spin-coating, et ont fait l'objet d'études structurales, morphologiques et optiques.

La diffraction des rayons X (DRX) des différents articles a montré que le ZnO s'est cristallisé dans la structure hexagonale de type wurtzite et n'a pas changé sous l'influence du changement du solvant utilisé, tandis que les cristallites des couches élaborées ont des tailles nanométriques.

Les valeurs de la taille de cristallites pour les solvants éthanol et isopropanol sont supérieures à celles calculées pour les solvants 2-méthoxyéthanol et le propanol pour les couches minces de ZnO pure.

La taille des cristallites a augmentée avec l'ajout de l'Aluminium comme dopant, qui peut être due à la pénétration de ses ions dans le réseau ZnO, mais sa variation dans les deux cas pure et dopé est assez semblable. Les valeurs de la taille de cristallites les plus faibles sont enregistrées pour le solvant 2-méthoxyéthanol dans les deux cas.

L'étude optique a confirmé que les couches minces préparées avec le 2-méthoxyéthanol et l'isopropanol ont des tendances à être appliquées dans des applications optiques, par contre pour les applications électriques il est préférable d'utiliser le méthanol et le propanol. On a remarqué que la qualité optique de couches élaborées avec le Méthanol est la plus médiocre.

En conclusion, le travail fait dans ce manuscrit a montré que le solvant utilisé pour l'élaboration des couches minces ZnO par la méthode sol-gel à travers la technique spin-coating présente un rôle important et un effet significatif sur les propriétés structurales et optiques de ces couches.

Cette étude nous a permis de confirmer la possibilité de modifier les propriétés des couches de l'oxyde de zinc en changeons les constituants de la solution d'élaboration.

Comme perspectives à ce travail, l'effet des autres paramètres d'élaboration sur les propriétés des couches minces de ZnO peuvent être étudiées : la source du zinc, le type et la concentration du stabilisateur, la concentration de la solution .....ect

## Abstract

The efficiency of applications that use ZnO thin films depends essentially on their general properties, which are closely related to the conditions of preparation and deposition.

In this work, our interest consists in comparing the results of some articles published on the elaboration and characterizations of pure and doped ZnO thin films by the Sol-Gel method, and to draw from them the influence of change of the solvent mainly on their structural and optical properties.

This study affirmed that thin films prepared with 2-methoxyethanol and isopropanol tend to be applied in optical applications, on the other hand for electrical applications it is preferable to use methanol and propanol.

**Keywords:** ZnO, Sol-Gel, Solvent, DRX, UV-visible, Methanol , Ethanol, Isopropanol.

## ملخص

تعتمد كفاءة التطبيقات التي تستخدم أغشية ZnO الرقيقة بشكل أساسي على خصائصها العامة ، والتي ترتبط ارتباطاً وثيقاً بظروف التحضير والترسيب.

في هذا العمل ، يتمثل اهتمامنا في مقارنة نتائج بعض المقالات المنشورة حول تطوير وتوصيف أغشية ZnO الرقيقة النقية والمخدرة بطريقة Sol-Gel ، ورسم تأثير تغيير المذيب على الخصائص الهيكلية والبصرية بشكل أساسي. أوضحت هذه الدراسة أن الأغشية الرقيقة المحضرة باستخدام 2 ميثوكسي إيثانول والأيزوبروبانول تميل إلى أن تستخدم في التطبيقات البصرية ، ومن ناحية أخرى للتطبيقات الكهربائية يفضل استخدام الميثانول والبروبانول.

**الكلمات المفتاحية :** أكسيد الزنك، صول جال، المذيب، اشعة اكس، ميثانول، إيثانول، ايزوبروبانول