

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU

Faculté des Sciences  
Département de Chimie



*Domaine :* **Science de la matière**  
*Filière :* **Chimie**  
*Spécialité :* **Chimie physique**

## Mémoire de Master

*Thème*

**Elaboration et Caractérisation des couches mince de Zno dopées  
à l'aluminium**

*Présenté par :* **CHAIBI Sarah / DJAROUM Brahim**

*Soutenu publiquement, le*

*01/10 / 2022,*

*devant le Jury composé de :*

MECHOUET Mourad

*Professeur*

UMMTO

*Président*

KAHAL Karim

*Professeur*

UMMTO

*Promoteur*

RAHAL Fodile

*Docteur*

UMMTO

*Examineur*

Session 2021 / 2022

## *Remerciement*

*Ce travail a été réalisé au sein de laboratoire de chimie appliquée et génie chimique LACGC  
à l'université de **MOULOUD MAMMERI** de tizi ousou*

*Avant tout, nous remercions **ALLAH** qui a illuminé notre chemin qui nous a armés de  
courage pour achever nos études le tous puissant pour la volonté la santé et la patience qui  
nous a donné durant ces longues années*

*Nous remercions monsieur **CHAOUCHI AHCENE** professeur à l'université **MOULOUD  
MAMMERI***

*de tizi ousou de nous avoir offert l'opportunité de réaliser ce mémoire fin d'étude au sein de  
laboratoire  
de recherche.*

*Nous tenons à remercier notre encadrant monsieur **KAHAL KARIM** professeur à  
l'université mouloud mammeri pour avoir accepté de nous encadrer*

*Nous exprimons également notre gratitude monsieur **MECHOUET mourad** Professeur au  
département*

*de chimie à l'Université de tizi ousou, de nous avoir fait l'honneur de présider le jury.*

*Nous tenons à remercier membre de jury monsieur **RAHAL fodile** Docteur à l'université de  
tizi ousou*

*de nous avoir honorer et accepter de juger ce modeste travail*

*Nous souhaitons exprimer toute notre reconnaissance et notre affection à madame **AMAOUZ  
nouara** professeur à l'université de mouloud mammeri pour avoir pris la peine de nous aider  
et de nous orienter dans les travaux de laboratoires*

## **Dédicace**

*Je dédie ce modeste travail :*

*À mes chers parents pour leurs affections et amours  
grâce a vous je suis la , et grâce a vous je serai loin*

*À mes sœurs: dalia et nour*

*À mon frère :amine*

*Et a mon beau frère :mustapha*

*Mon mari amirouche et ma belle famille pour leurs  
soutien moral*

*À mes collègues et amies, à tous ceux qui m'ont aidé  
de prés ou de loin*

**SARAH**

*je dédie ce modeste travail:*

*À mes chers parent qui mon soutenu*

*À mes frères:*

*À mes sceurs*

*À mes chers amis:*

*À toute ma famille et mes proches*

*et tous ceux qui mon soutenues*

**BRAHIM**

## RESUME

Dans ce travail nous avons déposés des couches minces d'oxyde de zinc non dopées et dopées par l'aluminium, avec des concentrations différentes sur des substrats du verre par la méthode de sol gel (spin-coating). Les films ont été obtenus à partir des solutions de l'oxyde de zinc dissous dans un mélange de l'éthanol, l'acide acétique et le nitrate d'aluminium comme source de dopant.

Les échantillons ont été analysés par la spectroscopie UV-Visible (UV-Vis). Les résultats ont confirmé que nos films présentent des propriétés de semi-conducteur transparent à la lumière visible. L'image MEB de film mince de ZnO dopé Al a révélé que la surface est lisse, uniforme. La rugosité, diminue avec le dopage en Aluminium. Les images optiques des couches minces de ZnO pur et dopées par 1% Al ; 3% Al et 5% Al, sont observées par (MO). La croissance des grains est clairement détectée et les surfaces sont lisses et homogènes et comportent des pores.

**Mots-clés:** Technique Sol-gel spin coating; Couches minces de d'oxyde de Zinc dopes et non dopes ; Propriétés structurales ; Propriétés Optiques; oxyde de zinc, aluminium

## ABSTRACT

In this work we deposited undoped and aluminum-doped zinc oxide thin films of different concentrations on glass substrates by the sol gel method (spin-coating). The films were obtained from solutions of zinc oxide dissolved in a mixture of ethanol, acetic acid and aluminum nitrate as the dopant source.

The samples were analyzed by UV-Visible spectroscopy (UV-Vis). The results confirmed that our films exhibit visible light transparent semiconductor properties. SEM image of Al-doped ZnO thin film revealed that the surface is smooth, uniform. Roughness, decreases with Aluminum doping. The optical images of pure ZnO thin film and doped with 1% Al; 3% Al and 5% Al, are

observed by (MO). Grain growth is clearly detected and the surfaces are smooth and homogeneous with pores.

**Keywords:** Sol-gel spin coating technique; Doped and undoped zinc oxide thin films; Structural properties; Optical properties; Zinc oxide, aluminum

Remerciements .....	i
Dédicace .....	ii
Résumé .....	iii
Tables des matières .....	iv
Liste des figures et tableaux .....	v
Introduction générale .....	1

## **Chapitre I: Etude bibliographique**

I.1	Introduction .....	5
I.2	Généralité sur l'oxyde de Zinc .....	5
I.2.1	Définition .....	5
I.3	Les principaux avantages de ZnO .....	6
I.4	Les propriétés de ZnO .....	6
I.4.1	Propriétés structurales .....	6
I.4.2	Structure électronique .....	7
I.4.3	Propriétés électriques de ZnO .....	8
I.4.4	Propriétés optiques de ZnO .....	9
I.5	Applications de l'oxyde de zinc .....	9
I.5.1	Applications de ZnO en poudre .....	9
I.5.2	Applications de ZnO en couche mince .....	9
I.6	Couches minces .....	10
I.6.1	Définition d'une couche mince .....	10
I.6.2	Elaboration des couches minces .....	10
I.6.3	Différents techniques d'élaboration des couches minces .....	10
I.6.3.1	Les méthodes de dépôt par voie physique PVD .....	10
I.6.3.2	Les méthodes de dépôt par voie chimique.....	10
I.6.3.3	La voie sol-gel .....	11
I.7	Les différents types de déposition par sol-gel .....	12
I.7.1	Spin coating .....	13
I.7.2	Dip coating ou trempage-tirage .....	13
I.7.3	Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel.....	13
I.7.4	Les applications de la technique .....	14
I.8	Conclusion : .....	15

**Chapitre II : Elaboration et Techniques de caractérisations**

II.1	Introduction .....	17
II.2	Elaboration des couches minces de ZnO dopé et non dopé .....	17
II.2.1	Préparation chimique des solutions.....	19
II.2.1.1	Eléments chimiques utilisés dans la préparation des solutions : .....	19
II.2.1.2	Préparation de la solution de ZnO non dopé .....	19
II.2.1.3	Préparation de la solution de ZnO dopé par Al .....	20
II.2.2	Préparation des substrats .....	20
II.2.3	Dépôt des couches minces par spin-coating.....	21
II.2.4	Recuit des couches minces .....	22
II.3	Techniques de caractérisation .....	23
II.3.1	Caractérisation morphologique .....	23
II.3.1.1	Le microscope électronique à balayage MEB .....	23
II.3.1.2	Microscopie optique (MO) .....	23
II.3.2	Caractérisations optiques.....	24
II.3.2.1	Caractérisation par spectroscopie infrarouge IR .....	24
II.3.2.2	Principe de la spectroscopie infrarouge .....	25
II.3.2.3	Spectrophotomètre UV-visible .....	25
II.3.2.3.1	Principe .....	25
II.3.2.3.2	Les applications de spectroscopie UV-VIS .....	26
II.3.2.3.3	Les avantages de la méthode.....	27
II.4	Conclusion.....	27

**Chapitre III : Résultats et discussions**

III.1	Introduction .....	29
III.2	Caractérisation structurale .....	29
III.2.1	Analyse par microscopie optique .....	29
III.2.2	Caractérisation des couches élaborées par microscopie électronique à balayage (MEB) .....	30
III.3	Analyse optique .....	31
III.4	Spectroscopie Infrarouge .....	32
III.5	Conclusion .....	34
	Conclusion générale .....	36
	Références bibliographies	

## Chapitre I

<b>Figure I-1:</b> l'oxyde de zinc a l'état solide .....	6
<b>Figure I-2:</b> Structure Wurtzite de l'Oxyde de Zinc(1), la maille élémentaire de la structure de ZnO (2) .....	7
<b>Figure I-3:</b> Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Wurtzite. ....	8
<b>Figure I-4:</b> la centrifugation ou " <u>spin-coating</u> " et le trempage ou " <u>dip-coating</u> .....	12

## Chapitre II

<b>Figure II-1:</b> Procédure de préparation des couches minces d'oxyde de Zinc .....	18
<b>Tableau -1:</b> Les masses et les volumes utilisée pour obtenir les solutions dopée par Al avec des concentrations molaires variées (1% ,3% et 5%).....	20
<b>Figure II-2:</b> substrats en verre utilisés .....	21
<b>Figure II-3:</b> photographie des couche minces après séchage.....	22
<b>Figure II-4:</b> microscopie électronique a balayage de type Philips ESEM XL.....	23
<b>Figure II-5:</b> Microscope optique .....	24
<b>Figure II-6:</b> spectre infrarouge a transformée de fourrier de type IRAffinity_1S .....	25
<b>Figure II-7:</b> représentation schématique de spectrophotomètre UV-visible SHIMADZU UV-1800.).....	26
<b>Figure II-8:</b> spectrophotomètre UV-Visible .....	26

## Chapitre III

<b>Figure III-1:</b> images des couches minces de ZnO pur et dopés par 1% AL, 3% AL, 5% AL respectivement.....	29
<b>Figure III-2:</b> image MEB pour des couches minces de ZnO non dopés et dopés avec AL a 3% respectivement.....	30
<b>Figure III-3:</b> spectre de transmission optique des couches minces non dopées et dopées .....	31
<b>Figure III-4:</b> SPECTRE INFRA ROUGE ZNO PURE.....	32
<b>Figure III-5:</b> LA SUPERPOSITION DES SPECTRES INFRAROUGE ZNO PURE ET DOPE .....	33

# **Introduction générale**

## Introduction générale

---

Depuis quelques années, la communauté scientifique se consacre à l'avancement des matériaux en couches minces en raison de leurs propriétés physico-chimiques uniques qui diffèrent de celles des matériaux massifs. Ces matériaux ont une large gamme d'applications, ce qui les rend très recherchés. Récemment, l'accent a été mis sur les oxydes métalliques semi-conducteurs comme le ZnO, qui ont fait l'objet de recherches approfondies et ont suscité l'intérêt des milieux universitaires et industriels. Comparés aux micro et macro composites conventionnels, ces matériaux présentent des améliorations remarquables de leurs propriétés. Le développement de ces matériaux est attribué à leurs propriétés physiques attrayantes ainsi qu'à leurs avantages par rapport à d'autres matériaux, tels que la stabilité, la non-toxicité et le faible coût.

Depuis, des efforts importants ont été accomplis dans le domaine des couches minces d'oxydes semi-conducteurs transparentes, notamment grâce à leurs propriétés structurales, électriques et optiques particulières [1].

Ces matériaux revêtent une grande importance, du point de vue technologique, leurs champs d'application étant très vastes ; on les retrouve dans des domaines tels que l'électronique [2], l'optoélectronique [3], la conversion photothermique [4], la conversion photovoltaïque [5]...etc. Plus précisément, le dépôt de films d'oxyde de zinc dopé qui fait l'objet de nombreuses recherches en raison de ses multiples applications [6]. En effet, l'oxyde de zinc (ZnO) permet de faire un bon compromis entre une transparence dans le visible et une bonne conductivité électrique, mais il est aussi connu pour sa réflectivité dans l'infrarouge et ses applications aux capteurs de gaz [7]. Les couches minces (ZnO) sont également utilisées dans la fabrication de fenêtres intelligentes grâce à la possibilité de modulation de la lumière transmise. Des lasers à base des couches minces d'oxyde de zinc ont été réalisés par Chen et al. [8], et obtiennent des jets moléculaires assistés par plasma, en vue de les appliquer dans des dispositifs photoniques. Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour des applications dans des dispositifs photovoltaïques [9].

Les couches minces de ZnO peuvent être préparées par diverses techniques comme l'épitaxie par jets moléculaires (MBE), pulvérisation magnétron RF, dépôt par spray pyrolyse, dépôt chimique vapeur (CVD) et procédé sol-gel.

Parmi ceux-ci, le processus de sol-gel est particulièrement intéressant pour les raisons suivantes: sa simplicité, sécurité, faible coût d'équipements, facile de contrôler la composition

## Introduction générale

---

de film, application à faible température, grande surface de revêtement (grands substrats) et bonne homogénéité.

L'objectif de ce travail de mémoire est l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) pur et dopé avec l'aluminium (Al) par voie Sol-Gel Spin Coating, sur des substrats en verre, puis la caractérisation structurale, optique et électrique des échantillons obtenus. Ce travail comporte trois chapitres différents :

Le premier chapitre présente un rappel bibliographique qui commence par un aperçu sur les semi conducteurs qui sera suivi par une présentation des propriétés générales de l'oxyde de zinc (cristallographiques, optiques et électriques) et ses différentes applications que se soit en poudre ou en couches minces, détaillons ensuite la voie sol-gel comme technique de synthèse utilisée.

Nous abordons dans le second chapitre le protocole d'élaboration du ZnO dopé et non dopé sous forme de couches minces par la technique Sol Gel Sping Coating. Ainsi, la détermination des différentes techniques de caractérisation, morphologiques et optiques sont employées comme la microscopie électronique à balayage (MEB), la Microscopie optique, la spectroscopie UV-Visible et l'infrarouge.

Les résultats des caractérisations ainsi que les discussions feront l'objet du troisième chapitre

Nous terminons ce travail par une conclusion générale où nous récapitulons les principaux résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail.

# **Chapitre I: Etude bibliographique**

## **I.1 Introduction :**

Au cours des dernières années, des films minces à base d'oxydes et en particulier le ZnO ont été largement étudiés en raison de leurs applications potentielles par exemple dans des dispositifs optoélectroniques, piézoélectrique, cellules photovoltaïques, et spintronique.

L'utilisation des couches minces de ZnO est devenue plus fréquente, ses propriétés sont très intéressantes ce qui laisse entrevoir un grand champ d'applications. Ainsi qu'à son abondance dans la nature et son non toxicité.

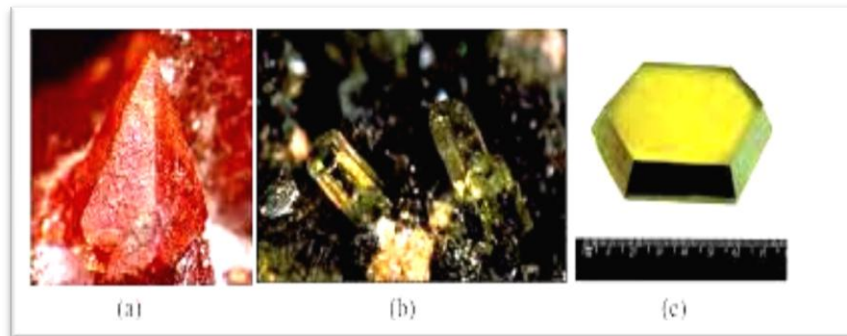
Le premier chapitre présente un rappel bibliographique qui commence par un aperçu aux principales propriétés de l'oxyde de zinc telles que sa structure cristalline, sa structure de bandes électroniques, ses caractéristiques optiques, et électriques. Ensuite, nous présentons la description des différents processus d'élaboration de l'oxyde de zinc en couche mince. Finalement, nous terminons ce chapitre par les différents domaines d'applications de l'oxyde de zinc.

## **I.2 Généralité sur l'oxyde de Zinc :**

### **I.2.1 Définition**

L'oxyde de zinc (ZnO) est un composé chimique réalisé à partir de zinc et d'oxygène, il est présent dans la nature sous forme de zincite, minéral comportant souvent du manganèse et ayant une coloration jaune à rouge, mais peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive. L'oxyde de zinc, est une substance insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide et l'alcali. On le trouve sous forme de cristaux hexagonaux blancs ou de poudres blanches. Il est largement utilisé comme additif chimique dans l'industrie du caoutchouc, des céramiques, de la peinture, ou des lubrifiants. Il s'agit d'un matériau biocompatible comme la plupart des autres composés semi-conducteurs à large bande interdite, le ZnO à d'abord été étudié par la microélectronique. Ensuite, utilisé aux domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. L'étude de ce matériau a réapparu depuis quelques années en raison de ses propriétés fondamentales attractives. La révolution des nanotechnologies lui a conféré une place maîtresse parmi les matériaux en cours. Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques. Déposé en films minces, il présente une conductivité électrique élevée couplée à une transparence optique [10]. Il se présente à l'état solide sous l'aspect d'un cristal orange ou sous forme de poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle (Figure I.1). Il n'est ni combustible ni explosif en cas d'incendie [11].

Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle a, b et c provenant de synthèse hydrothermale. [C]



**Figure** Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.-1:l'oxyde de zinc a l'état solide

### I.3 Les principaux avantages de ZnO :

- Sa stabilité thermique et chimique très élevée.
- Ses composants non toxiques (contrairement, par exemple à l'indium et l'ITO).
- Très abondants sur terre.
- Effet piézoélectrique élevé ( $e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$ , parmi le plus haut de tous les semi-conducteurs).
- Conductivité thermique élevée de  $0.54 \text{ Wcm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (comparés à 0.5 pour la GaAs).
- La plus grande énergie de liaison d'excitons de tous les semi-conducteurs ( $E_i = 60 \text{ meV}$  à 550 K).
- Un Module de cisaillement très élevé ( $\gg 45.5 \text{ GPa}$ ) ce qui indique la stabilité du cristal (par exemple: 18,35 GPa pour ZnSe, 32,6 GPa pour GaAs, 51,37 GPa pour Si).
- Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350nm<sup>2</sup>.

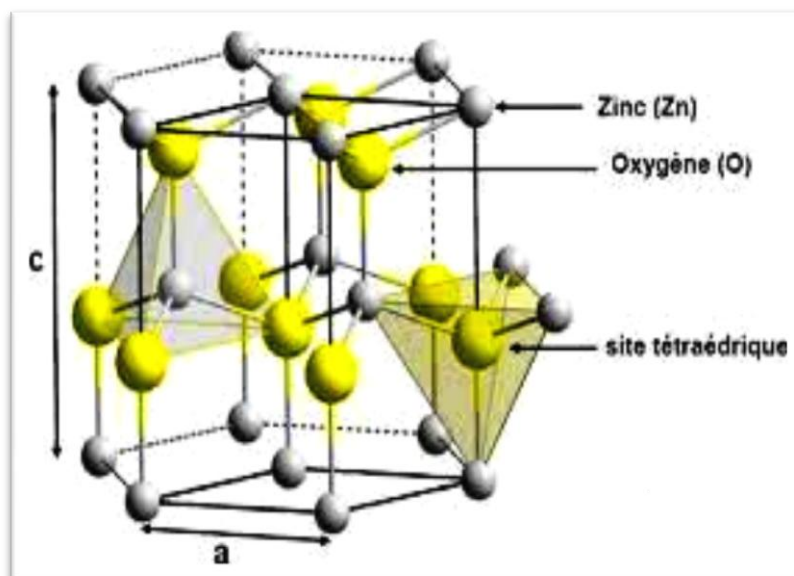
### I.4 Les propriétés de ZnO :

#### I.4.1 Propriétés structurales:

Sous les conditions usuelles de température et de pression, le ZnO cristallise dans la structure Wurtzite. Cette structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, selon l'axe [0001] appelé également axe c. Dans cette structure Wurtzite, les

paramètres de maille du ZnO sont :  $a = 0,32495 \text{ nm}$ ,  $c = 0,52069 \text{ nm}$ . Elle appartient au groupe de symétrie hexagonale P63mc. Chaque atome de Zinc (en site tétraédrique) est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement. La coordinence 4 est typique des liaisons covalentes de type  $sp^3$ . Cependant la liaison O-Zn possède également un caractère fortement ionique en raison de la forte électronégativité de l'atome d'oxygène. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique ou purement covalent [12] La maille hexagonale de la structure Wurtzite est constituée d'une interpénétration de sous-réseaux de l'anion O<sup>2-</sup> et du cation Zn<sup>2+</sup> dont chacun d'eux est composé de quatre atomes de même type séparés le long de l'axe (c) par la coordonnée  $\mu$  définie par:

$$\mu = 1/4 + 1/3 c^2/a^2 \dots \dots \dots (I.2)$$



**Figure** Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.-2: Structure Wurtzite de l'Oxyde de Zinc(1), la maille élémentaire de la structure de ZnO (2) [13]

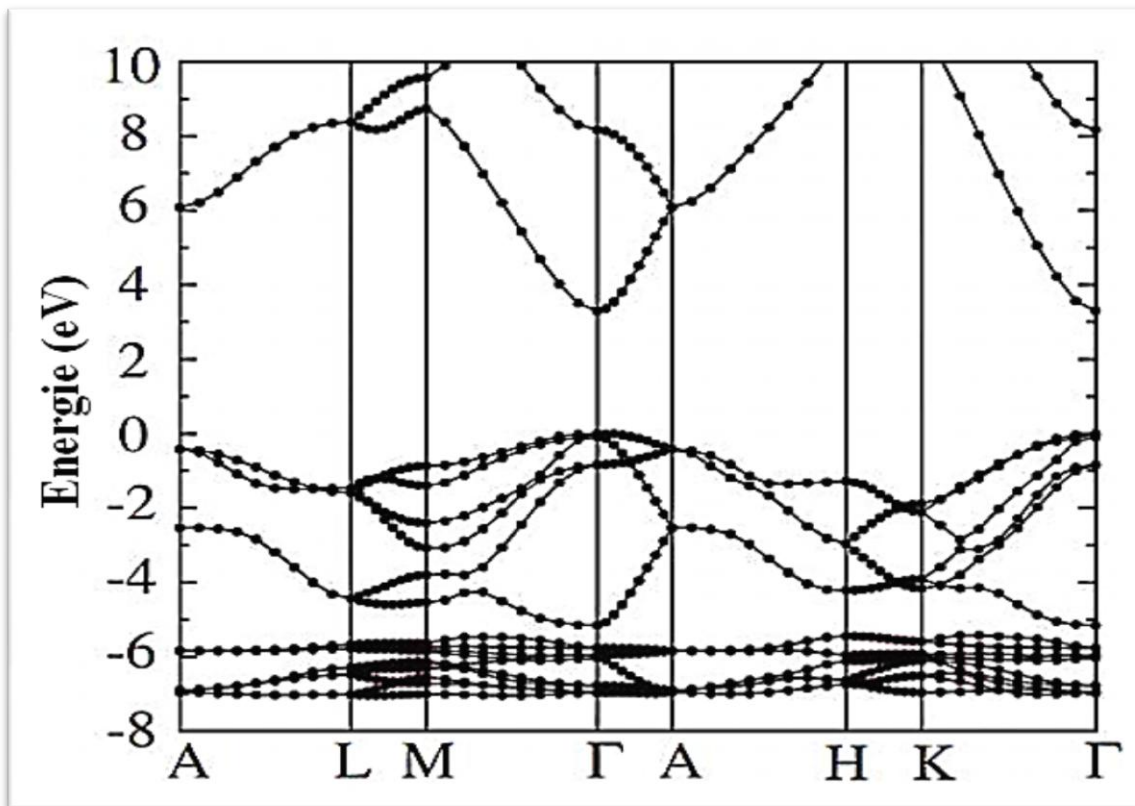
#### I.4.2 Structure électronique:

Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :

(O:  $1s^2 2s^2 2p^4$ ) et (Zn:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}4s^2$ )

Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO. La figure I.16 représente la structure de bande du ZnO non dopé. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de

valence sont situés au point  $\Gamma$ . La largeur de la bande interdite du ZnO sous la forme massive est de l'ordre de 3.37 eV. Ce qui correspond à un seuil d'absorption proche à l'ultraviolet d'environ 380 nm [14].



**Figure** Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.-3: Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Wurtzite[14].

### I.4.3 Propriétés électriques de ZnO

Contrairement aux matériaux conducteurs, la résistivité d'un matériau semi-conducteur diminue lorsque la température augmente. Cette propriété électrique est due au fait que l'énergie thermique accroît le nombre de porteurs de charge. ZnO est un semi-conducteur intrinsèque c'est-à-dire que l'énergie thermique est suffisante pour exciter des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. La conductivité électrique est alors assurée par les trous créés dans la bande de valence et les électrons situés dans la bande de conduction. De plus, la conductivité est aussi variable selon l'environnement gazeux. Le ZnO stoechiométrique est un semi-conducteur intrinsèque ayant un gap minimal de 3.37 eV. Mais en général on obtient plutôt, par les techniques usuelles de fabrication, du ZnO ayant une conductivité de type n. Cette conductivité de type n est produite par un excès de zinc dans les couches de ZnO. Afin d'améliorer encore la conductivité des couches de ZnO, il est possible

de doper ces couches. Les mécanismes de dopage sont soit substitutionnels soit interstitiels [15].

#### **I.4.4 Propriétés optiques de ZnO :**

L'oxyde de zinc à l'état massif est un matériau transparent ayant un indice de réfraction égale à 2 [16] parce qu'il appartient à la famille des TCO. Sous l'action d'un faisceau lumineux de forte énergie ( $E = 3,4 \text{ eV}$ ) ou d'un bombardement d'électron, l'oxyde de Zinc émet des photons, ce phénomène correspond à la luminescence [17]. D'autre part on note que les propriétés optiques de ZnO sont très sensibles à la présence des centres iso électroniques tels que Mg, Cd ou Hg qui jouent le rôle de centres recombinants pour les porteurs de charges [18]. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à un élargissement de l'énergie du gap. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré [19].

#### **I.5 Applications de l'oxyde de zinc:**

##### **I.5.1 Applications de ZnO en poudre:**

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension, l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension. Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

##### **I.5.2 Applications de ZnO en couche mince :**

Le ZnO en couche mince occupe désormais une place de choix. Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques, l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image. Des

couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits. des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles.

## **I.6 Couches minces :**

### **I.6.1 Définition d'une couche mince:**

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions (appelée épaisseur) a été fortement réduite. Cette épaisseur (en nanomètres) correspond à la distance entre deux surfaces

### **I.6.2 Elaboration des couches minces**

L'élaboration des couches minces est une étape décisive, car les propriétés physiques du matériau résultant en dépendent, il est donc important de choisir la méthode d'élaboration la plus appropriée à l'application destinée et de contrôler au maximum les conditions d'élaboration. On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces :

les méthodes physiques PVD (Physical Vapor Deposition), et les méthodes chimiques, comme la CVD (Chemical Vapor Deposition) et la technique Sol-Gel.

### **I.6.3 Différents techniques d'élaboration des couches minces**

Les méthodes physiques sont en général utilisées dans la recherche, alors que les méthodes chimiques sont utilisées dans l'industrie, car ces méthodes permettant d'obtenir de films de meilleure qualité et avec une vitesse de dépôt plus grande [20]

#### **I.6.3.1 Les méthodes de dépôt par voie physique PVD:**

Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique. Par exemple, les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution. Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, la pulvérisation sous toutes ses formes et l'ablation laser.

#### **I.6.3.2 Les méthodes de dépôt par voie chimique:**

Parmi ces méthodes on peut citer:

**a) en milieu de gaz réactif:**

Dépôt chimique en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition) permet de réaliser

→ des dépôts sur un substrat chauffé, à partir de la décomposition de précurseurs gazeux [21].

Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression LPCVD (Low-Pressure Chemical → Vapor Deposition)[22].

Dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma PECVD (Enhanced Chemical → Vapor Deposition) [22]

**b) En milieu liquide:**

Dépôt par spray pyrolyse, électrodéposition, et la technique sol-gel que nous avons utilisé dans notre travail.

**I.6.3.3 La voie sol-gel:**

Le procédé sol-gel est apparu un peu avant le 20<sup>ème</sup> siècle comme une nouvelle méthode de synthèse chimique du verre. Il permet par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, d'obtenir des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion des matières premières à haute température. Ce procédé a été élargi à divers matériaux non vitreux.

Ce terme met en avant un atout essentiel de ce type de procédé qui est de produire des matériaux céramiques, des poudres, des fibres, et des films minces, et il est particulièrement bien adapté à la réalisation de revêtements tels que des couches minces d'oxydes [20], à des températures relativement basses. Que celles des voies classiques de synthèse. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tel que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve ses principales applications. Il est particulièrement bien adapté à la réalisation de revêtements tels que des couches minces d'oxydes.

Ce procédé présente les avantages d'être peu coûteux, de pouvoir contrôler parfaitement la stœchiométrie et de conférer une grande pureté au matériau réalisé ainsi qu'une grande homogénéité dans le sol précurseur à une échelle moléculaire, La voie sol-gel consiste à réaliser une solution stable (le sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions (le gel) au sein de laquelle réside le solvant initial [22]. La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une

grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres).

### Synthèse du sol et du gel :

#### Formation du sol :

La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acidulée ou basique contenant des précurseurs. C'est la réaction d'hydrolyse [18]

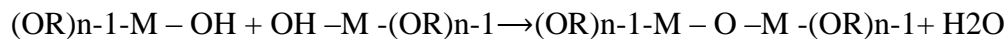
Réaction d'hydrolyse :



#### Formation du gel :

Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau, on parle d'un aquagel ou hydrogel, si c'est de l'alcool on parle d'alcoigel [18].

Réactions de Condensation-polymérisation :

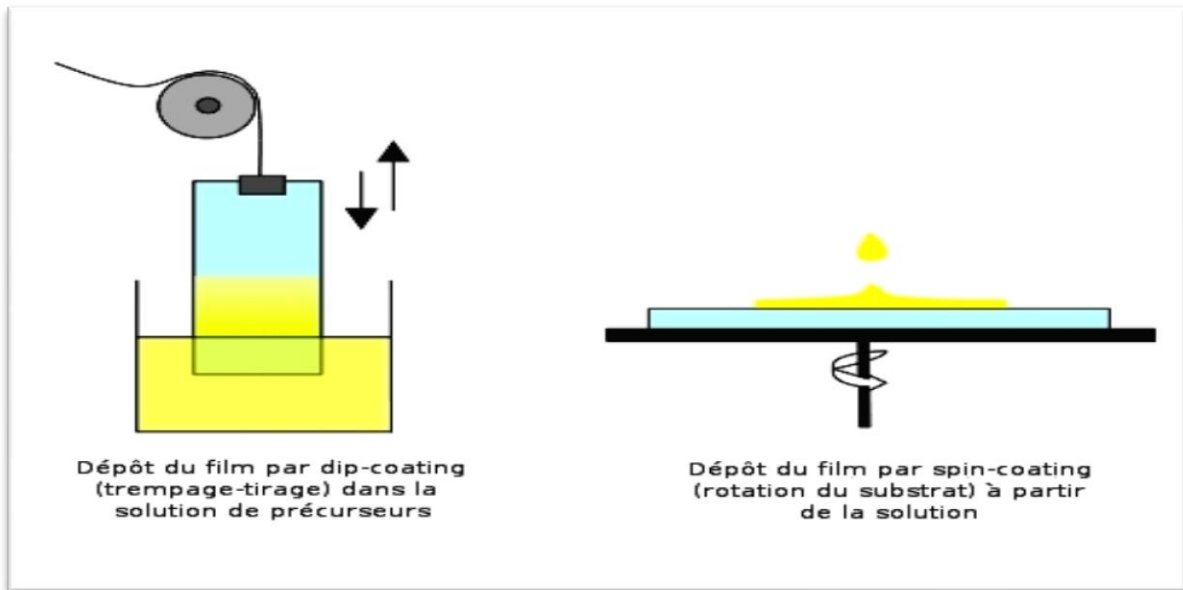


### I.7 Les différents types de déposition par sol-gel :

Il existe plusieurs types du procédé sol gel, parmi eux, deux types sont les plus utilisés :

la centrifugation ou "spin-coating" et le trempage ou "dip-coating". (Figure **Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.** 4) :

Schéma de principe de sol-gel, a) spin coating b) dip coating



**Figure** Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.-4: la centrifugation ou "spin-coating" et le trempage ou "dip-coating"

### I.7.1 Spin coating :

La technique spin-coating consiste à réaliser, par centrifugation, une couche mince à partir d'une solution déposée en excès sur un substrat [22]. Le spin-coating est utilisé pour la fabrication de couches minces inférieures à 1  $\mu\text{m}$ . Cette technique est réalisée en quatre étapes principales :

- 1) Le dépôt de la solution.
- 2) Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.
- 3) La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
- 4) L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé

### I.7.2 Dip coating ou trempage-tirage :

La technique de trempage ou "dip-coating" est particulièrement bien adaptée à la réalisation de couches minces car elle permet le dépôt des films très homogènes sur des substrats de grande taille. Elle permet de plus d'ajuster la microstructure (porosité, cristallinité) des dépôts et d'en contrôler l'épaisseur [20]. Le dépôt s'effectue par tirage lent à vitesse constante d'un substrat préalablement plongé dans le sol. Pour un sol donné, l'épaisseur du film formé

dépend de la vitesse de tirage. Plus la vitesse de retrait est élevée, plus l'épaisseur de la couche est importante [21]. Le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux. Le procédé a été décrit en cinq étapes [20]:

- L'immersion
- Le début de sortie du substrat.
- Le dépôt du liquide et début de l'écoulement.
- L'écoulement
- Et l'évaporation

### **I.7.3 Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel**

Les principaux avantages sont :

- ✓ Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur.
- ✓ Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux (véritables nanocomposites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques.
- ✓ Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- ✓ Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération.
- ✓ facilitée de dopage en grande quantité.
- ✓ La pureté du matériau obtenu, grâce à la pureté des précurseurs et à l'élimination des résidus organiques.
- ✓ Les nombreuses textures réalisables (poudres, fibres, monolithes et couches minces).
- ✓ La synthèse à basse température par rapport aux techniques utilisées actuellement pour la réalisation de verres (fusion ou procédé en phase vapeur, pour la silice : 800- 2000°C). Ceci implique notamment un coût des matériels relativement faible

Les principaux inconvénients sont :

- ✓ coût des précurseurs alcoxyde très élevé.
- ✓ Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.

- ✓ manipulation d'une quantité importante de solvants.
- ✓ faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de courts circuit lors des tests électriques.

#### **I.7.4 Les applications de la technique**

Les matériaux issus de la technologie sol-gel se retrouvent dans quatre principales activités industrielles à savoir :

- ✓ Les applications chimiques qui reprennent les synthèses de poudres, de catalyseurs, de membranes,
- ✓ Les applications optiques qui incluent des revêtements ophtalmiques, des synthèses de fibres optiques.
- ✓ Les applications biochimiques qui comprennent la formulation de médicaments, le développement de nouveaux traitements, des formulations cosmétiques, des tissus osseux artificiels, la dentisterie.
- ✓ Les applications de "structure" pour fabrication de verres, de céramiques, d'isolants, de matériaux réfractaires ou composites, de fibres, d'abrasifs et de revêtements. Parmi ces matériaux, il faut encore y inclure les applications électroniques pour la synthèse de revêtements diélectriques, ferromagnétiques et de matériaux électro-chromiques.

#### **I.8 Conclusion :**

L'oxyde de zinc existe sous trois formes : massif, couche mince et nanoparticule. Il a des propriétés très intéressante, piézoélectrique, très conducteur, bon absorbant, catalyseur, non toxique et abondant sur terre. C'est pourquoi, il trouve des applications dans d'innombrables domaines. Son importance ne cesse de croître rivalisant ainsi avec les matériaux en course pour l'amélioration des nouvelles technologies. La technique Sol Gel est la méthode la plus utilisée, que nous avons détaillé dans ce chapitre ainsi les différentes conditions d'élaboration.

# **Chapitre II : Elaboration et Techniques de caractérisations**

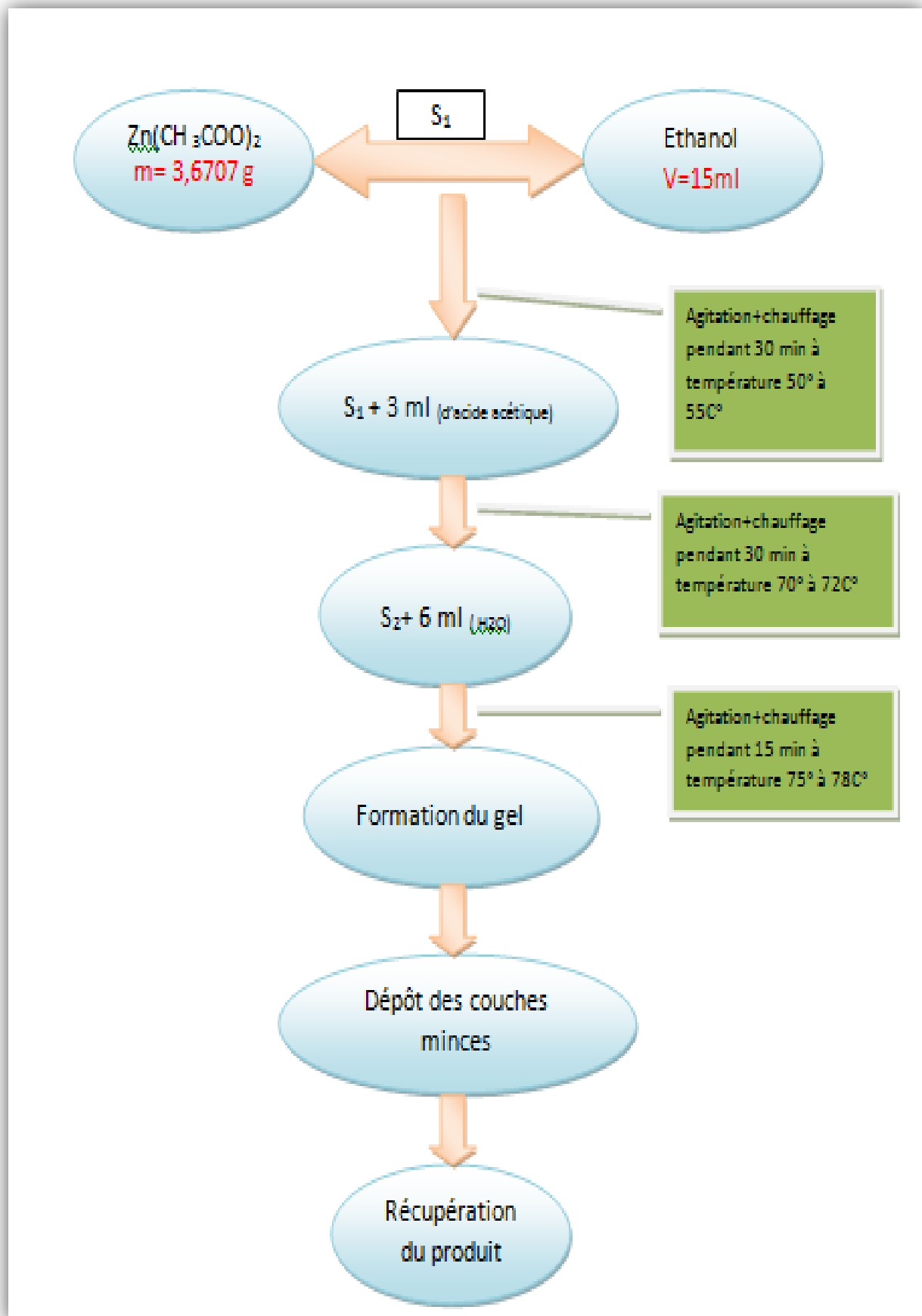
**II.1 Introduction:**

Dans ce chapitre, nous allons décrire la méthode d'élaboration et les techniques de caractérisation utilisées pour la préparation de nos couches minces. Tout d'abord on aborde le procédé expérimental pour la méthode sol-gel qui est utilisée dans ce travail, ensuite nous décrivons le protocole expérimental utilisé dans notre travail puis on décrit les techniques que nous avons utilisées pour caractériser les couches minces élaborées; la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et microscope optique OM pour l'observation de la morphologie des couches minces et UV- Visible pour étudier les propriétés optiques.

**II.2 Elaboration des couches minces de ZnO dopé et non dopé:**

On a utilisé la méthode sol-gel, spin coating comme on la déjà décrit dans le chapitre précédent, pour élaborer des couches minces d'oxyde de zinc dopes et non dopes, cette technique permet d'obtenir des films de grande pureté et homogénéité à compositions variées. Cette technique comprend plusieurs étapes:

- Préparation des substrats en verre.
- Préparation chimique de la solution.
- Dépôt de solution sur le substrat.
- Recuits des couches minces.



**Figure** Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.-1: Procédure de préparation des couches minces d'oxyde de Zinc

## II.2.1 Préparation chimique des solutions:

### II.2.1.1 Eléments chimiques utilisés dans la préparation des solutions :

- **L'acétate de zinc** : Comme produit précurseur. Il se présente sous l'aspect d'un solide blanc faiblement odorant, sa formule est :  $Zn(CH_3COO)_2$  ayant souvent la structure d'un déshydraté.  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ .
- **L'éthanol** : est un alcool de formule chimique  $C_2H_6O$ . C'est un liquide incolore, volatil, inflammable et miscible à l'eau en toutes proportions. L'éthanol peut être utilisé comme solvant dans de nombreuses réactions chimiques lors de synthèses.
- **nitrates d'Aluminium** : comme source de dopage, est un sel azoté de formule brute  $Al(NO_3)_3$  (solide blanc).
- **L'acide acétique** : Est utilisé comme un stabilisateur (catalyseur).

### II.2.1.2 Préparation de la solution de ZnO non dopé :

On fait dissoudre 3,6907g d'acétate de zinc dans  $Zn(CH_3COO)_2$ . 15ml d'Ethanol ,après chauffage a 50C et agitation magnétique pendant 15 a 20min la solution devient blanche , on rajoute 3ml d'acide Acétique pour augmenter la solubilité Puis on continue l'agitation magnétique à  $T= 70^\circ C$  pendant 15min en suite on ajoute 6ml de  $H_2O$  et chauffer de 72 à 75  $C^\circ$  pendant 15min, on obtient un gel limpide, homogène et transparent , qu'on va déposé sur les substrats de verre pour avoir des couches minces. On laisse une petite quantité du gel qu'on met dans l'étuve pour séchage à  $100^\circ C$  pendant 24h pour la caractérisation.



### II.2.1.3 Préparation de la solution de ZnO dopé par Al :

Dans notre travail, nous avons préparé trois solutions dopées avec différentes concentrations 1%, 3%, 5% obtenues à partir de nitrates d'Aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  nous avons suivi le même procédé que pour la préparation de la solution pure.

#### Dopes a 1%:

On dissout 0,0246g de nitrates d'Aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  dans un mélange de 3,6907g d'acétate de zinc et 15 ml de l'éthanol qu'on laisse sous agitation et chauffage pendant 30min puis on rajoute 3ml d'acide acétique pendant 15min ensuite on ajoute 6ml de  $\text{H}_2\text{O}$  jusqu'à la formation d'un gel clair et homogène.

On reproduit la même chose avec le 3% et 5% on respecte les étapes suivies.

	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{AL}(\text{NO}_3)_3$
Zno dopé 1%	3,6538g	0,0246g
Zno dopé 3%	3,5799g	0,0738g
Zno dopé 5%	3,5061g	0,1217g

**Tableau -1:** Les masses et les volumes utilisées pour obtenir les solutions dopées par Al avec des concentrations molaires variées (1% ,3%et 5%)

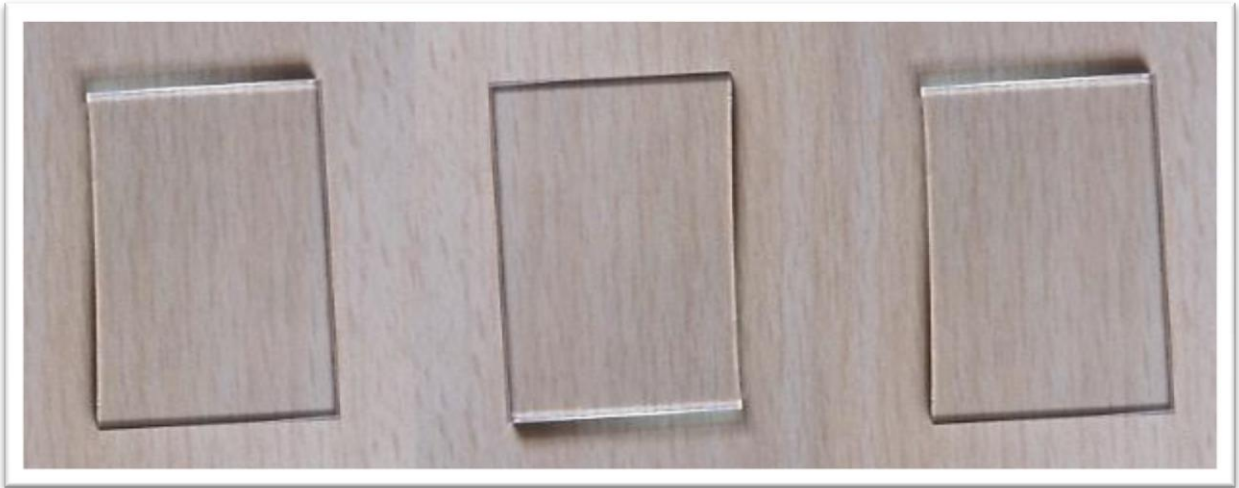
### II.2.2 Préparation des substrats:

Nous avons choisi les lames de verre comme substrats.

Le verre est un solide amorphe (non cristallin), transparent, homogène et cassant, bien résistant au feu et en contact avec presque tous les liquides et solides connus, Et son faible coût il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique.

La qualité du dépôt dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière selon le Protocole suivant:

- Bien les laver avec du savon et de l'eau.
- Nettoyage avec l'acétone.
- Ensuite, Nettoyage avec le méthanol.
- Puis, rinçage à l'eau distillée.
- Séchage avec un sèche cheveux.
- Les conservés à l'abri de la poussière.



**Figure** Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.-2 : substrats en verre utilisés

### II.2.3 Dépôt des couches minces par spin-coating:

C'est la technique employée durant ce travail. Le dépôt s'effectue à l'aide d'un montage de spin-coater (figure II).

La technique «spin-coating» consiste à réaliser, par centrifugation, une couche mince à partir d'une solution déposée en excès sur un substrat en verre bien nettoyé [13].

La préparation d'une couche passe donc par quatre phases essentielles :

- **Le dépôt de la solution sur le substrat**

Cette étape consiste à verser la solution au centre du substrat, ce dernier peut être immobile ou entraîné dans une rotation adéquate dans le but d'étaler le produit sur la surface du substrat. Habituellement, la quantité versée sur le substrat est quelques gouttes.

- **L'accélération**

C'est le début de la rotation, cette étape provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat.

- **La rotation uniforme**

Cette phase permet l'éjection de l'excès du sol sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme grâce la force centrifuge.

- **L'évaporation**

Durant cette étape, le substrat tourne toujours à une vitesse constante et l'évaporation des solvants les plus volatils est dominante ce qui diminue l'épaisseur du film déposé.

Toutes les couches de chaque solution ont été synthétisées dans les mêmes conditions

La vitesse de rotation est de 3000 tr/min pour un temps de rotation de 30 s.

Après chaque déposition, les couches sont séchées à 250C° pendant 10min

Le processus de dépôt-séchage a été répété 3 à 5 fois pour chaque solution.

#### II.2.4 Recuit des couches minces

Le recuit opéré après l'élaboration des couches minces permet l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau.

Pour éviter un chauffage rapide qui pourrait modifier les processus de cristallisation du composé, le four était réglé de sorte que la température désirée (700°C ou 1200°C) soit atteinte après une durée de 2h. Une fois la température du four est atteinte, les échantillons y sont restés pendant 2h. Après le recuit, les échantillons ont subi un refroidissement conventionnel





**Figure** Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.-3 : photographie des couches minces après séchage

### **II.3 Techniques de caractérisation:**

#### **II.3.1 Caractérisation morphologique:**

##### **II.3.1.1 Le microscope électronique à balayage MEB:**



**Figure** Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.-4 : microscopie électronique à balayage de type Philips ESEM XL

Le microscope électronique à balayage est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'obtenir des renseignements sur la morphologie de l'échantillon à analyser, de son mode de cristallisation, d'estimer parfois les tailles des cristallites qui forment l'échantillon et d'accéder à l'épaisseur de l'échantillon par une vue latérale.

#### **Principe**

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau. Les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples

avec les atomes du matériau, générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires : réémission d'électrons et de photons, absorption d'électrons, courants induits, potentiels électriques, élévation de température locale, vibration du réseau.

### II.3.1.2 Microscopie optique (MO) :

Le principe de MO est basé sur l'éclairage, par une lampe. Les molécules à observer vont interagir avec la lumière de plusieurs façons :

- Soit en absorbant certaines longueurs d'onde de la lumière. C'est la microscopie en lumière directe.
- Soit en provoquant un déphasage des différents rayons lumineux. C'est la microscopie en contraste de phase.
- Soit en émettant de la lumière à une autre longueur d'onde différente. C'est la microscopie à fluorescence



**Figure** Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.-5: Microscope optique

## II.3.2 Caractérisations optiques:

### II.3.2.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge IR :

Le spectre IR représente toutes les informations sur la molécule de la maille élémentaire. Les groupements chimiques présents dans le matériau analysé caractérisent les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe. L'attribution sur des tableaux les bandes

d'absorption aux différentes liaisons rencontrées dans les composés. Les tableaux fournis permettent le dépouillement du spectre. L'attribution probable des bandes et l'identification des groupements chimiques correspondants seront fait après la consultation des tableaux et le croisement des résultats.



**Figure** Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.-6 : spectre infrarouge a transformée de fourrier de type IRAffinity\_1S

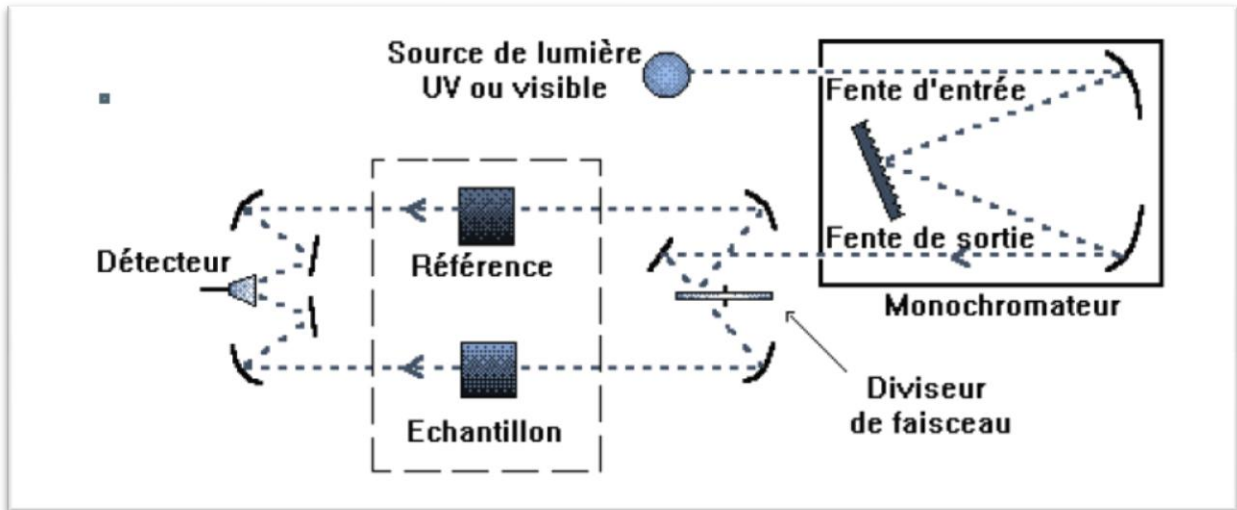
### II.3.2.2 Principe de la spectroscopie infrarouge :

On définit une molécule comme étant un ensemble d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. Sous l'effet de l'agitation thermique, les molécules subissent des mouvements de translation, de rotation et en ce qui concerne leurs liaisons chimiques des vibrations sont observées. Ces vibrations à différentes fréquences dépendent de la nature des liaisons ainsi que de leur environnement. Des fréquences des vibrations moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique. Exemple, si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura absorption de l'onde incidente une fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à une des fréquences des vibrations de la molécule. L'excitation ne dure qu'une fraction de seconde et le retour à l'état fondamental précipite la libération de l'énergie absorbée sous forme de chaleur. Les mesures par transformation de Fourier des absorbances permettent d'effectuer le dosage à des teneurs et quantités de matière très faibles. Cette technique permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes, d'effectuer l'analyse de la composition chimique et d'accéder directement à la structure moléculaire des matériaux analysés.

### II.3.2.3 Spectrophotomètre UV-visible :

#### II.3.2.3.1 Principe :

Pour l'étude des propriétés optiques des couches de ZnO nous avons utilisé un spectrophotomètre UV visible (200–800nm) à double faisceau dont le principe de fonctionnement est donné dans la figure II-6



**Figure** Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.-7 : représentation schématique de spectrophotomètre UV-visible SHIMADZU UV-1800).[18]

- On peut mesurer les propriétés optiques comme le coefficient d'absorption à l'aide d'un spectromètre, ainsi que le gap d'énergie, la transmittance, l'énergie d'activation et la largeur de la bande interdite.

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé pour l'analyse des nos échantillons est de type : Spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux JASCO 630 figure 5:

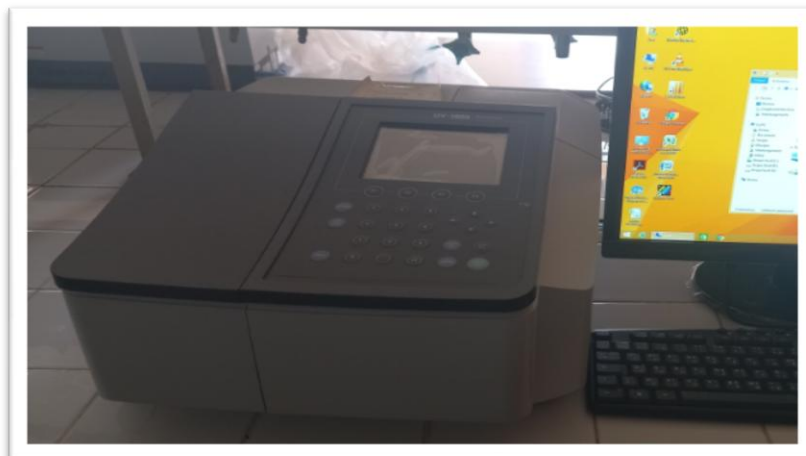


Figure **Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.**-8 :

spectrophotomètre UV-Visible

On peut tracer des courbes représentant la variation de la transmission en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV visible et proche de l'infrarouge (190-1100nm).

#### **II.3.2.3.2 Les applications de spectroscopie UV-VIS**

On utilise généralement La spectroscopie pour le tracer quantitatif d'un spectre d'absorption ou de réflexion en fonction de la longueur d'onde ainsi que l'analyse industrielle pour déterminer la composition d'un échantillon et mesurer des paramètres (la couleur, turbidité...) [23]

#### **II.3.2.3.3 Les avantages de la méthode**

La méthode est simple et rapide nous offre un Large domaine d'application (tel que la chimie minérale, chimie organique, biochimie...) d'une sélectivité largement adaptable .elle intervient aussi dans 90% des analyses médicales avec grande sensibilité et précision. [23]

### **II.4 Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons présenté les étapes de préparation des couches minces de ZnO pure et dopé (Al) avec différents concentrations de dopants par la technique « sol-gel », « spin coating » déposés sur des substrats de verre. Afin d'étudier les différentes techniques de caractérisation, spectroscopie UV-visible et l'infrarouge pour les propriétés optiques, microscopie optique(MO) pour propriété morphologique.

# **Chapitre III : Résultats et discussions**

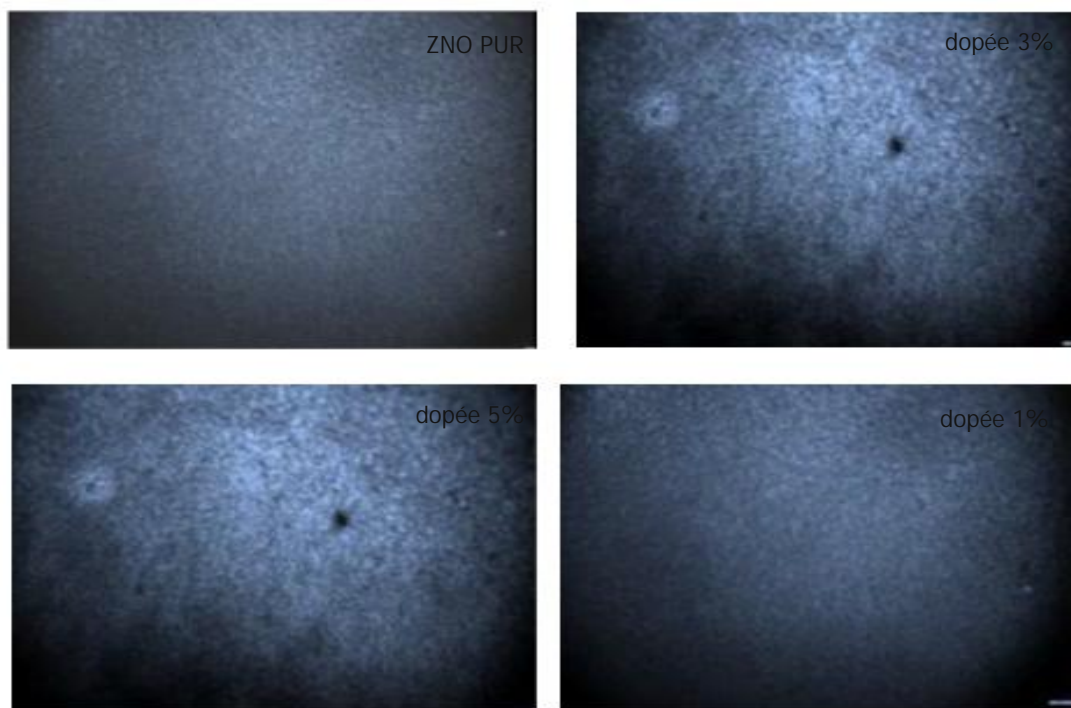
### III.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de caractérisation des couches minces de l'oxyde de zinc ZnO dopées à l'aluminium et non dopées par la technique Sol-Gel (associée au spin coating) sur des substrats en verre en utilisant l'acétate de zinc dessous dans l'éthanol. Les analyses structurales d'échantillons élaborés par différentes techniques de caractérisation, ont permis de vérifier que les couches minces de ZnO déposées sont relativement uniformes sur les substrats. Les propriétés optiques ont été étudiées par UV-Visible et les propriétés morphologiques sont identifiées par la microscopie optique (MO).

### III.2 Caractérisation structurale

#### III.2.1 Analyse par microscopie optique :

La morphologie de surface des couches minces de ZnO dopé par Al et non dopé déposées sur des substrats en verre est analysée par microscope optique (MO) est présentée dans la figure III.2 ces couches sont dopés par différentes concentrations d'Al à savoir ; 1%,3%,5% , de cette figure on observe que la croissance des grains est clairement détectée et les surfaces sont homogènes, les couches dopées à 1 et 3% comporte des pores qui peuvent être due à une pénétration de d'impureté venant de l'environnement du labo.

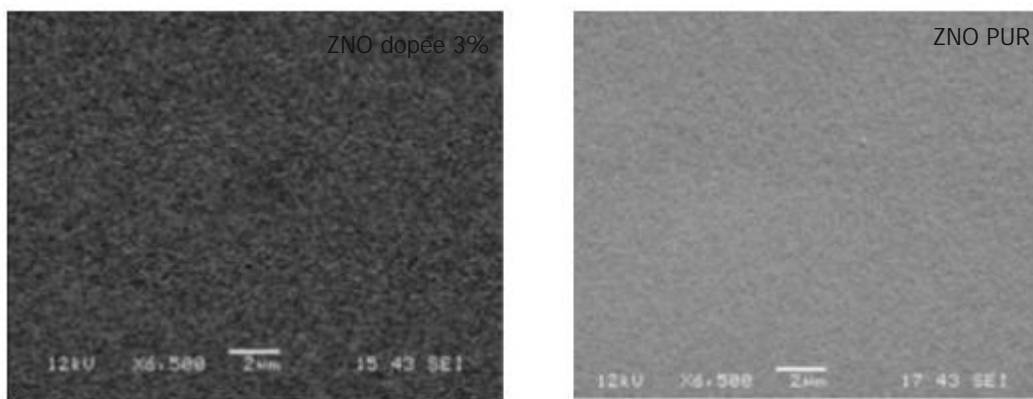


**Figure III-1:** images des couches minces de Zno pur et dopes par 1%AL,3%AL,5%AL respectivement

Les images obtenues par microscope optique révèlent que les couches élaborées sont homogènes et sont composées par des grain en blanc et joins de grain en noir. Est bien répartis sur toute la surface des échantillons, on que à l'œil nu ces surface rugueuses.

### III.2.2 Caractérisation des couches élaborées par microscopie électronique à balayage (MEB) :

Pour cette partie on a voulu faire une observation plus approfondie des revêtements mais uniquement pour les revêtements non dopé et dopé à 3%, dans cette étape notre but de faire une comparaison morphologique de ces deux cas de revêtements.

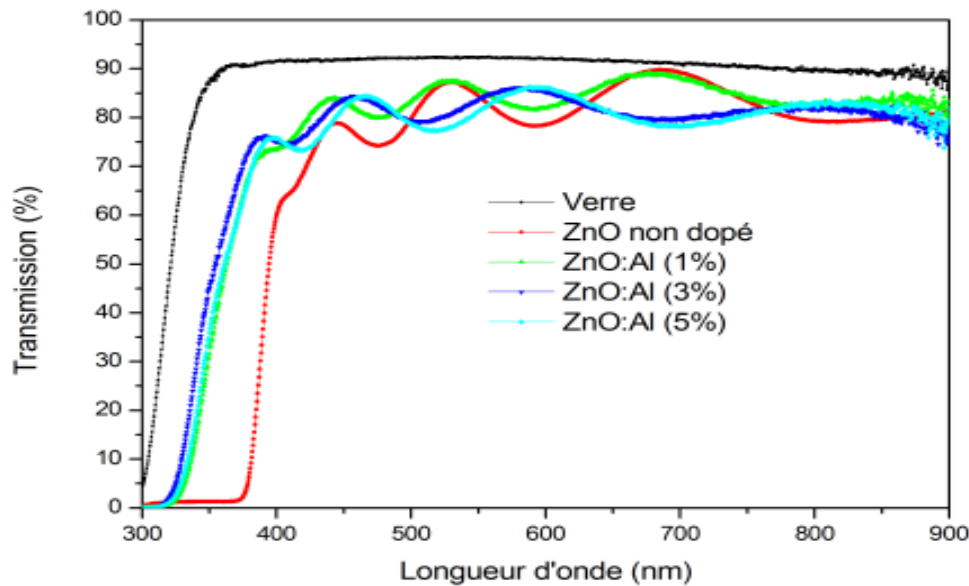


**Figure III-2:** image MEB pour des couches minces de zno non dopes et dopes avec AL a 3% respectivement

La figure III.1 montre les images MEB pour des couches minces de ZnO non dopées et dopées avec l'aluminium AL a 3%. Ces images MEB montrent plus claire que le film mince de ZnO non dopé présente une surface granulaire orientée d'une façon aléatoire, ils ont une forme aiguillée et séparée par des joins de grain. Tandis que les surfaces des films de ZnO dopé AL ont une surface plus lisse et plus uniforme, cela indique qu'une réaction s'est déroulée et a donnée lieu avec la présence de l'aluminium à cette morphologie, une telle morphologie fine et lisse peut service à plusieurs application pratique et a des améliorations dans les propriétés d'utilisation, cet affinement de grain semblent être progressivement augmentée avec la concentration de l'aluminium la peut-être expliqué par l'incorporation des ions de l'aluminium AL dans les couches minces de ZnO synthétisés par sol-gel, elles modifie la morphologie de surface des couches minces , sous forme d'impuretés inclus dans le cristal de ZnO On peut constater que la microstructure est très bien influencée par l'introduction d'Al

### III.3 Analyse optique :

Le but d'utilisation cette technique de caractérisation est de confirmer réellement la différence de propriétés structurale lorsque les couches sont dopées avec de l'aluminium, on suppose qu'une différence de spectre entre les couches indique que la disposition des atomes dans la structure est changée et la structure est modifier. Également cela nous permet de confirmer que la technique d'élaboration et de synthèse sont bien déroulée et bien réussie.



**Figure III-3:** spectre de transmission optique des couches minces non dopées et dopées

La Figure III -3 représente les spectres de transmission optique des couches minces de ZnO non dopées et de ZnO:Al déposées sur les substrats de verre avec différentes concentration atomique, ainsi que la transmission du substrat de verre.

Les mesures ont été effectuées à température ambiante dans la gamme de longueurs d'onde de 300- 900 nm,. La transmission optique moyenne du substrat de verre est d'environ 90% dans la gamme de longueur d'onde  $\lambda > 380$  nm. Nous remarquons que tous les échantillons de ZnO:Al/verre présentent une transmission  $\sim 10\%$ , moins que celui du substrat de verre dans le domaine visible. Ceci indique que les couches minces de ZnO et de ZnO:Al ont une transmission moyenne supérieure à 85%

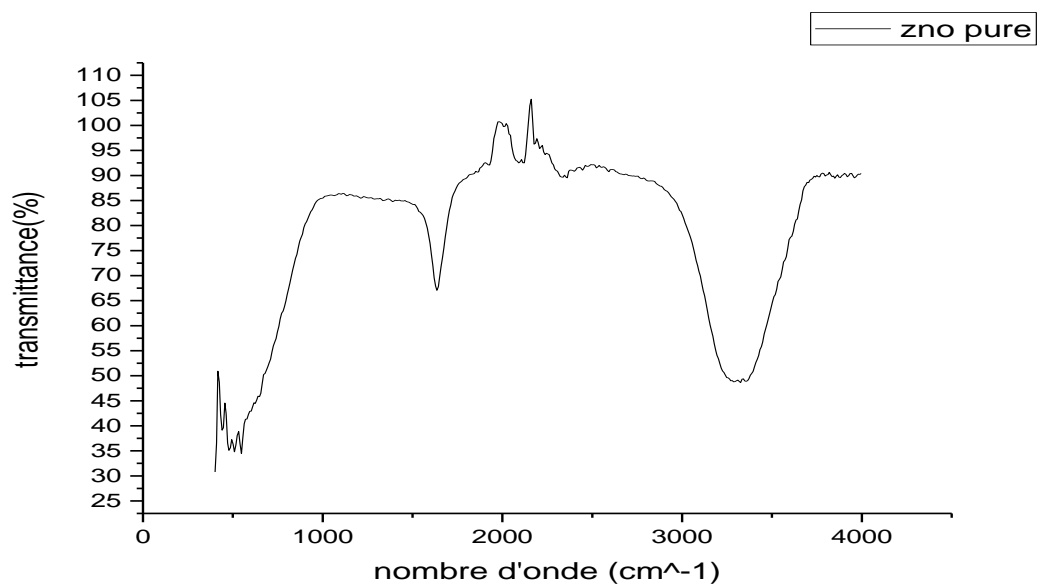
. Ces résultats montrent bien que les couches minces de ZnO:Al sont transparentes dans le domaine visible. On aperçoit aussi sur la Figure, que la transmission des couches minces ZnO:Al dans le domaine visible est peu influencé par la variation de la concentration

du dopant Al de 1% à 5%. Tandis que dans la gamme d'ultraviolet (UV), tous les échantillons montrent une chute pour les longueurs d'onde inférieures à 380 nm, qui correspond à l'absorption dans le ZnO, dû à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction. Elle est décalé vers le côté des longueurs d'onde les plus courtes pour les échantillons ZnO dopé Al. Ce déplacement du bord d'absorption dans la région UV peut être expliqué par l'effet Burstein-Moss [29], qui est liée à la concentration de porteurs de charge.

### III.4 Spectroscopie Infrarouge :

La caractérisation en spectroscopie Infra rouge est faite dans le but de déterminer les différentes liaisons intervenant dans le processus d'élaboration des couche mince de ZnO.

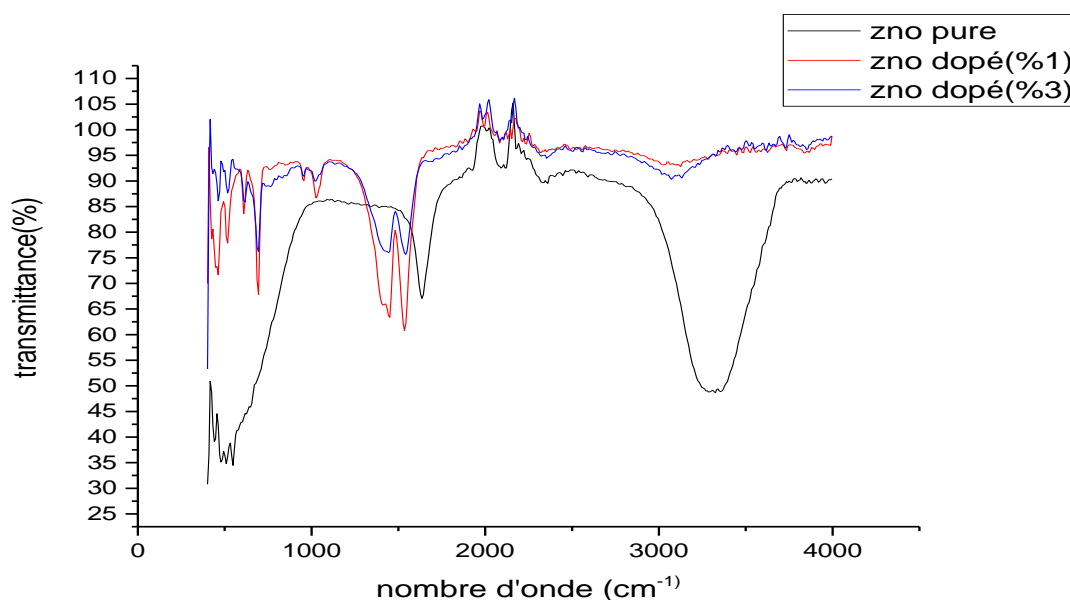
La figure (III-4 ) montre les spectres infra rouge enregistrés pour les poudres de ZnO élaborées par la méthode sol gel à l'état pure.



**Figure III-4: SPECTRE INFRA ROUGE ZNO PURE**

On a enregistré sur tous les spectres la présence d'un pic, plus prononcé, localisé au nombre d'onde 424.04cm-1, ce pic est attribué à la liaison de Zn-O. On a enregistré également des modes de vibrations aux nombres d'onde égaux à 1384.97cm-1 et 2366.06cm-1 attribués à la liaison double asymétrique et symétrique C=O relative aux modes de vibration stretching. La troisième liaison est localisé au nombre d'onde égal à 3446.92 cm-1 attribué à la

molécule d'eau O-H du mode de vibration stretching. Nous avons enregistré sur tous les spectres la présence d'un pic, plus net, situé à une onde de  $424,04\text{cm}^{-1}$ , ce pic est dû à la liaison Zn-O. On a relevé également des modes de vibrations avec un nombre d'ondes égal à  $1384,97\text{cm}^{-1}$  et  $2366,06\text{cm}^{-1}$  en raison de la double liaison asymétrique et symétrique C = O par rapport aux modes de vibration stretching. La troisième liaison se situe à un nombre d'onde égal à  $3446,92\text{cm}^{-1}$  attribué à la molécule d'eau O-H du mode de vibration stretching. Ces deux dernières bandes sont le résultat des conditions expérimentales dans lesquelles a eu lieu la préparation des poudres qui se fait à l'air ambiant (présence du dioxyde de carbone et d'oxygène)



**Figure III-5:** LA SUPERPOSITION DES SPECTRES INFRAROUGE ZNO PURE ET DOPE

La figure III-5 présente la superposition des spectres infrarouges observés en transmittance du film de ZNO pure et Zno dopé par l'aluminium, les résultats montrent que l'intensité des bandes caractéristique d'oxydes de zinc diminue d'une façon remarquable après le dopage avec l'aluminium, avec un décalage des bandes. Tandis que le décalage observé pour les pics indique que des changements dans la structure se sont produits et cela influera systématiquement les différentes propriétés électriques du matériau.

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

Dans ce chapitre nous avons exposé les résultats obtenus de l'ensemble des caractérisations faites sur nos échantillons tels que le microscope optique qu'on a pu déterminer les propriétés morphologiques qui ont montrée une amélioration en terme de finesse de grain lorsque l'aluminium est ajouté au ZnO.

L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible représente que toutes les couches ont une grande transparence avec la présence des franges d'interférence dans le domaine du visible et la valeur de la transmission moyenne autour de 85% la caractérisation spectroscopique par IR a permis de révéler toutes les liaisons existant dans les couche mince de ZnO pur on notera en particulier les liaisons Zn-O on a observé également les liaisons hydroxyde et oxydes carbone.

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

---

Dans ce travail nous avons élaboré et caractérisé des couches minces de ZnO pur et dopé par Al par la voie Sol-gel - Sip-coating, sur des substrats de verre. L'acétate de zinc dihydraté, l'éthanol et L'acide acétique nitrates d'Aluminium (comme source de dopage) ont été utilisés. Afin d'étudier l'effet du dopage sur les différentes propriétés structurales.

Les images optiques des couches minces de ZnO pur et dopées par 1% Al ; 3% Al et 5% Al, sont observées par (MO). La croissance des grains est clairement détectées et les surfaces sont lisses et homogènes et comportent des pores.

L'image MEB de film mince de ZnO dopé Al a révélé que la surface est lisse, dense et uniforme avec des petits grains de ZnO. la rugosité, diminue avec le dopage en Aluminium. La transmittance moyenne de tous les films est supérieur à 85% dans le domaine spectral visible 200 nm-800 nm Les résultats ont confirmé que nos films présentent des propriétés de semi-conducteur transparent à la lumière visible; L'énergie de la bande interdite augmente avec la concentration d'aluminium. Comparé avec le film de ZnO pure.

La caractérisation spectroscopie par infrarouge a permis de révéler toutes les liaisons chimique existant dans les couches minces de zno on notera en particulier les liaisons de zno on a observe également les liaisons hydroxyde et oxyde de carbone.

Le dopage des couches minces de ZnO avec l'aluminium a montré une certaine diminution de la taille des grains avec la concentration du dopant,

Enfin, nous pouvons dire que nous avons élaborée avec succès des couches minces de ZnO. Elles sont susceptibles d'être utilisées dans de nombreux domaines selon le type et le taux de dopage utilisés.

## References bibliographies

- [1] T. Karasawa, Y. Miyata, Thin Solid Films 223 (1993) 135-139.
- [2] Yi Hu, S.-H. Hou, Mate. Chem. Phys 86 (2004) 21-25.
- [3] Pietro Siciliano, Sensors and Actuators B 70 (2000) 153-164.
- [4] Jianrong Zhang and Lian Gao, J. Solid. St. Chem 177 (2004) 1425-1430.
- [5] R. Tala- ighil, M.S. Belkaid, A. Maallemi, K. Melhani, A. Iratni, M. Boumaour, J. Solar Eng. Mater & Solar cell (2005) 1-11.
- [6] A. Tibercio- Silver, J.C. Joubert et M. Labeau. J. Phys. III France 2 (1992) 1287-1303.
- [7] Briand Danick, Mémoire pour l'obtention du diplôme de maîtrise des sciences appliquées, Université de Montréal (1997).
- [8] Keh-moh Lin, Paijay Tsai, Thin Solid Films 515 (2007) 8601–8604
- [9] Ait Ahcene, Thèse de magister, Université de Constantine
- [10] A. Arrar , mémoire master, synthèse et caractérisation des films de ZnO pur et dopé par le processus de sol-gel coating-Université ST Mohamed Boudiaf Oran, 2011/2012
- [11]Tab. Abdelkader , Mémoire De Magister, Synthèse Et Caractérisation Des Films Minces A Base D'oxyde De Zinc Par Dip Coating L'influence De La Molarité Et Du Dopage Sur Les Propriétés, Université Mohamed Boudiaf D'oran,
- [12] A. Mahroug, thèse de doctorat, université de Constantine, Constantine, Algérie (2015).
- [13] A. Gueroui et B. Maameri, Mémoire master, Etude des couches minces  $Zn(1-x)Mg_xO$  déposées par sol-gel , UNIVERSITE LARBI BEN MHIDI OEB ,2015
- [14] B. Asma, Thèse de doctorat,UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD – TLEMCEM, (2015)
- [15] C.PAGES, Thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier(2007
- [16] A. dahmoun et S Gharbi, mémoire master, Elaboration et caractérisation des nanostructures d'oxyde de zinc par le procédé chimique(CBD),Université Mouloud Mammri ,Tizi Ouzou,2013. [30]S. Gueroui et B. Maameri, Mémoire m

[17] Y. Bakha , Thèse doctorat, Propriétés optoélectroniques de l'oxyde de zinc préparé chimiquement phénomènes d'absorption et application à la détection des gaz ,Université ST Mohamed Boudiaf Oran, 2013.

[18] Introduction aux couche mince et réseaux (Stéphane Andrieu).Ecole Franco-Roumaine : Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides – Brasov(2003).

[19] J.L. Vossen et W.Kern, Thin film processes Ed.Academicpress1978; traite de la pulvérisation en général avec une liste de références très complète jusqu'à 1977.

[20] D. Bouchier, thèse de doctorat Orsay (1985)

[21] Chen Bao-qing La technologie de pulvérisation cathodique (en chinois) (Editions Scientifiques du Ministère de l'Industrie de Chine (1990)

[22] J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-gel science, The physics and chemistry of sol-gel processing, AcademicPress, 908(1990). aster, Etude des couches minces Zn(1- x)Mg<sub>x</sub>O déposées par sol-gel , UNIVERSITE LARBI BEN MHIDI OEB ,2015 Constantine

[23] D. Meyerhofer, J. Appl. Phys. 49 (1978) 3993-97.

[24] E. Burstein, Anomalous optical absorption limit in InSb, *Phys. Rev.* 93 (1954) 632–633.

[25] E. Burstein, *Phys. Rev.* 93 (1954) 632. [165] T. S Moss, *Proc. Phys. Soc. London* B67 (1954) 775.

[26] C. Charpentier, P. Prod'homme, P. Roca i Cabarrocas, *Thin Solid Films* 531 (2013) 424.

[27] Z.Q. Xu, H. Deng, Y. Li, Q.H. Guo, Y.R. Li, *Materials Research Bulletin* 41 (2006)354.

[28] F. K. Shan, Y. S. Yu.. *J Eur Ceram Soc* 24 (2004) 1869. [169] Y .Liu, H .Zhang, X An, C Gao, Z .Zhang, J .Zhou, M. Zhou, E .Xie. *J. Alloys Compd* 506 (2010) 772

[29] E. Burstein, Anomalous optical absorption limit in InSb, *Phys. Rev.* 93 (1954) 632–633