



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Science de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière
Filière de Physique
Spécialité Physique des Matériaux

Réf. :Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :

Hassiba Hassine

Salha Guettaf Tamam

Le : jeudi 27 juin 2019

Effet du nombre de dépositions sur les propriétés des couches mince de ZnO élaborées avec la méthode sol-gel

Jury :

Titre	Marmi Saida	M.C.B	Université Med Khider-Biskra	Président
Titre	Arab louiza	M.C.A	Université Med Khider-Biskra	Rapporteur
Titre	Lehraki Nadia	M.A.A	Université Med Khider-Biskra	Examineur

Année universitaire : 2018-2019

Remerciements

Avant tout, Je remercie le bon Dieu de m'avoir donné la force, la patience et la volonté pour réaliser ce travail dans des meilleures circonstances et en bon état.

Nous adressons nos sincères remerciements et notre reconnaissance à notre éminente enseignante, Arab Louiza, pour avoir accepté de superviser ce travail et pour ses bonnes opinions, ses observations utiles et ses orientations. Puisse Dieu la bénir dans son travail et lui éclairer le chemin qui mène au bien et la faire dans la balance de ses bonnes actions.

Nous voudrions également remercier nos professeurs pour le panel de discussion Lehraçji Nadia, Marmi saida, Accepter la discussion de ce mémoire et nous donnent de bonnes notes et conseils, Dieu les récompense tous bien.

Nous n'oublions pas de remercier notre distingué professeur Attaf Abdallah pour son soutien tout au long de ses études. Nous remercions les responsables du laboratoire pédagogique de physique de l'Université de Biskra.

Nous adressons également nos remerciements et notre gratitude à tous ceux qui ont inculqué en nous le germe de la science et nous ont enseigné l'éthique de la déontologie surtout les professeurs du Département de "Science de la matière".

Dédicaces

Je dédie ce travail :

À mes chers parents pour leurs affections et amours

À mes frères et mes sœurs

À toute ma famille

À mes collègues

À mes amis

À notre département de sciences de la matière

À tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin

Et à tous ceux qui m'ont soutenu.

Hassiba

اهداء

الى روح جدي الطاهرة "قطاف تمام نور الدين"
اهدي عملي المتواضع الى روح جدي الغالي الذي وافته المنية منذ عام
الذي لم يتهاون يوم في توفير سبل الخير و السعادة لي

رحمة الله عليك جدي

كما اشكر من كان سندا لي طوال حياتي ابي الغالي الذي لم يبخل علي يوما بشئ

الى حبيبة قلبي..... امي الحنونة

الى رمز الحنان..... جدتي الغالية

الى القلوب الطاهرة البريئة رياحين حياتي اخوتي

الى كافة الاهل والاصدقاء

الى كل من مهد الطريق امامي للوصول الى هدفي

Salha Guettaf Temam

Sommaire

Remerciement.....	I
Dédicace.....	II
Sommaire.....	IV
Liste des figures.....	VII
Liste des tableaux.....	X
Glossaire.....	XI
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Recherche bibliographique

I.1.Généralités sur les couches minces	3
I.1.1.Bref historique	3
I.1.2.Enjeux technologiques des couches minces	3
I.1.3.Technique d'élaboration des couches minces	4
I.2.Les oxydes transparents conducteurs	5
I.2.1.Le choix du semi-conducteur étudié ZnO	6
I.3.l'oxyde de zinc ZnO	6
I.3.1.Introduction	6
I.3.2.Propriétés de l'oxyde de Zinc	7
I.3.2.1.Propriétés cristallographiques	7
I.3.2.2.Propriétés électriques	9
I.3.2.3.Propriétés optiques et luminescence	10
I.3.2.4.Structure électronique de bande.....	11
I.3.2.5.Propriétés mécaniques	12

I.3.2.6. Propriétés chimiques et catalytiques	13
I.3.2.7. Effet piézoélectrique	13
I.4. Les applications de ZnO	14
I.5. Différents types de défauts dans le ZnO	14
I.6. Avantages du ZnO	15

Chapitre II : Élaboration des couches minces de ZnO avec sol-gel et techniques de caractérisation

II.1. Méthode sol gel	16
II.1.1. Historique sur la méthode sol gel	16
II.1.2. Description de la méthode sol gel	16
II.1.3. Réactions chimiques dans le procédé sol-gel	18
II.1.4. Gélification et structure du gel	19
II.1.5. Vieillessement du gel	20
II.1.6. Séchage du gel	20
II.2. Les différentes techniques de dépôt des couches minces élaborées avec sol-gel	21
II.3. Les avantages et les inconvénients du sol-gel	23
II.4. Élaboration des couches minces de ZnO	23
II.4.1. Préparation de substrats	23
II.4.1.1. Nettoyage des substrats	23
II.4.2. Préparation des solutions	24
II.4.3. Le protocole adopté pour l'élaboration des couches minces de ZnO avec la méthode sol-gel	26
II.4.4. Traitement des couches	26
II.4.4.1. Séchage des couches minces	26
II.4.4.2. Recuit des échantillons	27
II.5. Techniques de caractérisations utilisées	27
II.5.1. Diffraction des rayons X (DRX)	27

II.5.1.1.Méthode de détermination des distances inters-réticulaires et des paramètres de maille	29
II.5.1.2.Méthode de détermination des contraintes et de la taille des grains et la déformation cristalline.....	29
II.5.2.La spectroscopie UV-Visible	31
II .5.2.1.Détermination du coefficient d'absorption.....	31
II.5.2.2.Détermination de la largeur de la bande interdite.....	32
II.5.3.La méthode de quatre pointes Mesure de résistivité	33

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1.Caractérisation structurales des couches minces de ZnO.....	35
III.1.1.Diffraction de rayons X (DRX)	35
III.1.1.1.Analyse des spectres des rayons X.....	35
III.1.1.2.Effet du nombre des couches sur les propriétés structurales de ZnO.....	36
III.1.1.3.Effet du nombre des couches sur l'intensité des pics.....	40
III.1.1.4.Détermination de la taille des grains et la déformation.....	41
III.1.1.4.1.La taille des grains.....	41
III.1.1.4.2.La déformation	42
III.1.1.5.Calcul des paramètres a et c de la maille élémentaire	46
III.1.1.6.Les contraintes	49
III.2.Caractérisation optique par spectroscopie UV-Visible	51
III.2.2.Spectres de transmittance	51
III.2.2.Spectres de l'absorbance.....	52
III.4.Caractérisation électriques par la technique de quatre points.....	58
Conclusion générale.....	61
Références.....	62
Résumé	

Liste des figures

Figure I.1:	Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.	4
Figure I.2:	Nombre de publications par année en relation avec les TCO SnO ₂ et ZnO (base de données ISI Knowledge).	6
Figure I.3:	ZnO massif sous sa forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse Hydrothermal (c).	7
Figure I.4:	Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) hexagonale wurtzite, (b) zinc blinde, (c). rocksalt cubique. Les grandes sphères grises représentent les atomes de zinc et les petites sphères noires représentent les atomes d'oxygène.	8
Figure I.5:	Structure de bande de ZnO en utilisant le pseudo potentiel de O ⁶⁺ La référence de zéro correspond au maximum de bande de valence.	12
Figure II.1:	Les deux voies du Procédé sol-gel.	18
Figure II.2:	Les différentes étapes de formation des gels.	19
Figure II.3:	Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating. ω est la vitesse de la rotation du substrat.	22
Figure II.4:	Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait).	22
Figure II.5:	des propriétés chimiques physiques des précurseurs utilisés.	24
Figure II.6:	Diagramme de préparation de la solution non dopée.	25
Figure II.7:	Diagramme résumant le dépôt des couches.	26
Figure II.8:	Photographie du diffractomètre Bruker D8 Advance.	29
Figure II.9:	Illustration de β à partir de la courbe de DRX.	30
Figure II.10 :	principe de la spectroscopie UV.	31
Figure II.11 :	Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour une couche mince de ZnO.	33

Figure II.12:	Schéma représentatif de la méthode des quatre pointes.	34
Figure III.1:	Diffractogramme X de ZnO [36-1451] du fichier ASTM.	36
Figure III.2:	Spectre DRX d'une couche mince de ZnO pour 5 dépositions.	37
Figure III.3:	Spectre DRX d'une couche mince de ZnO pour 10 dépositions.	37
Figure III.4:	Spectre DRX d'une couche mince de ZnO pour 15 dépositions.	38
Figure III.5:	Spectre DRX d'une couche mince de ZnO pour 20 dépositions.	38
Figure III.6:	Spectre DRX d'une couche mince de ZnO pour 25 dépositions.	39
Figure III.7:	Spectre DRX d'une couche mince de ZnO pour 30 dépositions.	39
Figure III.8:	Extrapolation du pic (100) montrant la largeur à mi-hauteur et la position du pic.	42
Figure III.9:	Variation de la taille des grains en fonction du nombre de dépositions de ZnO.	44
Figure III.10:	Variation de la taille des grains et déformation en fonction du nombre de dépositions de ZnO.	45
Figure III.11:	Spectre de DRX pour l'échantillon 30 dépositions : pics (100).	46
Figure III.12:	Spectre de diffraction des rayons X : pics (002).	47
Figure III.13:	Effet du nombre de dépositions sur les paramètres de maille "a", "c".	49
Figure III.14:	la variation des contraintes en fonction du nombre de dépositions.	50
Figure III.15:	Spectre de transmittance des couches mince de ZnO.	51
Figure III.16:	Spectre d'absorption des couches minces de ZnO à 5 dépositions.	53
Figure III.17:	Courbe de la deuxième dérivée de l'absorption de ZnO à 5 dépositions.	53
Figure III.18:	Spectre d'absorption des couches minces de ZnO à 10 dépositions.	53
Figure III.19:	Courbe de la deuxième dérivée de l'absorption de ZnO à 10 dépositions.	53

Figure III.20:	Spectre d'absorption des couches minces de ZnO à 15 dépositions.	54
Figure III.21:	Courbe de la deuxième dérivée de l'absorption de ZnO à 15 dépositions.	54
Figure III.22:	Spectre d'absorption des couches minces de ZnO à 20 dépositions.	54
Figure III.23:	Courbe de la deuxième dérivée de l'absorption de ZnO à 20 dépositions.	54
Figure III.24:	Spectre d'absorption des couches minces de ZnO à 25 dépositions.	55
Figure III.25:	Courbe de la deuxième dérivée de l'absorption de ZnO à 25 dépositions.	55
Figure III.26:	Spectre d'absorption des couches minces de ZnO à 30 dépositions.	55
Figure III.27:	Courbe de la deuxième dérivée de l'absorption de ZnO à 30 dépositions.	55
Figure III.28:	variation du gap en fonction de nombre de couches.	56
Figure III.29:	Variation du gap optique en fonction de taille des grains.	57
Figure III.30:	Variation I(V) pour déterminer la résistance 'R' du couches minces de ZnO.	59
Figure III.31:	la variation de la résistance en fonction du nombre des couches.	60

Liste des tableaux

TableauI.1:	Récapitulatif des caractéristiques structurales du ZnO.	9
TableauI.2:	Quelques propriétés électriques de ZnO.	10
TableauI.3:	Quelques propriétés optiques de ZnO.	11
TableauIII.1:	Récapitulatif des résultats expérimentaux des paramètres structuraux	43
TableauIII.2:	Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour les paramètres de la maille élémentaire	48
TableauIII.3:	la variation des contraintes en fonction du nombre des couches.	50
TableauIII.4:	Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux de la résistance	59

Glossaire

Un colloïde: est la suspension d'un ou plusieurs substances, dispersées régulièrement dans une autre substance, formant un système à deux phases séparées.

Les polymères: d'un point de vue chimique, un polymère est une macromolécule ; molécule constituée de la répétition de nombreuses sous-unités.

La granulométrie: est l'étude de la distribution statistique des tailles des grains composants un matériau.

Aérogel : est un matériau semblable à un gel où le composant liquide est remplacé par du gaz. C'est un solide à très faible densité avec plusieurs propriétés remarquables, notamment sa capacité à isoler thermiquement.

Un xérogel: est un matériau à réseau macromoléculaire d'oxyde, vitreux, préparé par le procédé sol-gel et en général plus dense et moins macroporeux qu'un aérogel.

Alcoxy: En chimie, un groupe alcoxy (souvent désigné par groupe alcoyle) est une espèce chimique de type mon radicalaire constituée d'un groupe alkyle lié à un atome d'oxygène : R-O, H-O-R ou encore $\mathbf{R_1-O-C_nH_{2n}-O-R_1}$.

Introduction Générale

Introduction Générale

Les études sur les applications des semi-conducteurs manifestent une tendance générale à la miniaturisation. Les couches minces présentent, en ce sens, un intérêt particulier dans la résolution des problèmes de l'heure dans la mesure où elles permettent d'allier une économie de matière et d'encombrement à une grande souplesse d'emploi.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (OTC). La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ses composants font de lui un candidat idéal comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin.

Ce travail de mémoire étudie en détails les couches minces d'oxyde de zinc élaborées via par la méthode sol-gel et déposées avec la technique dip-coating.

L'objectif de cette mémoire est de développer les outils nécessaires pour réaliser des couches minces de ZnO à partir de cette technique.

Nous avons étudié l'effet du nombre des dépositions sur les propriétés des films d'oxyde de zinc, avec l'utilisation de l'acétate de zinc comme source. Nous avons réalisé une série d'échantillons que nous avons caractérisés sur le niveau structural, optique et électrique.

Ce mémoire est divisé à trois chapitres intégraux :

- ❖ Le premier chapitre présente des généralités sur les couches minces, quelques différentes procédures de dépôt des couches minces de ZnO et une définition des TCO, qui parmi eux l'oxyde de zinc. Puis une revue des propriétés générales de l'oxyde de zinc (cristallographiques, optiques...) et de ses applications en optoélectroniques.
- ❖ Le deuxième chapitre présente la technique de dépôt par Sol-gel : le principe et les différentes étapes de cette technique, puis nous intéressons au banc expérimental de dépôt réalisé qui a permis l'élaboration des films de ZnO en faisant varier le nombre de la déposition. se concentre sur l'effet du nombre de la déposition. Enfin une description du procédé de déposition des couches avant d'exposer les paramètres expérimentaux qui influencent les caractéristiques des films élaborés. On parle aussi dans ce chapitre sur les

techniques de caractérisation utilisées : la diffraction de rayons X, la spectroscopie UV-Visible et la méthode de quatre pointes.

- ❖ Dans le troisième chapitre, on présente en détail les différents résultats obtenus, en essayant d'extraire les différents paramètres physiques et interpréter ces résultats en se basant sur la bibliographie et en les comparant avec des travaux précédents.

Enfin, on se termine ce mémoire par une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats importants obtenus et qui entrent dans l'optimisation de la qualité des films de ZnO.

Chapitre I:
Recherche Bibliographique

Dans ce chapitre on commencera dans un premier temps par quelques données générales sur les couches minces. On exposera d'une façon successive les propriétés générales et les applications de l'oxyde transparent conducteur (TCO), enfin on termine par quelques données sur l'oxyde de zinc ZnO.

I.1.Généralités sur les couches minces :

Une couche mince d'un matériau donné, est par définition un empilement d'atomes déposés sur une surface appelée substrat et dont l'une des dimensions à savoir l'épaisseur est fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres [1].

I.1.1.Bref historique :

Les couches minces sont utilisées depuis bien longtemps dans des domaines aussi variés que l'optique, la mécanique, l'électronique...etc. Celles-ci servaient de couches réfléchives dans la fabrication des miroirs, de couches antireflets, dans la verrerie, comme couches abrasives ou protectrices ou encore comme couches conductrices dans les dispositifs électriques.

Au milieu du 20^{ème} siècle, le développement de l'électronique dévoila de nouveaux horizons et apporta à la technologie des couches minces un intérêt majeur. Delà sont apparus les circuits intégrés qui utilisent des matériaux en couches minces au lieu des matériaux habituels à l'état massif ce qui constitua un pas vertigineux vers la minimisation des dispositifs [2].

I.1.2.Enjeux technologiques des couches minces :

A l'aire des nanotechnologies, tous les dispositifs existants sont intégrés dans des espaces de plus en plus petits imposant ainsi une utilisation de matériaux de faibles dimensions, c'est la minimisation qu'impose un nanomatériau.

Un nanomatériau, est défini comme étant un matériau ayant une ou plusieurs dimensions de tailles nanométriques. On peut donc les classer en trois catégories à savoir :

- les nanomatériaux à zéro dimension ayant trois dimensions de taille nanométrique (point quantique).
- Les nanomatériaux à une dimension ayant deux dimensions de taille nanométrique (fil quantique).
- Les nanomatériaux à deux dimensions ayant une dimension de taille nanométrique (couche mince).

La très faible taille des nanomatériaux leurs confère des propriétés très intéressantes. Ces propriétés, engendrées par la faible taille, donnent naissance à des phénomènes

I.2. Les oxydes transparents conducteurs :

Les oxydes transparents conducteurs (Transparent Conductive Oxides) TCO sont des semi-conducteurs dégénérés à large gap ($\geq 3\text{eV}$). Ils présentent la double propriété d'être de bons conducteurs électriques et transparents dans le domaine du visible.

En raison de l'intérêt des oxydes transparents conducteurs, beaucoup de travaux de recherche sont consacrés à l'étude et la synthèse de ces matériaux voir figure (I.2). Le premier TCO étudié et synthétisé est l'oxyde de cadmium en 1907 par K. Badeaker; ce dernier a remarqué qu'après exposition à l'air d'un film d'oxyde de cadmium, celui-ci devient transparent tout en maintenant son aspect conducteur [7]. Le premier oxyde transparent conducteur qui a été breveté pour sa découverte à l'état non dopé et à l'état dopé est l'oxyde d'étain SnO_2 , ceci, respectivement en 1931 et 1942 [8,9]. En 1951, il y a eu la synthèse de l'oxyde d'indium dopé étain par la technique de pulvérisation "sputtering" par J.M. Mochel [8].

L'oxyde de zinc ZnO a été découvert en 1971 par M. Matsuoka [10]. Durant les années 2000, les recherches sur les TCO se sont concentrées sur l'étude et la synthèse des oxydes transparents conducteurs binaires et ternaires tels que : l'oxyde de zinc étain (Zn-Sn-O) nommé ZTO [11,12], l'oxyde de cadmium indium Cd-In-O et l'oxyde d'indium étain gallium (Ga-In-Sn-O) [12,13].

En générale les TCO se présentent comme des semi-conducteurs dégénérés de type n. Ces dernières années, quelques TCO dopés p sont étudiés [13,14] durant les premières années où ces matériaux furent découverts leurs utilisations étaient limitées, essentiellement, dans les dégivreurs de pare-brise et dans l'industrie aéronautique. Depuis l'année 1975, les domaines d'utilisation des TCO se sont diversifiés, ils sont employés dans les cellules solaires [15,16], les capteurs de gaz [17,18], l'isolation des fenêtres et l'isolation thermique, les cellules électrochimiques et le revêtement des satellites en orbite.

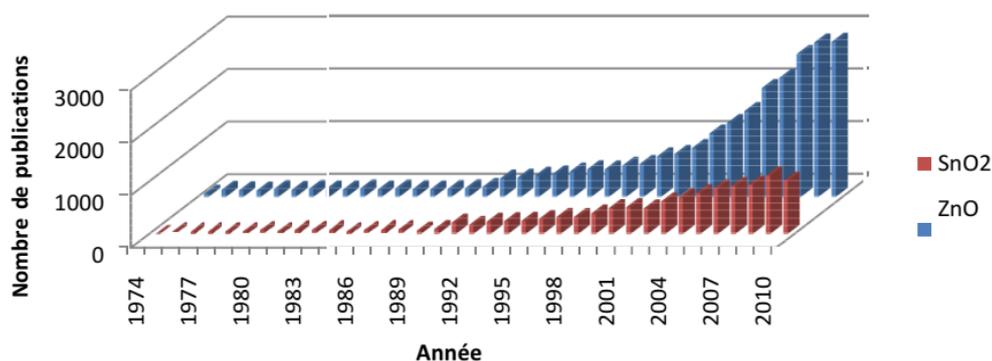


Figure I.2: Nombre de publications par année en relation avec les TCO SnO₂ et ZnO (base de données ISI Knowledge).

I.2.1. Le choix du semi-conducteur étudié ZnO :

Le principal avantage de l'oxyde de zinc (ZnO) est le fait que ses composants sont non toxiques et sont très abondants sur terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production. L'oxyde de zinc est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO) [19].

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à grand gap direct (l'écart énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction est de 3.37 eV ou 368 nm) [20]. Il présente un grand intérêt pour le développement de nouvelles applications en photonique, par exemple, c'est un bon candidat pour des contacts électriques transparents dans le domaine visible (électrodes de surface des panneaux solaires, ou disques optiques de très haute densité). Il est aussi utilisé pour la fabrication des lasers émettant dans le bleu ou le proche ultraviolet.

Le ZnO est un matériau très prometteur sur le plan des applications optoélectroniques. Ses propriétés de photoluminescence dépendent fortement de l'état de surface et de la stœchiométrie en oxygène des cristallites.

I.3. L'oxyde de zinc (ZnO) :

I.3.1. Introduction :

Le matériau ZnO existe, sous forme naturelle, sous le nom de « Zincite », mais peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive figure (I.3).

C'est un semi-conducteur II-VI à large bande interdite directe dont la couleur varie suivant les impuretés qu'il contient et en fonction de son écart à la stœchiométrie figure (I.3) [21].

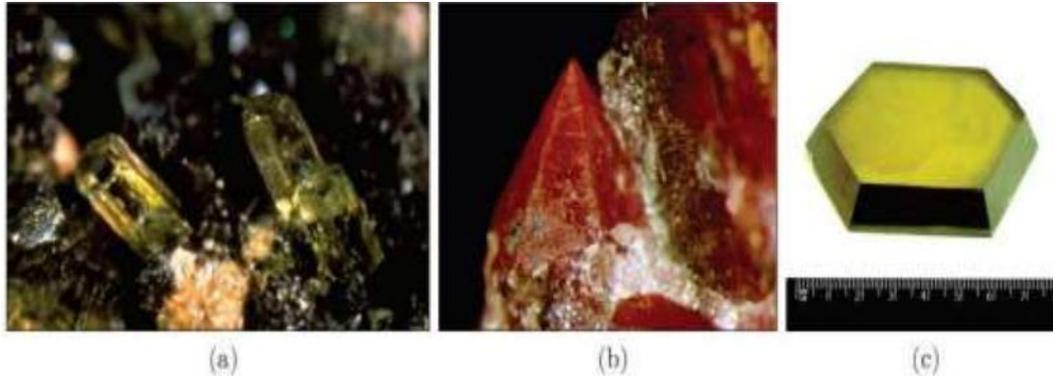


Figure I.3: ZnO massif sous sa forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse Hydrothermal (c).

I.3.2. Propriétés de l'oxyde de Zinc :

Il possède des propriétés électromécaniques très intéressantes, ce qui lui permet d'être utilisé, à grande échelle, comme conducteur transparent dans les dispositifs acoustiques et dans les lignes à retard micro-ondes. En raison de son faible coup, des recherches approfondies ont été élaborées sur le ZnO [22].

I.3.2.1. Propriétés cristallographiques :

Du point de vue cristallographique l'oxyde de zinc se cristallise, suivant les conditions d'élaboration, sous trois types de structures différentes ; Wurtzite hexagonale, Zinc blende et la structure NaCl. Dans les conditions ordinaires de température et de pression les films d'oxyde de zinc sont principalement connus sous le nom de structure Wurtzite figure (I.4.a) [23], cette structure est une structure thermodynamiquement stable à température ambiante. La structure Blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique figure (I.4.b), et la structure Rocksalt (NaCl) est obtenue lorsque une pression hydrostatique (10-15Gpa) est appliquée sur la structure Wurtzite [24] figure(I.4.c). Cette dernière est une phase métastable qui peut persister à pression atmosphérique.

L'oxyde de zinc en phase hexagonale compacte Wurtzite peut être décrit par l'enchevêtrement de deux réseaux de type hexagonal compact l'un de Zn^{2+} et l'autre de O^{2-} décalés d'un vecteur $u = 0,379 c$ [23,25], et où les ions de zinc occupent la moitié des

positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène [26]. En réalité, l'environnement de chaque ion ne possède pas une symétrie exactement tétraédrique. En effet, la distance entre les voisins les plus proches dans la direction c légèrement différent de celui des trois autres voisins. Les paramètres de maille sont,

$a=3,2498 \text{ \AA}$, $c = 5,2066 \text{ \AA}$ et $\beta = 120^\circ$ [27, 28,29].

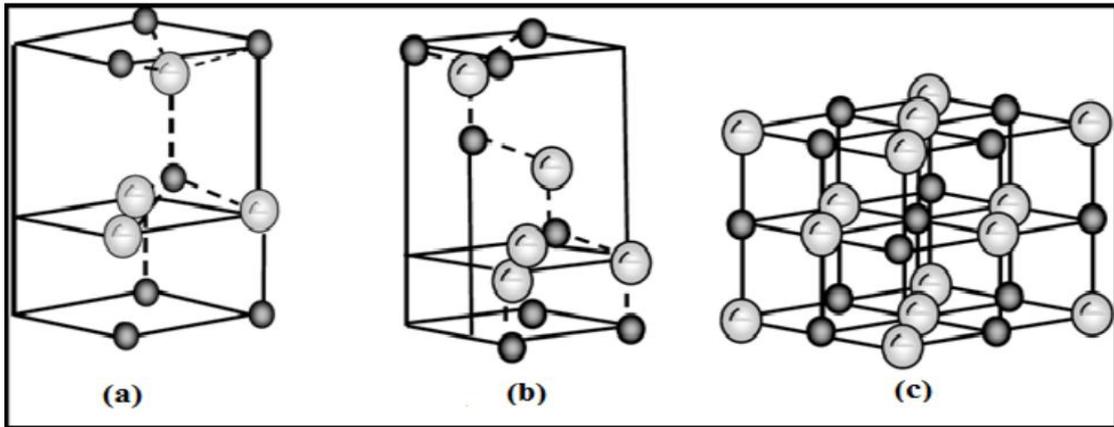


Figure I.4: Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) hexagonale wurtzite, (b) zinc blende, (c)Rocksalt cubique. Les grandes sphères grises représentent les atomes de zinc et les petites sphères noires représentent les atomes d'oxygène.

D'après la référence [30], la structure cristallographique de ZnO, peut être considérée comme une structure relativement vide. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène représentent seulement 40% de la structure volumétrique du cristal.

Cela contribue à expliquer une partie des propriétés particulières de l'oxyde de zinc, qui liées à certains phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide.

L'oxyde de zinc à une masse volumique de $5,72 \text{ g/cm}^3$, ce qui correspond à une densité moléculaire de $4,21 \cdot 10^{22}$ molécules par cm^3 . Ses principales caractéristiques structurales sont résumées dans le tableau(I.1) [31] :

Tableau I.1: Récapitulatif des caractéristiques structurales du ZnO.

Réseau	Hexagonal Würtzite
Paramètres de maille	a=3.2499 Å c/a=1.6019 c=5.2060 Å
Distance entre O ²⁻ et Zn ²⁺ , (les plus proches voisins)	Suivant l'axe c d=1.96Å Pour les trois autres d=1.98Å
Rayon ionique Pour coordination tétraédrique	Liaison covalente Zn neutre =1.31Å ; O neutre =0.66 Å Liaison ionique Zn ²⁺ = 0.60 Å ; O ²⁻ = 1.38 Å
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique	Zn ²⁺ =0.74 Å O ²⁻ =1.24 Å

I.3.2.2. Propriétés électriques :

Le ZnO est un semi-conducteur à gap direct [32,33]. La largeur de la bande interdite varie suivant le mode de préparation et le taux de dopage. Elle est située entre 3.3eV et 3.4eV. Les propriétés électriques des cristaux de ZnO non dopés dépendent fortement de la méthode et des conditions thermodynamiques de croissance de ces derniers [34]. Le tableau suivant résume quelques propriétés électriques de ZnO.

Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels [25, 34].

La réaction de formation du ZnO est la suivante :

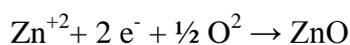


Tableau I.2: Quelques propriétés électriques de ZnO.

Nature de la bande interdite	Directe
Largeur de la bande interdite à 300°K	3.4 ± 0.02
Type de conductivité	n ou p
Masse effective des électrons	$0.28 m_0$
Masse effective des trous	$0.6 m_0$
Densité d'états dans BC	$3.71 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Densité d'états dans BV	$1.16 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Résistivité maximale	$10^6 \Omega \cdot \text{cm}$
Résistivité minimale	$10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$

I.3.2.3. Propriétés optiques et luminescence :

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [35]. 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 1.70 et 2.20 suivant les auteurs [36, 37].

L'amélioration de la stœchiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [38, 39]. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (*transparent conductive oxide*). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

Les traitements thermiques tels que les recuits thermiques ont un effet important sur les propriétés optiques de ZnO. Chen et al. ont montré que l'absorption optique de ZnO dans la région violette et UV augmente considérablement après un recuit sous air ou sous une atmosphère d'azote, et que l'intensité de l'émission verte dépend fortement des conditions d'élaboration et de la température de recuit. Cette intensité varie en fonction de la température de recuit selon une loi d'Arrhenius [40] :

$$I = I_0 \exp\left(\frac{-E_a}{KT_r}\right) \quad I.1$$

Avec:

I : intensité à la sortie ; I_0 : intensité à l'entrée ; K : constante de Boltzmann ; T_r : température de recuit ; E_a : énergie d'activation =1,035eV

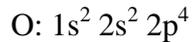
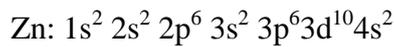
Tableau I.3: Quelques propriétés optiques de ZnO.

Constante diélectrique	$\epsilon_{//}=8.7$ $\epsilon_{\perp}=7.8$
Coefficient d'absorption	10^4 cm^{-1}
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	> 90%

La transparence optique du ZnO dans les régions visibles et proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son large gap ($E_g=3.37\text{eV}$) le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet.

I.3.2.4. Structure électronique de bande :

On rappelle que les structures électroniques de l'oxygène et de zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence, les états 4s de zinc constituent la zone de conduction. La figure(I.5) montre l'allure de la structure de bande de ZnO. Il existe six bandes résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s de Zn. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap directe, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ de la zone de Brillouin. La largeur de la bande interdite de l'ordre de 3.37eV [41].

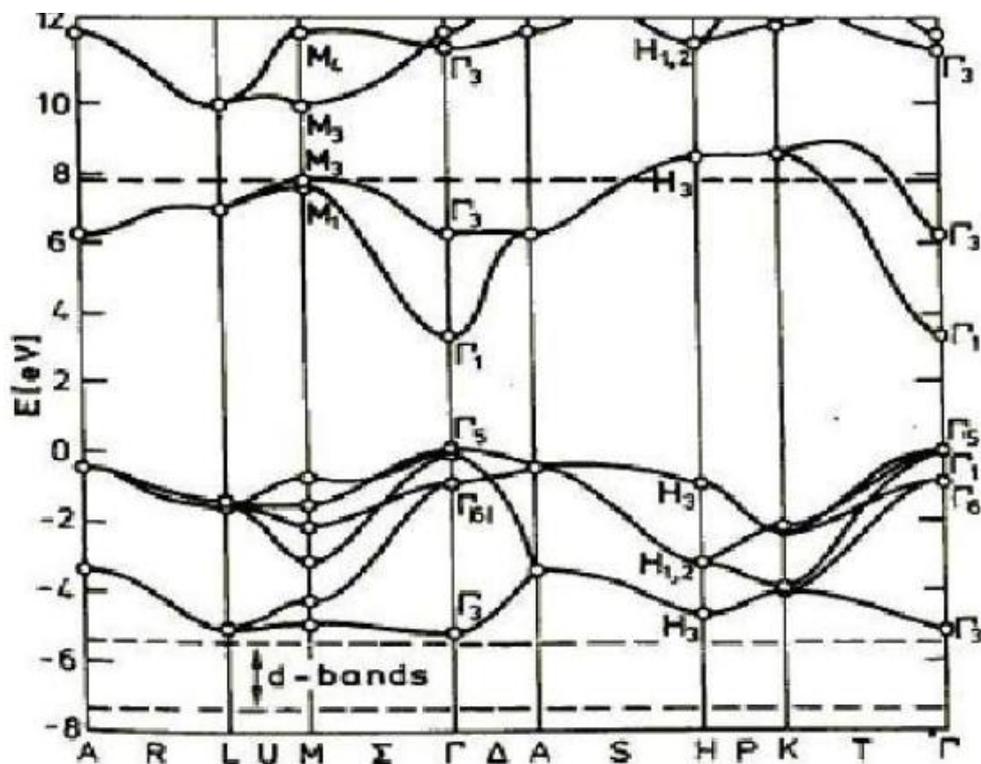


Figure I.5: Structure de bande de ZnO en utilisant le pseudo potentiel de O^{6+}

La référence de zéro correspond au maximum de bande de valence.

I.3.2.5. Propriétés mécaniques :

ZnO est un matériau relativement doux avec une dureté approximative de 4,5 sur l'échelle de Mohs. Ses constantes élastiques sont plus petites que celles des semi-conducteurs III-V pertinents, tel que GaN. La capacité calorifique, la conductivité thermique élevée, la faible dilatation thermique et la température de fusion élevée de ZnO sont bénéfiques pour la céramique.

Parmi les semi-conducteurs à liaisons tétraédriques, il a été indiqué que le ZnO a le plus haut tenseur piézoélectrique comparable à celui de GaN et AlN. Cette propriété en fait un important matériel pour de nombreuses applications piézoélectriques, qui requièrent un grand couplage électro- mécanique

I.3.2.6. Propriétés chimiques et catalytiques :

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...) [42].

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4). En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaquée nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [43,44].

I.3.2.7. Effet piézoélectrique :

Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.7) [45] cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car comme nous l'avons vu précédemment les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non-centro symétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition de moment dipolaire. Cette polarisation se propage dans tout le Cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au Cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, Ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. C'est pourquoi la piézoélectricité de ZnO a été intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'application telle que les résonateurs d'onde acoustique et les modulateurs acousto-optique.

I.4. Les applications de ZnO :

Les applications de ZnO massif:	Les applications des nanoparticules de ZnO:
<ul style="list-style-type: none"> -Fabrication des: - Peintures. -Diodes lasers UV. -Cellules photovoltaïques [46]. -Des traceurs biologiques. -L'alimentation du bétail. -L'industrie pharmaceutique. - L'industrie du caoutchouc et les plastiques. -Dispositifs à onde acoustique de surface. -Capteurs à gaz conducteurs [47]. -Diodes électroluminescentes [48]. - Cellules solaires basés sur le Si-H [48]. -Sondes de gaz [48]. -Fenêtres optiques que comme électrodes pour des piles solaires [48]. 	<ul style="list-style-type: none"> - Fabrication des: -Céramique. -Produits alimentaires (additif). -Fabrication du béton (additif). -Protection contre les rayons ultraviolets. -La protection de dispositifs électroniques [49]. -Crèmes solaires. -Caoutchouc et des cigarettes. -Réacteurs photo catalytiques [50]. - Couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection du dioxyde d'azote.

I.5. Différent types de défauts dans le ZnO :

Les défauts présents dans le ZnO dépendent de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau. On pourra énumérer les défauts suivants :

- défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers).
- défauts linéaires (dislocations et sous joint de grains).
- défauts plans (macles, joints de grains).

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (Phonon) ou électrique (électrons, trous, excitons,.....) [22].

I.6. Avantages du ZnO :

Les principaux avantages du ZnO sont :

- ✓ Effet piézoélectrique élevé ($e_{33}=1.2$ C/m². parmi le plus hauts de tous les semi-conducteurs).
- ✓ Conductivité thermique élevée de 0.54 Wcm⁻¹K⁻¹ (comparées à 0.5 celle du GaAs).
- ✓ Plus grande énergie de liaison d'excitons des semi-conducteurs 60 MeV (émission légère stimulée exciton que jusqu'à 550 K).
- ✓ Mobilité de dérive saturée à des champs plus élevés que ceux pour GaN (ce qui attrayant pour les dispositifs à haute fréquence).
- ✓ Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350 nm.
- ✓ Module de cisaillement très grand ~ 45.5 GPa (indique la stabilité du cristal), par exemple : 18.35 pour ZnSe, 32.60 pour la GaAs, 51.37 pour le silicium.

Chapitre II

Élaboration des couches minces de ZnO avec sol-gel et techniques de caractérisation

Les couches minces de ZnO ont été préparées par plusieurs méthodes comme : L'évaporation thermique, la pulvérisation de magnétron de la radiofréquence, la Pyrolyse de jet, ablation laser, le sol –gel, pulvérisation cathodique, spray Ultrasonique.....etc.

La première partie de ce chapitre présente des méthodes de déposition de couches minces de ZnO, en consacrant une grande partie pour la méthode sol-gel. Cette dernière est la méthode expérimentale adoptée dans cette étude. Pour cette raison, nous avons présenté les différentes étapes expérimentales effectuées pour élaborer un banc de dépôt de couches minces par sol-gel.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous montrons les différentes méthodes utilisés pour l'étude de caractérisation et pour mesurer les différentes propriétés des couches minces de ZnO.

II.1.Méthode sol gel :

II.1.1.Historique sur la méthode sol gel :

En 1939, un premier brevet est déposé par la société Schott Glaswerke sur le dépôt de films minces sur verre par trempage. L'industrie commence alors à développer ce type de matériau sous forme de couches minces, plus facile à mettre en forme et présentant un temps de séchage rapide contrairement aux gels massifs, appelés xérogels. En effet, cette mise en forme permet d'éviter les problèmes classiques de fissuration du gel lors du séchage.

Ainsi, des revêtements de silice par étalement de solutions colloïdales d'acide silicique sur une plaque de verre ont été élaborés par la compagnie allemande Scott & Genossen.

Dans les années 1950-1960, le procédé sol-gel permet de synthétiser de nombreux matériaux céramiques à base d'oxydes d'aluminium, de silice, de titane ou de zirconium dont la fabrication était impossible avec les méthodes traditionnelles d'élaboration de céramiques. Depuis une vingtaine d'années, il suscite un intérêt croissant car le contrôle des différentes étapes allant du précurseur au matériau permet d'élaborer des matériaux sur mesure, avec une grande variété de mise en forme. Ainsi, par le procédé sol-gel, il est possible d'obtenir aussi bien des couches minces denses, des fibres ou des monolithes [51].

II.1.2.Description de la méthode sol gel :

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir des précurseurs en solution. Ce procédé s'effectue à des températures nettement plus 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.

Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à température proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être leur tour traités thermiquement.

L'appellation **sol-gel** est une contraction des termes "solution-gélification". Avant que l'état de gel soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelé "**sol**". Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable. Le temps nécessaire au "sol" pour se transformer en "gel" est appelé temps de gel (ou point de gel). Il existe deux voies de synthèse sol-gel, qui sont [52]:

- **Voie inorganique ou colloïdale:** obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère, mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

- **Voie métalo-organique ou polymérique:** obtenue à partir des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement couteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M.

Les deux voies de synthèse sont représentées sur la figure (II.1) [53].

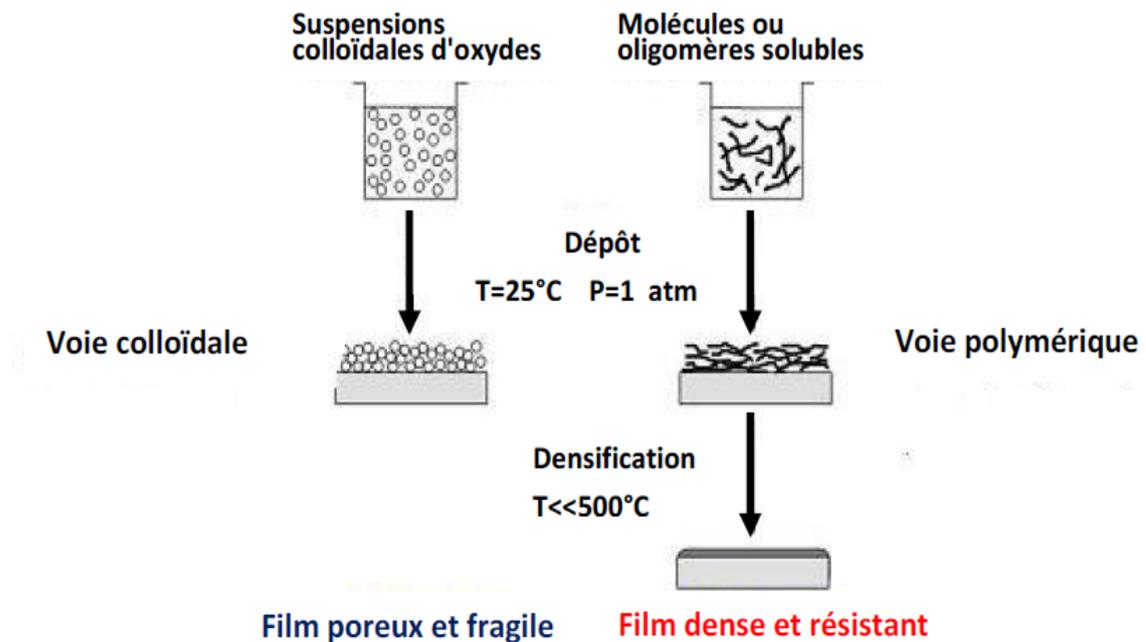


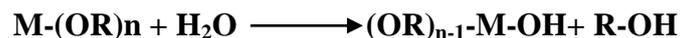
Figure II.1: Les deux voies du procédé sol gel.

II.1.3. Réactions chimiques dans le procédé sol-gel :

L'élaboration d'oxydes par procédé sol-gel se déroule via des réactions de polymérisations inorganiques en solution à partir de précurseurs moléculaires, généralement des alcoxydes métalliques : $M(OR)_n$ ou M est un métal de degré d'oxydation n et OR est un groupement correspondant à un alcool [52]. Les alcoxydes métalliques doivent être d'une grande pureté et présentent une solubilité élevée dans une grande variété de solvants. La polymérisation se déroule en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation. L'hydrolyse et la condensation d'alcoxydes métalliques sont équivalentes à une substitution nucléophile des ligands alcoxy par des espèces hydrolysées XOH [54].



➤ **L'hydrolyse: cas ou $X=H$**



Elle a pour but d'engendrer des fonctions réactives $M-OH$. Il s'agit de la conversion de fonctions alcoxy en fonctions hydroxy. La solution ainsi obtenue est appelée sol.

➤ **La condensation : (cas où X=M)**

Elle consiste en la conversion des fonctions hydroxy en espèce M-O-M. Cela correspond à la formation du réseau macromoléculaire minéral qui peut alors se faire via des réactions de polycondensation (formation des ponts oxo par réactions d'oxalation) avec élimination d'eau ou d'alcool:



II.1.4. Gélification et structure du gel :

Les réactions précédentes conduisent à la gélification et à la formation d'un gel constitué de chaînes M-OM (ou M-OH-M) et dont la viscosité augmente au cours du temps. Ce gel contient encore des solvants et précurseurs qui n'ont pas réagi. La phase solide est typiquement un sol polymérique condensé où les particules se sont enchevêtrées pour former un réseau tridimensionnel figure (II.2). Les réactions permettant l'obtention de ce matériau sont réalisées à des températures ambiantes. Les paramètres influençant les réactions sont la température, le pH, la nature du précurseur et du solvant et les concentrations des réactifs [52-55].

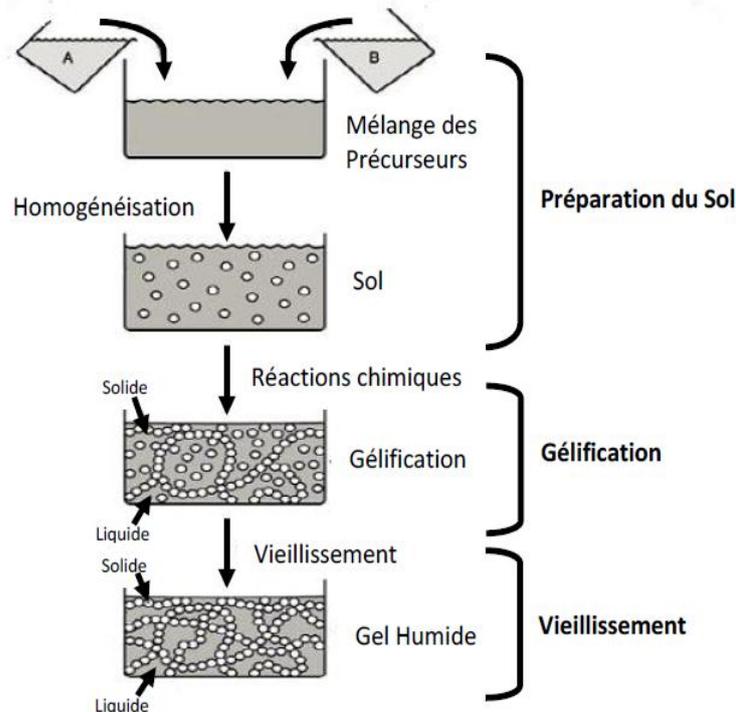


Figure II.2: Les différentes étapes de formation des gels.

II.1.5. Vieillessement du gel :

La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point du gel ; elle se poursuit. L'ensemble de ce processus d'évolution du gel au cours du temps est appelé vieillissement.

Le vieillissement du gel se traduit par des modifications physico-chimiques qui ont lieu après la gélification. Trois processus peuvent se produire [54]:

- la polymérisation (étape de renforcement du réseau grâce à de nouvelles liaisons),
- le mûrissement (processus de dissolution et de précipitation),
- la transformation de phase ou synérèse.

Lorsque le gel vieillit, le phénomène de réticulation conduit au rétrécissement du matériau avec expulsion du solvant : on parle alors de « synérèse ». Indépendamment de la synérèse, il est possible de sécher le gel, soit en conditions atmosphériques, soit en conditions supercritiques. Dans les deux cas, on obtient un réseau plus moins dense sans solvant [52].

II.1.6. Séchage du gel :

Une fois gélifié, le matériau subit au séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage entraîne un rétrécissement du volume. Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux. Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

- **Xérogel:** séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%. L'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau.

Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. Le séchage du gel constitue une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel. La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau [54].

- **Aérogel:** séchage en conditions critiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume. L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune

densification. On obtient ainsi un matériau très poreux avec des propriétés d'isolation exceptionnelles. Le passage d'un sol au gel, dont la viscosité peut être contrôlée, permet également la réalisation de fibres et de films divers supports par trempage ou vaporisation [54].

A partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux dense ou massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films ou couches minces [52].

II.2. Les différentes techniques de dépôt des couches minces élaborées avec sol-gel :

Divers techniques peuvent être utilisées pour le dépôt de couches minces sur un substrat donné: le "spin-coating", et "le dip-coating". Ayant chacune ses propres caractéristiques, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. Les deux méthodes présentées ci-dessous sont les plus souvent utilisées.

• Centrifugation ou spin-coating:

La technique « spin-coating » [56] consiste à réaliser, par centrifugation, une couche mince à partir d'une solution déposée en excès sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modères. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm^2 . Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, schématisées sur la figure (II.3):

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 [56].

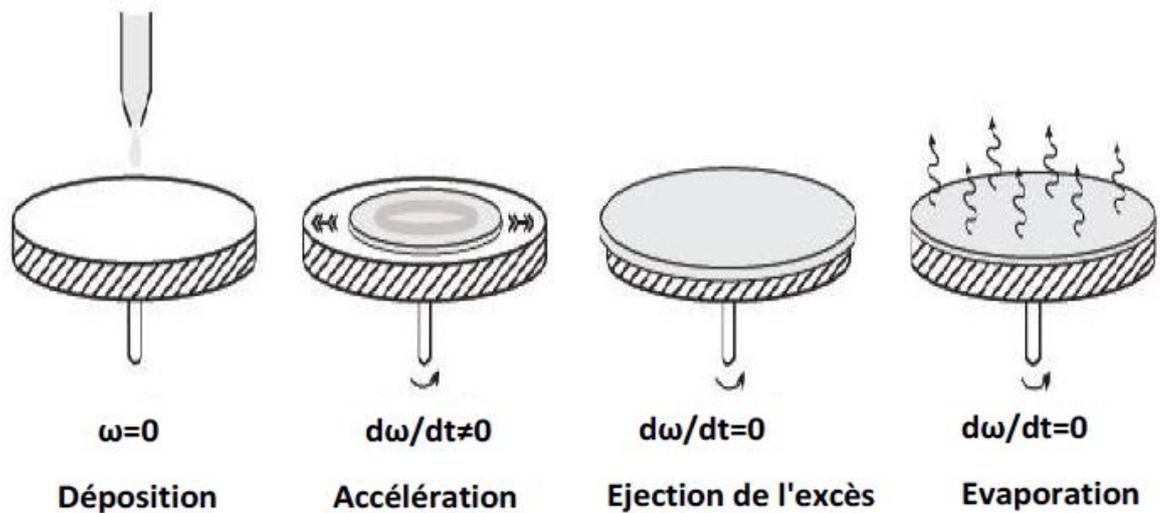


Figure II.3: Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating. ω est la vitesse de la rotation du substrat.

• **trempe-tirage ou dip-coating :**

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. Son principe est illustré sur la figure (II.4) consiste à immerger le substrat dans le sol et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables, pour obtenir une couche d'épaisseur régulière. En effet, lors du retrait le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat sera recouvert d'une couche uniforme [57].

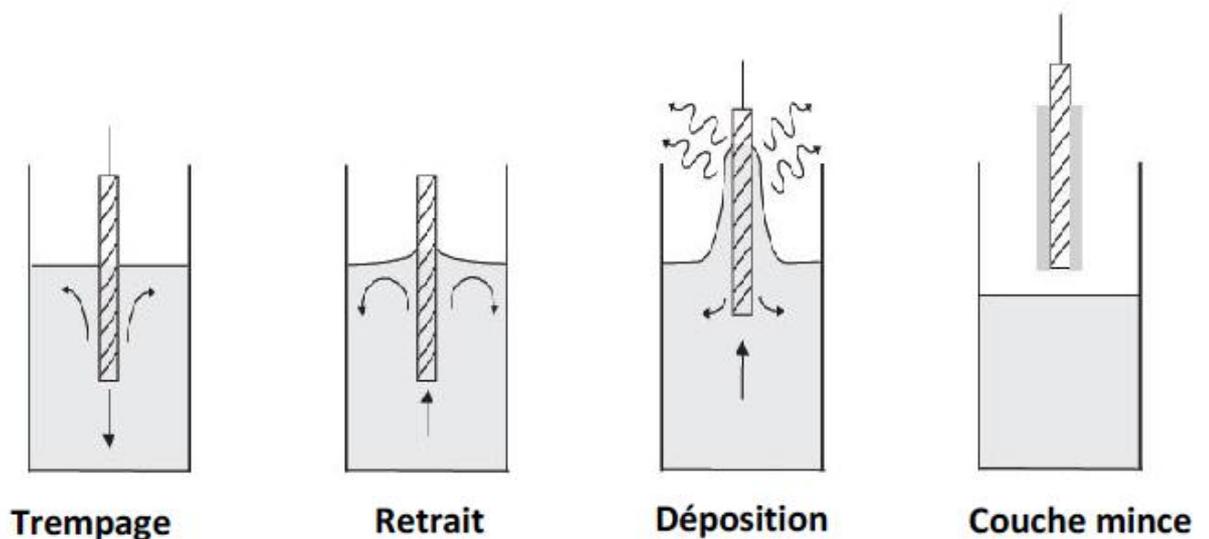


Figure II.4: Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait).

II.3. Les avantages et les inconvénients du sol-gel:

❖ Les principaux avantages de la méthode sol-gel sont:

- Une meilleure pureté.
- Une meilleure homogénéité.
- Une distribution de taille des particules pouvant être très étroites (échelle nanométrique).
- Des températures de préparation plus basses, au lieu de passer par la fusion, avec les autres méthodes.
- La possibilité de déposer sur des substrats de grande taille et de forme complexe.
- L'adaptation de plusieurs mise en forme tels que : les couches minces, les poudres monolithe et les fibres.

❖ Les limites de la méthode sol-gel sont:

- Le prix élevé des alcoxydes.
- Le problème de manipulation de grandes quantités de solvants.
- Certains composés chimiques sont dangereux pour la santé humaine.

II.4.Élaboration des couches minces de ZnO:

Dans un premier temps, nous sommes intéressés à l'obtention des couches minces de ZnO sur un substrat en verre, de bonne qualité par la méthode Sol-Gel en utilisant la technique Dip-coating cette méthode comprend plusieurs étapes :

- Préparation des substrats.
- Préparation chimique de la solution pour obtenir le liquide (Sol).
- Immerger le substrat dans le sol et le retirer dans des conditions contrôlées.
- Recuits des couches minces pour aboutir au matériau cristallisé et densifié désiré.

II.4.1.Préparation de substrats:

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

La qualité de dépôt ne dépend pas uniquement de l'élaboration mais aussi de la propreté de nos substrats.

II.4.1.1.Nettoyage des substrats:

Cette étape est très importante pour l'obtention de couches minces de bonne qualité car la moindre impureté peut engendrer la contamination et le décollement des couches déposées.

Les substrats de verre ont été nettoyés à différentes étapes comme suit :

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- Les première imputes vues à l'œil sont nettoyées avec un bain de savon pendant 15min.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 15 min.
- Rinçage à l'acétone pendant 15min.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 15min.
- Rinçage à l'éthanol pendant 15min.
- Séchage à l'aide d'un séchoir. On évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toute contamination.

II.4.2. Préparation des solutions:

Afin de préparer les solutions de départ plusieurs Produits chimiques sont utilisés

- **Acétate de zinc:** c'est un alcoxydes, sa décomposition donne des molécules d'oxyde de zinc.
- **2-Méthoxythanol :** c'est un solvant, qui assure la décomposition de l'acétate de zinc.
- **Monoethanolamine:** c'est un catalyseur augmenté le dissoudre de l'acétate dans le solvant

Les caractéristiques chimiques physiques des précurseurs utilisés sont regroupées dans la figure suivante:

Solutés	Solvant	Stabilisateur
<p>Acétate de zinc</p> <p>-La formule : $(\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4) 2\text{H}_2\text{O}$</p> <p>- Couleur : blanc</p> <p>- Masse molaire: 219,50 g/mol</p> <p>- État physique : solide</p> <p>- Densité : 1.735g/cm^3 à 20°C</p> <p>- Point de fusion : 237°C</p>	<p>2-Méthoxythanol</p> <p>-La formule : $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$</p> <p>- Couleur : incolore et odeur d'éther</p> <p>- Masse molaire: 76.10 g/mol</p> <p>- État physique : liquide</p> <p>- Densité : 0.965g/ml</p> <p>- Point de fusion : -85°C</p>	<p>Monoethanolamine</p> <p>-La formule : $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$</p> <p>- Couleur : incolore et odeur d'ammoniaque</p> <p>- Masse molaire: 61.08g/mol</p> <p>- État physique : liquide</p> <p>- Densité : 1.012g/ml</p> <p>- Point de fusion : 10.5°C</p>

Figure II.5: des propriétés chimiques physiques des précurseurs utilisés.

D'après une étude bibliographique, nous avons utilisé une concentration de **0.7mol/l** de l'acétate de zinc [58]. Cette concentration est obtenue par la dissolution de **m_{AZ}=4.6095g** de l'acétate de zinc dans **30ml** de 2-méthoxythanol.

L'acétate de zinc est dessous dans le solvant (2-méthoxythanol). La solubilité de l'acétate de zinc est effectuée avec une agitation magnétique pendant quelque minute. L'ajout du monoethanolamine (MEA), goutte à goutte, dont le rapport molaire utilisé est $\frac{n_{MEA}}{n_{AZ}} = 0.75$, l'ajout de MEA augmenter la solubilité de l'acétate de zinc dans 2-méthoxythanol afin d'obtenir une solution homogène et transparent.

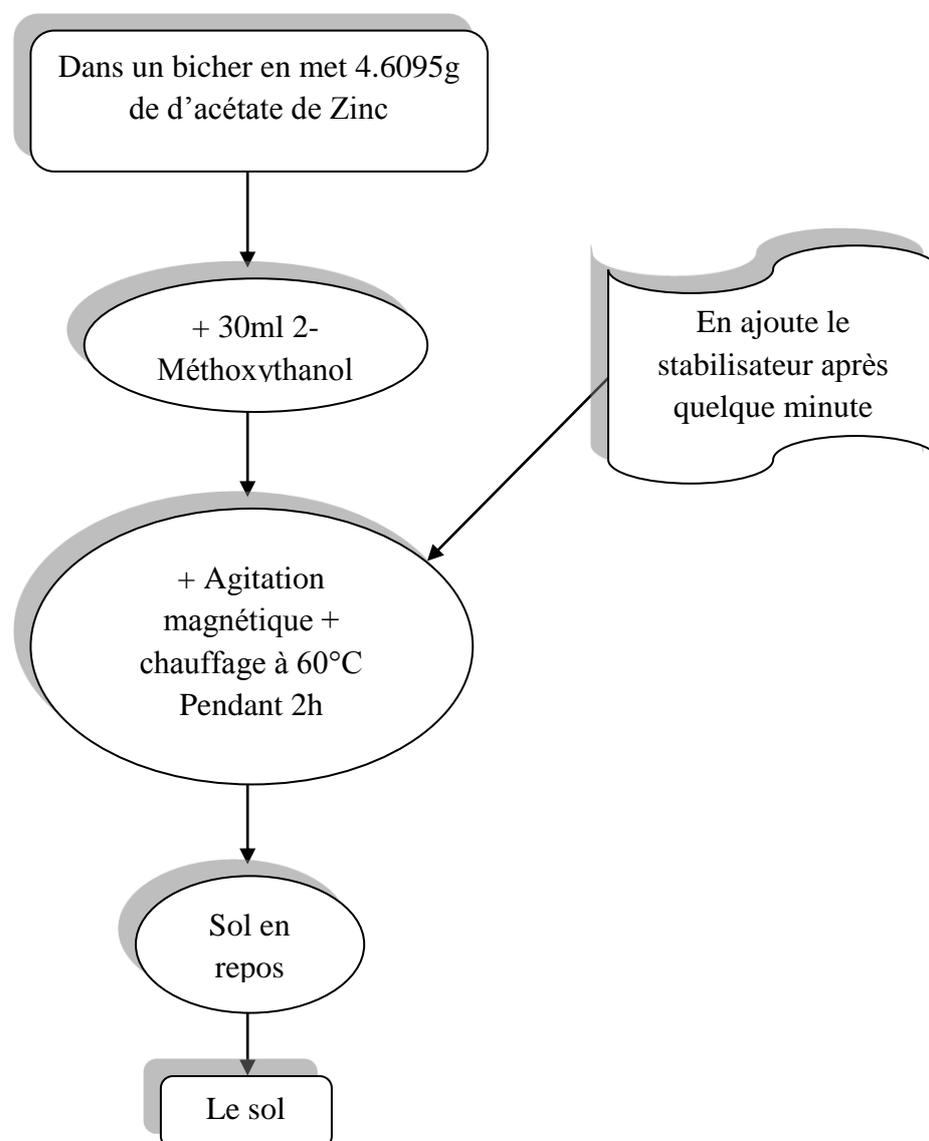


Figure II.6: Diagramme de préparation de la solution non dopée.

II.4.3. Le protocole adopté pour l'élaboration des couches minces de ZnO avec la méthode sol-gel:

Le dépôt des couches a été fait avec la méthode sol-gel et déposées avec la technique dip-coating, nous a vous programmé l'appareil comme suit [1]:

Dry pos: 0 mm	Dip speed: 767 $\mu\text{m/s}$	Dip dur: 1 min
Dip length: 150 mm	Ret speed: 767 $\mu\text{m/s}$	Dry dur: 10 min

La figure (II.7) résume les étapes de préparations des couches minces de ZnO.

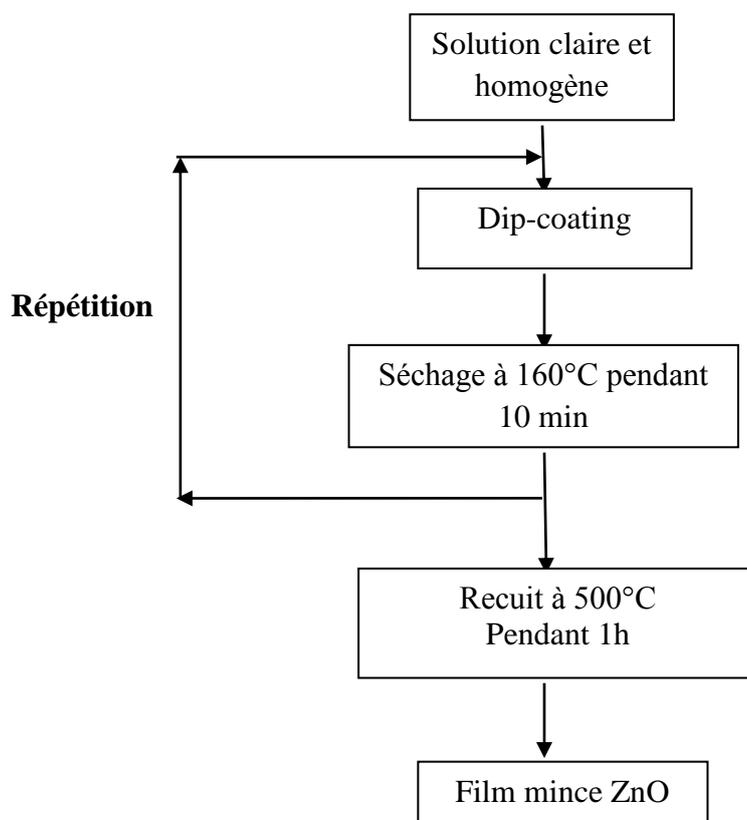


Figure II.7: Diagramme résumant le dépôt des couches.

II.4.4. Traitement des couches:

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.

II.4.4.1. Séchage des couches minces:

L'opération du séchage des couches minces est une étape très importante et très délicate, elle est l'une des causes qui rend la réalisation d'un matériau solide difficile en

raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau. Elle consiste à extraire le solvant contenu dans les pores du gel afin de le remplacer par de l'air, en tentant de conserver au mieux la structure et l'intégrité du réseau solide formé. L'extraction totale du solvant est envisageable. Lors du séchage des gels il y a deux facteurs qui rendent cette opération délicate:

- La présence des pores de dimensions nanométriques.
- La faible quantité de matière solide rend les propriétés mécaniques des gels très faibles.

Dans notre cas, le séchage s'effectue juste après le tirage, pendant **10 minutes à 160°C** dans un four infrarouge.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet du nombre des dépôts sur les propriétés de ZnO. Dans ce cadre on a répété les étapes précédentes jusqu'à l'obtention du nombre souhaité.

II.4.4.2. Recuit des échantillons :

Le traitement thermique est nécessaire pour durcir la couche et éliminer les résidus des précurseurs utilisés dans la solution de départ, il est important de signaler que la température du substrat est étroitement liée à la dilatation thermique proche de celui de la couche mince car, comme le substrat est plus épais il va imposer sa déformation, ce qui peut engendrer des failles ou des craquelures destructives suite à la relaxation du film.

Dans notre travail le recuit des couches ont été recuits à **500°C** pour une durée **d'une heure**.

II.5. Techniques de caractérisations utilisées:

L'identification des matériaux nécessite des moyens de caractérisations, nous citons dans ce qui suit un aperçu des techniques utilisées pour caractériser nos couches minces de ZnO.

II.5.1. Diffraction des rayons X (DRX):

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive, très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Elle permet la détermination des structures élaborées et d'identifier les phases cristallisées présentes en comparaison avec des bases de données de plus de 69500 composés (JCPDS). Elle permet également d'estimer les tailles des cristallites et les micro-contraintes présentées dans l'échantillon à analyser.

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente qui se produit lorsqu'un faisceau de RX incident interagit avec le nuage électronique de l'échantillon à analyser [59]. Il peut y avoir un phénomène de diffraction si l'échantillon présente une structure ordonnée et lorsque les ondes associées aux rayons X sont en phase, ce qui arrive lorsque la condition de Bragg est satisfaite :

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

Dont:

- d_{hkl} : représente la distance inter-réticulaire du réseau cristallin.
- θ_{hkl} : représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon.
- n : est un nombre entier qui représente l'ordre de la réflexion.
- λ : est la longueur d'onde du faisceau incident.

Pour caractériser nos échantillons, nous avons utilisé un diffractomètre Bruker D8 Advance figure (II.8). Dans ce type de diffractomètre, la source des rayons X est fixe alors que le détecteur est animé d'un mouvement de rotation de vitesse $2 = 2d\theta/dt$. Le détecteur donc tourne avec un angle 2θ tandis que le goniomètre qui porte l'échantillon tourne avec un angle θ . Un balayage des angles est alors effectué. Lorsqu'un angle 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, puis 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.



Figure II.8: Photographie du diffractomètre de type (Bruker D8 Advance).

II.5.1.1.Méthode de détermination des distances inters-réticulaires et des paramètres de maille:

Les distances inter-réticulaires des différentes familles de plan d_{hkl} sont calculées au moyen de la relation de Bragg [60]:

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

Où: a, c sont les paramètres cristallins ; hkl sont les indices de Miler. Ces formules permettent de déterminer les paramètres de maille.

Les paramètres "a et c" ont été calculé à partir de la formule II.2, en utilisant les plans (100) et (002).La comparaison des paramètres de mailles obtenues expérimentalement avec les valeurs théoriques dans la fiche ASTM.

II.5.1.2.Méthode de détermination des contraintes et de la taille des grains et la déformation cristalline :

L'effet des contraintes se traduit sur les diffracto-grammes, par un déplacement des pics diffractés par rapport aux positions originales. Les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [61,62]:

$$\sigma = \left[2C_{13} - \frac{(C_{11}+C_{12})C_{33}^{couch}}{C_{13}} \right] e_{ZZ} \quad \text{II.3}$$

$$C_{33}^{couch} = \frac{0.99C_{33}^{cristal}}{(1-e_{ZZ})^4} \quad e_{ZZ} = \frac{C^{couch} - C_0}{C_0}$$

Où :

C_{ij} : Constantes élastiques de ZnO données par les valeurs suivantes [61,62] :

$$C_{11}=209.7\text{GPa}$$

$$C_{13}=105.1\text{GPa}$$

$$C_{12}=121.\text{GPa}$$

$$C_{33}=210.9\text{GPa}$$

$$C_0= 5,2066 \text{ \AA}$$

C^{couch} : paramètre de maille de la couche élaborée

La taille des cristallites des différents échantillons, a été déterminée par la relation de Scherrer [63,47].

$$\phi(\text{nm}) = \frac{K\lambda(\text{nm})}{\delta(\text{rad})\cos(\theta)} \quad \text{II.4}$$

ϕ est la taille des cristallites, λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X, θ_{hkl} est l'angle de diffraction et $\delta (2\theta)$ est la largeur à mi-hauteur (voir figure II.9).

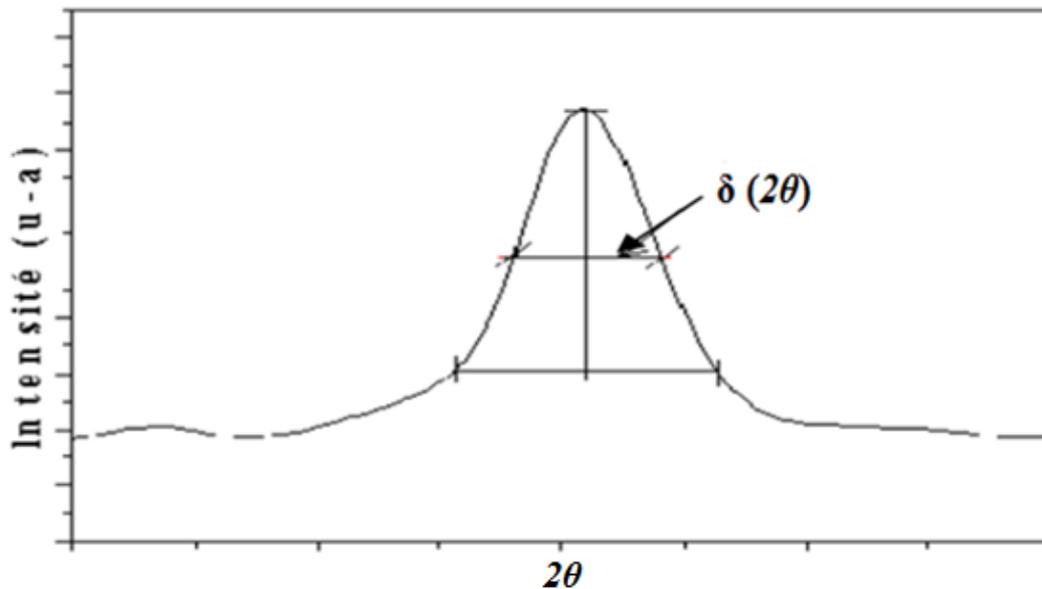


Figure II.9: Illustration de δ à partir de la courbe de DRX.

La déformation « ϵ » a été calculée par la formule suivante [64] :

$$\epsilon = \frac{\delta \cos \theta}{4} \quad \text{II.5}$$

II.5.2. La spectroscopie UV-Visible :

Cette méthode est une technique de caractérisation optique. Elle nous fournit plusieurs paramètres importants des films étudiés, généralement dans le domaine de la spectroscopie il existe des intervalles de longueurs d'ondes dans lesquels les mesures sont effectuées, On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Le principe de fonctionnement est représenté sur la figure (II.10).

En exploitant les courbes obtenues il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le largeur de queue de bande de valence et l'indice de réfraction [65].

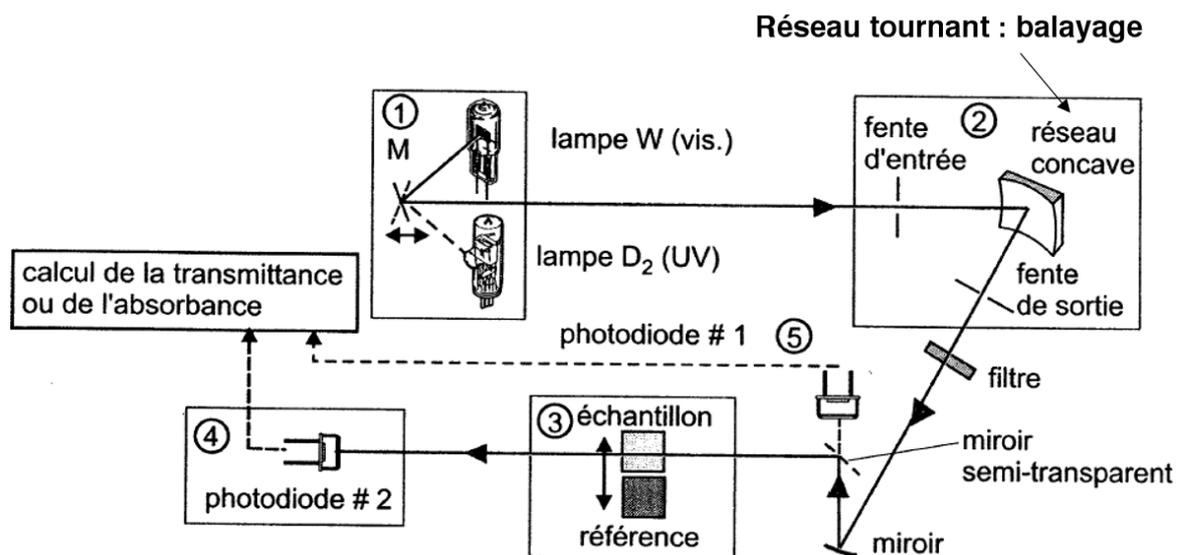


Figure II.10: principe de la spectroscopie UV.

II .5.2.1. Détermination du coefficient d'absorption :

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance T en (%) qui correspond à une énergie par la loi de B er-Lambert [66,67].

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad \text{II.6}$$

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} = \frac{T}{100} = e^{-\alpha d} \quad \text{II.7}$$

I_0 : est l'intensité de la lumière incidente, I : l'intensité lumineuse transmise, α le coefficient d'absorption et d l'épaisseur de la couche .cette relation peut s'écrire :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad \text{II.8}$$

Si on exprime T (λ) en %, cette expression devient :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T}\right) \quad \text{II.9}$$

II.5.2.2.Détermination de la largeur de la bande interdite:

Pour un gap direct tel que celui du ZnO, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m \quad \text{II.10}$$

A : constant.

E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$: l'énergie d'un photon

$m = 1/2$ pour une transition directe (ZnO est un semi-conducteur où la transition est directe), et $m=2$ pour une transition indirecte [68].

Ainsi, si l'on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ (sachant que)

$$h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{Å})} \quad \text{II.11}$$

Et que l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (C'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur d' E_g , figure II.11.

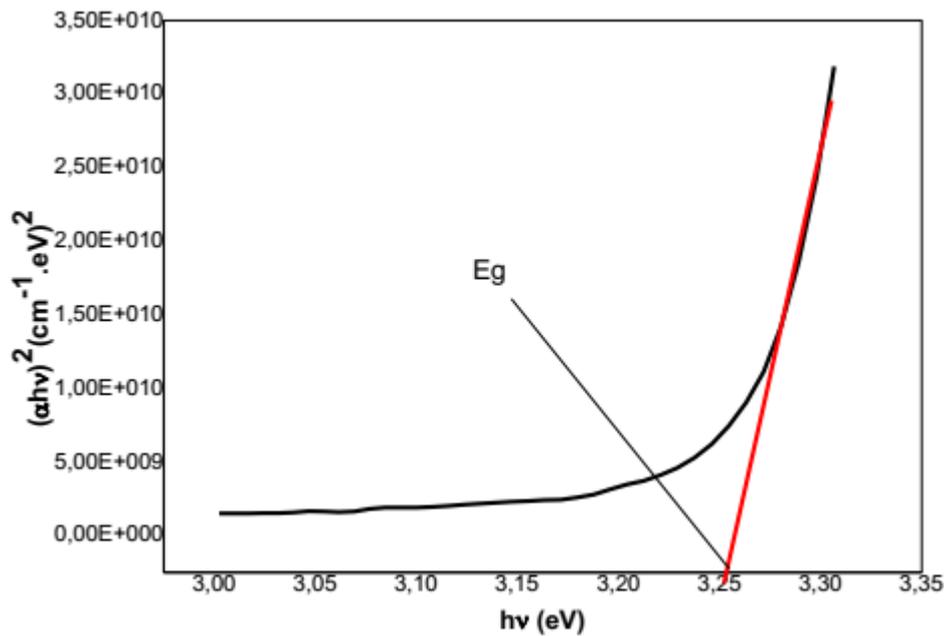


Figure II.11: Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour une couche mince de ZnO.

Les spectres d'absorption permettent aussi de déduire l'énergie de la bande interdite E_g en utilisant la méthode de la dérivée seconde.

Cette méthode consiste à :

- 1) Calculer la première dérivée : $d(\text{absorbance})/dE$.
- 2) Calculer la dérivée seconde : $d^2(\text{absorbance})/dE^2$ et tracer la courbe résultante [69].

II.5.3. La méthode de quatre points Mesure de résistivité:

Le terme pointe signifie ici que le contact au niveau de la couche mince s'effectue de manière ponctuelle par le biais d'une électrode en forme de pointe le plus généralement. Deux géométries de mesure peuvent exister: pointes alignées et pointes disposées en carré [70].

Cette mesure permet de connaître la résistance carrée très rapidement. Un son décomposée de 4 contacts métallique, alignés ou croisés, est appliqué sur la surface de l'échantillon. Un faible courant (I) est appliqué entre deux contacts, et la tension (V)

Est mesurée entre les deux autres contacts. La résistance carrée est donnée par V/I multiplié par un facteur de correction qui permet de prendre en compte les dimensions finies de l'échantillon.

Cette méthode ne fonctionne que si le diamètre de contact entre pointe et échantillon est petit devant la distance entre pointes et si la vitesse de recombinaison à l'interface pointe-

échantillon est élevée de sorte que les porteurs injectés se recombinent immédiatement et ont un effet négligeable sur la conductivité du matériau. Elle peut être utilisée pour des échantillons de toutes formes.

La résistivité est donnée par :

$$\rho = R \cdot d$$

$$R = \frac{\pi V}{\ln 2 I}$$

R:est la résistance carrée.

d: est l'épaisseur de la couche

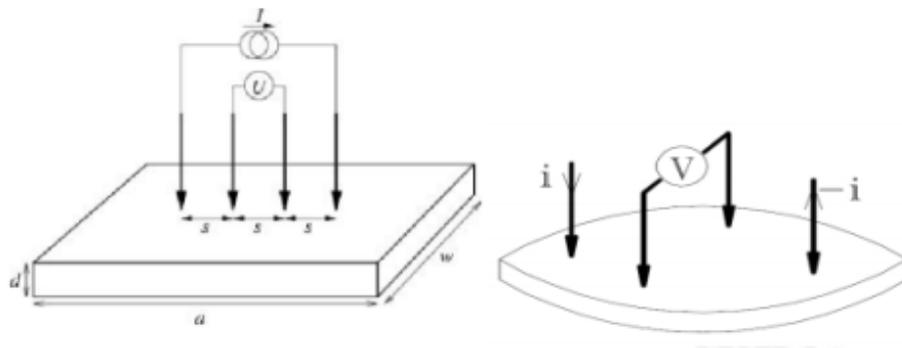


Figure II.12: Schéma représentatif de la méthode des quatre pointes.

Chapitre III:
Résultats et discussions

Dans ce chapitre on présente les résultats obtenus de notre travail. Concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) élaborées via par la méthode sol-gel et déposées avec la technique dip-coating sur des substrats de verre. On va discuter les résultats expérimentaux de l'influence du nombre des couches sur les différentes propriétés structurales, optiques et électriques des couches de ZnO.

Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques : la diffraction des rayons X pour l'étude de la structure, la taille des grains et les contraintes; le spectrophotomètre UV-Vis pour la détermination des propriétés optiques fondamentales: la transmittance et l'absorbance optique, le gap optique, Enfin, la technique de quatre pointes pour mesurer la résistance électrique.

III.1.Caractérisation structurales des couches minces de ZnO :

III.1.1.Diffraction de rayons X (DRX) :

La caractérisation DRX a été faite en utilisant un diffractomètre de type Bruker D8 advance où un rayonnement X provenant de l'émission K_{α} d'une cathode de cuivre de longueur d'onde $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$.

III.1.1.1.Analyse des spectres des rayons X:

A partir des spectres du rayon X, on peut déterminer l'état des couches de ZnO. Ces spectres montrent que nos échantillons sont polycristallins avec des différentes orientations. Nous avons comparé nos spectres avec une fiche ASTM (American society for testing and materials) de ZnO, La figure(III.1) [55].

36-1451		Wavelength= 1.5405981 *			
ZnO	2 θ	Int	h	k	l
Zinc Oxide	31.770	57	1	0	0
	34.422	44	0	0	2
	36.253	100	1	0	1
Zincite, syn	47.539	23	1	0	2
Rad.: CuK α 1 λ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	56.603	32	1	1	0
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/lor.: 1/lor.:	62.864	29	1	0	3
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1. 76 (1986)	66.380	4	2	0	0
	67.963	23	1	1	2
	69.100	11	2	0	1
	72.562	2	0	0	4
	76.955	4	2	0	2
Sys.: Hexagonal S.G.: P6 ₃ mc (186)	81.370	1	1	0	4
a: 3.24982(9) b: c: 5.20661(15) A: C: 1.6021	89.607	7	2	0	3
α : β : γ : Z: 2 mp:	92.784	3	2	1	0
Ref: Ibid.	95.304	6	2	1	1
	98.613	4	1	1	4
	102.946	2	2	1	2
	104.134	5	1	0	5
Dx: 5.675 Dm: SS/FOM: F ₂₇ = 131(.0071 . 29)	107.430	1	2	0	4
	110.392	3	3	0	0
ω : $\eta\omega\beta$: 2.013 $\epsilon\gamma$: 2.029 Sign: + 2V:	116.279	8	2	1	3
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I. 504	121.572	4	3	0	2
	125.188	1	0	0	6
	133.932	3	2	0	5
Color: Colorless	136.520	1	1	0	6
Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). $\sigma(1_{obs}) = \pm 0.01$. A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radzewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white.PSC: hP4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.	138.513	2	2	1	4
	142.918	3	2	2	0

Figure III.1: Diffractogramme X de ZnO [36-1451] du fichier ASTM.

III.1.1.2. Effet du nombre des couches sur les propriétés structurales de ZnO :

Les figures (III.2-7) représentent les spectres de diffraction de rayon X pour les couches préparées avec différents nombres de dépôts : 5, 10, 15, 20, 25 et 30 dépôts.

La comparaison avec la base des données ASTM, Figure (III.1), montre que les spectres enregistrés, les figures (III.3-7), des couches élaborées, n'est autre que des couches de ZnO cristallisées dans la structure hexagonale (wurtzite).

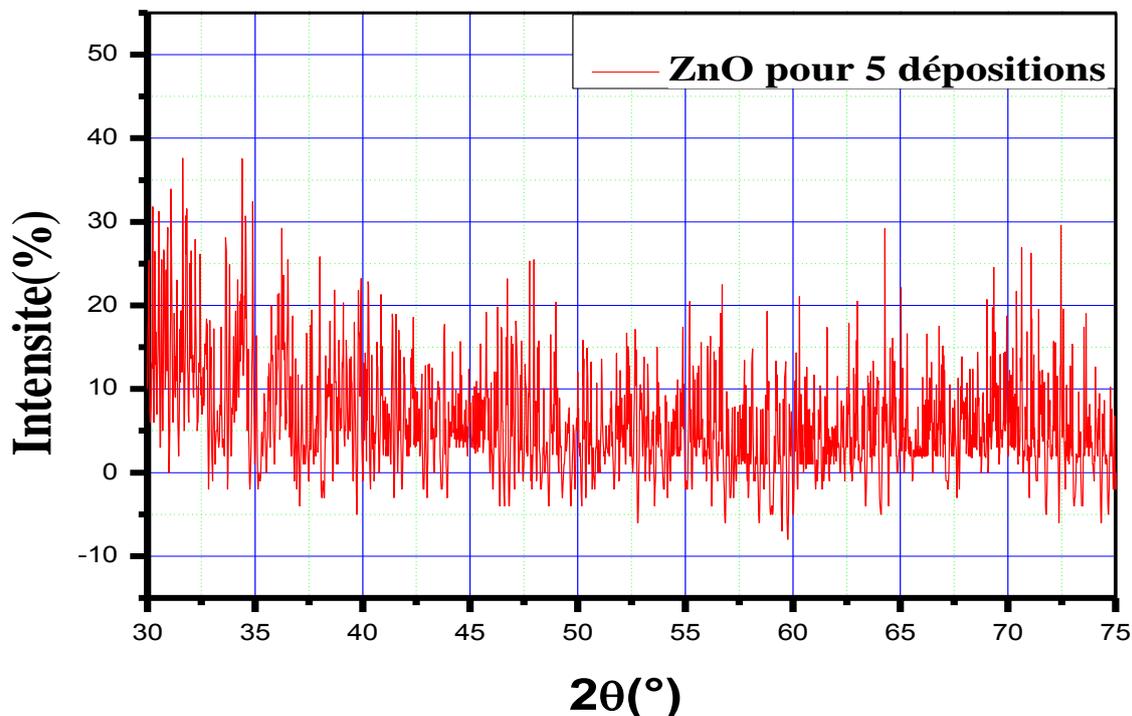


Figure III.2 : Spectre DRX d'une couche mince de ZnO pour 5 dépositions.

La figure (III.2) présente spectres DRX d'un échantillon préparée avec 5 dépositions sur un substrat de verre.

D'après cette figure, on observe qu'il n'y a pas de pics, c.-à-d pas de cristallisation de ZnO. On constate que pour 5 dépositions on n'a pas une cristallisation de ZnO, ce qui signifie qu'il faut plus de 5 dépositions pour avoir une cristallisation de ZnO.

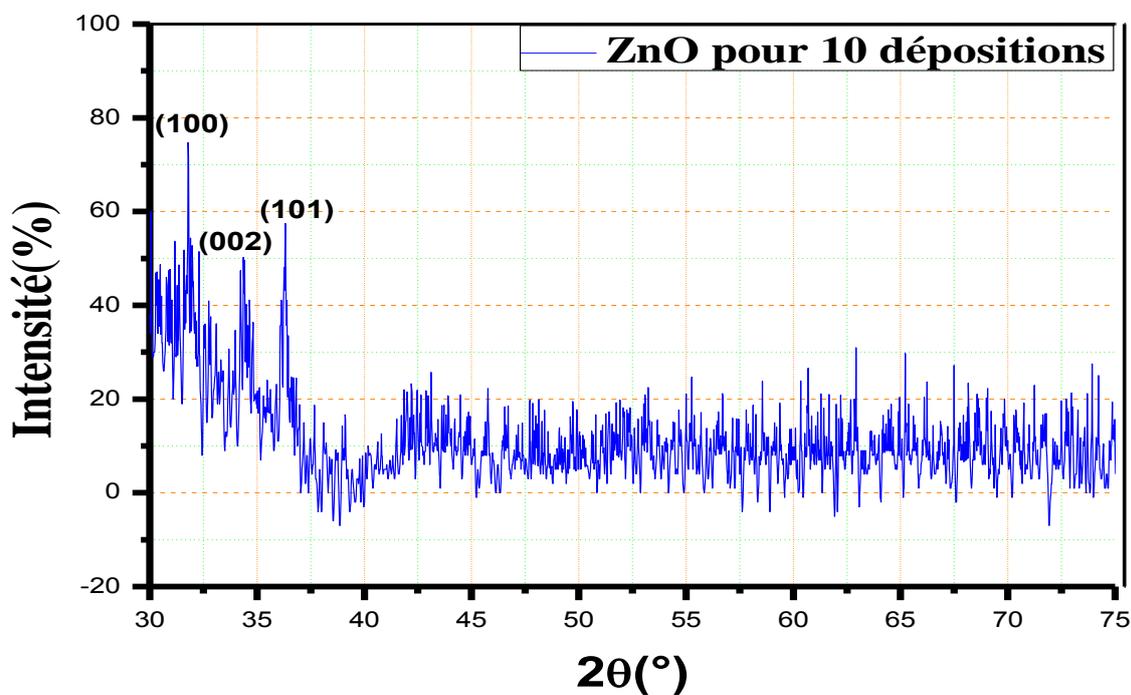


Figure III.3 : Spectre DRX d'une couche mince de ZnO pour 10 dépositions.

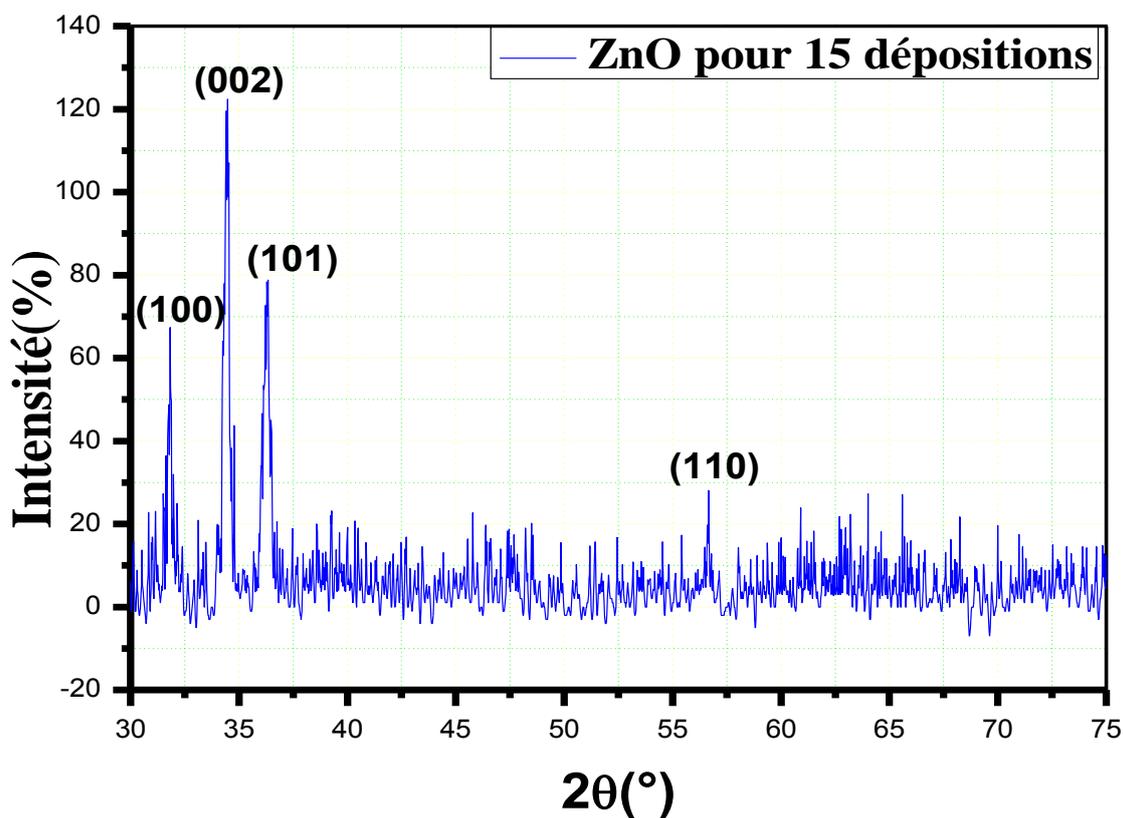


Figure III.4: Spectre DRX d'une couche mince de ZnO pour 15 dépositions.

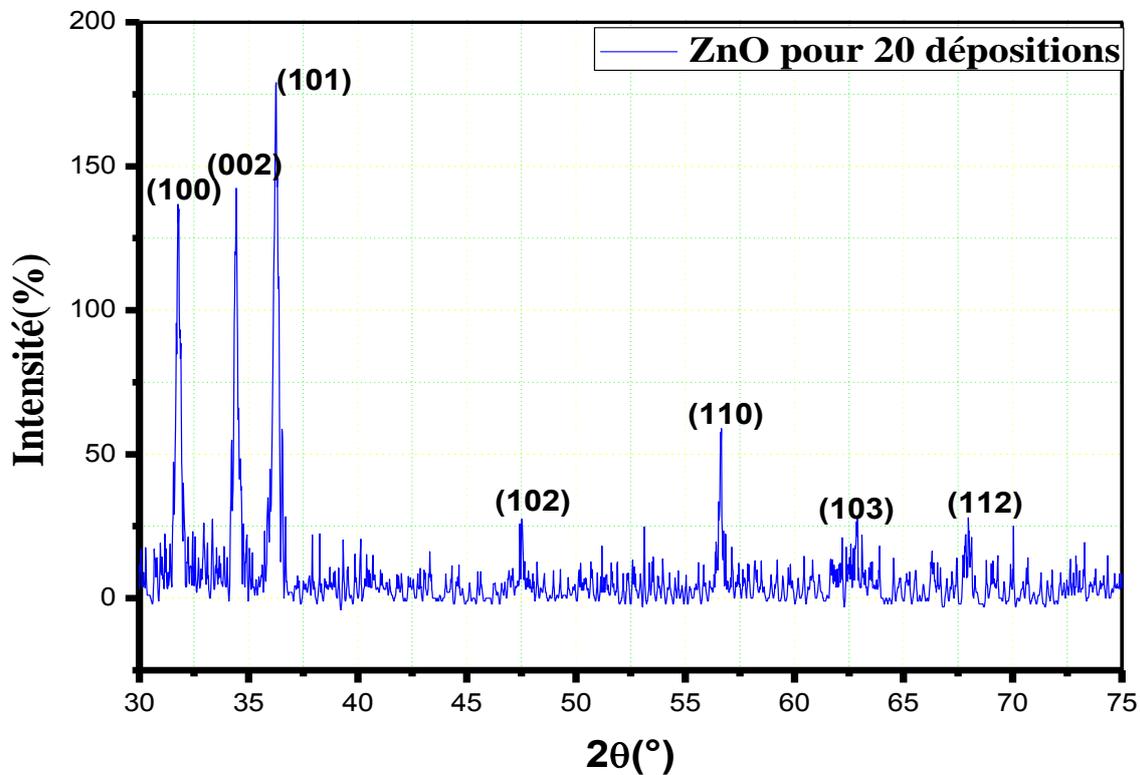


Figure III.5: Spectre DRX d'une couche mince de ZnO pour 20 dépositions.

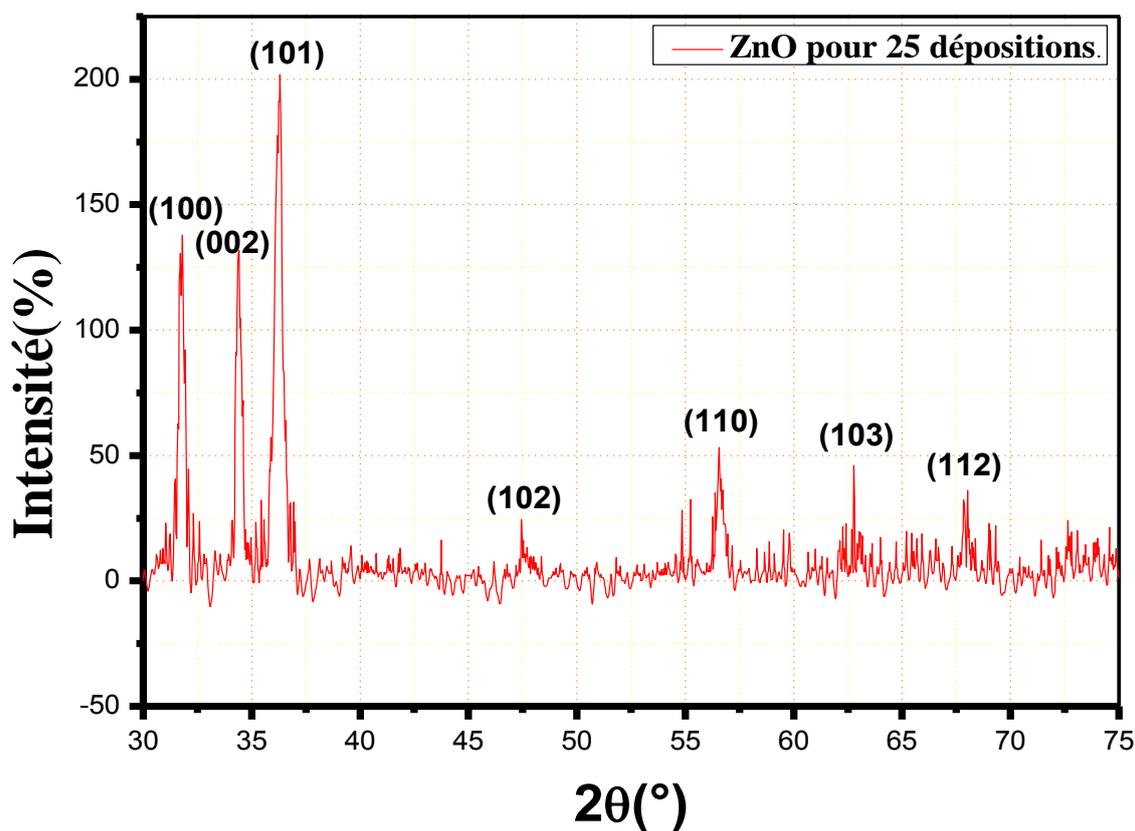


Figure III.6 : Spectre DRX d'une couche mince de ZnO pour 25 dépositions.

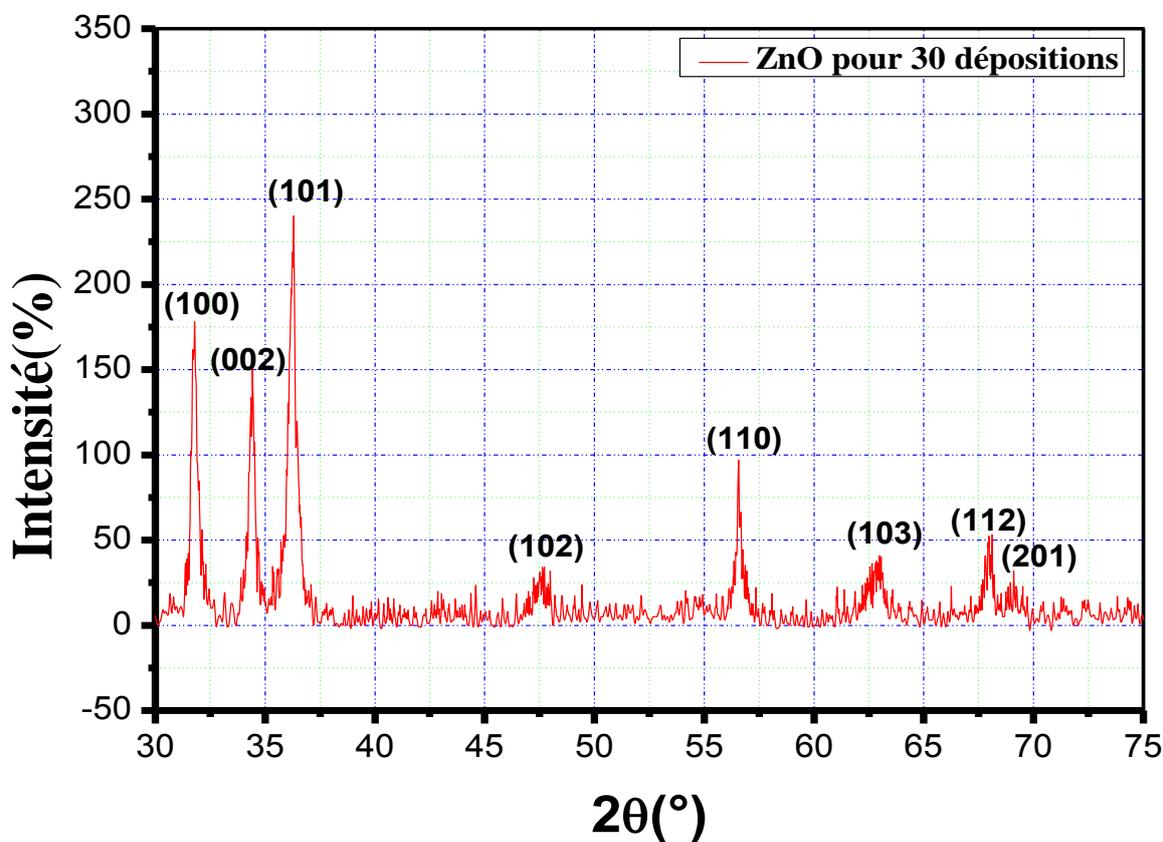


Figure III.7 : Spectre DRX d'une couche mince de ZnO pour 30 dépositions.

Le dépouillement des spectres (III.3-7) montre que :

Dans la figure (III-3) : on a enregistré 3 pics des plans (100), (002) et (101) aux positions 31.78° , 34.50° et 36.31° respectivement.

Figure (III.4) : montre 4 pics des plans (100), (002), (101) et (110) aux positions 31.80° , 34.43° , 36.26° et 56.63° respectivement.

Figure (III.5): on a 7 pics des plans (100), (002), (101),(102), (110), (103) et (112) aux positions 31.78° , 34.42° , 36.25° , 47.51° , 56.80° , 62.84° et 67.94° respectivement.

Figure (III.6): le spectre montre 7 pics des plans :(100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112) aux positions 31.77° , 34.41° , 36.24° , 47.65° , 56.59° , 63.93° et 68.13° respectivement.

Figure (III.7) :on a 8 pics des plans :(100), (002), (101),(102), (110), (103), (112) et (201) aux positions 31.78° , 34.40° , 36.24° , 47.56° , 56.58° , 62.98° , 67.94° et 69.16° respectivement.

Les pics apparus sont un témoignage de la structure hexagonale de type wurtzite de ZnO, ce résultat est approuvé après une comparaison avec les données des fichiers ASTM figure (III.1).

On note aussi que le pic le plus intense, dans les spectres (III.3 et III.5-7), est celui du plan (101), et c'est le même pic le plus intense du ZnO de structure wurtzite de la fiche ASTM [36-1451]. Donc on peut dire que les couches de ZnO élaborées n'ont pas une texture. Ce résultat est en accord avec celui trouvé dans la référence [71].

Par contre pour le spectre (III.4), on note que le pic le plus intense est celui du plan (002) à la position $34,43^\circ$. On peut dire pour cette couche de ZnO, de 15 dépositions, qu'on a une texture selon la direction [002], ce résultat est en accord avec la référence [72].

III.1.1.3.Effet du nombre des couches sur l'intensité des pics :

Dans les spectres (III.3-7), on a signalé aussi une remarque importante,

C'est l'augmentation de l'intensité des pics avec le nombre des couches. D'après la littérature, le nombre des dépositions influe sur l'intensité des pics de diffraction, ceci est logique parce que plus l'épaisseur de la couche mince augmente plus la quantité de matière est importante et plus le nombre des plans (hkl) diffractant est important et le résultat une intensité du pic (hkl) plus importante.

En augmentant davantage du nombre de couches, les spectres de DRX montrent l'émergence de nouveaux plans(hkl) figure (III.4-7) avec une intensité augmente avec le nombre de déposition, se qui indique que les films est de bonne cristallisation.

III.1.1.4.Détermination de la taille des grains et la déformation :

L'exploration des diffractogrammes figure (III 3-7), nous a permis de déduire la taille des grains et la déformation.

III.1.1.4.1.La taille des grains :

La taille de grain a été calculée en utilisant la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction selon l'équation de Scherrer donnée ci-dessous :

$$\phi(\text{nm}) = \frac{K\lambda(\text{nm})}{\delta(\text{rad})\cos(\theta)} \quad \text{III. 1}$$

ϕ (nm) : la taille des grains.

$\lambda=0.154$ nm : longueur d'onde.

K : constant de l'ordre 0.98.

δ (rad) : la largeur à mi-hauteur FWHM.

θ : position du pic.

❖ Exemple de calcul de la taille des grains :

Pic(100)

On prend le pic (100), comme un exemple, pour calculer la taille des grains, la largeur à mi-hauteur et la position du pic sont estimés à l'aide du logiciel "Origine 8" comme il est mentionné dans la figure (III.8), on a utilisé une extrapolation Gaussienne pour chaque pic du spectre.

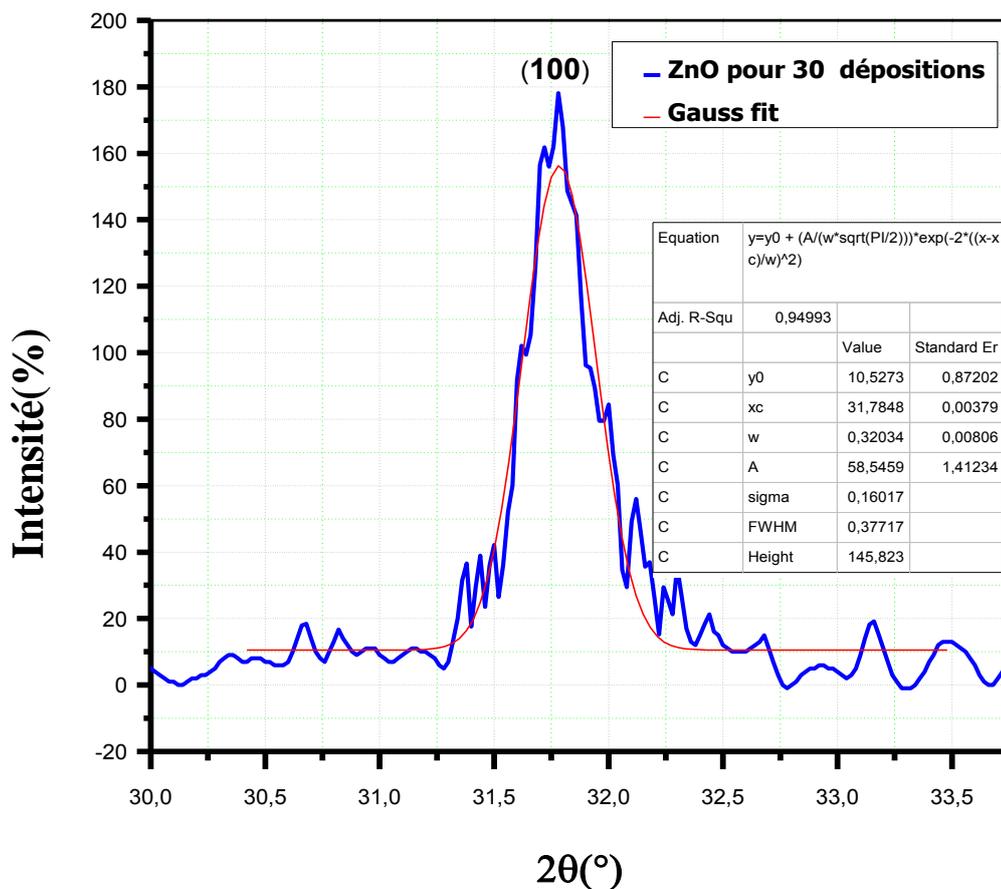


Figure III.8: Extrapolation du pic (100) montre la largeur à mi-hauteur et la position du pic.

D’après la figure (III.8) on a :

$$2\theta (100)=X_c =31.7848(^{\circ})$$

$$\delta= FWHM=0.3771$$

En utilisant l’équation de Scherrer, la taille des grains est égale : 23.848 (nm).

III.1.1.4.2.La déformation cristalline :

D’après les figures (III.3-7), on constate qu’il y a un shift de déposition 2θ , ce dernier est due probablement à l’existence des contraintes et par suite des déformations. La déformation est calculée par la relation ci-dessous:

$$\epsilon = \frac{\delta \cos \theta}{4} \qquad \text{III.2}$$

Le tableau (III.1) regroupe les résultats expérimentaux de la taille des grains et la déformation existante dans nos échantillons de ZnO estimés pour différents nombre de dépôts.

Tableau III.1: Récapitulatif des résultats expérimentaux des paramètres structuraux.

Ech	hkl	$2\theta_{hkl}$	δ ou FWHM	Φ (nm)	ε ($*10^{-3}$)	$\langle \Phi(\text{nm}) \rangle$	$\langle \varepsilon \rangle$
10 couches	002	34.454	0.504	17.930	1.140	25.509	1.622
	101	36.285	0.275	33.088	2.104		
	100	31.802	0.284	31.625	1.193		
15 couches	002	34.431	0.309	29.220	1.291	33.647	1.205
	101	36.268	0.381	23.881	1.579		
	110	56.636	0.197	49.860	7.567		
	100	31.786	0.264	33.952	7.867		
20 couches	002	34.425	0.255	35.500	1.112	38.384	1.092
	101	36.259	0.285	31.925	1.062		
	102	47.515	0.197	47.957	1.818		
	110	56.621	0.164	59.729	1.776		
	103	62.845	0.477	21.243	0.631		
	100	31.770	0.331	27.120	1.391		
25 couches	002	24.412	0.312	29.013	1.3	22.893	1.785
	101	36.246	0.453	20.084	1.879		
	110	56.593	0.430	22.801	1.655		
	102	47.658	0.758	12.470	3.025		
	112	63.932	0.403	25.471	1.458		
	100	31.784	0.377	23.848	1.582		
30 couches	002	34.403	0.342	26.467	1.426	20.016	2.097
	101	36.246	0.441	20.631	1.829		
	102	47.566	0.718	13.160	1.364		
	110	56.582	0.355	27.662	3.095		
	103	62.823	0.831	12.192	2.867		
	112	67.949	0.440	23.698	3.026		
	201	69.109	0.842	12.469	3.025		

La variation de la taille des grains en fonction du nombre de dépôts est illustrée dans la figure (III.9).

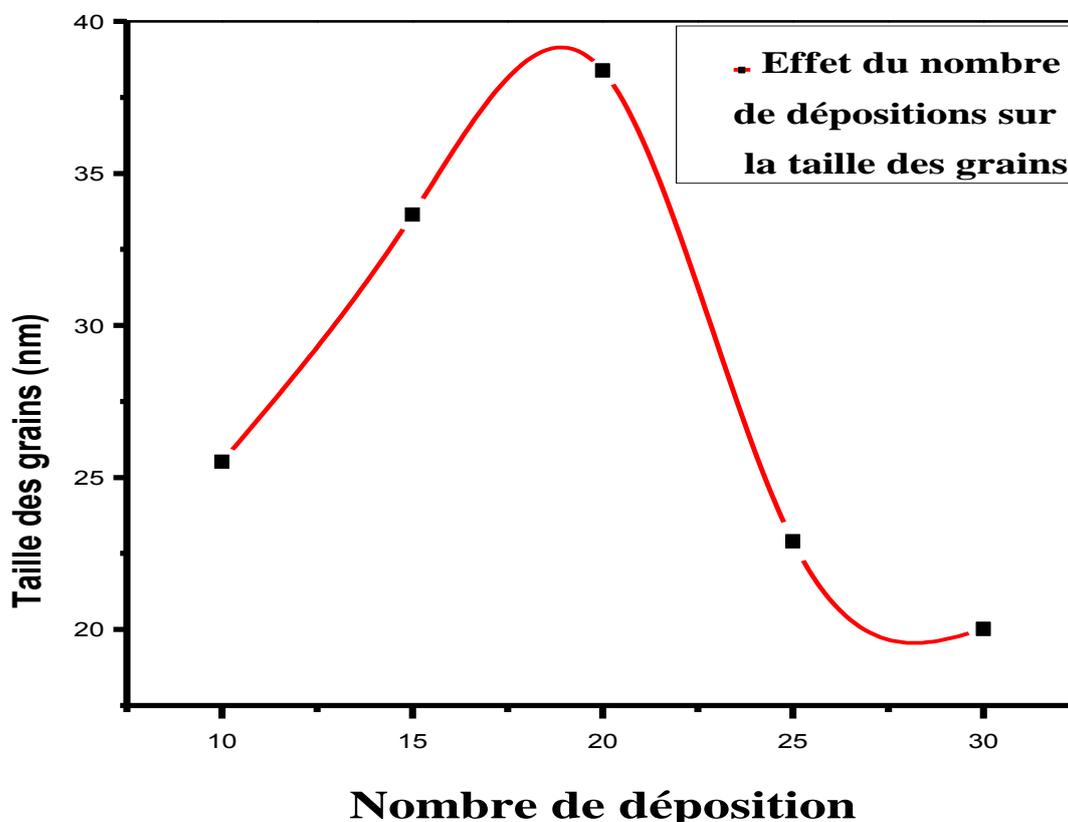


Figure III.9: Variation de la taille des grains en fonction du nombre de dépôts de ZnO.

La figure (III.9) montre l'évolution de la taille des grains en fonction du nombre des dépôts ; on remarque l'augmentation de la taille des grains avec le nombre des couches jusqu'à le nombre des couches 20, ensuite on enregistre une diminution de la taille des grains pour les valeurs 25 et 30 dépôts.

Cette augmentation de la taille des grains, on peut l'expliquer par le processus de croissance des couches minces, qui se produit par un rassemblement des grains et par l'absorption des grands grains aux petits grains qui sont en voisinage de ces derniers et qui ont la même orientation [73].

La diminution de la taille des grains, est due probablement à l'apparition de nouveaux pics tels que (110), (103), (112) et (201) pour les couches 20, 25 et 30 dépôts ; ces pics ont une intensité minimale par rapport aux trois premiers pics mais une largeur à mi-hauteur

plus grande. La valeur minimale de la taille des grains est enregistrée pour le nombre des couches 30, elle est de l'ordre de 20.24 nm. Cette valeur est relativement petite par rapport la littérature [74].

La figure (III.10) montre la variation de la déformation des couches avec le nombre de déposition ; L'interprétation de la déformation des couche son peut le faire par la combinaison avec la variation de la taille de grains, comme le montre la figure.

On constate qu'il y a une relation inverse entre la valeur moyenne de la déformation et la taille des grains. On peut interpréter l'augmentation de la taille moyenne à partir de la diminution de déformation jusqu'à le nombre de dépositions 20, ensuite on enregistre une diminution de la taille des grains et l'augmentation de déformation pour les valeurs 25 et 30. Cette dernière engendre l'augmentation des joints des grains qui vont créés des défauts dans le réseau cristallin, ces derniers provoquent l'augmentation des contraintes et vise versa [75].

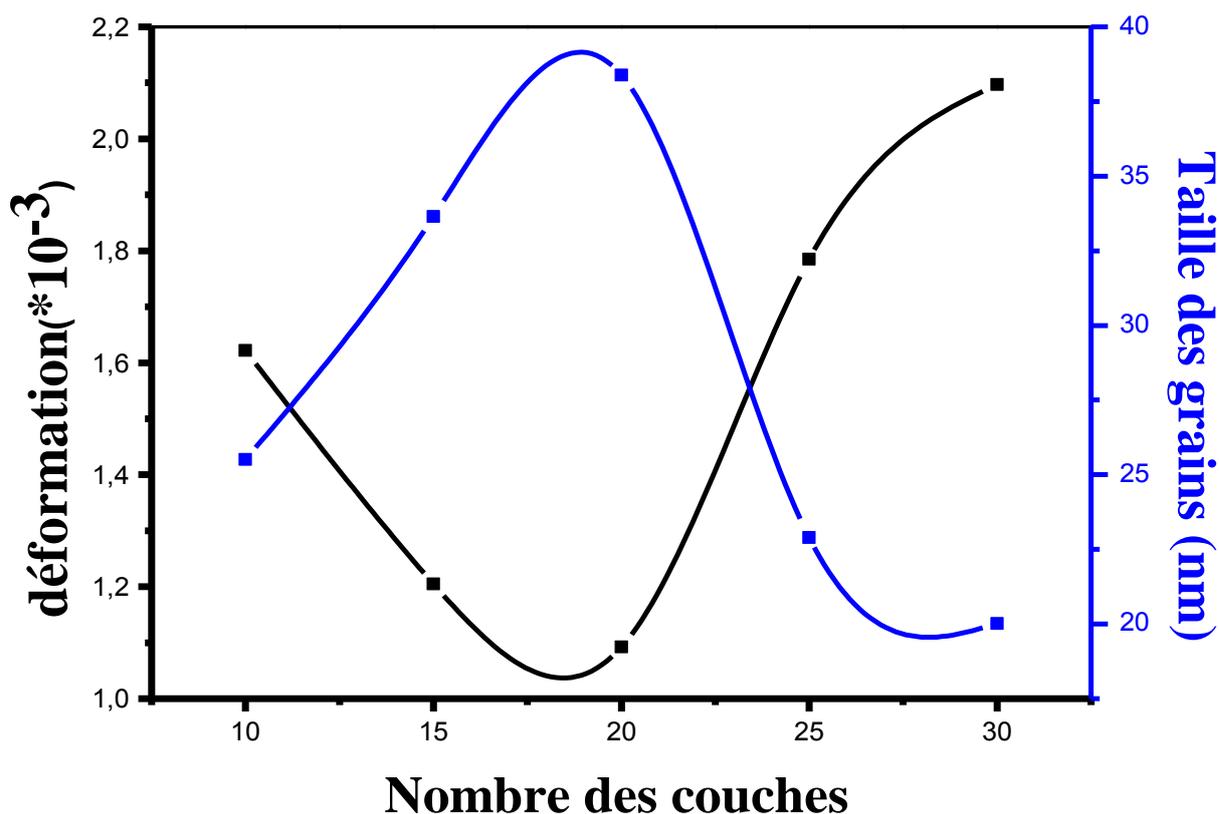


Figure III.10: Variation de la taille des grains et déformation en fonction du nombre de dépositions de ZnO.

III.1.1.5. Calcul des paramètres a et c de la maille élémentaire :

L'évaluation des paramètres a et c nous donnera une idée sur les contraintes dans les couches élaborées. Pour calculer les paramètres a et c on utilise l'équation suivante :

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

❖ Exemple de calcul des paramètres a et c de la maille élémentaire

➤ Calcul du paramètre a :

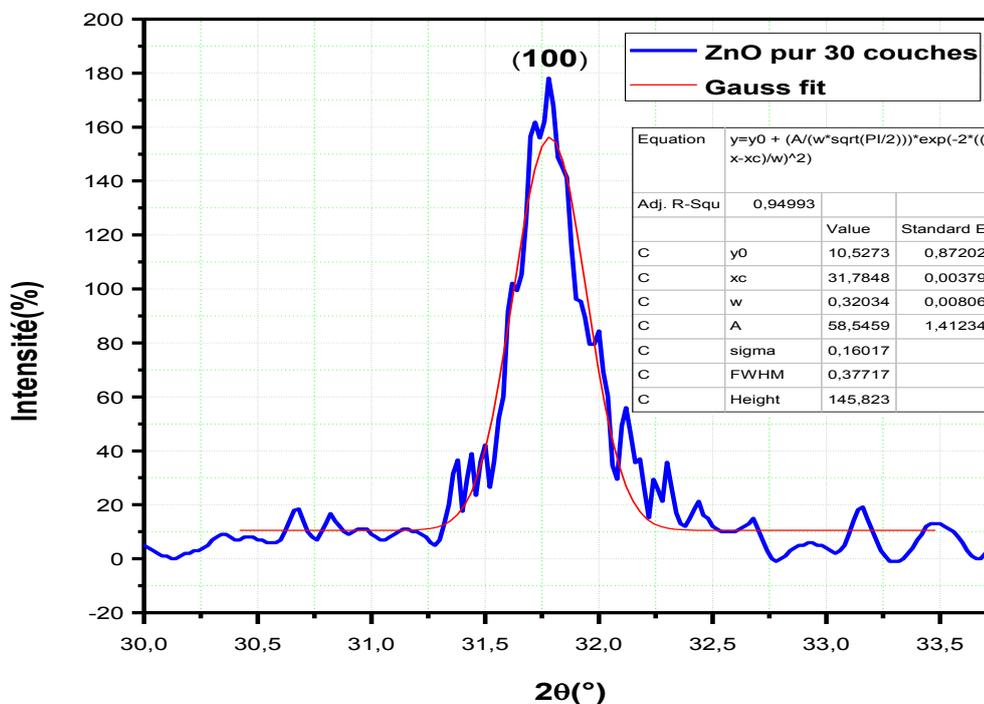


Figure III.11: Spectre de DR X pour l'échantillon 30 dépositions: pics (100)

D'après l'équation de Bragg on a : $2d_{100} * \sin(\theta_{100}) = n * \lambda$

On prend la diffraction du premier ordre : n=1

$$2\theta_{100} = X_C = 31.7848(^{\circ})$$

$$\lambda = 0.154(\text{nm})$$

On trouve : $d_{100}=0.2814 \text{ nm}$

Pour calculer (a, c) on utilise la relation suivante :

$$d(hkl) = \frac{a}{\sqrt{4/3(h^2 + k^2 + hk) + l^2 a^2 / c^2}}$$

Donc on résulte que :

$$d = \frac{a}{\sqrt{4/3(1^2+0^2+0)+0^2 a^2 / c^2}} = 0.2814 \text{ nm} \Rightarrow a=0.3248 \text{ nm}$$

➤ Calcule des paramètres c :

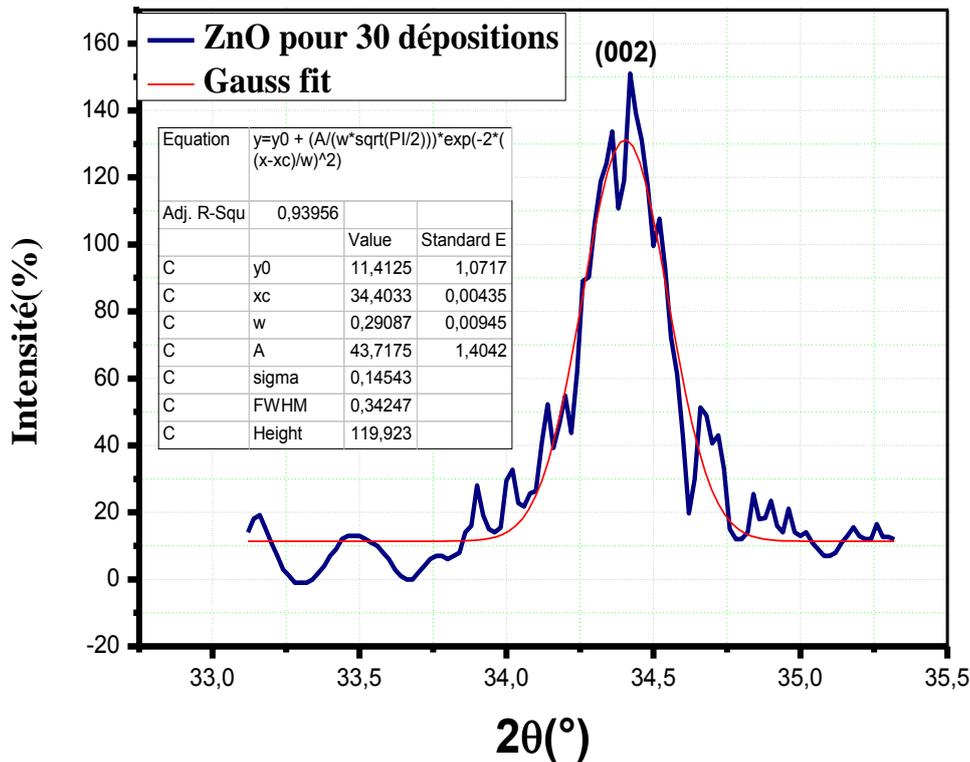


Figure III.12: Spectre de diffraction des rayons X : pics (002).

D'après l'équation de Bragg on a : $2d_{002} * \sin(\theta_{002}) = n \cdot \lambda$

On prend la diffraction du premier ordre : $n=1$

$$2\theta_{002} = X_C = 34.4033(^{\circ})$$

$$\lambda = 0.154(\text{nm})$$

On trouve : **d=0.2604 nm**

Pour calculer (a, c) on utilise la relation suivante :

$$d(\text{hkl}) = \frac{a}{\sqrt{4/3(h^2 + k^2 + hk) + l^2 a^2 / c^2}}$$

Donc on résulte que :

$$d = \frac{a}{\sqrt{4/3(0^2 + 0^2 + 0) + 2^2 a^2 / c^2}} = 0.2640 \text{ nm} \quad \Rightarrow \quad \boxed{c=0.5209 \text{ nm}}$$

Le tableau ci-dessous regroupe les différentes valeurs expérimentales des paramètres a et c trouvées pour différents nombre de dépôts.

Tableau III.2: Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour les paramètres de la maille élémentaire.

La variation des paramètres de la mailles (a et c) en fonction du nombre de dépôts (couches) est mentionné sur la figure (III.13).

Ech	$2\theta_{\text{hkl}}(^{\circ})$	λ (nm)	d_{100} (nm)	d_{002} (nm)	a (nm)	c (nm)
10	31.78	0.154056	0.2813	0.2601	0.3248	0.5202
15	31.80	0.154056	0.2811	0.2603	0.3246	0.5206
20	31.78	0.154056	0.2813	0.2603	0.3248	0.5206
25	31.77	0.154056	0.2814	0.2604	0.3249	0.5208
30	31.78	0.154056	0.2813	0.2640	0.3248	0.5209

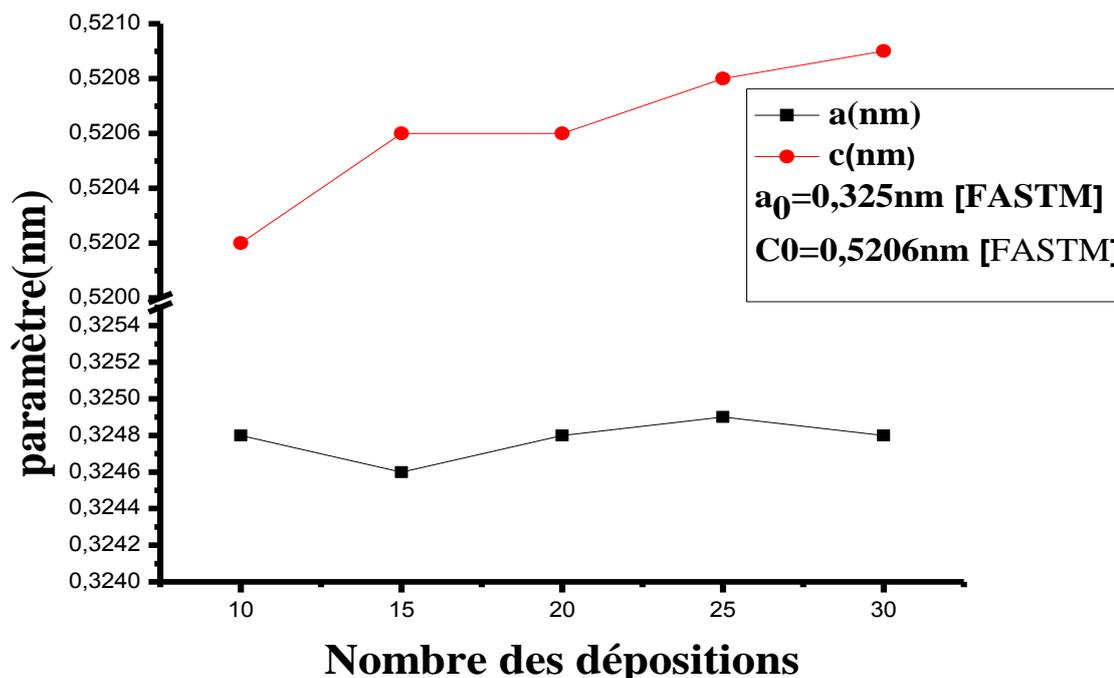


Figure III.13: Effet du nombre de déposition sur les paramètres de maille "a", "c".

La variation des paramètres, avec le nombre de dépôts, montre que le paramètre a est presque constant pour tous les échantillons, sa valeur est au voisinage de la valeur a_0 [55] du matériau conventionnel sans contrainte (FASTM).

Par contre pour le paramètre c , on a enregistré une légère augmentation avec le nombre de couches : pour les échantillons de 15 et 20 dépôts c est égale à c_0 , c.-à-d. la déformation est minimale et c'est le cas comme le montre la figure (III.13). Pour les échantillons 25 et 30, on a enregistré une augmentation de c , cette augmentation est en accord avec l'augmentation de la déformation figure (III.13).

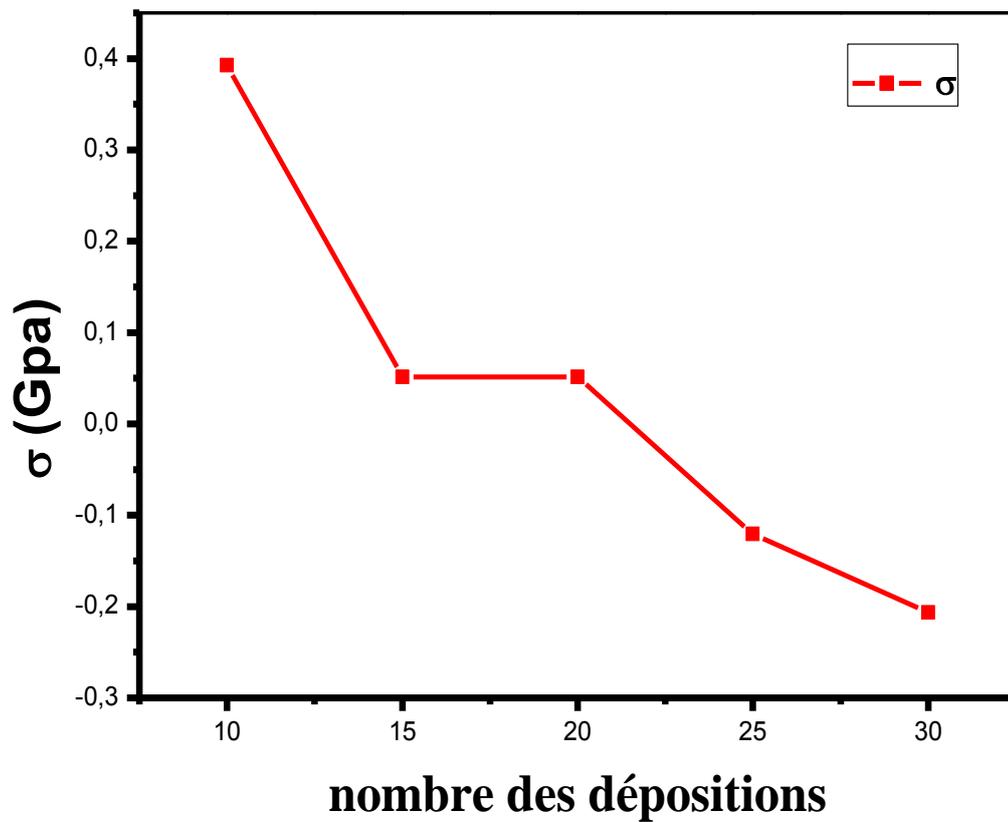
III.1.1.6. Les contraintes :

L'étude des contraintes est déterminée à partir des spectres de DRX. La figure (III.14) représente la variation des contraintes en fonction du nombre des couches.

Tableau III.3: la variation des contraintes en fonction du nombre des couches.

Nombre de couches	σ (GPa)
10	0,392844
15	0,051473
20	0,051473
25	-0,120374
30	-0,206589

Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs de contraintes obtenues pour différentes valeurs des nombres de couches.

**Figure III.14:** la variation des contraintes en fonction du nombre des couches.

La figure(III.14) montre la variation des contraintes en fonction de nombre des dépositions. Les valeurs des contraintes trouvées sont entre -0.20 et 0.39 GaP. On note quelles valeurs négatives indiquent la dilatation et les valeurs positives indiquent la compression des couches. La courbe montre que la contrainte diminue avec l'augmentation du nombre des couches, ces valeurs sont liées à la taille des grains car, lorsque la taille des grains est petite, les joints de grains augmentent, ces derniers sont les pièges des défauts, et par conséquence on aura une augmentation des contraintes. Les résultats obtenus indiquent que l'augmentation de la taille des grains dans une couche mince de ZnO est d'origine de la diminution des contraintes.

III.2.Caractérisation optique par spectroscopie UV-Visible :

III.2.Spectres de la transmittance :

Nous avons suivi l'évolution de la transmittance T des couches minces, en fonction de la longueur d'onde. La transmittance T étant définie comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente. Les courbes $T(\lambda)$ obtenues sont appelées spectres de transmission.

La figure (III.15) représente l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans l'intervalle UV-Visible (300-800 nm), pour différents nombre des couches :

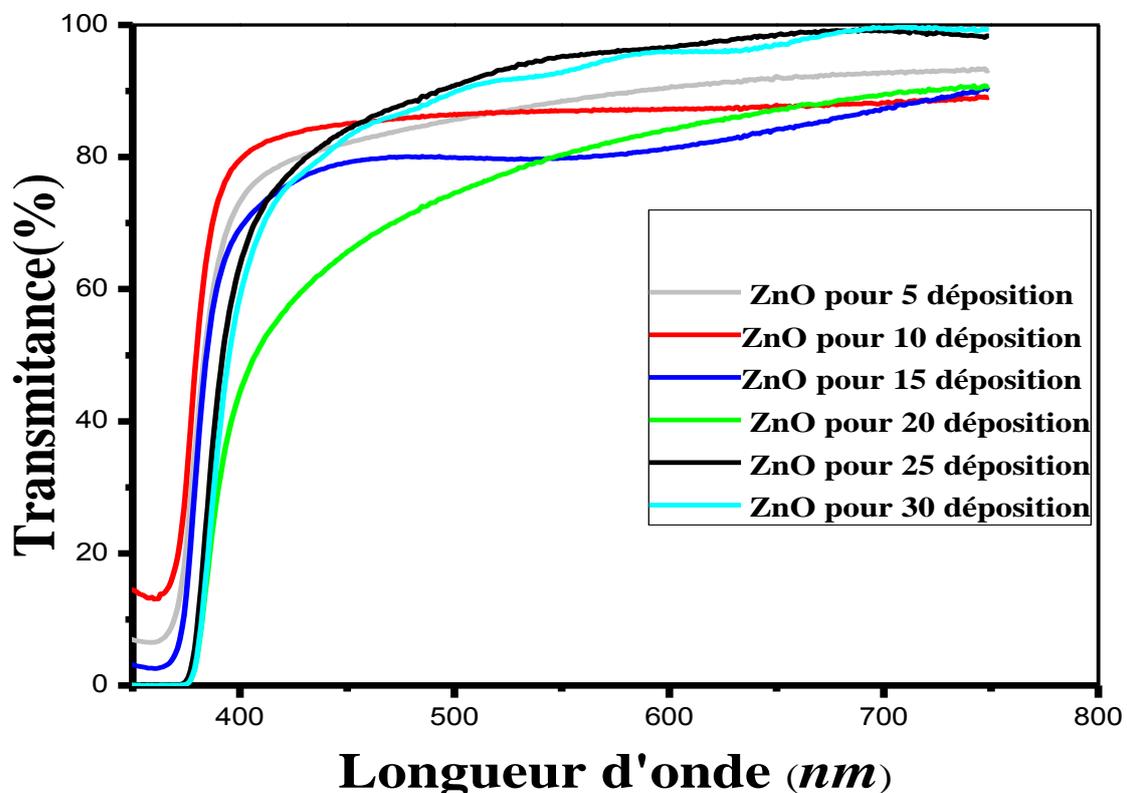


Figure III.15: Spectre de transmittance des couches mince de ZnO.

On remarque que les échantillons présentent une transmission dans l'intervalle de 80% à 99%, à des longueurs d'ondes > 380 nm, le caractère de transparence dans le visible.

On observe, dans cette gamme de longueur d'onde, que les échantillons de 15 et 30 dépositions montrent une certaines ondulations des courbes appelées les franges d'interférences, ces franges sont dues à la réflexion multiple du rayonnement entre l'air, la couche et le substrat. Ce résultat indique que nos films sont homogènes et ont des surfaces lisses.

La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 nm, correspond à l'absorption dans ZnO due à la transition électronique entre la bande de valence et la bande de conduction. On peut exploités la transmission dans cette région pour déterminer le gap.

Ainsi on peut observer dans cette figure que la transmission optique des films augmenter avec la croissance de nombre des couches à part l'échantillon de 5 déposition qui a un autre aspect du à la non cristallisation de cette échantillon (amorphe).

III.2.2.Spectres de l'absorbance :

Nous avons utilisés la méthode de la 2 ème dérivée, afin de calculer le gap optique E_g , à partir des spectres d'absorption de ZnO.

Les figures suivantes indiquent respectivement les spectres d'absorption (à gauche) et les courbes de la deuxième dérivée de l'absorbance (à droit) de ZnO, en faisant varier le nombre des couches.

On a calculé les valeurs de l'énergie de gap à partir des relations suivant :

$$E_g = h\nu = \frac{1240}{\lambda} \quad \text{III. 4}$$

E_g (eV): gap optique.

$h\nu$ (eV): l'énergie d'un photon.

λ (nm): longueur d'onde.

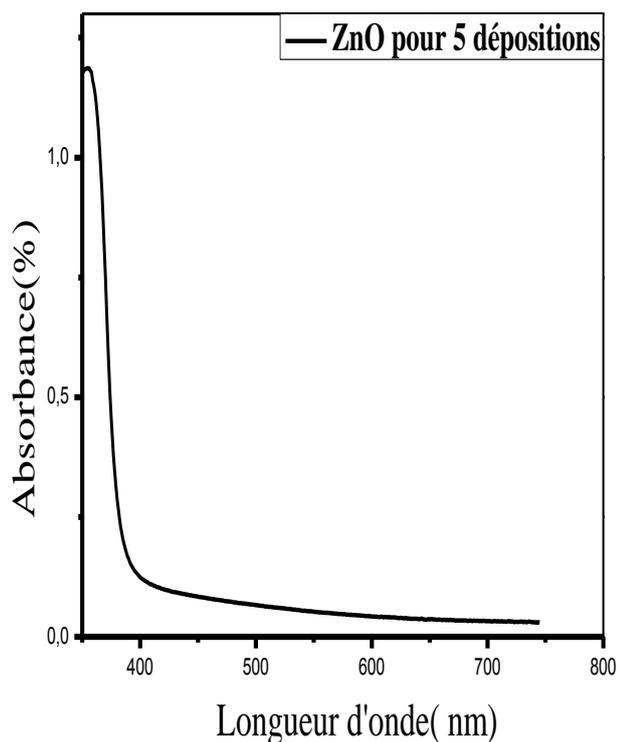


Figure III.16: Spectre d'absorption des couches minces de ZnO à 5 dépositions.

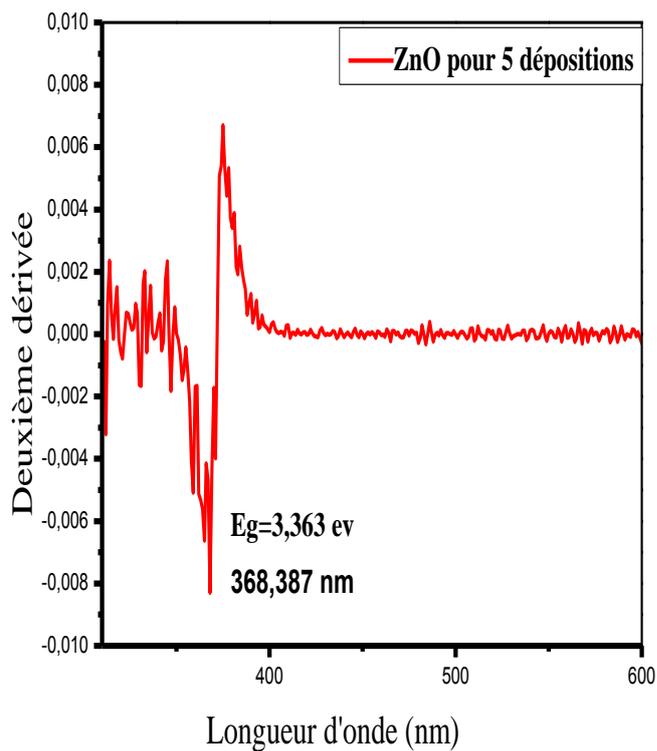


Figure III.17: Courbe de la deuxième dérivée de l'absorption de ZnO à 5 dépositions.

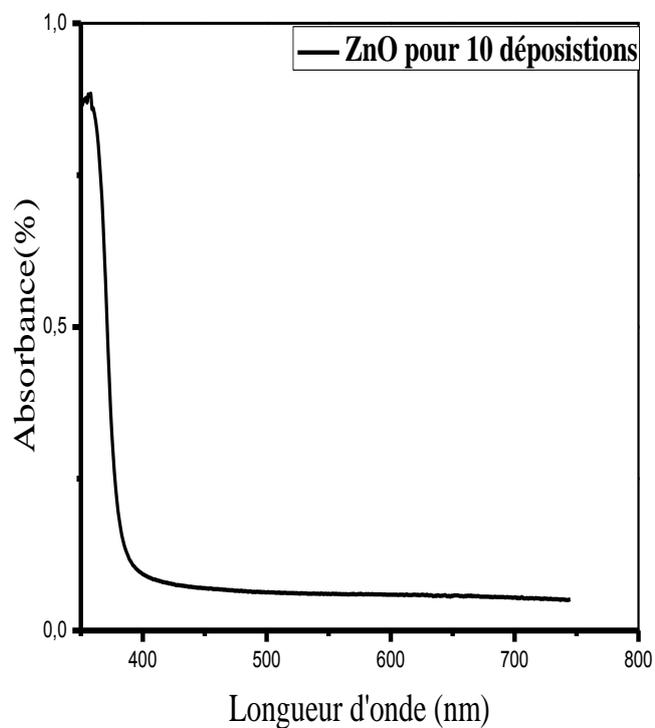


Figure III.18 : Spectre d'absorption des couches minces de ZnO à 10 dépositions.

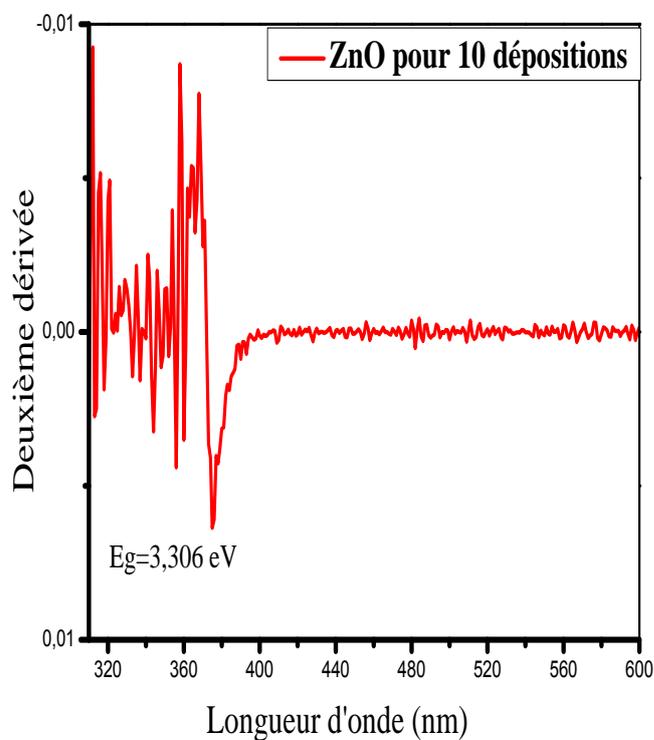


Figure III.19 : Courbe de la deuxième dérivée de l'absorption de ZnO à 10 dépositions.

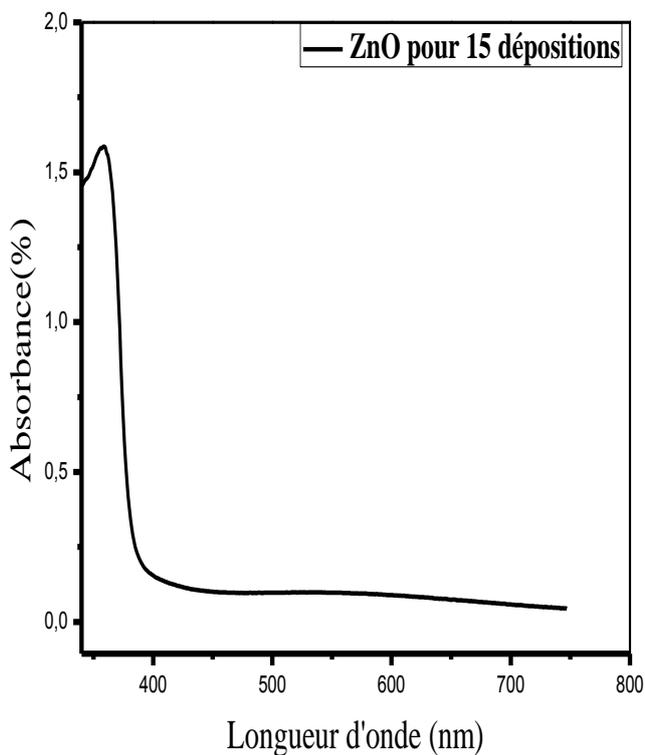


Figure III.20: Spectre d'absorption des couches minces de ZnO à 15 dépôts.

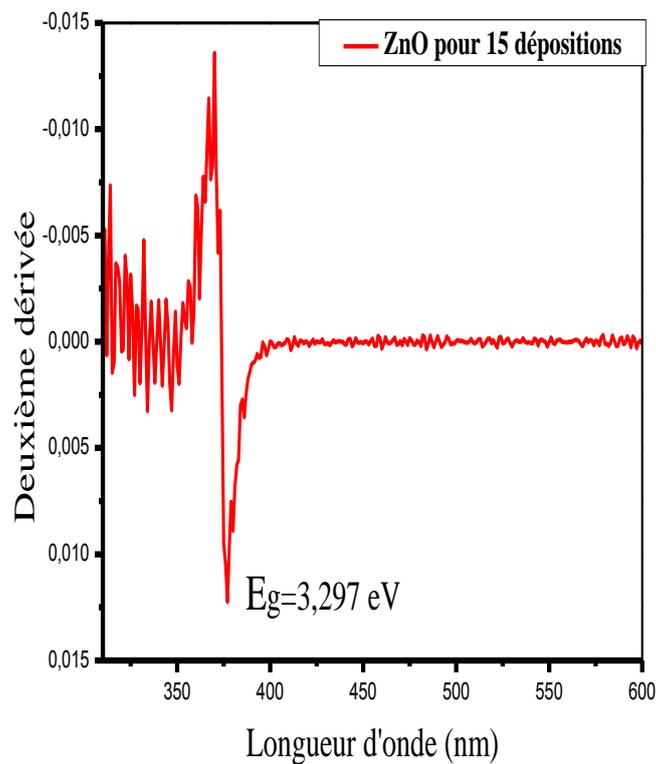


Figure III.21: Courbe de la deuxième dérivée de l'absorption de ZnO à 15 dépôts.

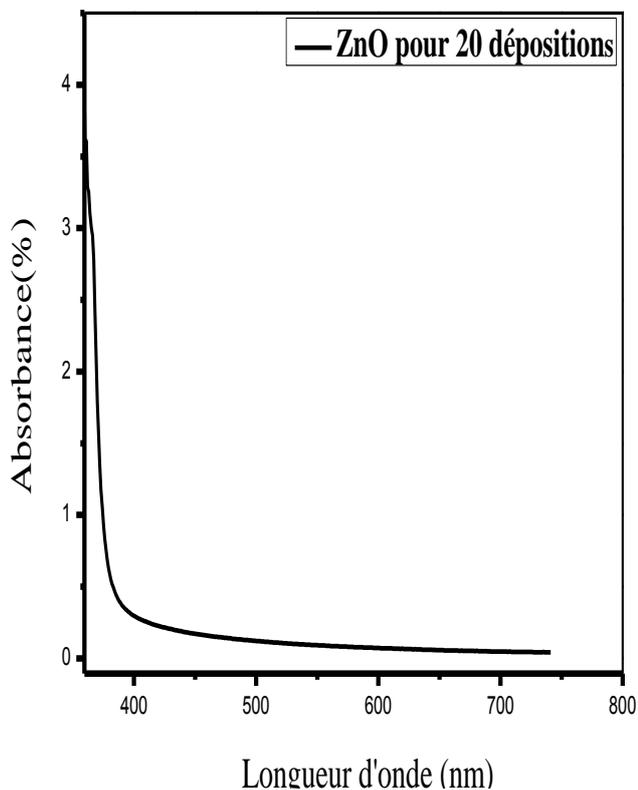


Figure III.22. Spectre d'absorption des couches minces de ZnO à 20 dépôts.

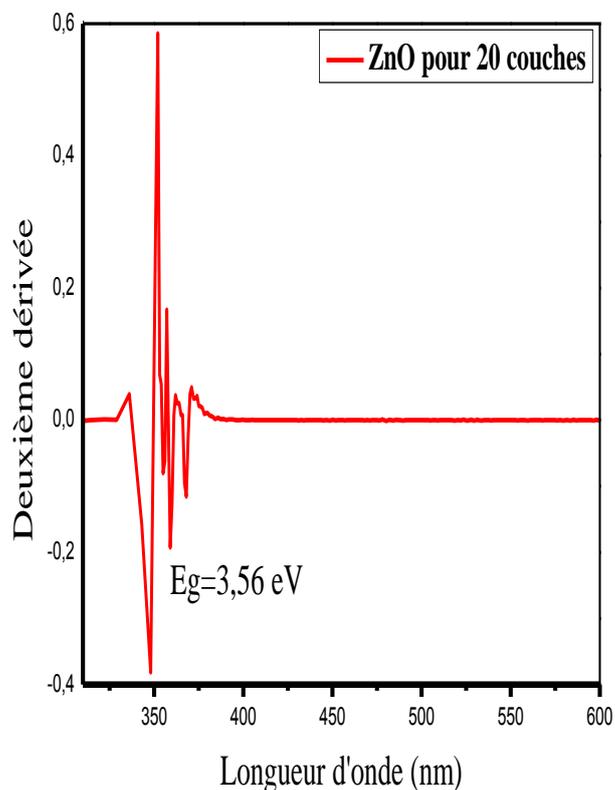


Figure III.23: Courbe de la deuxième dérivée de l'absorption de ZnO à 20 dépôts.

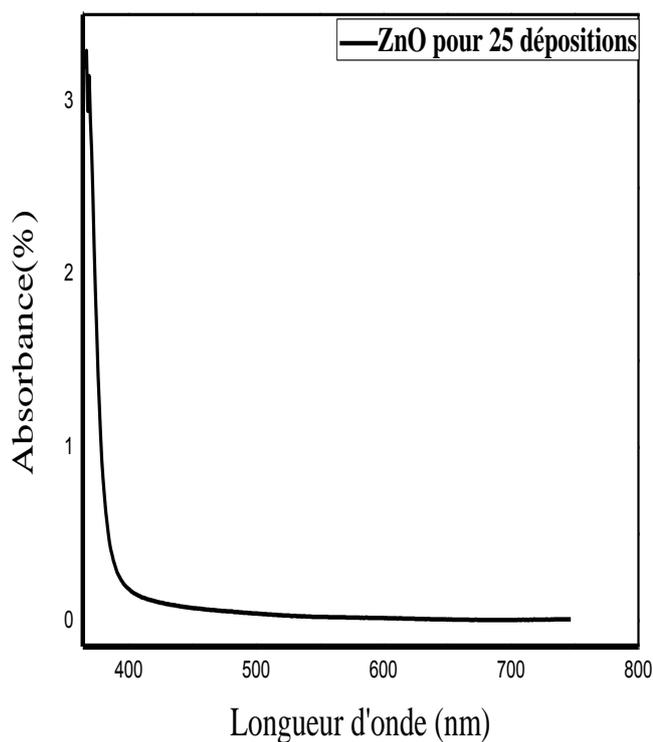


Figure III.24 : Spectre d'absorption des couches minces de ZnO à 25 dépositions.

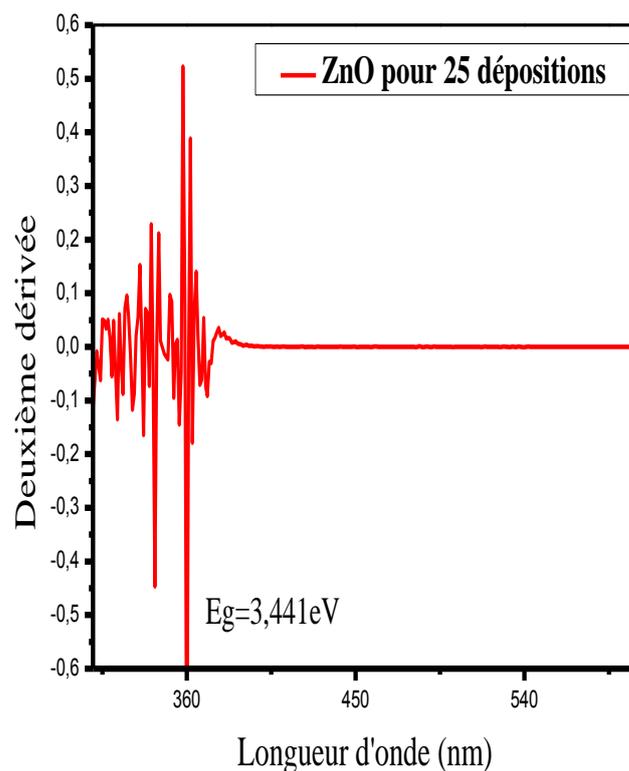


Figure III.25 : Courbe de la deuxième dérivée de l'absorption de ZnO à 25 déposition.

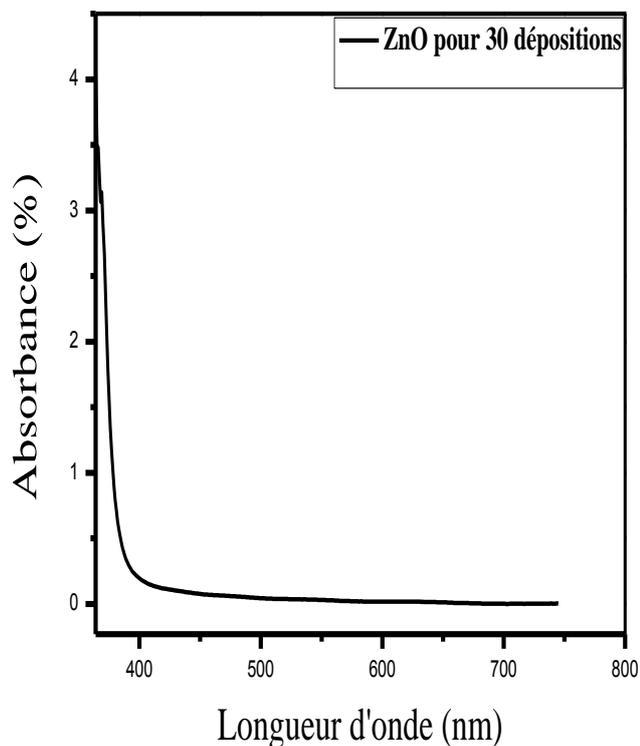


Figure III.26: Spectre d'absorption des couches minces de ZnO à 30 dépositions.

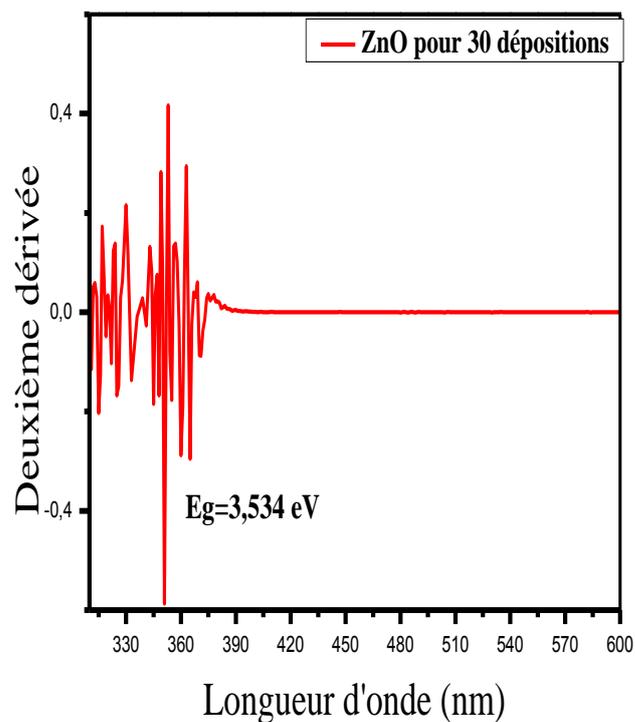


Figure III.27: Courbe de la deuxième dérivée de l'absorption de ZnO à 30 dépositions.

La méthode de la deuxième dérivée nous permet de obtenir les valeurs exact du gap optique : On a dérivée deux fois la fonction d'absorption. Le pic aigue dans les figures ci-dessus à droites est la position exacte du bord d'absorption du gap optique.

La variation de l'énergie du gap en fonction du nombre de couches est illustrée dans la figure (III.28) :

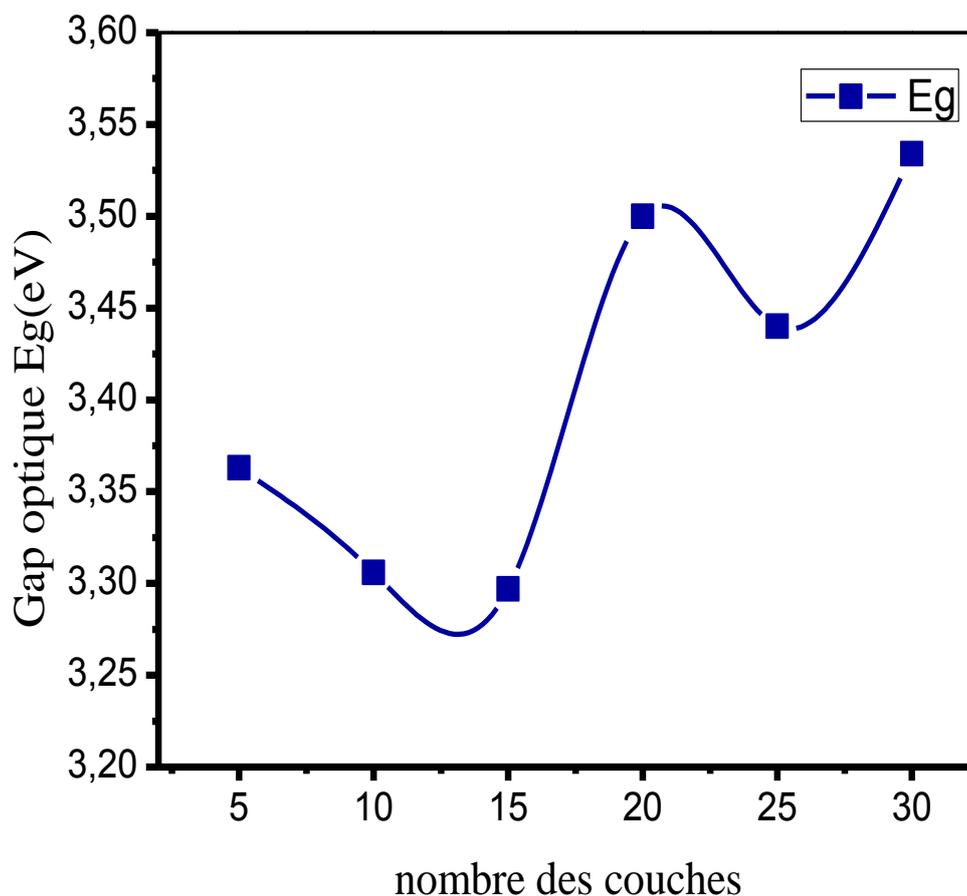


Figure III.28: Variation du gap en fonction de nombre de couches.

Les valeurs du gap optique dans nos couches de ZnO se situent entre 3,297 et 3,534eV. Pour 5 jusqu'à 30 dépositions, on observe que le gap optique varie avec l'augmentation de nombre de déposition. La diminution du gap, pour les couches de 10,15 et 25 dépositions, signifie la formation des défauts de structure, c'est derniers agissent comme des pièges pour les porteurs libres et comme barrières contre le transport. Pour les nombres de déposition 20 et 30 on remarque une augmentation du gap optique, Cette augmentation, qui est due à l'augmentation du nombre des porteurs libre, expliquée par l'efficacité du nombre de déposition, ce résultat est en accord avec la référence [76].

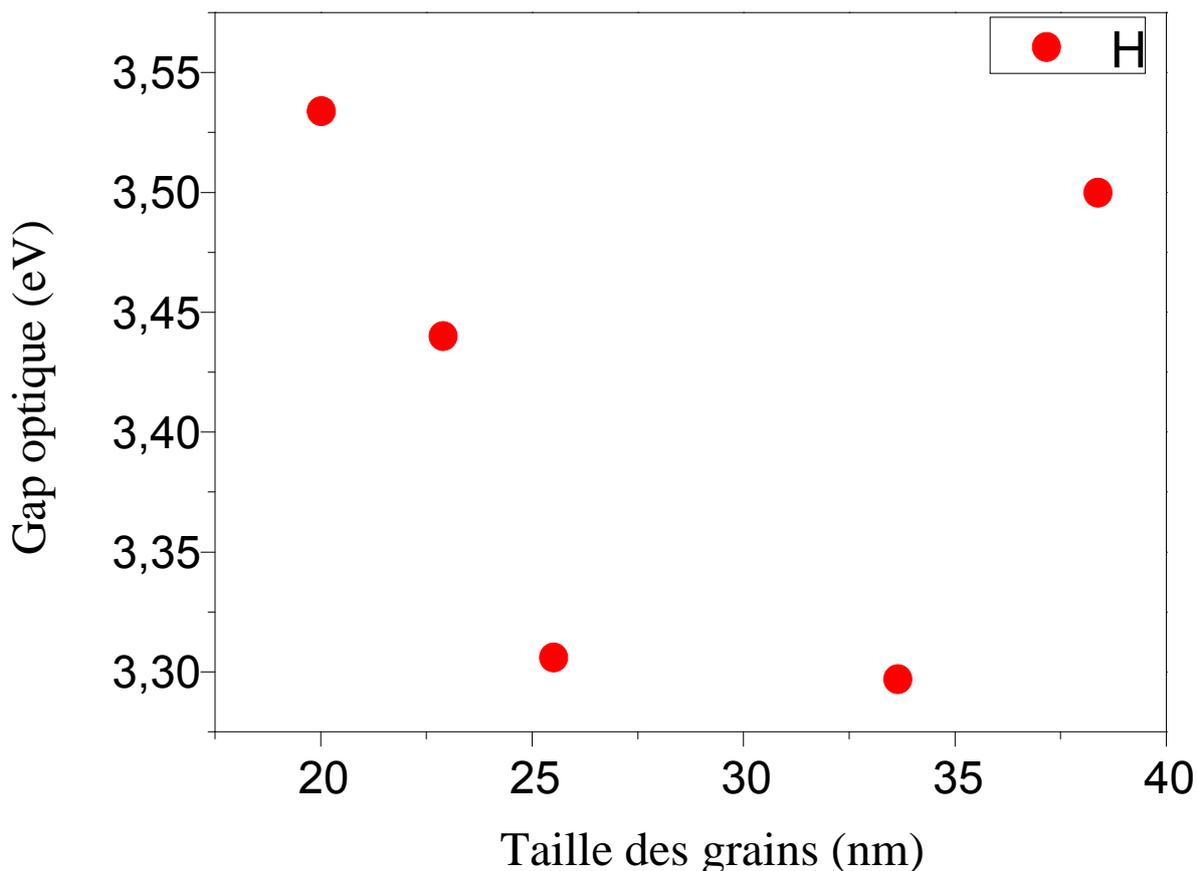


Figure III.29: Variation du gap optique en fonction de taille des grains.

Pour comprendre l'effet de la taille des grains à l'échelle nanométrique sur les propriétés optiques, on a tracé la courbe de la variation du gap optique en fonction de la taille des grains comme le montre la figure (III-29). On remarque que le gap optique augmente avec la diminution de la taille des grains où on a enregistré une valeur maximale du gap 3,534 eV pour la taille des grains égale 20,016 nm. Il est bien établi que pour les tailles réduites à l'échelle nanométrique, un confinement par l'apparition de pics d'absorption dus à des transitions quantiques est observé, ce qui se traduit par des transitions excitoniques discrètes, à partir desquelles il est possible de déterminer la taille des cristallites si E_g est connu et de déterminer celui-ci si on dispose de la taille des grains, et cela en utilisant la formule suivante [31] :

$$E_g \approx E_{g0} + \frac{\hbar^2}{2\phi^2\mu} - \frac{1.8e^2}{\epsilon_0\epsilon_r} \frac{1}{\phi} \quad \text{III. 5}$$

Dont:

- E_g est l'énergie de la bande interdite des couche minces.
- E_{g0} est l'énergie de la bande interdite du matériau massif.
- ϕ est la taille de grain.
- ϵ_0 permittivité diélectrique du vide ($=8.854187 \cdot 10^{-12} \text{F.M}^{-1}$).
- ϵ_r permittivité diélectrique relative (sans dimension).
- μ est la masse réduite :

$$1/\mu = 1/m_e + 1/m_h$$

- m_e est la masse effective de l'électron.
- m_h est la masse effective du trou.

III.4. Caractérisation électriques par la technique de quatre points :

Les propriétés électriques des couches minces de ZnO déposées pour différents nombre de dépositions ont été caractérisées par la technique de quater pointes. Cette technique de mesure permet de déterminer la valeur de la résistance 'R' du film mince à partir de la pente de la courbe linéaire I (V) en utilisant la formule suivant :

$$R = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} \quad \text{III. 6}$$

La figure (III.30) présente un exemple de mesure qui permet la détermination de valeurs de la résistance 'R' pour un couches minces de ZnO :

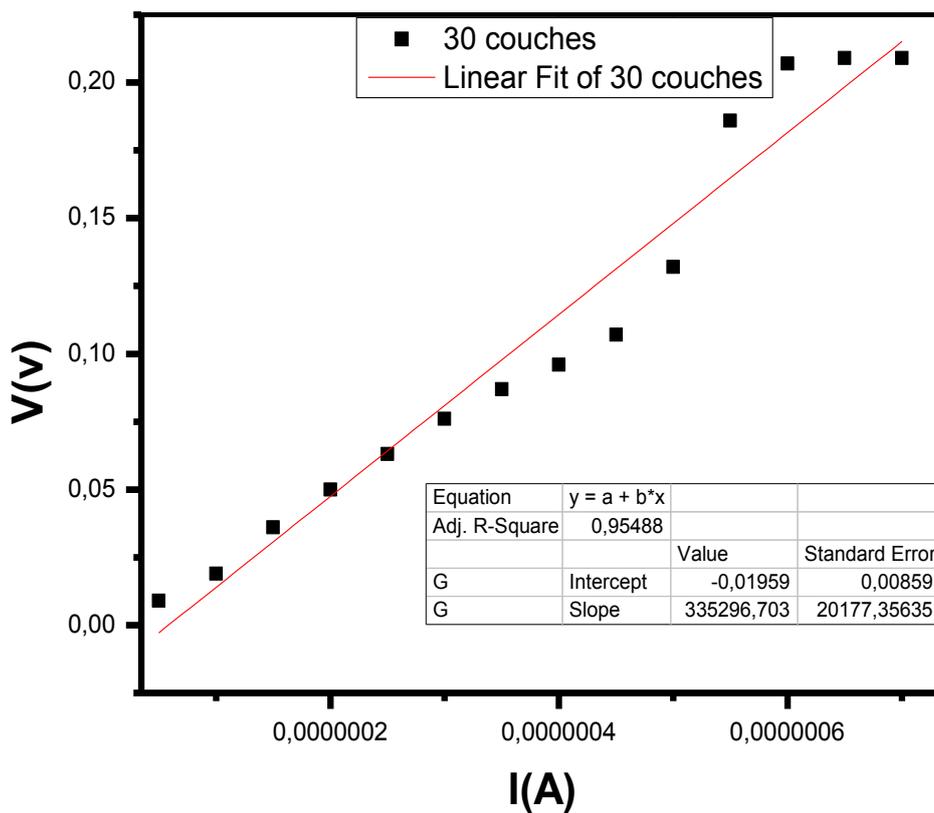


Figure III.30: Variation I(V) pour déterminer la résistance ‘R’ du couches minces de ZnO.

Le tableau suivant regroupe les valeurs expérimentales de la résistance des couches minces élaborées :

Tableau III.4.Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux de la résistance.

Nombre de dépôts	R(Ω)*10 ⁶
5	1.48447
10	1.44803
15	1.51513
20	1.5683
25	1.53465
30	1.51891

La variation de la résistance en fonction de nombre des dépositions représenté sur la figure(III.31) :

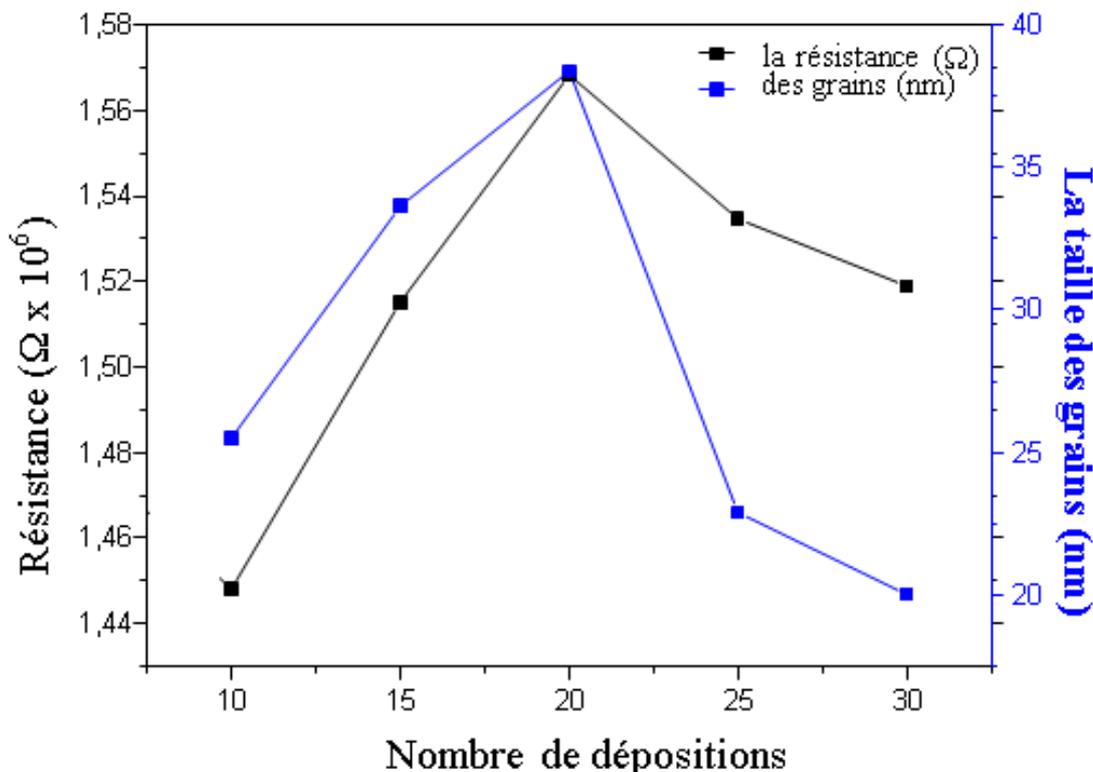


Figure III.31: la variation de la résistance en fonction du nombre des dépositions.

On remarque que la résistance des films se change avec l'augmentation du nombre de déposition de la même façon que la taille des grains avec e dernier. Cela signifie que pour les valeurs de la taille des grains petites on a une résistance petite et vice versa.

On a enregistré une valeur minimale pour le nombre de déposition 10, elle est de l'ordre $1,448 \times 10^6$ Ohm et pour une taille des grains 25,509nm, mais on rappelle que pour cette échantillon, on n'a pas une bonne cristallinité par contre pour l'échantillon de 30 dépositions on a une bonne cristallinité et la résistance est de l'ordre de $1,519 \times 10^6$ Ohm et la taille des grains égale 20,016nm.

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre étude a porté sur la déposition et la caractérisation des couches minces de l'oxyde de zinc élaborées par la technique sol-gel. Le choix de cette méthode est justifié par sa simplicité et sa facilité de mise en œuvre.

Dans ce travail nous avons élaboré une série de couches minces de ZnO. Et nous avons étudié l'effet du nombre des couches sur les propriétés structurales, optique et électrique.

Les résultats obtenus ont montré que :

- La caractérisation structurale avec DRX confirme la formation des cristallites de ZnO dans une structure hexagonale de type wurtzite.
- La taille moyenne des grains est variée entre 20,016 et 38,384 nm.
- Le paramètre moyen des mailles c et a est varié entre [0.5202 Å, 0.5209 Å] et [0.3246 Å, 0.3249 Å] respectivement.
- Les valeurs de transmittance des couches minces de ZnO entre 80% à 90 % dans le domaine visible. La largeur de la bande interdite est variée entre 3.534 à 3.297eV.
- Pour la caractérisation électrique, qui permet de déduire une valeur minimale de résistance de l'ordre de $1.48447 \cdot 10^6 \Omega$.

Finalement, on peut déduire que la meilleure les nombres des dépositions à 30 dépositions selon les meilleures propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (la cristallinité, la transmittance, une taille des grains et une résistance minimales, ...) que nous donne.

Références bibliographique

Références

- [1] H. Benelmadjat, "Élaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés", Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine (2011).
- [2] P.K. Weimer, *The TFT A New Thin-Film Transistor*, (1962)1462-1469.
- [3] Dossier de presse : Nano biotechnologies- Nano médecine : quels espoirs, quelles limites ? CEA Saclay (2007).
- [4] L. Ghalmi, " Étude des différentes techniques de caractérisation : par diffraction des rayons X, appliquées sur des cellules solaires élaborées à base de ZnO", Mémoire de Master, Université de Tlemcen(2018).
- [5] H. Belkacemi, " Dépôt et Caractérisations des Couches minces de ZnO avec Différentes Sources de Zinc", Thèse de Magister, Université Mohamed Kheider Biskra(2011).
- [6] A.R. Elshabini-Riad and F.D. Barlow, *Thin Film Technology Handbook*, III series McGraw-Hill, (1998) 640.
- [7] D. Lambe ,Y. Proskuryakov, K. Durose, J. Major, M. Al Turkestani, V. Barrioz, *Thin solid films*, 518 (2009) 1222-1224.
- [8] G. Gordon, *MRS Bulletin*, 25(2000) 52-57.
- [9] R. Achour, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires ", Mémoire de Magister, Université el oued(2013).
- [10] M. Matsuoka, *Japanese Journal of Applied Physics*, 10 (1971) 736-746.
- [11] F. John, Cohen, J. David, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(2008)2801-2804.
- [12] M.G. MacDowell, R. J. Sanderson, and I. G. Hill, *Applied Physics Letters*, 92(2008) 1-3.
- [13] A. J. Freeman, K. R. Poeppelmeier, T. O. Mason, R. P. H. Chang, and T. J.MRS *Bulletin*, 25 (2000) 45-51.
- [14] K. Numera *Nature*, 432 (2004) 488-491.
- [15] D.G. Baik, S.M. Cho, *Thin Solid Films*, 354 (1999) 227-231.
- [16] S. Fay, U. Kroll, C. Bucher, E. Vallat-Sauvain and A. Shah, *Solar Energy Materials & Solar Cells* ,86(2005) 385-397.
- [17] H. Ma Zhong Quan, Li Feng *Superlatives and Microstructures* ,46(2009) 664-671.
- [18] K.D. Schierbaum, U. Weimar, W. Göpel, R. Kowalkowski , *Sensors and Actuators* ,3(1991) 205-214
- [19] B. Troudi, " Élaboration et caractérisation des nanocristaux du semi-conducteur à grand gap ZnO dispersés dans deux matrices : Le polymère polystyrène et la silice SiO₂", Mémoire de Master, Université Mentouri de Constantine(2006).

- [20] M. Matsumura, Renato, P. Comate, *Thin Solid Films*, 476 (2005).
- [21] X. Y. Kong, Z. L. Wang, *Nano. Lett.* 3 (2003)1625.
- [22] Z. Sofiani, "Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO", Thèse Doctorat, Université d'Angers (2007).
- [23] D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, K. Ip, S.J. Pearton, M.F. Chisholm and T, *Materials today*, 7(2004).34-40.
- [24] J. H. Guo, L. Vayssieres, P. C, *J. Phys: Condense. Matter*, 14(2002)6969-6974.
- [25] T. Brouri, "Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nano fils de ZnO", Thèse de Doctorat, d'Université Paris-Est(2011).
- [26] L. Yang, "Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu", Thèses Doctorat, Université Littoral côte d'opale(2012).
- [27] Z. Messaïa, Z. Ouennoughib, T. Mouet, V. Harel, K. Konstantinov and N. Bouguechal, *Applied Surface Science*, 257(2010). 616–621.
- [28] K. Laurent, "Étude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nano fils d'oxydes métalliques (d-Bi₂O₃etZnO) synthétisés par voie électrochimique", Thèses Doctorat, Université Paris-Est(2008).
- [29] E. H. Kisi and M. M. Elcombe, 45(1989)1869-1870.
- [30] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*,5(1962).
- [31] L. Arab, "Élaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes", Thèse de Doctorat, Université de Constantine(2012).
- [32] S. Mandal ,N. Goswami, K. Das, A. Dhar, S. Ray, *Thin Solid Films* ,516 (2008) 8702–8706.
- [33] E.Bacaksiz, S.Aksu, S.Yilmaz, M. Parlak, M .Altunbas, , *Thin Solid Films*, 518 (2010) 4076–4080.
- [34] H. Lekiket, "Élaboration et Caractérisation des hétérojonctions à base de couches minces de ZnO et ZnS", Thèse de Magister, Constantine (2008).
- [35] P. Scherrer, *Goettinger Nachr*, 2 (1918) 98.

- [36] E. Mollwo, O. Madeling, M. Schulz, H. Weiss, Landolt-Bornstein. Funktionenaus Naturwiss.U.Technik. NeueSerie, Springer, Berlin, (1982)35.
- [37] R. Baghdad, B. Kharroubi, A. Abdiche, M. Bousmaha, M. Bezzerrouk, A.Zeinert, M. El Marssi, K. Zellama, Super lattices Microstructure,52 (2012) 711–721.
- [38] C.A. Arguello, D.L. Rousseau, S.P.S. Porto, Phys. Rev, 181 (1969) 1351–1363.
- [39] D. Shuang, J. Wang, L. Zhong, H. Yan, Mater. Sci. Semicond. Process, 10(2007) 97–102.
- [40] A. Hafdallah, " Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique", Mémoire de Magister, Université de Constantine (2007).
- [41] S. Abed, "Élaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse", Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine.
- [42] A. Moustaghfir, "Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photo protection du polycarbonate", Thèse Doctorat, Université Blaise Pascal, France (2004).
- [43] G. Gordillo, and C. Calderon, Adv. Mat. Sci & Tech, 70 (1997) 2230.
- [44] M.C. Markham, M.C. Hanan, S.W. Evans, J.A m. Chem.Soc, 76 (1954) 820.
- [45] B. ouahiba, " Capteur de gaz à nanostructure", Thèse Doctorat, Université des d'Oran (2012).
- [46] S. Wei, J. Lian, Materials Characterization, 61(2010) 1239 – 1244.
- [47] S. Rani, P. Suri, P.K. Shishodia, R.M. Mehra, Solar Energy Matériels et Solar Cells ,92(2008)1639–1645.
- [48] H. Mahdi, Z. Ben Ayadi, J. L. Gauffier, K. Djessas and S. Alaya, Journées Internationales de Thermique, Maroc(2013).
- [49] Z. Ben Ayadi, L. El Mir, K. Djessas , S. Alaya , Thin Solid Films ,517(2009) 6305– 6309.
- [50] H. Kavak, E. S. Tuzemen, L.N. Ozbayraktar. Esen, 83 (2009)540–543.
- [51] J. Phalippou, Comptes Rendus Chimie, 5(2002)855–863.
- [52] K. Mouhli, K. Taraft, "élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO :Al par le procédé sol-gel", Mémoire DEA, Université de Bejaia (2010).
- [53] <http://rescoll.fr/blog/wp-content/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gel>.
- [54] S. Chelouche, "Propriétés des fenêtres optiques ZnO: Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS", Mémoire de Magister, Université de Sétif (2012).

- [55] F. Aoudjit, "synthèse et caractérisation des catalyseurs xérogels et aérogels à base de molybdène ", Mémoire de magister, Université de Boumerdes (2008).
- [56] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, et C. S. Ashley. *Journal of Non crystalline Solids*, 147 (1992) 424–436.
- [57] C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, P. R. Shunkand, C. S. Ashley, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 99(1991)862.
- [58] I. Deghiche, " Effet de la concentration de la solution sur les propriétés des couches minces de ZnO élaborées avec la méthode sol- gel", Mémoire de Master, Université de Biskra (2018).
- [59] J. Rousseau, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*, Edition Masson, chapitre 9, 103.
- [60] S. Ivanova, "Formation de nanoparticules d'or supportées : De la préparation à la réactivité catalytique", Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur (2004).
- [61] G. Fang, D. Li, and B. L. Yao, 68 (2003)363–372.
- [62] W. Walter, and S. Chu, *Physical and structural properties of ZnO sputtered films Materials Letters*, 55(2002) 67–72.
- [63] S. Venkatachalam and Y. Kanno, 9(2009)1232–1236.
- [64] K. Kamli, "Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain", Mémoire Magister, Université Mohamed Khider-Biskra (2013).
- [65] S. Ben Ramache "Elaboration et caractérisations des couches minces de ZnO dopes cobalt et indium ", Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra(2012).
- [66] Y. Larbeh, Thèse De Magister Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (2011).
- [67] Y. BAKHA, Thèse de Doctorat es Science, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (2013).
- [68] J. Res, and Chem.Sci, *Synthesis and Optical Characterization of Zinc Oxide Thin Film*, *Journal of Chemical Sciences*, 2 (2012)26-30.
- [69] A. Othmani, J. C. Plent, E. Berstien, C. Bovier, J. Dumas, P. Riblet P. Gilliot, R. levy. B. Grun ; *J. of Crystal growth* , (1994) 144-141.
- [70] E. Karmazsin, *Thermo conductivité du solide*, *Techniques de l'ingénieur*, 1300 (2001).
- [71] S.H. Sabeeh, R.H. Jassam, *J. Results in Physics* 10 (2018) 212–216.
- [72] H. Mouna, " Elaboration et caractérisation des couches minces nanocristallines" Thèse de Magister, Constantine 1(2014).

- [73] S. Rahman, "Elaboration et caractérisation de couche minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron", Thèse de Doctorat, Université Mohamed Kheider-Biskra(2008).
- [74] J. Bessot, S. Audisio, Techniques de l'ingénieur, traitement de surface, M5, 4(1989) 1655-1660.
- [75] S. Sammar, "Elaboration et caractérisation des matériaux magnétiques nanocristallins", Annaba (2011).
- [76] P.M. Devshette, N.G. Deshpandeb, G.K. Bichile, Journal of Alloys and Compounds, 463 (2008)576–580.

Résumé

Dans ce travail nous avons élaborés des couches minces de ZnO par voie sol-gel. Les échantillons sont élaborés pour différents nombre de déposition (5, 10, 15, 20, 25 et 30 dépositions).

La caractérisation des couches minces obtenues a été faite par la diffraction des rayons X, la spectrophotométrie UV-visible et la méthode de quatre pointes. La DRX a permis de confirmer la formation de ZnO polycristallin avec une structure hexagonale de type wurtzite, la taille des grains est à l'échelle nanométrique dont la valeur minimale 20.016 (nm) est enregistré pour l'échantillon de 30 dépositions, cette dernière montre aussi une bonne cristallisation. Les couches de ZnO élaborées montrent une bonne transparence dans le visible où la transmittance est entre 80% et 99%.

L'énergie du gap varie entre 3.534 à 3.297 eV, la grande valeur du gap est enregistrée pour la valeur minimale de la taille des grains, ce résultat est en bon accord avec la littérature. La méthode de quatre pointes montre que la résistance varie avec la taille des grains ; la valeur minimale est notée pour la couche de 10 dépositions, elle est de l'ordre $1,448 \times 10^6$ Ohm mais cette couche n'a pas une bonne cristallinité, ce dernier est très bon pour la couche de 30 dépositions. La résistance et la taille des grains de la couche de 30 dépositions sont $1,5189 \times 10^6$ Ohm et 20,016nm respectivement.

Mots clés : couches minces, Oxyde de zinc, sol-gel, dip-coating, nombre de dépositions, DRX, spectroscopie UV-Vis, quatre pointes.

ملخص

في هذا العمل ، قمنا بتحضير شرائح رقيقة من اكسيد الزنك بطريقة السائل - الهلامي ، تحضير العينات تم بترسيب عدد مختلف من الطبقات (5 ، 10 ، 15 ، 20 ، 25 و 30 طبقة). تحليل الأفلام الرقيقة المتحصل عليها تم بواسطة انعراج الأشعة السينية، مطيافية الأشعة المرئية و الأشعة فوق البنفسجية ، اما الخصائص الكهربائية فبواسطة تقنية الأربع اقطاب. أكدت الأشعة السينية تشكل اكسيد الزنك متعدد البلورات في بنية سداسية من نوع wurtzite، اصغر بعد حبيبي (nm) 20.016 مع تبلور جيد تم تسجيله من اجل عدد الطبقات يساوي 30 . شرائح اكسيد الزنك المحضرة اظهرت شفافية جيدة في المجال المرئي حيث تتراوح النفاذية بين 80% و 99%. اما الفاصل الطاقوي فوجدناه يتغير ما بين 3.534 و 3.297 إلكترون فولت ، و اعلى قيمة للفاصل الطاقوي تتوافق مع اقل قيمة للبعد الحبيبي ، وهذه النتيجة في اتفاق جيد مع الاعمال السابقة. تقنية الأربع اقطاب بينت أن المقاومة تتغير مع اتجاه تغير البعد الحبيبي. وادنى قيمة للمقاومة سجلت من اجل الشرائح المكونة من 10 ترسبات، وهي تبلغ حوالي 1.448×10^6 اوم، لكن هذه شرائح غير مبلورة جيدا ، اما التبلور الجيد فتحصلنا عليه من اجل 30 طبقة ذات مقاومة و البعد الحبيبي 1.5189×10^6 اوم و (nm) 20.016 على الترتيب.

الكلمات المفتاحية : شرائح رقيقة، اكسيد الزنك، سائل-هلام، الغطس و السحب، عدد الطبقات، انعراج الأشعة السينية، المطيافية فوق البنفسجية - المرئية، تقنية الأربع اقطاب.