



République Algérienne Démocratique et
Populaire



Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique



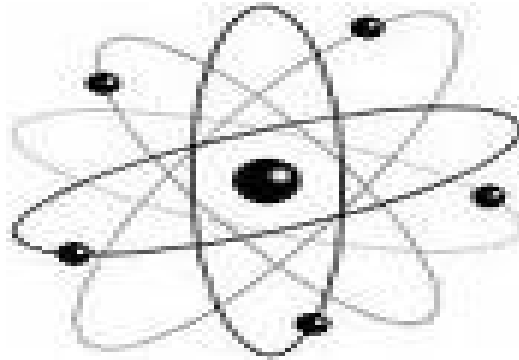
----- Université Med Khider Biskra -----

Département des Sciences de la Matière

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique Photovoltaïque



Mémoire de fin d'étude en Master

Intitulé :

*Elaboration et caractérisation des couches
minces de Zno pures et dopées en Bi par
voie Sol-gel*

Presenté par:

Messaouda

Rakrouche

Devant le Jury Composé par :

<i>A .Meftah</i>	<i>Profes seur</i>	<i>Université Med Khider- Biskra</i>	<i>Présid ent</i>
<i>I.Arab</i>	<i>M.C.« B»</i>	<i>Université Med Khider- Biskra</i>	<i>Rappo rteur</i>
<i>N.Sengoug a</i>	<i>Profes seur</i>	<i>Université Med Khider- Biskra</i>	<i>Exami nateur</i>

Année Universitaire

2013-2014

REMERCIENEMENT

*D'abord nous remercions le bon dieu dans sa
miséricorde nous a donné*

*Santé, courage, volonté et beaucoup de force pour
que nous puissions mener à bien ce modeste
travail.*

*Tous le respect et les mots de remercies à notre
encadreur **Md.ARAB LOUIZA**, pour son soutien,
ses aides, ses conseils*

*directifs, et sa disponibilité durant la réalisation de
notre travail nous remerciment vivement
madame la présidente de jury*

***Md .A.Meftah** et l'examineur **Mr.N.Sengouga**,
Qui ont biens accepté de juger notre travail.*

*Nos remerciements vont également à tous les
responsables les enseignants de notre
département des Sciences de la Matière , qui ont
contribué à notre formation.*

En fin, nous remercions Toutes les personnes qui nous ont aidés à réaliser ce mémoire, ainsi à tous ceux qui nous ont aidés, de près ou de loin, à accomplir ce travail.



Dédicace
Je dédie ce modeste
travail à :
Mes parents,
à mes frères et
sœurs,
et à tous les
membres de ma



Sommaire

Sommaire

Remerciement	I
Sommaire	II
Introduction générale	1

Chapitre I

Les propriétés physiques des couches minces de ZnO et leurs applications

Introduction	3
I.1 Les oxydes transparents conducteurs (TCO)	3
I. 2 Généralités sur ZnO massif	3
I .3 Généralités sur les couches minces	4
I.3.1 Bref historique	4
I. 3.2 Enjeux technologiques des couches minces	5
I.4 Propriétés des couches minces de ZnO	6
I.4.1 Propriétés structurales	6
I.4.2 Propriétés optiques	8
I.4.3 Propriétés électriques	8
I.4.4 Propriétés magnétiques	10
I.4.5. Propriétés catalytiques	10

Sommaire

I.4.6 Propriétés piézoélectriques	
11	
I.5.Applications de l'oxyde de Zinc	
11	
I.5.1. Utilisation de poudres de ZnO	
12	
I.5.2. Utilisation de ZnO en couche mince	
12	
 Chapitre II Méthode d'élaboration et techniques de caractérisations des couches minces de ZnO 	
Introduction	13
II.1 Formation d'une couche mince	
13	
II.2 Méthodes de dépôt de couches minces de ZnO	
13	
II.2. Méthode sol gel	14
II.2.1. Principe de la méthode sol gel	14
II.2.1.1. Réactions chimiques dans le procédé sol-gel	16
II.2.1.2. Gélification et structure du gel	16
II.2.2. Vieillessement du gel	17
II.2.3. Séchage du gel	17
II.2.4. Les différentes méthodes de dépôt de couches minces par sol-gel	19
II.2.5. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel	21

Sommaire

II.3. Les étapes expérimentales	22
II.3.1 Choix des substrats	23
II.3.2. Préparation de la solution pour déposer des couches minces de ZnO pur	23
II.3.3. Nettoyage des substrats	25
II.3.4. Dépôt des couches	25
II.3.5. Traitement des couches	26
II.3.5.1. Séchage des couches	26
II.3.5.2. Recuit thermique des couches	26
II.3.6. Préparation des solutions de dopage	27
II.4 Méthodes de caractérisations	28
II.4.1 Diffraction des rayons X	28
II.4.1.1. Principe des mesures de diffraction des rayons X	28
II.4.1.2. Détermination des contraintes et de la taille des grains	29
II.4.1.3 Caractérisation par DRX des couches minces de ZnO	31
II.4.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge IR	31
II.4.2.1 Principe de la spectroscopie infrarouge	32
II.4.2.2 Principe du spectrophotomètre infrarouge	32

Chapitre III

Résultats et discussions

Introduction	34
III.1. Diffraction des RX	34
III.1.1. Des couches minces de ZnO pures	34

Sommaire

III.1.2. Oxyde de zinc dopé en bismuth Bi	35
III.1.3. Analyse des spectres DRX	37
III.1.3.1. Calcule de la taille des graines	37
III.2. Spectrophotométrie Infrarouge	39
Conclusion générale	41
Références bibliographiques	42

ملخص

أكسيد الزنك نصف ناقل ينتمي إلى عائلة الأكاسيد الناقلة الشفافة. لأكسيد الزنك خصائص إلكترونية، كهربائية و بصرية ذات أهمية كبيرة في التطبيقات الإلكترونية. ويتميز بنطاق ممنوع مباشر يتراوح ما بين 3.3 eV و 3.4 eV ، طاقة الزوج (إلكترون- ثقب) تساوي 60 meV.

هذه الدراسة تهدف إلى تحضير شرائح رقيقة من أكسيد الزنك النقي والمطعم بالبسميث، وذلك بهدف تحسين الخصائص البنيوية والمورفولوجية لأكسيد الزنك. تم تحضير العينات بطريقة sol-gel وبتقنية dip coating..

التحليلات التي تمت على شرائح أكسيد الزنك باستعمال انعراج الأشعة السينية وسبيكتروسكوبي ما تحت الحمراء تظهر أن شرائح أكسيد الزنك ذات بنية سداسية و بعد الحبيبات من رتبة النانو. التطعيم بالبسميث يعطي حبيبات ذات بعد أقل مقارنة بحبيبات أكسيد الزنك النقي. هذه النتائج تستجيب إيجابيا مع تطلعاتنا. الكلمات الرئيسية : أكسيد الزنك ، شرائح رقيقة ' البسميث ، dip coating ، Sol gel.

Résumé

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau semi-conducteur transparent de la famille des TCOs, il présente des propriétés électroniques, électriques et optiques intéressantes pour les applications optoélectronique, notamment dans le domaine photovoltaïque. La bande interdite est de nature directe, la valeur de sa largeur varie de 3.3 eV à 3.4 eV et une énergie de liaison excitonique de 60 meV.

Le présent travail consiste de l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnO pures et dopées en Bismuth dans le but d'améliorer les propriétés structurales du ZnO. L'élaboration des échantillons a été effectuée par la méthode sol-gel en utilisant la technique dip coating.

Les analyses des couches minces de ZnO pures et dopées en Bi avec la technique de la diffraction des rayons X et spectroscopie Infra rouge montrent que ces couches ont une structure hexagonale et taille des grains à l'échelle nanométrique. Le dopage avec le Bi donne des tailles des grains assez fines que ZnO pure. ce résultats repend favorablement à nos aspiration.

Mots clés : ZnO, couches minces , Bismuth, sol-gel, dip coating,.

Introduction Générale

Les oxydes transparents et conducteurs (Transparent Conductive Oxides : TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en photovoltaïque et en optoélectronique [1].

L'oxyde de zinc ZnO est un matériau semi-conducteur faisant partie de cette famille de TCO, il présente des propriétés électroniques, électriques et optiques intéressantes pour les applications optoélectronique notamment dans le domaine photovoltaïque. La bande interdite est de nature directe, la valeur de sa largeur varie de 3.3 eV à 3.4 eV et une énergie de liaison excitonique de 60 meV [2].

Dans ce contexte, nous avons choisi l'oxyde de zinc comme matériau de base. En effet, c'est un matériau relativement facile à déposer et surtout il se situe parmi les matériaux les plus intéressants du point de vue propriétés comparés aux autres matériaux [3,4].

L'objectif de notre travail est :

- L'élaboration des couches minces d'oxyde de Zinc déposées par la technique de dip coating sur des substrats en verre en utilisant la technique sol-gel.
- L'optimisation de la qualité des films minces de ZnO par les études de l'influence des conditions opératoires sur les propriétés physiques des couches.
- L'amélioration de la qualité de ces couches par l'étude de l'influence des dopants sur les propriétés structurales afin d'obtenir des couches transparentes et conductrices. Les propriétés physiques de ces films ont été étudiées en fonction des conditions expérimentales. Pour ce faire, nous avons caractérisé nos films par la diffraction X et l'infrarouge IR.

Notre travail de recherche est présenté dans un manuscrit structuré en trois parties comme suit :

Le premier chapitre regroupe les résultats d'une recherche bibliographique mettant en évidence les principales propriétés de l'oxyde de zinc et une attention particulièrement réservée à son application en tant qu'oxyde transparent conducteur (TCO).

La première partie du deuxième chapitre décrit en premier lieu les techniques classiques utilisées pour le synthétiser en couches minces. On a décortiqué la méthode sol gel, la méthode adoptée dans cette étude, et les différentes étapes expérimentales suivies pour l'élaboration des couches minces de ZnO pures, en basant sur une étude en parallèle pour obtenir les conditions expérimentales optimums. En deuxième lieu on étudié l'effet du taux de dopage sur les propriétés structurales des couches minces de ZnO, on a choisir le Bismuth

Introduction Générale

comme dopant. Dans la seconde partie du chapitre on a cité les techniques de caractérisation utilisées pour analyser les couches minces élaborées, en détaillant leurs principes, qui sont : la diffraction des rayons X, la technique qui reste un passage obligé pour étudier les propriétés structurales et par suite la compréhension des phénomènes physiques. La deuxième technique d'analyse utilisée est la spectroscopie infra rouge pour définir les liaisons prédominées dans les couches minces de ZnO pure et dopée.

Le troisième chapitre décrit les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos couches. L'étude des dépôts d'une couche de ZnO dopé au Bismuth Cette propriété est optimisée par l'effet du dopage de ces couches déposées par dip coating sur leurs propriétés structurales et reste

Les résultats obtenus concernant les propriétés structurales des couches minces de ZnO pur et dopé sont exposées et discutées dans le troisième chapitre, dans le quel on a ajouté une comparaison avec les résultats précédents de la bibliographie.

Finalement ce manuscrit ce termine par une conclusion générale, où on résume les différentes étapes du travail et les résultats obtenus.

Chapitre I: les Propriétés physiques des couches minces de ZnO et leurs applications

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons une étude bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs (TCO), dont l'oxyde de zinc (ZnO) fait partie, suivies par une présentation des propriétés des couches minces de ZnO et quelques applications.

I.1 Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

Il existe une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié [5]. On appelle ces oxydes, les oxydes transparents conducteurs (TCO) (transparent conductive oxide). Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), cette remarque est valable pour les TCO fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO ($\sim 3 - 4$ eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à celle du gap, et les rend transparents à la lumière visible. Grâce à des technologies telles que : la triple jonction absorbant tout le spectre solaire peut atteindre des rendements de plus de 35 %. Des chercheurs à l'institut Fraunhofer des systèmes à Energie solaire ont obtenu l'un des plus hauts records : un rendement de 41.1 %. Leur système associe un concentrateur solaire de facteur 454 qui concentre la lumière sur une cellule multi-jonction de 5 mm² de surface. Les couches actives sont composées de la superposition de GaInP/GaInAs sur substrat de germanium. Depuis quelques décennies, l'industrie solaire est très active.

En 2006, l'industrie photovoltaïque en Allemagne a réalisé un chiffre d'affaires de l'ordre de 4 milliards d'euros et emploie près de 40 000 personnes.

Chapitre I: les Propriétés physiques des couches minces de ZnO et leurs applications

Les principaux TCO utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps le SnO₂ et l'ITO. Depuis les années 80, un troisième TCO est de plus en plus utilisé pour ces applications, c'est l'oxyde de zinc (ZnO). Ce dernier TCO constitue le point central de ce travail.

I. 2 Généralités sur ZnO massif

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule ZnO, il est insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides et les alcools. Sa température de fusion est supérieure à 2250 K,

sa densité est de 5675 Kg.m⁻³, son enthalpie de formation est de 6.5x10⁵ J.mol⁻¹ et son module de cisaillement est égal à 44 GPa.

Comme la plupart des composés semi-conducteurs à large bande interdite, le ZnO a d'abord été étudié par la microélectronique ensuite a été utilisé aux domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. L'étude de ce matériau a réapparu depuis quelques années en raison de ses propriétés fondamentales attractives. La révolution des nanotechnologies lui a conféré une place maîtresse parmi les matériaux en course. L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à large bande interdite (3,37 eV à la température ambiante) et une importante énergie de liaison des excitons (60 meV) avec une conductivité naturelle de type n. Ces trois propriétés font de ZnO un bon candidat pour des applications technologiques telles que les diodes laser et les diodes émettrices de lumière (UV, violette et bleue). Aussi, le ZnO est un matériau piézoélectrique, il est transparent dans le visible, il possède une mobilité électrique élevée et une forte luminescence à la température ambiante [6].

I .3. Généralités sur les couches minces :

Chapitre I: les Propriétés physiques des couches minces de ZnO et leurs applications

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.

I.3.1 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.

En effet, vers la fin des années cinquante, les couches minces ont été extrêmement utilisées essentiellement dans la réalisation des dispositifs électroniques, ensuite au début des

années soixante, Weimer a proposé les premiers transistors à films minces (TFTs) à base de CdS [7], néanmoins leur instabilité a constitué un obstacle à leur utilisation industrielle.

Vers le milieu des années soixante, d'autres domaines d'application des couches minces sont apparus, comme les SAWs (Surface Acoustic Waves). Les ondes acoustiques ont été utilisées durant plusieurs années en électronique, notamment dans les résonateurs à quartz. En 1965, le premier dispositif à ondes acoustiques de surface a été réalisé [8]. Une grande variété de couches minces fut ensuite développée. A cette époque, un matériau a révolutionné la microélectronique c'est le silicium amorphe (a-Si). Ce semi-conducteur est à ce jour un matériau clé dans

Chapitre I: les Propriétés physiques des couches minces de ZnO et leurs applications

beaucoup de domaines : de l'électronique, la photonique et l'optoélectronique. L'intérêt porté aux énergies renouvelables et à leur exploitation lui conféra une place privilégiée, pas seulement dans la recherche mais aussi dans l'industrie par l'apparition des premières cellules solaires en couches minces de silicium amorphe permettant ainsi la conversion énergie solaire-électricité. A savoir que la première cellule en silicium a été réalisée en 1954 et avait un rendement de 4.5% [9].

Au milieu des années quatre vingt, la technologie du silicium amorphe s'est encore développée en matière de qualité, des LEDs (diode électroluminescente) à base de a-Si ont été réalisées et ont trouvées leurs applications dans le marché des téléviseurs à cristaux liquide à base de a-Si TFT.

I. 3.2. 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) et 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 quantiques qui modifient le comportement du matériau en couche mince par rapport au même matériau à l'état massif. En

effet, un confinement quantique peut être à l'origine de la modification des propriétés du matériau par exemple le décalage du gap optique vers les grandes énergies.

Chapitre I: les Propriétés physiques des couches minces de ZnO et leurs applications

En plus de l'enjeu technologique qu'offre la minimisation, un enjeu biologique est également en cause suite aux applications médicales et la possibilité offerte d'interagir de façon ciblée avec les entités biologiques telles que les tissus, les cellules, voir les molécules. Une discipline nouvelle a donc vu le jour, c'est la nano médecine, qui utilise les micro- et nanotechnologies dans un but médical avec des applications telles que l'exploration plus précise et moins traumatisante des patients ainsi que le diagnostic le plus précoce des maladies pour aboutir à une médecine plus préventive [10].

I.4 Propriétés des couches minces de ZnO

Les couches minces de semi-conducteurs font actuellement l'objet d'un grand intérêt et suscitent de nombreuses recherches, vue leurs multiples champs d'applications. Plus particulièrement, les couches minces d'oxydes semi-conducteurs. Ces matériaux contribuent efficacement aux bouleversements technologiques responsables de la performance et de la minimisation des dispositifs électroniques et optoélectroniques. Parmi ces matériaux notant le dioxyde de titane (TiO_2), le dioxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde d'indium dopé étain (ITO) et l'oxyde de zinc (ZnO), ce dernier offre beaucoup d'avantages grâce à ses propriétés physiques très intéressantes.

L'oxyde de zinc, est un matériau abondant sur terre et non toxique, il est également de faible cout contrairement à d'autres matériaux comme l'ITO et le TiO_2 . L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule ZnO , il est insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides et les alcools. Il est très convoité de part ces propriétés intéressantes. Ces multiples avantages font de lui un matériau qui rivalise avec les autres oxydes régnant sur le marché de l'optoélectronique en films minces. C'est dans ce contexte que nous avons élaboré des couches de ZnO en essayant d'optimiser au maximum leur processus de fabrication.

I.4.1 Propriétés structurales

Chapitre I: les Propriétés physiques des couches minces de ZnO et leurs applications

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type würtzite [11-12], représentée dans la figure 1, avec les paramètres de maille suivants : $a = b = 3,25 \text{ \AA}$, $c = 5,12 \text{ \AA}$.

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace P63mc [13].

Zn : 0, 0, 0 ; 1/3, 2/3, 1/2

O : 0,0, μ ; 1/3, 2/3, $\mu+1/2$ avec $\mu = 0,375$

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de $0,11 \text{ \AA}$ dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn - O [14].

Figure I.1 Structure cristalline de l'oxyde de zinc.

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau I.1 on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal [14], laissant des espaces vides de rayon $0,95 \text{ \AA}$. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces, c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [15].

Les cristaux d'oxyde de zinc se présentent sous de nombreuses formes, en particulier en aiguilles longues ou courtes de section hexagonale, et en paillettes.

Liaison covalente	Zn neutre : $1,31 \text{ \AA}$	O neutre : $0,66 \text{ \AA}$
-------------------	--------------------------------	-------------------------------

Chapitre I: les Propriétés physiques des couches minces de ZnO et leurs applications

Liaison ionique	Zn ²⁺ : 0,70 Å	O ²⁻ : 1,32 Å (Pauling) [16]
	Zn ²⁺ : 0,78 Å	O ²⁻ : 1,24 Å (Goldsmith) [17]
	Zn ²⁺ : 0,60 Å	O ²⁻ : 1,38 Å (Shannon) [18]

Tableau I.1 Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.

I.4.2 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des couches minces dépendent fortement de la méthode d'élaboration, la qualité des couches, le traitement thermique appliqué, le type et la concentration du dopant.

Le ZnO fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultra violets. L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction est égal à 2. Sous forme de couche mince, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction du ZnO en couche mince varie entre 1,9 et 2,2 [19]. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. Ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de luminescence ont été observées. Elles vont du proche UV ($\lambda=350$ nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de $\lambda=550$ nm). La luminescence visible est dû aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds (niveaux virtuels entre la bande de conduction et la bande de valence), tels que les interstitiels de zinc, les lacunes d'oxygène et des impuretés introduites par dopage.

I.4.3 Propriétés électriques

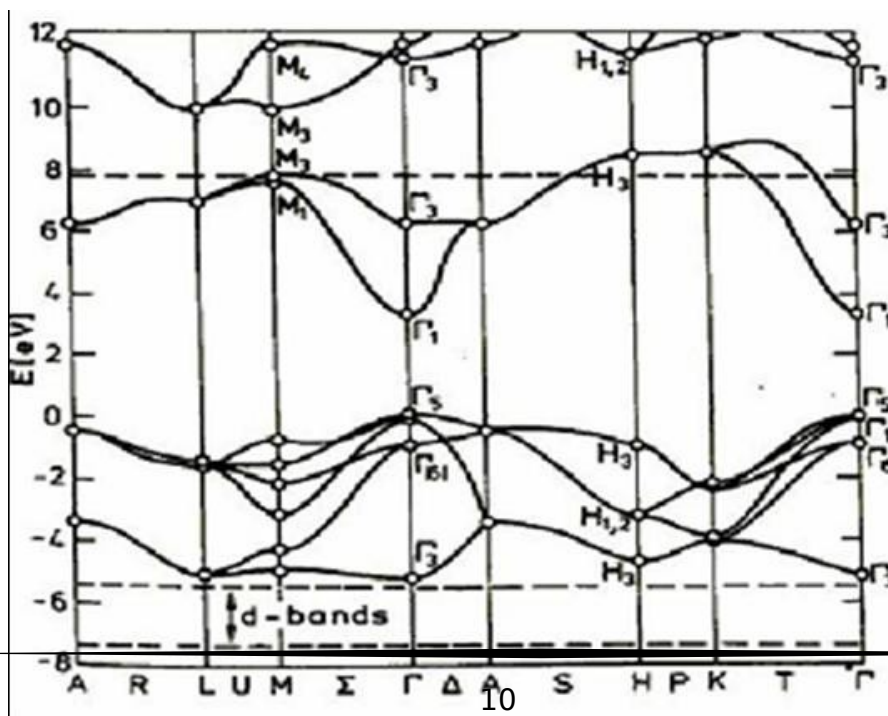
C'est un semi-conducteur dégénéré de type n , La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs libres (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau

Chapitre I: les Propriétés physiques des couches minces de ZnO et leurs applications

correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure). Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Srikant et Clarke [20] annoncent que le gap d'énergie du ZnO à la

température ambiante est de 3,3 eV, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3,15 eV explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement 3,2 eV) est souvent rapportée. Ainsi, le gap à température ambiante du ZnO est compris entre 3,2 et 3,3 eV. Une conductivité élevée ($> 5.10^3 \Omega^{-1}.cm^{-1}$) est possible dans le ZnO de type *n*, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [21]. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 $cm^2/V.S$. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de $\sim 200 cm^2/V.S$.

La figure I.2 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Dans cette structure il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc.



Chapitre I: les Propriétés physiques des couches minces de ZnO et leurs applications

Figure I.2 : Structure de bande du ZnO

(La référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) [22].

Cette figure indique que c'est un semi-conducteur à gap direct vu que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point Γ .

Quant à ses propriétés de conduction, le ZnO stœchiométrique est isolant mais il devient dégénéré de type n suite à la présence de défauts systématiques comme les lacunes d'oxygène et les atomes de zinc en position interstitielle. Le gap à température ambiante de ZnO peut avoir une valeur de 3.37 eV [23].

I.4.4 Propriétés magnétiques

Les couches minces de ZnO dopées avec des métaux de transition, sont actuellement très étudiées dans le cadre des recherches sur les propriétés magnétiques des matériaux appelés " Semi-conducteurs magnétiques dilués " (DMS) [24]. En particulier, le but est d'obtenir un DMS ferromagnétique avec une température de Curie supérieure à l'ambiante.

Les principaux dopants susceptibles d'améliorer les propriétés magnétiques du ZnO sont les métaux de transitions. Il a été montré que la plupart des métaux de transition peuvent être insérés dans la matrice de ZnO avec des teneurs importantes (5 à 40 % suivant l'ion inséré) [25]. Par exemple, l'incorporation du cobalt (Co) dans la matrice du ZnO par ablation laser, a montré un couplage ferromagnétique faible avec une température de Curie proche de l'ambiante alors que pour des couches dopées magnésium (Mn) un couplage antiferromagnétique fort a été mis en évidence [26].

I.4.5. Propriétés catalytiques

Chapitre I: les Propriétés physiques des couches minces de ZnO et leurs applications

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [27]. 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'ammoniaque en 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 également été utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [28].

Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour des applications comme catalyseurs ou capteurs avec de bonnes propriétés chimiques. Un nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $\text{Zn}(\text{OH})_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [29].

I.4.6 Propriétés piézoélectriques:

Les principaux avantages de la structure wurtzite sont l'absence de centre de symétrie et la polarité des surfaces. En effet, la surface du ZnO peut être décrite par une alternance de plans composés d'ions O^{2-} et Zn^{2+} le long de l'axe (c). L'opposition des charges ioniques produit des surfaces polaires chargées positivement de Zn et négativement de O. Ceci est à l'origine de la création de moment dipolaire et d'une polarisation spontanée le long de l'axe (c).

Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75 [30]) 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

Chapitre I: les Propriétés physiques des couches minces de ZnO et leurs applications

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 du ZnO a été intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'applications telles que les résonateurs d'onde acoustique [31].

I.5. Applications de l'oxyde de Zinc

I.5.1. Utilisation de poudres de ZnO

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en

tension [32]. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [33]. Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

Chapitre I: les Propriétés physiques des couches minces de ZnO et leurs applications

I.5.2. Utilisation de ZnO en couche mince

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques [34], l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [35], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [36]. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé [37]. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [38]. Nanto *et al.* [39] montrent que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine.

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles [40,41].

D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [40] utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen *et al.* [41] ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques. Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques [42]. Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité.

Chapitre I: les Propriétés physiques des couches minces de ZnO et leurs applications

Chapitre II: Méthode d'élaboration et techniques de Caractérisations des couches minces de ZnO

Introduction

L'élaboration des couches minces est une étape décisive, car les propriétés physiques du matériau résultant en dépendent, il est donc important de choisir la méthode d'élaboration la plus appropriée à l'application destinée et de contrôler au maximum les conditions d'élaboration. Il existe plusieurs méthodes d'élaboration des couches minces de ZnO, dans ce chapitre on a décortiqué la méthode sol gel, qui la méthode adoptée dans notre étude, Puis on décrit les techniques que nous avons utilisées pour caractériser les couches minces élaborées.

II.1 Formation d'une couche mince

On peut distinguer trois étapes dans la formation d'une couche mince :

1. Préparation de la solution ou des espèces à déposer,
2. Transporter ces espèces vers le substrat,
3. Dépôt sur le substrat et croissance de la couche.

Les deux premières étapes définissent la technique de dépôt. La troisième fait intervenir les phénomènes de germination et de croissance sur le substrat. [43]

II.2 Méthodes de dépôt de couches minces de ZnO

Les couches minces d'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ce matériau. Il existe plusieurs méthodes d'élaboration des couches minces, ces dernières peuvent être classées en deux catégories, des méthodes physiques et des méthodes chimiques. Pour les méthodes physiques, nous citons la technique PVD (physical vapor deposition), la pulvérisation cathodique, la pulvérisation ionique, l'ablation laser et la technique MBE (molecular beam epitaxy). Quant aux méthodes chimiques, On peut citer : la méthode CVD (chemical vapor deposition), électrochimie, spray pyrolyse et la méthode colloïdale et sol-gel.

Les techniques les plus utilisées de dépôts des couches minces découlant de ces deux catégories sont regroupées dans le diagramme (fig. II-1) suivant :

Chapitre II: Méthode d'élaboration et techniques de Caractérisations des couches minces de ZnO

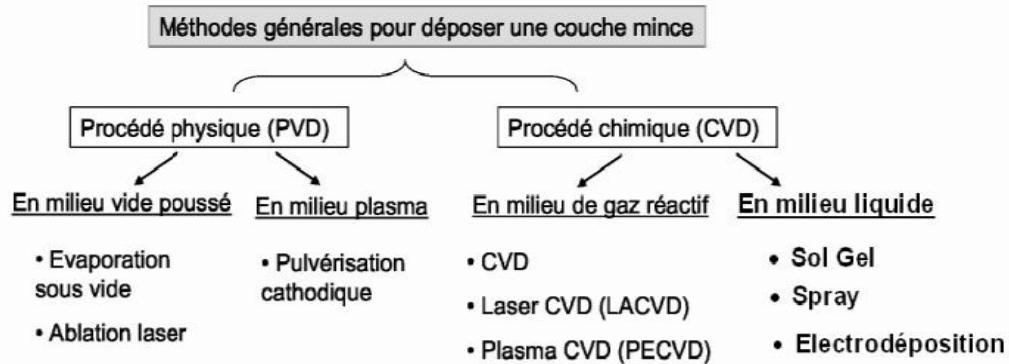


Figure II.1: Présentation des principaux procédés de dépôt des couches minces [44].

II.2. Méthode sol gel

Dans notre étude nous avons adopté la méthode sol-gel. C'est une méthode d'élaboration simple, non coûteuse et permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Elle permet de travailler dans des conditions dites de la chimie douce, où des couches minces constituées d'empilement de nano particules d'oxydes métalliques sont constituées. Ce procédé s'effectue à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse et 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.

II.2.1. Principe de la méthode sol gel

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 à 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 [45].

Chapitre II: Méthode d'élaboration et techniques de Caractérisations des couches minces de ZnO

Le temps nécessaire au "sol" pour se transformer en "gel" est appelé temps de gélification (ou point de gel). Il existe deux voies de synthèse sol-gel, qui sont [45] :

- **Voie inorganique ou colloïdale** : obtenue à partir des sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère et 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.2.

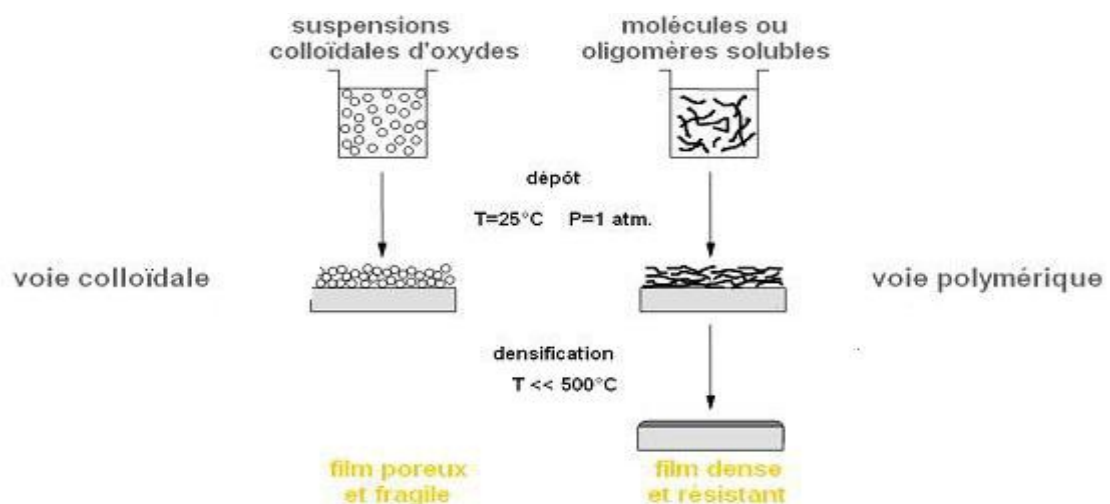


Figure II.2. Procédé sol-gel [46].

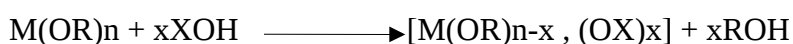
II.2.1.1. Réactions chimiques dans le procédé sol-gel

L'élaboration de réseaux d'oxydes par procédé sol-gel se déroule via des réactions de polymérisations inorganiques en solution à partir des précurseurs moléculaires, généralement

Chapitre II: Méthode d'élaboration et techniques de Caractérisations des couches minces de ZnO

des alcoxydes métalliques : $M(OR)_n$ où M est un métal de degré d'oxydation n et OR est un groupement alcoxyde correspondant à un alcool déprotonné [45].

Les alcoxydes métalliques doivent être d'une grande pureté et présentent une solubilité élevée dans une grande variété de solvants. Cette propriété de grande solubilité ne peut généralement être réalisée que dans des solvants organiques [47]. 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.



- **L'hydrolyse:** cas où $X=H$ et $n=1$



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 :



Il s'agit d'une oxalation. La liaison entre atomes est assurée par un pont oxo (-O-) [45].

II.2.1.2. Gélification et structure du gel

Les réactions précédentes conduisent à la gélification et à la formation d'un gel constitué de chaînes M-O-M (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 "gel" dans le procédé sol-gel est définie et caractérisée par un "squelette" solide en 3D inclus dans une phase liquide. La phase solide est typiquement un sol polymérique condensé où les particules se sont enchevêtrées pour former un réseau tridimensionnel.

Chapitre II: Méthode d'élaboration et techniques de Caractérisations des couches minces de ZnO

Les réactions permettant l'obtention de ce matériau sont réalisées à température ambiante. Les paramètres influençant les réactions sont la température, le pH, la nature du précurseur et du solvant et les concentrations des réactifs [45].

II.2.2. Vieillissement 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 :

- la polymérisation (étape de renforcement du réseau grâce à de nouvelles liaisons),
- le mûrissement (processus de dissolution et de reprécipitation),
- 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 [45].

II.2.3. Séchage du gel

Une fois gélifié, le matériau subit au séchage, ce dernier entraîne un rétrécissement du volume.

Le procédé de séchage permet l'obtention du matériau élaboré en voie sol-gel par évaporation de l'alcool ou de l'eau puisse 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%.

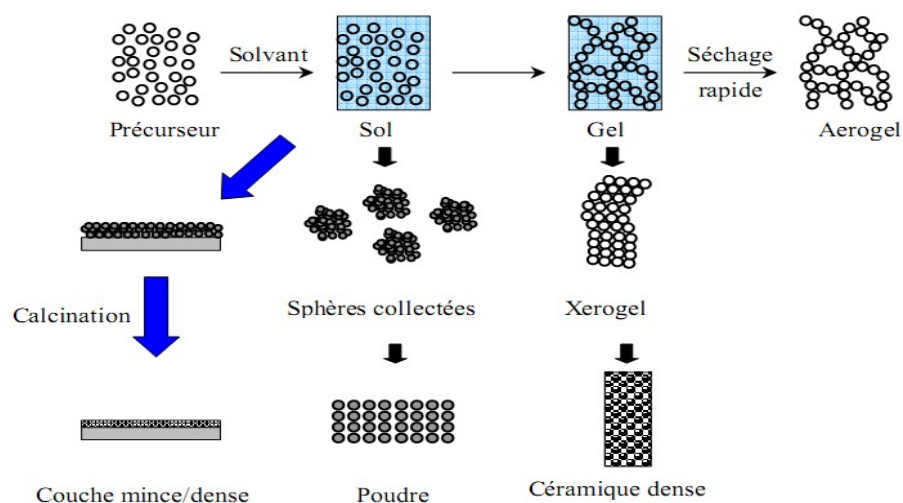
Chapitre II: Méthode d'élaboration et techniques de Caractérisations des couches minces de ZnO

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.

- **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.

Les xérogels sont généralement plus denses que les aérogels. 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 (figure II.3) [45].



Chapitre II: Méthode d'élaboration et techniques de Caractérisations des couches minces de ZnO

Figure II.3 Diversité des matériaux sol-gel et de leur mise en forme [48].

II.2.4. Les différentes méthodes de dépôt de couches minces par sol-gel

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour le dépôt de couches minces optiques sur un substrat donné: le "spin-coating", le "drain-coating", et "le dip-coating".

Ayant chacune leurs caractéristiques propres, 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 [49] :

□□ trempage–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.

Cette méthode consiste à immerger le substrat dans la solution et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière .

Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux [50], (Fig. II.4).

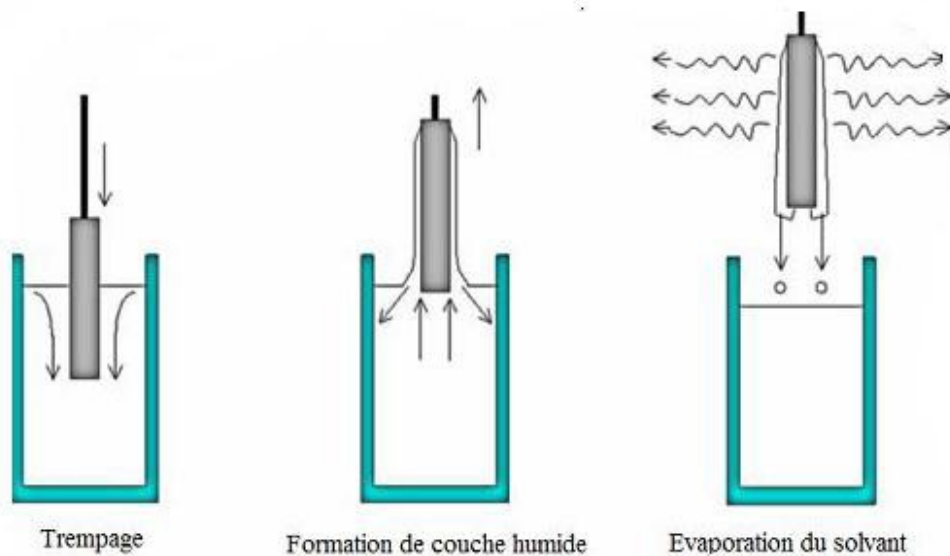


Figure II.4 Dépôt de couches minces par trempage–tirage [51].

Chapitre II: Méthode d'élaboration et techniques de Caractérisations des couches minces de ZnO

□□ centrifugation ou spin-coating

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. 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.5) :

- 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 [50].

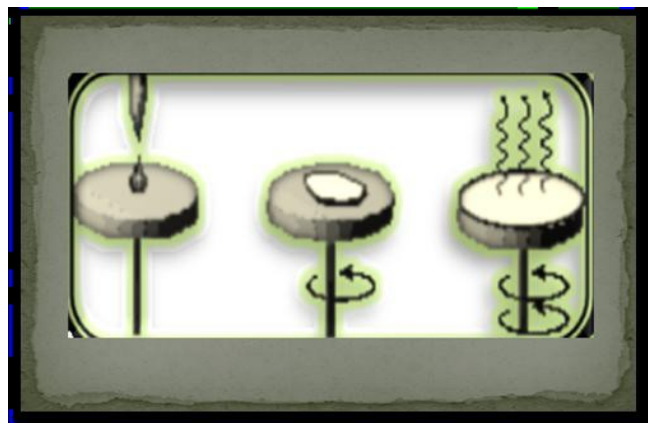


Figure II.5 Schéma illustratif du dépôt par spin coating. [52]

Chapitre II: Méthode d'élaboration et techniques de Caractérisations des couches minces de ZnO

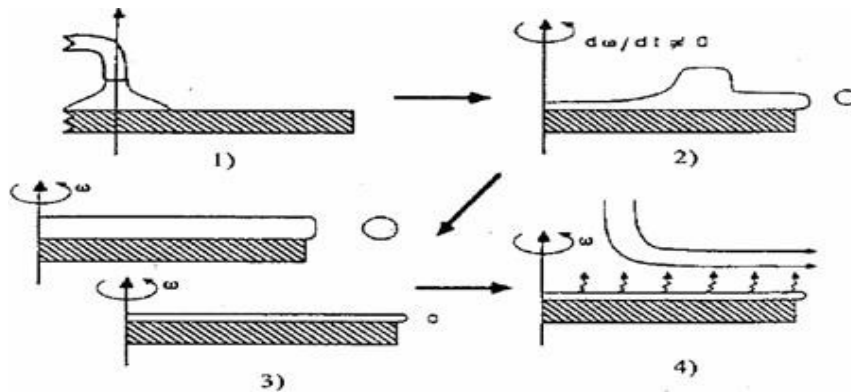


Figure II.6 Les quatre étapes du dépôt par centrifugation [50].

II.2.5. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel

□□ Les avantages du procédé sol-gel

- faible coût énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à une plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles.
- mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs [53, 47].
- des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
- grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.
- Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération

□□ Les limites du procédé sol gel

- Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
- manipulation d'une quantité importante de solvants.

Chapitre II: Méthode d'élaboration et techniques de Caractérisations des couches minces de ZnO

- ❑ L'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de court circuit lors des tests électriques.

II.3. Les étapes expérimentales

Dans ce travail on a adopté le procédé sol-gel (dip coating) pour élaborer des couches minces de ZnO

Le principe de la méthode dip coating consiste à plonger le substrat dans la solution et à le retirer à vitesse constante et contrôlée.

Les différentes étapes expérimentales sont:

- Préparation de la solution
- Déposition des couches minces par dip coating
- Formation de couche humide
- Evaporation du solvant
- Séchage
- Recuite

Chapitre II: Méthode d'élaboration et techniques de Caractérisations des couches minces de ZnO



Figure II.7 Photographie du montage expérimental du dip coating

II.3.1 Choix des substrats

Le choix des substrats est dicté par :

- l'adhésion : la solution doit adhérer au substrat.
- La composition chimique du substrat : le substrat ne doit pas contaminer les couches déposées par diffusion au cours des recuits.
- les propriétés physiques des substrats doivent être en accord avec le type d'étude qu'on veut mener, par exemple pour l'étude des propriétés optiques de guidage d'onde il est impératif de choisir un substrat ayant un indice de réfraction inférieur à celui du matériau à déposer. Un autre exemple est celui du coefficient de dilatation thermique, ce dernier doit être adéquat avec les recuits effectués.

II.3.2. Préparation de la solution pour déposer des couches minces de ZnO pur

Nous avons utilisé les précurseurs suivants :

- ▣ **Acétate de zinc hydraté** : c'est un alkoxyde, sa décomposition conduit à des particules d'oxyde de zinc.

Chapitre II: Méthode d'élaboration et techniques de Caractérisations des couches minces de ZnO

- ▣ **Monoéthanolamine** : joue le rôle d'un stabilisateur.
- ▣ **Nitrate de Bismuth** : c'est une source du dopant en Bismuth.

Le tableau (II.1) représente les propriétés physiques et l'aspect morphologique de différents précurseurs utilisés pour préparer ce travail.

Produit chimique	Masse Molaire (g/mol)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Densité (g/Cm ³)	Apparence	Formule chimique
Acétate de zinc hydraté	219.5	Décomposition à 237°C (hydrate perdre l'eau à 100°C)	/	1.735 (hydrate)	Solide blanc	C ₄ H ₆ O ₄ ZnO ₂
Ethanolamine	61.08	10.3	170	1.015	Liquide visqueux, incolore et odeur d'ammoniaque	C ₂ H ₇ NO
Nitrate de bismuth	485.07	/	/	2.83	sans couleur, blanc	Bi(NO ₃) ₃ ·5HO
2-Methoxyethanol	76.10	-85	122-124	0.965	Un liquide incolore et odeur d'éther	C ₃ H ₈ O ₂

Tableau II.1 Des propriétés physiques et chimiques des précurseurs utilisés

Chapitre II: Méthode d'élaboration et techniques de Caractérisations des couches minces de ZnO

La solution se compose :

- d'une masse de l'acétate de zinc hydrate [$C_4 H_6 O_4 Zn 2H_2O$] dissous dans 20 cm³ de 2-Methoxyethanol ($C_3H_8O_2$) de manière à obtenir une solution de 0.17 mol/l (0.17 mol/l) donc la masse équivalent à cette concentration se calcule comme suit :

La masse molaire de [$C_4H_6O_4Zn 2H_2O$] est :

219g/mol : $((4 \times 12)+(6 \times 1)+(4 \times 16)+65+2 \times ((2 \times 1)+16))$.

Pour une concentration molaire de 0.17mol/l la masse sera 0.7446 g

- ❖ On pèse cette masse de l'acétate de zinc hydrate puis on le verse dans 20 cm³de 2-Methoxyethanol à l'aide d'une pépète.
- On ajoute quelques gouttes (0.20534 ml) d'un catalyseur qui est le MEA (monoéthanolamine ou tout simplement l'éthanolamine (ETA) de formule chimique C_2H_7NO ($NH_2-CH_2-CH_2-OH$)).
- on met le barreau magnétique dans le bécher qui contient la solution puis on pose ce lui ci sur l'agitateur thermique tout on contrôlant la température et dès quelle atteint la valeur 60°C on la laisse durant 2 heures de temps après on stoppe l'agitation thermique pour laisser la solution se stabiliser pendant 24h.

II.3.3. Nettoyage des substrats

Les substrats utilisés dans le cadre de ce travail sont des lames de verre. Avant de les tremper dans la solution, ces lames sont préparées selon le protocole suivant :

1. Rinçage à l'éthanol
2. Nettoyage à l'eau distille dans une cuve à ultra son
3. Séchage

II.3.4. Dépôt des couches

Après les 24h de repos de la solution, le substrat en verre, soigneusement préparé, est immergé dans la solution de dépôt à température et humidité de la salle de préparation. Après quelques secondes (15s) de trempage on

Chapitre II: Méthode d'élaboration et techniques de Caractérisations des couches minces de ZnO

le remonte à vitesse constante ($v = 5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$). Pendant la phase de montée, on fait d'agitation afin de stabiliser la surface de contact et éviter ainsi la formation de couche mince striée. On maintient immobile, hors de la solution de dépôt, le substrat recouvert d'une couche mince. Pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils, Après le trempage, le substrat imprégné est séché à une température de l'ambiante pendant 5mn.

Le même travail se répète pour tous échantillons.

II.3.5. 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.3.5.1. Séchage des couches

Le séchage des couches minces est une étape très importante et très délicate car elle correspond à l'évaporation des solvants, c'est donc 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.

Nous nous sommes basés sur les études bibliographiques pour choisir la température et le temps de séchage adéquats. Ainsi, nos échantillons ont été séchés à 350°C pendant une durée de 10 mn.

II.3.5.2. Recuit thermique des couches

Le recuit des couches minces a une importance primordiale car il permet d'éliminer les espèces organiques présentes dans la solution de départ et de densifier le matériau car après séchage, les groupements alkyles (-OR) sont toujours présents dans le film. Il permet également la fermeture des pores. Or tous ces changements sont à l'origine du bouleversement de l'équilibre mécanique conduisant à la création de contraintes. Il est important à signaler que la température de recuit est étroitement liée à la dilatation thermique, pour cela le substrat doit avoir un coefficient de dilatation thermique proche de celui de la

Chapitre II: Méthode d'élaboration et techniques de Caractérisations des couches minces de ZnO

couche mince car, comme il est plus épais il va imposer sa déformation ce qui peut engendrer des failles ou des craquelures destructives suite à la relaxation du film. Nos échantillons ont été recuits à 600°C pendant une durée de 1heure.

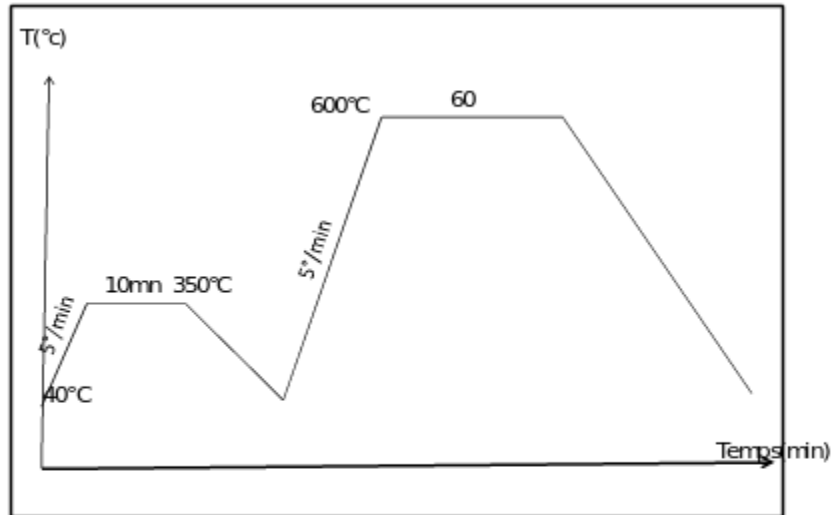


Figure II.8 Traitement de calcination

II.3.6. Préparation des solutions de dopage

Le choix du dopant (Bi) est motivé par l'amélioration des propriétés physico-chimiques des couches minces de ZnO.

La solution se compose :

- ✓ d'une masse de l'acétate de zinc hydrate [$C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$] dissous dans 20 cm³ de 2-Methoxyethanol ($C_3H_8O_2$) de manière à obtenir une solution de 0.17mol/l

La masse molaire de [$C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$] est : $219g/mol ((4 \times 12) + (6 \times 1) + (4 \times 16) + 65 + 2 \times ((2 \times 1) + 16))$

Pour une concentration molaire de 0.17 mol/l la masse sera 1.493 g/l

Pour les couches de ZnO dopées on a utilisé nitrate de bismuth (NBi) comme dopant avec différents taux de dopage.

Chapitre II: Méthode d'élaboration et techniques de Caractérisations des couches minces de ZnO

- ✓ Pour un taux de dopage de 5% : Une masse (m') de nitrate de bismuth ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) présente 5% de la masse de l'acétate de Zinc hydraté $m' = 1.493 \times 5 / 100 \rightarrow m' = 0.07465 \text{ g}$
- ✓ Une masse de (NBi) présente 10% de la masse de l'acétate de Zinc hydraté $m' = 1.493 \times 10 / 100 \rightarrow m' = 0.1493 \text{ g}$
- ✓ Une masse de (NBi) présente 20% de la masse de l'acétate de Zinc hydraté $m' = 1.493 \times 20 / 100 \rightarrow m' = 0.2986 \text{ g}$
- ❖ On pèse les deux masses, celle de l'acétate de zinc hydraté et celle du nitrates de Bismuth puis on les dissous dans les 20 cm^3 de 2-Methoxyethanol mesures a l'aide d'un pépète.
- Quelques gouttes (0.4ml) d'un catalyseur qui est le MEA (monoethanolamine) de formule chimique $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$ ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$) sont ajoutées
 - on met la solution en agitation à l'aide d'un agitateur magnétique, tout on contrôlant la température avec un thermo-contact et quand la température atteint la valeur envisagées (60°C) on maintient la solution à cette température pendant 2 heures de temps. Finalement la solution est atteint son étape finale où on arrête l'agitation thermique pour la laisser se stabiliser pendant 24h .

II.4 Méthodes de caractérisations

II.4.1 Diffraction des rayons X

II.4.1.1. Principe des mesures de diffraction des rayons X

On utilise un faisceau incident de raie K_α du cuivre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) obtenue par un monochromateur germanium. La théorie de la diffraction des rayons X a été élaborée concomitamment par W.L. Bragg et G. Wulff : on l'appelle la relation de Wulff-Bragg. Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plan (hkl) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ dit angle de Bragg tel que [54] :

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

Chapitre II: Méthode d'élaboration et techniques de Caractérisations des couches minces de ZnO

Où $d_{(hkl)}$ est la distance interréticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l), θ_{hkl} l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans, n est un entier qui représente l'ordre de la réflexion et, enfin, λ la longueur d'onde des photons X.

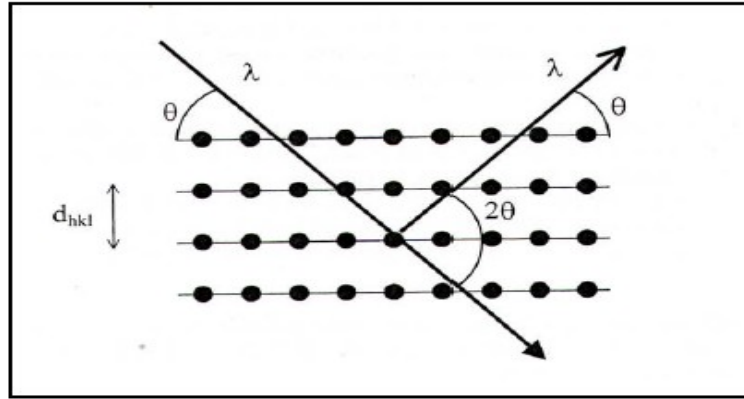


Figure II .9. Famille de plans cristallins en condition de Bragg [55].

II.4.1.2. Détermination des contraintes et de la taille des grains

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

Dans notre cas il s'agit de la maille hexagonale du ZnO dont l'expression est donnée sous la forme suivante [56] :

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

a et c étant les paramètres de la maille élémentaire.

La taille des gains des différents échantillons a été calculée en utilisant la relation de Scherrer [57,58]

Chapitre II: Méthode d'élaboration et techniques de Caractérisations des couches minces de ZnO

$$D(nm) = \frac{0.9 \lambda(nm)}{\beta(rd) \cos \theta_{hkl}} \quad \text{II-3}$$

Où : D est la taille des grains ($[D] = nm$), λ est la longueur d'onde du faisceau de rayon X, θ_{hkl} est l'angle de diffraction et β est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian (Figure II.10).

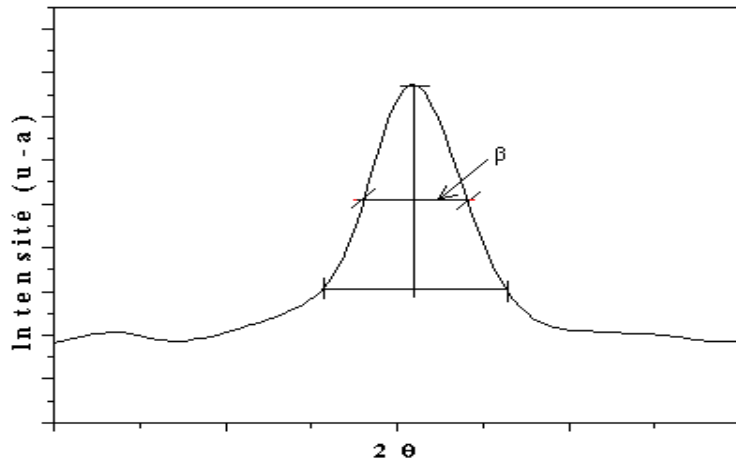


Figure II.10 Illustration montrant la définition de β à partir du spectre de diffraction des rayons X

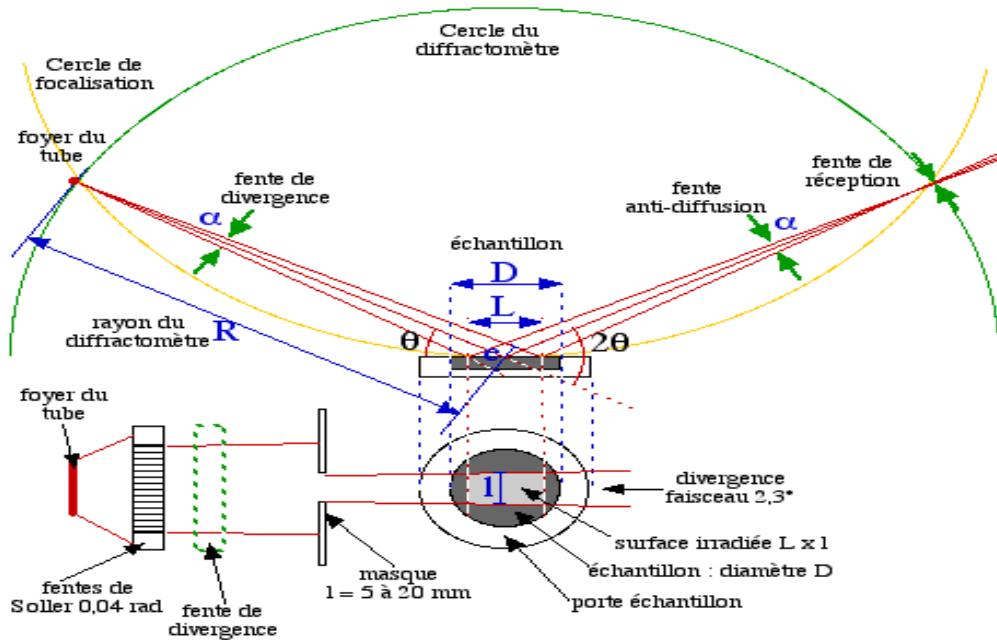


Figure II.11 Schéma de principe du montage d'un diffractomètre RX [59].

Chapitre II: Méthode d'élaboration et techniques de Caractérisations des couches minces de ZnO

II.4.1.3 Caractérisation par DRX des couches minces de ZnO

Pour caractériser nos échantillons de couches minces de ZnO nous avons utilisé un diffractomètre de type Bruker D8 Advanced (Figure II.12) utilisant un rayonnement X provenant de l'émission $K\alpha$ du Cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.



Figure II.12. Image du diffractomètre : Bruker D8Advanced

II.4.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge IR

Le spectre IR, est une véritable carte d'identité de la molécule de la maille élémentaire, extrêmement riche en informations. Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tableaux permettent d'attribuer les bandes d'absorption aux différentes liaisons rencontrées dans les composés.

Le dépouillement du spectre se fait en s'appuyant sur des tableaux fournis. La consultation des tableaux et le croisement des résultats permettent à ce stade une attribution probable des bandes et une identification des groupements chimiques correspondants.

Chapitre II: Méthode d'élaboration et techniques de Caractérisations des couches minces de ZnO

II.4.2.1 Principe de la spectroscopie infrarouge

Une molécule peut être représentée par un ensemble d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. Sous l'action de l'agitation thermique; les molécules vont être animées de mouvements de translation, de rotation et de vibrations en ce qui concerne leurs liaisons chimiques. Ces vibrations se font à différentes fréquences qui dépendent de la nature des liaisons ainsi que de leur environnement. Il est à noter que la plupart des fréquences des vibrations moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique. Ainsi si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à une des fréquences des vibrations de la molécule. Cet état excité ne dure qu'une fraction de seconde et le retour à l'état fondamental libère l'énergie absorbée sous forme de chaleur. Les mesures par transformation de Fourier des absorbances permettent d'effectuer le dosage à des teneurs et quantités de matière très faibles.

Cette technique permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes, d'effectuer l'analyse de la composition chimique et d'accéder directement à la structure moléculaire des matériaux analysés.

II.4.2.2 Principe du spectrophotomètre infrarouge

Le spectrophotomètre IR dispose d'une source de rayonnement infrarouge, d'un réseau optique et d'un système permettant de diviser le faisceau en deux (l'un servant de référence et l'autre est utilisé pour analyser la substance étudiée) et enfin d'un photomètre transformant l'énergie reçue en énergie électrique. Le photomètre est couplé à un enregistreur (Figure II.13). Les positions des bandes d'adsorption d'un spectre IR sont repérées soit en longueur d'onde (nm) soit en nombre d'onde ν (cm^{-1}). Le système de détection mesure la différence d'énergie entre les deux faisceaux et émet un signal proportionnel à cette différence. L'intensité absorbée est d'autant plus grande que la variation est importante.

Chapitre II: Méthode d'élaboration et techniques de Caractérisations des couches minces de ZnO

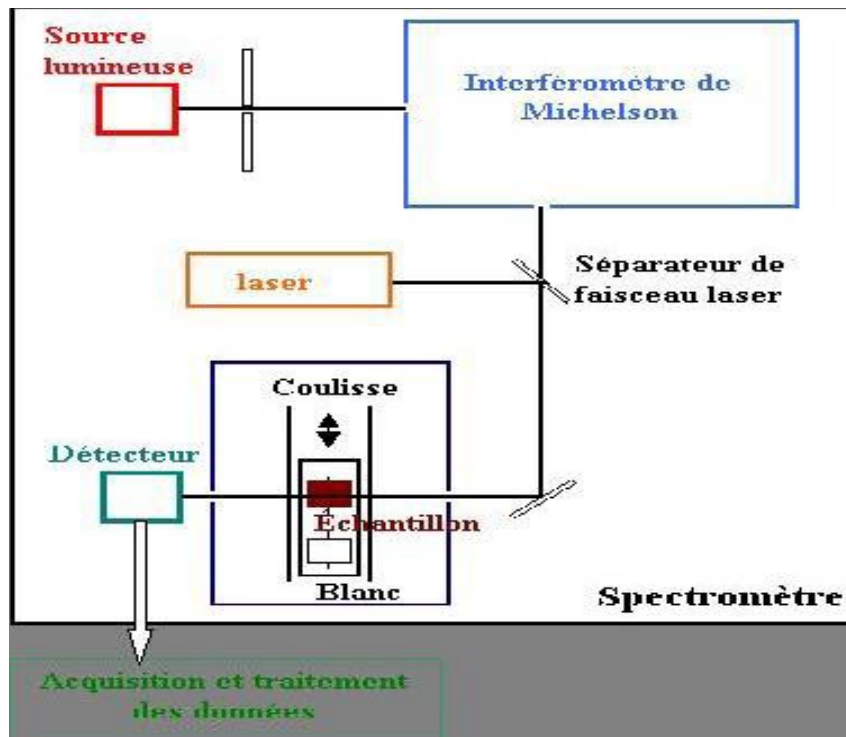


Figure II.13 : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier



II.14. Image du spectrophotomètre Infra rouge :

Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre étude, portant sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc pure et dopée en bismuth (Bi), en rappelant que ces couches sont élaborées avec la méthode sol gel et déposées avec la technique dip coating.

Les couches obtenues ont été caractérisées avec la technique de la diffraction des rayons X (DRX) pour étudier l'effet du dopage sur les propriétés structurales, la taille des grains et les contraintes. Pour définir les liaisons prédominantes dans nos échantillons, nous avons utilisé la technique de la spectroscopie Infra rouge. Cette technique nous donne aussi une idée sur les phases du matériau et la composition chimique de ce dernier

III.1. Diffraction des RX

III.1.1. Des couches minces de ZnO pures

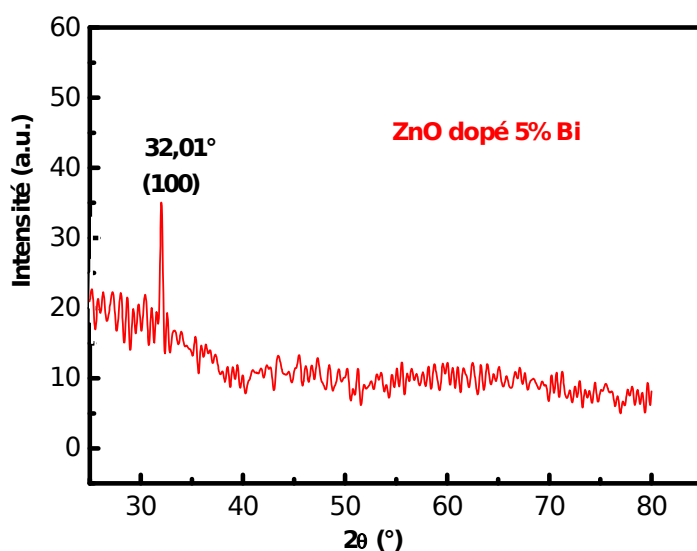
La figure (III.1) montre le spectre DRX de la couche de ZnO pure, on remarque la mauvaise cristallisation de la couche, et ça est due aux conditions d'élaborations, il faut réélaborer les couches minces de ZnO pures à l'obtention des conditions expérimentales optimums. La comparaison de ce spectre avec les données des fichiers ASTM (Fig. III.2) nous confirme que l'échantillon est de l'oxyde de zinc avec une croissance selon l'axe 'x', un pic (100) situé à $2\theta=29.58^\circ$

Figure III.2 Diffractogramme X de ZnO [03-0891] extrait du fichier ASTM

III.1.2. Oxyde de zinc dopé en Bismuth Bi

Les figures (III.3), (III.4) et (III.5) présentent les spectres DRX des couches minces de ZnO dopées en bismuth avec les taux de dopages suivants : 5%, 10% et 20%.

Pour le taux de dopages 5% et 10% on remarque la présence d'un seul pic (100), qui est un pic de ZnO, on constate que la croissance est faite selon l'axe 'x' et on peut de dire que les couches de ZnO dopées se sont des solutions solides, pas de nouvelle phase apparut.



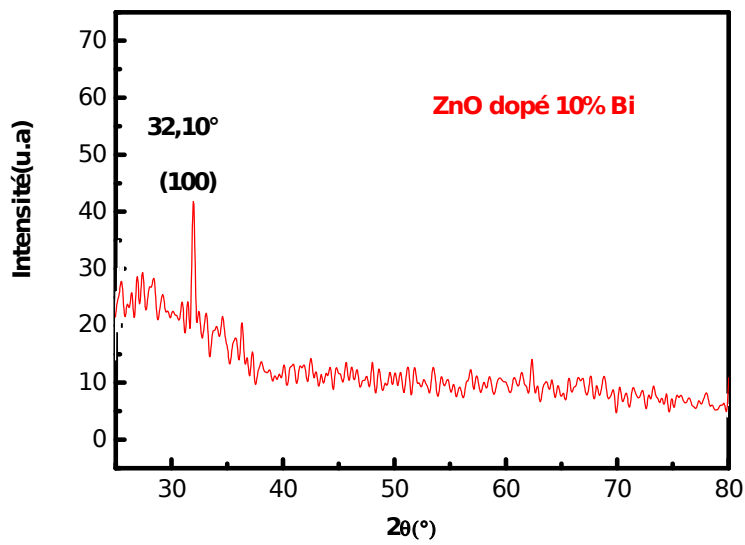


Figure III.3.

Spectre DRX d'une couche de ZnO dopée avec le Bi (5%)

Figure III.4 : Diagramme DRX d'une couche mince de ZnO dopé par Bismuth (10%).

La comparaison avec des résultats de la bibliographie [59 ,60], nous permet de conclure que la direction de la croissance est dépend de la méthode d'élaboration.

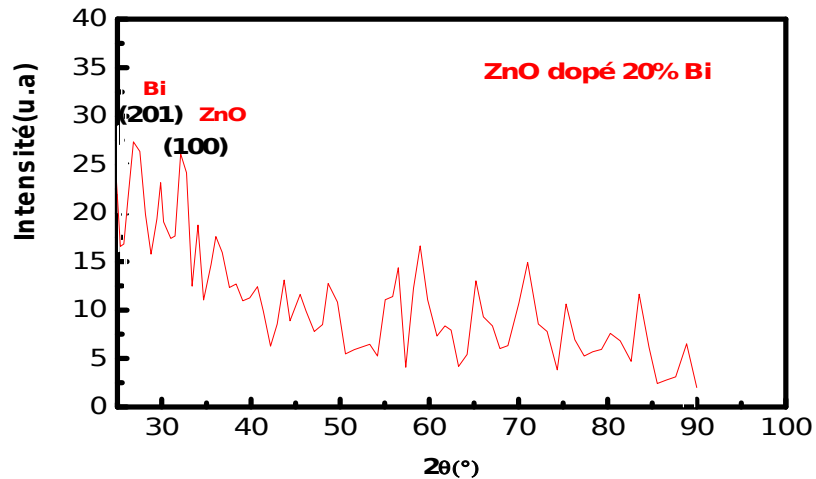


Figure III.5 Diagramme DRX d'une couche mince de ZnO dopé par Bismuth (20%).

La figure (III.5) montre que les couches minces de ZnO dopées avec 20% de Bi ont une mauvaise cristallisation, on peut distinguer, difficilement, deux pics : (201) attribué par le Bi et le pic (100) attribué par ZnO. Mais il faut réélaborer ces couches plusieurs fois, en jouant sur les conditions d'élaboration, pour confirmer ce résultat.

III.1.3. Analyse des spectres DRX

III.1.3.1. Calcul de la taille des grains

Le calcul de la taille des grains est effectué en utilisant l'équation de Scherrer [57,58] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} III - 1$$

- **Exemple de calcul de la taille des grains**

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 en utilisant le logiciel 'Origine 8' comme il est mentionné dans les Figures (III.6) et (III.7) :

Chapitre III : Résultats et discussions

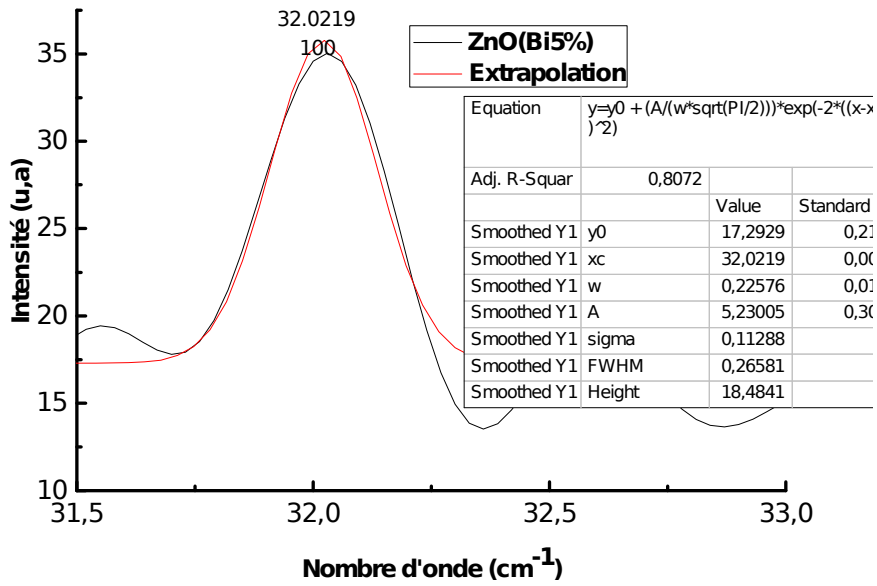


Figure III.6: illustration montrant la largeur à mi-hauteur et la position du pic (100) de la couche de ZnO dopée avec 5% de Bi

D'après la figure (III.6) on a :

$$2\theta = X_c = 32.0219 \text{ (}^\circ\text{)}$$

$$\delta \text{ (}^\circ\text{)} = \text{FWHM} = 0.266^\circ$$

Alors la taille des grains, en utilisant l'équation de Scherrer, est égale 31.48nm.

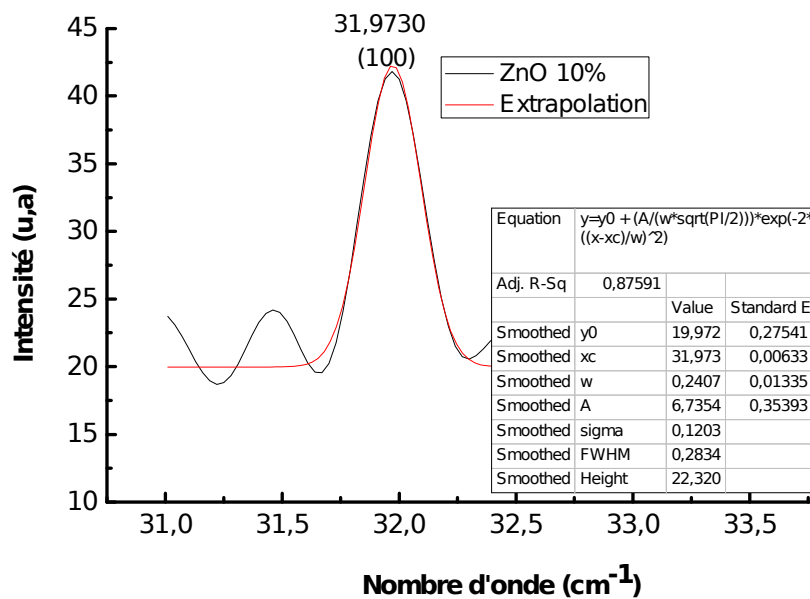


Figure III.7: illustration montrant la largeur à mi-hauteur et la position du pic (100) de la couche de ZnO dopée avec 10% de Bi

Le tableau suivant (III.1) montre la variation de la taille des grains avec le taux du dopage en Bi, on a pu calculer la taille des grains pour les taux de dopage 5% et 10%.

On constate que la taille est à l'échelle nanométrique. Elle diminue avec le taux du dopage en Bi.

Pourcentage du dopant(Bi %)	Plan de diffraction (hkl)	$2\theta(^{\circ})$	Taille de graine (nm)
5%	(100)	32.0219	31.84
10%	(100)	31.9730	29.56

Tableau III.1 : Taille des graines des couches minces de ZnO dopées avec 5% et 10% de Bi élaborées avec la méthode sol gel

III.2. Spectrophotométrie Infrarouge

Pour déterminer les différentes liaisons rencontrées dans les composés (dans ce cas les couches minces de ZnO pur et dopé par Bismuth) nous avons utilisé la caractérisation par spectroscopie IR.

La figure (III.8) représente les spectres infrarouges, en mode transmittance, obtenus pour les couches de ZnO pur et dopés en Bi.

On a enregistré sur tous les spectres la présence des pics localisés aux nombres d'onde 3527.260cm^{-1} et 2383.51cm^{-1} , ces pics sont attribués aux liaisons O-H et CO_2 respectivement. Ces bandes de transmittance sont le résultat des conditions expérimentales dans lesquelles a eu lieu la préparation des couches minces qui se fait à l'air ambiant (présence du dioxyde de carbone et d'oxygène) et la présence de l'eau. On a enregistré également un petit décrochement au nombre d'onde 437.21cm^{-1} , ce dernier est lié au mode de vibration Zn-O, ce pic est attendu puisque nos couches c'est de ZnO pur et dopé en Bi. On remarque l'absence des

Chapitre III : Résultats et discussions

liaisons liées aux atomes de Bi. Ce résultat confirme ce qu'on a trouvé pour la diffraction des rayons X, l'absence de nouvelle phase pour les taux de dopage 5% et 10%.

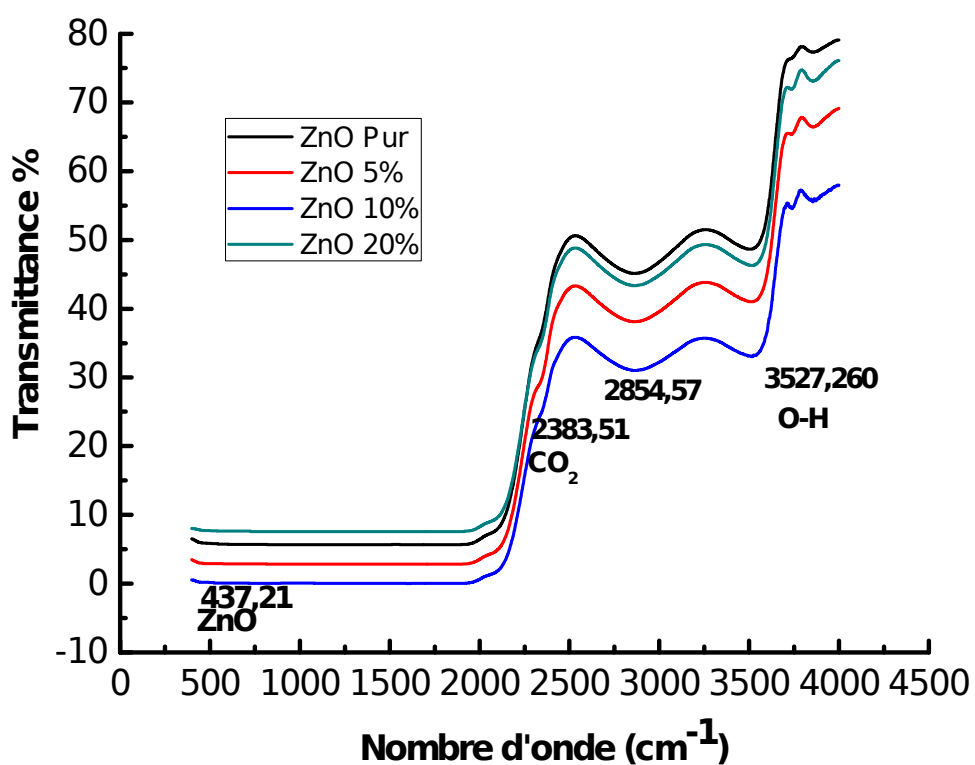


Figure III.8 Spectres IR des couches minces de ZnO pures et dopées en Bi

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons élaboré et caractérisé des couches minces de ZnO pures et dopées par Bismuth(Bi) par voie sol-gel sur des substrats de verre, cette technique permet d'obtenir des dépôts ayant des propriétés qui varient selon les conductions d'élaboration.ces couches sont analysées par les techniques de caractérisation des matériaux, La caractérisation structurale a été effectuée par les techniques : Diffraction des Rayons X et spectroscopie infrarouge.

Pour élaborer les couches minces de ZnO nous avons utilisée acétate de Zinc comme source de zinc, et nitrate de Bismuth pour le dopage.

La caractérisation structurale par DRX et IR a confirmé la formation des cristallites de ZnO de structure hexagonale et l'absence de nouvelle phase l'a. Les couches ainsi formées présentent une certaine texture car les cristallites présentent une orientation préférentielle suivant l'axe [100]. La taille des graines de ZnO est de l'ordre nanométrique, le dopage en Bismuth diminue cette taille à l'obtention d'une minimale égale 29.56nm pour un taux de dopage 10%Bi.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] A. Hafdallah, F. Ynineb, W. Daranfed, N. Ataf et M.S. Aida, Revue « Nature & Technologie ». Pages 25 à 27. N° 06/Janvier 2012.
- [2] S. Benramache, B. Benhaoua, Superlattices and Microstructures 807-815, 52 (2012).
- [3] M. Tomakin, Superlattices and Microstructures 372–380,51 (2012).
- [4] A. Abdel Aal, S.A. Mahmoud, A.K. Aboul-Gheit, Materials Science and Engineering 831–835, C 29 (2009)
- [5] A. B. Djuris´ ic´ , C.Y. Kwong, T.W Lau, Z.T Liu, H. S. Kwok, L. S. Man Lam and W. K. Chan, Applied Optics, Vol. 42, No. 31 (2003).
- [6] D. C. Schnitzler and A. J. G. Zarbin, J. Braz. Chem. Soc. Vol. 15, No. 3, 378-384 (2004).
- [7] Q. B. Ma, Z. Z. Ye, H. P. He, L.P. Zhu, J.Y. Huang, Y. Z. Zhang and B. H. Zhao, Scripta Materialia.vol. 58, 21-24 (2008).
- [8] C.E. Benouis, A. Sanchez Juarez, M. S. Aida, S. Hamzaoui and M. Benhaliliba, Science et technologie A-N°23, 11-16 juin (2005) .
- [10] M. Sahal, B.Hartiti, A.Ridah, M.Mollar, B.Mari´ , Microelectronics Journal.Vol. 39, 1425–1428. (2008)
- [11] H.S. Yoon, K.S. Lee, T.S. Lee, B. Cheong, D.K. Choi, D.H. Kim, W.M. Kim, Solar Energy Materials and Solar Cells.vol. 92, 1366-1372(2008).
- [12] P.K. Weimer, « The TFT A New Thin-Film Transistor », dans Proceedings of the IRE, 1462-1469, (1962).
- [13] R. M. White and F. W. Voltmer, Appl. Phys. Lett. Vol. 7, 314 (1965).
- [14] D. M. Chapin, C. S. Fuller and G. L. Pearson, J. Appl. Phys. Vol. 25 ,676-677(1954).
- [15] Dossier de presse : Nanobiotechnologies- Nanomédecine : quels espoirs, quelles limites ? CEA Saclay (2007).

Références bibliographiques

- [16] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J-L. Gardette, Euro. Polym. J. Vol. 38,1349 (2002).
- [17] A. Fouchet, thèse de doctorat, Université de Caen, novembre 2006.
- [18] A.M.P. Santos, Edval J. P. Santos, materials letters. Vol. 61, 3432-3435(2007).
- [19] L. Znaidi, G. J. A. A. Soler-Illia, R. Le Guennic, A. Kanaev, C. Sanchez, J. Sol-Gel Sci. Tech. Vol. 26,817 (2003).
- [20] Y. Morinaga, R. Sakuragi, N. Fujimura, T. Ito, Journal of crystal Growth. Vol. 174 ,691-695(2007).
- [21] S. Suwanboon, Naresuan university journal.Vol. 16 (2) ,173-180(2008).
- [22] Y.G. Wang, S.P. Lau,*, X.H. Zhang, H.H. Hng, H.W. Lee, S.F. Yu, B.K. Tay, Journal of Crystal Growth.Vol. 259 ,335-342(2003).
- [23] Z. Sofiani, thèse de doctorat, Université d'Angers-Université d'Ibn Tofail (2007).
- [24] Z. Y. Xiao, Y. C. Liu, D. X. Zhao, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, X. W. Fan, Journal of luminescence (2007) 122-123.
- [25] R. Kaur, A.V. Singh, R.M. Mehra, Journal of Non-Crystalline Solids.Vol. 352, 2335-2338(2006).
- [26] Y-S. Kim, W-P. Tai, S-J. Shu, Thin Solid Films.Vol. 491 ,153-160(2005).
- [27] S. W. Xue, X. T. Zu, W. L. Zhou, H. X. Deng, X. Xiang, L. Zhang, H. Deng. Journal of Alloys and Compounds. Vol. 448. 21-26(2008).
- [28] Z. Sofiani, thèse de doctorat, Université d'Angers-Université d'Ibn Tofail (2007).
- [29] Z. Y. Xiao, Y. C. Liu, D. X. Zhao, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, X. W. Fan, Journal of luminescence 122-123(2007).

Références bibliographiques

- [30] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films. Vol. 348 ,165(1999).
- [31] S. J. Chen, Y. C. Liu, H. Jiang, Y. M. Lu, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, X. W. Fan. Journal of Crystal Growth. Vol. 285, 30(2005).
- [32] M. Link , Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I (2006).
- [33] K-C. Kim, E-K. Kim, Y-S Kim, Superlattices and Microstructures. Vol. 42 , 246-250(2007).
- [35] Y. Zheng, J.C. Bouilliard, D. Demaille, Y. Bernard, J.F. Petroff, J. Cryst. Growth 274 ,156(2005).
- [36] M. Ivill, D.P. Norton, A.F. Hebard and J. Kelly, Abs. 969, 204th Meeting, The Electrochemical Society, Inc (2003).
- [37] J. M. Davidson, C. H. Lawrie and K.sohail Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 34 , 2981(1995).
- [38] T. R. Rubin, J. G. Calvert, G. T. Tankin, W. Mac-Nevvin, J. Am . Chem. Vol. 57,2850(1953).
- [39] Y. Iida, AIST today. Vol. 3 ,14(2003).
- [40] A.S. Perl, Am. Ceram.Soc. Bull., 73 ,140(1994).
- [41] K. Mukae, Ceramic B
- [42] A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Balderesci, Phys.Rev., B 50
- [43] UFR de chimie Masters. Méthodes de préparation des couches minces Gilles Horowitz horowitz@univ-paris diderot.fr 2010-2011 .
- [44]- G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université, Montpellier II, France, (2002).
- [45] 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).

Références bibliographiques

- [46] dossier technique : le procédé sol gel.<http://rescoll.fr/blog/wp-content/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf>
- [47] Attallah Mourad, "Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel", thèse magister, Constantine (2010).
- [48] Ghazzal Mohamed Nawfal, "développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photocatalytiques de surfaces autonettoyantes : application aux couches minces de TiO₂", thèse doctorat, université Paul Verlaine de Metz (2008).
- [49] Sébastien Rabaste, "Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe", thèse de doctorat, université Claude Bernard – Lyon 1 (2003).
- [50] Benelmadjat Hannane, "élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs", thèse magister, Constantine (2007).
- [51] Sébastien Rabaste, "Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe", thèse de doctorat, université Claude Bernard – Lyon 1 (2003).
- [52] J. EL GHOUL, "élaboration et caractérisation des nanoparticules ZnO dopées Vanadium", Mémoire master, université de Tunis El MANAR (2007).
- [53] A.K. Zak, W.H.A. Majid, M.E. Abrishami, R. Yousefi, Solid State Sciences 251–256, 13 (2011) .
- [54] HAFDALLAH Abdelkader : Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique. Mémoire de magistère, Université mentouri – Constantine, Spécialité : Sciences des Matériaux, présentée et soutenue publiquement en (2007).

Références bibliographiques

- [55] D. Raoufi, T. Raoufi, Applied Surface Science 5812–5817 ,255 (2009).
- [56] S. Venkatachalam, Y. Kanno, Current Applied Physics 1232–1236, 9 (2009).
- [57] S. Benramache, B. Benhaoua, Superlattices and Microstructures 807-815, 52 (2012).
- [58]- B. Trodi, these de magister, université Mentouri Constantine (2006).
- [59]].-H. Lee et al. / Journal of Crystal Growth 119–125,247 (2003).
- [60]F. Chouikh • Y. Beggah • M. S. Aida, J Mater Sci: Mater Electron:499–505, 22 (2011)