République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Dr.Yahya Farés de Médéa

Faculté Des Sciences

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **Master en Physique**

Spécialité : Physique des Matériaux

Par :

- **BENNIFA Mahdjouba**
- **KOUIDRI Zahia**

Thème :

Propriétés optiques des couches minces ZnO : Cu élaboré par la méthode sol-gel par voie Spin Coating

Soutenue le Septembre 2021 devant le jury composé de :

Houatis Dj	M.C.BUniv-Médéa	Président
Boukaoud A	M.C.AUniv-Médéa	Examinateur
Sebbar Dj	M.C.B Univ-Médéa	Examinateur
Media E.M	M.C.B Univ-Médéa	Promoteur
Meziani S	M. de recherche CRTSE (Alger)	Co- Promoteur

Année universitaire : 2020/2021



Dédicace

- *Tout d'abord nous tenons à remercier le Dieu Allah tout puissant pour la volonté, la santé et beaucoup de force pour terminer ce travail.*
- ***Je dédie ce travail :***
- *A mes chers parents qui ont tout sacrifié pour moi, Vous restez toujours dans mon cœur, merci beaucoup pour tout.*
- *À mon cher mari Mohammed, mes remerciements à lui pour ses encouragements et mon bébé et sa famille.*
- *À mes frères et ma sœur Salma et son mariMohammed*
- *À Mes oncles Mahmoud, Boudaoud.*
- *A mon binôme Zahia et mes chers amies et dédicace spéciale les collègues labo chimie 05.*
- *Tous les enseignants SM.*
- *Tous ceux qui m'ont aidé, de proche ou de loin.*

Merci a tout





Bennifa

Dédicace

Nous remercions tout d'abord, notre dieu qui nous a donné la force pour terminer ce travail de recherche.

A mes chers parent ma mère hada et mon père Belkessam pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs encouragements.

A mon mari Ibrahim et mon enfant firas.

Je tiens à remercier tout particulièrement notre mon amie MARIA

A mes frères

A mes amies et mes camarades

Sans oublier tous les professeurs que ce soit du primaire du moyen du secondaire ou de l'enseignement supérieur.

Zahia kouidri



Remerciement



- Tout d'abord, nous tenons à remercier Dieu Tout-Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous a accordées pendant toutes ces années scolaires.
- Nous tenons à exprimer mes sincères remerciements au promoteur de mon projet de fin d'étude, **Dr. Media Al Mahdi**, qui nous a confié ce sujet, ainsi que pour son soutien exemplaire, ses conseils tout au long de la réalisation de ce travail.
- Nos remerciements également aux Maitre de recherche**Meziani S**. pour ses conseils pointus etles membres de jury :
- Nous tenons vivement à remercier **DrHouatis Dj** d'avoir accepté de présider le jury Mes sincères remerciements aux : **Dr Boukaoud A**pour son aide considérable**etDrSebbar Dj** d'avoir Accepté d'examiner et de juger ce travail.
- Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au laboratoire de halle technologique à l'université de Médéa, sous la direction de**M. Sofiane**. Nous tenons à lui exprimer notre profonde gratitude
- Nous tenons à exprimer toutes nos reconnaissance remerciement aux :
- Ingénieurs de laboratoire de biologies au niveau de faculté des sciences particulièrement MdTifoura concernant la caractérisation optiqueUV-Visible
- Ingénieurs de laboratoire de biologie au niveau de lycée pour leurs aides concernant les produits chimiques.
- Ingénieurs de laboratoire de chimie au niveau de halle technologie pour leurs aides concernant les produits chimiques et infrarouge.
- **En fin**, nos remerciements aussi à nos amies, nos collègues de 2èmeannée Master physique des matériaux2020/2021.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons préparé des couches minces d'oxyde de zinc ZnO non dopées et dopées auxCuivre (Cu)par la méthode sol-gel en utilisant lavoiespin-coating. Les échantillons élaborés sont séchés dans deuxdifférents nombres de couche (n=3 et n=5)avant le recuit,

Les techniques de caractérisation utilisées pour analyser les couches minces sont :la technique de spectroscopie Infrarouge, etla spectroscopie UV-Visiblequi a montré une transmittance optique supérieureà 75% dans le visible pour des concentrations (0%, 1%, 3%, 5%, 10%) aussiquel'énergie de gapest très proche avec celle de la littérature qui est 3.37eV.

Ces propriétés font de l'oxyde de zinc un matériau de choix dans notre étude.

Mots clés : sol gel, spin coating, oxyde de zinc, couche mince, la spectroscopie UV-Visible

Abstract:

In this work, we prepared thin layers of zinc oxide ZnO un- doped and doped with Copper (Cu) by the sol-gel method using the spin coating technique. The produced samples are placed in two different layers (n = 3 and n = 5) before annealing.

The characterization techniques use to analyze thin layers are :the infrared spectroscopy technique as well as UV-Visible spectroscopy whishshowed an optical transmittance greater than 75% in the visible for concentrations (0%, 1%, 3%, 5%, 10%) also the gap energy very close to those in the literature which is 3.37eV.

These properties make zinc oxide a material of choice in our study.

Keywords: gel sol, spin coating, zinc oxide, thin films,UV-Visible spectroscopy

الملخص

في هذا العمل، قمنا بإعداد أغشية رقيقة من أكسيد الزنك ZnO غير مشبعة ومشبعة بالنحاس (Cu) بطريقةصول جال باستخدام تقنية الطلاء الدوراني. يتم وضع العينات المنتجة في طبقتين مختلفتين (n = 3 و n = 5) قبل التلدين.

تقنيات التوصيف المستخدمة لتحليل الطبقات الرقيقة هي: تقنية التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء وكذلك التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجي المرئية الذي اظهر نفاذية بصريةٍ أكبر من 75٪ في المرئي للتركيزات (0٪، 1٪، 3٪، 5٪، 10٪) أيضًا فجوة الطاقة قريبة جدًا من تلك الموجودة في الأدبيات التي تبلغ 3.37 eV.

هذه الخصائص تجعل أكسيد الزنك مادة مفضلة في دراستنا.

الكلمات المفتاحية: صول جال ، طلاء الدوران ، أكسيد الزنك ، غشاء رقيق ، التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية

Sommaire

SOMMAIRE

Dédicace..... I

Remerciement …….III

Résumé : IV

Liste des Figures……..….VIII

Liste des abréviations.....X

Introduction générale 1

Chapitre I: Étude bibliographique

I.1 Introduction : 2

I.2 Les couches minces : 2

I.2.1 Définition des couches minces :.....2

I.2.2 Principe de dépôt des couches minces :.....2

I.2.3 Applications des couches minces : 2

I.2.4 Les différentes techniques de dépôts de couches minces : 3

I.3 Généralité sur l'oxyde de zinc :.....3

I.3.1 Définition de ZnO : 3

I.3.2 Le choix du ZnO: 3

I.3.3 Propriétés de l'oxyde de Zinc :.....3

I.3.3.1 Propriétés structurales de ZnO : 4

I.3.3.2 Propriétés optiques de ZnO : 7

I.3.3.3 Propriété électronique : 8

I.3.4 Applications de ZnO : 9

I.3.4.1 Les Cellules solaires :.....9

I.3.4.2. Capteurs de gaz : 9

I.3.4.3. Diodes électroluminescentes : 9

I.3.4.4. Photo catalyseurs :.....10

I.3.5 Dopage de l'oxyde de zinc 10

I.3.5.1 Dopage de type n :.....10
I.3.5.2 Dopage de type p :.....11
I.4 La méthode Sol-Gel :.....12
I.4.1 Historique :.....12
I.4.2 Définition :.....12
I.4.3Techniques de dépôt des couches minces :.....13
I.4.4 Étape physico- chimique :.....14
I.4.4.1 Les précurseurs :.....14
I.4.5Mécanismes réactionnels de la méthode sol-gel :.....14
I.4.5.1 L'hydrolyse :.....14
I.4.5.2 La condensation :.....15
I.4.6 La transition sol gel :.....15
I.4.7 Paramètres influençant sur la cinétique des réactions :.....16
I.4.7.1 La concentration de solution :.....16
I.4.7.2 La température :.....16
I.4.7.3 Le choix du précurseur :.....16
I.5 Méthode de dépôt de couche mince par voie sol gel :.....16
I.5.1 Spin–Coating ou centrifugation :.....16
I.5.2 Trempage tirage ou dip-coating :.....17
I.5.3 Séchage et traitement thermique :.....18
I.5.3.1. Séchage de couche mince :.....18
I.5.3.2. Le traitement thermique des couches minces :.....18
I.6 Avantages et inconvénients de la technique sol- gel.....19
I.7 Conclusion :.....19
Chapitre II: procédure expérimentale et Technique de caractérisation
II.1. Introduction :.....20
II.2.Élaboration des couches minces d'oxyde de zinc par le procédé Sol-Gel par voie spin coating :..20
II.2.1 Préparation chimique des solutions (Sol) :.....20

II.2.1.1Préparation de la solution ZnO pur : 22
II.2.1.2 Préparation de la solution CuO pur : 23
II.2.1.3 Préparation de la solution ZnO dopé par Cu : 23
II.2.2 Choix du substrat de dépôt : 25
II.2.3 Dépôt des couches minces de ZnO dopé et non dopé par spin Coating : 27
II.2.4 Traitement thermique des couches minces : 27
II.2.4.1 Le séchage : 27
II.2.4.2 Le recuit : 28
II.3. Les caractérisations : 28
II.3.1. Caractérisation optique : 29
II.3.1.1. Spectrophotomètre UV-visible : 29
II.3.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge FTIR : 30
II.3.2.1. Principe du spectrophotomètre infrarouge : 30
II.4. Conclusion : 31
Chapitre III: Résultats et Discussions
III.1 Introduction : 32
III.2 Caractérisations optiques : 32
III.2.1. La transmittance : 32
III.2.1.1 ZnO pur et dopé : 32
III 2.2 Mesure de l'énergie de gap : 34
III 3.1 Caractérisation de l'infrarouge : 35
III 3.1.1 Analyse de spectroscope IR de 3 couches de ZnO : 36
III 4 Conclusion : 38
Conclusion générale 39
Bibliographie ..... **Erreur ! Signet non défini.**

Liste des Figures :

Chapitre I :

Figure I 1 : Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a, b) et provenant de synthèse hydrothermale 4

Figure I 2 : Représentation des structures cristallines du ZnO: (a) rocksalt cubique, (b) zinc blende, (c)hexagonale wurtzite. Atome de zinc en gris et oxygène en noir……5

Figure I 3: Structure cristalline (wurtzite) de l'oxyde de zinc……6

Figure I 4 : Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Wurtzite.....9

Figure I 5: Les applications de ZnO.....10

Figure I 6: Dopage de type n. 11

Figure I 7: Dopage de type P……12

Figure I 8 : Les étapes de préparation de solution de dépôt à base de différents 13

Figure I 9 : La transformation sol-gel. 14

Figure I 10: Évolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ; tg correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte……....15

Figure I 11: Technique de déposition Sol gel : spin coating……17

Figure I 12 : Dépôt de couches minces : les étapes de la méthode de trempage…….18

Figure I 13 : Séchage et traitement thermique des couches minces……19

Chapitre II :

Figure II 1: Acétate de Zinc dihydraté utilisé……..20

Figure II 2 : DEA utilisé…….21

Figure II 3: éthanol utilisé……...21

Figure II 4 : Chlorure de cuivre……..21

Figure II 5 : préparation de la solution ZnO pur ……23

Figure II 6 :préparation de la solution ZnO dopé par Cu……..…….24

Figure II 7 : Découpage des substrats ……25

Figure II 8 : les étapes de nettoyage des substrats.....26

Figure II 9 : les substrats de verre utilisé…….26

Liste des Figures

Figure II 10 : dépôt des couches mincesde l'oxyde de zinc en utilisant le spin coating…….27

Figure II 11 : Séchage de substrat…….28

Figure II 12 : Four de recuit ……..28

Figure II 13 : la spectroscopie UV-Visible……29

Figure II 14 : principe spectrophotomètre UV-Visible……...30

Figure II 15 : Image du spectrophotomètre infrarouge ……30

Figure II16 : schéma de principe d'un spectrophotomètre a transformée de Fourier…….31

Chapitre III :

Figure III 1 : le spectre de transsmittance en fonction la longueur d'onde des couches minces de ZnO pure et dopé Cu à T=400°C avec n=3……..32

Figure III 2 : le spectre de transsmittance en fonction la longueur d'onde des couches minces de ZnO pur et dopé Cu à T= 400C° avec n=5……33

Figure III 3 : Spectre de transsmittance FTIR des échantillons de 3 couches de ZnO……..36

Figure III 4 : Spectre de l'absorbance obtenues par FTIR des échantillons de 3 couches de ZnO……37

Liste des tableaux

Tableau I 1 : Caractéristiques cristallographiques principales du ZnO ……..07

Tableau I 2 : Quelques propriétés optiques de ZnO…….08

Tableau II 1 : le volume de dopage et le nombre de particule dans la solution ZnO dopé…...25

Tableau III 1 : les valeurs de les energies de gap de ZnO pour n=3……....34

Tableau III 2 : les valeurs des énergies de gap et des énergies de littérature ZnO pour n=5……35

Tableau III 3 : Affectation des bandes IR avec la liaison correspondants.....……...37

Liste des abréviations

TCO Transparent Conducting Oxide

ZnO Oxyde de zinc

FTIR Fourier transform infrared spectroscopy

Eg Énergie de gap

UV-VISIBLEspectrophotomètre ultraviolet-visible.

IRspectroscopie Infrarouge.

Introduction générale

Introduction générale

Les oxydes transparents et conducteurs (Transparent Conductive Oxides : TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domainesoptoélectroniques et photovoltaïques [1], avec son large gap (3.37 eV) et son importante énergie de liaison (60 meV), avoir unedouble propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, s'impliquer ces matériaux dans plusieurs domaines technologiques [2]. L'oxyde de zinc (ZnO) est un composé chimique solide, il se présente généralement à un état solide, il est non soluble dans l'eau et non toxique [1,3].La technique sol-gel est l'un des procédés qui nous permet d'obtenir des couches minces de ZnO et ZnO : Cu homogènes, ce qui nécessite moins d'équipements rapidement et économiquement.

L'objectif de ce travail est de réaliser les couches minces d'oxyde de Zinc déposées, par la technique de sol gel par voie spin-coating sur des substrats de verre en fonction du nombre de couches avant le recuitet en fonction du dopage jusqu'au début des composites. Lacaractérisation de nos échantillons a été faite par la spectroscopie UV-visible pour les propriétés optiques, et la caractérisation Infra rouge pour sonder la nature chimique de la surfacedes couches minces ZnO.

La finalité de ce travail est l'étude del'influence de nombre des couches du substrat sur les propriétés optiques des couches minces d'oxyde de zinc.

Le présent travail s'articule en troischapitres comme suit :

Au cours du premier chapitre, nousprésentonsune étude bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs (TCO), dont l'oxyde de zinc (ZnO) fait partie.On a commencé dansun premier temps par la présentation de quelquesinformations générales sur les couches minces et leurs applications, les différentes propriétés et les différentsdomainesd'application de ZnO, puis on a décrit les techniques utilisées pour leur élaboration et plusparticulièrement la méthode sol-gel par voie spin-coating.Enfin nous terminons par les différents types de dopages d'un semi-conducteur, qui est lapartie essentielle de notre travail.

Dans le second chapitre, nous présentons les différentes étapes suivies pour l'élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO dopées cuivre par le procédé sol-gel, en utilisant la technique Spin–Coating.On a cité les techniques de caractérisation utilisées pour analyser les couches minces élaborées, en détaillant leurs principes, qui sont : La technique d'analyse utilisée est l'UV-Visible, nous avons utilisé aussi la technique de la spectroscopie Infra rouge.

Le troisième chapitre comporte les résultats expérimentaux et leurs explications montrant ainsi l'effet du nombre de couche mince avant le recuit et les limites de dopage et dépôt de composite sur les propriétés optiques et morphologie cette technique nous donne aussi une idée sur la composition chimique des couches minces d'oxyde de zinc.

Et enfin une conclusion générale synthétise les résultats de cette étude.

Chapitre I : Étude bibliographique

I.1 Introduction :

Dans ce chapitre nous donnerons une synthèse bibliographique sur les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO), en présentant particulièrement ses propriétés structurales, optiques. Son intérêt technologique, ses avantages, ainsi que ses nombreuses applications sous forme de couches minces et on décrira par la suite les techniques d'élaborations plus particulièrement la méthode sol-gel par voie spin-coating.

I.2 Les couches minces :

I.2.1 Définition des couchesminces :

Par définition, une couche mince est un matériau membranaire qui se développe sur un autre substrat approprié, une de ses dimensions appelée épaisseur a été fortement réduite et son unité Angströms et que cette faible distance entre les deux surfaces frontières (c'est quasi bidimensionnel) conduit à une perturbation de la plupart des propriétés physiques [1].

La matière à l'état solide (massif) diffère de l'état des couches minces en ce qu'à l'état solide (massif) on ignore le rôle des joints (surfaces) dans les propriétés, alors que dans le cas des couches minces c'est au contraire ,Évidemment, plus l'épaisseur est petite, plus cet effet bidimensionnel est prononcé.[2].

I.2.2 Principe de dépôt des couches minces :

Pour former une couche mince sur une surface solide (substrat), les particules du matériau du revêtement doivent traverser un milieu jusqu'à un contact intime avec le substrat[3]. A l'arrivée sur le substrat, une fraction de la particule de revêtement adhère (grâce aux forces de Van der Waals) ou réagit chimiquement avec le substrat. Les particules peuvent être des atomes, molécules, ions oufragments de molécules ionisées[4].

I.2.3 Applications des couches minces :

Les couches minces ont été utilisées dans de nombreux domaines tels que :

- L'électronique (les couches conductrices métalliques),
- L'optique (les couches réflectrices et antireflets),
- La chimie (les couches protectrices),
- Magnétique {stockage}. [5]

I.2.4 Les différentes techniques de dépôts de couches minces :

Les méthodes de dépôt de couches minces sont nombreuses. On peut distinguer deux grandes catégories :

a) Les méthodes physiques telles que la pulvérisation dans ses formes :

L'évaporation, l'ablation laser.

b) Les méthodes chimiquesse manifestent en deux :

Les dépôts en solutions, Les dépôts en phase vapeur [6] .

Les dépôts de couches minces sur des substrats dépendent du type d'application désiré. Ils peuvent être réalisés des procédés chimiques ou physiques au moyen des techniques.

I.3Généralité sur l'oxyde de zinc :

I.3.1 Définition de ZnO :

L'oxyde de zinc (ZnO) estparmi les semi-conducteurs à large gap, utilisé dans déférents domaines : en électroniques (transducteurs, capteur à gaz)[6]et photovoltaïque (cellules solaires) [1]Généralement, il se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanche. La poudre est largement utilisée comme additif dans de nombreux matériaux. L'oxyde de zinc est communément appelé blanc de zinc.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un composé chimique inorganique réalisé à partir de zinc et d'oxygène. Zn est le symbole de zinc, son numéro atomique 30, sa couleur est le bleu-gris.

Ce matériau recouvre environ 0.02 de la lithosphère**.**

I.3.2 Le choix du ZnO:

Le principal avantage du ZnO est le fait qu'il est non toxique et son abondance sur terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production.

I.3.3 Propriétés de l'oxyde de Zinc :

L'oxyde de zinc présente un ensemble des différentes propriétés susceptibles de recevoir des applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique [8] . Sa couleur varie suivant les impuretés qu'il contient : comme exemple, rouge due à la présence de manganèse au sein du

matériau. A l'état pur, il est transparent [8]. (**Voir Figure I 1**)

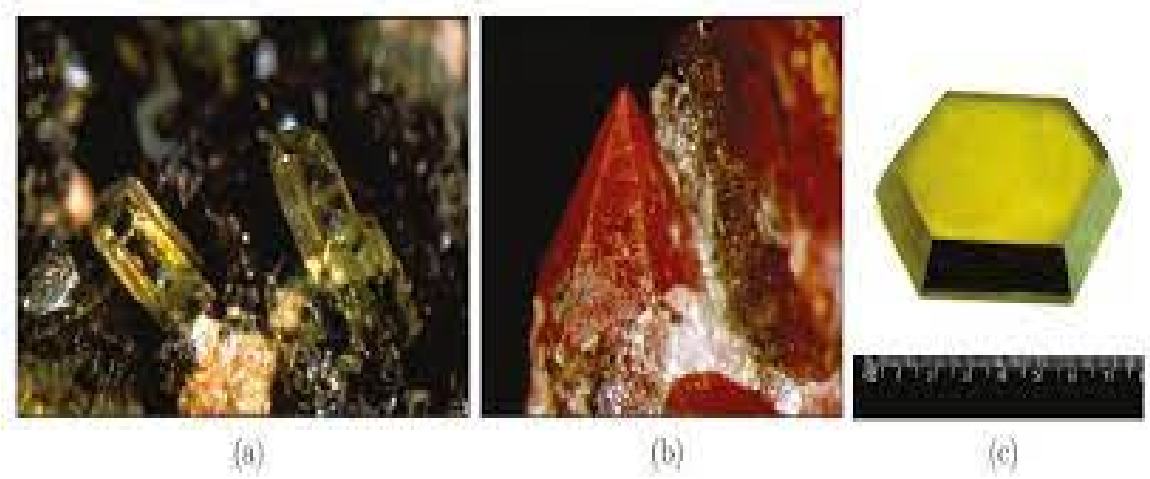


Figure I 1 : Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a, b) et provenant de synthèse hydrothermale [8].

I.3.3.1 Propriétés structurales de ZnO :

L'oxyde de Zinc, connu sous le nom de Zincite à l'état naturel, existe sous trois formes cristallographiques :

1) La forme cubique **(Rock Salt)**.
2) La forme**blende.**
3) La forme **hexagonale (Wurtzite).**

Dans les conditions standards, la structure hexagonale compacte de type Wurtzite **(figure I 2),** est la plus stable thermodynamiquement. Tandis que la forme blende n'est obtenue que dans le cas de croissance sur substrats cubiques. La structure (rocksalt**)**, elle n'est obtenue que sous des pressions élevées.

Le ZnO est caractérisé par :

- Le groupe d'espace **P63mc.**
- Les paramètres de maille **a=0,325 nm** et **c=0,521 nm**
- La structure de l'oxyde de Zinc peut être représentée par deux mailleshexagonales compactes, l'une d'ions $\mathbf{Zn^{2+}}$**,** l'autre d'ion $\mathbf{O^{2-}}$, décalée l'une par rapport à l'autre suivant la détraction de l'axe c d'une distance**3/8c** [9] [10].

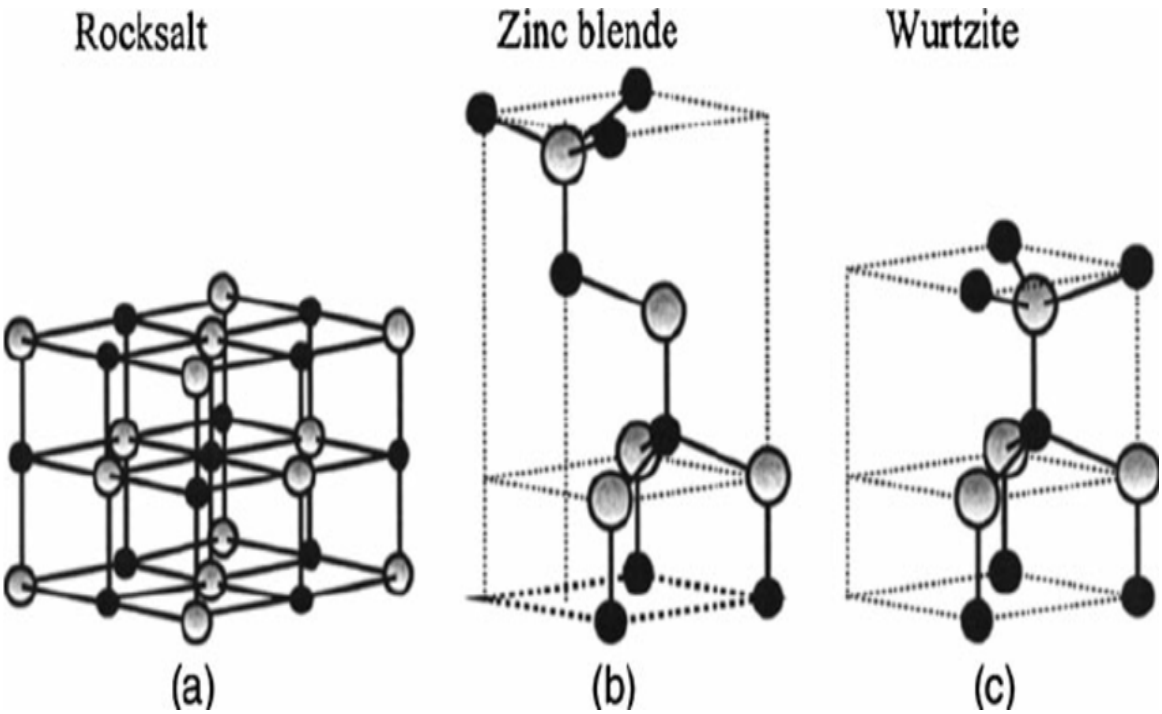


Figure I 2 : Représentation des structures cristallines du ZnO: (a) rocksalt cubique, (b) zinc blende, (c)hexagonale wurtzite. Atome de zinc en gris et oxygène en noir [11]

- La maille prismatique est constituée de 4 atomes dont les coordonnées sont :

  $\mathbf{O^{2-}}$:(0 ; 0 ; 0) ; (2/3 ; 1/3 ; 1/2).

  $\mathbf{Zn^{2+}}$: (0 ; 0 ; 3/8) ; (2/3 ; 1/3 ; 7/8) [12]

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène et vice versa, ce qui donne une coordinance de 4 : 4.

La figure **I 2** montre la répartition des atomes de Zn et pour former 2 la structure cristallographique wurtzite de ZnO [13].

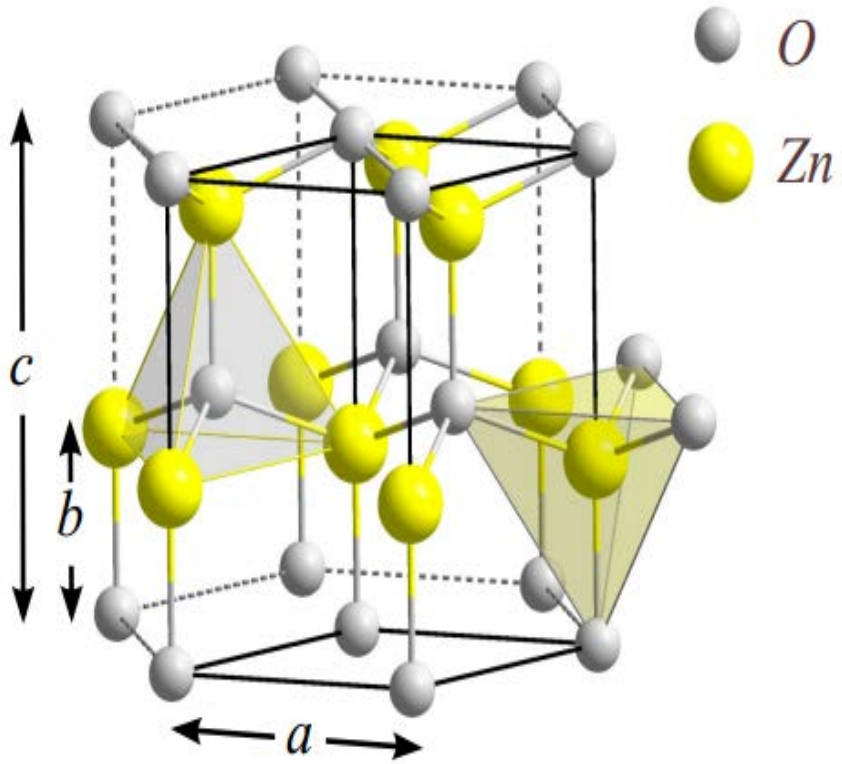


Figure I 3: Structure cristalline (wurtzite) de l'oxyde de zinc. [8]

- On remarque que les ions d'oxygènes O^{2-}sont disposés suivant un réseau hexagonal compact. Les ions de zinc Zn^{2+}occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygènes (**Fig. I 3**).
- Cette maille compte donc 12atomes : 2 sur les sommets, 7 à l'intérieur, 1 sur les bases et 2 sur les arrêts. Les principales caractéristiques cristallographiques de ZnO sont représentées dans **le tableau I 1**.

Réseau		Hexagonale Wurtzite
Paramètres de maille		a=3.2499A° c/a=1.6019 c=5.2060A°
Distance « d »entre O^{2-} et Zn^{2+} (le plus proche voisin)		Suivant l'axe c : d=1.96Å Pour les trois autre : d=1.98Å
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente Liaison ionique	Zn neuter = 1.31 Å O neuter = 0.66 Å Zn^{2+} = 0.60Å O^{2-} = 1.38Å
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		Zn^{2+} = 0.74 Å O^{2-} = 1.24 Å

Tableau I 1 : Caractéristiques cristallographiques principales du ZnO. [14]

I.3.3.2 Propriétés optiques de ZnO :

- Les propriétés optiques des couches minces dépendent fortement de la méthode d'élaboration et le nombre des couches, le type et la concentration du dopant**(le tableau I 2)**.
- L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont :
  1) Sous la forme massive, l'indice de réfraction est égal à **2 [10].**
  2) Sous forme de couche mince, l'indice de réfraction du ZnO en couche mince varie entre **1,9** et **2,2** [16].

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%

Tableau I 2 : Quelques propriétés optiques de ZnO. [17]

I.3.3.3 Propriété électronique :

L'oxyde de zinc est semi-conducteur de type n, les configurations électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :

O : $1s^2 2s^2 2p^4$

Zn : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

Les états 2p de l'oxygène forment la bandede valence et les états 4s du zincconstituent la zonede conduction du semi-conducteur du ZnO.

La structure électronique des bandes monteront que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, Le minimum de la bande de conduction et lemaximum de labande devalence est située au point **Γ** de la zone de Brillouin (**figure I 4).**

La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,4 *eV*. [1]

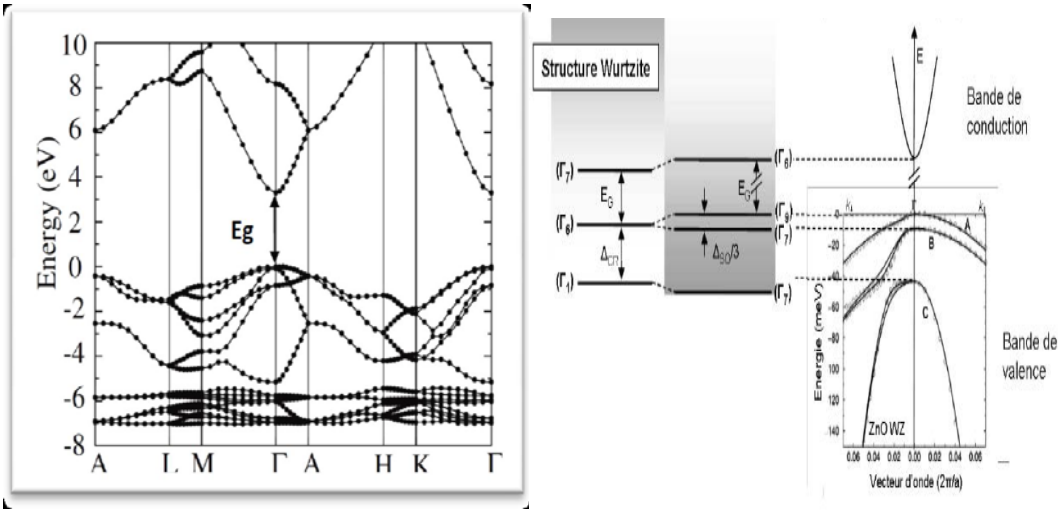


Figure I2 : Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Wurtzite.[18] [19]

I.3.4 Applications de ZnO :

I.3.4.1 Les Cellules solaires :

- Les cellules solaires sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui possèdent la faculté de transformer l'énergie solaire en énergie électrique**.** [4]

I.3.4.2. Capteurs de gaz :

- Le principe de détection des gaz est basé sur des mécanismes physico-chimiques au niveau de la couche d'oxyde métallique lorsqu'elle est en présence de gaz. La détection consiste en une adsorption de gaz c'est-à-dire une fixation des molécules de gaz sur la surface du solide. [6]

I.3.4.3. Diodes électroluminescentes :

- La diode électroluminescente a pour rôle de convertir une énergie électrique en irradiation lumineuse.[20]

I.3.4.4. Photo catalyseurs :

- La photocatalyse est généralement utilisée dans :
- le traitement de l'eau.
- la purification de l'air …..[4]

La figure I .5 présentequelque domaine d'application de ZnO.

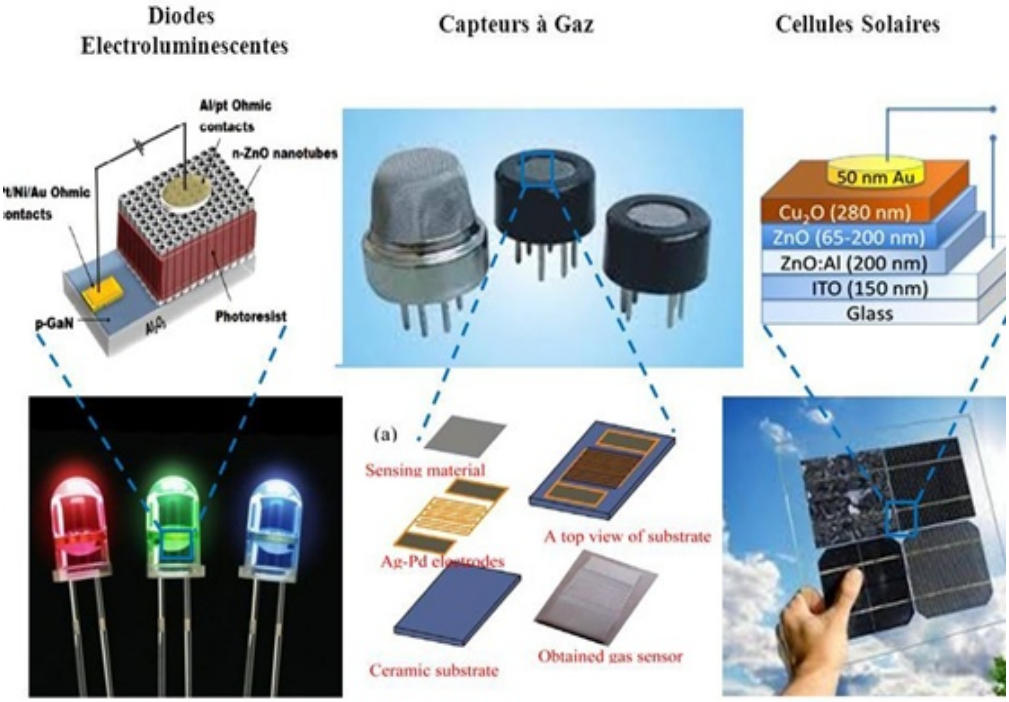


Figure I3: Les applications de ZnO.

I.3.5 Dopage de l'oxyde de zinc

Il existe deux types de dopage :

I.3.5.1 Dopage de type n :

Le ZnO est considéré comme étant un semi-conducteur de type n et un composite non stœchiométrique. Pour un ZnO non dopé de haute qualité, la concentration en donneurs est généralement autour de$1017\ cm^{-3}$.

Il y a deux groupes des dopants de type n :

- Groupe III : Al, Ga, In : en substitution sur les sites Zn.
- Groupe VII : Cl : en substitution sur les sites O. [3]

✓ Les semi-conducteurs de type n sont appelés semi-conducteurs extrinsèques.

Le but d'un tel dopage est de produire un excès d'électrons porteurs dans le semi-conducteur.**(La figure I 6)**

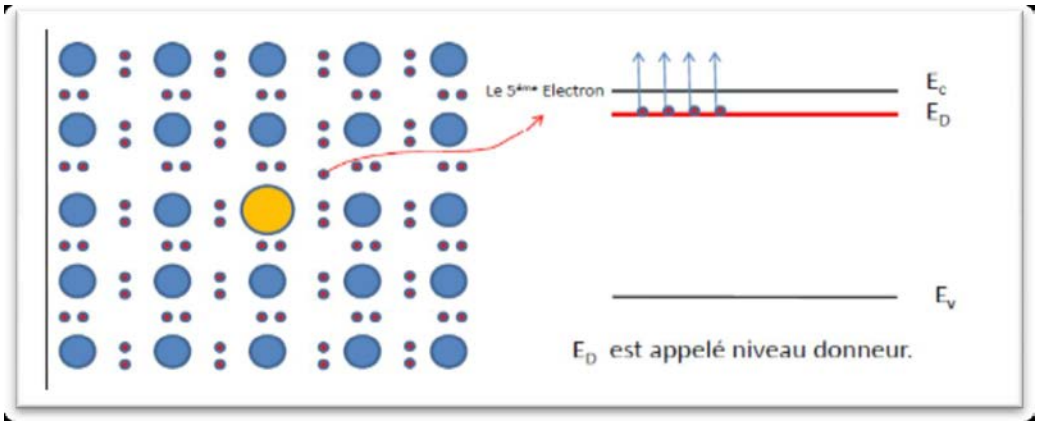


Figure I4: Dopage de type n. [18]

I.3.5.2 Dopage de type p :

Consiste en une production de déficience en électrons, et donc un excès de trous, est considéré comme chargé positivement.Le dopage de type p**(figure I 7)** dans le ZnO peut être possible en substituant n'importe quels éléments deux groupes :

- Groupe I :(Li, Na, K, Cu, Ag) agissant en tant qu'accepteurs superficiels dans des emplacements de Zn.
- Groupe V :(N, P, As) agissant en tant qu'accepteurs profonds sur des emplacements de O. [3] [18]

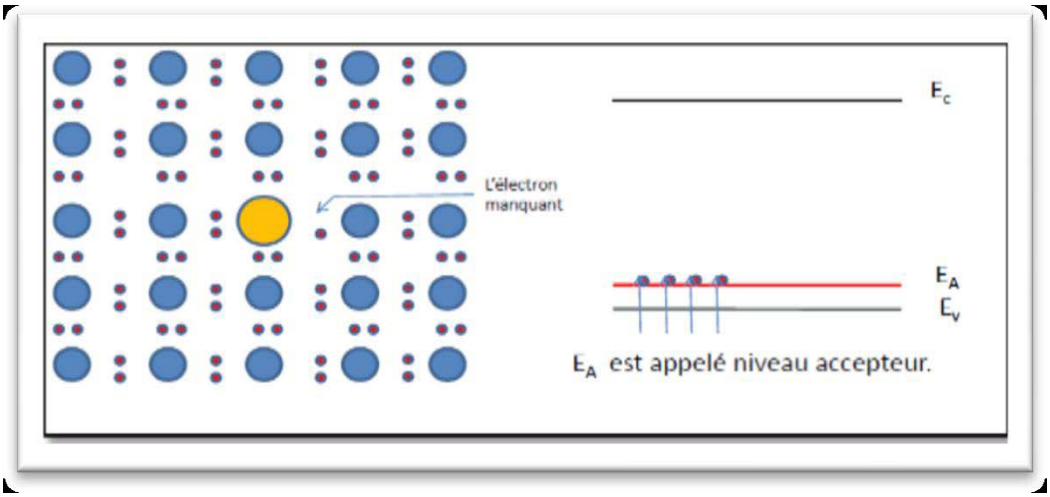


Figure I 7: Dopage de type P. [18]

I.4 La méthode Sol-Gel :

I.4.1 Historique :

La première synthèse "sol-gel" d'un verre de silice a été décrite par un chimiste français, J.J. Ebelmen lors de la séance de l'Académie des Sciences du 25 Août 1845. Le premier brevet "sol-gel" a été déposé en 1939 en Allemagne par Schott Glaswerke pour la réalisation de rétroviseurs.[17].

I.4.2Définition :

Le procédé sol-gel correspondant à l'abréviation « **solution-gélification**» est un processus de polymérisation (fabriquer un matériau polymère). Cette polymérisation se base sur la transformation en phase solide d'une solution liquide à base de précurseurs. Entre la solution et le solide final, on passe par des étapes intermédiaires constituées de colloïdes qui forment des sols ou des gels, d'où le nom de procédé «sol-gel » [22]. **(la figure I 8)**

Selon la nature du précurseur moléculaire, les synthèses par procédé sol-gel peuvent être réalisées suivant deux voies :

☐**Voie inorganique ou colloïdale** [17].

☐**Voie organométallique ou polymérique :**

Faisant intervenir un précurseur qui est un réactif chimique qui permet d'amorcer la réaction, c'est souvent un alcoolate (alcoxyde de formule M(OR) n, où M est un métal, et R un groupe organique alkyle (C_nH_{n-1}).

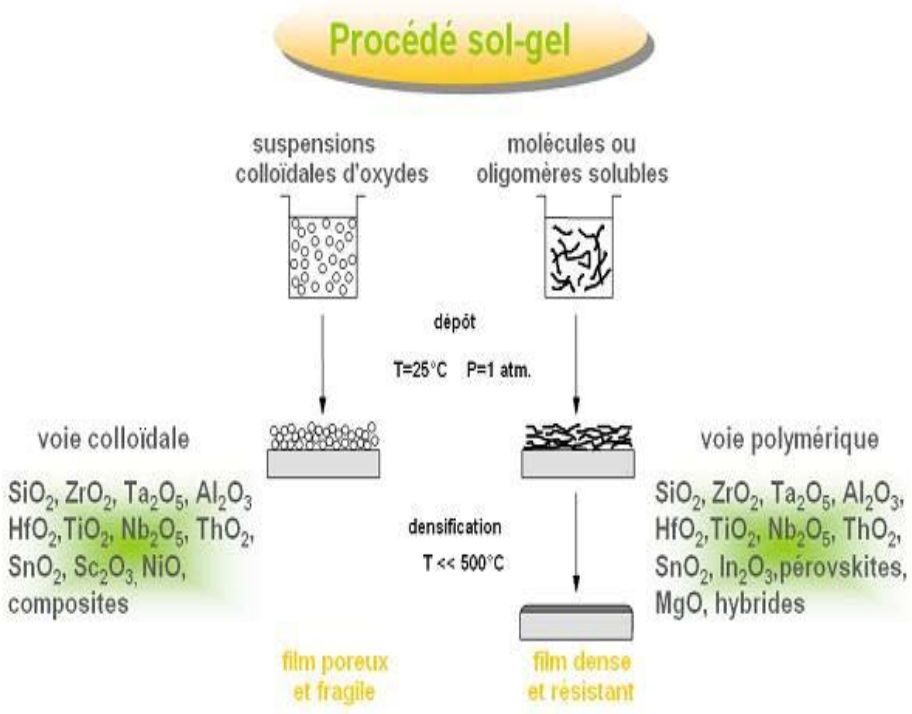


Figure I 8 : Les étapes de préparation de solution de dépôt à base de différents [17].

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. (17).

I.4.3Techniques de dépôt des couches minces :

Ils existentplusieurs techniques de dépôt des couches minces. La technique sol-gel est classée dans les méthodes à base de dépôt chimique. [24]

L'idée de base du procédé sol-gel, consiste à la formation des matériaux par la préparation d'un sol et sa gélification de manière bien contrôlée.

Sol :

Le sol est une dispersion stable de particule d'espèces au sein d'un solvant grâce à des forces (mouvement brownien et interaction de van der Waal) ; consiste à hydrolyser de la solution, afin d'obtenir un sol.

Gel : Les molécules de solvant comme (Éthanol, Eau, Alcool …) compressions dans le réseau solide (Précurseur, Acétate), le gel (solide amorphe formé par un réseau réticulé tridimensionnel) obtenue par polymérisation du sol. Ce gel à deux types : physique et chimique [24].(**La figure I 9)**

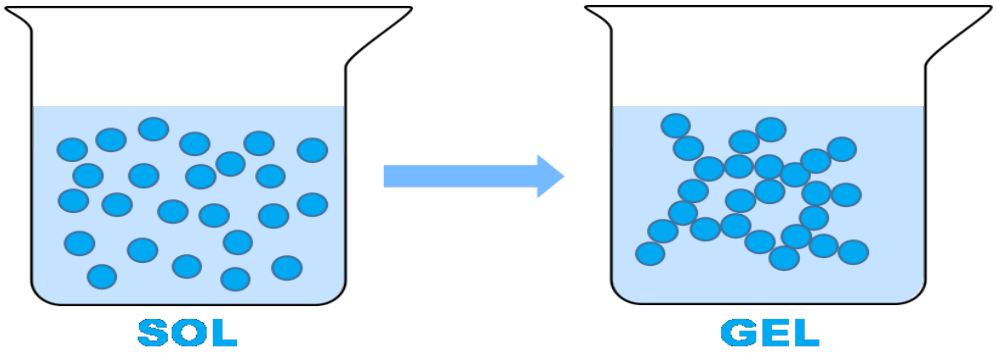


Figure I 9 : La transformation sol-gel.

I.4.4Étape physico- chimique :

L'étape physico-chimique est une étape chimique de préparation de solution de dépôt à partir des précurseurs ayons des paramètres chimiques [25].

I.4.4.1 Les précurseurs :

Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé sol-gel sont les alcoxydes métalliques de formules générale M(OR) n où Mdésigne un métal de valence n et Rune chaîne alkyle de type **(-** C_nH_{2n+1}). Ils peuvent être d'une très grande pureté et présente une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques. [3]

I.4.5Mécanismes réactionnels de la méthode sol-gel :

Le procédé sol gel repose sur deux réactions : l'hydrolyse et la condensation.

I.4.5.1 L'hydrolyse :

Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements –OR doit débuter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles –OH :

$$M\text{-}(OR)_n + H_2O \longrightarrow HO\text{-}M\text{-}(OR)_{n-1} + R\text{-}OH$$

L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand –OH à un ligand –OR. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis à vis de la polycondensation [26].

I.4.5.2 La condensation :

Les groupements –OH générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont au cours de la condensation, entraîner la création des ponts M-O-M :

$$(OR)_{n-1} – M\text{-}OH + RO\text{-}M\text{-}(OR)_{n-1} \longrightarrow (OR)_{n-1} - M\text{-}O\text{-}M\text{-} (OR)_{n-1} + R\text{-}OH$$

$$(OR)_{n-1} – M\text{-}OH + HO\text{-}M\text{-}(OR)_{n-1}(OR)_{n-1} \longrightarrow M\text{-}O\text{-}M\text{-}(OR)_{n-1} + H_2O$$

Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition sol-gel.[26].

I.4.6La transition sol gel :

La transition sol-gel passe d'une phase unique, sol, à un gel soluté à deux phases. La polymérisation est la création d'agrégats polymériques au cours du temps (la taille de du récipient croit). Quand l'un de ces dimensionnellement la masse atteint l'infini, et la viscosité tend aussi vers l'infini, alors que la constant élastique tend vers sa valeur maximale : c'est le pointSol-gel de transition, Donc l'amas évolue en incorporant plus de groupes polymériques un petit gel se forme si toutes les liaisons sont utilisées [27]. De plus, la transmission sol-gelsuivi par le comportement mécanique de la solution, puis traduit par l'augmentationrigueur de la solution, comme toutes les réactions chimiques, la transition sol-gel y est sensible.Il est schématisé sur la figure ci-dessous (**figure I 10**)

L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée [17].Leurs éliminations se fait par l'évaporation [14].

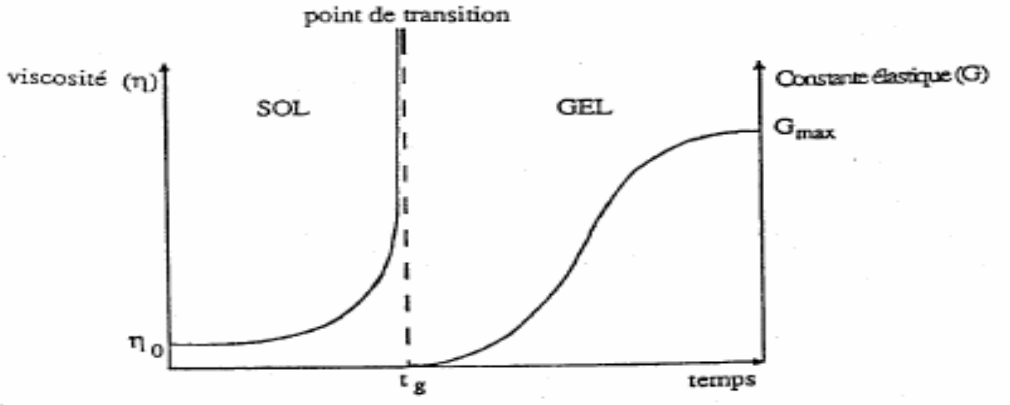


Figure I 10:L'évolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ; tg correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte. [27]

I.4.7 Paramètres influençant sur la cinétique des réactions :

I.4.7.1 La concentration de solution :

La solution utilisée est de plus en plus diluée, c'est-à-dire que les particules actives divergent ; Il en résulte un ralentissement et un retard de la vitesse de formation de gel. [25]

I.4.7.2 La température :

La température a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, pendant le vieillissement ou le stockage, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides. [18]

I.4.7.3 Le choix du précurseur :

Le choix du précurseur se fait en fonction de la réactivité de l'alkoxyde, ainsi que de la nature du matériau que l'on veut élaborer[18]. Il y a aussi le pH de sol (catalyseur) et le choix du solvant.

I.5Méthode de dépôt de couche mince par voie sol gel :

I.5.1 Spin–Coating ou centrifugation :

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Elle a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans [27].

Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, qui sont schématisées sur:

1) Le dépôt de la solution (ω=0).
2) Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat (dω/dt≠0).
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. (dω/dt =0)
4) L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé. **(figure I 11)**

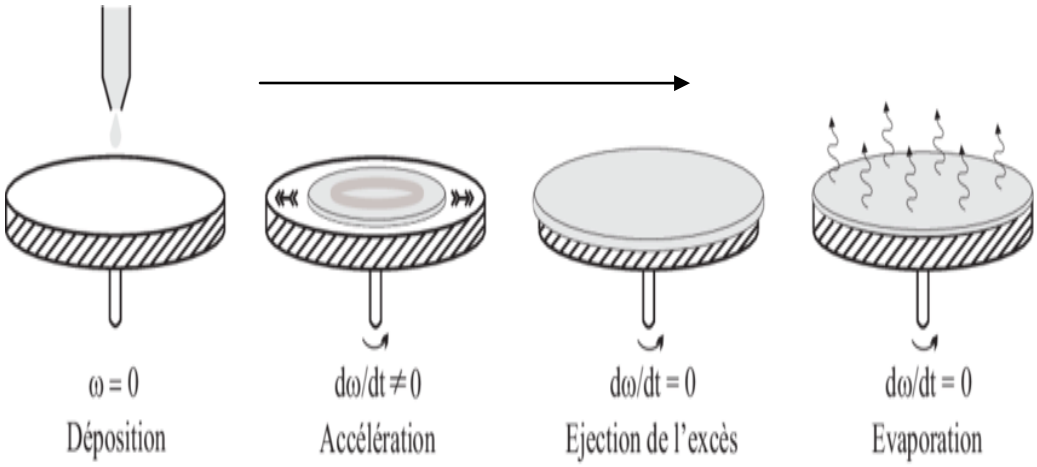


Figure I 11: Technique de déposition Sol gel : spin coating.

I.5.2 Trempage tirage ou dip-coating :

Le dip -coating ou trempé : il trempe le substrat dans la solution à déposer et le retirer ensuite avec une vitesse constante, Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat, à la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux.

D'après la littérature, les étapes suivantes **(figure I 12)** décrivent le procédé dip-coating :[18]

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

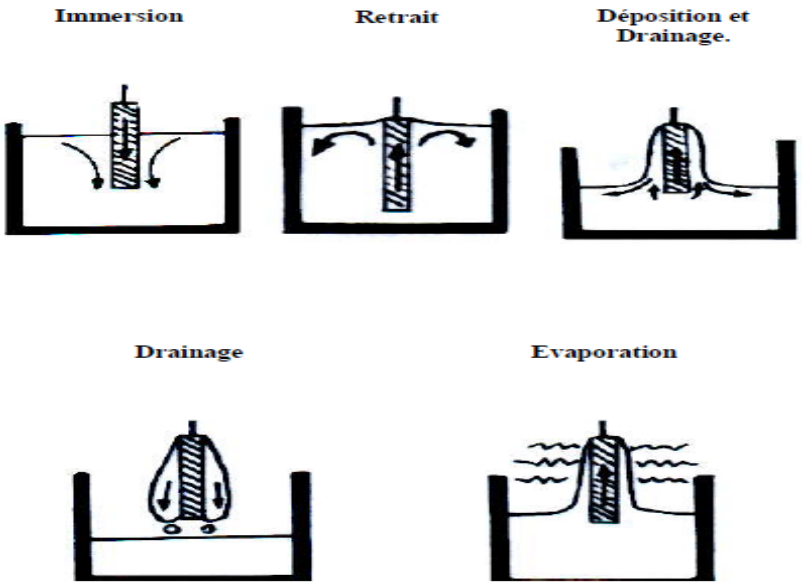


Figure I 12: Dépôt de couches minces : les étapes de la méthode de trempage. [27]

I.5.3 Séchage et traitement thermique :

I.5.3.1. Séchage de couche mince :

Le solvant restant est évaporé par diffusion à travers les pores. Pour développer nos couches, nous les avons séchées pendant 10 minutes à des températures comprises entre 60 et 100°C. **(Figure I 13)**

I.5.3.2. Le traitement thermique des couches minces :

Le traitement thermique ou recuit est séparé de la phase de séchage

Le recuit a deux fonctions principales :

1. l'élimination des espèces organiques résiduelles après le séchage.
2. la cristallisation et densification du matériau.

Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C.

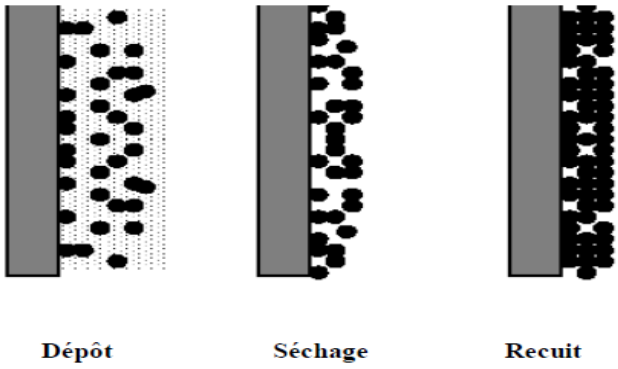


Figure I 13 : Séchage et traitement thermique des couches minces. (27)

I.6Avantages et inconvénients de la technique sol- gel

L'intérêt porté à cette technique de dépôt réside dans ses **avantages** tels que :

•Pureté et homogénéité de la solution initiale réalisée à base de précurseurs pouvant être de grande pureté.

• Des températures de préparation plus basses qu'avec les techniques classiques

• Facilité d'obtention de dépôts multicouches.

Mais des **inconvénients** existent aussi, ils sont :

• Un coût élevé pour certains précurseurs.

• Manipulation de produits organiques volatiles et parfois toxiques sans précaution de base.

• Nécessité de contrôler précisément l'état de surface du substrat [29].

I.7Conclusion :

- Nous avons vu des notions générales des couches minces et leurs propriétés : optique, structurel, électronique de l'oxyde de zinc, et son dopage et ses utilisations dans différents domaines d'applicationspour obtenirune bonne qualité des couches minces.
- Le chapitre suivant, nous allons détailler le matériau ZnO non dopé et dopé au cuivre, sur lequel nous avons travaillé, élaboré à partir d'une solution chimique sol-gel et déposée par « spin-coating » sur des substrats de verre.

Chapitre II : Procédure expérimentale et Techniques de caractérisation

II.1. Introduction :

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration des couches minces de ZnO, dans ce chapitre on a essayéde décortiquer la méthode sol-gel, qui est la méthode adoptée dans notre étude. Puis on a expliqué en détails les techniques que nous avons utilisées pour caractériser les couches minces élaborées de ZnO déposées par « spin-coating » sur des substrats de verre, pour obtenir une bonne qualité des couches minces. Pour ce faire, nous avons caractérisé nos films parla caractérisation UV-Visible et celle l'infrarouge IR.

II.2.Élaboration des couches minces d'oxyde de zinc par le procédé Sol-Gel par voie spin coating :

La préparation d'une couche mince d'oxyde de zinc par le procédé sol-gel parvoie spin-coatingpeut se résumer comme suit :

- La préparation de la solution.
- Le nettoyage de substrat.
- Le dépôt de la solution sur le substrat
- Séchages.
- Les recuits des films minces pour obtenir un matériau cristallisé.

II.2.1 Préparation chimique des solutions (Sol) :

Les produits chimiques utilisés dans la préparation de la solution sont :

	a)Acétate de zinc Di hydraté (C4 H6 O4 Zn 2H2O) :



Propriétés physiques et chimiques	Formule chimique : Zn (CH3COO) 2 : 2 H2O. Forme : Solide. Couleur : Blanc.

	Point de fusion : 237 °C. Masse molaire : 219,49 g/mol. Masse molaire : 219,49 g/mol. T° ébullition : 993°C.



Figure II 1: Acétate de Zinc dihydraté utilisé.

	b) Diéthanolamine**DEA**
Propriétés physiques et chimiques	Formule : (CH2CH2OH) 2NH) Masse molaire : 105,1356 ± 0,0048 g/mol



Figure II 2 : DEA utilisé

Le rôle de DEA comme un stabilisateur.

	c)Éthanol (CH3CH2OH)

Propriétés physiques et chimiques	Formule(CH3CH2OH) Dequalité RS et 99.99% de pureté. Masse molaire : 46,0684 ± 0,0023 g/mol. Solubilité dans l'eau à 20 °C :954g/l Masse volumique : 1.10 g .cm-3Masse volumique : 0.789g .cm



Figure II 3: éthanol utilisé

	d) Chlorure de cuivre CuCl2
Propriétés physiques et chimiques	Formule : CuCl2 :2H2O Masse molaire : 134,45 g/mol. T° fusion : 498 °C (anhydre) Solubilité : 706 g•L-1 (0 °C) ; 757 g•L-1 (25 °C)

Figure II 4 : Chlorure de cuivre.

II.2.1.1Préparation de la solution ZnOpur :

Pour préparer une solution d'oxyde de zinc, nous suivons les étapes suivantes :

1) Pré-nettoyez la verrerie avec un détergent standard, puis rincez-la à l'eau distillée et séchez-la dans une étuve à 60°C pendant 30 minutes.
2) On melange **0.65847g** d'acétate de zinc dihydraté a concentration **C=0.075mol/l** dans **40ml**d'éthanol **99.99 %**dans une fiole, et on met un barreau magnétique pour l'agitation.
3) Une agitation magnitique à temperature 65°C pendant 15 minavec une vitesse d'agitation de **300tr/min.**
4) Ajouter quelques gouttes de stabilisant DEA (La couleur de la solution devient transparente).
5) La solution est portée sous agitation magnétique à 65°C pendant 3 heures (la solution deviennehomogène et transparente).

Enfin, nous laissons reposer la solution pendant 24 heures, en la recouvrant du papier d'aluminium, dans une fiole fermée.Ceci pour éviter l'évaporation de la solution et minimiser les réactions chimiques provoquées par la lumière.(Voirla figure II.5)

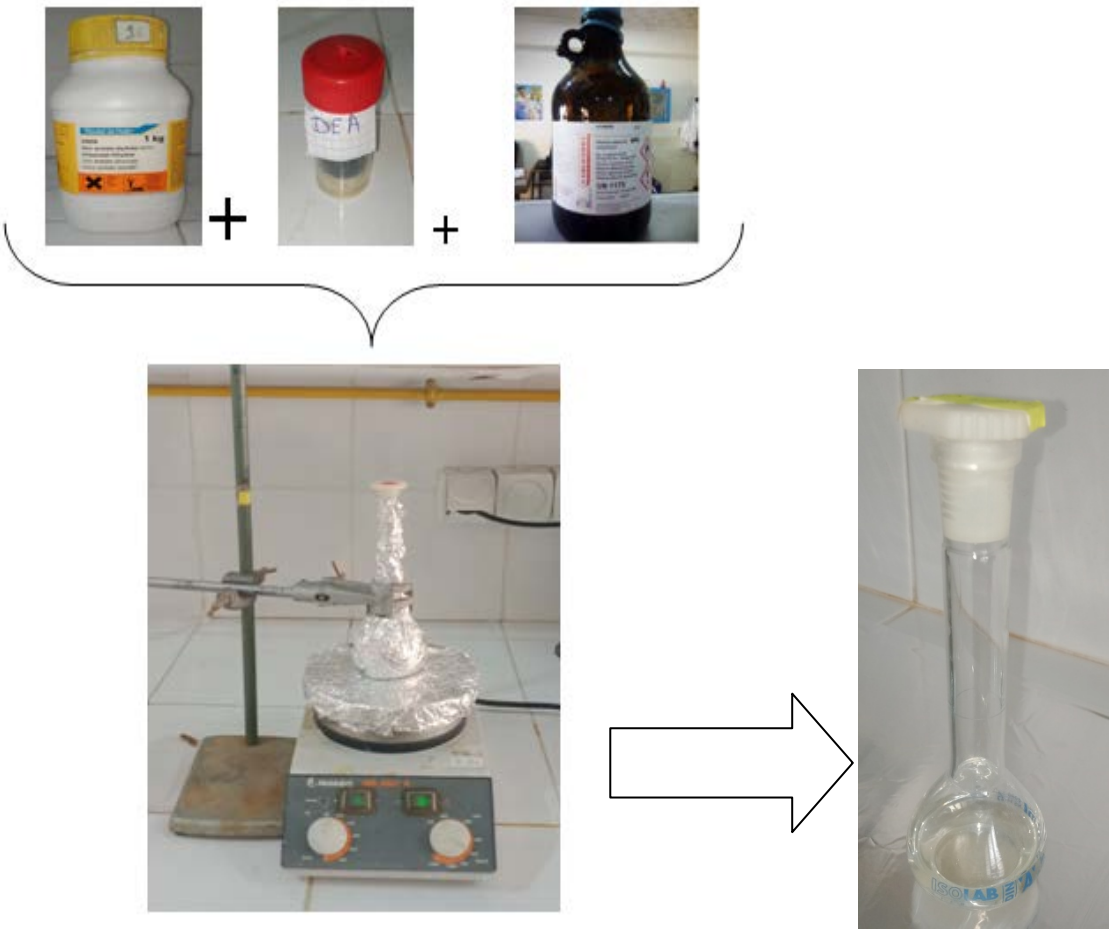


Figure II5: Préparation de la solution ZnO pur.

II.2.1.2 Préparation de la solution CuO pur :

On mélange dans une fiole 0.681g de chlorure de cuivre avec un volume **40 ml** éthanol **96%**de concentration **0.1 mol/l**, on met un barreau magnétique dans la fiole fermé pour avoir une bonne agitation (la couleur de la solutionvert), plusagitation magnétique pendant 15min à température **65°C**, puison ajoute quelque goutte de DEA (la solution devient bleu et homogène), le mélange reste sous agitation pendant 3h. Enfin, nous laissons reposer la solution pendant 24 heures, en la recouvrant par un papier d'aluminium dans une fiole fermé.

II.2.1.3 Préparation de la solution ZnO dopé par Cu :

Pour la préparation des solutions dopées avec le cuivre en fonction des différentes concentrations,nous avons suivi les étapes suivantes :

Dans une fiole fermée on mélange un volume V=1ml d'oxyde de zinc avec un volume V de l'oxyde de cuivre, pendant 10 min de l'agitation magnétique à 65 °C.Nous avons utilisé pour ce travail différent concentration de dopage : 0%,1%,3%,5%,10% en masse atomique Zn/Cu.

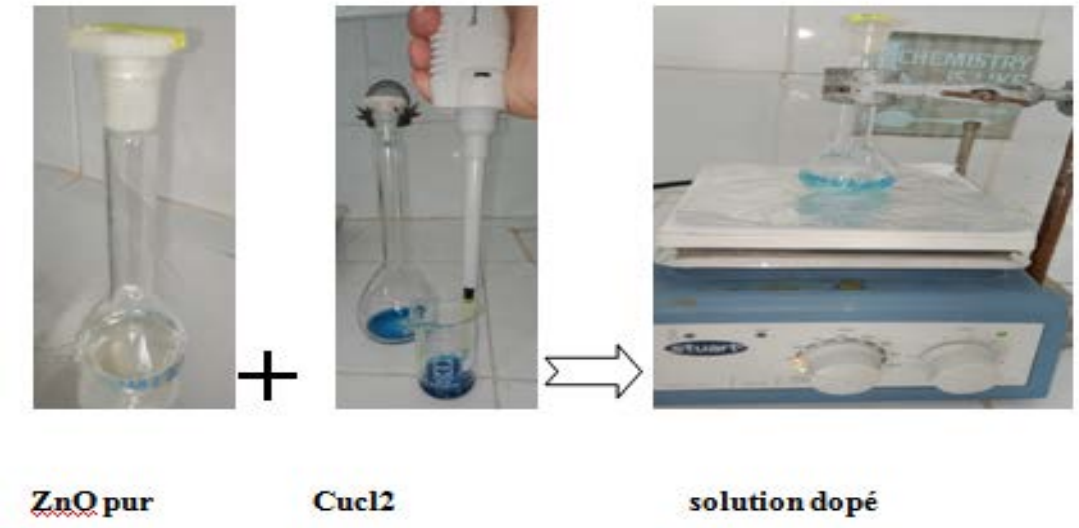


Figure II 6: Préparation de la solution ZnO dopé par Cu.

L'étape suivante explique comment calculer un volume de 1%, 3%, 5% et 10% de la concentration de Cu.(**tableau II 1)**

Nous calculons le volume correspondant de CuO pour le dopage :

On a : C (ZnO)=0.075 mol/l et C (CuO)=0.1 mol/l

1. Nombre de mole de ZnO par unité de volume :

   n =cv ⟹ n =0.04×0.075=0.003mol

2. Nombre de particule de l'acétate de Zinc dans 1 ml :

   Np=n ×Na

   $0.003 \times 6.023 \times 10^{23}$ ⟶ 1 L

   X ⟶ 1ml

   X =$0.003 \times 6.023 \times 10^{23}$=**$1.8 \times 10^{21}$particules de ZnO.**

3. **Zn / Cu**= 1% ; 3% ; 5% ; 10%.

   $0.075 \times 6.023 \times 10^{23}$ ⟶ 1 L

   X ⟶ 1ml

$0.075 \times 6.023 \times 10^{20}$ ZnO dans 1 ml.

CuO (3%) : $0.075 \times 6.023 \times 10^{20} \times 3/100 = 1.35 \times 10^{18}$.

4. 0.1mol ⟶ 1L

$0.1 \times 6.023 \times 10^{23}$ ⟶ 1L

1.35×10^{18} V ⟶

$V(CuO)=1.35\times10^{18} \div 0.1\times6.023 \times10^{23}$ =**22.5µl.**

Pourcentage de dopage	**1%**	**3%**	**5%**	**10%**
Nombre de particule ZnO	**4.52×10^{17}**	**1.35×10^{18}**	**2.25×10^{18}**	**4.51×10^{18}**
Volume(µl)	**7.50**	**22.5**	**37.35**	**75.87**

Tableau II 1 : le volume de dopage et le nombre de particule dans la solutionZnO dopé.

II.2.2 Choix du substrat de dépôt :

Les propriétés des dépôts sont fortement liées à la nature de substrat, Les substrats utilisés dans ce travail, sont des lames de verre**.**

Le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison de bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO,de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat, et pour des raisons économiques, et aussi leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible. (31)

Pour préparer les substrats:

a) Découpage :

Les lames de verre sont découpées par stylo découpant aux dimensions (2,5cm)**. (Figure II 7)**



Figure II 7 : Découpage des substrats.

b) Nettoyage :

Pour nettoyerles substrats:

1- Nettoyage dans un détergent simple de vaisselle : les lames sont plongées pendant 30 minutes dans un bain de savon dans de l'eau distillée.
2- Rinçage à l'eau distillée.
3- Nettoyage dans l'éthanol, pendant **5** minutes.
4- Un dernier nettoyage avec l'eau distillée, pendant **5** minutes.
5- les substrats sont bien séchés à l'étuve à **60°C** pendant une **30**mn ou plus.

(La figure I 8) ci-dessous présente les étapes de nettoyage de substrat

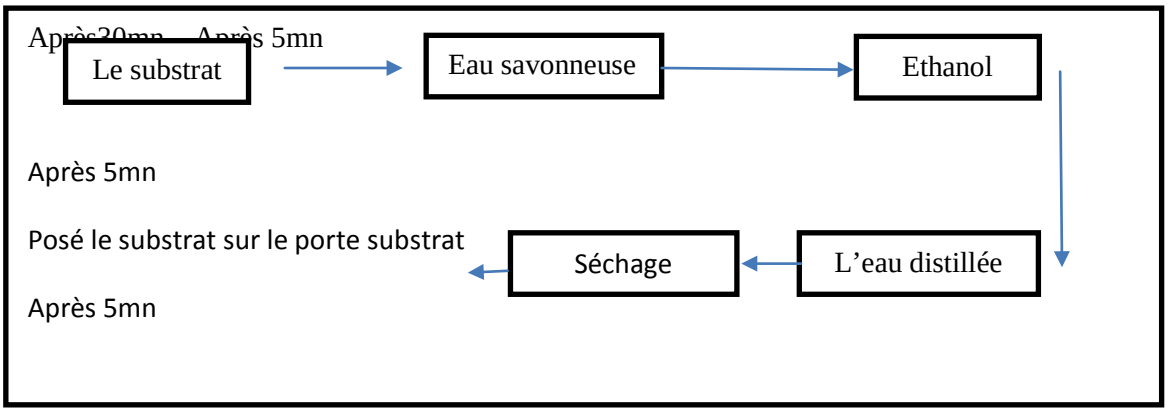


Figure II8 : Les étapes de nettoyage des substrats.

Tout cela afin d'éliminer les traces de graisses et impuretés collées à la surface du substrat.

La figure II 9,présente les substrats utilisés après le nettoyage.

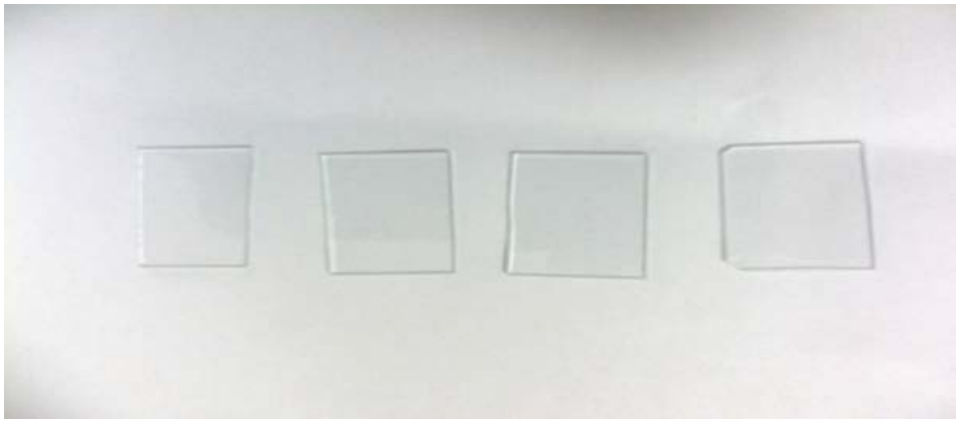


Figure II9 : Les substrats de verre utilisé.

II.2.3 Dépôt des couches minces de ZnO dopé et non dopé par spin Coating :

Après le repos de la solution, on monte un substrat sur le support en le fixant avec les vis (Voir Fig II.10). On prélève à l'aide d'une micro pipette une petite quantité de la solution **(150µl ou 130µl)** et la déposer d'une manière perpendiculaire à la surface du substrat, On lance la rotation de **4500tr/min** pendant **30**secondes.



Figure II 10 : Dépôt des couches minces de l'oxyde de zinc en utilisant le spin coating.

Mêmesétapes pour la solution dopéeà concertation de dopage 0%1%, 3% ,5% ,10%**.**

Tirage ou centrifugation ⟶ séchage ⟶ recuit

II.2.4 Traitement thermique des couches minces :

L'étape de dépôt est suivie par deux autres opérations thermiques essentielles : le séchage et le recuit. Ils sont nécessaires à l'obtention des couches minces de bonne qualité.

II.2.4.1 Le séchage :

Après le dépôt, l'échantillon est séché à température 100°C pendant 10 min ,

Pour éviter le choc thermique on laisse une distance entre la surface du substrat et la surface de la plaque chauffante. Puis on laisse les substrats se refroidir sur un papier jusqu'à la température ambiante.

On répète cette procédure plusieurs fois pour réaliser une série d'un tel nombre des couches successives pour chaque échantillon. Pour nos couches le processus de dépôt-séchage a été répété 3 et 5 fois. Ce qui donne respectivement, 3 ou 5 couches.(**Figure II.11**)



Figure II 11 : Séchagede substrat

II.2.4.2Le recuit :

Le recuit permet d'une part l'élimination des espèces organiques résiduelles après le séchage, et d'autre part la densification des matériaux par cristallisation.

Le recuit des couches s'effectue à plus hauts température pour permettre le renforcement de réseau d'oxyde. Il été réalisé au substrat dans un four tubulaire dans différentes températures et temps pour chaque solution préparer (chaque concentration). On a choisi des températures 400 C° pendant 1 h.

La(figure **II 12**) présente le four de recuit.



FigureII 12 : Four de recuit.

II.3. Les techniques de caractérisation :

Nous avons utilisé quelque technique pour caractériser nos couches minces.

II.3.1. Caractérisation optique :

II.3.1.1. Spectrophotomètre UV-visible :

La spectrophotométrie renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique. Elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques [32] [33] (spectrophotomètre UV-Visible de type NANO 300(faculté des sciences Université de Médéa), dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 190nm à 1100nm.



Figure II 13 : La spectroscopie UV-Visible.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau transversal sera absorbée ou transportée par l'échantillon. [34] Lorsqu'une substance absorbe la lumière dans le domaine visible et ultraviolet, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, des ions ou des molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour passer d'un niveau d'énergie inférieur à un niveau d'énergie supérieur, et ces transitions électroniques se font de 350 nm à 800 nm pour le visible et de 200 nm à 350 nm dans l'ultraviolet.

Il se compose de trois parties de base : Porte-échantillon, source de la lumière, système de référence et de mesure. Par la lame de mesure (l'échantillon est placé) ou la lame de référence. Son principe est schématisé sur la**Fig. II 14**

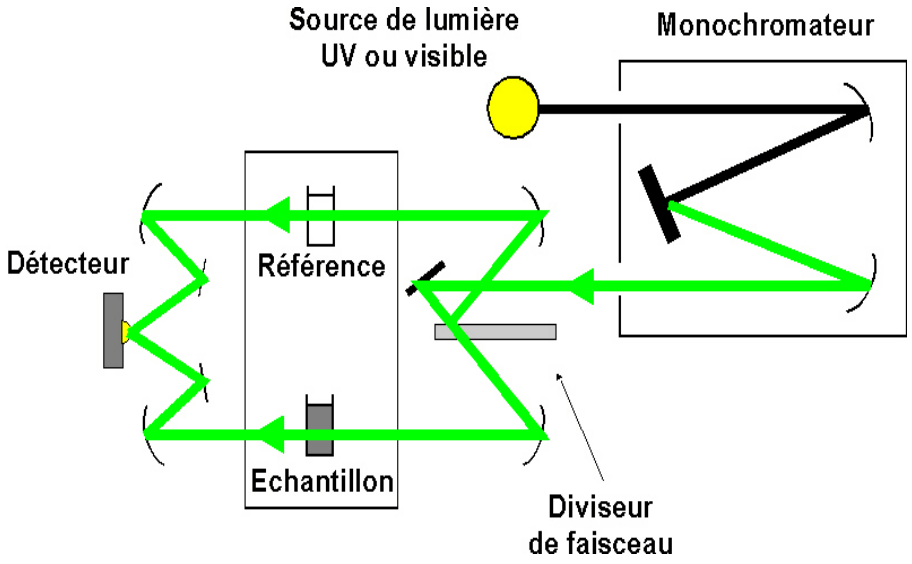


Figure II 14 : Principe Spectrophotomètre UV-Visible.

II.3.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge FTIR :

La spectroscopie IR est une technique d'analyse permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans un échantillon et d'en caractériser les groupements moléculaires afin d'obtenir de nombreuses informations sur la conformation et les éventuelles interactions [36]

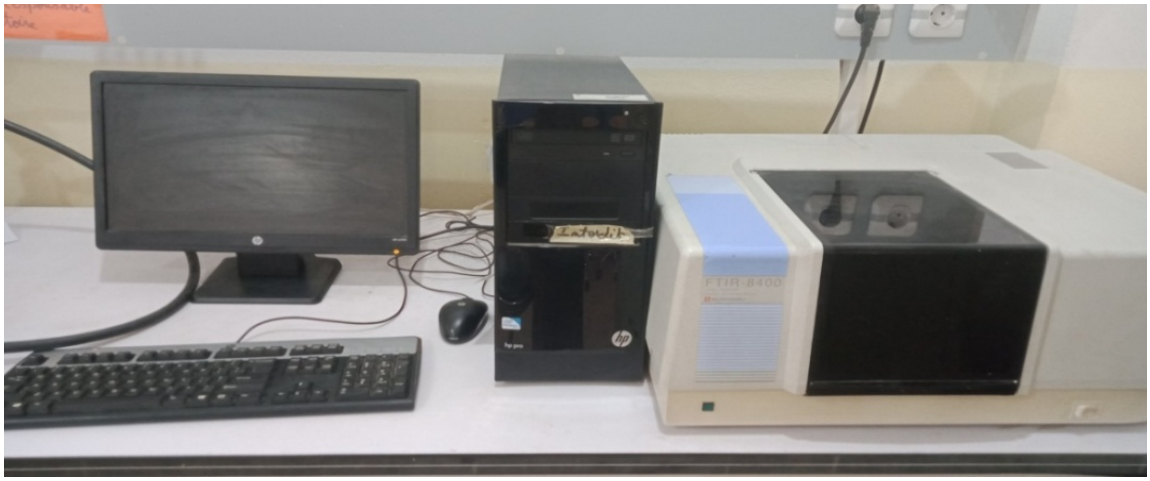


Figure II 15. Image du spectrophotomètre Infra rouge.

II.3.2.1. 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 16**) Les positions des bandes d'adsorption d'un spectre IR sont repérées soit en longueur d'onde (nm) soit en nombre d'onde en (cm-1). [37] [38]

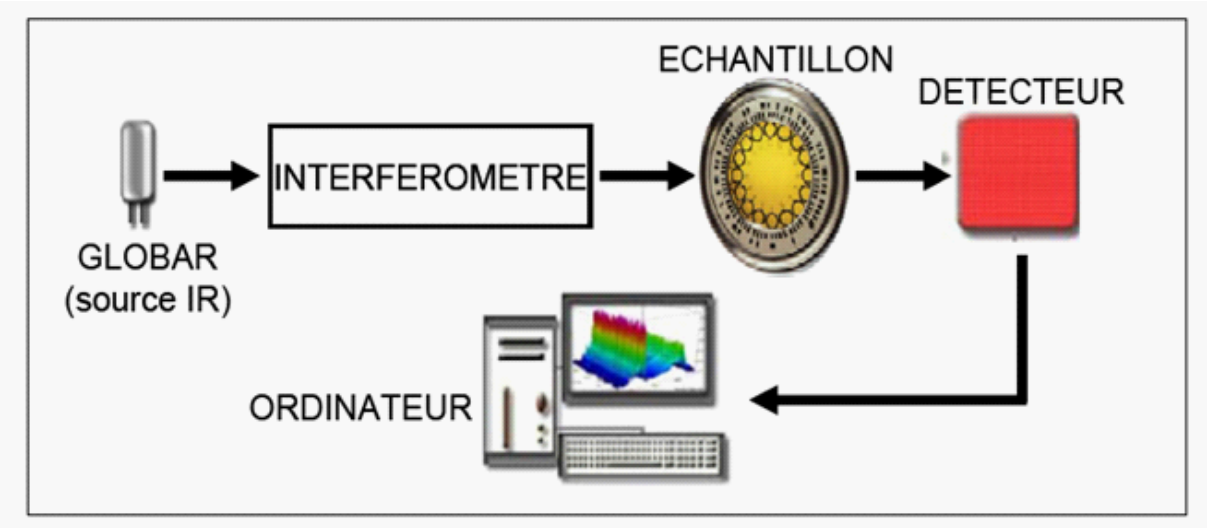


Figure II 16 : Schéma de principe d'un spectromètre a transformée de Fourier.[38]

II.4. Conclusion :

Nous avons vu dans ce chapitre, les étapes d'élaboration d'une couche mince d'oxyde de zinc non dopé et dopé cuivre par le procédé sol gel Spin-Coating, déposés sur des substrats de verre et les méthodes de caractérisations (UV-Visible et L'infrarouge) des couches, qui vont nous être utiles pour étudier les propriétés optique et la nature de la liaison chimique de nos couches, , basé sur 2 paramètre(limite de dopage, dépôt de les composites et le nombre des couches avant le recuit)

Chapitre
III
Résultats et discussions

III.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus des caractérisations des couches minces d'oxyde de Zinc qui ont été déposées par la technique sol-gel par voiespin-coatingsur les lames de verre. Ce dernier a été fait en fonction des paramètres suivants : le nombre de couches avant le recuit, ainsi une discussionsur lespropriétésoptiquedeZnO et ZnO : Cu.

III.2 Caractérisations optiques :

III.2.1. La transmittance :

Dans cette section, nous allons marquer les résultats obtenus d'analyse optiques des échantillons étudiés comme la transmittance et le gap optique. Elle a été faite dont la gamme spectrale de longueur d'onde de 200 à1000 nm avec un pas de 1 nm.

III.2.1.1 ZnO pur et dopé :

a. **Effet de nombre des couches avant le recuit :**

La figure III.1présente les spectres de transmittance des couches minces de ZnO dopées Cu à 0%, 3%, 5% et 10% recuites à 400 °C avec un nombre de couche n=3

n =nombre de couche avant le recuit.

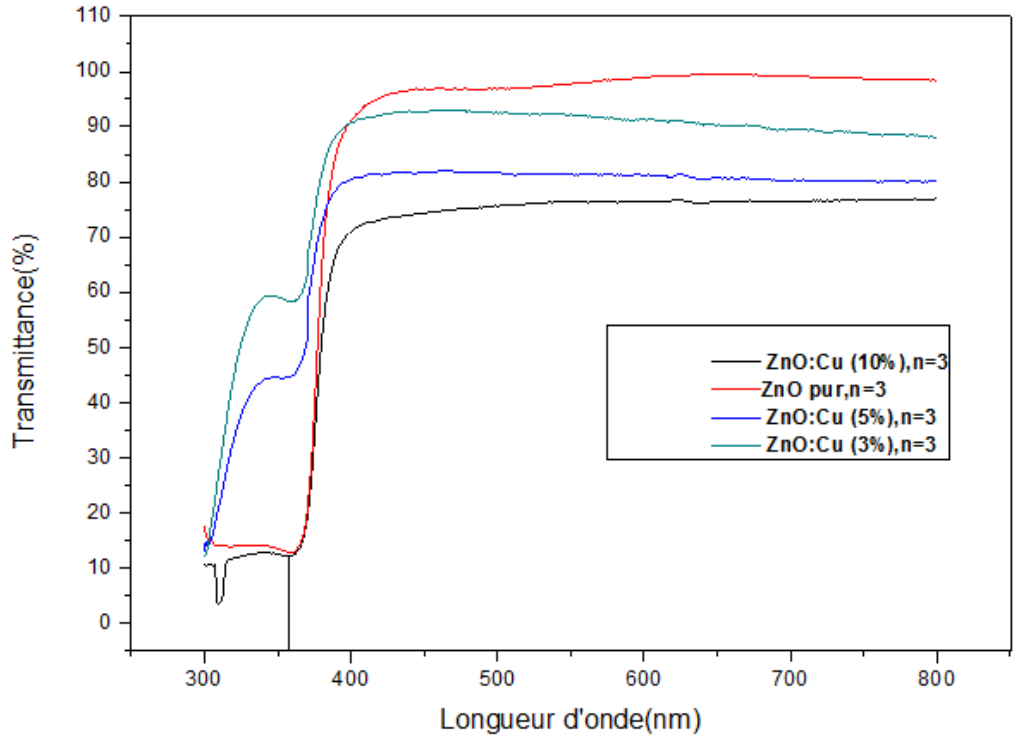


Figure III.1 :spectres de transmittance en fonction la longueur d'onde des couches minces de ZnO et ZnO : Cu à T=400°C avecnombre de couches avant recuit n=3.

On remarque que tous les films représentent une transmission supérieure à 75% dans la région du visible (98% pour le ZnOpur (0% de dopage). Tous les films présentent unetransmittancequi augmente dans la gamme spectrale de longueur d'onde de 370nm-400nm. Ensuite, elle se stabilise à une valeur permanente (devient les couches minces transparentes), entre 400 et 800 nm dans domaine visible.

On remarque qu'avec l'augmentation du dopage il y a un léger décalage des courbes vers la gauche (augmentation du gap). [23]

La figure III.2 présente les spectres de transmission des couches minces de ZnO dopées Cu à 0%,1% 3%, 5% et 10% recuites à 400 °C avec un nombre de couche n=5.

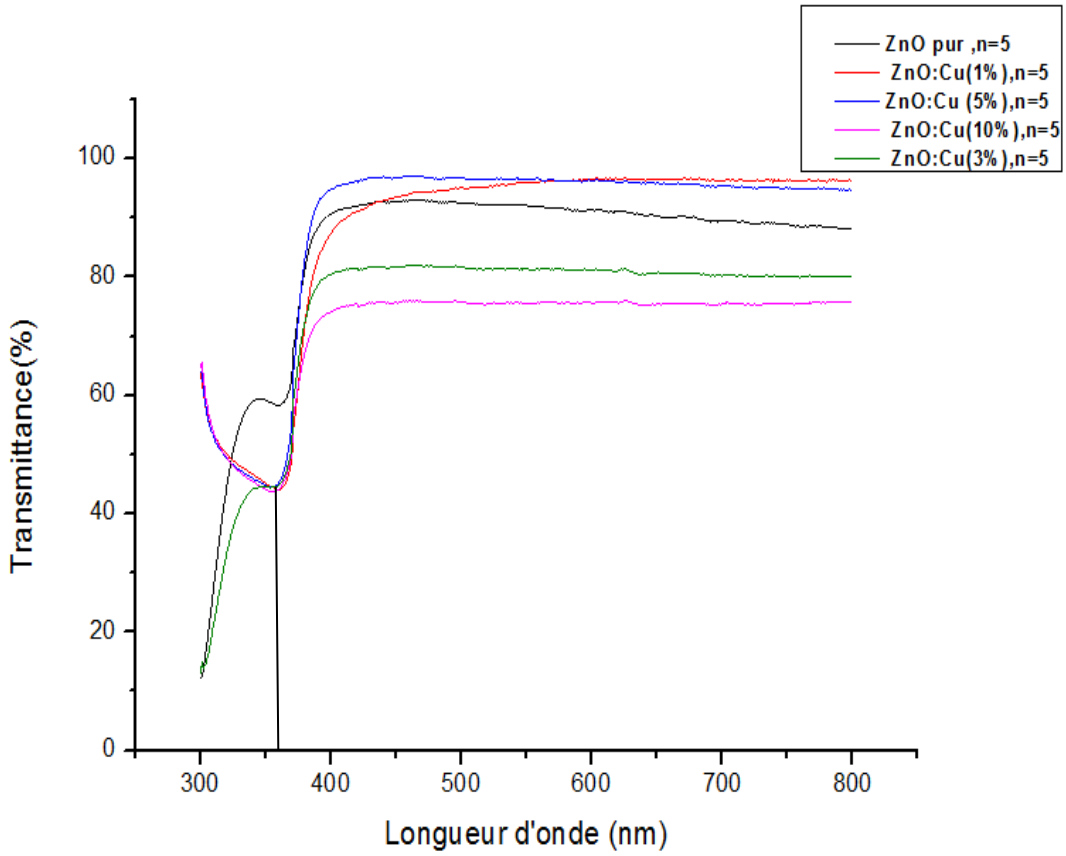


Figure III.2 : le spectre de transmittance en fonction la longueur d'onde des couches minces de ZnO pur et dopé Cu à T= 400C° avec n=5

On remarque que tous les films représentent une transmission supérieure à 75% dans la région du visible, aussi augmente dans la gamme spectrale de longueur d'onde de 370nm-400nm. Ensuite, elle se stabilise à une valeur permanente (devient les couches minces transparentes), entre 400 et 800 nm dans domaine visible, La transmission maximale est (1% de dopage) puis celle du (5%) et

enfinlavaleur la plus faible à 10%,On remarque qu'avec l'augmentation du dopage il y a un décalage des courbes vers la gauche.

Remarque :

La forte baisse de la transmittance pour les longueurs d'ondes inférieures à 360 nm, correspond à l'absorption fondamentale de ZnO due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction [13].

La valeur de la transmittance correspond à n=3 supérieure à celle den=5, Donc le nombre de couches influent sur les valeurs de transmittance. En plus, lescouches minces préparées sont transparentes dans la région de visible pour les deux cas.

III 2.2 Mesure de l'énergie de gap :

On observe qu'il y a une région de forte transmission, région correspond à (λ<400nm) dans les films de ZnO de n=5 et n=3.

D'après la littérature[22],une méthode simple peut estimer la valeur de l'énergie de gap enUtilisant la relation suivante: Eg= h υ **(**sachant que : $$\boldsymbol{Eg = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400(eV)}{\lambda min\,(A°)}}$$)[14]

Eg : le gap optique en (ev),

h : la constante de Planck.

C : la vitesse de la lumière dans le vide.

λ : La longueur d'onde minimale.

Nous extrayons les valeurs desénergies de gap correspondant à la longueur d'onde (λ) minimale.

Pour **n=3 :**

Concentration de dopage Pour n=3	L'énergie de gap de ZnO (eV)
0%	3.41
3%	3.41
5%	3.40
10%	3.40

Tableau III 1 : les valeurs de les energies de gap de ZnO pour n=3

- Donc les valeurs expérimentalesde bande interdite de nos couches de ZnO se situent entre 3.40ev et 3.42ev.
- Les valeurs expérimentales proches avec les valeurs de littérature 3.37ev [13,23].

Pour **n=5**

Concentration de dopage	L'énergie de gap (eV)	L'énergie de gaplittérature [22](eV)
0%	3.41	3.280
1%	3.42	3.285
3%	3.41	3.280
5%	3.41	3.276
10%	3.40	X

Tableau III 2 : les valeurs des énergies de gap et des énergies de littérature ZnO pour n=5

Comparaison :

- D'après les résultats du**tableau III. 2** les valeurs de l'énergie de ZnO et l'énergie de gap de la littérature**[22].** On observe les deux valeurs sont proche pour chaque concentration.
- nous remarquons que le taux du dopage par le cuivre influe sur l'énergie de gap du ZnO. Une diminution d'énergie de gap (Eg (Cu : 3% et 5% et 0%) =3.41 eV),par rapport à Eg (0%,3% =3.280 eV)**[22]**est aperçue lors de l'insertion du cuivre (Cu) dans la matrice **[13]**du ZnO et après elle croit légèrement pour un taux de dopage (1%).

III 3.1 Caractérisation de l'infrarouge :

Les spectres infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), de type « Perkin Elmer »Piloté par un micro-ordinateur, Ont été effectués à l'aide d'un appareil de type Spectrum One dans la gamme des longueurs d'onde de 400 cm-1 à 4000 cm-1.La résolution spectrale est de4,0 cm-1.

Les analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) se sont fait au niveau de laboratoire de halle technologique.

III 3.1.1 Analyse de spectroscope IR de 3 couches de ZnO :

Les propriétés vibratoires des matériaux synthétisés dépendent des positions des bandes et les pics d'absorption de la composition chimique et de la structure des films minces aussi de la morphologie des films minces[47].

Le spectre de FTIR d'une couche mince de ZnO de 3 couche est représenté sur (la figure III 3) et (la figure III 4) .

La bande d'absorbanceoudetransmittance observée à 671cm-1 est attribuée aux vibrations d'étirement de ZnO [22].Le large pic dans le gamme de 3900 à 3800 cm-1 est attribué à la molécule d'eau(H-O-H) présent dans les filmes minces [47 ,23]. Les pics faibles à 1550cm-1 et 1665 cm-1 sont attribuées respectivement aux vibrations des liaisons C=Osymétriques et asymétriques. Les pics d'absorption apparaissant à 2380cm-1 sont dus à l'absorption du CO2 (O=C=O) [14] atmosphérique par le cation métallique,aussicette bande de transmittance est le résultat des conditions expérimentales dans lesquelles a lieu la préparation des couches minces qui se fait à l'air ambiant (présence du dioxyde de carbone et d'oxygène) [23].

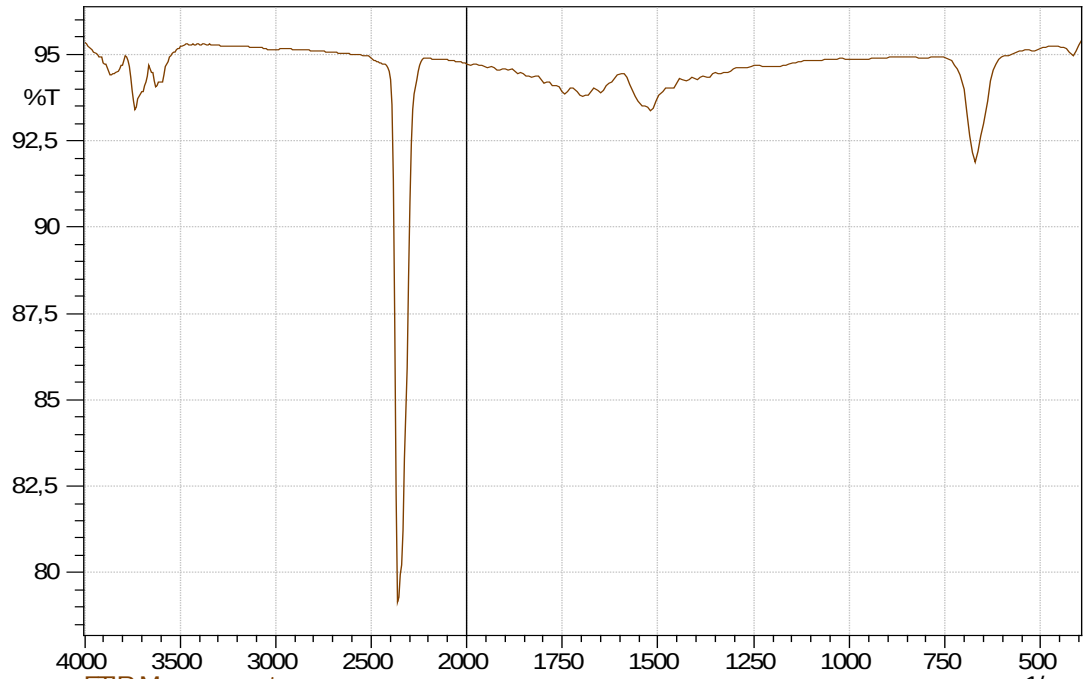


Figure III 3 : Spectre de transsmittanceFTIR des échantillons de 3 couches de ZnO.

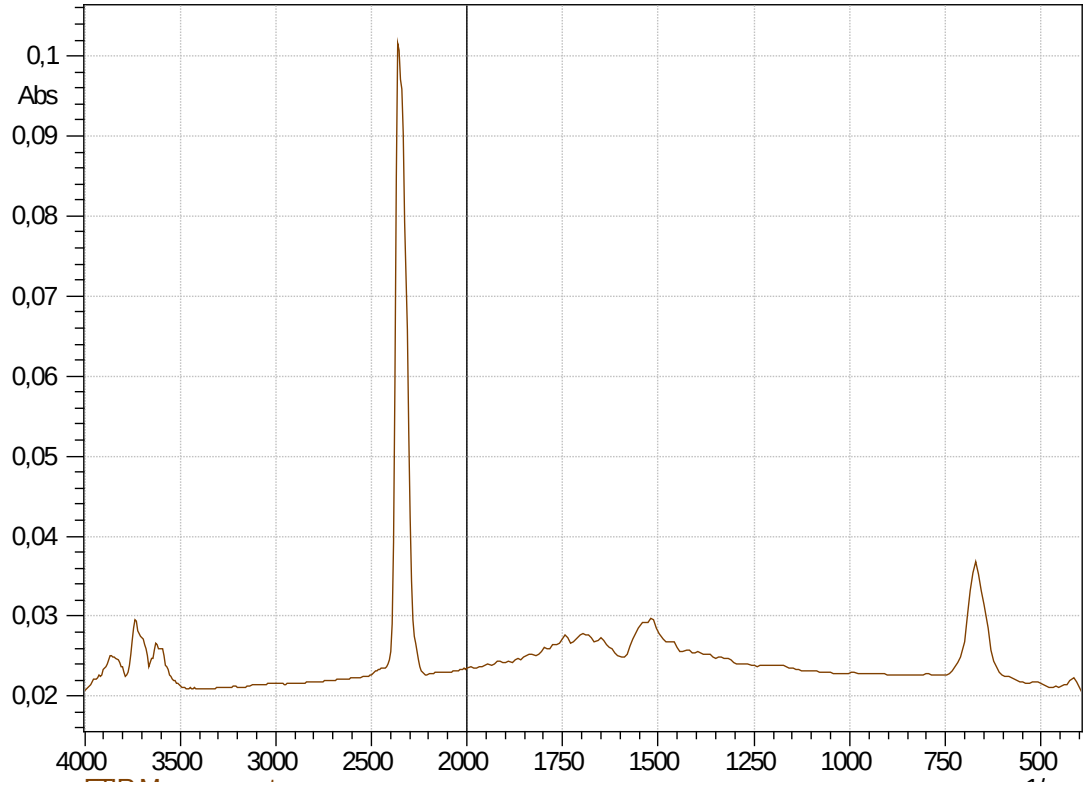


Figure III 4 : Spectre de l'absorbance obtenues par FTIR des échantillons de 3 couches de ZnO.

Les bandes IR ainsi que l'affectation vibrationnelle pour les couches minces de ZnO sont données dans (le tableau III 3).

Les positions des bandes cm-1 [47]	Interprétation[47]
671	ZnO
3800,3900	H-O-H
1550, 1665	O=C
2380	O=C=O

Tableau III 3 : Affectation des bandes IR avec la liaison correspondants.

III 4 Conclusion :

Après les résultats obtenus, on peut dire que le spectre infrarouge analyse les informations sur les liaisons chimique de ZnO etla spectroscopie UV-visible mesure les caractérisations optique l'énergie de gap et transmittance qui confirmer les couches minces transparent dans le domaine visible à partir les paramètres nombre de couche et dépôt de composite.

Conclusion générale

- Dans ce travail nous avons élaboré et réalisé et caractérisé des couches minces de ZnO pures et dopées par cuivre (Cu) 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, ellea été effectuée par la spectroscopie infrarougeet la spectroscopie UV-visible.

- Pour élaborer les couches minces de ZnO nous avons utilisé acétate de Zinc comme source de zinc, et oxyde de cuivre pour le dopage.

- Le but de ce travail est d'élaborer et réaliser des couches minces de ZnO sur un substrat en verre, ainsi d'étudier l'influence de plusieurs paramètres telle que : le nombre des couches de séchage (avant le recuit) et le dépôt de composite et le limite de dopage sur les propriétés optique et caractérisation morphologiques descouches minces d'oxyde deZinc.

- Caractérisation par l'infrarouge IR a confirmé la formation de la nature de la liaison et la composition chimique de ZnO.
- La spectroscopie UV-Visible pourl'étude l'énergie de gap et la transmittance nous confirmons les couches minces est transparent dans visible avec un gap entre 3.40 et 3.42.et nous remarquerons que tous les films présentent une transmission optique supérieure à 75 % dans le visible.

- Ces résultats confirment l'importance de nos couches minces dans les domaines technologique : les cellules solaires, photo détecteurs, capteurs des gaz …….etc.

- On a obtenu des bons résultats proches de deux littératures.

- Enfin nous avons déposé avec succès des couches minces de ZnO sur des substrats en verre par méthode sol gel par voie spin-coating.

Bibliographie

Bibliographie

1. **Ammar, Derbali.** L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO). thèse Magister : Université Mohammed Khaider –Biskra–.

2. **Abed, S.** élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par spray pyrolyse. Mémoire de Magister : s.n. p. Page24.

3. **K.Madjnoun.** Etude et réalisation de semi-conducteur transparente ZnO dopé vanadium et oxyde de vanadium en couches minces pour application photovoltaïques . Tizi -Ouzou : Université Mouloud Mammeri, (2015). Thèse de doctorat.

4.Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO Mémoire de Magister,Soutenu le : 13, 12, 2010, UniversitéMentouri-Constantine.

5. **S. Guha, D. Peebles, J. Wieting,.** "Raman and infrared studies of cupric oxide". Bull.Mater. Sci 14: 539,(1991).

6. **F. Bensmain.** Etude théorique sur les applications actuelles du ZnO et les dopages possibles sur ce matériau, . Thèse de Master, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, (2015).

7. **GIANG, NGO VAN.** « Nanoparticules Hybrides Oxydes Métalliques /Polymères : Synthèse et Caractérisation ». thèse de doctorat, Université du Sud Toulon-Var, (2011).

8. **B. HANNANE.** « Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi conducteurs ». thèse de magister, Université Mentouri-Constantine, (2007).

9. **BROURI, T.** «Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO ». thèse de doctorat, Université Paris-Est, (2011).

10. **J. Joussot-Dubien.** Nouveau Traité de Chimie Minérale. vol. V, Masson & C1962.

11. **L. Znaidi, G. J. A. A. Soler-Illia, R. Le Guennic, A. Kanaev, C. Sanchez,.** J.Sol-Gel Sci. Tech.Vol. 26,817 (2003).

12. **Livage, J.** ,Les procédés sol-gel – The sol-gel process. 487,Publications 16,932 ,Citations.

Bibliographie

13. **B .KERBLADJ, KH. ZOURKOUT.** Etude du dopage de cuivre sur les propriétés optoélectronique des couches minces de ZnO élaborées par la méthode Spin coating. (2019/2018), mémoire de master,Université de médéa. p. page4.

14. **Zebbiche .Y, Rais .F.** Contribution à l'amélioration des propriétés opto-électroniques des couches minces ZnO déposées par la méthode spin coating. 2017/2018 ,mémoire de master ,université de médéa.

15. **Audrey Caumont-Potdevin.** « Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructurés applicables dans une nouvelle génération de lampes propres ». thèse de doctorat ,université BLAISE PASCAL - CLERMONT FERRAND II (2012).

16. **A.Mahrough.** "Etude des couches minces d'oxyde de zinc dopé Aluminium et Cobalt élaboré par la technique sol-gel spin coating. Application à la photo détection et au photo courant". Thèse de doctorat,Université Frères Mentouri-Constantine, (2015).

17. **H., REGHMIT. L. KHALDI.** « Propriétés optiques des couches minces d'oxyde de cuivre élaborées par la Technique sol-gel spin-coating en vue des applications photovoltaïques ». Mémoire de master, université de Médéa ,(2019-2020).

18. **S.Rabate.** thèse de doctorat, université bernardClaude - Lyon 1France, (2003).

19. **ATTALLAH, M.** Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel. Université Mentouri-Costantine.2010.

20. **T.Kacel.** Couches minces de SnO2 nanocristallines obtenues par Sol-gel et EtudeDes conditions de leurs cristallisations,. Soutenue le : 01, 07,2007, Université FerhatAbbas – SETIF.

21. **BOUHSSIRA, N.** « Elaboration et Caractérisation des Couches Mincesd'Oxyde de Zinc par Evaporation ». thèse de magister, Université Mentouri-Constantine, (2005).

22. **lM. Caglar a, ∗, F. Yakuphanoglub,c.** Structural and optical properties of copper doped ZnO films derived by sol–gel.

23. **D.MESSAOUDI.S, SAADOUNE.** Réalisation d''un appareillage Spin-Coating en vue de dépôt des couches minces de ZnO par voie Sol-Gel. Université de médéa ,mémoire de master.

24. **Ridjaline, Lilia et Khoufache, Ibtissam.** Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopé et non dopé par le Cérium. 2019_2020 .université-bejaia.

Bibliographie

25. **A. Dutta, S.** Basu, Mater. Chem. Phys. 34, (1993), 41.

26. **gaddari, A.** « Nouvelle méthode d'élaboration par voie sol-gel des couches minces de dioxyde d'étain : Applications à la détection à température ambiante d'ozone et d'ammoniac ». thèse doctorat université de Franche -Comté (2013).

27. **T. Mahdaoui, M. Hamidouche, N. Bouaouadja et j. M. albella.** , Caractérisation de couches minces ZnO élaborées par pulvérisation cathodique, verres, céramiques et composites. vol 3, n°1, (2014).

28. **CHELOUCHE, S.** , « Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellulessolaires en couches minces à base de CIGS ». , Thèse de Magister, Université Sétif, (2012).

29. **Klein, L.C.** Sol-gel Optics: Processing and applications, Kluwer academic publishers. London (1994).

30. **Z.Khaledl.** Elaboration et Caractérisation des Nana poudres De ZnO Par Voie SolGel. mémoire de master, soutenue le : 2013, 2014, Universitéde Medkhider, Biskra, Alger.

31. **S. Sammra.** Elaboration et caractérisation des matériaux magnétique nanocristallins, . Thèse de Doctorat, Université Beji Mokhtar Annaba, (2011).

32. **Salim, C.** « Propriétés des fenêtres optiques ZnO: Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS ». thèse de magister, Université Ferhat Abass-Setif- UFAS, (2012).

33. **Moustaghfir, Abdellah.** "Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc ; Application à la photoprotection du polycarbonate". thèse de doctorat, université Blaise Pascal (2004).

34. **H. Abdullah, S. Selmani, M.N. Norazia, P.S. Menon, S. Shaari, C.F. Dee, Sains Malaysiana 40.**

35. **Nébia, BENCHERIF.** SYNTHESE ET CARACTERISATION DES FILMS DE ZnOPUR ET DOPE A L'INDIUM PAR LA TECHNIQUE DESPRAY PYROLYSES ULTRASONIQUE. 2013/2014 Université d'Oran Magister en physique.

36. **Debliquy, M.** Capteurs de gaz à semi-conducteurs. Techniques de l'Ingénieur . (2006).

37. **YANG, Liu.** Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu. UNIVERSITÉ DU LITTORAL CÔTE D'OPALE 2012.

Bibliographie

38. **Benelmadjat, Hannane.** "Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes pures et dopés". thèse de doctorat, Constantine (2011).

39. **Azeddine, Chelouche.** "élaboration des nano-composites ZnSe/SILICE, ZnO/SILICE, ZnSe/Polystyrène et ZnO/ Polystyrène. Caractérisation structurale et optique" . thèse de doctorat, Constantine (2007).

40. **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).

41. **T, KACEL.** / Couches minces de SnO2 nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations. 01/07/2007, Université Ferhat Abbas –SETIF.

42. **BENCHOUK.A.** Epoxydation Du Cyclo Hexene Par 2% TiO2-SiO2,. mémoire deMaster, soutenue le : 30/06/2011,Université Abou -Bakr Belkaid , Tlemcen,alger.

43. **Y.Tchenar.** Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes MxOy-Al2O3 (M = Cr,Cu, V) et de 5% RuO2/V2O5-Al2O3. Application à l'oxydation du cyclohexane,. mémoire de Doctorat, soutenu le : 22/09/2013, UNIVERSITE DE Tlemcen.

44. **A. Hafdallah, F. Ynineb, W. Daranfed, N. Ataf et M.S. Aida.** Revue « Nature & Technologie ». Pages 25 à 27. N° 06/Janvier 2012.

45. **F, KERMICHE.** Élaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique. mémoire de Magistère, Soutenue le 27/ 05 / 2015, Université Frères.

46. **N.Aliuoet.** Influence du dopage sur les propriétés physiques des couches minces ZnO. MEMOIRE DE MASTER, Université Larbi Tébessi-Tébessa.

47. **M.Caglar, F.Yakuphanoglu.** Structural and optical properties of copper doped ZnO derived by sol-gel. Article ,2011.