

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI -OUM EL BOUAGHI-**  
**FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DES SCIENCES DE LA NATURE**  
**ET DE LA VIE**  
**DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE**

N° d'ordre :.....

Série :.....

**THESE**  
**POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT LMD**  
**SPECIALITE**  
**PHYSIQUE DES MATERIAUX ET SEMI CONDUCTEURS**  
**THEME**

---

*Elaboration et Caractérisation de Couches Minces ZnO*

---

Présenté Par :

**Tarek SAIDANI**

Soutenue le : 07 / 05 /2017

**Devant le jury:**

|                     |                   |  |
|---------------------|-------------------|--|
| <b>Présidente :</b> | <b>C. AZIZI</b>   | <b>Prof. Univ. Larbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi</b> |
| <b>Rapporteur :</b> | <b>M. ZAABAT</b>  | <b>Prof. Univ. Larbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi</b> |
| <b>Examineurs :</b> | <b>K. LATROUS</b> | <b>Prof. Univ. Larbi Ben M'hidi-Oum el Bouaghi</b> |
|                     | <b>O. HALIMI</b>  | <b>Prof. Univ. des frères Mentouri-Constantine</b> |
|                     | <b>B. BOUDINE</b> | <b>Prof. Univ. des frères Mentouri-Constantine</b> |
|                     | <b>M. S. AIDA</b> | <b>Prof. Univ. des frères Mentouri-Constantine</b> |



# *Dédicace*

Je dédie la présente thèse :

À ma mère et mon père pour leur affection et amour,  
la confiance et le soutien moral dont ils ont fait  
preuve tout au long de ces années de thèse.

À mes très chers frères et sœurs pour leurs  
encouragements et leur soutien.

À mes très Chers nièces et neveux : Ohtmen,  
Hamada, Oussama, hichem, mostafa et Diab.

À tous les membres de ma grande famille : Saidani et  
Bouderbala.

A ma grand-mère, Fatima pour leur douaa et amour.

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

*Tarek Saidani*

## **R**EMERCIEMENTS

*Je remercie ALLAH le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté, la santé et la patience de mener à terme ce présent travail.*

*Ce travail de recherche a été réalisé au sein du laboratoire des composants actifs et matériaux (LCAM) de l'Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, sous la direction de Monsieur le professeur **M. ZAABAT**.*

*Mes remerciements vont tout d'abord à Monsieur **M. Zaabat**, Professeur à l'Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, avec qui j'ai eu la chance et l'honneur de travailler, d'être dirigé et enseigné, en me faisant bénéficier de ses compétences scientifiques, sa riche expérience et ses qualités humaines. Qu'il trouve en ces quelques mots toutes mes reconnaissances, ma gratitude et mon profond respect pour son assistance, ses précieux conseils, sa compréhension, sa patience et sa disponibilité au long de ce travail. Je salue son esprit critique et encouragements qui m'ont permis de mener à bien ce travail dans d'excellentes conditions.*

*Je tiens à exprimer ma très grande reconnaissance et le témoignage de mon profond respect à Mr. **M.S. Aida**, professeur à l'université des Frères Mentouri–Constantine, pour l'attention qu'il a porté à cette thèse, pour ses encouragements, sa constante disponibilité et son aide précieuse.*

*J'exprime toute ma gratitude à Madame **C. AZIZI**, Professeur à l'université d'Oum el bouaghi, Monsieur **K. LATROUS**, Professeur à l'université d'Oum El bouaghi, Madame **O. HALIMI** professeur à l'université des Frères Mentouri–Constantine et à Monsieur **B. BOUDINE**, professeur à l'université des Frères Mentouri–Constantine, pour avoir accepté de rapporter ce travail.*

*Je remercie, également, l'équipe du laboratoire LCAM (Laboratoire des composants actifs et matériaux), mes amis et connaissances pour leurs encouragements, en particulier : **K. Aicha, A. Benaboud, S. Benzitouni, T. D. Lounis, N. Boukhalfa, N. Touzari et Y. Zaidi**.*

*Saidani Tarek*

---

# Table des Matières

|  |    |
|--|----|
| <b><i>Introduction générale</i></b>  | 1  |
| <br><b><i>Chapitre I : Revue bibliographique sur le matériau ZnO et la photocatalyse</i></b> |    |
| I.1. Introduction  | 4  |
| I.2. L'oxyde de zinc   | 4  |
| I.2.1. les propriétés des couches minces de ZnO  | 4  |
| I.2.1.1 Cinétique de croissance  | 4  |
| I.2.1.2 Propriétés structurales  | 5  |
| I.2.1.3 Propriétés morphologiques  | 7  |
| I.2.1.4 Propriétés optiques  | 9  |
| a) La transmittance  | 9  |
| b) Le gap optique  | 10 |
| I.2.1.5 Propriétés électriques   | 12 |
| I.2.1.6 Propriétés magnétiques   | 14 |
| I.2.1.7 Propriétés catalytiques et chimiques   | 14 |
| I.3. Méthodes de préparations des films minces de ZnO  | 16 |
| I.3.1 Les méthodes physiques   | 17 |
| I.3.1.1 La pulvérisation cathodique  | 17 |
| I.3.1.2 L'épitaxie par Jets Moléculaires   | 18 |
| I.3.1.3 Dépôt par ablation laser   | 18 |
| I.3.2 Les méthodes chimiques   | 19 |
| I.3.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur   | 19 |
| I.3.2.2 Dépôt électrolytique   | 20 |
| I.3.2.3 Spray pyrolyse   | 20 |
| I.3.2.4 Sol gel  | 21 |

|   |    |
|---|----|
| I.4. Les applications de ZnO en couches minces      | 22 |
| I.4.1. Capteurs de gaz                              | 22 |
| I.4.2. Cellules solaires                            | 24 |
| I.4.3. Diodes électroluminescentes                  | 26 |
| I.4.4. Piézoélectriques                             | 26 |
| I.5. Généralités sur la photocatalyse               | 27 |
| I.5.1. Aperçu historique                            | 27 |
| I.5.2. Les semi-conducteurs actifs en photocatalyse | 28 |
| I.5.3. Principe et mécanisme de la photocatalyse    | 29 |
| I.5.4. Réactions avec les substances adsorbées      | 30 |

## ***Chapitre II : Techniques d'élaborations et de caractérisations des films ZnO***

|  |    |
|--|----|
| II.1. Introduction   | 32 |
| II.2. Technique expérimentale d'élaboration des films de ZnO               | 32 |
| II.2.2. Historique sur la technique sol gel                                | 32 |
| II.2.3. Description  | 32 |
| II.2.4. Réactions chimiques dans le procédé sol-gel                        | 34 |
| II.2.5. Gélification et structure du gel                                   | 34 |
| II.2.6. Vieillissement du gel  | 35 |
| II.2.7. Séchage du gel   | 35 |
| II.2.8. Les différentes méthodes de dépôt de couches minces par sol-gel    | 36 |
| a. trempage-tirage ou dip-coating  | 37 |
| b. centrifugation ou spin-coating  | 37 |
| II.2.9. Avantages et inconvénients du sol-gel                              | 38 |
| II.3. La déposition par sol gel  | 38 |
| II.3.1. La préparation chimique des solutions                              | 40 |
| II.3.1.1. Eléments chimiques intervenant dans la préparation des solutions | 40 |
| II.3.1.2. Préparation des solutions  | 40 |
| II.3.1.2.1. Préparation de la solution pure                                | 40 |
| II.3.1.2.2. Préparation des solutions dopées                               | 41 |
| II.3.2. Préparation des substrats  | 42 |
| a. Choix des substrats de dépôt  | 42 |

|  |    |
|--|----|
| b. Nettoyage des substrats                       | 42 |
| II.3.3. Dépôt des couches minces par Dip-coating | 42 |
| II.3.3.1. Montage expérimental utilisé           | 44 |
| II.3.3.2. Séchage des couches minces             | 46 |
| II.3.3.3. Recuit des couches minces              | 47 |

## **Partie 2**

|   |    |
|---|----|
| II.4. Caractérisation expérimentales des couches                          | 48 |
| II.4.1. Mesures de l'épaisseur  | 48 |
| II.4.1.1. Mesure de l'épaisseur par profilométrie                         | 48 |
| II.4.1.2. Calcul de l'épaisseur par fittage de la transmittance           | 49 |
| II.4.2. Caractérisation structurales                                      | 49 |
| II.4.2.1. Diffractométrie des Rayons X                                    | 49 |
| II.4.2.1.1. Appareillage utilisé  | 49 |
| II.4.2.1.2. Exploitation des spectres DRX                                 | 50 |
| II.4.3. Caractérisation morphologique de surface et composition des films | 51 |
| II.4.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)                       | 51 |
| II.4.3.2. Spectroscopie EDX   | 52 |
| II.4.3.3. Microscopie à force atomique (AFM)                              | 53 |
| II.4.4. Caractérisation optique   | 54 |
| II.4.4.1. Spectroscopie UV-Vis et approximations                          | 54 |
| a. Spectre de transmittance   | 55 |
| b. Gap optique  | 55 |
| II.4.5. Caractérisations électriques                                      | 56 |
| a. Figure de mérite   | 57 |

## **Partie 3**

|  |    |
|--|----|
| II.5.1. Préparation chimique des solutions aqueuses des colorants        | 58 |
| II.5.1.1. Élément chimique intervenant dans la préparation des solutions | 58 |
| • Bleu de méthylène  | 58 |
| II.5.1.2. Préparation des solutions                                      | 58 |
| II.5.2. Montage expérimental utilisé                                     | 59 |

## **Chapitre III : Résultats et discussions des propriétés des couches minces ZnO**

|   |           |
|---|-----------|
| III.1. Introduction   | 60        |
| <b>Série .1 : L'effet du précurseur</b>                     | <b>60</b> |
| III.2.1. Taux de croissance                                 | 60        |
| III.2.2. Caractérisation structurale                        | 61        |
| a. Taille des cristallites                                  | 62        |
| III.2.3. Caractérisation morphologique                      | 62        |
| III.2.4. Caractérisations optiques                          | 64        |
| a. Transmittance optique                                    | 64        |
| b. Gap optique  | 65        |
| III.2.5. Caractérisations électriques                       | 65        |
| a. La conductivité électrique                               | 65        |
| b. La figure de mérite                                      | 66        |
| <b>Série .2 : L'effet du solvant</b>                        | <b>67</b> |
| III.3.1. Taux de croissance                                 | 67        |
| III.3.2. Caractérisation structurale                        | 67        |
| a. Taille des cristallites                                  | 69        |
| III.3.3. Caractérisation morphologique                      | 69        |
| III.3.4. Caractérisations optiques                          | 70        |
| a. La transmittance optique                                 | 70        |
| b. Le gap optique   | 71        |
| III.3.5. Caractérisations électriques                       | 72        |
| a. La conductivité électrique                               | 72        |
| b. La figure de mérite                                      | 72        |
| <b>Série .3 : L'effet de la concentration de précurseur</b> | <b>73</b> |
| III.4.1. Taux de croissance                                 | 73        |
| III.4.2. Caractérisation structurale                        | 74        |
| a. Taille des cristallites                                  | 75        |
| III.4.3. Caractérisation morphologique                      | 76        |
| III.4.4. Caractérisations optiques                          | 77        |

|   |           |
|---|-----------|
| a. La transmittance optique                           | 77        |
| b. Le gap optique                                     | 78        |
| III.4.5. Caractérisations électriques                 | 80        |
| a. La conductivité électrique                         | 80        |
| b. La figure de mérite                                | 80        |
| <b>Série .4 : L'effet de la vitesse de tirage</b>     | <b>79</b> |
| III.5.1. Caractérisation structurale                  | 81        |
| a. Taille des cristallites                            | 82        |
| III.5.2. Caractérisation morphologique                | 83        |
| III.5.4. Caractérisations optiques                    | 85        |
| a. La transmittance optique                           | 85        |
| b. Le gap optique                                     | 86        |
| III.5.5. Caractérisations électriques                 | 85        |
| a. La conductivité électrique et la figure de mérite  | 87        |
| <b>Série .5 : L'effet du temps de trempage</b>        | <b>88</b> |
| III.6.1. Taux de croissance                           | 88        |
| III.6.2. Caractérisation structurale                  | 89        |
| a. Taille des cristallites                            | 90        |
| III.6.3. Caractérisation morphologique                | 90        |
| III.6.4. Caractérisations optiques                    | 92        |
| a. La transmittance optique                           | 92        |
| b. Le gap optique                                     | 93        |
| III.6.5. Caractérisations électriques                 | 94        |
| a. La conductivité électrique                         | 94        |
| b. La figure de mérite                                | 94        |
| <b>Série .6 : L'effet de la température de recuit</b> | <b>94</b> |
| III.7.1. Vitesse de croissance                        | 95        |
| III.7.2. Caractérisation structurale                  | 95        |
| a. Taille des cristallites                            | 96        |
| III.7.3. La morphologie et la composition des films   | 97        |
| a) La morphologie                                     | 97        |
| b) La composition des films                           | 99        |

|   |     |
|---|-----|
| III.7.4. Caractérisations optiques  | 101 |
| a. La transmittance optique   | 101 |
| b. Le gap optique   | 102 |
| III.7.5. Caractérisations électriques   | 103 |
| a. La conductivité électrique   | 103 |
| b. La figure de mérite  | 103 |
| <b>Série .7 : L'effet du temps du recuit</b>  | 103 |
| III.8.1. Caractérisation structurale  | 103 |
| a. Taille des cristallites  | 105 |
| III.8.2. Caractérisation morphologique  | 105 |
| III.8.3. Caractérisations optiques  | 108 |
| a. La transmittance optique   | 108 |
| b. Le gap optique   | 108 |
| III.8.4. Caractérisations électriques   | 108 |
| a. La conductivité électrique et la figure de mérite  | 109 |
| <br>  |     |
| <b><i>Chapitre IV : Résultats et discussions des films ZnO dopés et leurs performance photocatalytiques</i></b> |     |
| IV.1. Introduction  | 111 |
| <b><u>Partie IV.A : Couches minces d'oxyde de zinc dopées</u></b>   | 111 |
| <b>Série .8 : L'effet de dopage par Ga</b>  | 111 |
| IV.2.1. Taux de croissance  | 111 |
| IV.2.2. Caractérisation structurale   | 112 |
| a. Taille des cristallites  | 113 |
| IV.2.3. Caractérisation morphologiques  | 114 |
| a) MEB  | 114 |
| b) AFM  | 115 |
| IV.2.4. Caractérisations optiques   | 117 |
| a. La transmittance optique   | 117 |
| b. Le gap optique   | 118 |
| IV.2.5. Caractérisations électriques  | 119 |
| a. La conductivité électrique   | 119 |

|  |     |
|--|-----|
| b. La figure de mérite   | 120 |
| <b>Série .9 : L'effet de dopage par Al</b>   | 120 |
| VI.3.1. Taux de croissance   | 120 |
| VI.3.2. Caractérisation structurale  | 121 |
| a. Taille des cristallites   | 122 |
| IV.3.3. Caractérisations morphologiques  | 123 |
| a) MEB   | 123 |
| b) AFM   | 124 |
| IV.3.4. Caractérisations optiques  | 127 |
| a. La transmittance optique  | 127 |
| b. Le gap optique  | 128 |
| IV.3.5. Caractérisations électriques   | 128 |
| a. La conductivité électrique et la figure de mérite                                   | 128 |
| <b>Série .10 : L'effet du co-dopage par Ga, Al</b>                                     | 129 |
| VI.4.1. Taux de croissance   | 130 |
| IV.4.2. Caractérisation structurale  | 130 |
| a. Taille des cristallites   | 131 |
| IV.4.3. Caractérisation morphologiques   | 132 |
| a) MEB   | 132 |
| b) AFM   | 133 |
| IV.4.4. Caractérisations optiques  | 135 |
| a. La transmittance optique  | 135 |
| b. Le gap optique  | 136 |
| IV.4.5. Caractérisations électriques   | 137 |
| a. La conductivité électrique et la figure de mérite                                   | 137 |
| <b><u>Partie IV.B : Performance photocatalytique des couches minces ZnO dopées</u></b> | 138 |
| IV.5. Dégradation photocatalytique du colorant   | 138 |
| IV.5.1. Effet de la concentration initial du bleu méthylène                            | 138 |
| IV.5.2. Dégradation sur les couches dopées   | 139 |
| IV.5.2.1. Dégradation sur les couches dopées en gallium                                | 139 |
| IV.5.2.2. Dégradation sur les couches dopées en aluminium                              | 140 |
| IV.5.2.3. Dégradation sur les couches co-dopées en gallium-aluminium                   | 141 |

|  |     |
|--|-----|
| <b><i>Conclusion générale</i></b>        | 143 |
| <b><i>Références bibliographique</i></b> | 146 |

---

## Sommaire des Figures

### Chapitre I

- Fig.I.1:** L'effet de la vitesse de dépôt sur le taux de croissance d'un film ZnO. 5
- Fig.I.2 :** Spectre DRX des films ZnO dopées à différentes concentration en aluminium et traités à différents températures. 6
- Fig.I.3:** Images MEB des films minces ZnO pur et de ZnO: AL dopé à 5% recuits à différentes températures (de 450 à 850°C ) (la longueur de la tâche blanche représente 500nm). 8
- Fig.I.4:** Transmittance en fonction de la longueur d'onde pour des couches minces de ZnO déposées avec différentes concentration molaires du précurseur. 9
- Fig.I.5:** Spectre de transmittance et de réflectance des films de ZnO avec différentes épaisseurs. 10
- Fig.I.6 :**  $(h)$  en fonction de  $(h)$  pour les couches minces de ZnO non dopées et dopées Al , et la figure inséré présente la variation du gap en fonction du taux de dopage. 12
- Fig.I.7:** La conductivité des films ZnO en fonction de l'épaisseur (a) et de la température de recuit (b). 13
- Fig.I.8:** La variation de (a) la réponse (%), (b) le temps de réponse et (c) le temps de récupération des films de ZnO. [a) 5, b) 10, c) 15 et d) 20 couches] en fonction de la température de fonctionnement. 15
- Fig.I.9:** Méthodes générale de dépôt de couches minces. 16
- Fig.I.10 :** Photo d'un capteur de gaz : (a) alliage Ni-Cr pour le chauffage, (b) fil en Pt, (c) tube d'alumine, (d) électrodes en Au, (e) sphères creuses de ZnO recouvrant le tube et (f) image SEM du capteur vue en coupe. 23
- Fig.I.11:** Influence de la taille des cristallites et de la température de mesure pour la sensibilité de détection de CO sur les couches de ZnO. La courbe à gauche présente la sensibilité de CO en fonction de la température de mesure pour les couches déposées à 500

|   |    |
|---|----|
| °C, 700 °C et 900 °C respectivement. La courbe à droite présente l'évolution de la taille des cristallites en fonction de la température de dépôt.  | 24 |
| <b>Fig.I.12:</b> Schéma de la structure d'une cellule solaire.  | 25 |
| <b>Fig.I.13:</b> Influence de la rugosité de la surface de couche sur l'absorption de la lumière.   | 25 |
| <b>Fig.I.14:</b> Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO.   | 26 |
| <b>Fig.I.15:</b> Filtre à ondes acoustiques de surface utilisant un film piézoélectrique (ZnO, LiNbO <sub>3</sub> ) sur un film de diamant CVD polycristallin déposé sur un substrat de silicium. | 27 |
| <b>Fig.I.16:</b> Energie des bandes interdites de quelques semi- conducteurs et leur positions par rapport aux potentiels redox d'espèces oxydants.   | 28 |
| <b>Fig.I.17:</b> Schéma montrant la génération d'espèces oxydants en photocatalyse.   | 29 |
| <b>Fig.I.18:</b> Oxydation et réduction de substrats adsorbés à la surface d'un photo-catalyseur après excitation photochimique.  | 30 |

## **Chapitre II**

|   |    |
|---|----|
| <b>Fig.II.1:</b> Procédé sol-gel.   | 33 |
| <b>Fig.II.2:</b> Les différentes étapes de formation des gels.  | 35 |
| <b>Fig.II.3:</b> Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait).   | 37 |
| <b>Fig.II.4:</b> Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating. est la vitesse de la rotation du substrat.  | 38 |
| <b>Fig.II.5:</b> Procédure de préparation des couches minces d'Oxyde de Zinc (ZnO) pures, dopées Ga/Al et codopées Ga-Al par sol gel.   | 39 |
| <b>Fig.II.6:</b> Agitateur magnétique.  | 41 |
| <b>Fig.II.7:</b> Dispositif de dépôt des couches minces par dip-coating.  | 45 |
| <b>Fig.II.8:</b> Les différentes étapes de la formation d'une couche mince par la méthode de trempage- tirage : le substrat est situé au dessus du récipient contenant la solution (1), puis il est immergé dans le liquide (2). Après avoir attendu quelques secondes la stabilisation de la surface de la solution, il est procédé à la remontée du substrat (3). Le liquide s'écoule alors |    |

|   |    |
|---|----|
| uniformément, laissant apparaître le film uniforme et poreux (4). Ce film est formé après l'évaporation des solvants les plus volatils (5).                                 | 46 |
| <b>Fig.II.9 :</b> Etuve de marque Binder utilisé pour le séchage de nos couches.  | 47 |
| <b>Fig.II.10:</b> Four de marque Nabetherm utilisé pour le recuit de nos couches.   | 47 |
| <b>Fig.II.11:</b> Profilomètre Altisurf 500 utilisé pour la mesure des épaisseurs de nos couches.   | 48 |
| <b>Fig.II.12:</b> Géométrie $\theta$ pour la diffraction des rayons X.  | 49 |
| <b>Fig.II.13 :</b> Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) d'une couche mince de ZnO.   | 50 |
| <b>Fig.II.14 :</b> Illustration montrant la définition de $d$ à partir de la courbe de diffraction des rayons X.  | 51 |
| <b>Fig.II.15:</b> Photos du MEB à effet de champ « JEOL JSM 6301F » (Institut Jean Lamour, Univ. d' Angers, Angers - France).   | 52 |
| <b>Fig.II.16:</b> Photos du EDX « ZEISS EVO LS10 » (Univ. d' Angers, Angers - France).  | 52 |
| <b>Fig.II.17:</b> Photos du AFM « A100-AFM » (Laboratoire composants actifs et matériaux, Univ. de Oum El Bouaghi).   | 53 |
| <b>Fig.II.18:</b> Présentation du spectrophotomètre UV-Visible.   | 54 |
| <b>Fig.II.19:</b> Spectres typiques de transmittance d'une couche mince de ZnO.   | 55 |
| <b>Fig.II.20:</b> Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h)^2$ en fonction de $h$ pour une couche mince de ZnO. | 56 |
| <b>Fig.II.21:</b> Système effet hall , réalisé au Labo Cam (Univ. Oum El Bouaghi).  | 56 |
| <b>Fig.II.22:</b> Spectre UV-visible du méthylène bleu (insérée) sa structure chimique.   | 58 |
| <b>Fig.II.23:</b> Le dispositif complet de la dégradation du bleu méthylène.  | 59 |

### **Chapitre III**

|  |    |
|--|----|
| <b>Fig.III.1:</b> Spectres de DRX des couches minces ZnO élaborées par différents précurseurs : nitrate de zinc, chlorure de zinc et acétate de zinc.              | 61 |
| <b>Fig.III.2:</b> Images AFM des couches minces ZnO élaborées par différents précurseurs : (a) : acétate de zinc, (b) : nitrate de zinc et (c) : chlorure de zinc. | 63 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Fig.III.3:</b> Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde obtenus dans des films élaborés par différents précurseurs : nitrate de zinc, chlorure de zinc et acétate de zinc. | 64 |
| <b>Fig.III.4:</b> Variation de $(h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon ( $h\nu$ ) des couches élaborées par différents précurseurs : nitrate de zinc, chlorure de zinc et acétate de zinc.    | 65 |
| <b>Fig.III.5:</b> Spectres de DRX des couches minces ZnO déposées par : l'éthanol et le 2methoxyethanol.  | 68 |
| <b>Fig.III.6:</b> Images AFM des films ZnO déposées avec (a,b) : l'éthanol, (c,d) : le 2methoxyéthanol.   | 70 |
| <b>Fig.III.7:</b> Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde obtenus dans des films préparés par : l'éthanol et le 2-methoxyéthanol.  | 71 |
| <b>Fig.III.8:</b> Variation de $(h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon ( $h\nu$ ) des couches déposées avec : l'éthanol et le 2-methoxyethanol.   | 72 |
| <b>Fig.III.9:</b> Variation du taux de croissance et d'épaisseur des films ZnO en fonction de la concentration du précurseur de zinc.   | 74 |
| <b>Fig.III.10:</b> Spectres de diffraction RX des couches ZnO: déposées à différents concentrations du précurseurs de Zn.   | 74 |
| <b>Fig.III.11:</b> Variation de la taille des cristallites et la largeur à mi-hauteur des films ZnO déposés en fonction de la concentration du précurseur de zinc.                                  | 75 |
| <b>Fig.III.12:</b> Images AFM des films ZnO déposées à différentes concentrations du précurseur de Zn (a) : 0,1, ( b ) : 0,3, (c) : 0.5 et (d) : 0,7M.  | 76 |
| <b>Fig.III.13:</b> Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films préparés à différentes concentrations du précurseur de Zn.  | 78 |
| <b>Fig.III.14:</b> Variation de $(h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon ( $h\nu$ ) des films préparés à différentes concentrations du précurseur de Zn.                                       | 79 |
| <b>Fig.III.15:</b> Variation de gap optique en fonction de la concentration du précurseur de zinc.  | 79 |
| <b>Fig.III.16:</b> Variation de la conductivité électrique en fonction de la concentration du précurseur de zinc.   | 80 |
| <b>Fig.III.17:</b> Spectres de diffraction des RX des films ZnO élaborés à différentes vitesses de tirage: 40, 70 et 100 mm/min.  | 82 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Fig.III.18:</b> Variation de la taille des cristallites des films ZnO en fonction de la vitesse de tirage: 40, 70 et 100 mm/min.   | 83 |
| <b>Fig.III.19:</b> Images AFM des films ZnO déposés par sol gel à différentes vitesses de tirage : (a,b) 40, (c, d) 70 et (e,f) 100 mm/ min.  | 84 |
| <b>Fig.III.20:</b> Variation de la rugosité de surface des couches minces ZnO en fonction de la vitesse de tirage.  | 85 |
| <b>Fig.III.21:</b> Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films préparés à différentes vitesses de tirage : 40, 70 et 100 mm/min.   | 86 |
| <b>Fig.III.22:</b> Variation de $(h)$ en fonction de l'énergie du photon $(h)$ des films préparés à différentes vitesse de tirage : 40, 70 et 100 mm/min et la figure insérée représente la variation du gap optique en fonction de la vitesse de tirage. | 87 |
| <b>Fig.III.23:</b> Variation de la conductivité électrique et de la figure de mérite en fonction de la vitesse de tirage : 40, 70 et 100 mm/min.  | 87 |
| <b>Fig.III.24:</b> Le taux de croissance et l'épaisseur des films de ZnO en fonction du temps de trempage.  | 88 |
| <b>Fig.III.25 :</b> Spectres de DRX des films ZnO préparés à différents temps de trempage : 30, 60 et 90 s.   | 89 |
| <b>Fig.III.26:</b> Variations de la taille des cristallites des films ZnO en fonction du temps de trempage : 30, 60 et 90 s   | 90 |
| <b>Fig.III.27:</b> Images AFM des films ZnO déposés par sol gel à différents temps de trempage : (a,b) : 30, (c,d) : 60 et (e,f) : 90 s.  | 91 |
| <b>Fig.III.28 :</b> Variation de la rugosité de surface des couches minces ZnO en fonction du temps de trempage : 30, 60 et 90 s.   | 92 |
| <b>Fig.III.29:</b> Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films préparés à différents temps de trempage : 30, 60 et 90 s  | 92 |
| <b>Fig.III.30:</b> Variation de $(h)^2$ en fonction de l'énergie du photon $(h)$ des couches déposées avec différents temps de trempage (30, 60 et 90s) et la figure insérée représente la variation du gap optique en fonction du temps de trempage.     | 93 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Fig.III.31:</b> Variation de la vitesse de croissance et de l'épaisseur des films ZnO en fonction de la température de recuit.   | 95  |
| <b>Fig.III.32:</b> Spectres des diffractions de RX des films ZnO élaborés par sol gel avec différentes températures de recuit ( 400, 450, 500 et 550°C).  | 95  |
| <b>Fig.III.33:</b> Variation de la taille des cristallites et la largeur à mi-hauteur en fonction de la température de recuit.  | 96  |
| <b>Fig.III.34:</b> Images AFM des films ZnO déposés par sol gel à différents température de recuit : (a,b) : 400, (c,d) : 450, (e,f) : 500 et (g,h) : 550°C.  | 98  |
| <b>Fig.III.35:</b> Variation de la rugosité de surface des couches minces ZnO en fonction de la température de recuit.  | 99  |
| <b>Fig.III.36:</b> Spectres EDX des couches minces de ZnO préparées par sol gel à différentes températures de recuit : (a) : 400, (b) : 450, (c) : 500 et (d) : 550°C.  | 100 |
| <b>Fig.III.37:</b> Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films préparés à différentes températures de recuit.  | 101 |
| <b>Fig.III.38:</b> Variation de $(h)^2$ en fonction de l'énergie du photon (h) des couches déposées avec différentes températures de recuit (400, 450, 500 et 550°C). La figure insérée représente la variation du gap optique en fonction de la température de recuit. | 102 |
| <b>Fig.III.39:</b> Spectres de diffraction par rayons X des films ZnO élaborés à différents temps du recuit (30, 60, 90 et 120 min).  | 104 |
| <b>Fig.III.40:</b> Variation de la taille des cristallites en fonction du temps de recuit.  | 105 |
| <b>Fig.III.41:</b> Les images du AFM des films ZnO déposés à différents temps de recuit : (a,b) : 30, (c,d) : 60, (e,f) : 90 et (g,h) : 120 min.  | 107 |
| <b>Fig.III.42:</b> Variation de la rugosité de surface des couches minces ZnO en fonction du temps de recuit.   | 107 |
| <b>Fig.III.43:</b> Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde des films préparés à différents temps du recuit.   | 108 |
| <b>Fig.III.44:</b> Variation de $(h)^2$ en fonction de l'énergie du photon (h) des couches déposées avec différents temps de recuit (30, 60, 90 et 120 min). La figure insérée représente la variation du gap optique en fonction de du temps de recuit.                | 109 |

**Fig.III.45:** Evolution de la conductivité électrique et de la figure de mérite des films ZnO en fonction du temps de recuit.

109

## **Chapitre IV**

### **Partie IV.A :**

- Fig.IV.1:** Variation du taux de croissance et de l'épaisseur des films ZnO en fonction du taux de dopage en gallium. 112
- Fig.IV.2:** Spectres de diffraction RX des couches ZnO dopées avec différents taux de dopage en Ga. 112
- Fig.IV.3:** Variation de la taille des cristallites et la largeur à mi-hauteur en fonction du taux de dopage en gallium. 113
- Fig.IV.4:** Images MEB des films ZnO dopés par différents taux de dopage en Ga, a) : 0, b) : 3, c) : 5 et d) : 10%Wt. 115
- Fig.IV.5:** Images AFM des films ZnO dopés avec différents taux de dopage en Ga, a,b) : 0 , c,d) : 3, e,f) : 5 et g, h) : 10%Wt. 117
- Fig.IV.6 :** Les spectres de transmittance des couches minces dopées avec différents taux de dopage en Ga. 117
- Fig.IV.7:** Variation de  $(h)^2$  en fonction de  $(h)$  pour l'estimation du gap optique des couches minces ZnO dopées avec différents taux de dopage en Ga, et la figure insérée représente la variation du gap optique en fonction du taux de dopage. 118
- Fig.IV.8:** Variation de la conductivité électrique des couches minces ZnO dopées avec différents taux de dopage en Ga. 119
- Fig.IV.9:** Variation de l'épaisseur et du taux de croissance des couches minces ZnO non dopées et dopées avec différents taux de dopage en Al. 121
- Fig.IV.10:** Spectres de diffraction RX des couches ZnO non dopées et dopées avec différents taux de dopage en Al. 122
- Fig.IV.11:** Variation de la taille des cristallites en fonction de différentes concentrations de dopage en Al. 122

|  |     |
|--|-----|
| <b>Fig.IV.12:</b> Images MEB des films ZnO o dopés et dopés avec différents taux de dopage en aluminium , a) : 0, b) : 3, c) : 5 et d) : 10%Wt.  | 124 |
| <b>Fig.IV.13:</b> Images AFM des films ZnO dopés avec différents taux de dopage en Al, a,b) : 0 , c,d) : 3, e,f) : 5 et g,h) : 10%Wt.  | 125 |
| <b>Fig.IV.14:</b> Variation de la rugosité de surface en fonction de différentes concentrations de dopage en aluminium.  | 126 |
| <b>Fig.IV.15:</b> Les spectres de transmittance des couches minces non dopées et dopées avec différentes concentrations de dopage en Al.   | 127 |
| <b>Fig.IV.16:</b> Variation du gap optique en fonction de concentration de dopage en Al.   | 128 |
| <b>Fig.IV.17:</b> Variation de la conductivité électrique et de la figure de mérite des couches minces ZnO dopées en fonction de différentes concentration de dopage en Al.  | 129 |
| <b>Fig.IV.18:</b> Variation de l'épaisseur et du taux de croissance des couches minces ZnO co-dopées par l'Al et le Ga avec différents taux de dopage en Ga.   | 130 |
| <b>Fig.IV.19:</b> Spectres de diffraction RX des couches ZnO co-dopées par l'Al et le Ga avec différents taux de dopage en Ga.   | 131 |
| <b>Fig.IV.20:</b> Variation de la taille des cristallites et la largeur à mi-hauteur en fonction du taux de dopage en gallium.   | 132 |
| <b>Fig.IV.21:</b> Images MEB des films ZnO co-dopés par Al et Ga avec différents taux de dopage en galium , a) : 3, b) : 5, et c) : 10%Wt.   | 133 |
| <b>Fig. IV.22:</b> Images AFM des films ZnO codopés par Ga et Al avec différents taux de dopage en Ga: a,b) : 3, c,d) : 5, et e,f) : 10%Wt.  | 134 |
| <b>Fig.IV.23:</b> Variation de la rugosité de surface des films ZnO co-dopés par Ga et Al en fonction de différents taux de dopage en Ga.  | 135 |
| <b>Fig.IV.25 :</b> Les spectres de transmittance des couches minces co-dopées par Ga et Al avec différents taux de dopage en Ga.   | 135 |
| <b>Fig.IV.26:</b> Variation de $(h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour l'estimation du gap optique des couches minces ZnO codopées par Ga et Al avec différents taux de dopage en Ga, et la figure insérée représente la variation du gap optique en fonction du taux de dopage. | 136 |

**Fig.IV.27:** Variation de la conductivité électrique et la figure de mérite des couches minces ZnO co-dopées par Ga et Al en fonction des différents taux de dopage en Ga. 137

**Partie IV.B :**

**Fig.IV.28:** Dégradation photocatalytique en fonction de la concentration initiale du bleu méthylène. 139

**Fig.IV.29:** Dégradation photocatalytique du bleu méthylène sous irradiation UV en présence des films ZnO dopés avec différents taux de dopage en Ga : (a) : 0, (b) : 3, (c) :5, et (d) : 10% Wt. 140

**Fig.IV.30:** Dégradation photocatalytique du bleu méthylène sous irradiation UV en présence des films ZnO dopés avec différents taux de dopage en Al : (a) : 0, (b) : 3, (c) :5, et (d) : 10% Wt. 141

**Fig.IV.31:** Dégradation photocatalytique du bleu méthylène en présence des films ZnO co-dopés Ga et Al avec différents taux de dopage en Ga : (a) : 3, (b) : 5, et (c) : 10% Wt. 141

---

# Sommaire des Tableaux

---

## Sommaire des Tableaux

---

### Chapitre I

|   |    |
|---|----|
| <b>Tab.I.1:</b> Valeurs du gap optique de ZnO élaboré par différentes techniques de dépôt.        | 11 |
| <b>Tab.I.2:</b> Les paramètres des films de ZnO avec Ga.  | 11 |
| <b>Tab.I.3:</b> Les paramètres des films de ZnO avec In.  | 12 |
| <b>Tab.I.4:</b> caractéristiques électriques de ZnO préparé par plusieurs techniques de dépôt.    | 14 |
| <b>Tab.I.5:</b> Conditions de préparation des couches minces de ZnO par procédé de dépôt Sol gel. | 22 |

### Chapitre II

|   |    |
|---|----|
| <b>Tab.II.1:</b> Quelques propriétés physico-chimiques des éléments chimiques utilisés dans la préparation des solutions. | 40 |
| <b>Tab.II.2:</b> Paramètres expérimentaux étudiés au cours des dépôts des films ZnO non dopés.                            | 43 |
| <b>Tab.II.3:</b> Paramètres expérimentaux étudiés au cours des dépôts des films ZnO dopés avec différents métaux.         | 44 |

### Chapitre III

|   |    |
|---|----|
| <b>Tab.III.1:</b> Tableau comparatif des propriétés des films de ZnO déposées avec différents précurseurs: l'épaisseur, le taux de croissance, la taille des cristallites, la rugosité de surface, le gap optique, la conductivité électrique et la figure de mérite. | 68 |
|---|----|

|  |     |
|--|-----|
| <b>Tab.III.2:</b> Tableau comparatif des propriétés des films de ZnO déposées avec d'éthanol et de 2-methoxyéthanol comme dissolvants : l'épaisseur, le taux de croissance, la taille des cristallites, la rugosité de surface, le gap optique, la conductivité électrique et la figure de mérite. | 73  |
| <b>Tab.III.3:</b> Figure de mérite des films ZnO déposés avec différentes concentrations du précurseur de Zn.  | 81  |
| <b>Tab.III.4:</b> Tableau comparatif des propriétés des films de ZnO déposées avec différents temps de trempage : le gap optique, l'épaisseur, la conductivité électrique, la transmittance optique et la figure de mérite.  | 94  |
| <b>Tab.III.5:</b> Tableau comparatif des propriétés des films de ZnO déposées avec différents précurseurs: le gap optique , l'épaisseur, la conductivité électrique, la transmittance optique, la conductivité électrique, la figure de mérite et le pourcentage atomique de zinc et d'oxygène.    | 103 |

## **Chapitre IV**

### **Partie IV.A**

|  |     |
|--|-----|
| <b>Tab.IV.1:</b> Figure de mérite des films ZnO non dopés et dopés avec différents taux de dopage en Ga. | 120 |
|--|-----|

---

# Introduction générale

---

## Introduction générale

---

Le taux des déchets urbains et industriels dans l'environnement prend des proportions inquiétantes et affecte dangereusement la vie de l'être humain. Dans l'optique de maintenir un cadre de vie acceptable, d'énormes efforts doivent être déployés en vue de l'élimination ou de la transformation des déchets en produits utiles. La constitution des déchets est variable, elle dépend de la nature des produits transformés. Les déchets se retrouvent sur les sols, dans les eaux et dans l'atmosphère. Ils peuvent atteindre alors l'homme à partir de la chaîne alimentaire ou par exposition. Certains de ces produits comme les colorants et les pesticides peuvent être persistants et leur élimination dans les eaux demande des techniques traditionnelles (ozonation, chloration, filtrations, adsorption sur charbon actif...). Il faut donc trouver des systèmes efficaces et économiquement intéressants pour traiter les effluents avant leur rejet dans l'environnement.

Ces dernières années beaucoup de travaux publiés dans la littérature sont consacrés à l'émergence de nouveaux procédés de traitement ; parmi lesquels, les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) occupent une place importante, en effet, ils s'avèrent très intéressants pour la dégradation des molécules organiques récalcitrantes. Ces techniques sont complémentaires aux méthodes habituelles ou procédés membranaires. L'oxydation avancée a pour but la minéralisation complète des polluants aqueux en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et autres composés minéraux tels que  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , etc. La photocatalyse, qui fait partie de ces POA, est un procédé d'oxydation catalytique mettant en jeu un photocatalyseur solide et un rayonnement ultraviolet. Ce procédé repose sur la formation des radicaux hydroxyles  $\text{HO}^\cdot$ , capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques, son efficacité a été déjà prouvée pour la minéralisation complète de nombreux polluants des eaux comme les pesticides.

Les semi-conducteurs photocatalyseurs ont suscité beaucoup d'attention en raison de leur simplicité, de leurs conditions réactionnelles douces et de la faible consommation d'énergie. Des oxydes métalliques tels que  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  et  $\text{MgO}$  ont été utilisés

comme matériaux photocatalyseurs potentiels pour la dégradation des polluants organiques présents dans l'environnement, les études ont souvent porté sur l'oxyde de zinc ZnO.

L'oxyde de zinc ZnO est un semi-conducteur appartenant à la famille II-VI ; il est du type n avec une grande énergie de liaison d'exciton de 60 meV et un gap direct de l'ordre de 3.37 eV à la température ambiante, il attire un intérêt considérable lorsqu'il est utilisé comme photocatalyseur, pour la destruction d'une large gamme de polluants organiques. Les prédictions théoriques prévoient un rendement de l'ordre de 90 %. Les couches minces ZnO peuvent être préparées par plusieurs techniques telle que : pulvérisation, dépôt chimique en phase vapeur, bain chimique, spray pyrolyse et sol gel.

La présente thèse a pour objectif la synthèse et la caractérisation des couches minces ZnO par la méthode sol gel en vue de leurs applications pour la dégradation des polluants organiques. La méthode sol gel adoptée dans ce travail est une technique non coûteuse, facile à mettre en œuvre et offre la possibilité de déposer des films sur des larges surfaces.

Dans la première partie de ce travail, nous avons tenté d'optimiser les différents paramètres de dépôt dans le but d'obtenir de bonnes couches ZnO et de parvenir à contrôler leurs caractéristiques en variant les conditions opératoires de dépôt. Dans une deuxième partie nous avons réalisé des dopages avec différents éléments (Aluminium et gallium) et étudié leurs effets sur les propriétés fondamentales des couches minces ZnO. Pour finir, nous avons testé l'activité photocatalytique des couches ZnO non dopées et dopées.

La thèse est organisée en quatre chapitres encadrés par une introduction et une conclusion.

- ✓ Le premier chapitre est un rappel bibliographique sur diverses propriétés et applications des couches minces ZnO et les différentes techniques d'élaboration. Il donne aussi un aperçu sur la photocatalyse et son principe.
- ✓ Le second chapitre est réservé à l'exergue de la méthode utilisée au cours de notre travail, en l'occurrence, sol gel, ainsi que la description des expériences menées durant le travail de thèse : le système de dépôt et les conditions expérimentales utilisées pour élaborer les couches minces de ZnO.
- ✓ Le troisième chapitre regroupe les résultats obtenus et leur discussion. Dans ce chapitre nous avons présenté l'effet de différents paramètres expérimentaux sur

les propriétés fondamentales des films ZnO. Les paramètres qui ont fait l'objet d'investigation sont la nature du précurseur, le type du solvant, la concentration du précurseur, le temps de trempage, la vitesse de tirage, la température et le temps de recuit. La discussion de ces résultats a permis d'évaluer et d'étudier les diverses caractéristiques structurales, morphologiques, optiques et électriques des films ZnO, ainsi que les effets causés par les conditions expérimentales sur ces derniers.

- ✓ Le quatrième et dernier chapitre est organisé en deux parties. Dans la première nous avons présenté l'effet du dopage par divers métaux (Al et Ga) sur les propriétés fondamentales des films ZnO. Cependant dans la deuxième partie nous avons présenté les résultats de la dégradation photocatalytique des solutions aqueuses en présence des couches minces ZnO non dopées et dopées par divers métaux.

## Chapitre I

---

# **Revue bibliographique sur le matériau ZnO et la photocatalyse**

---

## **I.1. Introduction**

Dans ce chapitre, nous présentons le matériau oxyde de zinc (ZnO) à savoir ses propriétés structurales, morphologiques, électriques, optiques et chimiques ainsi que les applications actuellement développées avec le ZnO, nous décrirons également les différents modes d'élaboration de l'oxyde de zinc en couches minces, enfin nous terminerons ce chapitre par un aperçu sur les principes de la photocatalyse.

## **I.2. L'oxyde de zinc**

En raison de leurs éventuelles applications dans les domaines de l'électronique et l'optoélectronique, les nanomatériaux des semi-conducteurs font l'objet d'un grand intérêt et suscitent de nombreuses recherches, ces dernières années pour des fins technologiques [1]. L'un des semi-conducteurs les plus convoités est l'oxyde de zinc. Comme la plupart des autres semi-conducteurs à large bande interdite, l'étude de ce matériau a réapparue depuis une dizaine d'années en raison de ses propriétés fondamentales attractives. Les premiers résultats indiquant la possibilité de convertir la conductivité de ce semi-conducteur du type n en type p. Ainsi, la révolution des nanotechnologies lui a conféré une place maîtresse parmi les matériaux en course pour les applications optoélectroniques suite à ces multiples avantages comme la haute résistivité, la grande conductivité thermique et la forte diffusion et absorption des rayonnements ultraviolets. C'est également un matériau très répandu sur terre, sa non toxicité fait de lui un produit facilement utilisable sans la moindre nuisance ou risque biologique. En plus de cela le ZnO possède le coefficient piézoélectrique le plus élevé et la plus grande énergie de liaison d'excitons ( $E = 60 \text{ meV}$ ) de tous les semi-conducteurs [2-3]. Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21 meV) [4].

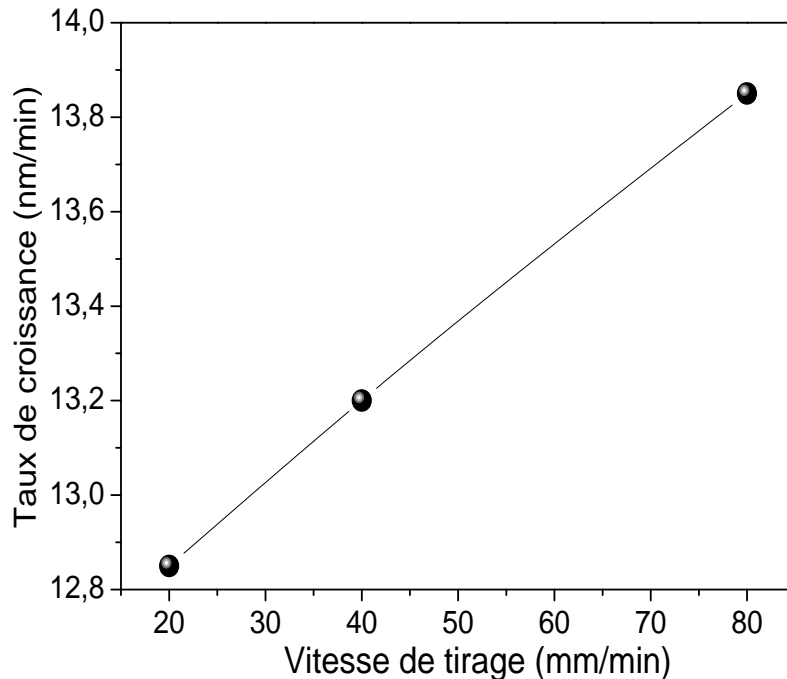
### **I.2.1. Les propriétés des couches minces de ZnO**

L'étude de la croissance de l'oxyde de zinc en couches minces est en pleine activité depuis une dizaine d'années en raison de ses propriétés fondamentales attractives.

#### **I.2.1.1. Cinétique de croissance**

L'épaisseur des couches minces ZnO varie en fonction des paramètres de dépôt comme le temps de dépôt ou encore la vitesse de tirage [5], la concentration du précurseur [6] ainsi que la température de recuit [7]. La valeur de l'épaisseur, combinée à celle de la vitesse de dépôt,

nous renseigne sur le taux de croissance des films. La figure I.1 représente le taux de croissance des films de ZnO préparés par voie sol gel en fonction de la vitesse de tirage [5]. Il s'avère que l'augmentation de la vitesse de tirage conduit à un taux de dépôt plus élevé.



**Fig.I.1:** L'effet de la vitesse de tirage sur le taux de croissance d'un film ZnO [5].

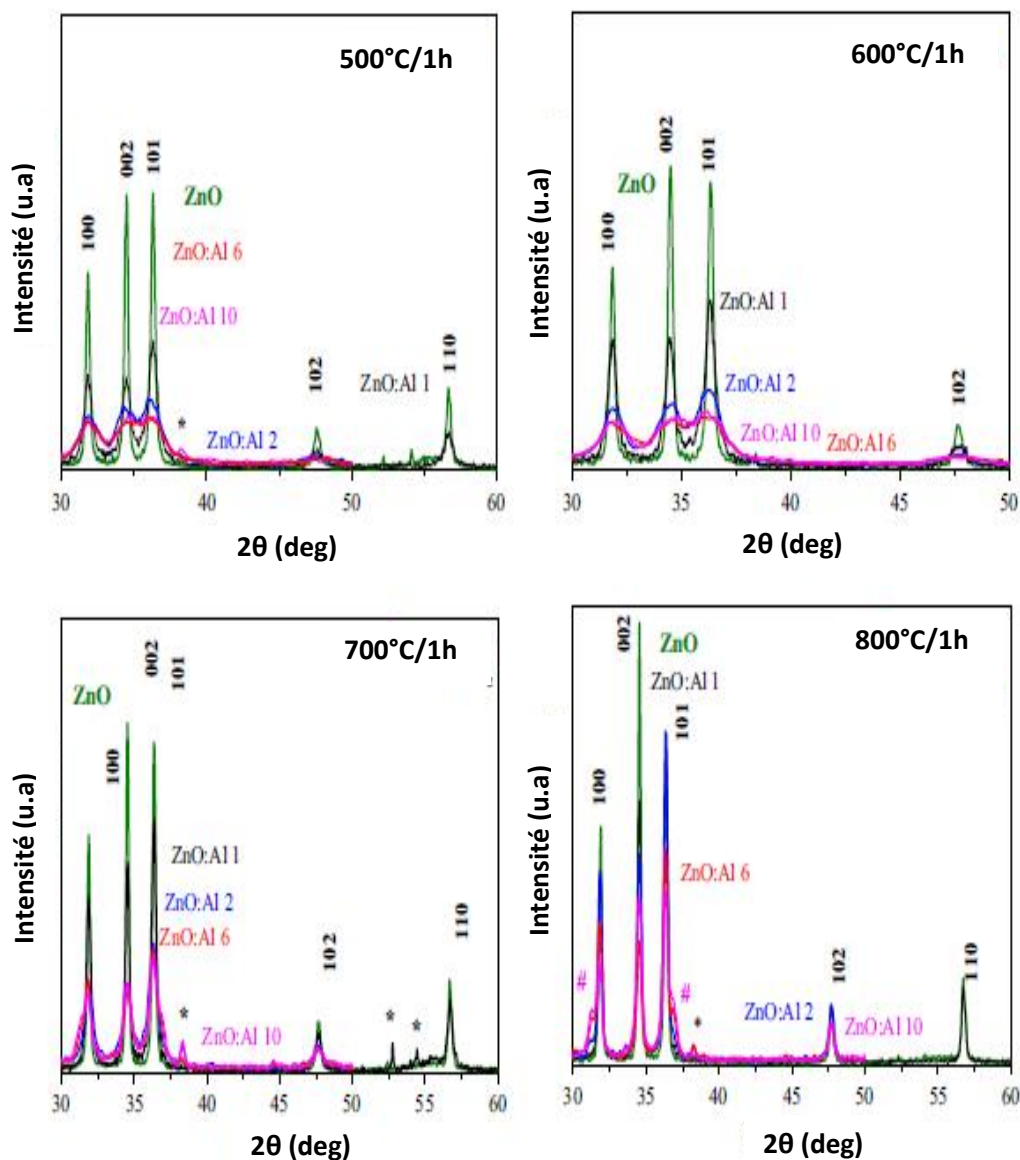
### I.2.1.2. Propriétés structurales

L'étude bibliographique de la structure des couches minces de ZnO déposées par la méthode chimique sol gel a révélé qu'elles se cristallisent dans le système hexagonale (wurzite) avec une orientation préférentielle suivant l'axe C [8, 9]. Les pics rapportés par la majorité des études appartiennent aux plans : (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) [10-11]. L'intensité de ces derniers peut être augmentée avec l'augmentation du traitement thermique. Ce qui engendre également une augmentation de la taille des grains [11-12]. En plus de l'influence du traitement thermique, la structure des couches minces de ZnO est également affectée par certains facteurs tels que la nature du solvant [13], la nature du précurseur [14], la concentration du précurseur [15], la vitesse de dépôt [16], le type et la concentration du dopant [17] ainsi que le type de substrat sur lequel la couche est déposée.

L'introduction d'impuretés dans l'oxyde de zinc provoque des modifications dans la structure de ce dernier. Le principe de dopage le plus souvent utilisé, est la substitution des ions

métalliques par des cations de valence plus élevée. Ce principe de substitution implique que le rayon ionique du dopant soit de la même taille ou plus petit que l'ion qu'il remplace.

T. Ivanova et al [17], ont préparé des couches minces de ZnO par la voie sol gel sur des substrats en quartz et siliciums en utilisant des différents taux de dopage en aluminium traités à différentes températures de recuit. La figure I.2 montre des spectres de diffraction RX de ces films.



**Fig.I.2 :** Spectre DRX des films ZnO dopés à différentes concentration en aluminium et traités à différentes températures [17].

D'après l'analyse DRX, la cristallisation des films de ZnO dopés en Al se détériore considérablement avec l'augmentation de la concentration en aluminium, cette détérioration

---

peut être provoquée par la formation de contraintes en raison de la différence de taille d'ions entre Al et Zn ( $r_{Al} = 0,054$  nm et  $r_{Zn} = 0,074$  nm ). L'autre tendance observée pour les films de ZnO non dopés et dopés en Al est l'amélioration de la cristallisation avec l'augmentation de la température de recuit.

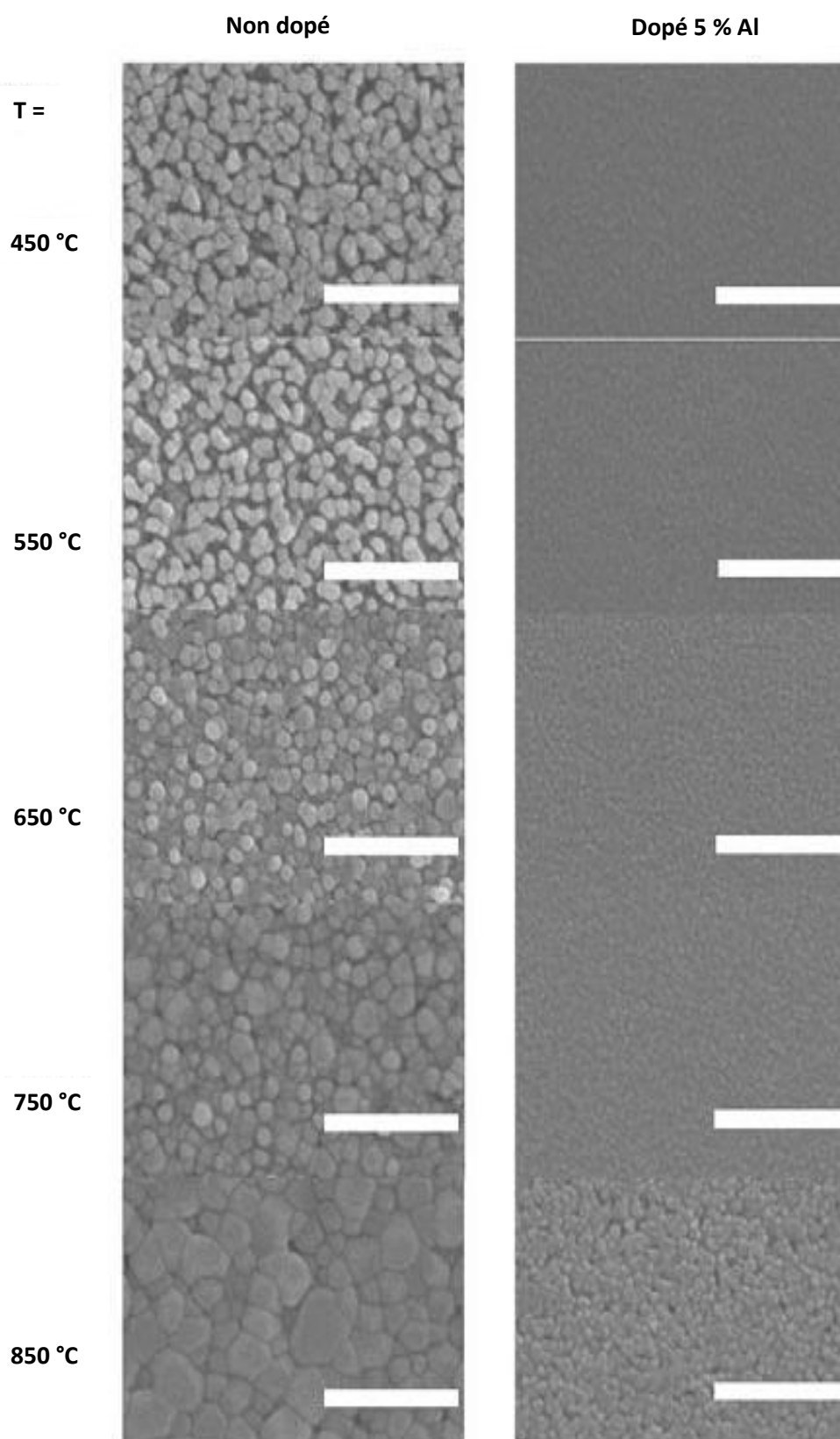
Les valeurs de la taille des cristallites varient entre quelques dizaines [18] à quelques centaines de nanomètres [14]. Plusieurs paramètres entrent en jeu pour le contrôle de cette valeur. L'augmentation du taux de croissance augmente la taille des cristallites, selon certaines études [19-20]. Zhang et al [21] ont rapporté l'effet du recuit. Ce dernier modifie les joints de grains et par conséquent, augmente la taille des cristallites. Lehraki et al [14], ont constaté que la taille des cristallites est plus grande lorsque les films sont préparés avec le chlorure de zinc comme précurseur.

### **I.2.1.3. Propriétés morphologiques**

L'état de surface d'un film est une donnée importante dans la compréhension de quelques propriétés telle que la morphologie, la rugosité et la taille des grains [22]. Le contrôle de la forme des nanoparticules est d'une importance capitale pour des applications en nanotechnologie [23]. La morphologie des films ZnO est généralement étudiée par le microscopie électronique à balayage (MEB) et le microscopie à force atomique (AFM). Il a été établi que les paramètres de dépôt influent considérablement sur la morphologie des couches minces ZnO déposées. Kuo [24], a étudié l'effet de la concentration du dopage en Al et la température de recuit sur les propriétés des couches minces ZnO. Les images MEB des films ZnO pur et dopé en Al, sont représentées sur la figure I.3 [24].

Il a été rapporté que la surface des films ZnO est composée d'une morphologie granulaire dont les grains sont nanométriques. La taille des grains subit une transformation remarquable avec l'augmentation de la température de recuit. A la température de recuit 450°C, le film contient des grains homogènes et la taille des grains est respectivement de 50 et 20 nm pour le ZnO pur et le ZnO dopé à 5% en Al. Il a noté également que les grains deviennent larges et la structure devient dense avec l'augmentation de la température de recuit.

L'épaisseur aussi, affecte la morphologie des couches minces. Chang et al [25] ont rapporté qu'il y a une grande différence de la taille des grains des films déposés à différentes épaisseurs. Ces mêmes auteurs rapportent que l'augmentation de l'épaisseur conduit à l'augmentation de la taille des cristallites.



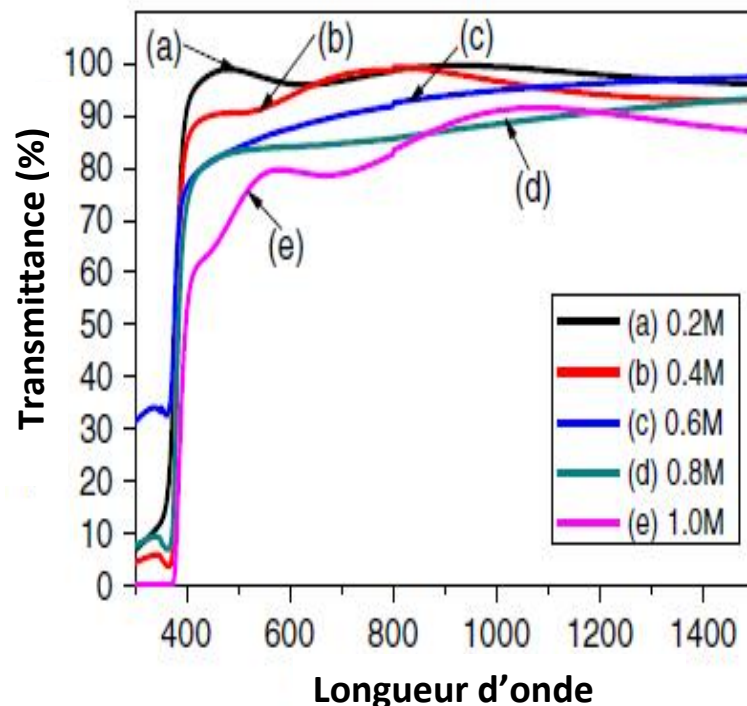
**Fig.I.3** : Images MEB des films minces ZnO pur et de ZnO dopé à 5% en Al, recuits à différentes températures (de 450 à 850°C) (la longueur de la tâche blanche représente 500nm) [24].

### I.2.1.4. Propriétés optiques

L'importance de l'étude des propriétés optiques des couches minces de ZnO réside dans le fait qu'elles soient utilisées dans certaines applications telles une fenêtre optique ou encore comme un filtre ultraviolet. Les propriétés optiques les plus souvent rapportées sont : la transmittance ou l'absorbance optiques et le gap optique.

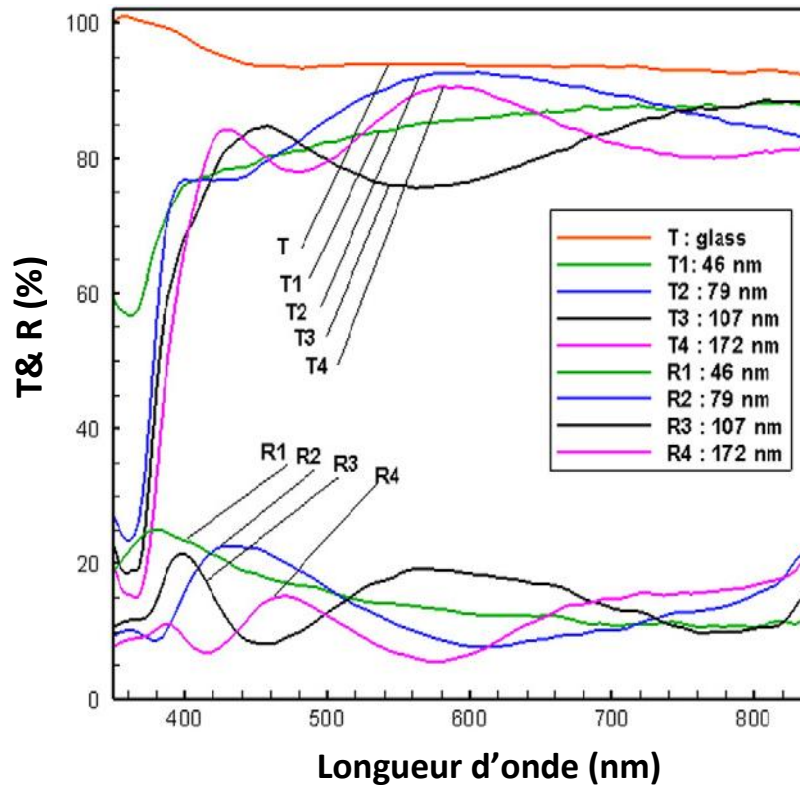
#### a) Transmittance optique

Les films minces d'oxyde de zinc ZnO ont une transmittance élevée dans la région visible avec une limite d'absorption abrupte à 375 nm. En général, la transmittance varie sous l'influence de divers facteurs tels que l'épaisseur, la rugosité de surface, le dopage et la structure cristalline du film. Dans la figure I.4, nous avons rapporté des spectres typiques de transmittance de film ZnO déposés avec différentes concentrations molaires par la technique sol gel [6]. Il convient de souligner que, quand la concentration molaire augmente, la fenêtre de transparence diminue en raison de l'augmentation de l'épaisseur avec la concentration molaire du précurseur [6].



**Fig.I.4 :** Transmittance en fonction de la longueur d'onde pour des couches minces de ZnO déposées avec différentes concentration molaires du précurseur [6].

La figure I.5 montre les spectres de transmittance et de réflectance des films ZnO ayant différentes épaisseurs. La rugosité de surface augmente avec l'augmentation de la taille des grains qui se fait avec l'augmentation de l'épaisseur, ceci conduit à diminuer la transmittance [26].



**Fig.I.5** : Spectre de transmittance et de réflectance des films de ZnO avec différentes épaisseurs [26].

### a) Gap optique

La transmittance optique correspondant à la transition de la bande de valence vers la bande de conduction est généralement employée pour déterminer le gap optique  $E_g$  du matériau. La valeur du gap de l'oxyde de zinc (ZnO) est 3.37 eV à température ambiante. En général, cette valeur varie sous l'influence de divers facteurs telque : les paramètres de dépôt, l'épaisseur du film, la taille des grains, la concentration des porteurs de charges libres, le dopage et la présence des impuretés.

Le tableau I.1 présente les valeurs du gap optique de ZnO données par divers chercheurs selon les variétés des techniques de dépôt des films de ZnO. A partir de ces résultats, la valeur moyenne du gap rapportée dans la plupart des études relatives au ZnO préparé avec différentes méthodes est de l'ordre de 3.37 eV à température ambiante.

| Techniques de dépôt      | Température de dépôt (°C) | Epaisseurs (~m) | Gap optique Eg (eV) | Ref. |
|--------------------------|---------------------------|-----------------|---------------------|------|
| Sol gel                  | 500                       | –               | 3.35                | [27] |
| Spray                    | 500                       | 103.8           | 3.28                | [28] |
| Evaporation thermique    | 500                       | –               | 3.25                | [29] |
| Pulvérisation cathodique | –                         | 100             | 3.37                | [30] |

**Tab.I.1** : Valeurs du gap optique de ZnO élaboré par différentes techniques de dépôt.

Fang et al. [27] ont constaté que le gap optique décroît avec l'augmentation de la température de recuit. Ceci est confirmé par les résultats d'Ivanova [17] et qui sont justifiés par une agglomération de nano cristallites dans des cristallites plus larges. L'effet du dopage sur la valeur de la bande interdite est aussi notable. Dans les tableaux I.2 et I.3, sont représentées les variations du gap des films ZnO sous l'influence du dopage en Ga [31] et en In [32].

| Film          | Taille des cristallite (nm) | Epaisseurs (nm) | Gap optique Eg (eV) |
|---------------|-----------------------------|-----------------|---------------------|
| ZnO pure      | 20.5                        | 92              | 3.18                |
| ZnO dopé 1%Ga | 19.2                        | 88              | 3.22                |
| ZnO dopé 3%Ga | 13.6                        | 83              | 3.24                |
| ZnO dopé 5%Ga | 13.5                        | 82              | 3.25                |

**Tab.I.2** : Les paramètres des films de ZnO dopés en Ga [31].

Les résultats montrent que le type de dopant et sa concentration influent beaucoup sur le comportement du gap optique. En effet, le dopage en indium rétrécit le gap tandis que celui en gallium l'élargit. Ce dernier comportement est observé lors du dopage des films minces de ZnO en Al [33]. La figure I.6 [33] illustre cette variation.

| Film          | Epaisseurs<br>(~m) | Gap optique<br>Eg (eV) |
|---------------|--------------------|------------------------|
| ZnO pure      | 0.350              | 3.26                   |
| ZnO dopé 2%In | 0.480              | 3.21                   |
| ZnO dopé 4%In | 0.550              | 3.21                   |
| ZnO dopé 8%In | 0.440              | 3.21                   |

Tab.I.3 : Les paramètres des films de ZnO dopés en In [32].

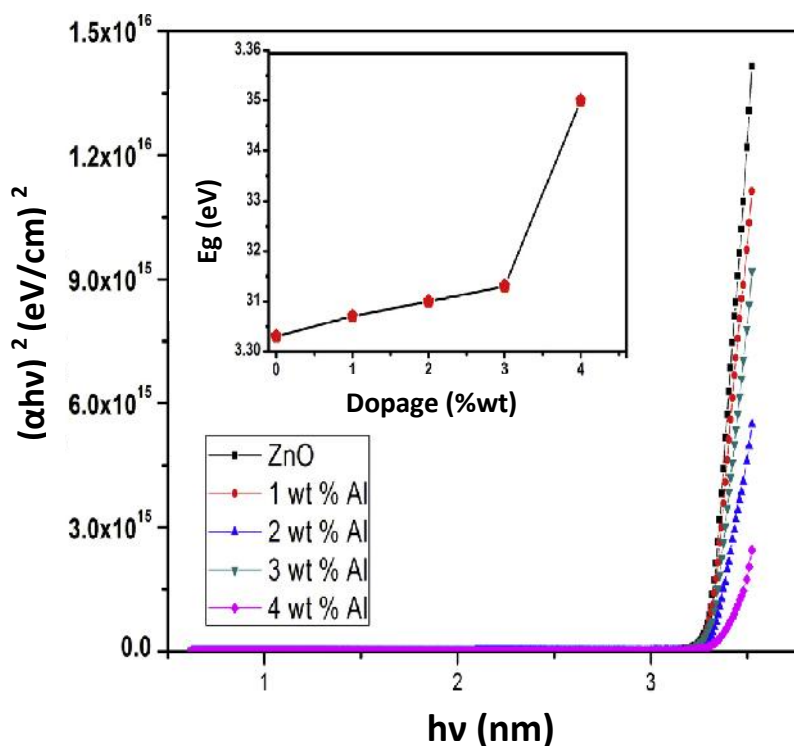
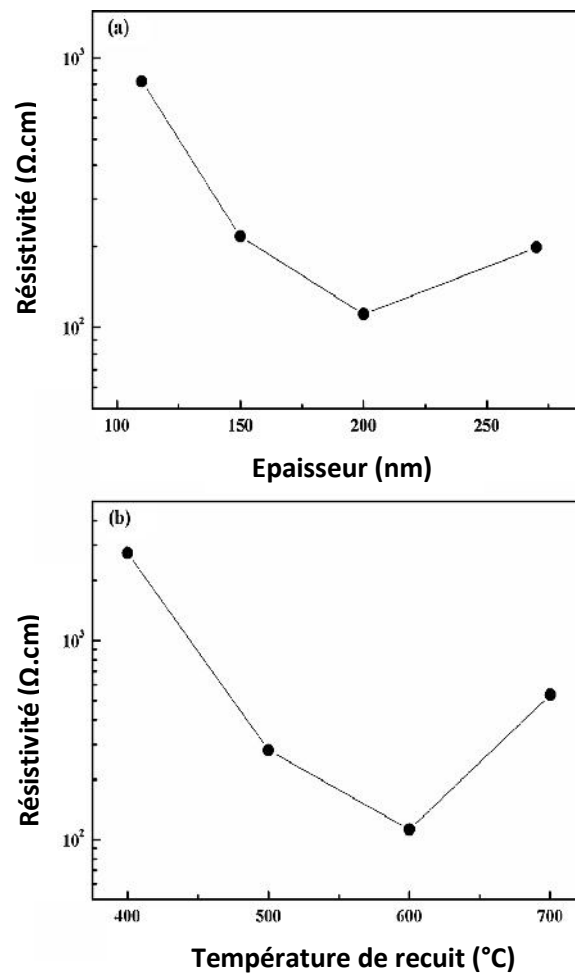


Fig.I.6 :  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  pour les couches minces de ZnO non dopées et dopées Al, et la figure insérée présente la variation du gap en fonction du taux de dopage [33].

### I.2.1.5. Propriétés électriques

Les propriétés électriques du matériau semi-conducteur comme : densité de charge, mobilité, conductivité électrique...etc. sont importantes pour l'obtention de meilleures performances, elles résultent principalement des déplacements des porteurs de charges dans le matériau. Lee et al [34], ont élaboré les films de ZnO par la méthode sol gel à différentes températures de recuit, ils ont rapporté des résistivités des films variant entre 817 et 112  $\Omega \cdot \text{cm}$ . En notant que

la résistivité la plus basse a été obtenue pour le film traité thermiquement à une température de 600° C. Ces mêmes auteurs rapportent que le changement de l'épaisseur affecte la résistivité des films ZnO, la résistivité minimale trouvée coïncide avec le film dont l'épaisseur est de 200nm. La figure I.7 représente la variation de la conductivité en fonction de la température de recuit, et de l'épaisseur pour des films typique de ZnO.



**Fig.I.7** : La conductivité des films ZnO en fonction de l'épaisseur (a) et de la température de recuit (b) [34].

L'effet du dopage sur la valeur de conductivité électrique est aussi remarquable. Sahal [35] a étudié l'influence du dopage en Al sur la résistivité électrique des films ZnO. Il a été constaté que la résistivité diminue avec l'augmentation de la concentration du dopant et atteint sa valeur minimale qui est de l'ordre de 9 Ω.cm à 2% en Al, ensuite, elle augmente de nouveau. Cette diminution a été expliquée par l'augmentation du nombre de porteurs de charges provenant des ions Al<sup>3+</sup> incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels des cations de Zn<sup>2+</sup>. L'accroissement de la concentration est dû à une diminution dans la mobilité

des porteurs résultant de l'excès d'Al. Le même résultat a été obtenu par le groupe de recherche Hafdallah et al [36].

| Technique d'élaboration  | Résistivité (hCm)    | Mobilité (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> S <sup>-1</sup> ) | Densité des porteurs (cm <sup>-3</sup> ) | Ref. |
|--------------------------|----------------------|---|--|------|
| Pulvérisation cathodique | 3 × 10 <sup>-4</sup> | 42  | 5 × 10 <sup>20</sup>                     | [39] |
| Sol gel                  | 141                  | 12.87   | 4.2 × 10 <sup>15</sup>                   | [38] |
| Spray                    | 10.38                | 49.51   | 1.41 × 10 <sup>16</sup>                  | [37] |

**Tab.I.4 :** caractéristiques électriques de ZnO préparé par plusieurs techniques de dépôt.

Plusieurs chercheurs ont étudié les propriétés électriques du ZnO. Le tableau ci-dessus représente quelques caractérisations électriques d'oxyde de zinc préparé par diverses techniques de dépôt.

D'après le tableau on peut conclure que la résistivité du semi-conducteur oxyde de zinc obtenu par sol gel est très élevée [38], cela est dû d'une part à la bonne stœchiométrie des films et d'autre part à la difficulté du dopage.

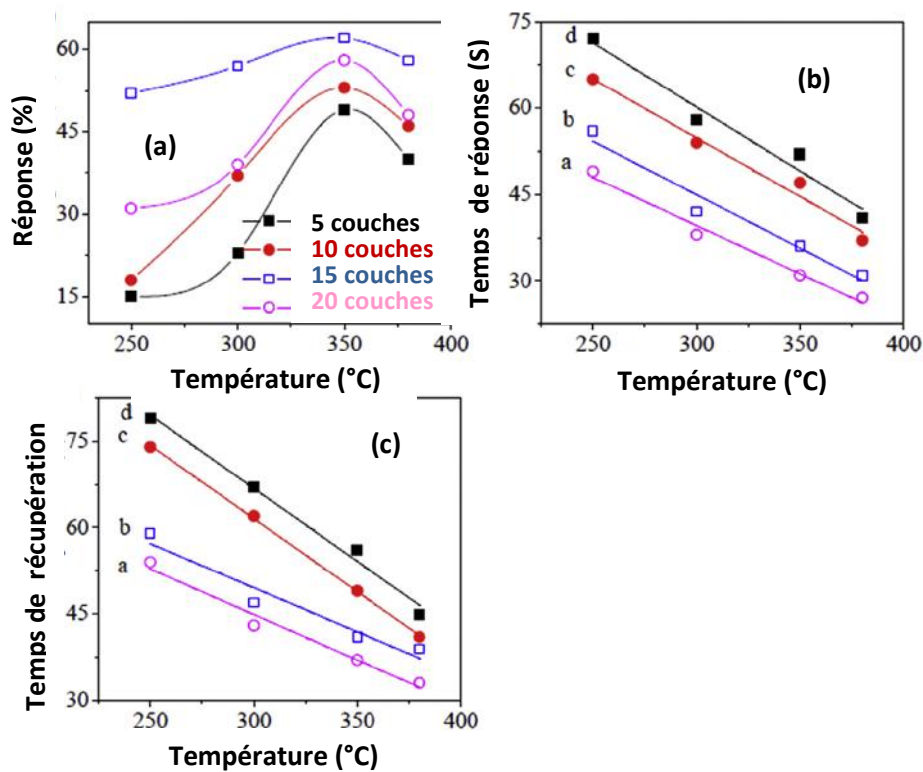
#### I.2.1.6. Propriétés magnétiques

Dans le cadre de la recherche sur les propriétés magnétiques des matériaux appelés " Semi-conducteurs magnétiques dilués " (DMS). Une étude avancée sur les couches minces de ZnO dopées avec des métaux de transition a été mise récemment en évidence. En particulier l'objectif est d'obtenir un DMS ferromagnétique avec une température de Curie supérieure à la température ambiante. 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 à insérer) [40]. 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 en magnésium un couplage antiferromagnétique fort a été mis en évidence.

#### I.2.1.7. Propriétés chimiques et catalytiques

Les couches minces d'oxyde de zinc sont utilisées en tant que piège et capteur chimique de gaz (H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) [41]. En suspension dans l'eau, ils peuvent 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. Des récents travaux étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec de bonnes propriétés chimiques. Pati [42], a préparé des films de ZnO par la méthode sol gel sur des substrats en quartz, il a constaté que indépendamment de la température de fonctionnement, les couches mince de ZnO sont sélectifs en gaz H<sub>2</sub>. La figure I.8 représente la variation de (a) la réponse (%), (b) le temps de réponse et (c) le temps de récupération pour des films typique de ZnO en fonction de la température de fonctionnement.



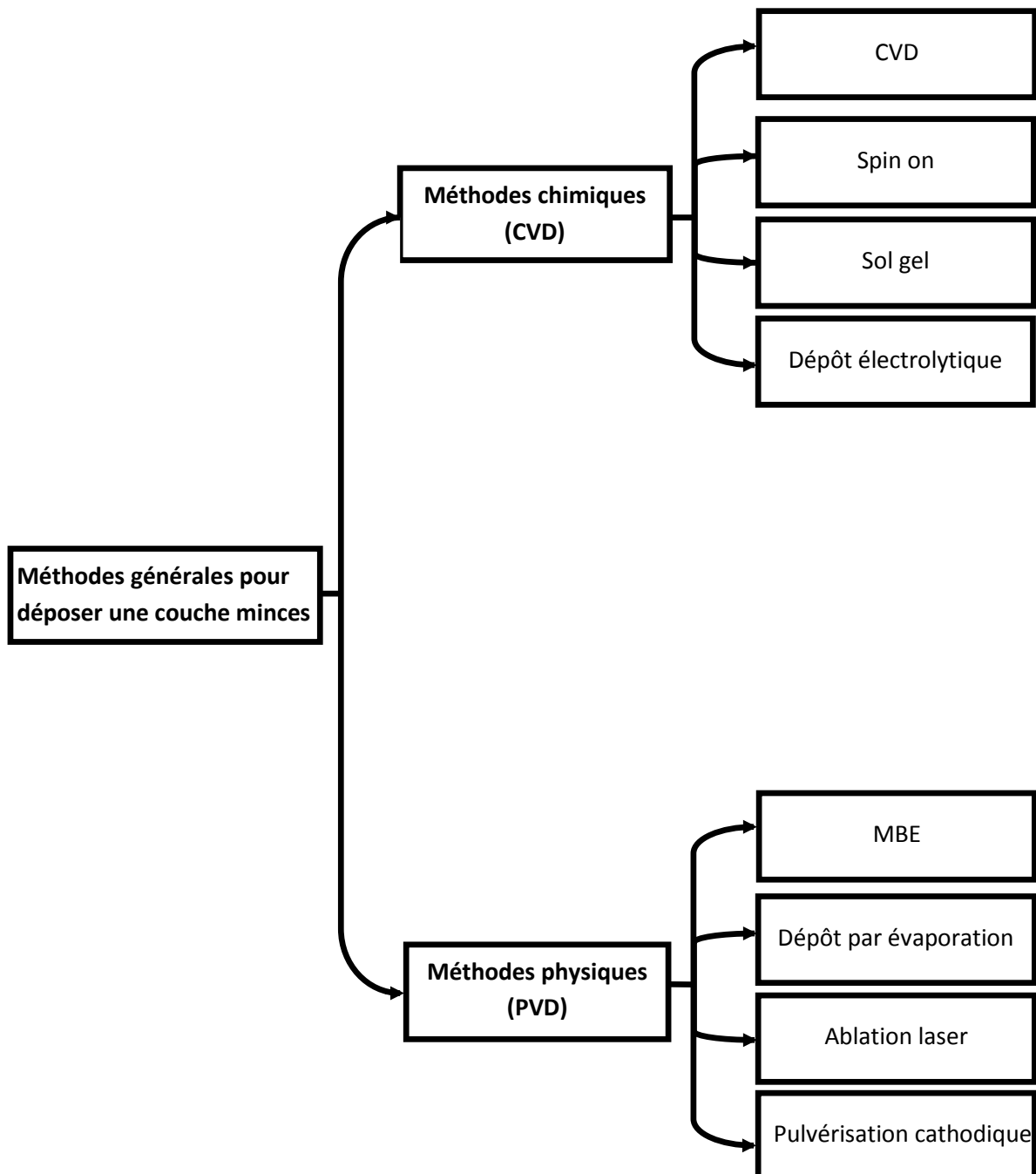
**Fig.I.8 :** La variation de (a) la réponse (%), (b) le temps de réponse et (c) le temps de récupération des films de ZnO. [a) 5, b) 10, c) 15 et d) 20 couches] en fonction de la température de fonctionnement [42].

Le dopage à différentes concentrations en antimoine (Sb) et son effet sur la photosensibilité et la détection du GPL (gaz du pétrole liquéfié) a été étudié par Sheeba et al [43], Ils ont remarqué que le dopage en Sb améliore la sensibilité de GPL et le temps de réponse des films ZnO, le film dopé à 5% en Sb montre des résultats comparativement meilleurs pour tous les paramètres. Le fait que la sensibilité et le temps de réponse au GPL sont notablement

améliorés pour les films dopés en Sb ce qui suggère qu'ils sont plus adaptés aux applications de capteurs de gaz.

### I.3. Méthodes de préparations des films minces de ZnO

Il existe une grande variété de techniques de dépôt de couches minces de ZnO. La classification de méthodes est présentée sur le schéma de la figure suivante :



**Fig.I.9** : méthodes générale de dépôt des couches minces.

### **I.3.1. Les méthodes physiques**

La technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD) consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température à l'aide d'un filament par effet joule ou à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien à l'aide d'un laser. Une fois évaporé, le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée. Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) présentent beaucoup d'avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur (CVD) par exemple les films obtenus par PVD sont denses et leur processus de dépôt est facile à contrôler. Ils ne provoquent pas de pollution atmosphérique comme les techniques CVD.

#### **I.3.1.1. La pulvérisation cathodique**

La pulvérisation cathodique est basée sur le bombardement d'une cible (cathode) à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) afin de pulvériser les atomes constituant la cible. Ces atomes pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode. Une tension de quelques KV appliquée entre l'anode et la cathode entraîne une décharge électrique dans le gaz sous basse pression (10 à 500 mtorr). En pulvérisation cathodique, on distingue la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre c'est à dire on utilise un gaz d'argon pur pour créer le plasma. Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive l'atmosphère du plasma est réactive, c'est à dire on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon (de l'oxygène O<sub>2</sub> ou de l'azote N<sub>2</sub>). Dans chacun de ces deux cas, la cible peut être constituée d'un élément simple ou bien d'un composé. Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) : diode à courant continu, triode à courant continu, ou haute fréquence. Mahdhi et al [30] ont préparé des films de ZnO avec des épaisseurs variant de 100-1000 nm sur les substrats de verre par pulvérisation cathodique. Les résultats de XRD indiquent que les films déposés montrent principalement la phase de ZnO. Ils ont établi que le processus de croissance modifie l'épaisseur des films et, par conséquent, affecte la structure et la morphologie de la surface. Les films ZnO ont une résistivité faible, avec une valeur minimale obtenue pour le film qui a une épaisseur de 1000 nm. La transmittance dans

---

la plage visible pour tous les films est supérieures à 90% et le gap optique est situé entre 3.37 eV et 3.34 eV.

### **I.3.1.2. L'Épitaxie par Jets Moléculaires**

L'épitaxie par jet moléculaire (ou MBE pour Molecular Beam Epitaxy) est une technique qui consiste à faire interagir des flux atomiques ou moléculaires dirigés vers un substrat généralement monocristallin porté à température adéquate. L'EJT est une méthode dite des trois températures particulièrement adaptée au dépôt des composés III-V du fait de leur évaporation non congruente. Elle permet de contrôler la vitesse de croissance et de faire des profils graduels de dopage. La rugosité obtenue peut être inférieure à 1 nm. À l'origine, le vide relativement poussé de la technique ( $10^{-10}$  Torr) entraînait souvent une déficience en oxygène dans les oxydes déposés. Depuis, cette technique est assistée par oxygène et aboutit à des résultats très intéressants. On lui confère de nombreuses sources (à effusion thermique, à gaz, à bombardement électronique, à filament, électrochimique et ions).

En 2013, Yunyan Liu et al [44] ont déposé des films ZnO par l'épitaxie par jet moléculaire. Ce travail a été fait à des différentes températures du substrat (300, 350, 400, 500° C). Les films obtenus sont poly-cristallins avec une structure hexagonale wurtzite. La taille des cristallites change de 19.2- 20.8 nm, selon la température du substrat et la surface la plus rugueuse a été constaté pour le film préparé à la de température 400° C.

### **I.3.1.3. Dépôt par ablation laser**

L'ablation laser (Pulsed Laser Deposition, PLD) est une technique de dépôt qui utilise un faisceau laser impulsionnel. Le faisceau est focalisé sur une cible placée dans une enceinte sous ultra-vide. Les impulsions lasers permettent la vaporisation de matériaux sous forme de plasma. La matière ainsi éjectée perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis-à-vis pour former un revêtement. L'ablation laser est un procédé de laboratoire qui permet le dépôt d'une multitude de composés de haute pureté allant des supraconducteurs à haute température aux matériaux durs. Le principal avantage de cette technique est le dépôt à température ambiante permettant ainsi le revêtement sur tout type de substrats allant des semi-conducteurs aux matériaux polymères.

Les propriétés structurales et électriques des films ZnO préparés par la technique ablation laser et traité à différents temps de recuits (0, 1, 2, 4h) ont été étudiées par Assiri [45]. Il a été constaté que les films obtenus sont poly-cristallins ayant une structure hexagonale, la taille

---

des cristallites est incluse dans la plage de 7,7-15,9 nm. Le film traité thermiquement à 400 ° C pendant 4 h présente une faible conductivité électrique tandis que le film traité à 400 ° C pendant 1 h présente une conductivité électrique accrue. Ceci a été peut être attribuée à la diminution de la dispersion des limites du grain due à la réduction de la taille des grains.

### **I.3.2. Les méthodes chimiques**

#### **I.3.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)**

La technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) implique comme son nom l'indique la formation d'un film sur un substrat à partir de réactions chimiques entre précurseurs mis sous leurs formes gazeuses au moyen d'une énergie d'activation. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte ou sont placés les substrats chauffés. Cette réaction chimique nécessite un apport de chaleur du substrat, réalisé soit par effet joule, induction, radiation thermique ou laser. Dans cette technique, plusieurs paramètres entrent en jeu, tel que la température, la pression, la présence d'un plasma, la nature des produits volatils...etc. Ceci a donné naissance à des variantes du CVD classique [46]. Par exemple ; l'influence de la pression a donné naissance aux processus : LPCVD qui permet des dépôts à basse pression, ces derniers sont uniformes sur des objets de formes diverses, HPCVD qui contrairement à LPCVD est réalisé à haute pression, APCVD réalisé à pression atmosphérique. A côté de cela la présence d'un plasma a introduit les procédés : PECVD par l'assistance d'un plasma pour obtenir des dépôts à des températures plus basses ce qui augmente la qualité et la vitesse de dépôt [46] et PJCVD correspondant à un jet de plasma. La technique CVD comprend donc une grande variété de procédé de dépôt, elle constitue un excellent moyen d'obtenir des films de bonne qualité en terme de morphologie et de propriétés électriques. Or elle présente beaucoup d'inconvénients, par exemple des difficultés matériels et des dispositifs expérimentaux assez complexes et coûteux.

En 2014, Kuprenaite et al. [47] ont déposé des films ZnO par la technique CVD. Ce travail est basé sur l'étude de l'influence du substrat, la température de dépôt, l'élément de dopage sur la structure ainsi que les propriétés électriques et optiques des films ZnO. Ils ont constaté que les films élaborés sur les substrats saphir présentaient les meilleures propriétés électriques. Les films dopés en Galium et en Aluminium présentent une résistivité plus faible par rapport aux films dopés en indium. Les films de ZnO dopés en Ga et Al à une température de 400 ° C

présentent une résistivité de  $(7-8) \times 10^{-4}$  cm et une mobilité relativement élevée de 50-60  $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . La transmittance optique est élevée dans la gamme spectrale visible (90%). Le recuit des films pendant 30 min à 400 ° C dans un mélange Ar + H<sub>2</sub> (10%) a nettement augmenté la concentration de charges, ce qui a entraîné l'augmentation de l'intervalle de bande optique (jusqu'à 3,5 eV).

### **I.3.2.2. dépôt électrolytique**

Les films doivent être développés sur une cathode en métal, et la grande variété de bains électrolytiques utilisés ont conduit à un dépôt avec une bonne adhérence, taille appropriée de cristallite pour le but envisagé, et uniformité. Un autre but du bain est pour empêcher les réactions secondaires, mais, néanmoins, cette dernière limite habituellement le taux de la croissance qui peut être obtenu. Le type de croissance peut changer du cristal simple ou des agrégats cristallins. Le dépôt est régi par la première et la deuxième loi d'électrolyses :

- A. Le poids de matériel déposé est proportionnel à la quantité de l'électricité passée.
- B. Le poids de matériel déposé par la même quantité de l'électricité est en rapport d'équivalent chimique.

### **I.3.2.3. Méthode spray pyrolyse (pulvérisation pyrolytique)**

Le dépôt par la technique spray pyrolyse est une technique simple, peu coûteuse, elle repose sur la pulvérisation d'une solution contenant les atomes à déposer, généralement des chlorures ou des nitrates qui sont facilement solubles dans l'eau ou l'alcool. La solution est pulvérisée sur une surface chaude où il se produit une réaction chimique qui permet d'obtenir un film mince après évaporation des produits volatils de la réaction. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique en surface. L'avantage de cette technique est sa simplicité, elle ne nécessite pas le groupement de pompage comme la quasi-totalité des méthodes des dépôts de couches minces.

En 2015 Aoun et al [28], ont élaboré des couches de ZnO par spray et avaient étudié l'influence de la température de recuit sur les propriétés structurales, optiques et électriques de ces couches. Ils ont obtenu, à la température 500°C, des couches polycristallines avec une structure wurtzite hexagonale et une orientation préférentielle correspondant au plan (0 0 2), la transmittance moyenne des films est supérieure à 95% et l'énergie de la bande interdite des films a augmenté après la température de recuit, la résistivité électrique est de l'ordre 0,4 (Cm).

Les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques à température ambiante des films minces ZnO dopés en Mg ont été étudiées par Jayalatha et al [48]. Le changement de l'orientation de la croissance et le déplacement du pic vers un angle plus élevé ont été observés pour des concentrations plus élevées du dopant Mg. La variation de la taille des grains a également été observée selon la variation de la concentration du dopant Mg. Tous les films ont été sélectifs vis-à-vis de l'ammoniac et le film ZnO dopé en Mg (0.002M) en particulier a montré une plus grande sélectivité à température ambiante. Ils ont déduit que les films minces de ZnO dopés en Mg peuvent être déployés pour détecter l'ammoniac à température ambiante.

#### I.3.2.4. Méthode sol gel

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

La technique du sol gel est la plus utilisée pour l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc. Le ZnO est d'ailleurs l'un des premiers matériaux déposés par cette technique. Le tableau I.5 est un récapitulatif des différents travaux réalisés sur le ZnO déposé par sol gel.

| Composition de solution  | Substrat utilisé | Température de recuit (°C) | Epaisseur (nm) | Remarques  | Ref. |
|--|------------------|----------------------------|----------------|--|------|
| 0.5 M<br>$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$<br>+<br>1-5 at%<br>$\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$<br>+<br>$(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2)$<br>+<br>$\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$ | Verre de quartz  | 600                        | –              | L'incorporation de Y en réseau ZnO avec une concentration de 2% améliore les propriétés structurales et électriques des films ZnO. | [49] |

|   |          |          |    |  |  |
|---|----------|----------|----|--|--|
| 1.64g   |          |          |    |  |  |
| Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O |          |          |    |  |  |
| +   |          |          |    |  |  |
| 10 ml   | Silicium | 500      | 80 |  | les films minces de ZnO ont été adoptés pour produire un capteur de gaz Pour NH <sub>3</sub> . [50]                                    |
| (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )         |          |          |    |  |  |
| +   |          |          |    |  |  |
| C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> NO                        |          |          |    |  |  |
| 0.5 M   |          |          |    |  |  |
| Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O  | Silicium |          |    |  |  |
| +   |          |          |    |  |  |
| (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )         | Type p   | 500- 900 | -  |  | La taille des cristallites et la résistivité électrique augmentent avec l'augmentation de la température de recuit. [51]               |
| +   |          |          |    |  |  |
| C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> NO                        |          |          |    |  |  |
| 0.2 M   |          |          |    |  |  |
| Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O  | Silicium |          |    |  |  |
| +   |          |          |    |  |  |
| CH <sub>3</sub> OH                                      | (100)    | 700      | -  |  | ZnO a une structure wurtzite hexagonale, La taille des cristallites et la rugosité de surface augmentent avec le temps de recuit. [52] |
| +   |          |          |    |  |  |
| C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> NO                        |          |          |    |  |  |

Tab.I.5 : Conditions de préparation des couches minces de ZnO par procédé de dépôt Sol gel.

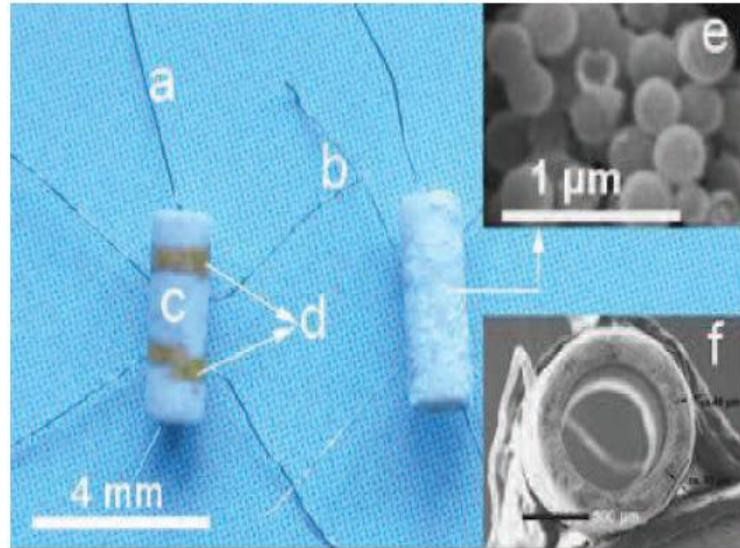
#### I.4. Les applications de ZnO en couches minces

De nos jours, l'utilisation de ZnO sous forme de couches minces est devenue fréquente dans plusieurs domaines technologiques : en électronique, en optique, en chimie, ou en mécanique. Le ZnO en couches minces occupe désormais une place de choix, dans ce qui suit nous citerons quelques-unes de ces principales applications :

##### I.4.1. Capteurs de gaz

Depuis quelques années les capteurs de gaz font l'objet de travaux de recherche suite au développement de l'industrie, et des nouvelles recommandations environnementales et de

sécurité. Les capteurs à semi-conducteur sont constitués d'une couche sensible au gaz à détecter. Le paramètre mesuré est généralement la résistance électrique du capteur, qui dépend de la composition de l'atmosphère qui l'entoure [53]. La figure I.10 représente un exemple d'un capteur de gaz constitué d'une couche de ZnO en surface d'un tube d'alumine.

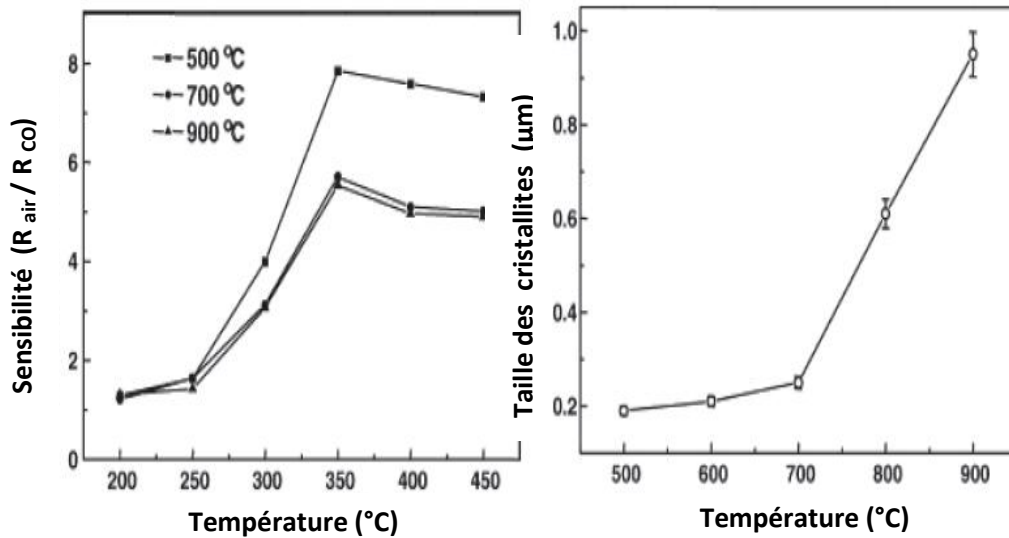


**Fig.I.10** : Photo d'un capteur de gaz : (a) alliage Ni-Cr pour le chauffage, (b) fil en Pt, (c) tube d'alumine, (d) électrodes en Au, (e) sphères creuses de ZnO recouvrant le tube et (f) image SEM du capteur vue en coupe [54].

Les fils en platine sont collés sur les électrodes en Au pour mesurer la variation de la tension du capteur. Les fils chauffants en alliage nickel-chrome permettent de changer la température de l'atmosphère du gaz afin d'améliorer la sensibilité du capteur.

Le principe de la détection de gaz sur un matériau semi-conducteur est basé sur des réactions d'oxydation et de réduction entre les molécules d'oxygène et de gaz conduisant à la variation de la résistance électrique du matériau. Les gaz à détecter peuvent être l'hydrogène ( $H_2$ ), l'oxyde de carbone (CO), l'ammoniac ( $NH_3$ ), l'éthanol ( $C_2H_5OH$ ), le gaz du pétrole liquéfié (GPL), le dichlore ( $Cl_2$ ), le dioxyde d'azote ( $NO_2$ ), le sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ), le monoxyde de carbone (CO), l'oxygène ( $O_2$ ), l'ozone ( $O_3$ ) [55-58].

Les performances du capteur de gaz sont caractérisées principalement par la sensibilité, la sélectivité et le temps de réponse. Ces performances dépendent des propriétés du matériau utilisé. A titre d'exemple, Ryu et al [59] ont montré que les propriétés structurales du ZnO et les conditions de mesure influencent la sensibilité au monoxyde de carbone (figure I.11).

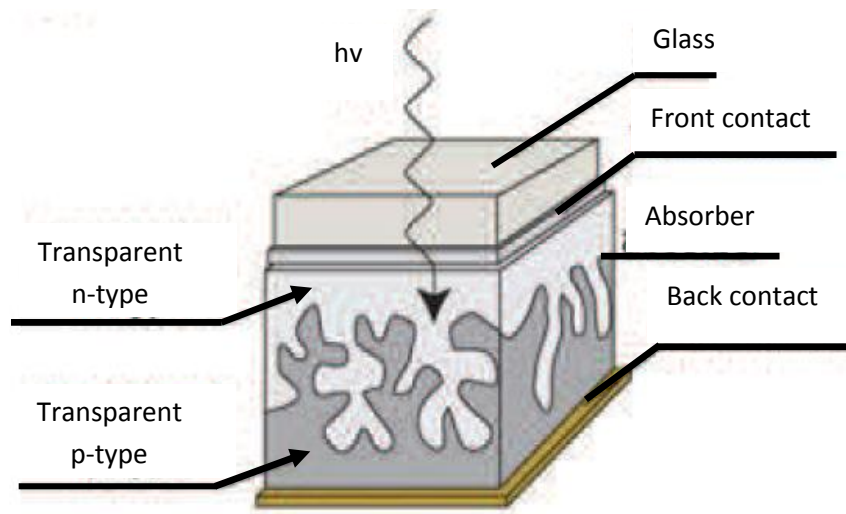


**Fig.I.11** : Influence de la taille des cristallites et de la température de mesure pour la sensibilité de détection de CO sur les couches de ZnO. La courbe à gauche présente la sensibilité de CO en fonction de la température de mesure pour les couches déposées à 500 °C, 700 °C et 900 °C respectivement. La courbe à droite présente l'évolution de la taille des cristallites en fonction de la température de dépôt [59].

Ils ont trouvé que les meilleures sensibilités au gaz sont obtenues à des températures de mesure supérieures à 350 °C. Ils ont également montré que les couches élaborées à 500 °C et qui présentent les plus petits grains (~ 0,2 µm) ont la sensibilité la plus élevée par rapport aux couches déposées à 700 °C (~ 0,25 µm) et 900 °C (~ 0,95 µm). Ceci met clairement en évidence l'importance des propriétés du matériau sur ses applications.

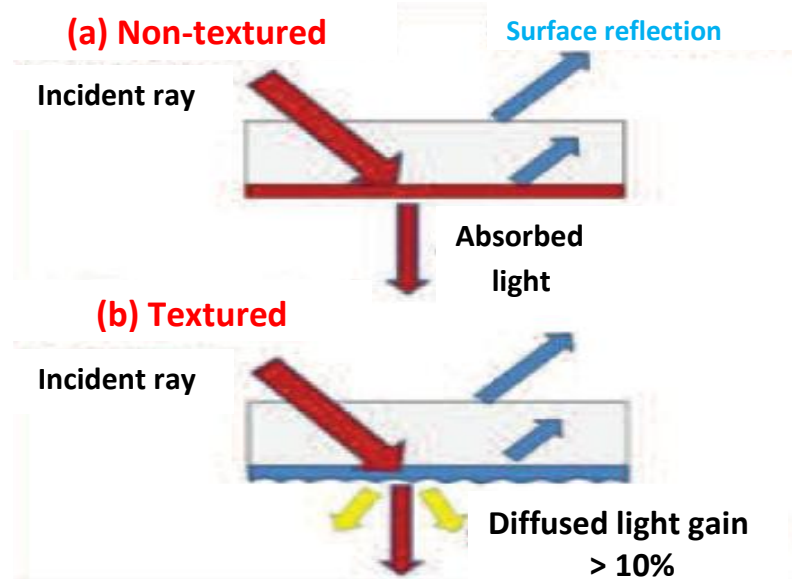
#### I.4.2. Cellules solaires

Les cellules solaires sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui possèdent la faculté de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est due à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé qui permet de capter l'énergie des photons reçus pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction. Actuellement, la plupart des cellules solaires sont réalisées à partir de silicium. Dans cette application, l'oxyde de zinc peut servir d'électrode transparente sur la couche supérieure "front contact" pour permettre le passage du courant électrique à travers le composant tout en laissant passer la lumière (figure I.12).



**Fig.I.12** : Schéma de la structure d'une cellule solaire [60].

H. Y. Hu [61] a montré que l'utilisation du ZnO en surface et sous certaines conditions peut également améliorer l'efficacité de la cellule solaire. L'auteur montre en effet que selon le mode d'élaboration, le ZnO peut faire apparaître une surface plus ou moins rugueuse. La rugosité est un élément important pour la réalisation des cellules solaires. En effet plus la surface de la cellule est rugueuse, plus la lumière peut se diffuser dans le matériau (figure I.13). Ceci a pour conséquence d'allonger le parcours des photons et d'augmenter les chances d'absorber la lumière pour libérer des porteurs de charge. La rugosité du ZnO dépend de ses paramètres technologiques de dépôt et il est dans ce cas important de les contrôler.



**Fig.I.13** : Influence de la rugosité de la surface de couche sur l'absorption de la lumière [61].

### I.4.3. Diodes électroluminescentes

Le principe de la diode électroluminescente (LED) consiste à convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse. Comme le nitrure de gallium et grâce à sa large bande interdite (3,37 eV), l'oxyde de zinc trouve également sa place dans la réalisation de diodes électroluminescentes émettant en particulier dans le bleu. Ces deux matériaux ont des propriétés similaires, mais le ZnO a quelques avantages par rapport au GaN. On peut citer par exemple sa grande énergie de liaison d'exciton (60 meV contre 21 meV pour le GaN), lui conférant potentiellement de bonnes capacités d'émission lumineuse à température ambiante. Cependant, contrairement au GaN, le ZnO présente des difficultés pour la réalisation de couches stables de type *p*, qui sont nécessaires à la réalisation des LED. Ainsi les études se basent actuellement sur des hétérostructures ZnO/GaN pour profiter des avantages du ZnO et du GaN. La figure I.14 représente une telle hétérostructure élaborée par Lee et al [62]. Les auteurs ont étudié l'impact du recuit sur les performances électroluminescentes de cette diode. Lorsque la structure est recuite sous azote, des émissions de lumière bleue et violette apparaissent. A l'opposé lorsque la structure est recuite à l'air, on observe une émission de lumière jaune.

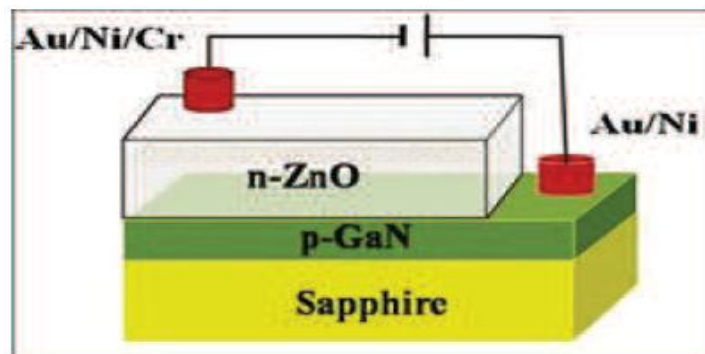
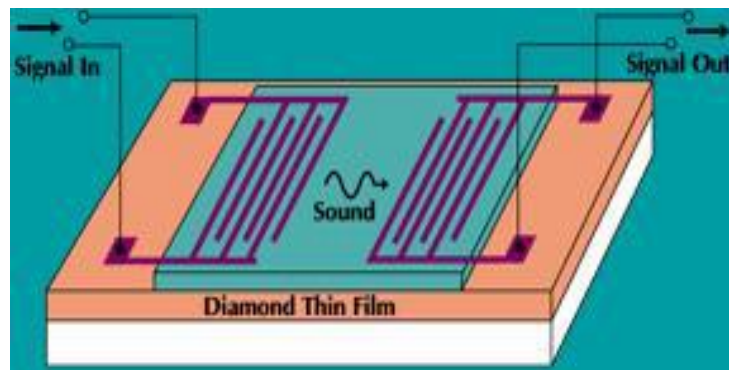


Fig.I.14 : Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO [62].

### I.4.4. Piézoélectriques

Les matériaux piézoélectriques sont des composants particulièrement intéressants en électronique, notamment dans les filtres à ondes acoustiques de surface SAW (Surface Acoustic Wave). Des filtres ont été développés avec des matériaux conventionnels. Le schéma de principe d'un tel filtre est présenté sur la figure I.15. Le signal électrique d'entrée génère une déformation qui devient une onde progressive dans un matériau piézoélectrique recouvert avec des électrodes inter digitées et lithographiées en surface. Cette onde de déformation se propage à la vitesse du son vers l'extrémité opposée et engendre, par effet

piézoélectrique inverse, une tension qui est la réplique de la tension d'entrée. L'effet filtre apparaît dans le fait que seuls sont propagés les signaux ayant une fréquence dans une bande de fréquence. Elle est centrée sur une fréquence moyenne  $F = V / \lambda$  où  $V$  représente la vitesse du son dans le matériau piézoélectrique et  $\lambda$  la distance inter digit de l'entrée. Avec les matériaux conventionnels tels que le quartz, le niobate de lithium (LiNbO<sub>3</sub>) ou l'oxyde de zinc, la vitesse du son varie de 2500 à 4500 m/s. La fréquence centrale  $F$  du filtre est de l'ordre de 2,5 GHz. Pour aller au-delà, les chercheurs ont imaginé de générer l'onde acoustique de déformation dans un matériau piézoélectrique et la faire propager dans le diamant qui présente une vitesse de propagation du son deux à trois fois plus élevée que dans les matériaux piézoélectriques conventionnels. En utilisant le ZnO ou le LiNbO<sub>3</sub> sur le diamant CVD, la vitesse du son équivalente est de l'ordre de 10000 m/s. L'énergie transmise dépend fortement du couplage à l'interface entre les deux couches actives. La dimension d'un tel filtre est de l'ordre de quelques centaines de microns [63, 64].



**Fig.I.15 :** Filtre à ondes acoustiques de surface utilisant un film piézoélectrique (ZnO, LiNbO<sub>3</sub>) sur un film de diamant CVD polycristallin déposé sur un substrat de silicium [65].

## I.5. Généralités sur la photocatalyse

### I.5.1. Aperçu historique

La photocatalyse est un procédé d'oxydation ou de réduction avancé qui permet de catalyser une réaction chimique grâce à des espèces électroniquement excitées produites par l'absorption de photons. En 1839 Becquerel a initié la photochimie des semi-conducteurs. Il avait mis en évidence la formation d'un courant électrique lors de l'irradiation solaire d'une électrode de chlorure immergée dans une solution d'électrolytes [66]. La décomposition de l'eau en O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> sur des électrodes de TiO<sub>2</sub> en subissant simultanément une oxydation et une réduction a été démontrée en 1972 par Fujishima et Honda [67]. Cette découverte a marqué le

début des réactions redox photo-induites sur des surfaces semi-conductrices. Il a été rapidement admis que tels processus redox pouvaient être utilisés pour des dépollutions environnementales ceci a permis à Franck et Bard, en 1977 [68] d'étudier l'oxydation photocatalytique de  $\text{SO}_3^-$  à l'aide de différents matériaux semi-conducteurs comme  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

### I.5.2. Les semi-conducteurs actifs en photocatalyse

Tous les procédés d'oxydation ont une caractéristique commune avancée c'est la production de radicaux hydroxyles très réactifs ( $\text{OH}^\cdot$ ) qui représentent les précurseurs de la dégradation de tout composé chimique. Ces radicaux possèdent un fort potentiel d'oxydation (2,80 V) comparé aux autres oxydants comme  $\text{O}_2$  (2,42 V),  $\text{O}_3$  (2,07 V) et  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1,78 V) [69]. Les matériaux catalyseurs employés sont des semi-conducteurs à large bande interdite, bien souvent sous forme des oxydes ou des sulfures ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ , etc ...). De ce fait, l'énergie potentielle des porteurs de charges photo-générées dans la bande de conduction et de valence est en accord avec les potentiels électrochimiques de couples redox ( $\text{O}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^\cdot$  et composés organiques) comme indiqué dans la figure I.16 et peuvent réagir thermodynamiquement via des réactions d'oxydo-réduction pour aboutir à leur totale dégradation. En d'autres termes, le potentiel redox des trous dans la bande de valence doit être suffisamment positif pour générer des radicaux hydroxyles et celui des électrons dans la bande de conduction doit être suffisamment négatif pour générer des radicaux superoxydes.

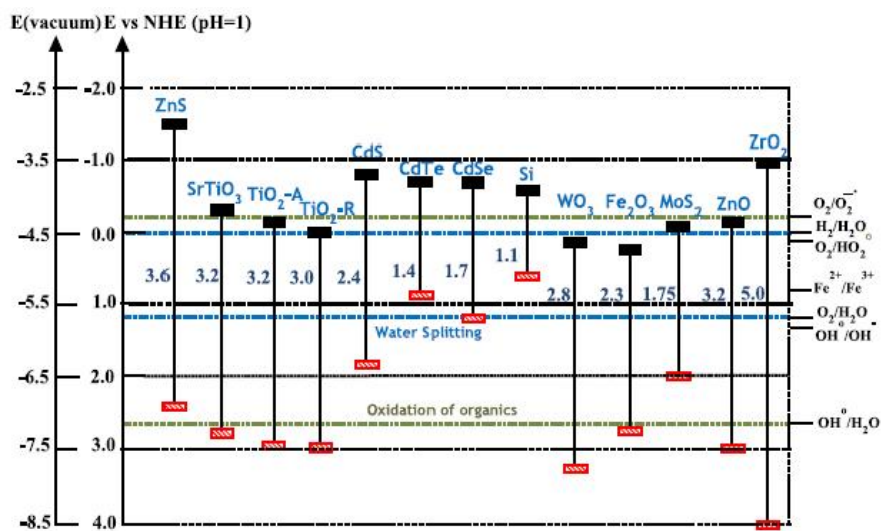
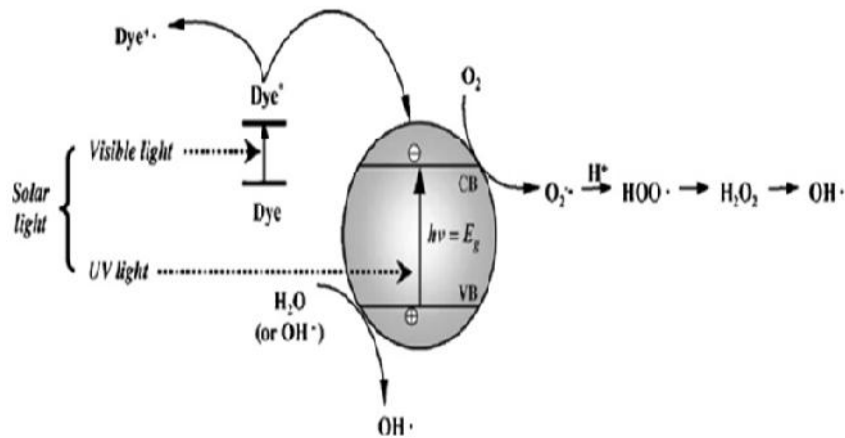


Fig.I.16: Energie des bandes interdites de quelques semi- conducteurs et leurs positions par rapport aux potentiels redox d'espèces oxydants [70].

La figure I.16, donnée ci-dessus, illustre que  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SrTiO}_3$  et  $\text{ZrO}_2$  ont des positions des bandes de valence et de conduction les plus favorables comparés à d'autres matériaux pour la minéralisation de polluants organiques.

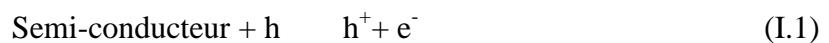
### I.5.3. Principe et mécanisme de la photocatalyse

La caractéristique essentielle d'un semi-conducteur par rapport à un conducteur métallique est la série de niveaux énergétiques clos, en particulier une bande interdite. Cette dernière est de quelques eV et sépare la bande occupée de plus haute énergie dite bande de valence (BV) de la bande de conduction (BC) vide à l'état fondamental. Le principe de la photocatalyse est basé sur la génération de photoélectrons ( $e^-$ ) dans la bande de conduction et de trous ( $h^+$ ) dans la bande de valence du semi-conducteur (SC) après exposition à la lumière de longueur d'onde supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite. Les charges  $e^-/h^+$  migrent à la surface du semi-conducteur où elles servent de sites redox pour la destruction de polluants adsorbés [71,72]. La figure I.17 montre comment des espèces oxydantes sont générées quand un photocatalyseur est irradié par une lumière d'énergie  $h > E_g$  et leur mode d'action sur l'eau et les polluants.



**Fig.I.17:** Schéma montrant la génération d'espèces oxydantes en photocatalyse [73].

Nous donnons ici les principales réactions qui ont lieu:

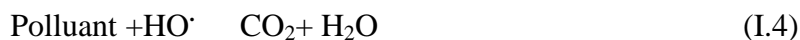


Les trous réagissent avec l'eau et les polluants organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur, suivant les réactions:





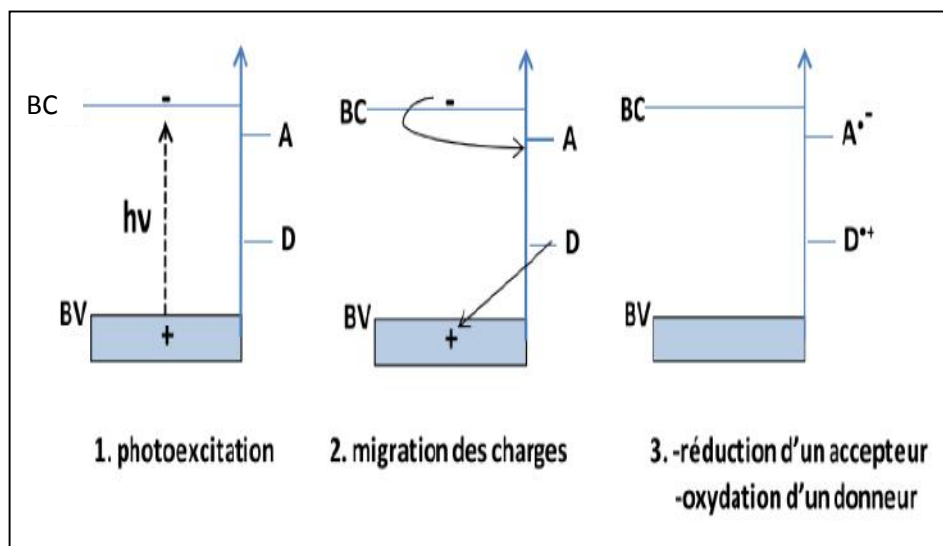
Les radicaux hydroxyles formés participent également à la dégradation des polluants:



L'excitation du semi-conducteur peut être de nature électrique ou photochimique. Dans ce dernier cas, la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction détermine la longueur d'onde d'irradiation.

#### I.5.4. Réactions avec les substances adsorbées

Les trous et les électrons photo-induits peuvent respectivement oxyder et réduire les espèces chimiques à la surface du photo-catalyseur à condition que ces composés possèdent un potentiel redox thermodynamiquement compatible avec les niveaux d'énergie des bandes de valence et de conduction. Le transfert de charges est plus efficace si les espèces sont déjà adsorbées à la surface du catalyseur. La figure I.18 donne les différentes étapes pour l'oxydation d'un donneur et la réduction d'un accepteur d'électrons :



**Fig.I.18** : Oxydation et réduction de substrats adsorbés à la surface d'un photo-catalyseur après excitation photochimique [66].

Les ions radicaux formés peuvent réagir chimiquement de différentes façons :

1- réagir entre eux

2- réagir avec d'autres substances adsorbées

3- transférer leurs charges au semi-conducteur

4- diffuser et réagir dans le milieu réactionnel

L'exciton est en mesure de se déplacer dans le volume et peut arriver en surface où il entre en interaction avec les espèces adsorbées. Ainsi, l'eau peut réagir avec cet exciton de différentes manières, comme par exemple :



La création d'un radical libre en surface est la première étape d'une série de réactions de dégradation des autres espèces adsorbées. L'électron produit permettra de réduire un composé puisque les substances organiques sont des composés qui possèdent des liaisons covalentes sensibles à la présence d'un radical ou d'un proton.

## Chapitre II

---

### *Techniques d'élaborations et de caractérisations des films ZnO*

---

## **II.1. Introduction**

Ce second chapitre est consacré à la description des différentes techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail. En premier lieu, nous décrirons la technique chimique de dépôt sol gel que nous avons adopté pour la préparation des films de ZnO. Aussi, nous définirons les différents paramètres opératoires explorés tout au long de cette étude. Enfin, nous décrirons les diverses techniques expérimentales de caractérisations de nos échantillons.

## **II.2. Technique expérimentale d'élaboration des films de ZnO**

### **II.2.2. Historique sur la méthode sol gel**

En 1939, un premier brevet est déposé par la société Schott Glaswerke sur le dépôt de films minces sur verre par trempage. L'industrie commence alors à développer ce type de matériau sous forme de couches minces, plus facile à mettre en forme et présentant un temps de séchage rapide contrairement aux gels massifs, appelés xérogels. En effet, cette mise en forme permet d'éviter les problèmes classiques de fissuration du gel lors du séchage. Ainsi, des revêtements de silice par étalement de solutions colloïdales d'acide silicique sur une plaque de verre ont été élaborés par la compagnie allemande Scott & Genossen. Dans les années 1950-1960, le procédé sol-gel permet de synthétiser de nombreux matériaux céramiques à base d'oxydes d'aluminium, de silice, de titane ou de zirconium dont la fabrication était impossible avec les méthodes traditionnelles d'élaboration de céramiques. Depuis une vingtaine d'années, il suscite un intérêt croissant car le contrôle des différentes étapes allant du précurseur au matériau permet d'élaborer des matériaux sur mesure, avec une grande variété de mise en forme. Ainsi, par le procédé sol-gel, il est possible d'obtenir aussi bien des couches minces denses, des fibres ou des monolithes [1].

### **II.2.3. Description**

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Ce procédé s'effectue à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tel que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve ses principales applications. Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à

température proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être 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 [2]. Le temps nécessaire au "sol" pour se transformer en "gel" est appelé temps de gel (ou point de gel). Il existe deux voies de synthèse sol-gel, qui sont [2] :

- Voie inorganique ou colloïdale : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère, mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- Voie métalo-organique ou polymérique : obtenue à partir des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement couteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie. Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M. les deux voies de synthèse sont représentées sur la figure II.1.

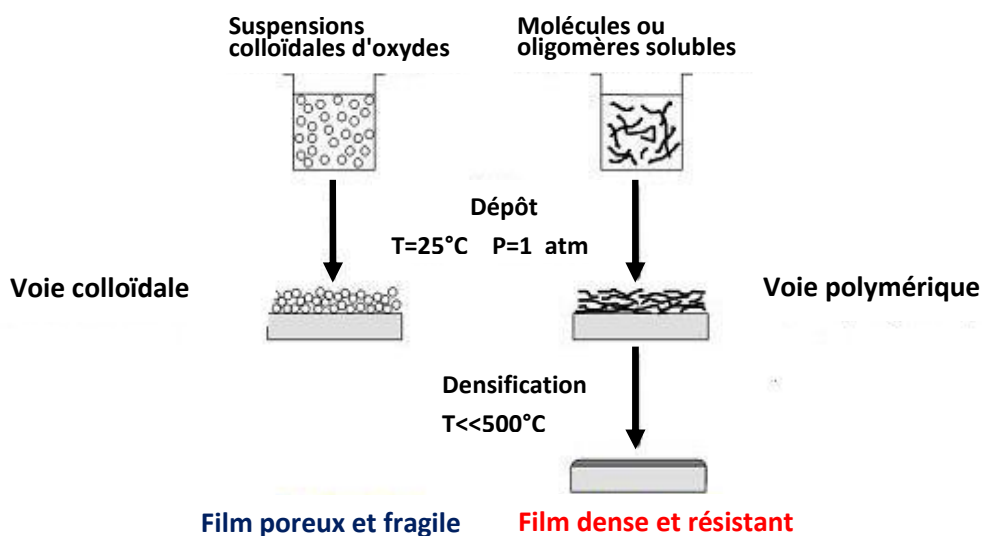


Fig.II.1 : Procédé sol-gel [3].

### II.2.4. Réactions chimiques dans le procédé sol-gel

L'élaboration d'oxydes par procédé sol-gel se déroule via des réactions de polymérisations inorganiques en solution à partir de précurseurs moléculaires, généralement des alcoxydes métalliques :  $M(OR)_n$  où M est un métal de degré d'oxydation n et OR est un groupement correspondant à un alcool [2]. Les alcoxydes métalliques doivent être d'une grande pureté et présentent une solubilité élevée dans une grande variété de solvants. La polymérisation se déroule en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation. L'hydrolyse et la condensation d'alcoxydes métalliques sont équivalentes à une substitution nucléophile des ligands alcoxy par des espèces hydrolysées XOH [4].



➤ L'hydrolyse: cas où  $X=H$



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

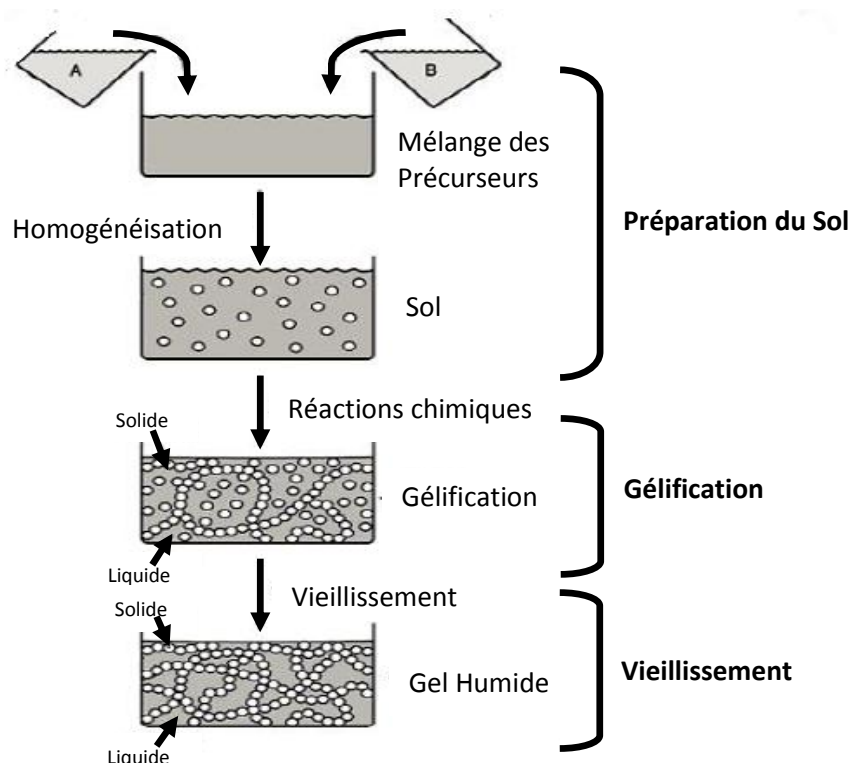
➤ La condensation : (cas où  $X=M$ )

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



### II.2.5. Gélification et structure du gel

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



**Fig.II.2** : Les différentes étapes de formation des gels [5].

### II.2.6. 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 [4]:

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

Lorsque le gel vieillit, le phénomène de réticulation conduit au rétrécissement du matériau avec expulsion du solvant : on parle alors de « synérèse ». Indépendamment de la synérèse, il est possible de sécher le gel, soit en conditions atmosphériques, soit en conditions supercritiques. Dans les deux cas, on obtient un réseau plus moins dense sans solvant [2].

### II.2.7. Séchage du gel

Une fois gélifié, le matériau subit le séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage entraîne un rétrécissement du volume. Le procédé de séchage permettant l'obtention

du matériau sol-gel nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux. Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

- **Xérogel** : séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%. L'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau. Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. Le séchage du gel constitue une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel. La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau [4].
- **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 [4].

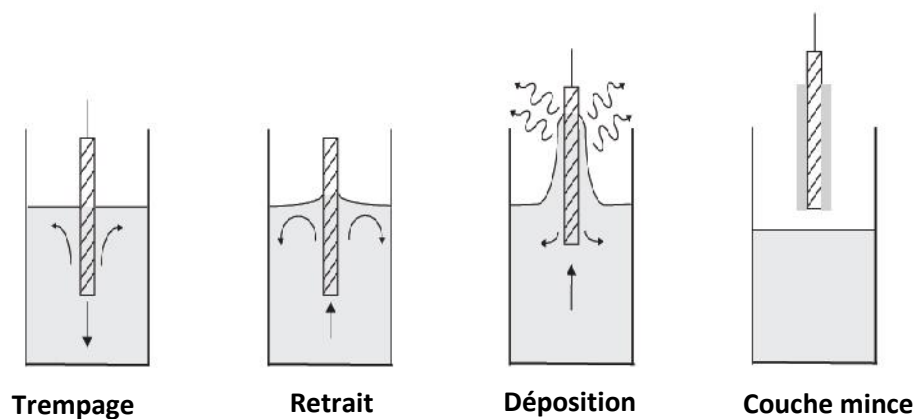
A partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux dense ou massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films ou couches minces [2].

### **II.2.8. Les différentes techniques de dépôt de couches minces par sol-gel**

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

- **trempe-tirage ou dip-coating**

La technique de trempage ou "dip-coating" est particulièrement bien adaptée à la réalisation de couches minces car elle permet le dépôt des films très homogènes sur des substrats de grande taille. Elle permet de plus d'ajuster la microstructure (porosité, cristallinité) des dépôts et d'en contrôler l'épaisseur. Son principe est illustré sur la figure II.3 consiste à immerger le substrat dans le sol et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables, pour obtenir une couche d'épaisseur régulière. En effet, lors du retrait le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat sera recouvert d'une couche uniforme [6].



**Fig.II.3** : Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait) [6].

- **Centrifugation ou spin-coating**

La technique « spin-coating » [7] consiste à réaliser, par centrifugation, une couche mince à partir d'une solution déposée en excès sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du  $\text{cm}^2$ . Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, schématisées sur la figure II.4.

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.

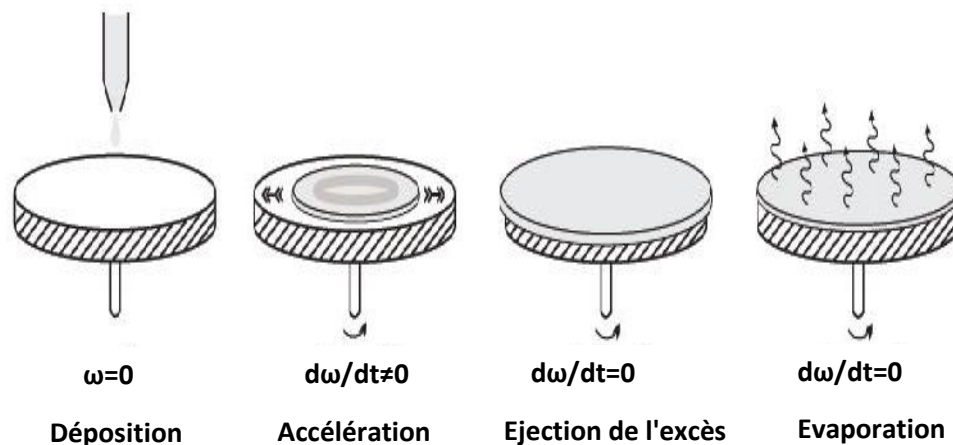


Fig.II.4 : Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating.  $\omega$  est la vitesse de la rotation du substrat [7].

### II.2.9. Avantages et inconvénients du sol-gel

- ❖ Les principaux avantages de la méthode sol-gel sont :
  - Une meilleure pureté.
  - Une meilleure homogénéité.
  - Une distribution de taille des particules pouvant être très étroites (échelle nanométrique).
  - Des températures de préparation plus basses, au lieu de passer par la fusion, avec les autres méthodes.
  - La possibilité de déposer sur des substrats de grande taille et de forme complexe.
  - L'adaptation de plusieurs mise en forme tels que : les couches minces, les poudres monolithes et les fibres.
- ❖ Les limites de la méthode sol-gel sont :
  - Le prix élevé des alkoxydes.
  - Le problème de manipulation de grandes quantités de solvants.
  - Certains composés chimiques sont dangereux pour la santé humaine.

### II.3. La déposition par sol gel

La figure II.5 illustre de façon schématique les différentes étapes de la formation d'une couche mince de ZnO par la technique sol gel utilisé dans ce travail. Cette technique comprend plusieurs étapes:

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

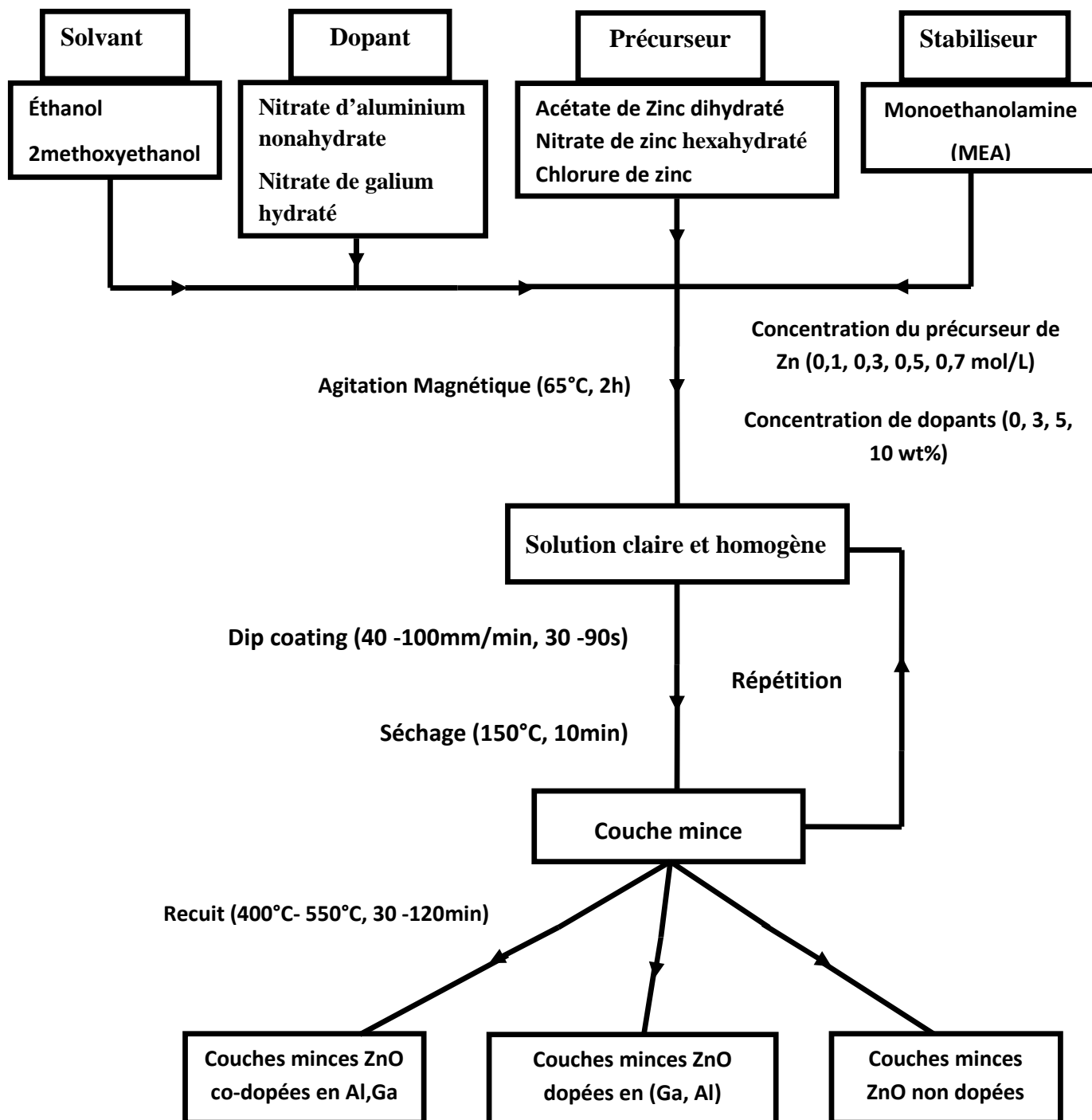


Fig.II.5 : Procédure de préparation des couches minces d'Oxyde de Zinc non dopées, dopées Ga/Al et co-dopées Ga-Al par Sol Gel Dip Coating.

### II.3.1. Préparation chimique des solutions

#### II.3.1.1. Eléments chimiques intervenant dans la préparation des solutions

Le choix des précurseurs chimiques et leurs concentrations dans le solvant ont une forte influence sur la qualité des films. Dans ce travail, nous avons utilisé trois précurseurs, Pour plus de détails, nous présentons sur le tableau suivant les différentes propriétés physico-chimiques des éléments chimiques utilisés dans la préparation des solutions.

| propriétés physicochimiques     | La formule moléculaire  | Etat physique | Point de fusion (°C) | Masse moléculaire (mole/L) |
|---------------------------------|---|---------------|----------------------|----------------------------|
| Acétate de zinc dihydraté       | $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ | Solide        | 237                  | 219.49                     |
| Nitrate de zinc hexahydraté     | $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$           | Solide        | 36.4                 | 297.46                     |
| Chlorure de Zinc                | $[\text{ZnCl}_2]$   | Solide        | 290                  | 136.29                     |
| Ethanol absolu                  | $[\text{C}_2\text{H}_6\text{O}]$                                  | Liquide       | -114                 | 46.06                      |
| 2methoxyethanol                 | $[\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2]$                                | Liquide       | -85                  | 76.09                      |
| Monoéthanolamine                | $[\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}]$                                 | Liquide       | 10                   | 61.08                      |
| Nitrate d'aluminium nonahydrate | $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$            | Solide        | 73                   | 375.13                     |
| Nitrate de galium hydraté       | $[\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$             | Solide        |                      | 273.75                     |

Tab.II.1 : Quelques propriétés physico-chimiques des éléments chimiques utilisés dans la préparation des solutions.

#### II.3.1.2. Préparation des solutions

##### II.3.1.2.1. Préparation de la solution pure

Pour élaborer les couches minces de ZnO pures, une solution a été préparée par la dissolution du précurseur de zinc (on a testé trois précurseurs comme source de zinc : l'acétate de zinc dihydraté, chlorure de zinc et nitrate de zinc hexahydraté) dans un solvant (on a testé deux alcools comme solvants : éthanol et 2methoxyethanol). Le mélange a été agité à l'aide d'agitateur magnétique pendant quelques minutes à température ambiante. L'ajout goutte à

goutte du monoethanolamine (MEA), avec une proportion molaire  $n_{\text{MEA}} / n_{\text{acétate}}=1$ , permet d'augmenter la solubilité du précurseur de zinc dans le solvant et conduit à une solution transparente. La solution est ensuite portée sous agitation magnétique (figure II.6) à 60°C pendant 2h. Pendant l'agitation, le bécher est couvert pour éviter toute sorte de contamination et d'évaporation du solvant. La solution finale est transparente et homogène. Elle est laissée au repos à l'air libre pendant 24h.

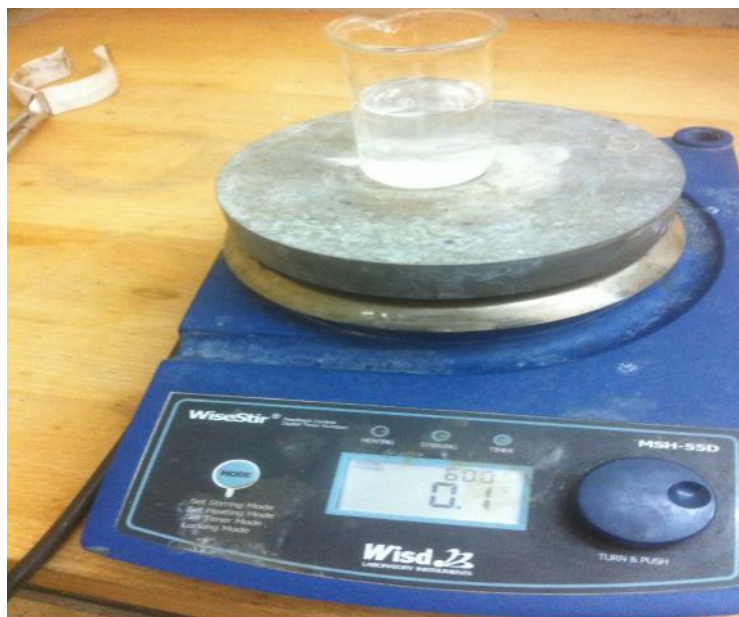


Fig.II.6 : Agitateur magnétique.

#### II.3.1.2.2. Préparation des solutions dopées en galium ; aluminium

Pour la préparation des solutions dopées, nous avons suivi le même procédé pour la préparation de la solution pure en ajoutant dans la solution la source des éléments de dopage qui sont le nitrate d'Aluminium nonahydraté et le nitrate de galium hydraté au mélange précédent. Le nouveau mélange est alors laissé sous agitation magnétique à une température de 60°C pendant 2h ou jusqu'à l'obtention d'une solution stable et homogène. Ces dopants sont destinés à améliorer les propriétés électriques et optiques des films ZnO. Dans notre travail nous avons utilisé les deux dopants (Al, Ga) avec des concentrations variant entre 0 et 10% Wt. Pour le co-dopage ; nous avons utilisé les deux dopants (Al et Ga), l'aluminium avec une concentration fixe de 3%Wt et le galium avec des concentrations variant entre 3 et 10% Wt. La solution a été vieillie pendant 24 h pour une utilisation ultérieure.

### II.3.2. Préparation des substrats

#### a. Choix du substrat de dépôt

Les diverses couches minces de ZnO étudiées sont déposées sur des substrats de verre ordinaire d'épaisseur d'environ 2 mm découpées en carré de dimensions (2.5×2.5 cm<sup>2</sup>). Ce verre est, non seulement, intéressant du point de vue économique mais il permet aussi de réaliser une bonne caractérisation optique des couches minces en raison de leur transparence dans la région UV-visible.

#### b. Nettoyage des substrats

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

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

- Rinçage pendant 20 min dans un bain de méthanol activé aux ultrasons.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 20 min dans le bain à ultrasons.
- Immersion dans un bain d'acétone activé aux ultrasons pendant 20 minutes.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 20 min dans le bain à ultrasons.
- Séchage des substrats à 100° C pendant 30 minutes.

### II.3.3. Dépôt des couches minces par Dip-coating

Pour une meilleure organisation, nous avons scindé, en deux parties distinctes, nos séries de dépôts de couches minces de ZnO:

#### Première partie (ZnO pur):

Dans cette première partie nous avons varié les conditions de dépôt, dans le but d'étudier leurs influences sur la qualité des couches minces de ZnO déposés. Les paramètres variés sont :

- a) La nature du précurseur de Zn.
- b) Le type de solvant.
- c) la concentration du précurseur de Zn.
- d) La vitesse de tirage.
- e) Le temps de trempage.
- f) la température et le temps de recuit.

Dans le tableau II.2 ci dessous nous avons regroupé les différentes conditions d'expérimentations utilisées pour préparer les échantillons de cette partie.

| paramètres     | précurseur de Zn | Solvant                | concentration du précurseur de Zn (mol/l) | vitesse de tirage (mm/min) | temps de trempage (s) | température de recuit (°C) | temps de recuit (min) |
|----------------|------------------|------------------------|---|----------------------------|-----------------------|----------------------------|-----------------------|
| <b>Série 1</b> | Acétate de zinc  | Ethanol                | 0,3                                       | 100                        | 60                    | 500                        | 120                   |
|                | Nitrate de zinc  |                        |   |                            |                       |                            |                       |
|                | Chlorure de zinc |                        |   |                            |                       |                            |                       |
| <b>Série 2</b> | Acétate de zinc  | <b>Ethanol</b>         | 0,3                                       | 100                        | 60                    | 500                        | 120                   |
|                |                  | <b>2methoxyethanol</b> |   |                            |                       |                            |                       |
| <b>Série 3</b> | Acétate de zinc  | 2methoxyethanol        | <b>0,1</b>                                | 100                        | 60                    | 500                        | 120                   |
|                |                  |                        | <b>0,3</b>                                |                            |                       |                            |                       |
|                |                  |                        | <b>0,5</b>                                |                            |                       |                            |                       |
|                |                  |                        | <b>0,7</b>                                |                            |                       |                            |                       |
| <b>Série 4</b> | Acétate de zinc  | 2methoxyethanol        | 0,5                                       | <b>40</b>                  | 60                    | 500                        | 120                   |
|                |                  |                        |   | <b>70</b>                  |                       |                            |                       |
|                |                  |                        |   | <b>100</b>                 |                       |                            |                       |
| <b>Série 5</b> | Acétate de zinc  | 2methoxyethanol        | 0,5                                       | 100                        | <b>30</b>             | 500                        | 120                   |
|                |                  |                        |   |                            | <b>60</b>             |                            |                       |
|                |                  |                        |   |                            | <b>90</b>             |                            |                       |
| <b>Série 6</b> | Acétate de zinc  | 2methoxyethanol        | 0,5                                       | 100                        | 30                    | <b>400</b>                 | 120                   |
|                |                  |                        |   |                            |                       | <b>450</b>                 |                       |
|                |                  |                        |   |                            |                       | <b>500</b>                 |                       |
|                |                  |                        |   |                            |                       | <b>550</b>                 |                       |
| <b>Série 7</b> | Acétate de zinc  | 2methoxyethanol        | 0,5                                       | 100                        | 30                    | 550                        | <b>30</b>             |
|                |                  |                        |   |                            |                       |                            | <b>60</b>             |
|                |                  |                        |   |                            |                       |                            | <b>90</b>             |
|                |                  |                        |   |                            |                       |                            | <b>120</b>            |

**Tab.II.2 :** Paramètres expérimentaux étudiés au cours des dépôts des films ZnO non dopés.

**Deuxième partie (ZnO dopé):**

Cette partie comprend les couches minces ZnO dopées avec les éléments Ga et Al à différentes concentrations de dopage. Le tableau II.3 résume les paramètres expérimentaux variés dans la réalisation des échantillons de cette partie.

| paramètres      | précurseur de Zn (mol/l) | Solvant (ml)    | vitesse de tirage (mm/min) | temps de trempage (S) | température de recuit (°C) | temps de recuit (min) | Dopant (%) |
|-----------------|--------------------------|-----------------|----------------------------|-----------------------|----------------------------|-----------------------|------------|
| <b>Série 8</b>  | Acétate de zinc (0,5)    | 2methoxyethanol | 100                        | 30                    | 550                        | 120                   | 3 Ga       |
|                 |                          |                 |                            |                       |                            |                       | 5 Ga       |
|                 |                          |                 |                            |                       |                            |                       | 10 Ga      |
| <b>Série 9</b>  | Acétate de zinc (0,5)    | 2methoxyethanol | 100                        | 30                    | 550                        | 120                   | 3 Al       |
|                 |                          |                 |                            |                       |                            |                       | 5 Al       |
|                 |                          |                 |                            |                       |                            |                       | 10 Al      |
| <b>Série 10</b> | Acétate de zinc (0,5)    | 2methoxyethanol | 100                        | 30                    | 550                        | 120                   | 3Al+3Ga    |
|                 |                          |                 |                            |                       |                            |                       | 3Al+5Ga    |
|                 |                          |                 |                            |                       |                            |                       | 3Al+10Ga   |

**Tab.II.3 :** Paramètres expérimentaux étudiés au cours des dépôts des films ZnO dopés avec différents métaux.

**II.3.3.1. Montage expérimental utilisé**

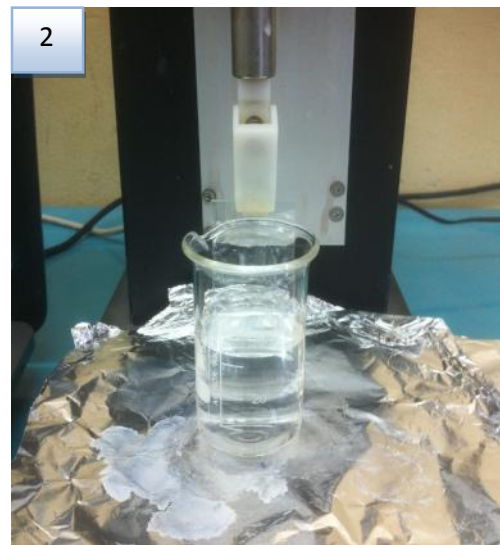
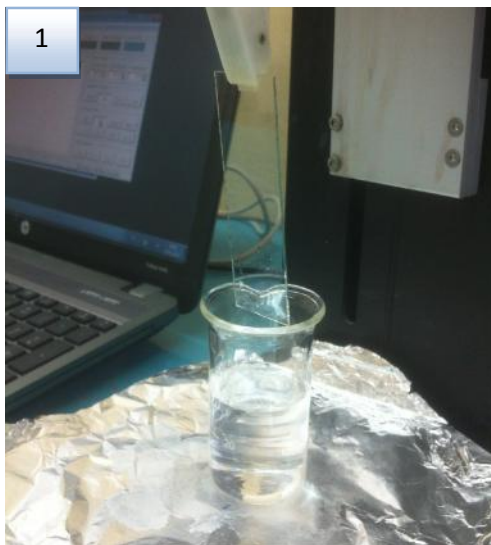
La technique de dépôt chimique par sol gel est caractérisée par un dispositif expérimental simple, il est présenté par la figure II.7. Le dépôt des couches minces de ZnO par la voie sol-gel est réalisé grâce à un dispositif de trempage (Dip coating model DC SINGLE SMALL (figure II.7)). L'échantillon est soigneusement disposé au-dessus de la solution et descend à une vitesse constante contrôlée grâce à un programme de contrôle par micro-ordinateur. Une fois immergé dans la solution, on laisse le substrat quelques secondes pour stabiliser et homogénéiser la solution, et puis nous le remontons à une vitesse constante. La stabilité de la solution est primordiale pour éviter la formation de traces sur l'échantillon. Nous laissons

notre échantillon immobile hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils.



**Fig. II.7 :** Dispositif de dépôt des couches minces par dip-coating.

La figure II.8 illustre les différentes étapes de la formation d'une couche mince par trempage-retrait.





**Fig.II.8 :** Les différentes étapes de la formation d'une couche mince par la méthode de trempage- tirage : le substrat est situé au dessus du récipient contenant la solution (1), puis il est immergé dans le liquide (2). Après avoir attendu quelques secondes la stabilisation de la surface de la solution, il est procédé à la remontée du substrat (3). Le liquide s'écoule alors uniformément (4). Ce film est formé après l'évaporation des solvants les plus volatils (5).

### II.3.3.2. Séchage des couches minces

L'opération de séchage des couches minces est une étape très importante et très délicate, elle est l'une des causes qui rend la réalisation d'un matériau solide difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau. Elle consiste à extraire le solvant contenu dans les pores du gel afin de le remplacer par de l'air, en tentant de conserver au mieux la structure et l'intégrité du réseau solide formé. L'extraction totale du solvant est envisageable. Dans notre travail, le séchage s'effectue juste après le tirage, dans une étuve de marque BINDER (figure II.9) à une température de 150°C pendant

10 minutes. Après le séchage, vient le refroidissement des couches minces dans des conditions conventionnelles (à l'air libre).



**Fig.II.9 :** Etuve de marque BINDER utilisé pour le séchage de nos couches.

### II.3.3.3. Recuit des couches minces

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



**Fig.II.10:** Four de marque Nabertherm utilisé pour le recuit de nos couches.

Dans notre travail le recuit des couches a été réalisé dans un four (figure II.10) à différentes températures (400, 450, 500 et 550°C) pendant plusieurs temps (30, 60,90 et 120 minute).

## **II.4. Caractérisations expérimentales des couches**

Afin d'évaluer l'influence des paramètres de croissance sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des matériaux élaborés, plusieurs méthodes de caractérisations à différentes échelles ont été adoptées. Sur le plan structural, la méthode de diffraction des rayons X a été utilisée pour déterminer la structure cristalline, La microscopie électronique à balayage MEB pour l'étude de la morphologie de surface. Un spectrophotomètre (Shimatsu) a été utilisé pour la mesure de la transmittance des films dans le domaine du visible. L'exploitation de cette dernière permet d'en déduire la valeur du gap optique. Les mesures par effet Hall ont été les moyens des mesures électriques.

### **II.4.1. Mesure de l'épaisseur**

#### **II.4.1.1. Mesure de l'épaisseur par profilométrie**

La faible épaisseur d'une couche mince est une caractéristique essentielle. Elle est impliquée dans le calcul de ses diverses propriétés physiques, il importe donc fort de connaître celle-ci en premier lieu et avec une précision maximale. Les mesures d'épaisseurs ont été réalisées à la plateforme de Technologie, université frères mentouri de Constantine. Le profilomètre utilisé est de type: Altisurf 500, présenté sur la photo (figure II.11), a une erreur systématique de 1-2nm, ce qui donne une précision de 1% sur des films de 200 nm.



**Fig.II.11** : Profilomètre Altisurf 500 utilisé pour la mesure des épaisseurs de nos couches.

### II.4.1.2. Calcul de l'épaisseur par fittage de la transmittance

L'épaisseur et les indices optiques des couches minces de ZnO ont été déterminés par le fittage de la courbe de transmittance expérimentale en code de calcul basé sur l'utilisation d'un modèle mathématique simple, de la transmission d'une onde électromagnétique dans un système optique multicouche. Cette procédure permet d'exploiter les spectres de transmittance pour extraire des informations sur l'épaisseur, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption des couches élaborées [8].

## II.4.2. Caractérisations structurales

### II.4.2.1. Diffractométrie de rayons X (DRX)

#### II.4.2.1.1. Appareillage utilisé

La diffraction des rayons X est une technique particulièrement adaptée à l'étude des matériaux cristallins. Elle permet d'identifier la phase cristallographique du matériau et de déterminer le paramètre de maille du matériau polycristallin. Son principe est d'envoyer sur l'échantillon un faisceau de rayon X et d'observer les interférences du rayonnement réfléchi par les plans du réseau de Bragg à différents angles.

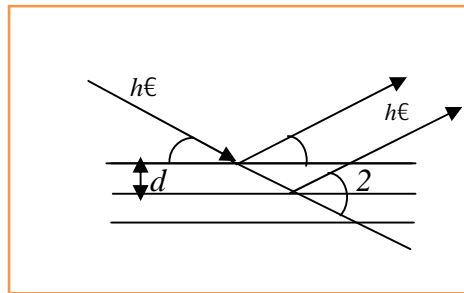


Fig.II.12 : Géométrie -2 pour la diffraction des rayons X.

Les angles à interférences constructives sont caractéristiques des distances 'd' entre les plans de Bragg des matériaux cristallins analysés, donc de leur structure, selon la formule :

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad n = 1, 2, \text{ Ordre de la diffraction} \quad (\text{II.1})$$

Avec :

$d$  : distance inter-planaire.

$\theta$  : l'angle de diffraction.

$\lambda$  : la longueur d'onde.

Les conditions d'enregistrement du diffractogramme des rayons X sont les suivantes :

(CuK $\alpha$ ) = 1.5406 Å, domaine angulaire entre 30 et 80 degré, le pas d'enregistrement était de 0.02 degré. Pour l'identification des phases présentées dans nos échantillons, nous utilisons les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards card).

#### II.4.2.1.2. Exploitation des spectres DRX

L'exploitation du spectre de diffraction des rayons X permet de se fixer sur plusieurs propriétés structurales, en particulier :

- La qualité cristalline est déduite de la finesse de la raie,
- Le caractère mono ou poly-cristallin est indiqué par le nombre de raies,
- Les contraintes sont évaluées à partir des déplacements des positions des pics,
- La taille moyenne des cristallites est mesurée à partir de la largeur à mi-hauteur des raies et leurs positions.

Le spectre typique de diffraction des rayons X (DRX) de la couche mince de ZnO est présenté sur la figure II.13. Le balayage a été fait pas par pas entre 30 et 80 °, lié à un micro-ordinateur pour enregistrer les diffractogrammes. Pour l'identification des phases, les données de références sont tirées des fichiers JCPDS.

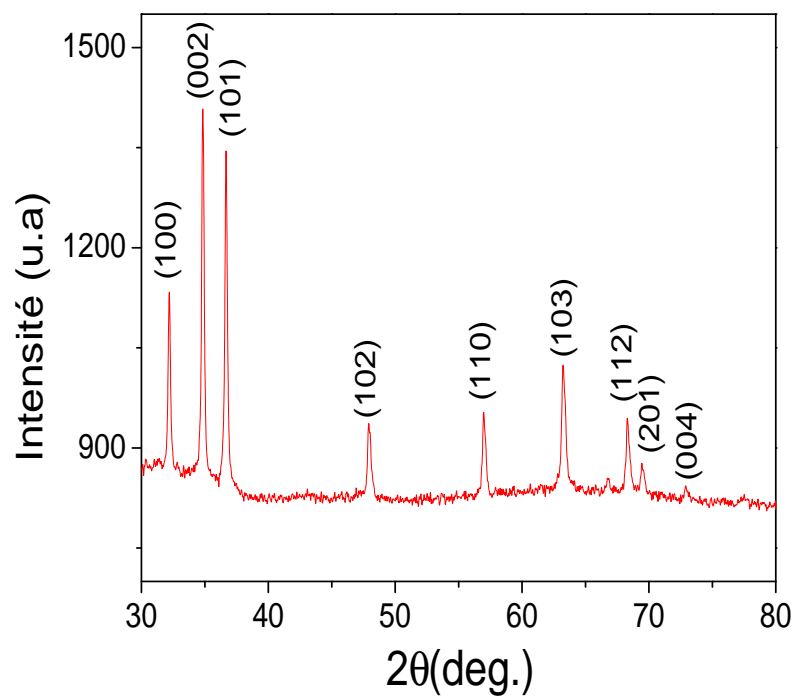


Fig.II.13 : Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) d'une couche mince de ZnO.

### Détermination de la taille des cristallites

La taille des cristallites se fait grâce à la méthode de Scherrer [9,10] (équation II.2) basée sur l'élargissement des pics de diffraction schématisé sur la figure II.14 :

$$D = \frac{0,9 \lambda}{S \cdot \cos \theta} \quad (\text{II.2})$$

$D$  : est la taille des cristallites,  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident,  $S$  est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et  $\theta$  est la position du pic de diffraction considéré. Les distances sont exprimées en [Å] et les angles en radian. La figure II.14 montre la largeur à mi-hauteur des couches minces ZnO déposées à base de l'acétate de zinc avec une concentration de 0,5 M traité thermiquement à une température de 500 °C pendant un temps de 2h, où  $S$  et  $\theta$  sont la largeur à mi-hauteur et l'angle de diffraction relatif au pic (002) respectivement.

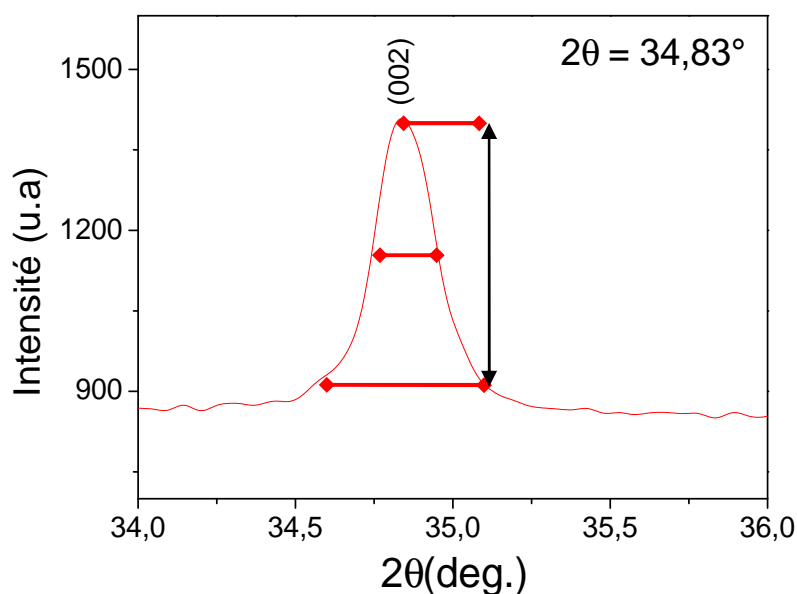


Fig.II.14 : Illustration montrant la définition de  $S$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

### II.4.3. Caractérisation morphologique de surface et composition des films

#### II.4.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage ou l'abréviation en anglais (SEM) pour Scanning Electron Microscopy, est une technique de caractérisation permet l'observation d'un échantillon à des grossissements qui peuvent aller jusqu'à 450 000 fois, avec une profondeur

de champ importante, ce qui permet l'observation d'échantillons rugueux. Cette technique permet d'examiner la morphologie de la surface et mesurer la taille et l'évolution des grains [11]. Les surfaces des échantillons ZnO préparés par la méthode sol gel ont été systématiquement étudiées pour obtenir des informations sur la morphologie de ces échantillons. L'appareillage utilisé est un MEB à effet de champ de type « JEOL JSM 6301F » (figure II.15). Différentes tensions d'accélération peuvent être utilisées entre 0,5 et 30 kV : les échantillons de ZnO ont été observés avec une tension égale 15 kV.



**Fig.II.15** : Photos du MEB à effet de champ « JEOL JSM 6301F » (Univ. d' Angers, Angers - France).

#### II.4.3.2. Spectroscopie EDX

La collecte des photons X permet de compléter la partie imagerie par des analyses chimiques (EDS: X-Ray Energy Dispersive Spectrometry).

Cette technique d'analyse est souvent couplée à un MEB. En effet, l'énergie de ces photons X est caractéristique des atomes qui les ont émis, d'où la possibilité de réaliser des analyses qualitatives avec identification des éléments présents dans matériau étudié. Cela permet aussi de réaliser des analyses quantitatives avec l'obtention du pourcentage atomique ou massique de chaque élément. L'appareillage utilisé est un EDX de type «ZEISS EVO LS10» (figure II.16).

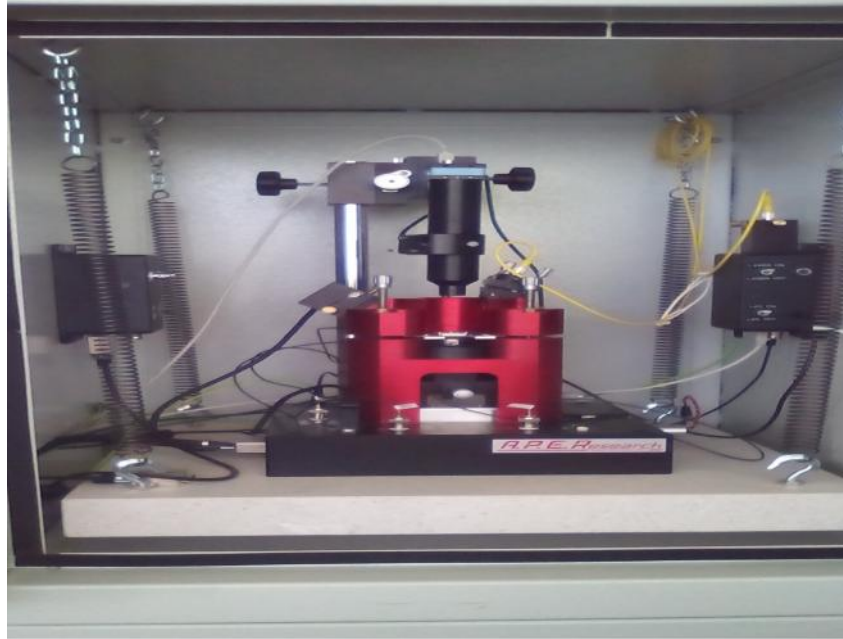


**Fig.II.16** : Photos du EDX « ZEISS EVO LS10 » (Univ. d'Angers, Angers - France).

#### **II.4.3.3. Microscopie à force atomique (AFM)**

La microscopie à force atomique a connu un intérêt grandissant dans le domaine des nanotechnologies notamment pour leur capacité à imager la morphologie et la microstructure des surfaces depuis l'échelle micrométrique jusqu'à l'échelle moléculaire ou atomique. L'AFM permet de mesurer de nombreuses propriétés physico-chimiques locales telles que les modules élastiques et viscoélastiques, les propriétés d'adhésion, les charges électrostatiques, magnétiques et autres et ce même pour des matériaux non conducteurs. Nous avons utilisé cette microscopie pour évaluer la topographie de surface de nos échantillons avec une résolution idéalement atomique et aussi pour estimer la rugosité des films [13].

Le principe de cette technique repose essentiellement sur le balayage ou le frottement de la surface de l'échantillon par une pointe fixée sur le bras d'un levier flexible. Le système pointe-levier peut être déplacé suivant les directions X, Y et Z. Sous l'action de forces de types Van der Waals, électrostatique, magnétique, chimique, etc. le levier peut être défléchi. Afin de mesurer la déflexion du levier, une diode laser est utilisée. Le faisceau laser émergeant de la diode est focalisé sur l'extrémité du levier puis réfléchi vers le photodétecteur. De ce fait, la déflexion du levier provoque un déplacement du faisceau réfléchi. Dans ce travail les analyses AFM de nos échantillons ont été réalisées en utilisant un microscope : A100-AFM (A.P.E.Research Nanotechnology) (figure II.17).



**Fig.II.17 :** Photos d'AFM « A100-AFM » (Laboratoire composants actifs et matériaux, Univ. d' Oum El Bouaghi).

## II.4.4. Caractérisation optique

### II.4.4.1. Spectroscopie UV-Visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. Dans notre travail, le spectre de transmittance des diverses échantillons sont réalisés à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type JASCO V-630 dont la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde = 300 à 1100 nm (figure II.18).



**Fig.II.18 :** Présentation du spectrophotomètre UV-Visible (Laboratoire composants actifs et matériaux, Univ. de Oum El Bouaghi).

En exploitant ces spectres, il est possible déterminer les caractéristiques optiques des échantillons élaborés tels que le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite (gap optique de Tauc) et l'indice de réfraction [13,14], ainsi il est possible d'estimer l'épaisseur du film.

### a) Spectre de transmittance

Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance  $T(\lambda)$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  (nm). Sur la figure II.19, nous avons rapporté l'allure typique d'un spectre de transmittance d'un film de ZnO :

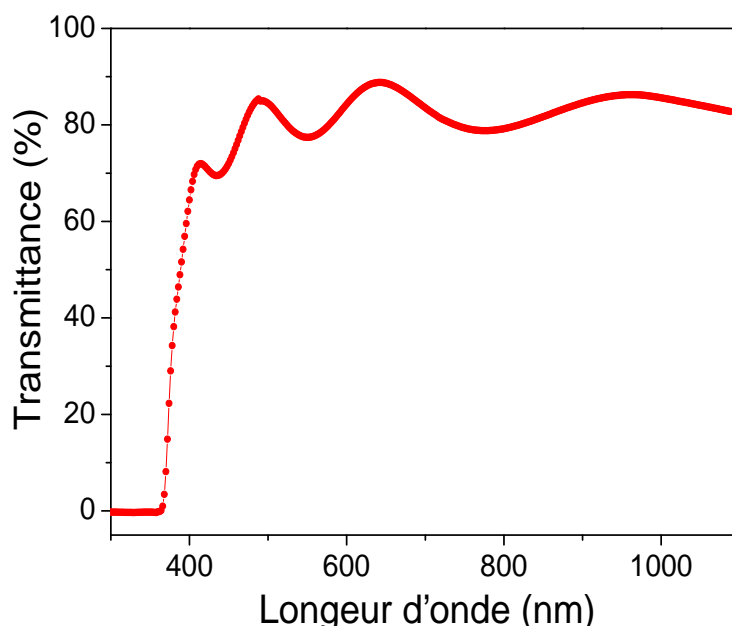


Fig.II.19 : Spectres typiques de transmittance d'une couche mince de ZnO.

### b) gap optique

Nous rappelons que le  $ZnO$  est un semiconducteur à gap direct, son coefficient d'absorption  $\alpha$  dans la gamme UV suit la formule [15-17] :

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (II.3)$$

avec :

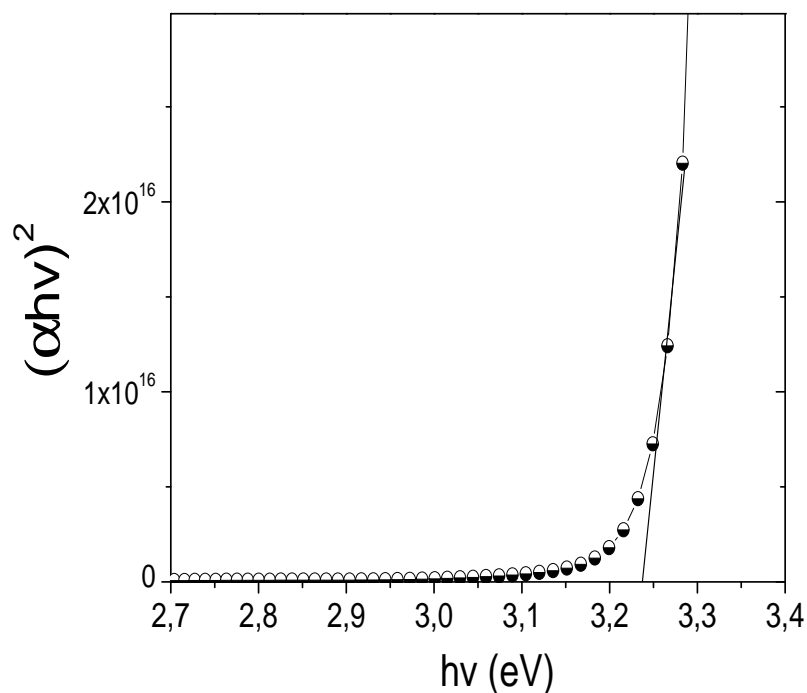
$h$  : est la constante de Plank.

$\epsilon$  : est la fréquence d'irradiation.

$E_g$  : est le gap optique.

$A$  : est une constante.

Afin d'estimer le gap optique, nous avons tracé l'évolution du carré du coefficient d'absorption  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon incident  $(h\epsilon)$ , on obtient une droite dont l'intersection avec l'axe des énergies est égale au gap optique (figure II.20).



**Fig.II.20** : Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour une couche mince de ZnO.

#### II.4.5. Caractérisation électrique

Les propriétés électriques des films à savoir la concentration des porteurs de charge, leur mobilité et la conductivité ont été déterminées à l'aide de la mesure par effet hall à température ambiante, sur des échantillons carré de 1cm x 1cm en utilisant un équipement de type HMS-3000 Hall effect Measurement System (figure II.21).



Fig.II.21 : Système effect hall, réalisé au Labo Cam (Univ. Oum El Bouaghi).

#### II.4.5.1. Figure de mérite

Un film TCO, doit remplir deux fonctions: une bonne transmittance optique et une conductivité électrique élevée. La performance des conducteurs transparents est souvent évaluée par la figure de mérite qui tient compte, simultanément, des paramètres électriques et optiques. Pour le calcul de la figure de mérite nous avons utilisé la formule de Haacke [18]:

$$\phi_{TC} = T^{10} / R_{sh} \quad \text{(II.4)}$$

$\phi_{TC}$  : Figure de mérite.

T : La transmittance du film pour une longueur d'onde de 650 nm.

$R_{sh}$  : La résistance des porteurs définie par :  $R_{sh} = \rho / d$ .

#### Troisième partie (Application à la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène)

Cette partie consiste à l'étude de la performance photocatalytique des couches ZnO pure et dopées avec les éléments Ga et Al à différentes concentrations de dopage irradiées à l'aide d'une lumière UV. L'influence des paramètres suivants est examinée :

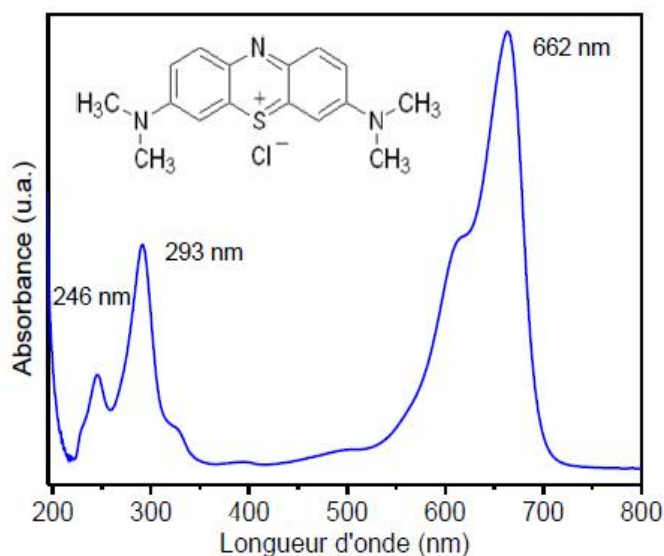
- 1- La concentration initiale du bleu de méthylène.
- 2- le type de dopant et sa concentration.

## II.5.1. Préparation chimique des solutions aqueuses des colorants

### II.5.1.1. Élément chimique intervenant dans la préparation des solutions

- **Bleu de méthylène**

Le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthioninium) est un colorant organique de structure chimique  $C_{16}H_{18}ClN_3S$  et de masse molaire 319.85 g/mol. Il est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool. Il fait partie du groupe des Quinones-imides, section des Thiazines, qui sont des colorants sulfurés dans lequel deux noyaux benzéniques sont unis par un anneau fermé constitué d'un atome d'azote, d'un atome de soufre et de 4 atomes de carbone. Le méthylène bleu présente trois bandes d'absorbance dans l'UV-visible, la figure II.22 présente le spectre UV-visible du Bleu de méthylène obtenu à pH naturel. Elle montre l'existence de trois bandes d'intensité variable et localisées respectivement à 246, 293 et 662 nm.



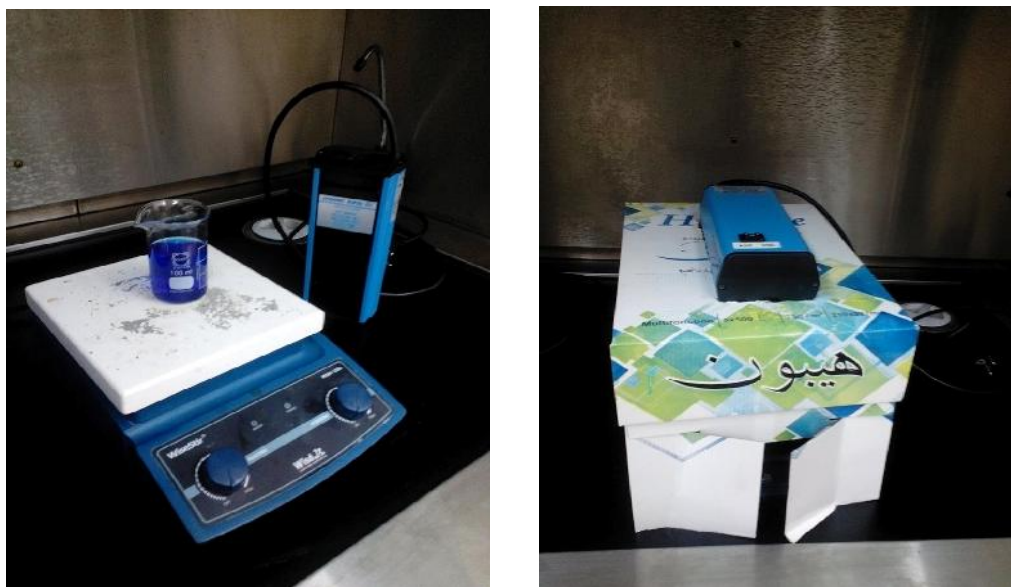
**Fig.II.22** : Spectre UV-visible du méthylène bleu (insérée) sa structure chimique.

### II.5.1.2. Préparation des solutions

Une quantité de la poudre du colorant du bleu de méthylène est pesée et diluée dans de l'eau distillée, dans un bêcher en pyrex. Cette préparation est suivie d'une homogénéisation, sur une plaque à agitation magnétique, tout en évitant le contact avec la lumière du jour.

### II.5.2. Montage expérimental utilisé

La dégradation du bleu méthylène est caractérisée par un dispositif expérimental simple, il est présenté par la figure II.23.



**Fig.II.23** : Montage expérimental utilisé pour la dégradation du bleu de méthylène.

Les diverses expériences réalisées au cours de cette étude ont été, d'abord, effectuées dans un bûcher en pyrex, de capacité égale à 100 ml. La solution colorée est placée sur une plaque d'agitation magnétique à l'aide d'un barreau magnétique. Les couches minces de ZnO sont trempées dans cette solution, les échantillons secs sont ensuite irradiés par une source UV fournie par une lampe d'une puissance de 8 W avec une radiation maximale de 665 nm.

La dégradation photocatalytique a été évaluée en mesurant l'absorbance de la solution de BM à 665 nm pour chaque 30 min pendant 300 minutes. En utilisant un spectrophotomètre UV-Vis (jasco V-630). L'efficacité de la dégradation du BM a été calculée en utilisant la formule [19]:

$$\text{Degradation} = (A_0 - A) / A_0 \quad (II.5)$$

Où:

$A_0$  : est l'absorbance initiale du colorant.

$A$  : est l'absorbance au temps  $t$ .

## Chapitre III

---

### ***Résultats et discussions des propriétés des couches minces ZnO***

---

### **III.1. Introduction**

Ce chapitre consiste à présenter les résultats de la caractérisation structurale, optique et électrique des séries d'échantillons dans le but d'étudier l'influence des conditions d'élaboration tels que : la nature du précurseur, Le type du solvant, la concentration du précurseur, la vitesse de tirage, le temps de trempage, la température et le temps de recuit sur les caractéristiques des films ZnO.

#### **Série.1 : L'effet du précurseur**

Dans cette première série de ce chapitre, notre étude a été basée sur l'effet des différents précurseurs (nitrate de zinc, chlorure de zinc et acétate de zinc) sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films ZnO élaborés par la méthode sol gel. Les conditions expérimentales utilisées lors de la préparation de cette série sont regroupées dans le tableau II.2 (chapitre II).

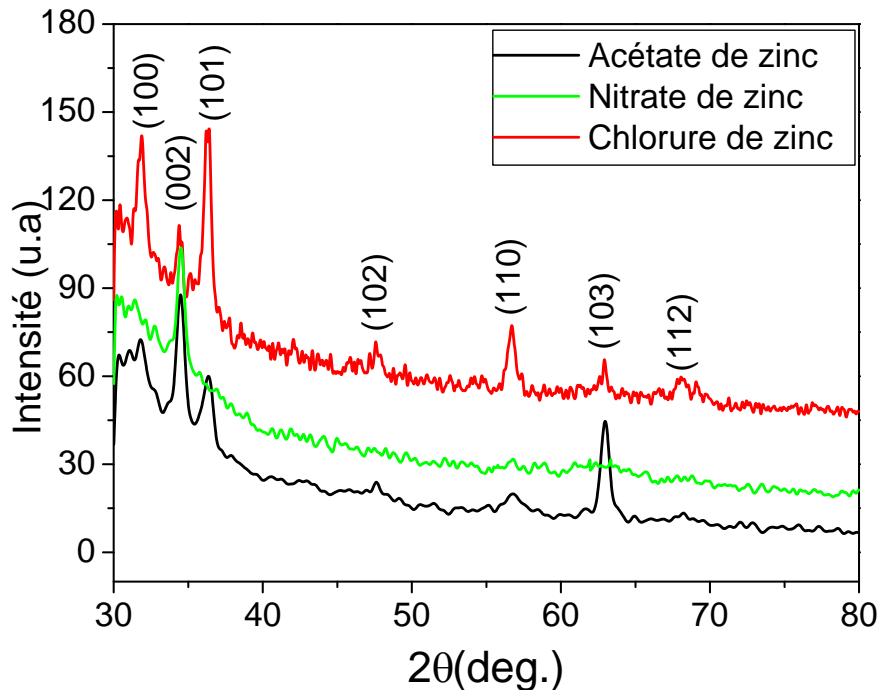
#### **III.2.1. Taux de croissance**

Dans le tableau III.1 on a rapporté les valeurs estimées des taux de croissance des films ZnO préparés avec différents précurseurs. Les épaisseurs des films ZnO, reportées dans le tableau III.1, varient entre 180 et 350 nm. On remarque que l'épaisseur maximale correspond au film élaboré à partir du chlorure de zinc et l'épaisseur minimale correspond au film préparé à partir de l'acétate de zinc.

Le taux de croissance calculé à partir du rapport de l'épaisseur sur la durée de dépôt varie dans la gamme de 7,2 à 14 nm/min où le taux de croissance maximal est obtenu pour le film préparé à partir du chlorure de zinc et le taux minimal est obtenu pour le film élaboré avec l'acétate de zinc. Cette différence dans les cinétiques de croissance peut être due à la variation de la viscosité des solutions avec la variation de la nature du précurseur de zinc. En effet à faible viscosité le film se forme difficilement et aboutit à une couche plus fine. Vu que la viscosité de la solution à base du chlorure de zinc est plus élevée que celle à base de l'acétate de zinc ; elles valent respectivement 0,82 et 0.9 mPa.s [1].

### III.2.2. Caractérisation structurale

La figure III.1 représente les spectres de diffraction des rayons X des films ZnO élaborés à l'aide de différents précurseurs.



**Fig.III.1** : Spectres de DRX des couches minces ZnO élaborées par différents précurseurs : nitrate de zinc, chlorure de zinc et acétate de zinc.

On voit bien que le film de ZnO préparé à partir d'acétate de zinc et le chlorure de zinc sont composés de plusieurs pics déterminés à  $2\theta = 31,75^\circ, 34,43^\circ, 36,23^\circ, 47,66^\circ, 56,95^\circ, 62,87^\circ$  et  $68,20^\circ$  qui sont assignés respectivement aux plans de diffraction (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112) ce qui caractérise la phase hexagonale du type wurtzite de ZnO, on remarque que le plan (002) est le pic le plus intense pour le film préparé à partir de l'acétate par contre dans le cas du film préparé à partir du chlorure l'orientation préférentielle est suivant la direction (101). On constate aussi que le film de ZnO préparé à partir du chlorure de zinc est poly-cristallin, son spectre de diffraction est composé de plusieurs raies caractérisant la phase hexagonale de ZnO. Cependant le spectre du film préparé avec le nitrate de zinc est composé d'un seul pic correspondant au plan (002). Les résultats du DRX sont en bon accord avec les résultats de Ravichandran et al [2], signalant que les couches minces de ZnO obtenues par le chlorure de zinc et l'acétate de zinc sont polycristallins. L'étude comparative de la

structure de ZnO obtenue par les trois sources de Zn a montré que la meilleure structure cristalline est obtenue avec le chlorure de zinc.

#### **a. Taille des cristallites**

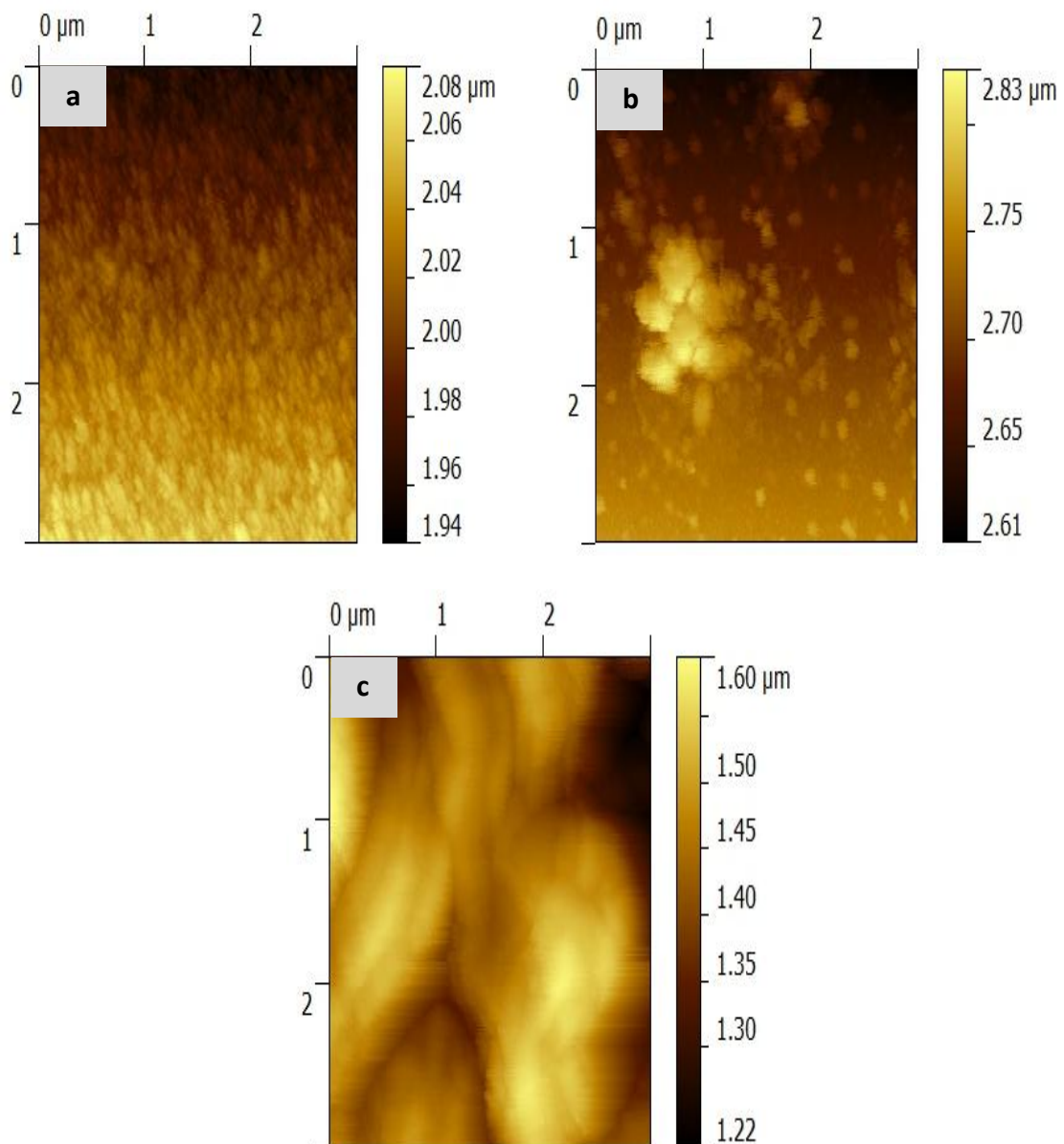
La taille des cristallites des différents films ZnO a été déterminée tout d'abord à partir des spectres de diffraction. Afin de s'assurer des valeurs des tailles des cristallites de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer en exploitant le pic le plus intense en l'occurrence le pic relatif au plan (002). La taille des cristallites en fonction de différents précurseurs est mentionnée dans le tableau III.1 on voit bien que dans le cas d'utilisation de l'acétate de zinc, la taille des cristallites est d'environ 20,53 nm. Les films ZnO obtenus par utilisation du nitrate de zinc et du chlorure de zinc comme précurseurs présentent une taille des cristallites d'environ 29,6 et 47,1 nm respectivement. Ces valeurs sont plus élevées que celles obtenues par l'acétate de zinc. Ce résultat est la conséquence de la différence des épaisseurs des films car le film préparé avec de le chlorure de zinc a une épaisseur de l'ordre de 350 nm, contrairement au film préparé avec l'acétate de zinc qui est plus mince, son épaisseur est de l'ordre de 180 nm.

#### **III.2.3. Caractérisation morphologique**

L'état de surface des films de ZnO a été observé par microscopie à force atomique (AFM). Les figures III.2 (a, b et c) montrent la morphologie des films, en deux dimensions. Ces analyses ont été réalisées sur des surfaces égales à  $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ . On constate que la morphologie de surface des films dépend fortement de la nature du précurseur utilisé. La surface du film ZnO préparé à partir du chlorure de zinc présente des grains plus gros par rapport à celle des films obtenue par nitrate de zinc et acétate de zinc. Ce résultat peut être corrélé avec la discussion relative à la meilleure qualité cristalline observée avec les films préparés à partir du chlorure de zinc dans les études structurales. La même conclusion sur l'influence de la nature du précurseur sur la morphologie des films a été rapporté dans les films ZnO préparés par spray pyrolysis ; il a été noté aussi que le chlorure de Zinc permet d'obtenir des film plus rugueux que ceux préparés par l'acétate de zinc [3], l'influence de la nature de la

solution sur la morphologie a été expliqué en termes de la variation de la tension de surface de la solution avec la nature du sel utilisé.

Les valeurs de la rugosité de surface des films ZnO préparés avec différents précurseurs sont regroupées dans le tableau III.1 il apparaît clairement que le film préparé à partir d'acétate de zinc présente une surface lisse par rapport à celle obtenue à partir des films élaborés par le nitrate de zinc et le chlorure de zinc. Ce même résultat a été observé dans les films préparés par spray pyrolysis [3].

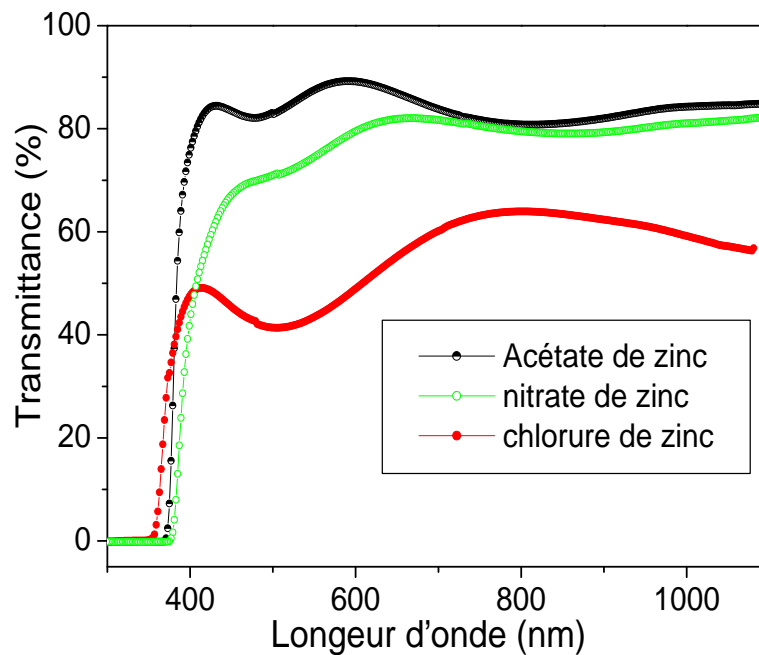


**Fig.III.2 :** Images AFM des couches minces ZnO élaborées par différents précurseurs : (a) : acétate de zinc, (b) : nitrate de zinc et (c) : chlorure de zinc.

### III.2.4. Caractérisations optiques

#### a. Transmittance

Dans la figure III.3 nous avons rapporté les spectres de transmittance des films ZnO préparés avec différents précurseurs dans la gamme des longueurs d'onde 300-1100 nm.

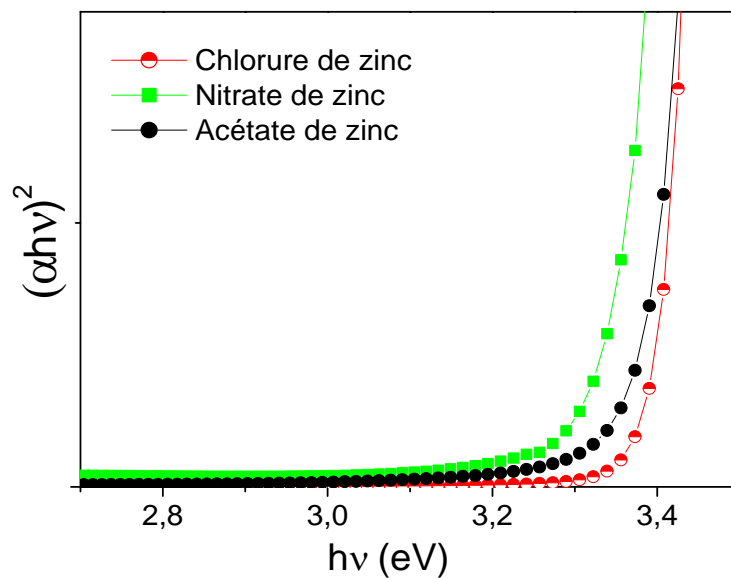


**Fig.III.3** : Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde obtenus dans des films élaborés par différents précurseurs : nitrate de zinc, chlorure de zinc et acétate de zinc.

Le film déposé avec l'acétate de zinc possède une transparence de 90% supérieure à celle des films déposés avec le nitrate de zinc et le chlorure de zinc. Ceci est dû à la surface lisse de la première. Il est bien connu que la surface rugueuse provoque la diffusion de la lumière ce qui conduit à la réduction de la transmission. Ceci explique le faible facteur de transmission mesuré dans les films déposés par le chlorure de zinc et du nitrate de zinc par comparaison avec les films élaborés à partir d'acétate de zinc. Ce qui est prouvé par les images AFM (figure III.2) qui montrent que les films préparés à partir du chlorure de zinc et du nitrate de zinc ont des surfaces rugueuses. D'autre part la différence dans les valeurs de la transmittance des films peut être due à celle des épaisseurs des films, il faut rappeler que les films préparés avec le chlorure sont plus épais à cause de la réduction de leur transmittance.

### b. Gap optique

Les valeurs du gap optique des films ZnO ont été estimées à partir du tracé de son coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons et en utilisant la formule tauc (figure III.4) Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau III.1 le film déposé avec le nitrate de zinc à une valeur de gap optique d'environ 3,28 eV, alors que le gap optique des films déposés avec le chlorure de zinc et l'acétate de zinc est égale à 3,36 et 3,35 eV respectivement, ces résultats sont proches de la valeur du gap optique des matériaux ZnO massif qui est 3.37eV. Cela est dû à la bonne cristallinité de ces films.



**Fig.III.4 :** Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon ( $h\nu$ ) des couches élaborées par différents précurseurs : nitrate de zinc, chlorure de zinc et acétate de zinc.

## III.2.5. Caractérisations électriques

### a. Conductivité électrique

Les valeurs de conductivité électrique des films ZnO préparés avec différents précurseurs sont présentées dans le tableau III.1. Dans ce tableau, on peut voir que les films ZnO déposés avec le chlorure de zinc présentent une valeur de conductivité plus grande que celle des films déposés avec l'acétate de zinc et le nitrate de zinc. La présence d'interstitiels de zinc et des lacunes d'oxygène est la principale cause des porteurs libres dans les trois cas, la substitution de  $\text{Cl}^-$  dans sites  $\text{O}^{2-}$  du réseau ZnO

conduit à la génération de plusieurs porteurs de charge libres dans le cas des films déposés avec le chlorure de zinc. En outre, comme on l'observe à partir des images au AFM (figure III.2), les films déposés avec le chlorure de zinc ont des grains relativement grands ce qui entraîne une augmentation de la mobilité des porteurs qui conduit à une augmentation de la conductivité de films [2]. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux rapportés par ravichandran et al. [2].

### b. Figure de mérite

La figure de mérite a été calculée à partir des valeurs de conductivité, de transmittance et de l'épaisseur selon l'équation de Haacke (équation II.4). La figure de mérite en fonction des différents précurseurs (nitrate de zinc, chlorure de zinc et acétate de zinc) est mentionnée dans le tableau III.1. On voit clairement qu'elle varie dans la gamme  $0,51 \times 10^{-8}$  à  $4,06 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$  où la figure de mérite maximal est obtenue pour le film préparé à partir de l'acétate de zinc et la figure minimale est observée pour le film élaboré avec le chlorure de zinc. On constate que l'utilisation de l'acétate de zinc s'avère un précurseur optimal pour les couches minces ZnO préparées par la méthode sol gel.

| précurseur          | d (nm) | Rd<br>(nm/min) | D (nm) | R (nm) | E <sub>g</sub> (eV) | $\tau_c$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\tau_c$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|---------------------|--------|----------------|--------|--------|---------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| acétate<br>de zinc  | 180    | 7,2            | 20,53  | 12,1   | 3,35                | $9,1 \times 10^{-3}$             | $4,06 \times 10^{-8}$            |
| nitrate<br>de zinc  | 275    | 11             | 29,6   | 17,2   | 3,28                | $6,8 \times 10^{-3}$             | $2,57 \times 10^{-8}$            |
| chlorure<br>de zinc | 350    | 14             | 47,1   | 26,7   | 3,36                | $7 \times 10^{-2}$               | $0,51 \times 10^{-8}$            |

**Tab.III.1** : Tableau comparatif des propriétés des films de ZnO déposés avec différents précurseurs: l'épaisseur, le taux de croissance, la taille des cristallites, la rugosité de surface, le gap optique, la conductivité électrique et la figure de mérite.

La supériorité de la figure de mérite des films préparés avec l'acétate de zinc est due à leur transparence optique élevée. Par contre la faible figure de mérite mesurée dans les films préparés avec le chlorure de zinc est causée par la faible transparence optique de ces films.

**Série.2 : L'effet du solvant**

Dans cette seconde série, nous avons étudié l'influence de la nature du solvant sur les propriétés fondamentales des films ZnO. Nous avons utilisé deux types de solvant à savoir l'éthanol et le 2-méthoxyéthanol. On fixe l'acétate de zinc comme précurseur, les autres paramètres expérimentaux sont détaillés et regroupés dans le tableau II.2 (chapitre II).

**III.3.1. Taux de croissance**

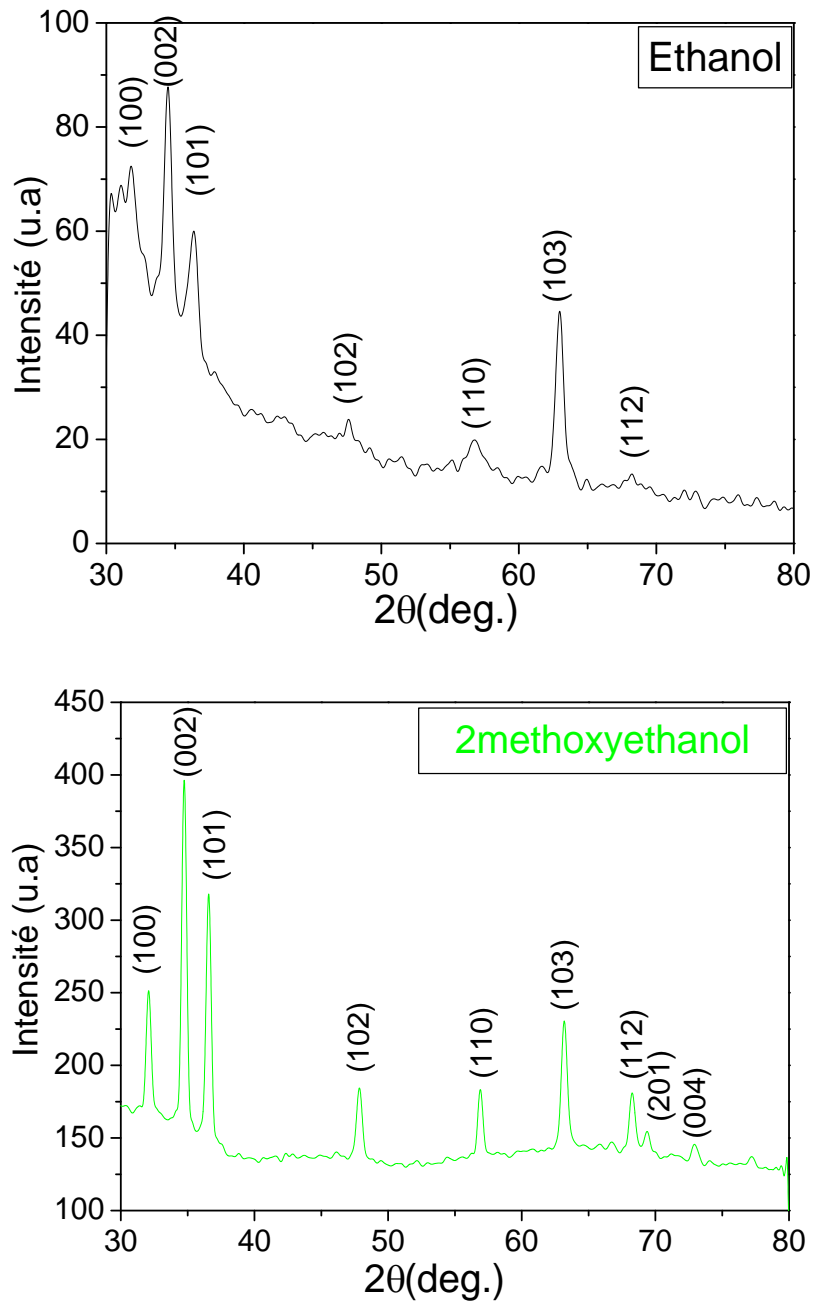
Dans le tableau III.2 nous avons rassemblé les valeurs estimées des épaisseurs et les taux de croissance calculés des films pour les deux solvants utilisés. Les épaisseurs des couches minces ZnO, varient entre 180 et 230 nm, on observe que l'épaisseur maximale correspond au film préparé par 2-Méthoxyéthanol et l'épaisseur minimale pour le film préparé à partir de l'éthanol, le taux de croissance des différents films varie dans la plage de 7,2 à 9,2 nm/min, le taux de croissances du film préparé par 2-Méthoxyéthanol est plus élevé que celui obtenu par l'éthanol. La variation du taux de croissance en fonction de la nature du solvant peut avoir son origine dans la variation de la viscosité de la solution avec la nature du précurseur. L'utilisation du 2-Méthoxyéthanol conduit à une solution plus visqueuse que le cas de l'éthanol.

**III.3.2. Caractérisation structurale**

La structure cristalline des films ZnO élaborés avec les deux solvants a été étudiée par diffraction des rayons X (DRX). La figure III.5 montre les spectres des deux échantillons avec des solvants différents. Le spectre du film préparé avec le 2-Méthoxyéthanol contient des pics intenses par contre le spectre du film préparé avec l'éthanol est un peu diffus avec des larges pics de faibles intensités. La différence dans les intensités des pics est probablement due à la différence dans les épaisseurs des films car le film préparé avec le 2-Méthoxyéthanol a une épaisseur de l'ordre de 230 nm, par contre l'épaisseur du film préparé avec l'éthanol est plus mince, elle est de l'ordre de 180 nm.

Les films préparés ont composé essentiellement la phase polycristalline ZnO prouvée par les pics relatifs aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112). Ceci suggère que tous les films ZnO présentent une structure de wurtzite hexagonale et

sont préférentiellement orientés selon l'axe c perpendiculaire à la surface du substrat. On note que le spectre du film préparé avec le 2-Methoxyethanol montre l'apparition de nouveaux pics correspondant aux plans de diffractions (201) et (004). La largeur à mi-hauteur ( ) est de l'ordre de  $0,41^\circ$  pour le film préparé avec le 2-Methoxyethanol, mais dans le cas du film préparé avec de l'éthanol, elle est plus grande, elle est de l'ordre de  $0,74^\circ$ .



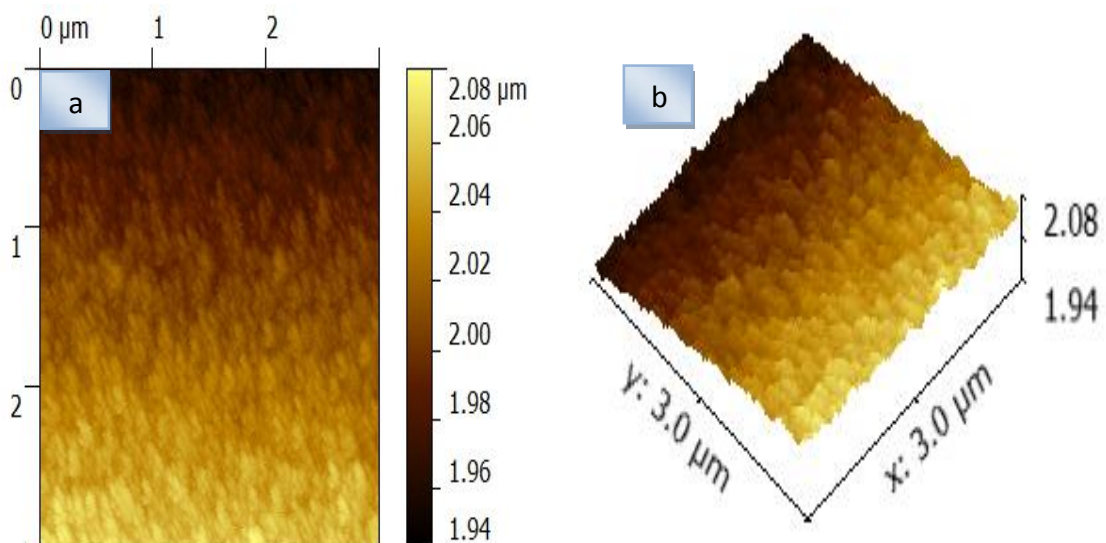
**Fig.III.5** : Spectres de DRX des couches minces ZnO déposées par : l'éthanol et le 2-methoxyethanol.

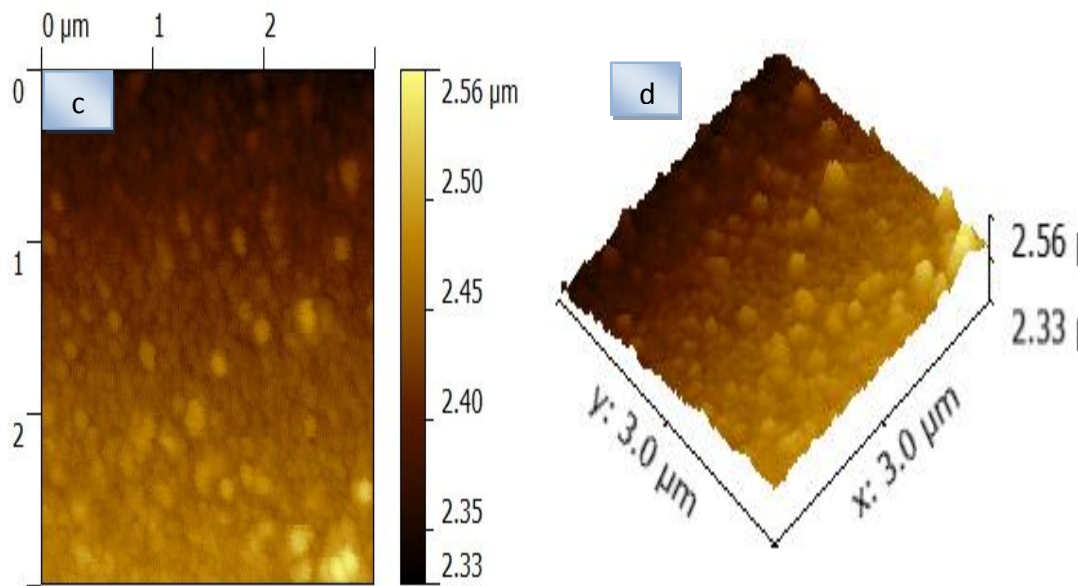
### a. Taille des cristallites

La taille des cristallites a été estimée pour le plan le plus intense selon l'équation de Scherrer (équation II.1). Le tableau III.2 montre les valeurs de la taille des cristallites des films préparés par les deux solvants. On voit que la taille des cristallites du film préparé par 2-Methoxyethanol est plus élevée que celle obtenue par l'éthanol. Cette différence est principalement due aux épaisseurs des films car le film préparé par 2-Methoxyethanol a une épaisseur de l'ordre de 230 nm, alors que le film obtenu par l'éthanol, l'épaisseur est de l'ordre de 180 nm. Ces résultats ne sont pas compatibles avec les résultats obtenus par Srivastava et al [4] qui déclarent que quel que soit le solvant utilisé la taille des cristallites reste la même environ 30 nm.

### III.3.3. Caractérisation morphologique

Les images AFM, représentées dans la figure III.6 (a, b, c et d), révèlent que les couches minces ZnO déposées ont une morphologie de surface continue et dense. On constate que la morphologie de surface des films dépend de la nature du solvant utilisé. La surface du film ZnO préparé à partir d'éthanol présente des grains plus petits que ceux de la surface du film préparé par le 2-Methoxyethanol. Dans le tableau III.2, on a rapporté les valeurs de la rugosité de surface pour les deux solvants étudiés.





**Fig.III.6 :** Images AFM des films ZnO déposées avec (a,b) : l'éthanol, (c,d) : le 2-méthoxyéthanol.

On remarque que les films préparés avec l'éthanol ont des surfaces plus lisses que celles préparées à base de 2-Méthoxyéthanol. Cette différence de rugosité de surface est due principalement à la grosseur des grains formés dans les films élaborés à base de 2-méthoxyéthanol par rapport à celle des grains formés dans les films préparés avec l'éthanol.

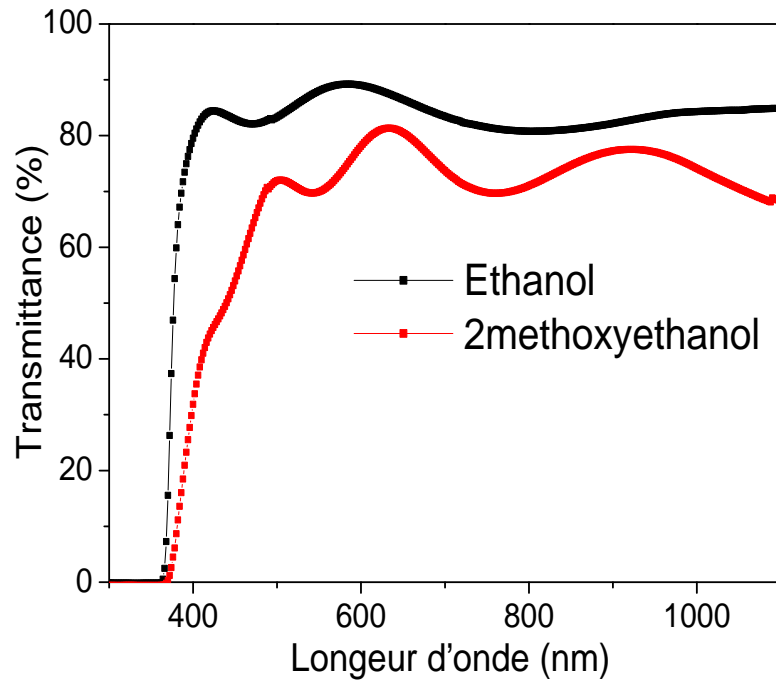
### III.3.4. Caractérisations optiques

#### a. Transmittance

Les spectres de transmission des échantillons prélevés sont mesurés à l'aide d'un spectromètre UV-Vis. La figure III.7 représente la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films préparés par les deux solvants.

Les mesures de la transmittance ont été effectuées dans la gamme des longueurs d'ondes 300-1100 nm où tous les films présentent une transmittance élevée dans la région visible supérieure à (80%) indiquant la bonne qualité optique du dépôt des films. Les films déposés avec l'éthanol sont plus transparents que ceux préparés avec le 2-Méthoxyéthanol qui donnent des transmissions de l'ordre de 90% et 82,4% respectivement. Cette différence dans la transmission est due à l'écart dans les épaisseurs des films. En effet, le film obtenu avec le 2-Méthoxyéthanol a une épaisseur élevée que celle du film préparé avec de l'éthanol. Les résultats obtenus ne sont pas

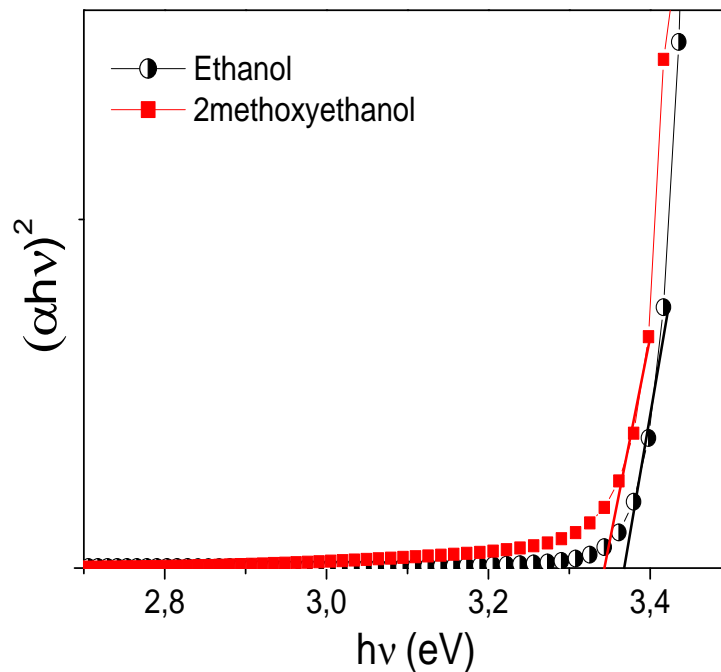
accord avec le résultat trouvés par Srivastava et all [4] qui ont trouvé que le facteur de transmittance le plus élevé pour le film préparé par le 2-Methoxyethanol est de 80%, alors que ce lui préparé avec l'éthanol est de 62%.



**Fig.III.7** : Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde obtenus dans des films préparés par : l'éthanol et le 2-méthoxyéthanol.

### b. Gap optique

La figure III.8 présente la variation de  $(h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon incident  $h\nu$  des films ZnO élaborés par les deux solvants. L'extrapolation de la partie linéaire de ces courbes nous permet de déterminer l'énergie du gap  $E_g$ , elle est de l'ordre de 3.35 et 3.34eV respectivement pour l'éthanol et le 2-Méthoxyethanol. Le résultat obtenu nous permet de déduire que l'énergie de gap dépend légèrement de la nature du solvant. Ces résultats sont comparables avec ceux obtenus par Srivastava et al [4]. L'élargissement du gap optique des films déposés avec le 2-Méthoxyethanol par comparaison à ceux élaborés avec l'éthanol peut être attribué à la microstructure et la morphologie de la surface des films, ce qui changerait la liaison interatomique des films. On note que tous les films montrent une largeur de bande interdite proche de celle de ZnO massif (3,37 eV).



**Fig.III.8 :** Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon ( $h\nu$ ) des couches déposées avec : l'éthanol et le 2-méthoxyéthanol.

### III.3.5. Caractérisations électriques

#### a. Conductivité électrique

Dans le tableau III.2 nous avons rapporté la variation de la conductivité électrique mesurée par effet Hall dans des films ZnO suivant la nature du solvant. Les résultats indiquent que la conductivité des films de ZnO élaborés par le 2-méthoxyéthanol est plus élevée que celle obtenue à partir de l'éthanol. Cette élévation de la conductivité dans le film réalisé à partir du 2-méthoxyéthanol par rapport à celle du film préparé par l'éthanol est due à la taille des grains comme le suggèrent les images au AFM (figure III.6), les films réalisés à partir du 2-méthoxyéthanol ont des grains relativement grands ce qui entraîne une augmentation de la mobilité des porteurs qui conduit à l'augmentation de la conductivité des films.

#### b. Figure de mérite

La variation de la figure de mérite des films ZnO élaborés par deux solvants est mentionnée dans le tableau III.2. On voit bien que le film ZnO déposé avec le 2-méthoxyéthanol présente une valeur de figure de mérite plus grande que celle du film

élaboré avec l'éthanol. On conclut que la préparation des films avec le 2-Methoxyethanol s'avère un solvant optimal pour les couches minces de ZnO préparées par la méthode sol gel.

| Solvent                | d<br>(nm) | Rd<br>(nm/min) | D<br>(nm) | R<br>(nm) | E <sub>g</sub><br>(eV) | (.cm) <sup>-1</sup>  | TC<br>( <sup>-1</sup> ) |
|------------------------|-----------|----------------|-----------|-----------|------------------------|----------------------|-------------------------|
| <b>Ethanol</b>         | 180       | 7,2            | 20,53     | 12.1      | 3.35                   | $9,1 \times 10^{-3}$ | $4,06 \times 10^{-8}$   |
| <b>2methoxyethanol</b> | 230       | 9,2            | 32.23     | 17,6      | 3.34                   | $2,6 \times 10^{-2}$ | $6,42 \times 10^{-8}$   |

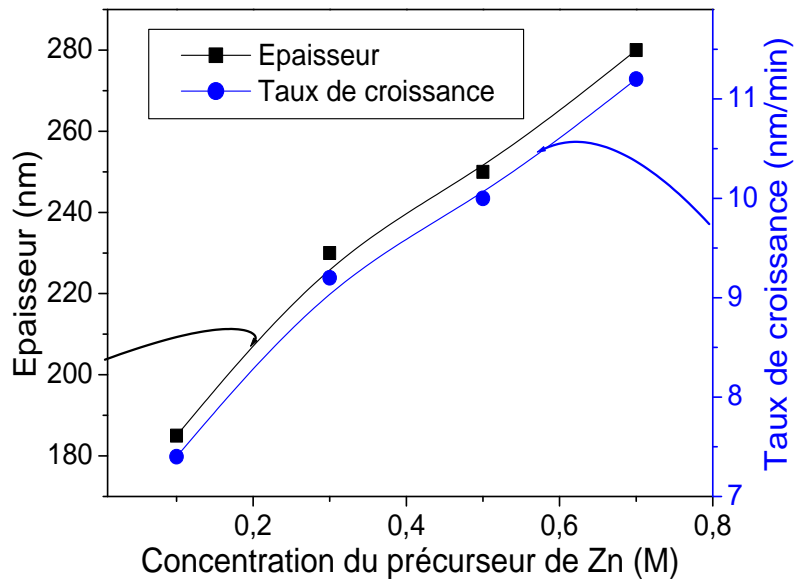
**Tab.III.2 :** Tableau comparatif des propriétés des films de ZnO déposés avec l'éthanol et le 2-methoxyéthanol comme dissolvants : l'épaisseur, le taux de croissance, la taille des cristallites, la rugosité de surface, le gap optique, la conductivité électrique et la figure de mérite.

### Série.3 : L'effet de la concentration du précurseur

Pour la troisième série, notre étude a été basée sur les propriétés des films de ZnO préparés par la méthode sol gel avec différentes concentrations du précurseur de zinc. Les autres paramètres expérimentaux, détaillés et regroupés dans le tableau (II.2) (chapitre II), sont gardés fixes: 2-Methoxyethanol comme solvant et l'acétate de zinc comme précurseur.

#### III.4.1. Taux de croissance

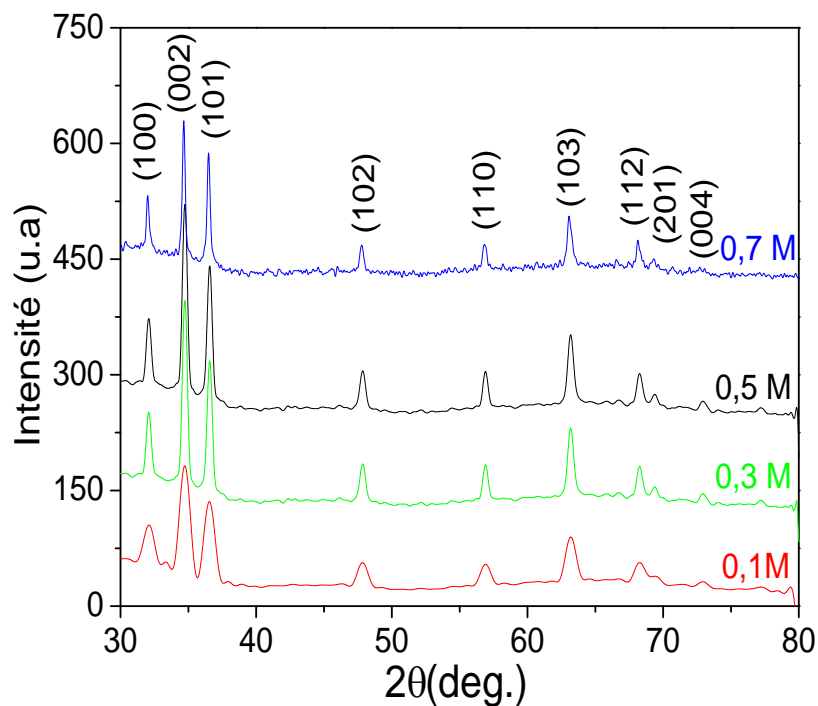
La variation du taux de croissance et de l'épaisseur en fonction de la concentration du précurseur de zinc est présentée sur la figure III.9. On voit que le taux de croissance croît avec la concentration du précurseur de zinc d'une manière quasi linéaire. Le taux de croissance varie entre 7,4 et 11,2 nm/min avec l'augmentation de la concentration du précurseur de zinc de 0,1 à 0,7 M. Cette influence est due à la quantité du soluté qui active la réaction chimique à la surface des espèces contribuant à la formation du film. En effet plus la concentration du précurseur de zinc augmente, plus la quantité du précurseur arrivant sur le substrat est suffisamment importante pour former une couche plus épaisse.



**Fig.III.9 :** Variation du taux de croissance et d'épaisseur des films ZnO en fonction de la concentration du précurseur de zinc.

### III.4.2. Caractérisation structurale

Les diagrammes de diffraction des rayons X des films ZnO préparés à différentes concentrations du précurseur de zinc sont présentés sur la figure III.10.

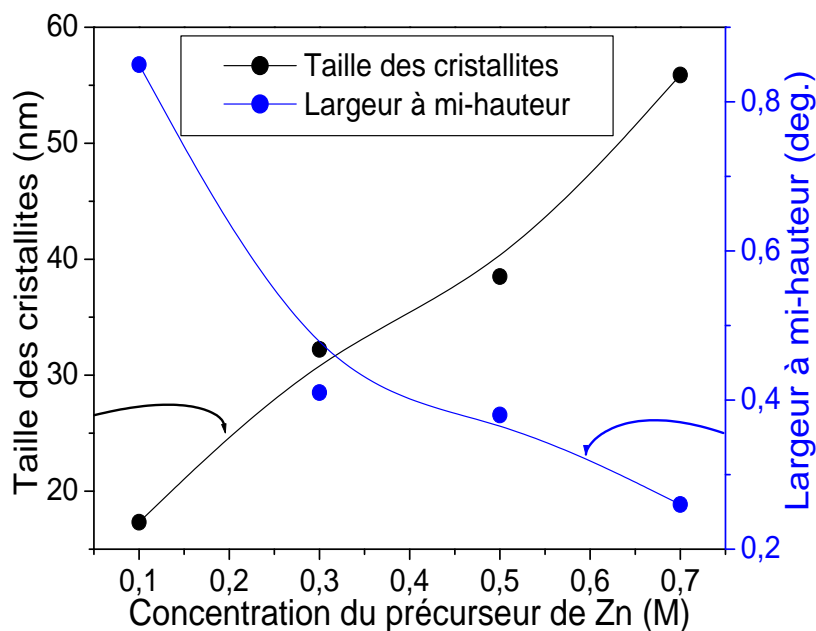


**Fig.III.10 :** Spectres de diffraction RX des couches ZnO déposées à différentes concentrations du précurseur de Zn.

Tous les films déposés sont polycristallins et montrent des pics de diffraction qui correspondent à la structure wurtzite hexagonale ZnO. Il a été observé que tous les films représentent le même pic dominant (002) qui signifie que l'axe cristallographique  $c$  est perpendiculaire au substrat. Nous remarquons l'augmentation de l'intensité des pics qui correspondent aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (201) et (004) avec l'augmentation des concentrations du précurseur de Zn, l'augmentation de l'intensité de ces pics indique une augmentation de la densité de la limite des grains pour des couches minces [5]. D'autres auteurs ont rapporté cette même variation pour les dépôts de ZnO par sol gel [6]. Les films de ZnO préparés à partir de la concentration du précurseur de 0,7 M ont montré des pics plus intenses. Cependant, les pics de ZnO préparés en utilisant une concentration de 0,1 M sont plus faibles par rapport aux autres films.

#### a. Taille des cristallites

La figure III.11 représente la largeur à mi-hauteur ( $\beta$ ) et la taille des cristallites ( $D$ ) pour des films de ZnO avec des concentrations variables du précurseur de zinc.



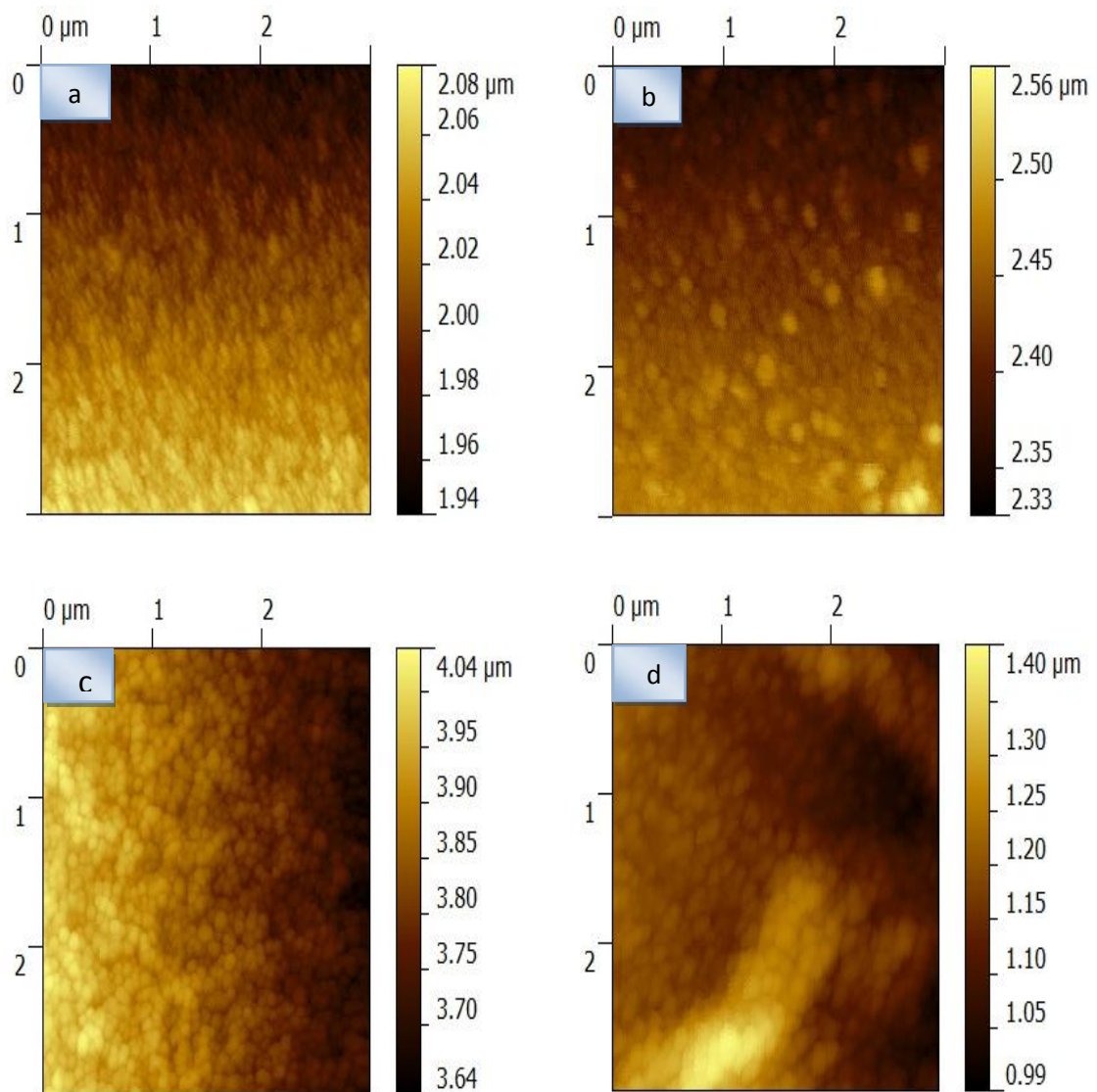
**Fig.III.11 :** Variation de la taille des cristallites et la largeur à mi-hauteur des films ZnO déposés en fonction de la concentration du précurseur de zinc.

La valeur  $\beta$  diminue lorsque la concentration du précurseur augmente. La figure III.11 montre également que les valeurs calculées de la taille des cristallites ont varié de

17,32 à 55,88 nm. On constate que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la concentration molaire du précurseur de zinc. Cette augmentation de la taille des cristallites du film mince à été produite à des concentrations supérieures du précurseur [7]. Ces résultats renforcent les résultats du DRX. Ce même résultat a été observé par de nombreux auteurs [6, 8].

### III.4.3. Caractéristique morphologique

Les surfaces de nos films ont été analysées par microscopie à force atomique (AFM). Les images du AFM des films ZnO élaborés avec des concentrations variables du précurseur de zinc sont représentées sur les figures III.12 (a, b, c et d).



**Fig.III.12 :** Images AFM des films ZnO déposés à différentes concentrations du précurseur de Zn (a) : 0,1, ( b ) : 0,3, ( c ) : 0,5 et ( d ) : 0,7M.

Il est évident d'après la figure III.12 que la concentration du précurseur modifie la morphologie de surface. On constate que la taille des grains augmente de 16,5 à 43 nm lorsque la concentration molaire du précurseur passe de 0,1 à 0,7 M. Lorsque la quantité du soluté (acétate de zinc dihydraté) augmente dans la solution, l'interaction électrostatique entre les particules du soluté augmente. Ce phénomène augmente la probabilité de la réunion de plusieurs solutés pour former de plus gros grains [6]. En déduit alors que lorsque la concentration augmente, la taille des grains augmente également.

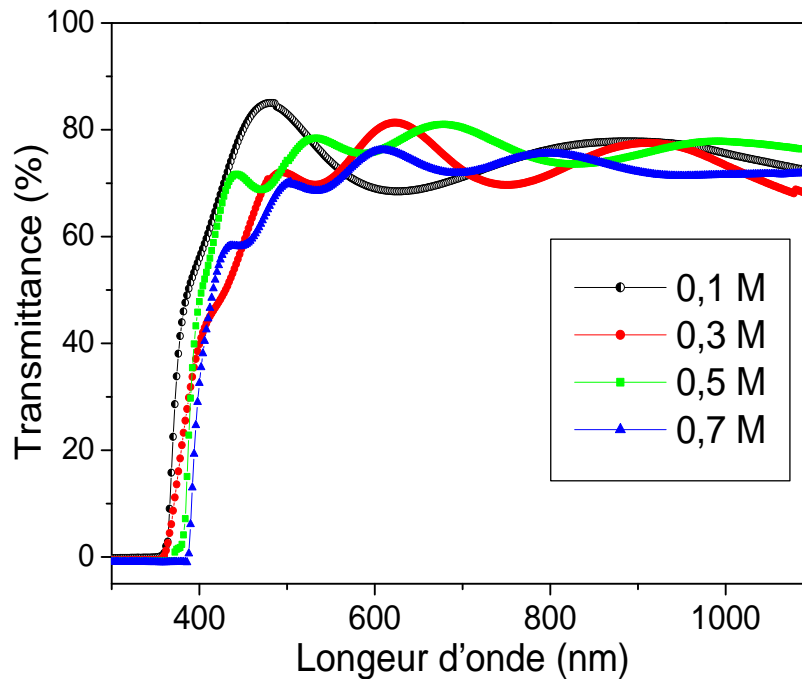
Avec l'augmentation de la concentration du précurseur de Zn, un brusque changement de la morphologie de surface des films peut être observé à partir d'images du AFM. Dans le cas des films élaborés à une concentration de 0,1 M, la surface est recouverte de grains réguliers, la structure moins rugueuse. Le film de ZnO obtenu avec une concentration de 0,5 M montre une couverture uniforme des grains planaires avec des formes régulières sur une structure essentiellement rugueuse (figure III.12.c). Ceci explique la bonne cristallinité représentée dans le spectre de diffraction de RX pour les films déposés à la concentration de 0,5 M. Cependant, le film élaboré à concentration 0,7 M présente une surface plus rugueuse recouverte de grains plus gros (figure III.12.d).

#### **III.4.4. Caractérisations optiques**

##### **a. Transmittance**

La figure III.13 montre l'effet de la concentration du précurseur de zinc sur le facteur de transmission optique pour les films ZnO. La transmission moyenne dans le domaine visible a varié de 84,9% à 76,5%, en fonction de la concentration du précurseur de zinc. La transmission diminue fortement avec l'augmentation de la concentration du précurseur de Zn où la transmission la plus élevée est obtenue pour le film préparé à partir de la concentration de 0,1 M, tandis que le facteur de transmission le plus faible est observé pour le film déposé avec une concentration de 0,7 M. La hausse de la transmission des films minces de ZnO préparés à des concentrations inférieures peut être due à la surface moins rugueuse, ce qui a été déjà discuté dans les résultats AFM. A des concentrations du précurseur plus élevées (> 0,1 M), les films ZnO montrent une diminution de la transmission optique due à la diffusion optique au niveau des surfaces

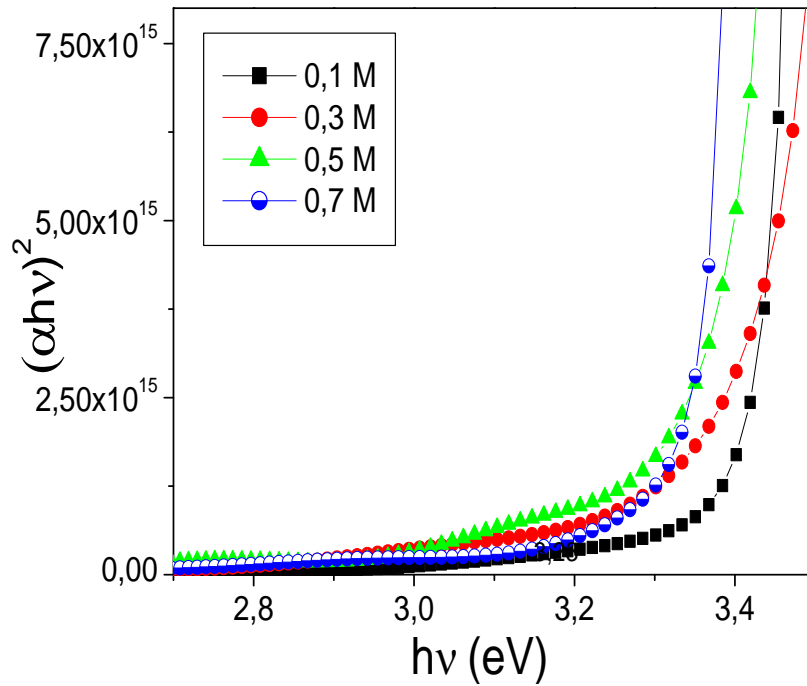
plus rugueuses des films. Par ailleurs, l'augmentation de l'épaisseur du film à des concentrations molaires plus élevées augmente la diffusion optique, ce qui réduit le facteur de transmission des films ZnO. Un comportement similaire a été observé par de nombreux auteurs [6,9].



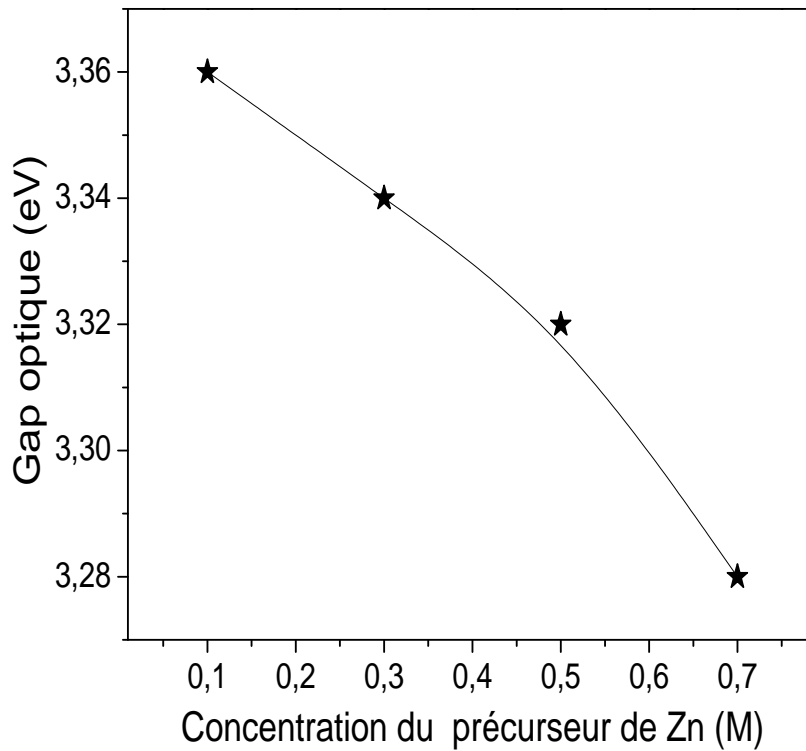
**Fig.III.13 :** Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films préparés à différentes concentrations du précurseur de Zn.

### b. Gap optique

Les valeurs de l'énergie du gap optique  $E_g$  sont obtenues par extrapolation de la courbe de  $(h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ . Cette procédure de calcul est présentée graphiquement sur la figure III.14. La figure III.15 montre l'évolution du gap optique des films ZnO en fonction des concentrations variables du précurseur. La présence d'un petit changement significatif dans l'énergie du gap optique est évidente d'après la figure III.15, lorsque la concentration du précurseur de zinc augmente. En faisant varier la concentration du précurseur de 0,1 à 0,7 M, le gap optique diminue de 3,36 à 3,28 eV. La réduction du gap optique est probablement due à l'augmentation du désordre dans le réseau du film. Il est bien admis que l'augmentation de la vitesse de croissance est accompagnée par l'augmentation du désordre dans le film qui cause un rétrécissement du gap optique des films. Ces valeurs de gap optique sont en bon accord avec d'autres travaux [6,9].



**Fig.III.14 :** Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon ( $h\nu$ ) des films préparés à différentes concentrations du précurseur de Zn.

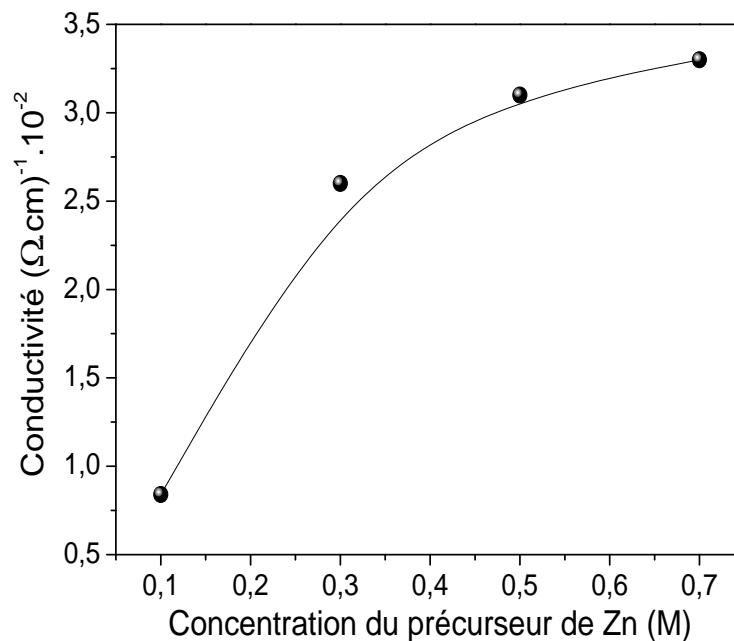


**Fig.III.15 :** Variation du gap optique en fonction de la concentration du précurseur de zinc.

### III.4.5. Caractérisations électriques

#### a. Conductivité électrique

Sur la figure III.16 nous avons rapporté la variation de la conductivité électrique mesurée par effet Hall dans des films ZnO élaborés avec des concentrations variables du précurseur de zinc. Les résultats montrent que la conductivité des films ZnO est dépendante de la concentration du précurseur. On observe que la conductivité des films augmente lorsque la concentration molaire du précurseur de Zn augmente de 0,1 à 0,7 M. Ce phénomène peut être dû à l'augmentation du nombre des  $Zn^{2+}$  espèces à des concentrations de précurseurs plus élevées ce qui favorise la concentration des porteurs dans les films et par conséquent augmenter la conductivité des films [10]. L'évolution de la conductivité trouvée par malek et al [6] est similaire à notre cas, pour une concentration du précurseur égal à 1 M la valeur maximale de la conductivité est de  $2,66 \times 10^{-3} (\text{cm})^{-1}$ .



**Fig.III.16** : Variation de la conductivité électrique en fonction de la concentration du précurseur de zinc.

#### b. Figure de mérite

La figure de mérite des films de ZnO déposés avec différentes concentrations du précurseur de zinc est mentionnée dans le tableau III.3.

| Film  | Transmittance (%) | $n(\text{.cm})^{-1}$ | d (nm) | $n_{11}$ | $n_{TC} (\text{ }^{-1})$ |
|-------|-------------------|----------------------|--------|----------|--------------------------|
| 0,1 M | 68,93             | $8,4 \times 10^{-3}$ | 185    |          | $3,28 \times 10^{-9}$    |
| 0,3 M | 80,71             | $2,6 \times 10^{-2}$ | 230    |          | $6,42 \times 10^{-8}$    |
| 0,5 M | 79,74             | $3,1 \times 10^{-2}$ | 250    |          | $7,33 \times 10^{-8}$    |
| 0,7 M | 74,35             | $3,3 \times 10^{-2}$ | 280    |          | $4,54 \times 10^{-8}$    |

**Tab.III.3 :** Figure de mérite des films ZnO déposés avec différentes concentrations du précurseur de Zn.

On voit clairement qu'elle varie dans la gamme  $3,28 \times 10^{-9}$  à  $7,33 \times 10^{-8} \text{ }^{-1}$  où la figure de mérite maximale est obtenue pour le film déposé avec une concentration de 0,5 M. A partir de ces résultats on déduit que la concentration du précurseur de zinc 0,5 M s'avère une concentration optimale pour la préparation des films ZnO.

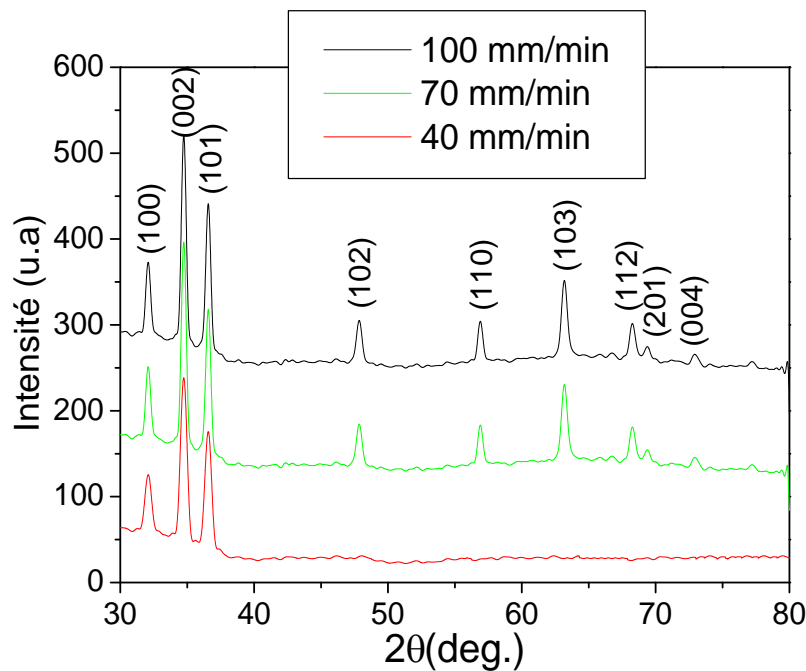
#### Série.4 : L'effet de la vitesse de tirage

Dans cette série, l'essentiel de notre étude a été porté sur l'effet de la vitesse de tirage sur les différentes propriétés des films ZnO. Les autres conditions expérimentales, regroupées dans le tableau II.2 (chapitre II), sont maintenues telles qu'elles durant l'étude de cette série: le 2-methoxyethanol comme solvant, l'acétate de zinc comme source de Zn, la concentration du précurseur est de 0,5 M, Trois vitesse de tirage sont utilisées 40, 70 et 100 mm/min.

#### III.5.1. Caractérisation structurale

La figure III.17 représente les spectres de diffraction des rayons X des films minces de ZnO déposés à différentes vitesse de tirage. Pour le spectre du film déposé à 40 mm/min, on observe trois pics situés à  $2\theta$   $31,64^\circ$ ,  $34,33^\circ$  et  $36^\circ$  qui sont assignés respectivement aux plans de diffraction (100), (002) et (101) caractérisant la phase hexagonale du type wurtzite de ZnO. On constate qu'à la vitesse de tirage 70 mm/min, le spectre montre l'apparition de nouveaux pics correspondant aux plans de diffractions (102), (110), (103), (112), (201) et (004) indiquant la formation de la structure hexagonale de type wurtzite de ZnO d'une part et d'autre part l'intensité des pics augmente avec l'augmentation de la vitesse de tirage. A la vitesse de tirage 100 mm/min, les films sont aussi poly-cristallins, on constate aussi, l'apparition des mêmes

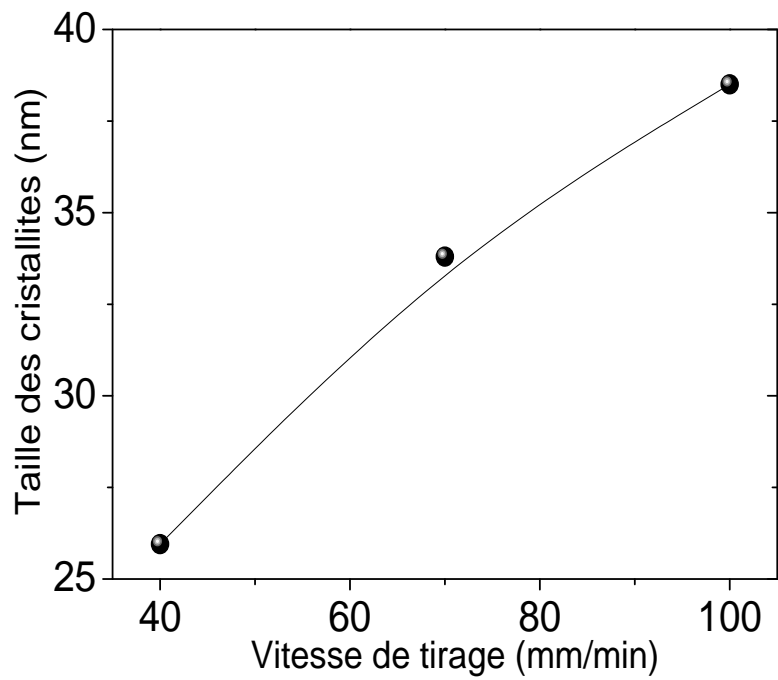
raies caractéristiques de la phase ZnO d'une part et d'autre part, l'augmentation de l'intensité des pics avec la vitesse de tirage. Ainsi nous notons que l'augmentation de l'intensité des pics avec la vitesse de tirage est un caractère commun de tous les spectres indiquant l'amélioration de la cristallinité des films, ceci est dû à l'augmentation de l'épaisseur.



**Fig.III.17** : Spectres de diffraction des RX des films ZnO élaborés à différentes vitesses de tirage: 40, 70 et 100 mm/min.

#### a. Taille des cristallites

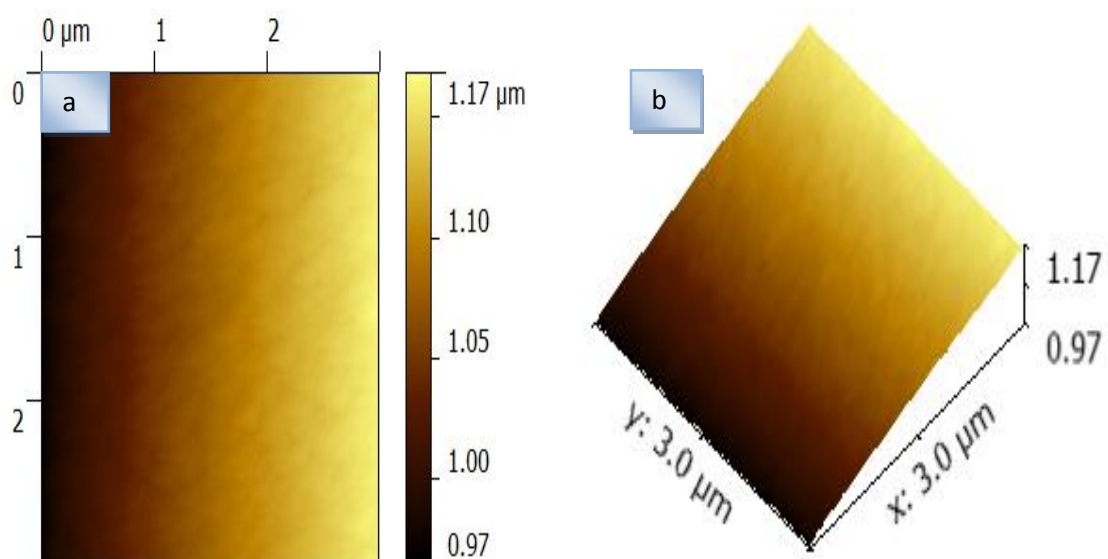
La taille des cristallites est estimée pour le plan le plus intense (002) selon l'équation de Scherrer. La figure III.18 montre la variation de la taille des cristallites  $D$  en fonction de la vitesse de tirage. On voit que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la vitesse de tirage, elle varie entre 25,95 et 38,50 nm. L'augmentation de la taille des cristallites peut être due à une vitesse de tirage plus élevée produisant des films plus épais. Les particules de zinc sont présentes à des niveaux plus élevés dans les couches minces plus épaisses, ce qui augmente les interactions électrostatiques entre les particules. Ce phénomène augmente la probabilité de rassemblement des particules pour former des cristallites plus grandes avec l'augmentation de la vitesse de tirage.

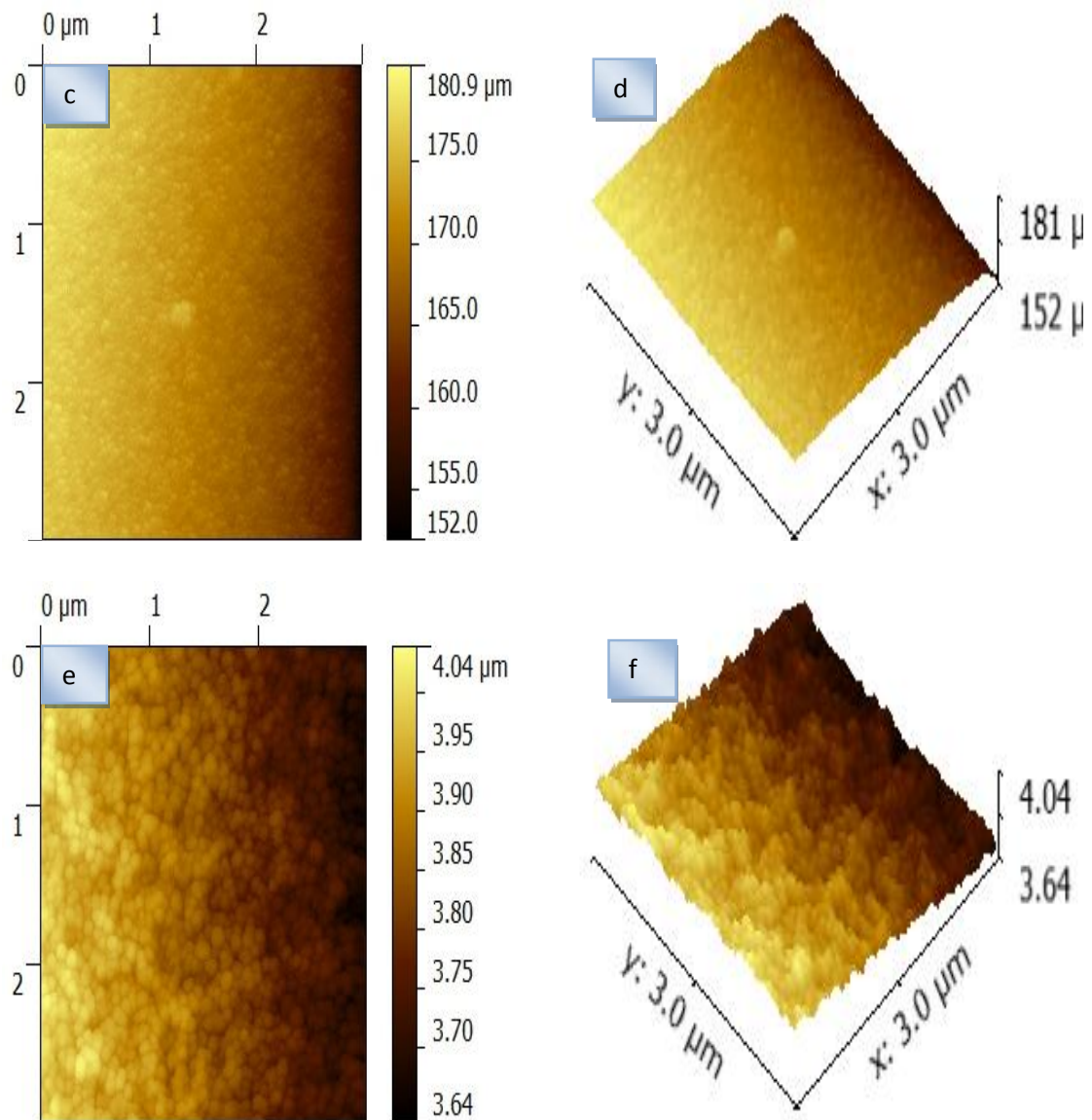


**Fig.III.18** : Variation de la taille des cristallites des films ZnO en fonction de la vitesse de tirage: 40, 70 et 100 mm/min.

### III.5.2. Caractérisation morphologique

Les images du AFM des films déposés avec différentes vitesses de tirage sont représentées sur la figure III.19.

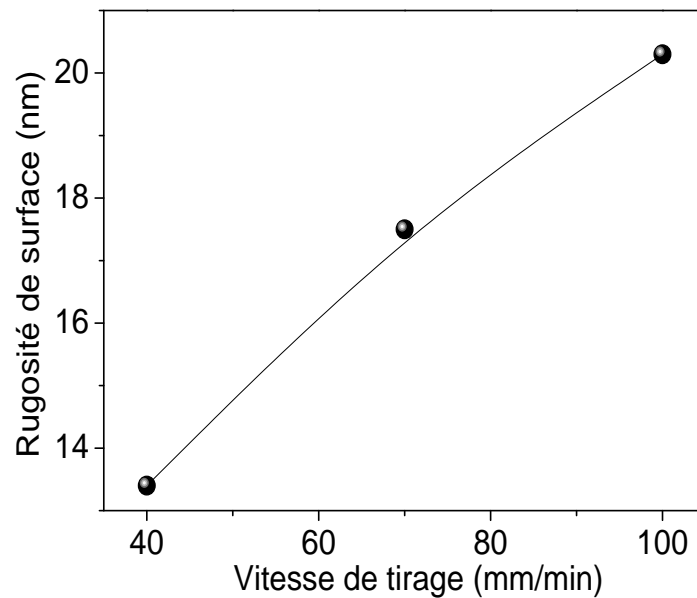




**Fig.III.19** : Images AFM des films ZnO déposés par sol gel à différentes vitesses de tirage : (a,b) 40, (c, d) 70 et (e,f) 100 mm/ min.

Elles révèlent que les couches minces ZnO déposées présentent une couverture uniforme des grains plans de formes régulières avec une surface moins rugueuse pour les films déposés à 40 mm/min. Une surface compacte et plus rugueuse recouverte par des grains plus gros est observée lorsque les films sont produits à des vitesses de tirage élevées (100 mm/min).

La variation de la rugosité de surface en fonction de la vitesse de tirage estimée à partir des images d'AFM est rapportée sur la figure III.20.



**Fig.III.20 :** Variation de la rugosité de surface des couches minces ZnO en fonction de la vitesse de tirage.

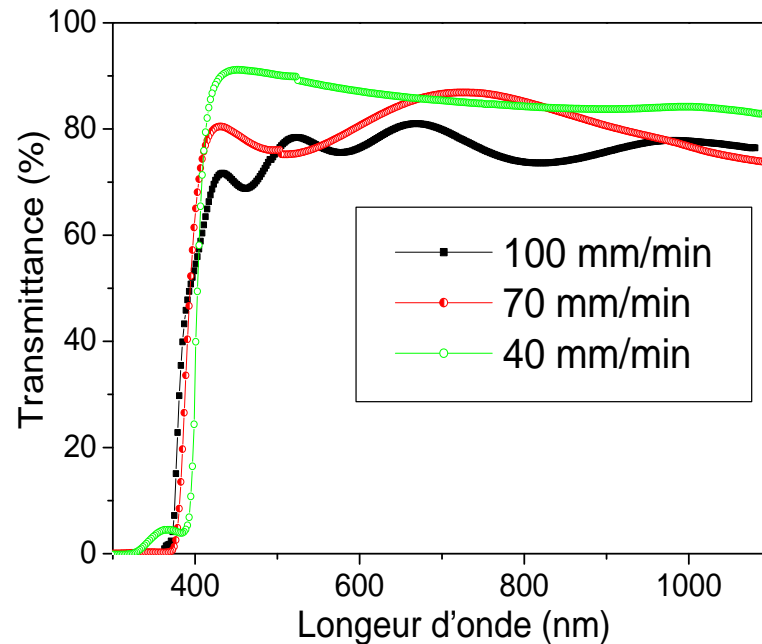
On voit que la rugosité de surface croît avec l'augmentation de la vitesse de tirage, elle varie entre 13,4 et 20,3 nm. Cela est attribué à l'augmentation de la taille des grains qui entraîne une augmentation de la rugosité de surface. Comme il a été rapporté par Aydemir et al [11], l'augmentation de l'épaisseur conduit à l'augmentation de la rugosité de surface.

### III.5.4. Caractérisations optiques

#### a. Transmittance

La figure III.21 représente les spectres de transmission des films ZnO élaborés avec trois différentes vitesses de tirage. Les mesures de la transmittance ont été faites dans la gamme des longueurs d'onde 300-1100 nm. Pour toutes les vitesses de tirage, la transmission optique dans le visible est supérieure à 80%. La valeur de la transmittance maximale (92%) est obtenue à la vitesse de tirage 40mm/min, puis elle décroît à (87,7%) pour une vitesse de 70mm/min et enfin atteint sa valeur la plus faible (81,2%) à la vitesse de 100mm/min. Cette différence dans la transmittance est due à l'écart dans les épaisseurs des films ou à la rugosité de surface, qui disperse la lumière et provoque sa diffusion dans des directions aléatoires, ce qui entraîne la diminution de la

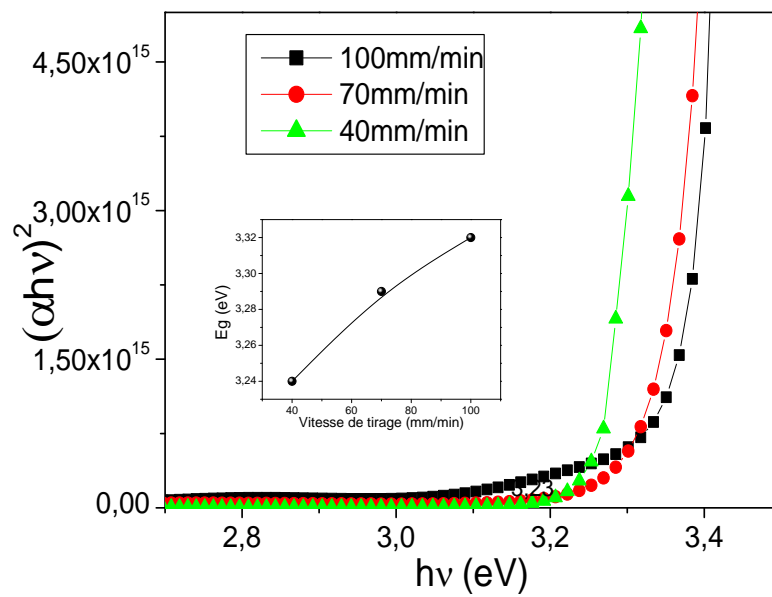
transmittance. Aydemir et al [11] ont noté ce même comportement de diminution de la transmittance avec l'augmentation de la vitesse de tirage des films ZnO.



**Fig.III.21** : Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films préparés à différentes vitesses de tirage : 40, 70 et 100 mm/min.

### b. Gap optique

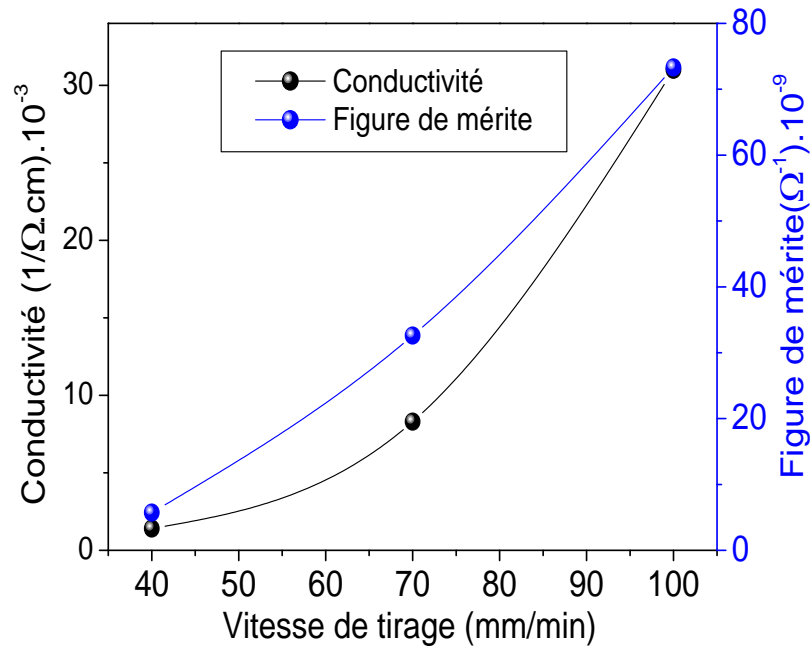
La bande optique est obtenue par l'intersection de la région linéaire de la courbe de  $(h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  et l'axe des abscisses ( $h\nu$ ) présenté par la figure III.22. Les valeurs du gap optique sont dans les environs de 3,24, 3,29 et 3,32 eV pour les films déposés respectivement à des vitesses de tirage de 40, 70 et 100 mm/min. On constate alors que l'énergie de la bande interdite des couches minces de ZnO dépend des vitesses de tirage. L'augmentation de la largeur de la bande interdite avec l'augmentation des vitesses de tirage est principalement due à l'effet Burstein-Moss qui illustre l'augmentation de la concentration des porteurs dans le film ZnO provoquera le mouvement du niveau de Fermi dans la bande de conduction, conduisant à une bande optique élargie [12,13]. Aydemir et al [11] ont étudié l'influence de la vitesse de tirage sur les couches minces ZnO déposées par voie chimique sol gel, ils ont rapporté l'augmentation de l'énergie de la bande interdite avec l'augmentation de la vitesse de tirage.



**Fig.III.22 :** Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon ( $h\nu$ ) des films préparés à différentes vitesses de tirage : 40, 70 et 100 mm/min et la figure insérée représente la variation du gap optique en fonction de la vitesse de tirage.

### III.5.5. Caractérisations électriques

La figure III.23 montre la variation de la conductivité électrique et de la figure de mérite en fonction de différentes vitesses de tirage.



**Fig.III.23 :** Variation de la conductivité électrique et de la figure de mérite en fonction de la vitesse de tirage : 40, 70 et 100 mm/min.

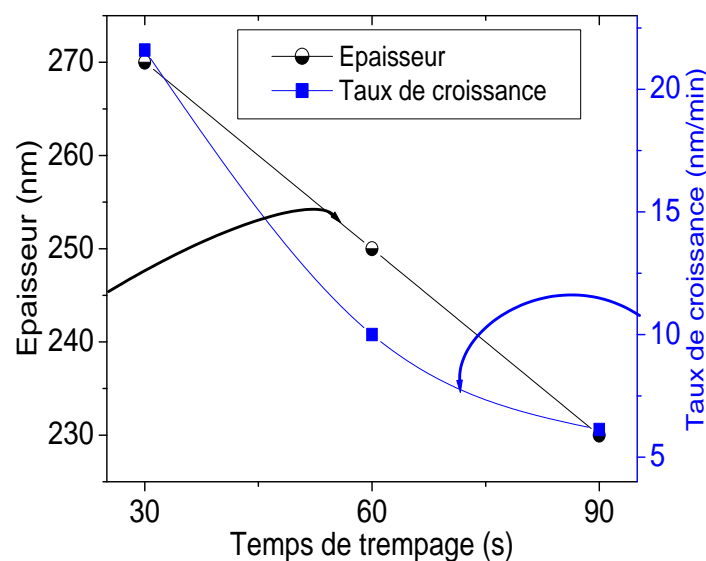
Les résultats montrent une augmentation de la conductivité électrique avec l'augmentation de la vitesse de tirage, la conductivité maximale est observée pour les films déposés à 100 mm/min, tandis que la conductivité minimale est observée pour les films préparés avec une vitesse de tirage égale à 40 mm/min. Une vitesse de tirage plus élevée produira des films plus épais ce qui entraîne la présence des  $Zn^{2+}$  à des niveaux plus élevés dans les films ZnO à cause de la vitesse de tirage élevée, ce qui augmente la concentration de porteurs dans les films ZnO. On peut voir également que la valeur de la figure de mérite varie dans la gamme  $5,73 \times 10^{-9}$  et  $7,33 \times 10^{-8} \text{ }^{-1}$ . Elle croît avec l'augmentation de la vitesse de tirage jusqu'à atteindre une valeur maximale pour le film préparé avec une vitesse de tirage égale à 100mm/min. On déduit que cette dernière s'avère une vitesse optimale pour la préparation des films ZnO.

### Série .5 : L'effet du temps de trempage

Dans cette série, notre étude a été basée sur l'influence du temps de trempage sur les propriétés fondamentales des couches ZnO. Trois temps de trempage sont utilisés 30, 60 et 90 secondes tout en fixant la vitesse de tirage à 100mm/min, le 2-methoxyethanol comme solvant, l'acétate de zinc comme source de Zn avec une concentration de 0.5 M.

#### III.6.1. Taux de croissance

Le taux de croissance et l'épaisseur des films ZnO en fonction du temps de trempage sont illustrés sur la figure III.24.

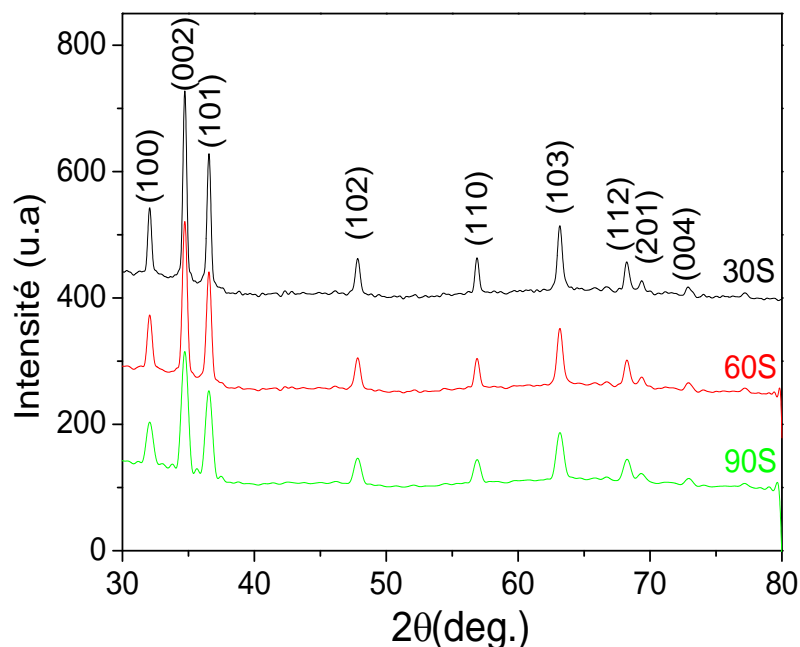


**Fig.III.24** : Le taux de croissance et l'épaisseur des films de ZnO en fonction du temps de trempage.

On constate que le taux de croissance décroît avec le temps de trempage jusqu'à atteindre une faible valeur de 6,13 nm /min pour le film élaboré avec un temps de trempage de 90s. Cette chute drastique du taux de croissance est causée par la dissociation du film formé ; les éléments formant le film exo-difusent vers la solution. Par ce fait, l'épaisseur de la couche diminue et le taux de croissance diminue proportionnellement à cette dernière.

### III.6.2. Caractérisation structurale

La figure III.25 représente les spectres de diffraction des rayons X des films élaborés en Trois temps de trempage.

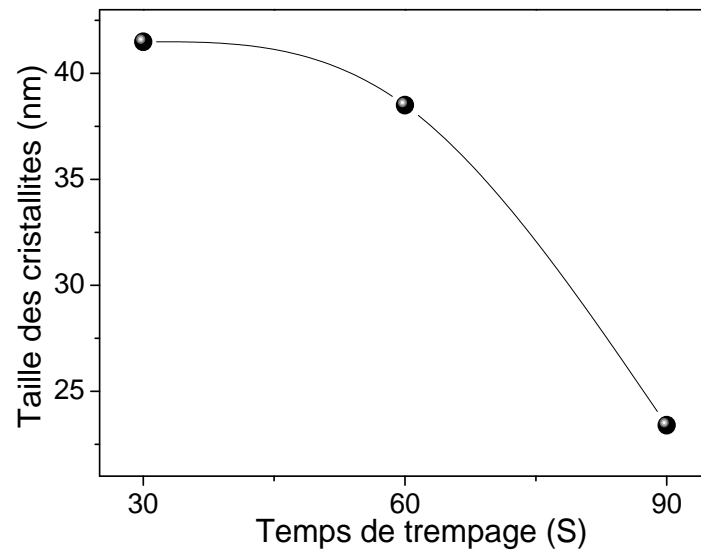


**Fig.III.25** : Spectres de DRX des films ZnO préparés à différents temps de trempage : 30, 60 et 90 s.

Les spectres des films préparés avec différents temps de trempage montrent des pics bien clairs et intenses relatifs aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (201) et (004) de la structure hexagonale de type wurtzite de ZnO. Il est clair que l'intensité des pics décroît avec l'augmentation du temps de trempage. Ceci est probablement dû à la différence des épaisseurs des films car le film élaboré avec un temps de trempage de 30s a une épaisseur de l'ordre de 270 nm, contrairement au film préparé avec un temps de trempage de 90s il est plus mince et l'épaisseur est de l'ordre de 230 nm.

### a. Taille des cristallites

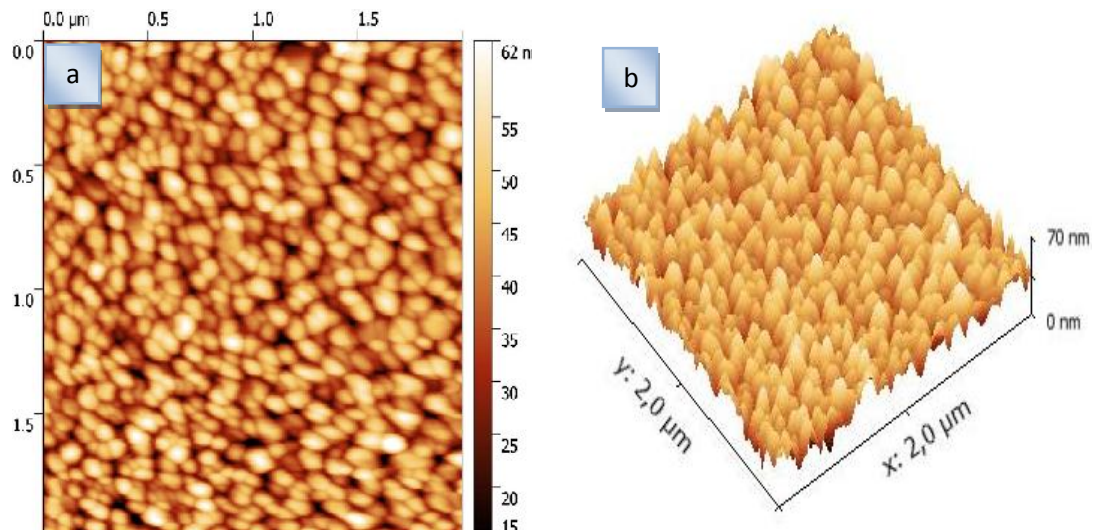
La figure III.26 montre la variation de la taille des cristallites en fonction du temps de trempage. On observe que l'augmentation du temps de trempage est accompagnée par une réduction de la taille des cristallites. Cette réduction est causée par la décroissance de l'épaisseur de 270 à 230 nm avec l'augmentation du temps de trempage de 30 à 90s.

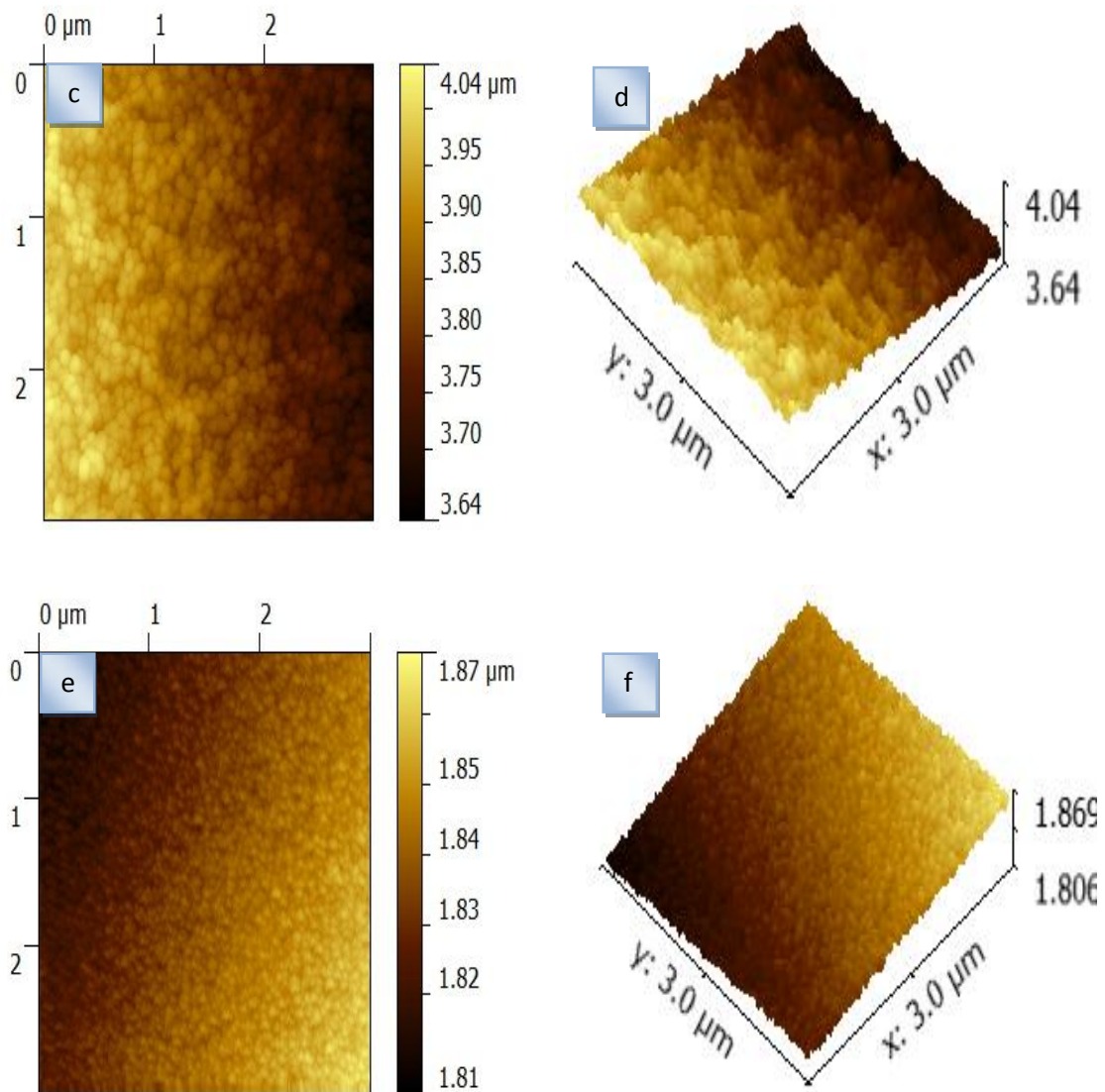


**Fig.III.26 :** Variations de la taille des cristallites des films ZnO en fonction du temps de trempage : 30, 60 et 90 s.

### III.6.3. Caractérisation morphologique

Les figures III.27 (a, b, c, d, e et f) représentent les images AFM des surfaces des films ZnO élaborés avec différents temps de trempage.

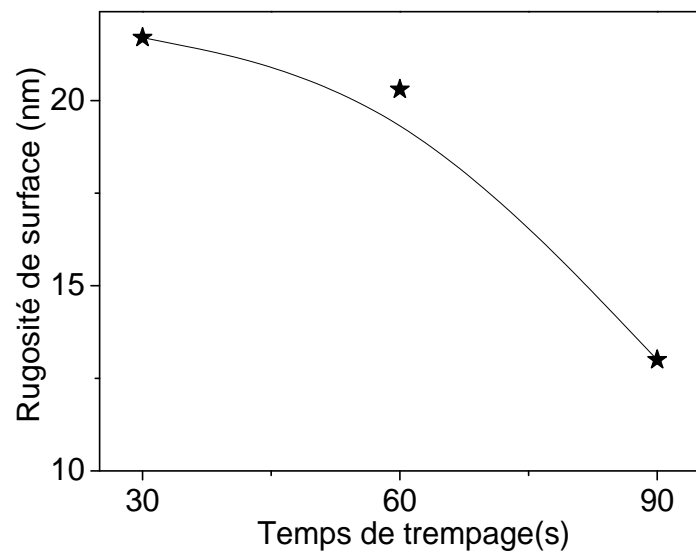




**Fig.III.27 :** Images AFM des films ZnO déposés par sol gel à différents temps de trempage : (a, b) : 30, (c, d) : 60 et (e, f) : 90s.

D'après ces images on voit clairement que la morphologie de surface des films est modifiée avec les différents temps de trempage. On constate que la taille des grains diminue légèrement avec l'augmentation du temps de trempage. La plus grande taille des grains est observée à partir des films élaborés en 30s, Ceci est en parfait accord avec les observations faites pour les spectres de diffraction RX.

A partir des images AFM, on peut déterminer la rugosité moyenne (RMS) dont les évolutions en fonction du temps de trempage sont représentées sur la figure III.28. On constate qu'avec l'augmentation du temps de trempage à 90 s, la surface des films devient moins rugueuse (21,7, 20,3 et 13 nm pour 30,60 et 90 s).

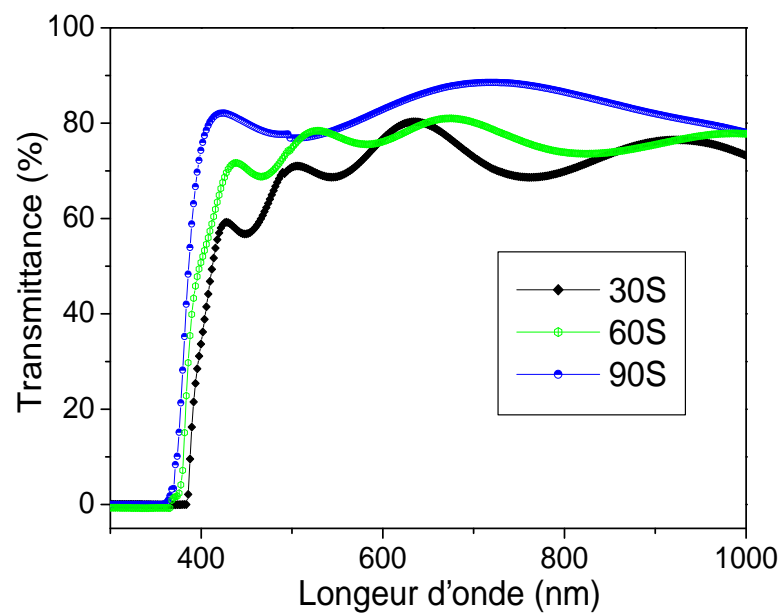


**Fig.III.28** : Variation de la rugosité de surface des couches minces ZnO en fonction du temps de trempage : 30, 60 et 90s.

### III.6.4. Caractérisations optiques

#### a. Transmittance

La figure III.29 représente la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films élaborés avec différents temps de trempage. Les mesures de la transmittance sont portées dans la gamme des longueurs d'onde 300-1100 nm.

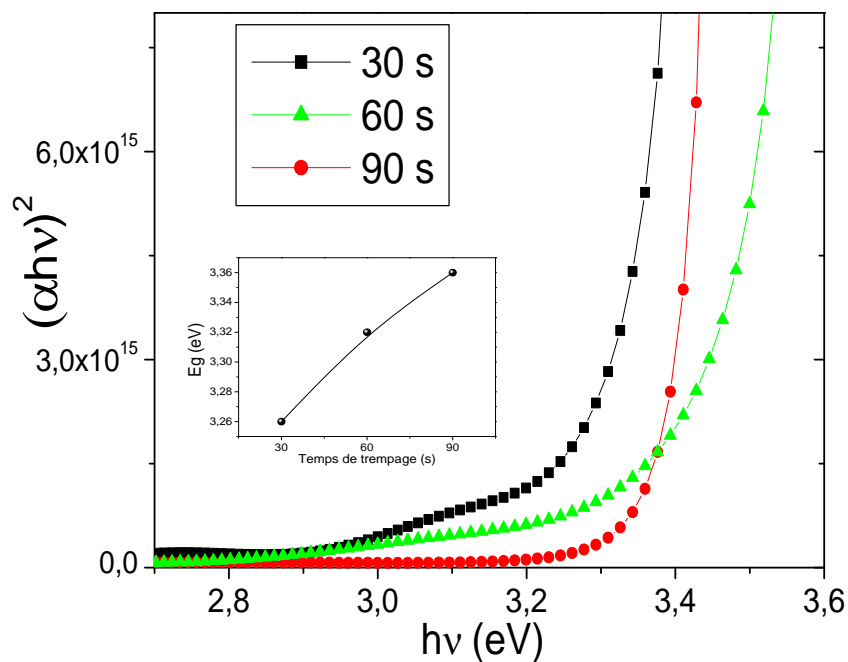


**Fig.III.29** : Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films préparés à différents temps de trempage : 30, 60 et 90 s.

Les films préparés avec un temps de 90s sont plus transparents que ceux préparés avec les temps 60 et 30s qui donnent des transmittances respectivement de l'ordre de 89,1%, 81,2% et 80,7%. Cette différence dans la transmission est principalement due à la grande différence des épaisseurs des films ainsi que la rugosité de surface qui disperse la lumière et provoque sa diffusion dans des directions aléatoires, ce qui entraîne la diminution de transmittance.

### b. Gap optique

La figure III.30 représente la variation de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de l'énergie du photon incident ( $h\nu$ ) des films ZnO préparés avec différents temps de trempage. L'énergie du gap  $E_g$ , est respectivement de l'ordre de 3.26, 3.32 et 3.36eV pour les films préparés avec des temps de 30, 60 et 90s. Ce résultat est la conséquence de l'épaisseur des films, ce qui explique l'élargissement du gap optique des couches déposées avec un temps de trempage (90s) par comparaison aux films préparés avec un temps (30s).



**Fig.III.30 :** Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon ( $h\nu$ ) des couches déposées avec différents temps de trempage (30, 60 et 90s) et la figure insérée représente la variation du gap optique en fonction du temps de trempage.

### III.6.5. Caractérisations électriques

#### a. Conductivité électrique

Dans le tableau III.4, on a rapporté la variation de la conductivité électrique mesurée par effet hall dans les films élaborés à différents temps de trempage. La conductivité des films préparés à temps de trempage de 30s est plus élevée que celles préparés à 60s et 90s. Cette élévation de la conductivité dans les films préparés avec le temps de trempage de 30s par rapport à celle des films préparés avec les temps 60 et 90s peut être due à l'augmentation des porteurs libres au sein des films, et par conséquent augmenter la conductivité des films.

#### b. Figure de mérite

La figure de mérite des films ZnO déposés avec différents temps de trempage (30, 60 et 90 s) est mentionnée dans le tableau III.4. Elle varie dans la gamme  $4,63 \times 10^{-8}$  à  $1,71 \times 10^{-7}$ . La figure de mérite maximale est obtenue pour le film préparé avec un temps de trempage égal à 30 secondes. On conclut que celui-ci s'avère un temps optimal pour la préparation des films ZnO.

| Film | $E_g$ (eV) | d (nm) | $(\text{.cm})^{-1}$  | T (%) | $\tau_c$ ( $\text{s}^{-1}$ ) |
|------|------------|--------|----------------------|-------|------------------------------|
| 30s  | 3,26       | 270    | $5,9 \times 10^{-2}$ | 80    | $1,71 \times 10^{-7}$        |
| 60s  | 3,32       | 250    | $3,1 \times 10^{-2}$ | 79,74 | $7,33 \times 10^{-8}$        |
| 90s  | 3,36       | 230    | $9,3 \times 10^{-3}$ | 86,97 | $4,63 \times 10^{-8}$        |

**Tab.III.4 :** Tableau comparatif des propriétés des films de ZnO déposées avec différents temps de trempage : le gap optique, l'épaisseur, la conductivité électrique, la transmittance optique et la figure de mérite.

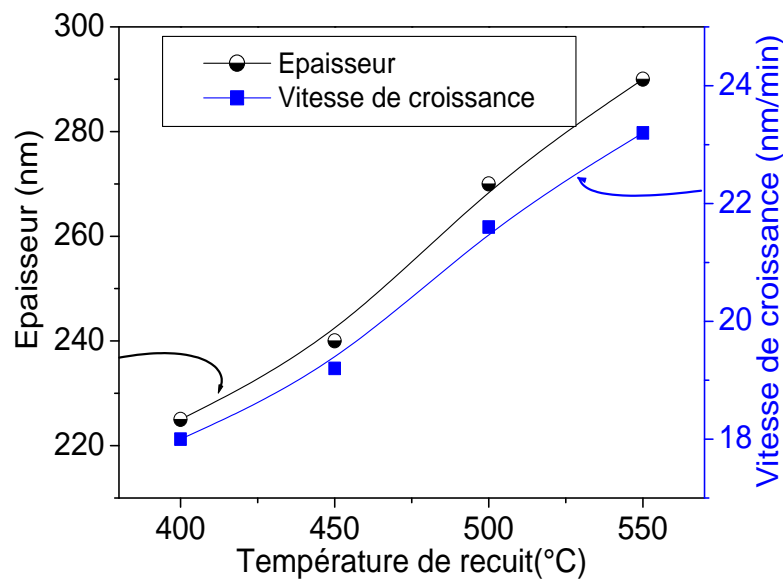
#### Série .6 : L'effet de la température de recuit

Dans cette série, on a présenté les résultats de l'étude de l'effet de la température de recuit sur les propriétés fondamentales des couches ZnO. Dans cette partie, on a utilisé l'acétate de zinc comme précurseur avec une concentration de 0,5 M, le 2methoxyethanol comme solvant, la vitesse de tirage a été fixée à 100mm/min, le temps

de trempage a été maintenu égal à 30 secondes mais la température de recuit a été varié dans la gamme de 400 à 550°C.

### III.7.1. Vitesse de croissance

La vitesse de croissance et l'épaisseur des films ZnO en fonction de la température de recuit sont représentées sur la figure III.31, d'après cette figure on voit que la vitesse de croissance augmente avec la température de recuit.



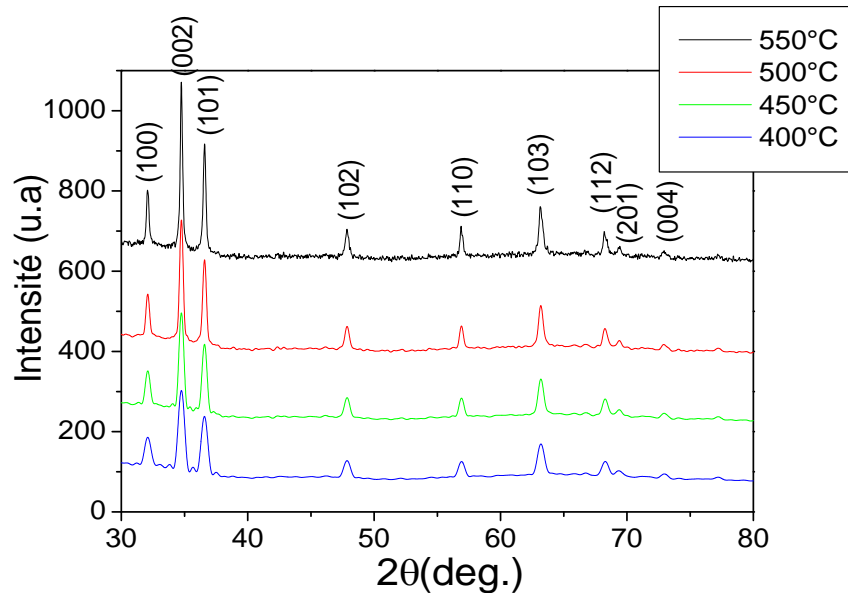
**Fig.III.31** : Variation de la vitesse de croissance et de l'épaisseur des films ZnO en fonction de la température de recuit.

L'influence de la température de recuit sur la vitesse de croissance est principalement due à l'activation de la réaction chimique en surface des espèces contribuant à la formation du film. En augmentant la température de recuit de 400 à 550°C, la quantité de matière sur le substrat croît et par conséquent l'épaisseur du film augmente de 225 à 290 nm.

### III.7.2. Caractérisation structurale

La figure III.32 représente les spectres de diffraction des RX des films ZnO déposés avec différentes température de recuit. Dans ces spectres on remarque que les films sont bien cristallisés. On note aussi la présence de la phase ZnO. Les pics caractéristiques de la phase ZnO apparaissent aux différents angles :  $2\theta = 31,64^\circ$ ,  $35,33^\circ$ ,  $36^\circ$ ,  $47,39^\circ$ ,  $56,5^\circ$ ,  $62,42^\circ$ ,  $67,08^\circ$  et  $68,29^\circ$  assignés respectivement aux

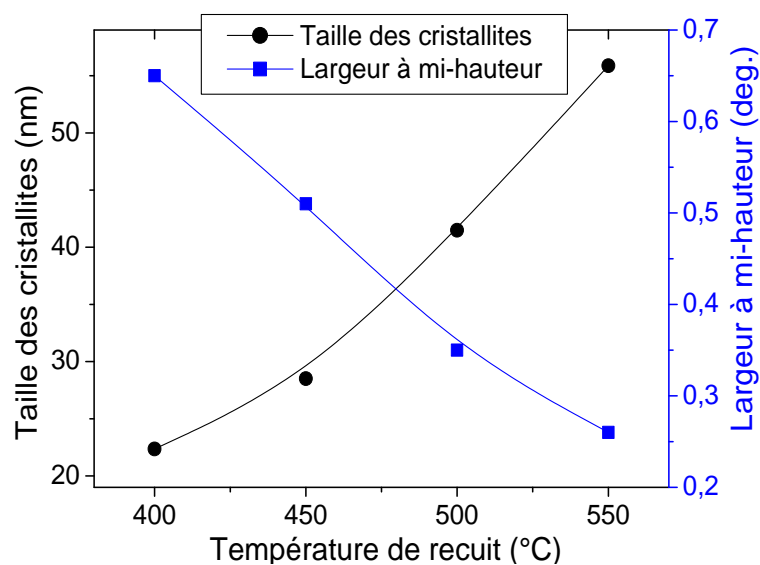
plans suivants (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (201) et (004) caractéristiques de la phase hexagonale de type wurtzite de ZnO. On note une augmentation de l'intensité des pics avec l'augmentation de la température de recuit.



**Fig.III.32 :** Spectres de diffraction de RX des films ZnO élaborés par sol gel avec différentes températures de recuit (400, 450, 500 et 550°C).

#### a. Taille des cristallites

La taille des cristallites ainsi que la largeur à mi-hauteur ( ) du pic de diffraction (002) en fonction des températures de recuit sont présentées sur la figure III.33.



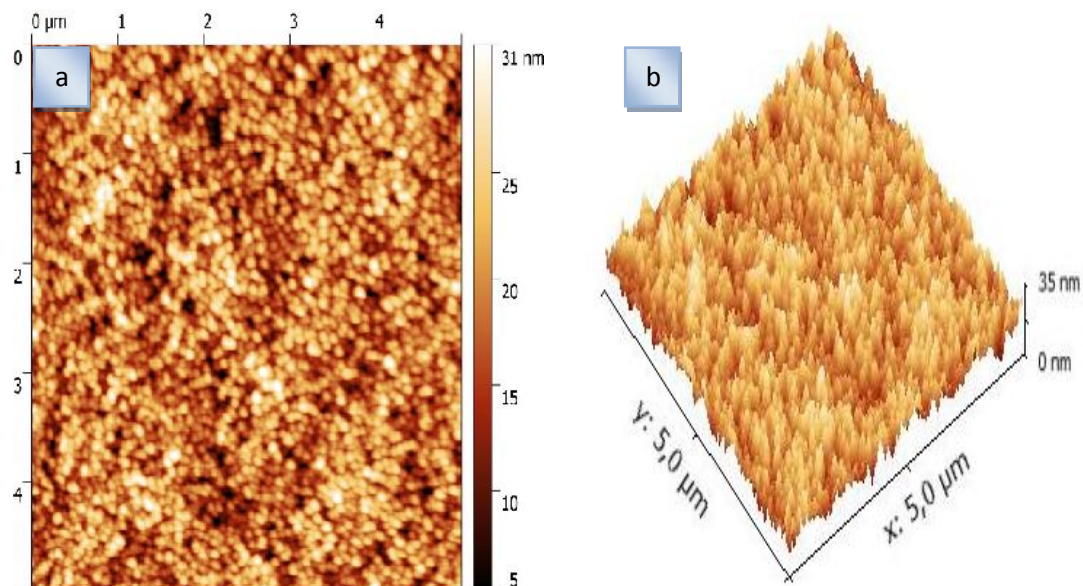
**Fig.III.33 :** Variation de la taille des cristallites et la largeur à mi-hauteur en fonction de la température de recuit.

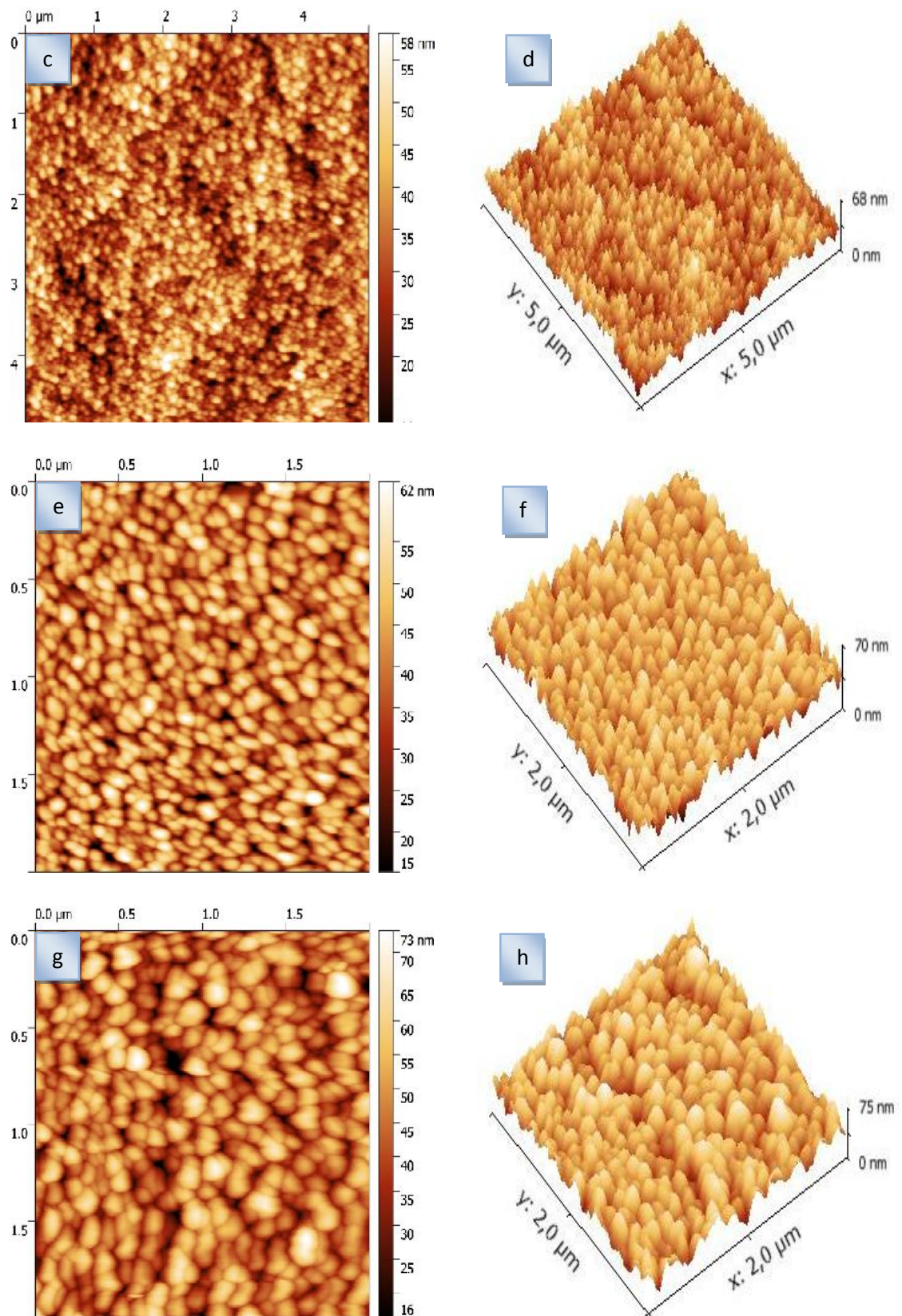
On observe que la taille des cristallites augmente graduellement de 22,36 à 55,88 nm et la largeur à mi-hauteur diminue de 0,65 à 0,26° avec l'augmentation de la température de recuit de 400 à 550 C. Une augmentation de la taille des cristallites est activée par la température de recuit, car une température élevée produit plus d'énergie pour améliorer la mobilité atomique. Cette amélioration conduit à une augmentation de la taille des cristallites et une amélioration de la qualité cristalline des couches minces ZnO [14]. Il est bien connu que, l'augmentation de la température de traitement est toujours accompagnée par l'augmentation de la taille des cristallites quel que soit la technique d'élaboration utilisée [15, 16,17].

### III.7.3. Caractérisation morphologique et la composition des films

#### a. La morphologie

L'observation des surfaces des films en microscope à force atomique permet la vérification de l'homogénéité des films, la forme des grains ainsi que l'analyse qualitative des couches. Les images du AFM en 2D et 3D des films déposés avec différentes température de recuit sont représentées sur la figure III.34, qui montre que la surface des films est homogène avec une structure granulaire.

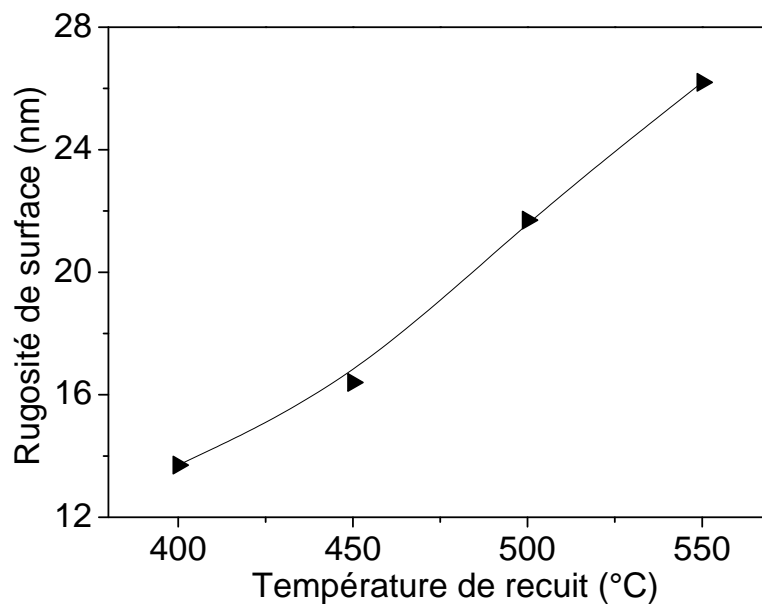




**Fig.III.34 :** Images AFM des films ZnO déposés par sol gel à différents température de recuit : (a,b) : 400, (c,d) : 450, (e,f) : 500 et (g,h) : 550°C.

Il est évident d'après la figure III.34 que la température de recuit modifie la morphologie de surface. Une température élevée produit plus d'énergie pour améliorer la mobilité atomique. Cette amélioration conduit à une augmentation de la taille des grains.

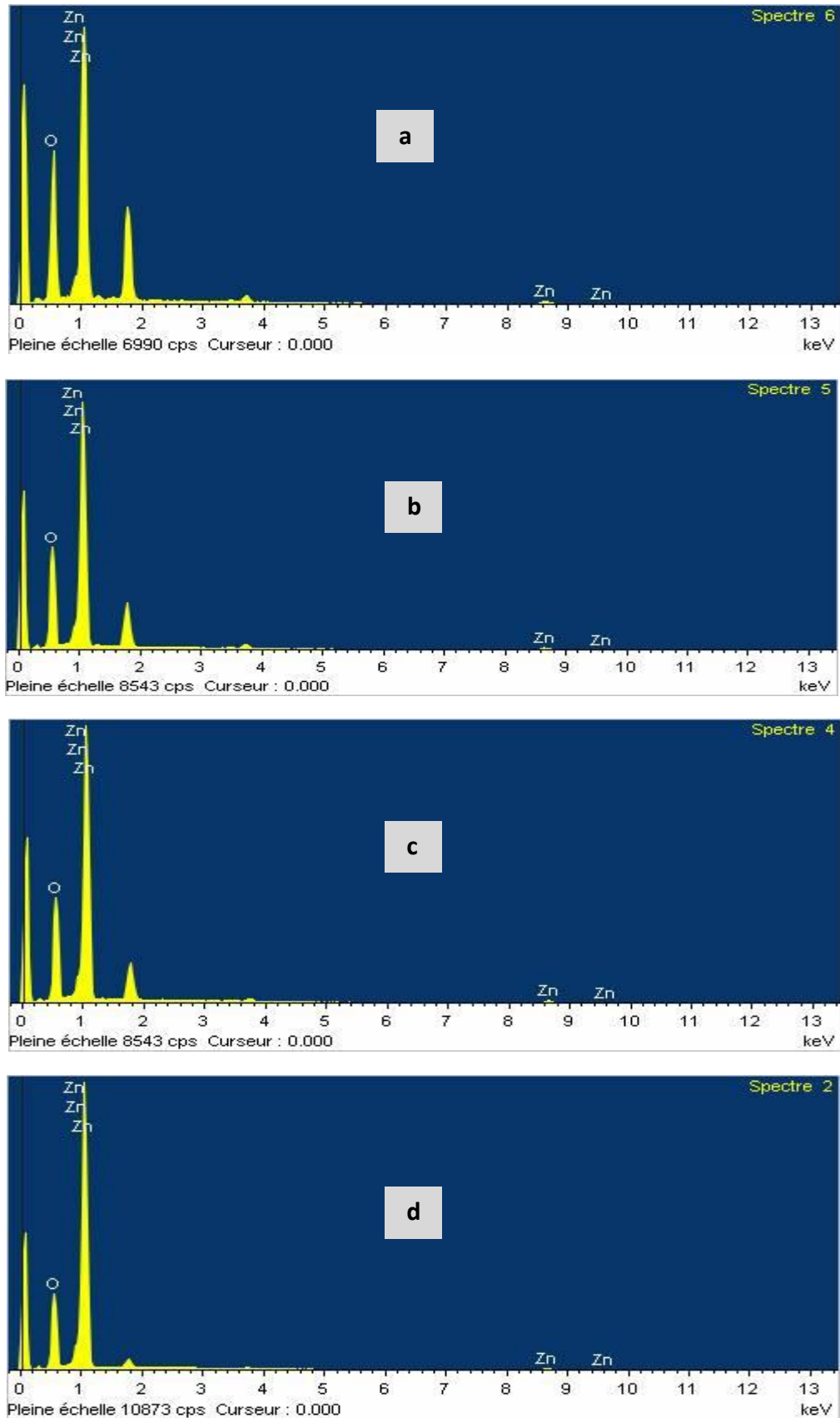
L'analyse topographique (figure III.35) a montré que la rugosité moyenne quadratique (RMS) de la surface des films augmente de 13,7 à 26,2 nm avec l'augmentation de la température de recuit de 400 à 550° C. Ceci est dû à la croissance de la taille des grains qui a entraîné une augmentation de la rugosité de surface.



**Fig.III.35 :** Variation de la rugosité de surface des couches minces ZnO en fonction de la température de recuit.

### b. Composition des films

Afin de confirmer la composition de nos films nous avons eu recours à l'analyse par EDX. Sur la figure III.36 (a, b, c et d), nous avons rapporté des spectres typiques d'EDX des films ZnO préparés avec des températures de recuit (400, 450, 500 et 550°C). Les spectres EDX des films montrent la présence de deux éléments Zn et O constituants le film de ZnO avec des intensités différentes. On remarque, également à partir de ces spectres, que le pourcentage atomique du zinc augmente et le pourcentage atomique d'oxygène diminue avec l'augmentation de la température de recuit, Les pourcentages atomiques des éléments de composition, tels que Zn et O sont présentés dans le tableau III.5.



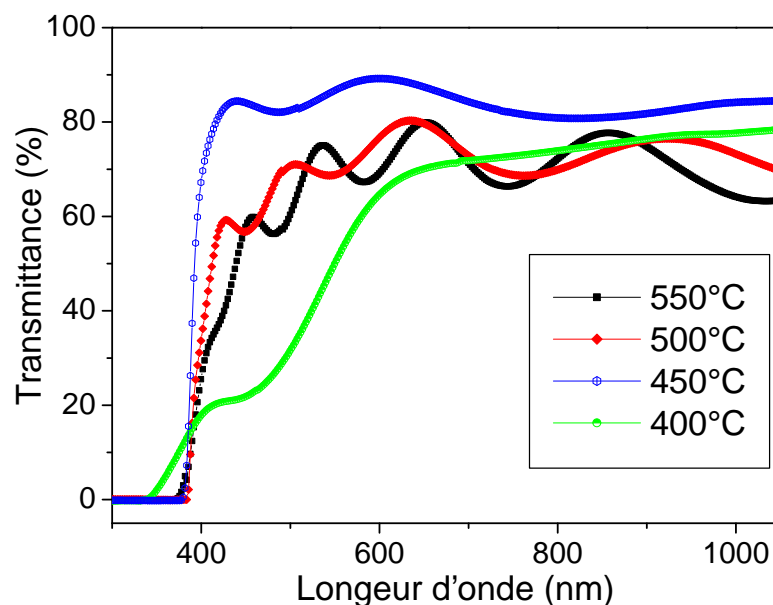
**Fig.III.36 :** Spectres EDX des couches minces de ZnO préparées par sol gel à différentes températures de recuit : (a) : 400, (b) : 450, (c) : 500 et (d) : 550°C.

Il faut rappeler que le taux d'oxygène dans les films minces est un peu surestimé à cause de la contribution de l'oxygène provenant du substrat. Avec l'augmentation de l'épaisseur des films avec le recuit ; le taux d'oxygène détecté diminue à cause de la disparition de la contribution du substrat ; avec l'augmentation de l'épaisseur le taux des constituants s'approche de celui du film.

### III.7.4. Caractérisations optiques

#### a. Transmittance

Les propriétés optiques des tous les films ZnO ont été caractérisé à l'aide d'un spectrophotomètre dans la gamme UV-Visible de 300 à 1100 nm. Les spectres de transmittance du rayonnement par les couches préparées à différentes températures de recuit sont représentés sur la figure III.37.



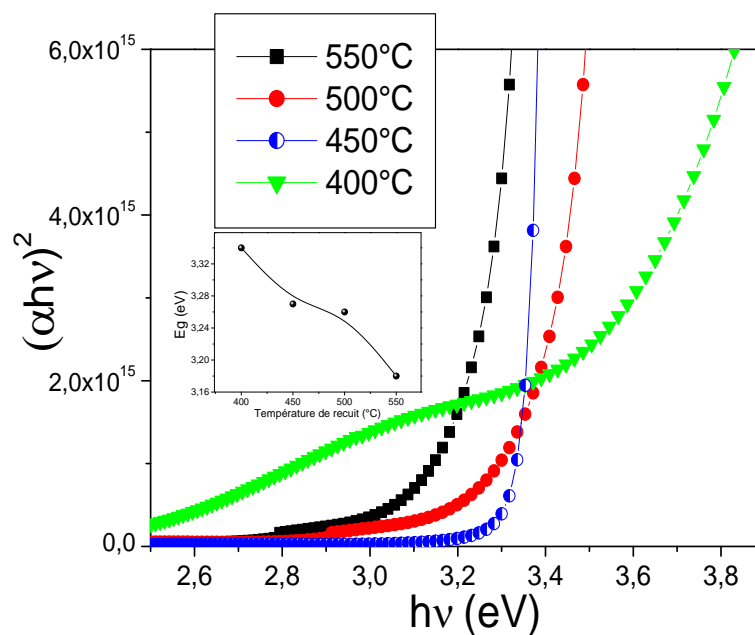
**Fig.III.37** : Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films préparés à différentes températures de recuit.

Cette figure montre que tous les films présentent une transmittance élevée dans la région visible avec un bord d'absorption net d'environ 370 nm. La transmittance moyenne des films est passée de 89,% à 80% quand la température de recuit augmente de 450 à 550°C. Ce comportement peut être lié à la rugosité de surface accrue, ce qui disperse la lumière et provoque sa diffusion dans des directions aléatoires et entraîne la diminution de transmission. Nos résultats s'accordent avec ceux de plusieurs chercheurs

[15,17] où il a été noté que la transmittance diminue avec l'élévation de la température de recuit.

### b. Gap optique

La figure III.38 montre la courbe  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  pour les films ZnO préparés avec différentes températures de recuit et la figure insérée présente la variation du gap optique de nos films en fonction de la température de recuit, est également représentée dans la figure III.38.



**Fig.III.38** : Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon ( $h\nu$ ) des couches déposées avec différentes températures de recuit (400, 450, 500 et 550°C). La figure insérée représente la variation du gap optique en fonction de la température de recuit.

Cette figure, nous permet de voir que les valeurs du gap optique mesurées diminuent de 3,34 à 3,18 eV avec l'augmentation de la température de recuit de 400 à 550°C. Cette réduction de la bande interdite avec la température de recuit est une conséquence de l'effet de confinement quantique, dû à la grande taille des cristallites dans les films préparés avec différentes températures de recuit. Par conséquent, la valeur du gap optique dans les couches étudiées est régie par la taille des cristallites. Ces valeurs sont proches des valeurs du gap optique de ZnO rapportées dans la littérature qui varient entre 3,36 à 3,28 eV [15].

### III.7.5. Caractérisations électriques

#### a. Conductivité électrique

Le tableau III.5 regroupe la variation de la conductivité électrique des films ZnO en fonction de la température de recuit. On remarque que la conductivité électrique des films, augmente progressivement avec la température de recuit. Ceci justifie le caractère semi-conducteur de nos films. L'élévation de la température engendre une augmentation de la taille de cristallites ; ce dernier engendre l'augmentation de la mobilité des porteurs ce qui explique l'augmentation de la conductivité des films avec la température de recuit.

| Film (°C) | $E_g$ (eV) | d (nm) | $(\text{.cm})^{-1}$  | T (%) | $\tau_C$ ( $^{-1}$ )  | Zn (at.%) | O (at.%) |
|-----------|------------|--------|----------------------|-------|-----------------------|-----------|----------|
| 400       | 3,34       | 225    | $3,3 \times 10^{-3}$ | 70,72 | $2,09 \times 10^{-9}$ | 32,85     | 67,15    |
| 450       | 3,27       | 240    | $8,3 \times 10^{-3}$ | 87,35 | $4,94 \times 10^{-8}$ | 38,09     | 61,91    |
| 500       | 3,26       | 270    | $5,9 \times 10^{-2}$ | 80,03 | $1,71 \times 10^{-7}$ | 39,95     | 60,05    |
| 550       | 3,18       | 290    | $6,6 \times 10^{-2}$ | 80,48 | $2,05 \times 10^{-7}$ | 47,42     | 52,58    |

**Tab.III.5 :** Tableau comparatif des propriétés des films ZnO déposés avec différentes températures de recuit: le gap optique, l'épaisseur, la conductivité électrique, la transmittance optique, la conductivité électrique, la figure de mérite et le pourcentage atomique de zinc et d'oxygène.

#### b. Figure de mérite

La figure de mérite des films ZnO déposés avec différentes températures de recuit est mentionnée dans le tableau III.5. Elle varie dans la plage  $2,09 \times 10^{-9}$  à  $2,05 \times 10^{-7} \text{ }^{-1}$  où la figure de mérite maximale est obtenue pour le film préparé avec une température de recuit égale à 550°C.

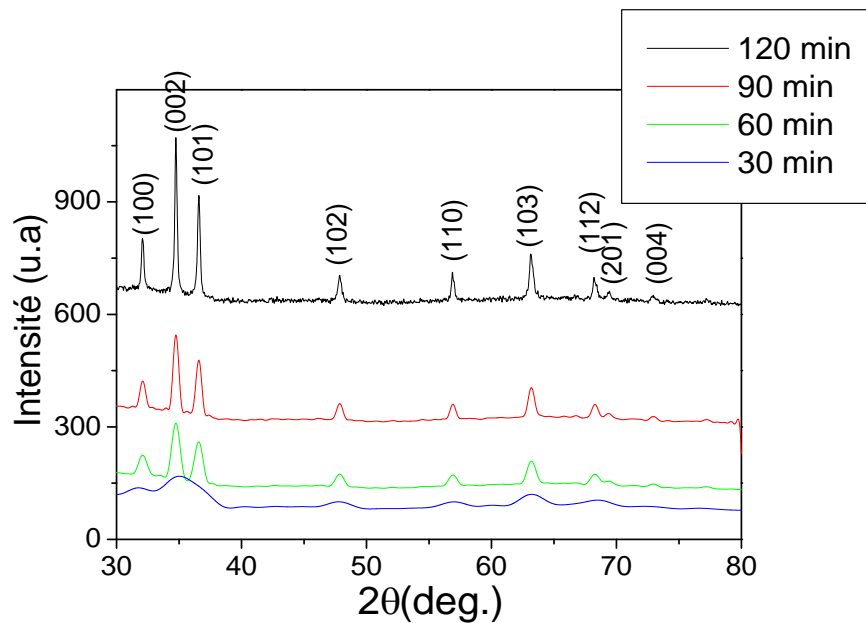
#### Série .7 : L'effet du temps de recuit

Dans cette série, nous avons étudié l'influence du temps de recuit sur les propriétés fondamentales des couches minces ZnO, tout en fixant les autres paramètres tels que : l'acétate de zinc comme précurseur avec une concentration de 0,5 M, le 2-méthoxyéthanol comme solvant, la vitesse de tirage a été fixée à 100mm/min, le temps

de trempage a été maintenu égal à 30 secondes, la température de recuit 550°C mais le temps de recuit a été varié de 30 à 120 minutes.

### III.8.1. Caractérisation structurale

Dans la figure III.39, nous avons regroupé les spectres de diffraction DRX des films ZnO élaborés avec différents temps de recuit.



**Fig.III.39 :** Spectres de diffraction par rayons X des films ZnO élaborés à différents temps de recuit (30, 60, 90 et 120 min).

L'influence du temps de recuit sur les films est clairement visible et laisse supposer que les propriétés structurales des films sont sensibles à ce paramètre. Les spectres DRX des échantillons montrent la structure cristalline avec des pics intenses relatifs aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (201) et (004) caractéristiques de la phase ZnO identifiés par comparaison aux fichiers ASTM. Ces spectres, montrent la prédominance du pic (002) dans tous les films. On voit que le film préparé avec un temps de recuit de 30 minutes présente des pics de faible intensité correspondant au plan (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (201) et (004). On note l'augmentation de l'intensité des pics avec le temps de recuit pour les films élaborés à 60 et 90 minutes. En revanche les films préparés à 120 minutes présentent les pics de diffraction les plus intenses avec une orientation préférentielle suivant la direction (002). Ceci indique une meilleure cristallisation des films avec l'augmentation du temps de recuit.

### a. Taille des cristallites

A partir du spectre des rayons X nous avons calculé la taille des cristallites des films ZnO à partir du pic le plus intense (002) en fonction du temps de recuit, les résultats obtenus sont représentés dans la figure III.40.

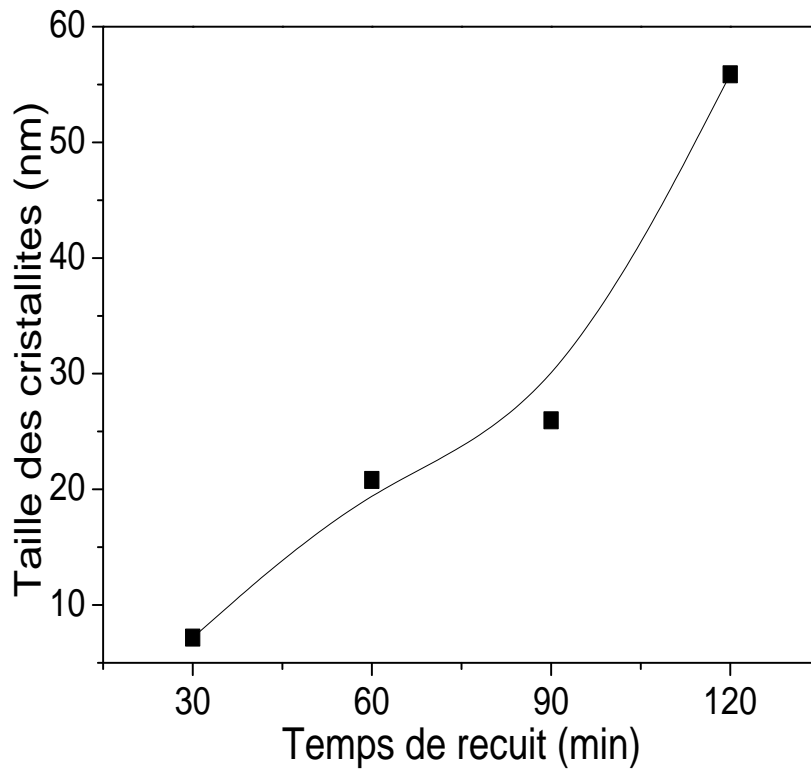
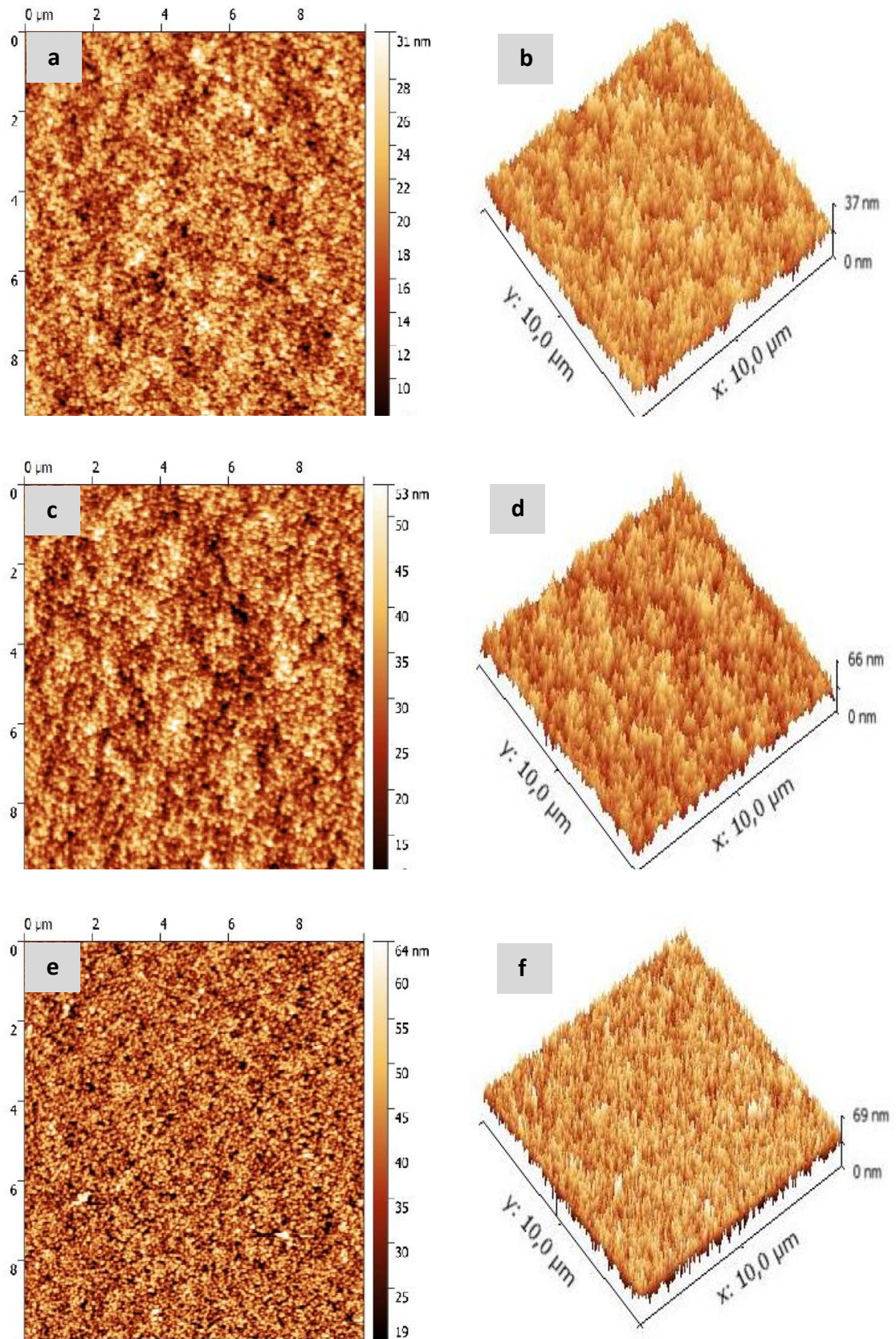


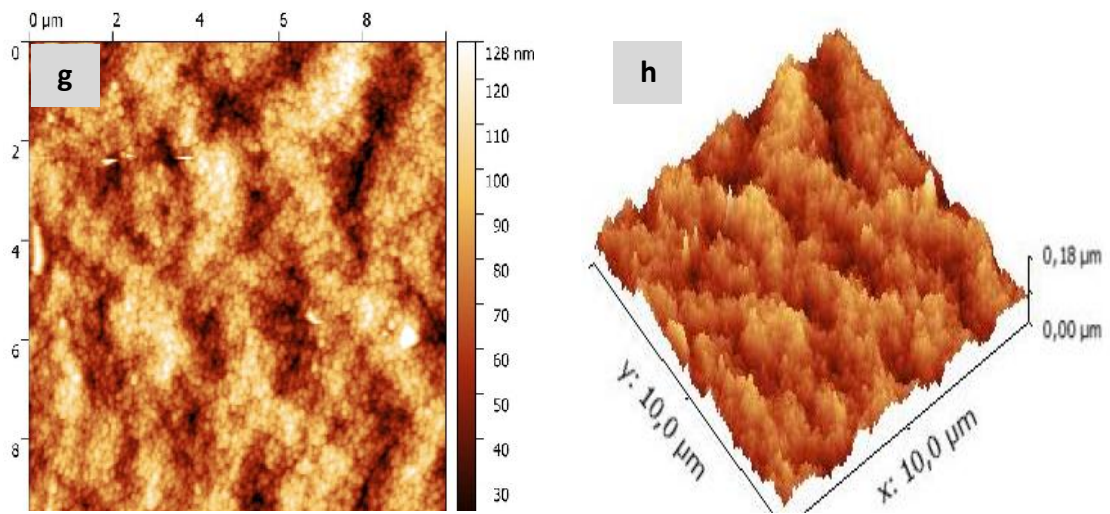
Fig.III.40 : Variation de la taille des cristallites en fonction du temps de recuit.

On observe que la taille des cristallites augmente de 7,18 à 55,87 nm lorsque le temps de recuit augmente de 30 à 120 min. Cette augmentation est due à la croissance de l'épaisseur des films avec l'augmentation du temps de recuit.

### III.8.2. Caractérisation Morphologique

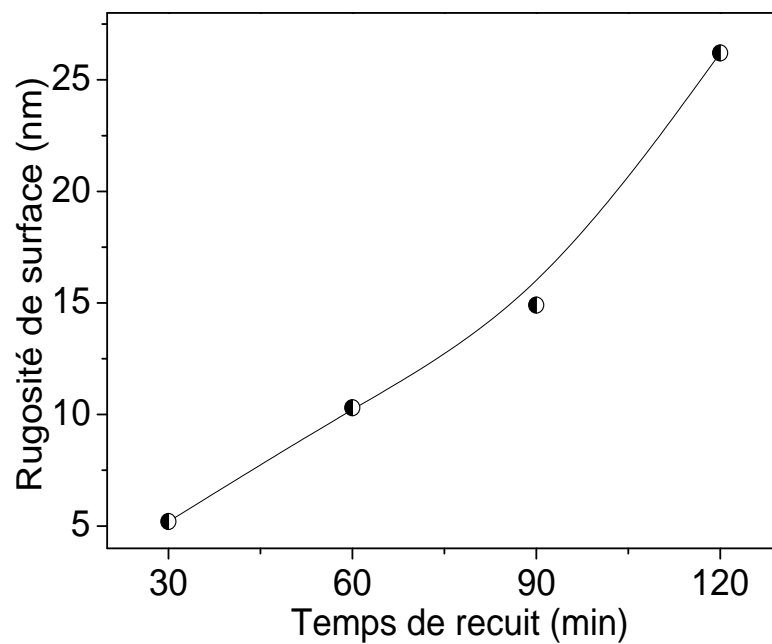
La morphologie des films a été observée par le microscope à force atomique (AFM). Les images d'AFM des films déposés à différents temps de recuit sont regroupées sur la figure III.41. La surface du film déposé à 30min est lisse et dense et contient de petits grains. Avec l'augmentation du temps de recuit, la surface des films devient plus homogène, plus rugueuse et dense.





**Fig.III.41** : Les images du AFM des films ZnO déposés à différents temps de recuit : (a, b) : 30, (c, d) : 60, (e, f) : 90 et (g, h) : 120 min.

La figure III.42 montre l'évolution de la rugosité moyenne quadratique (RMS) des films en fonction du temps de recuit. On observe que la rugosité RMS de la surface des films croît de 5,2 à 26,2 nm lorsque le temps de recuit augmente de 30 à 120 min. Ceci est dû à la croissance de la taille des grains qui a entraîné une augmentation de la rugosité de surface.

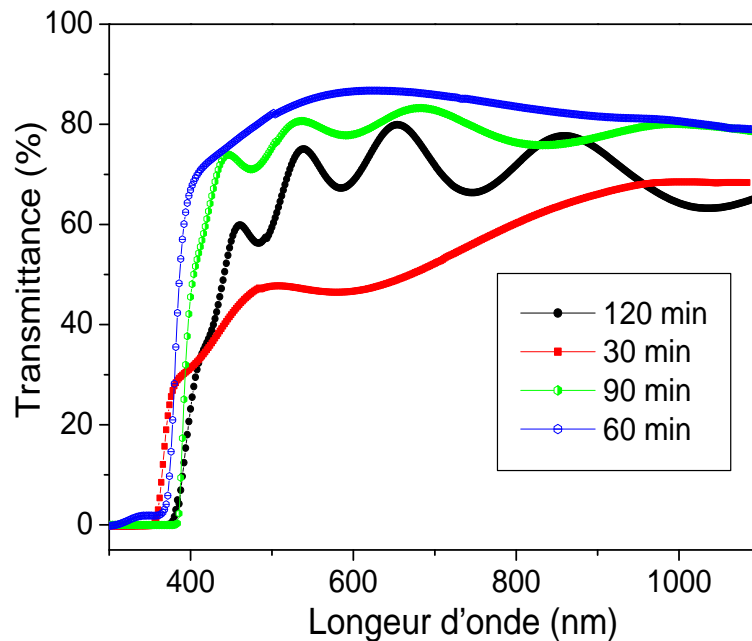


**Fig.III.42** : Variation de la rugosité de surface des couches minces ZnO en fonction du temps de recuit.

### III.8.3. Caractérisations optiques

#### a. Transmittance

Sur la figure III.43 nous avons représenté les spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde des films ZnO préparés à différents temps de recuit.

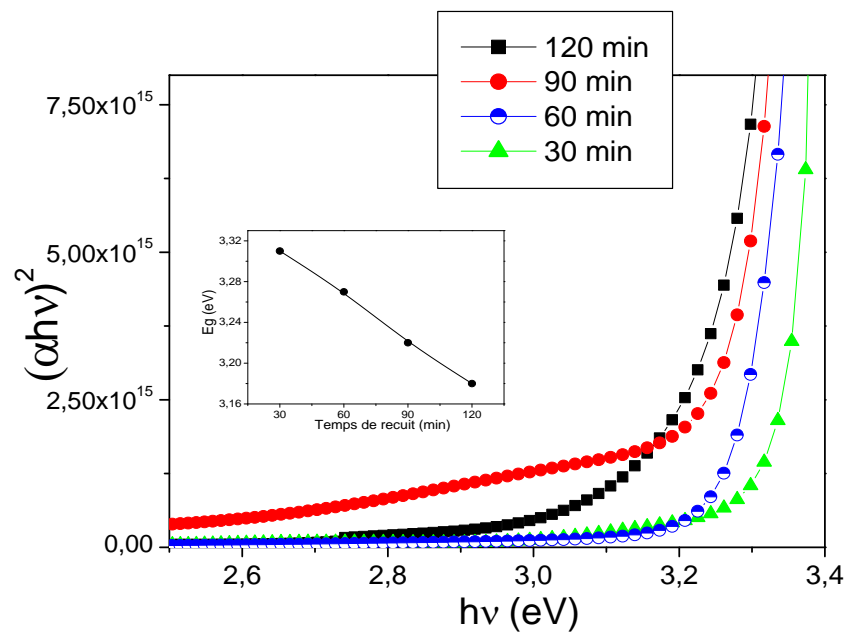


**Fig.III.43 :** Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde des films préparés à différents temps de recuit.

La transmittance dans la région du visible varie en fonction du temps de recuit, entre 68,5 et 80% ce qui peut être attribué à l'augmentation de la rugosité de surface qui cause la diffusion de la lumière et par conséquent la réduction de la transmittance des films.

#### b. Gap optique

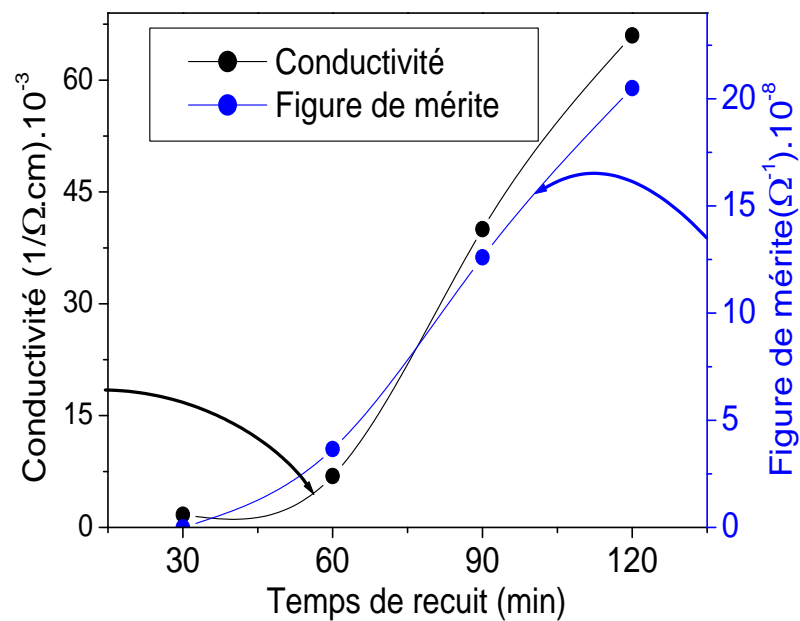
La figure III. 44 montre la courbe  $(h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$  pour les films préparés avec différent temps de recuit et la figure insérée représente la variation du gap optique en fonction du temps de recuit, on voit que l'énergie du gap décroît de 3.31eV pour un recuit de 30 minutes jusqu'à 3.18eV pour un recuit de 120 minutes.



**Fig.III.44** : Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon ( $h\nu$ ) des couches déposées avec différents temps de recuit (30, 60, 90 et 120 min). La figure insérée représente la variation du gap optique en fonction du temps de recuit.

### III.8.4. Caractérisations électriques

La figure III.45 montre l'évolution de la conductivité électrique et de la figure de mérite des films ZnO en fonction du temps de recuit.



**Fig.III.45** : Evolution de la conductivité électrique et de la figure de mérite des films ZnO en fonction du temps de recuit.

On observe qu'une augmentation du temps de recuit entraîne une augmentation de la conductivité électrique des films obtenus, cette augmentation de la conductivité peut être due à l'amélioration de la structure cristalline des films et à la réduction des défauts pièges des porteurs.

La figure de mérite des couches minces ZnO déposées avec différents temps de recuit est représentée également dans la figure III.46. Elle varie dans l'intervalle  $0,21 \times 10^{-10}$  à  $2,05 \times 10^{-7} \text{ }^{-1}$  où la figure de mérite maximale est obtenue pour le film préparé avec un temps de recuit de 120 minutes. On conclut que celui-ci s'avère un temps optimal pour la préparation des films ZnO.

## Chapitre IV

---

### ***Résultats et discussions des films ZnO dopés et leurs performances photocatalytique***

---

## IV.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats des caractérisations structurales, morphologiques, optiques et électriques des échantillons dopés par différents éléments à savoir, le gallium et l'aluminium. Nous étudions l'influence du taux et de la nature du dopant sur les propriétés des films ZnO. Nous poursuivons cette investigation par l'étude des essais de dégradation du bleu de méthylène en vue des applications photocatalytiques.

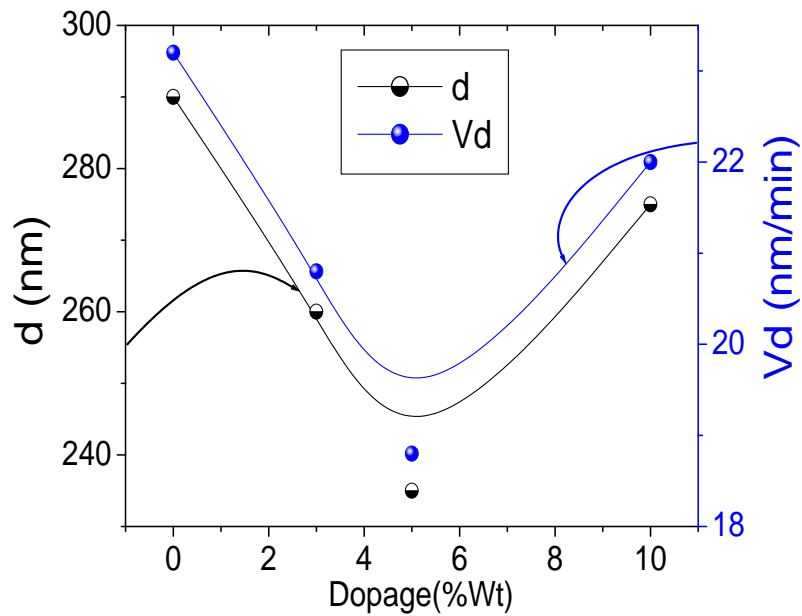
**Partie IV.A :**  
**Couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) dopées**

### Série .8 : L'effet du dopage par Ga

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet du dopage par gallium sur les propriétés des films ZnO. Ces derniers ont été soumis à des analyses structurales, morphologiques, optiques et électriques, ce qui a conduit au calcul de plusieurs paramètres. Le dopage de nos films a été réalisé par l'introduction du gallium avec des concentrations (0, 3, 5 et 10% Wt). Les conditions opératoires sont maintenues fixes (tableau II.3): l'acétate de zinc comme précurseur de Zn avec une concentration de 0,5 M, le 2-méthoxyéthanol comme solvant, une vitesse de tirage de 100 mm/min, un temps de trempage de 30s et une température de recuit de 500°C.

#### IV.2.1. Taux de croissance

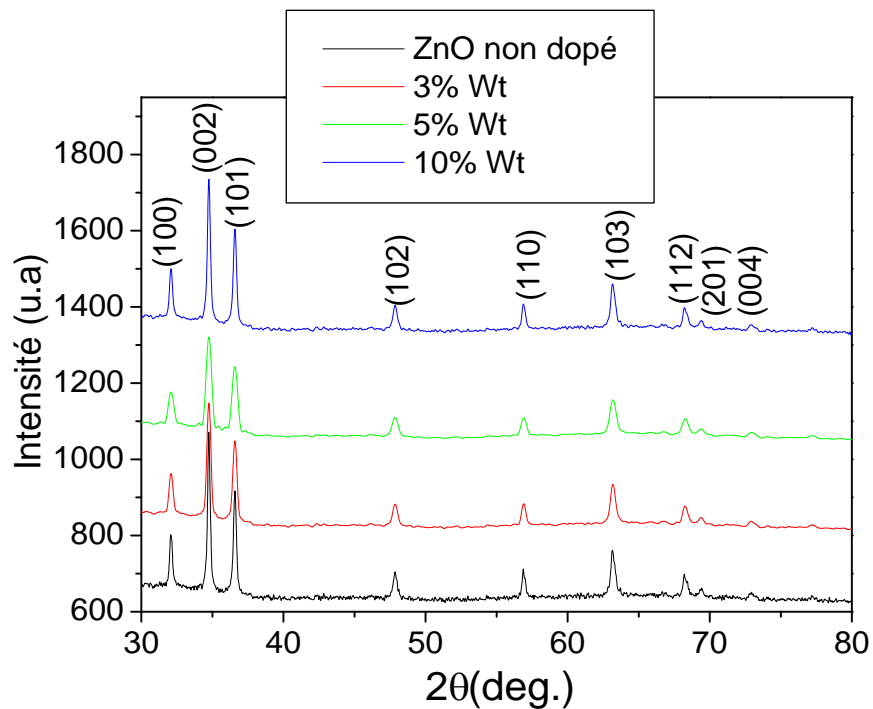
La variation de l'épaisseur des films ZnO avec le taux de dopage en gallium est représentée dans la figure IV.1. On voit bien que l'épaisseur des couches diminue légèrement de 290 à 235 nm avec une augmentation du taux de dopage en gallium de 0 à 5% Wt, puis elle augmente jusqu'à 275 nm pour les couches dopées à 10% Wt en gallium. La figure IV.1 représente également la vitesse de croissance des films ZnO dopés avec différents taux de dopage en gallium (0, 3, 5 et 10% Wt). On constate que le taux de croissance des films ralentit avec l'addition du gallium de 0 à 5 wt%, puis il accélère pour un taux plus élevé de 5 à 10% Wt.



**Fig.IV.1** : Variation du taux de croissance et de l'épaisseur des films ZnO en fonction du taux de dopage en gallium.

#### IV.2.2. Caractérisation structurale

La figure IV.2 représente les spectres de diffraction des rayons X des films minces ZnO dopés avec différents taux de dopage en gallium.

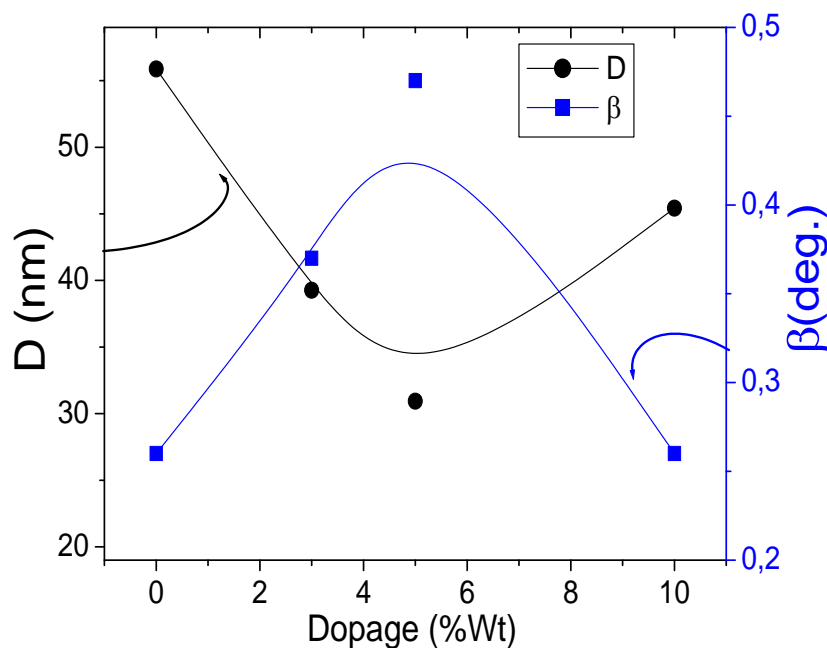


**Fig.IV.2** : Spectres de diffraction RX des couches ZnO dopées avec différents taux de dopage en Ga.

Les spectres présentent neuf pics de diffractions, situés à différents angles  $2\theta$ , affectés aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (201) et (004) indiquant la formation de la phase ZnO. L'intensité diminue légèrement avec l'augmentation du taux de dopage en Ga de 0 à 5% Wt, puis elle augmente avec une augmentation supplémentaire du taux en Ga de 5 à 10% Wt. Les films de ZnO dopés de 5% Wt en Ga présentent la plus faible intensité des pics. L'augmentation de l'intensité pour un plus grand taux de dopage en Ga peut être attribuée à l'augmentation de l'épaisseur. Ces observations indiquent que le dopage avec des taux de dopage en Ga supérieures à 5% Wt améliore la qualité de la cristallinité des films. Ce même comportement a été observé par Hjiri et al [1]. En effet, tous les spectres de nos films représentent le même pic dominant (002) qui est situé autour de l'angle  $34^\circ$ , en outre, on note l'absence de pics représentatifs de la phase Ga dans les films dopés. Cela montre probablement que les  $\text{Ga}^{3+}$  sont uniformément dispersés au sein du réseau des films ZnO en raison de leur petit rayon ionique par rapport à celui de  $\text{Zn}^{2+}$ .

#### a. Taille des cristallites

La figure IV.3 montre la variation de la taille des cristallites ( $D$ ) et la largeur à mi-hauteur ( $\beta$ ) en fonction du taux de dopage en Ga.



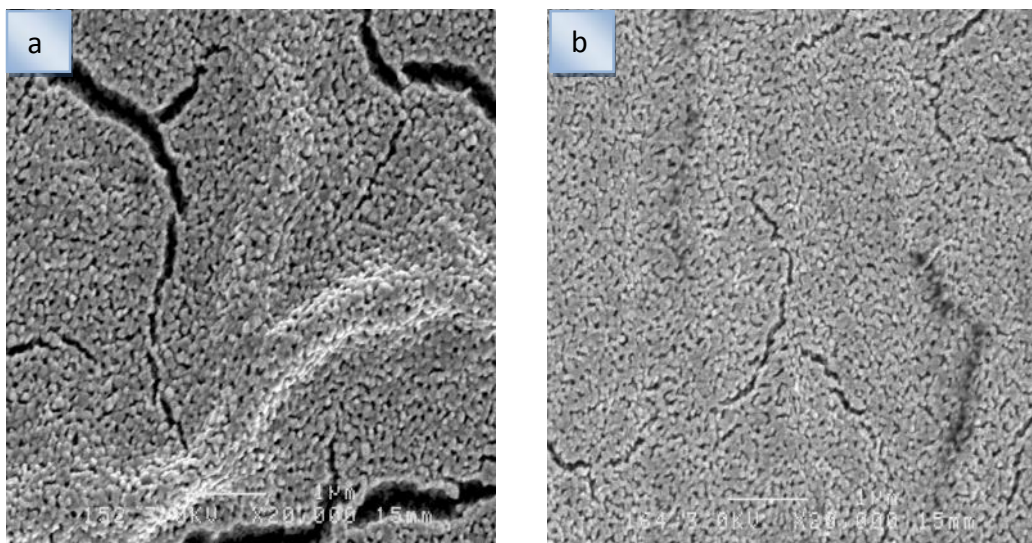
**Fig.IV.3** : Variation de la taille des cristallites et la largeur à mi-hauteur en fonction du taux de dopage en gallium.

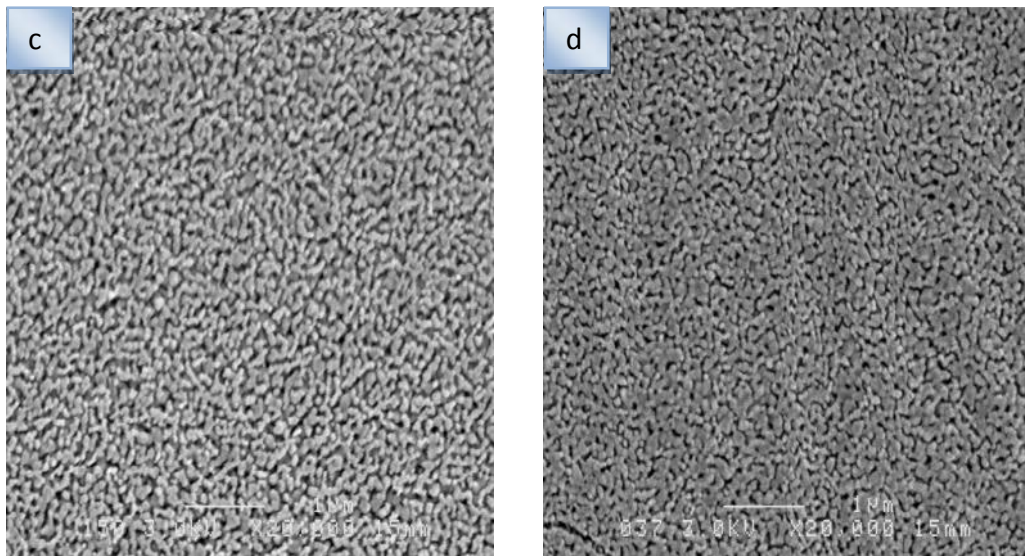
On observe que la taille des cristallites diminue de 55,88 à 30,93 nm avec l'augmentation du dopant en Ga de 0 à 5%Wt, ce qui illustre l'incorporation de l'ion Ga dans le réseau ZnO. La diminution de la taille des cristallites avec un taux croissant en Ga peut être due au remplacement des grands rayons ioniques de  $Zn^{2+}$  (0,74 Å), par des petits rayons ioniques  $Ga^{2+}$  (0,62 Å). Ceci peut être également attribué à la substitution du Ga en films ZnO. Le film dopé à 10%Wt de Ga montre une augmentation de la taille des cristallites allant jusqu'à 45,43 nm par rapport au dopage en Ga à 3 et 5%Wt, mais celle-ci reste toujours inférieure à la taille des cristallites de ZnO pure. L'augmentation de la taille des cristallites peut être attribuée à l'apparition de nouveaux sites de nucléation avec l'augmentation du dopage et à l'augmentation de la mobilité des espèces durant la croissance des films. On peut noter que le dopage diminue la taille des cristallites et fait augmenter la largeur à mi-hauteur pour des taux de dopage allant de 0 à 5%Wt. La taille maximale des cristallites est obtenue à la valeur de largeur à mi-hauteur minimale.

### IV.2.3. Caractérisations Morphologiques

#### a) MEB

Les surfaces de nos films ont été analysées par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images du MEB des films ZnO non dopés et dopés avec différents taux de dopage en gallium sont représentées sur la figure IV.4(a, b, c et d).



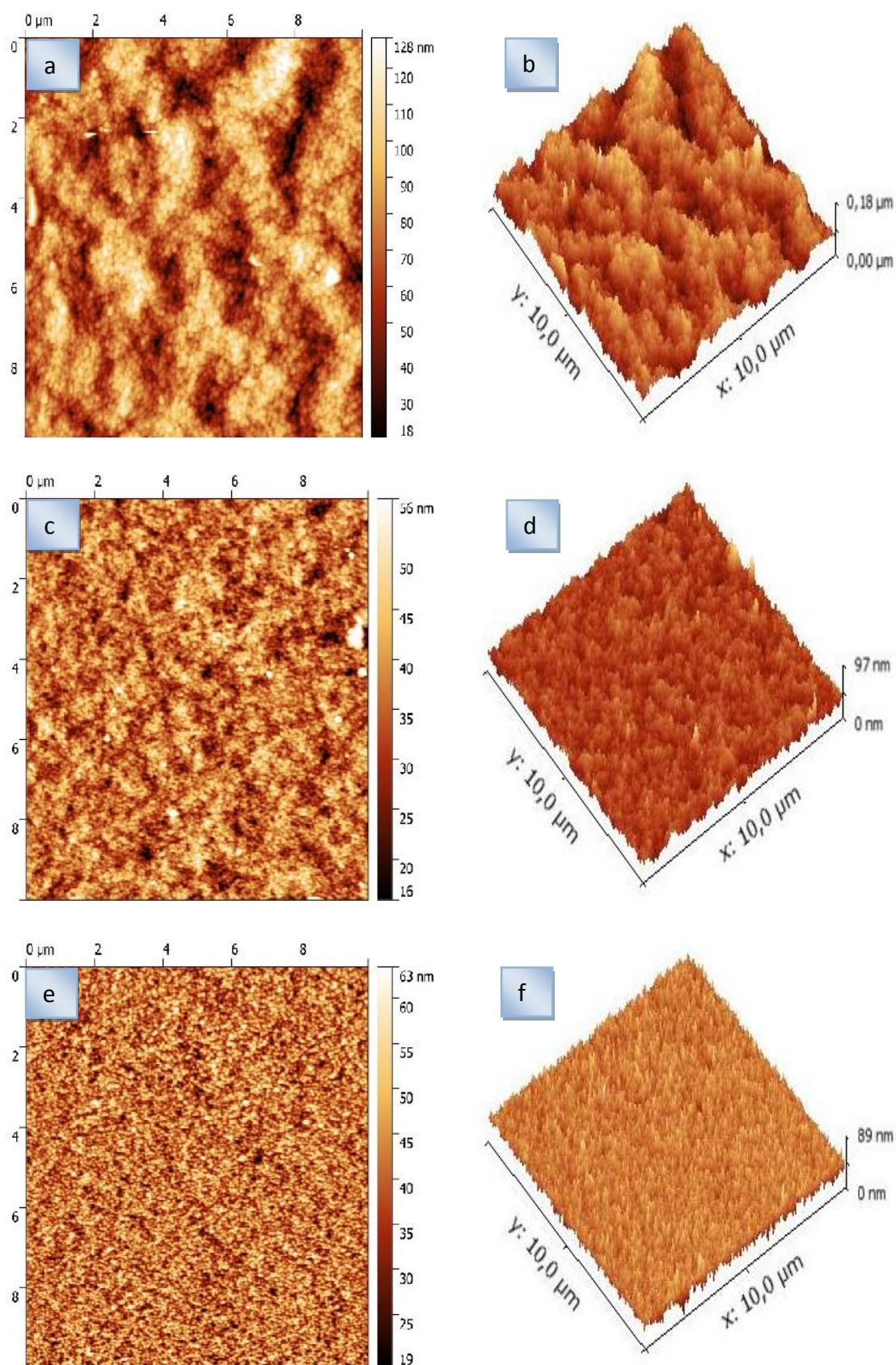


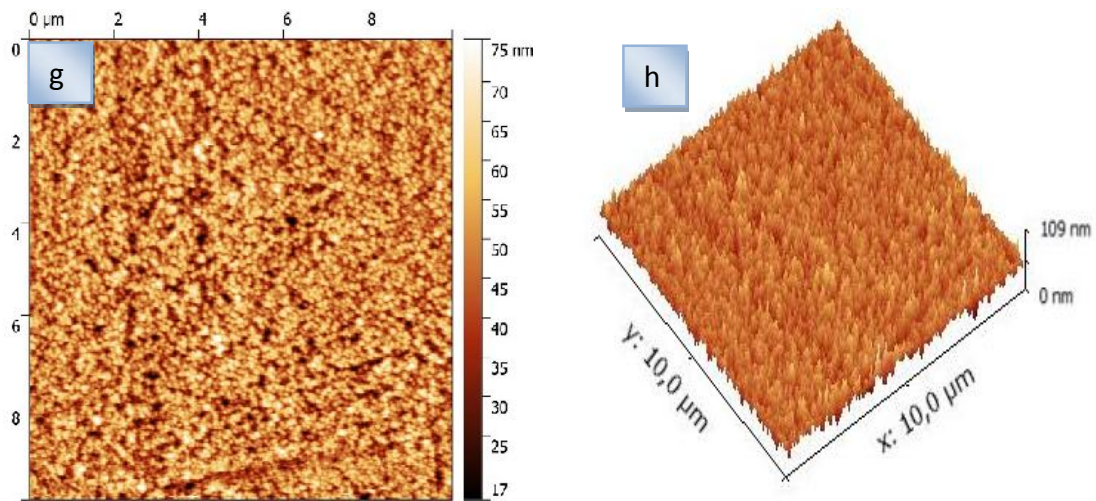
**Fig.IV.4 :** Images MEB des films ZnO dopés par différents taux de dopage en Ga, a) : 0, b) : 3, c) : 5 et d) : 10% Wt.

La surface du film ZnO pur montre la distribution compacte, uniforme des grains, et la présence de quelques fissures. Lorsque le taux de dopage en Ga augmente, le film présente une surface plus lisse et les fissures disparaissent progressivement. Cependant, la taille des grains devient plus grande avec l'augmentation du taux de dopage en Ga de 5 à 10% Wt, indiquant que le contenu de dopage en Ga approprié pourrait améliorer la morphologie de la surface des films ZnO. Ce changement de la morphologie des films avec un dopage en Ga a été rapporté par d'autres auteurs [1,3].

#### **b) AFM**

Les images du AFM des films ZnO non dopés et dopés avec différents taux de dopage en Ga sont représentées sur la figure IV.5. Elles montrent que le dopage en Ga affecte sensiblement la rugosité de surface des films. Le film de ZnO non dopé présente une surface rugueuse et des grains plus grands par rapport aux autres films (figure IV.5.a). L'augmentation du taux de dopant en Ga, jusqu'à 5% Wt, diminue considérablement la rugosité de surface (figure IV.5.b et c). On mentionne que le dopage en Ga peut réduire la taille des cristallites; celle-ci peut réduire la rugosité des surfaces des films. On peut déduire que l'incorporation du Ga (inférieures à 5% Wt) dans les films ZnO améliore évidemment la planéité de surface et réduit la taille des grains; les mesures DRX et les images MEB confirment ces résultats.



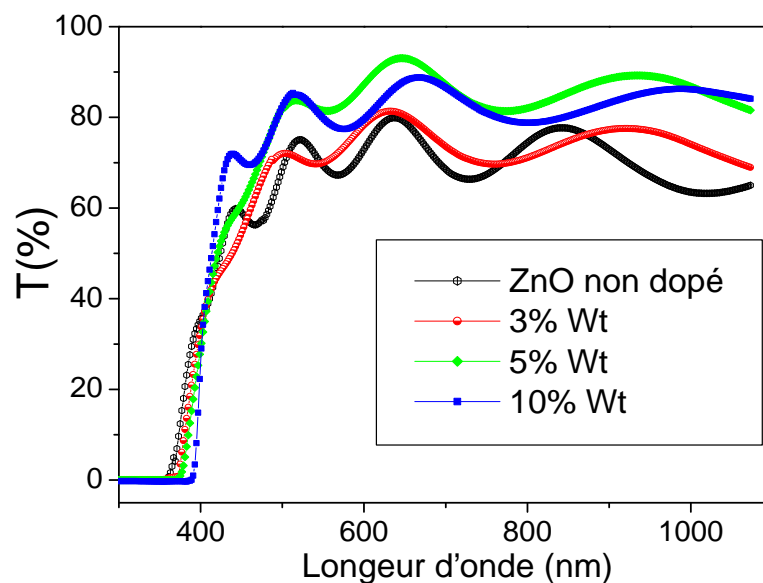


**Fig.IV.5 :** Images AFM des films ZnO dopés avec différents taux de dopage en Ga, a, b) : 0, c, d) : 3, e, f) : 5 et g, h) : 10%Wt.

#### IV.2.4. Caractérisations optiques

##### a. Transmittance

Les mesures optiques peuvent être utilisées pour déterminer de nombreux paramètres caractérisant un matériau par exemple : La transparence, le gap optique et l'épaisseur de la couche...etc. Sur la figure IV.6 nous avons représenté les spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde des films d'oxyde de zinc (ZnO) élaborés avec différents taux de dopage en gallium.

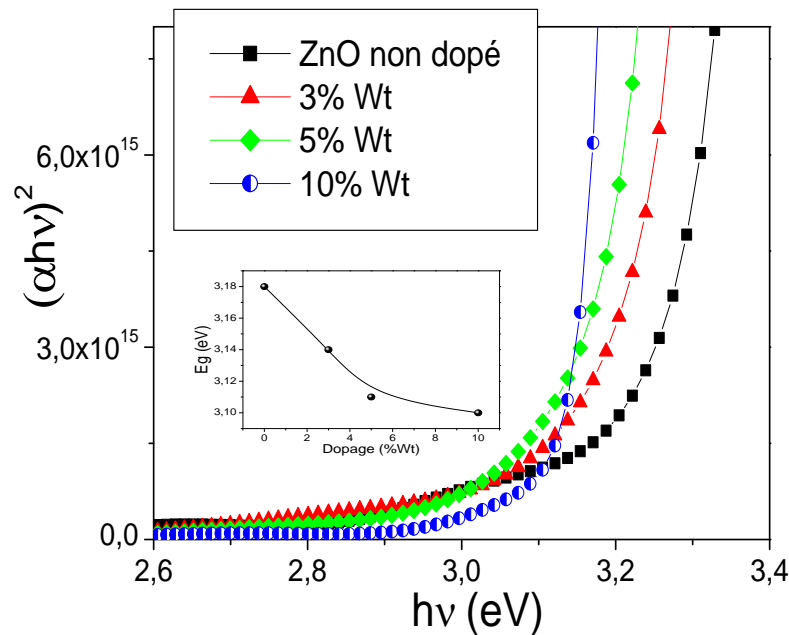


**Fig.IV.6 :** Spectres de transmittance des films dopés avec différents taux de dopage en Ga.

Dans toute la gamme de rayonnement utilisée allant de 300 à 1100 nm, la transmittance est de l'ordre de 80 à 90% dans le visible avec une valeur maximale obtenue pour les films ZnO dopés à 5% Wt en gallium. Cependant, nous avons observé un décalage du seuil d'absorption avec l'augmentation du taux de dopage en Ga. Ce décalage est dû à l'augmentation de la concentration des porteurs libres dans les films ZnO.

### b. Gap optique

A partir du spectre de transmittance on déduit le gap optique des films ZnO. Ce dernier est estimé à partir de l'intersection de la courbe donnant  $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$  avec l'axe des abscisses. Cette procédure de calcul est représentée graphiquement sur la figure IV.7.



**Fig.IV.7 :** Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour l'estimation du gap optique des couches minces ZnO dopées avec différents taux de dopage en Ga, et la figure insérée représente la variation du gap optique en fonction du taux de dopage.

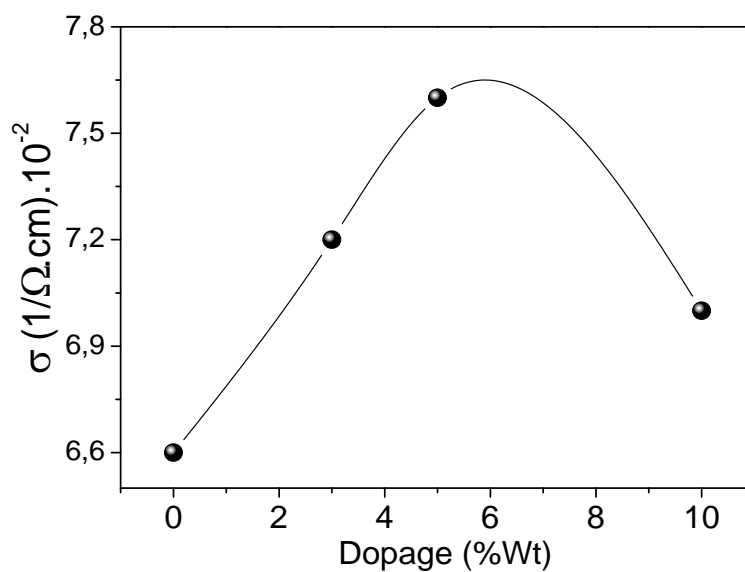
On constate que le gap des films diminue de 3,18 à 3,10 eV avec l'augmentation du taux de dopage de 0 jusqu'à 10% Wt en Ga. Ces valeurs du gap optique sont comparables à celles trouvées par Lameche et al. [4] et qui varient entre 3,26 et 3,21 eV. Cette diminution du gap avec le taux de dopage est essentiellement due aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction d'impuretés (dopage en gallium) et à l'augmentation de la concentration des électrons libres. Ceci est,

éventuellement, le résultat de l'occupation des sites interstitiels par les atomes du dopant car ces derniers, représentent les principaux donneurs natifs dans les films ZnO.

#### IV.2.5. Caractérisations électriques

##### a. Conductivité électrique

La figure IV.8 montre l'évolution de la conductivité électrique des films ZnO élaborés avec différents taux de dopage en gallium.



**Fig.IV.8** : Variation de la conductivité électrique des couches minces ZnO dopées avec différents taux de dopage en Ga.

On voit bien que la conductivité des films ZnO augmente avec l'augmentation du taux de dopage et atteint sa valeur maximale  $0,076$  ( $\text{cm}$ )<sup>-1</sup> pour un taux de dopage de 5%Wt en Ga, ensuite elle diminue jusqu'à  $0,047$  ( $\text{cm}$ )<sup>-1</sup>. L'augmentation de la conductivité avec l'augmentation du taux de dopage peut être due à l'augmentation du nombre des porteurs de charge (électrons) provenant des ions donneurs  $\text{Ga}^{3+}$  incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels des cations de  $\text{Zn}^{2+}$ . Par contre, la réduction de la conductivité au-delà de 10%WtGa peut être interprétée par l'apparition d'une phase  $\text{GaO}_3$  qui donne lieu à la formation d'un alliage au lieu d'un dopage. Ebrahimifard et al [5] ont trouvé une évolution de la conductivité similaire à notre courbe, avec des valeurs qui sont aussi comparables. Ils ont donné une valeur maximale pour un dopage de 1%Wt en Ga.

### b. Figure de mérite

La figure de mérite des films ZnO non dopés et dopés avec différents taux de dopage en Ga est mentionnée dans le tableau IV.1. On voit clairement qu'elle varie dans la gamme  $2,05 \times 10^{-7}$  à  $6,35 \times 10^{-7} \text{ h}^{-1}$  où la figure de mérite maximale est obtenue pour le film dopé à 5% Wt en gallium. On déduit que le taux de 5% Wt en Ga s'avère un taux optimal pour le dopage du ZnO par le gallium.

| Film              | Transmittance (%) | $1/(h.cm)$           | d (nm) | $\{ \tau_c (h^{-1})$  |
|-------------------|-------------------|----------------------|--------|-----------------------|
| ZnO               | 80,42             | $6,6 \times 10^{-2}$ | 290    | $2,05 \times 10^{-7}$ |
| ZnO dopé 3% WtGa  | 80,58             | $7,2 \times 10^{-2}$ | 260    | $1,92 \times 10^{-7}$ |
| ZnO dopé 5% WtGa  | 92,32             | $7,6 \times 10^{-2}$ | 235    | $6,35 \times 10^{-7}$ |
| ZnO dopé 10% WtGa | 88,06             | $4,7 \times 10^{-2}$ | 275    | $3,91 \times 10^{-7}$ |

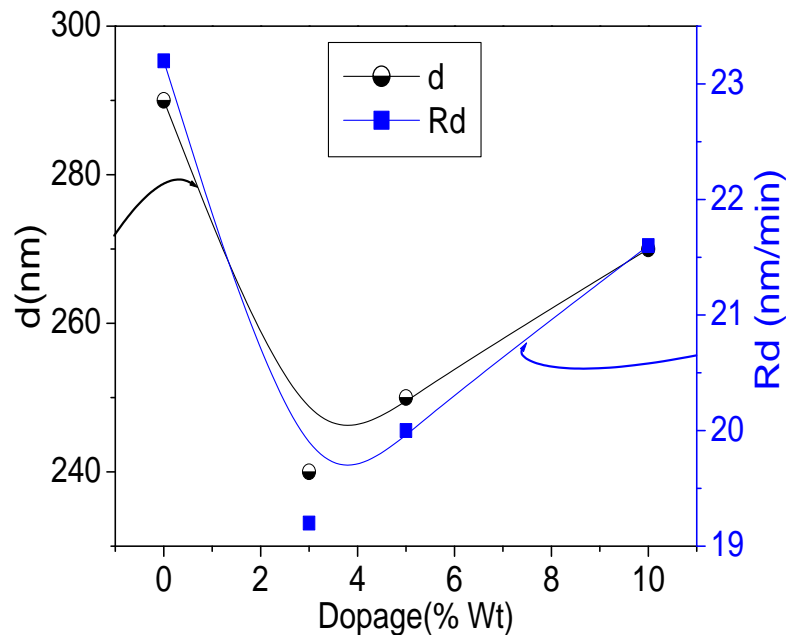
Tab.IV.1 : Figure de mérite des films ZnO non dopés et dopés avec différents taux de dopage en Ga.

### Série .9 : L'effet du dopage par Al

Dans cette série, le travail a été basé sur l'étude de l'effet du dopage par l'aluminium sur les propriétés fondamentales des films ZnO. Le dopage de nos films a été réalisé par l'introduction d'aluminium avec différentes concentrations (0, 3,5 et 10% Wt). Les conditions opératoires sont les mêmes que celles utilisées dans la série précédente.

#### IV.3.1. Taux de croissance

La figure IV.9 représente la variation du taux de croissance (l'épaisseur finale estimée sur le temps de dépôt) et l'épaisseur des films ZnO non dopés et dopés avec différentes concentrations de dopage en aluminium. Le taux de croissance diminue clairement avec l'augmentation de la concentration du dopage en aluminium de 0 à 3% Wt, puis il augmente pour un niveau de dopage plus élevé variant entre 3 et 10% Wt. On note également que l'épaisseur des films diminue de 290 à 240 nm avec un dopage variant entre 0 à 3% Wt puis augmente légèrement de 240 à 270 nm pour un niveau de dopage plus élevé entre 3 et 10% Wt en Al. La diminution de l'épaisseur est probablement due à l'incorporation des atomes d'aluminium en site ZnO.

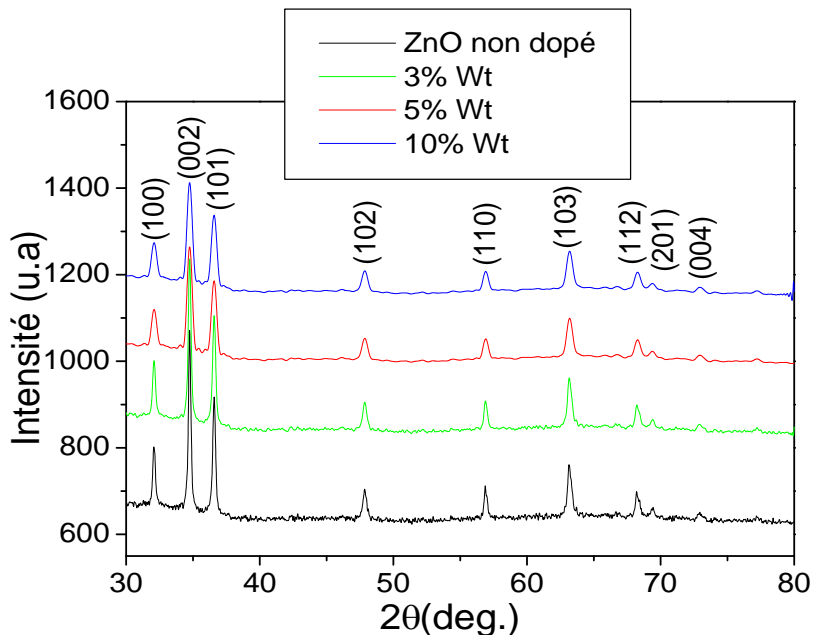


**Fig.IV.9 :** Variation de l'épaisseur et du taux de croissance des couches minces ZnO non dopées et dopées avec différents taux de dopage en Al.

### IV.3.2. Caractérisation structurale

La figure IV.10 montre une série de spectres de diffraction des RX des films de ZnO non dopés et dopés avec différentes concentrations en Al. Tous les films obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite et une orientation préférentielle suivant l'axe  $c$  perpendiculaire au substrat. En effet, tous les spectres des films présentent différents pics de diffraction pour des angles  $2\theta$  de  $32,1^\circ$ ,  $34,7^\circ$ ,  $36,5^\circ$ ,  $47,8^\circ$ ,  $56,9^\circ$ ,  $63,2^\circ$ ,  $68,3^\circ$ ,  $69,7^\circ$  et  $73^\circ$  affectés aux plans de diffraction (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (201) et (004). Par ailleurs, on peut voir que l'intensité du pic (002) augmente avec l'augmentation du dopage en Al jusqu'à 3% Wt, puis diminue pour un niveau de dopage plus élevé. En particulier, l'intensité du pic (002) du film de ZnO dopé avec une concentration de 10% Wt en Al est faible. Ces observations indiquent que le dopage avec des concentrations d'Al inférieures à 3% Wt améliore la qualité du cristal tandis que le dopage avec des concentrations supérieures à 3% Wt détériore la qualité cristalline. L'amélioration de la qualité cristalline à faible concentration de dopage peut être attribuée à la formation de nouveaux centres de nucléation [6]. Cependant, la diminution de l'intensité du pic (002) pour les concentrations de dopage plus élevées (>5% Wt) peut être attribuée à

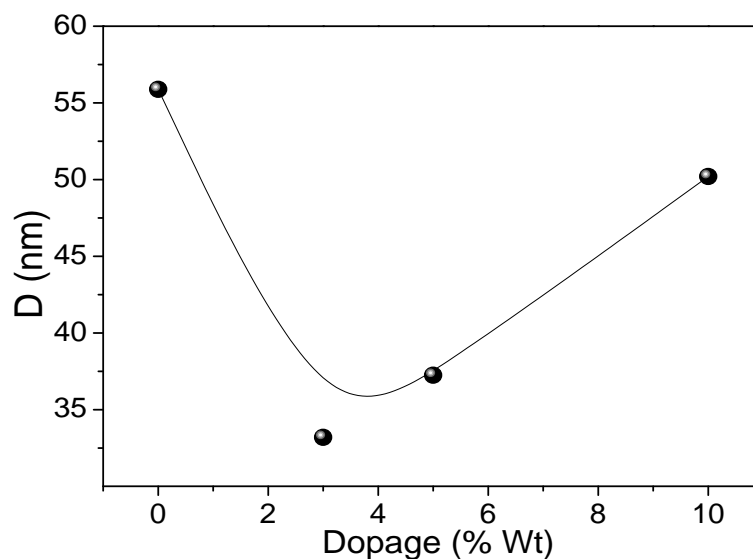
l'augmentation de l'occupation des atomes d'Allespositions interstitielles dansle site ZnO.



**Fig.IV.10** : Spectres de diffraction RX des couches ZnO non dopées et dopées avec différents taux de dopage en Al.

#### a. Taille des cristallites

L'évolution de la taille des cristallites en fonction de différentes concentrations en Al est illustrée sur la figure IV.11.



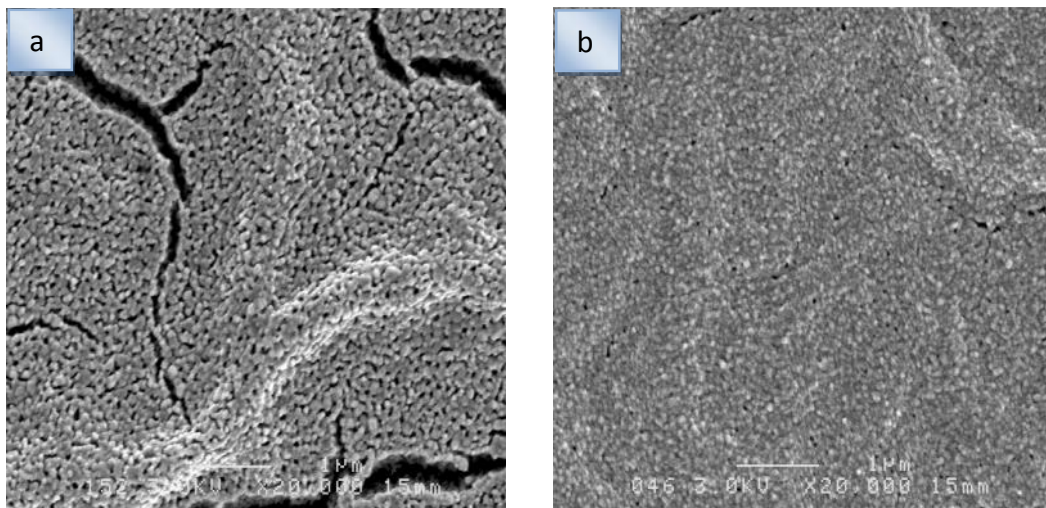
**Fig.IV.11** : Variation de la taille des cristallites en fonction de différentes concentrations de dopage en Al.

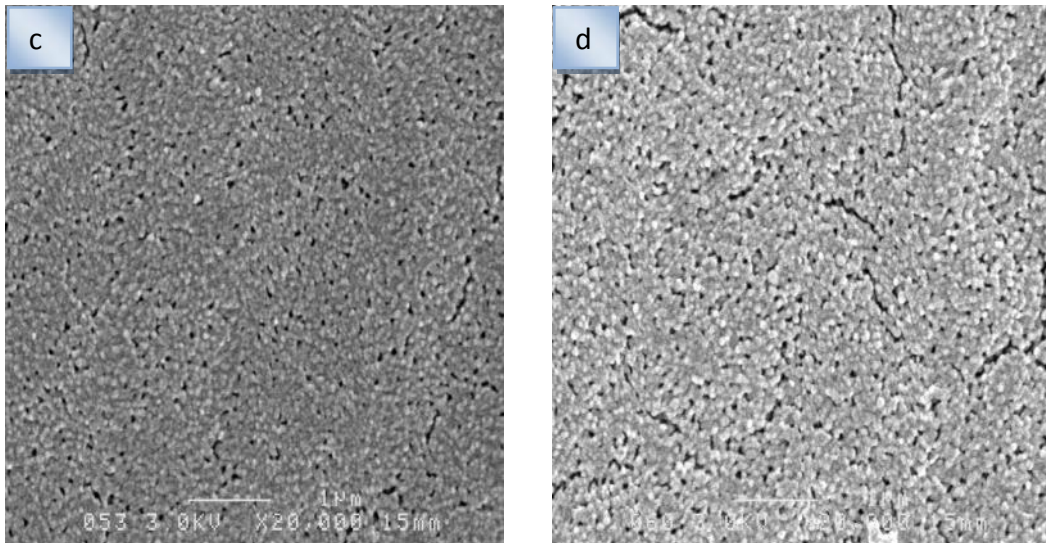
On voit clairement que la taille des cristallites diminue avec l'augmentation de la concentration en Al, jusqu'à une valeur minimale égale à 33,2 nm pour le film ZnO dopé à 3% Wt, puis augmente pour un niveau de dopage plus élevé entre 3 et 10% Wt Al. La diminution de taille des cristallites avec une concentration croissante d'Al de 0 à 3% Wt peut être due à l'augmentation des centres de nucléation à la suite d'une augmentation du nombre d'atomes d'Al. Ces atomes exercent des forces de traînée sur le mouvement et limitent la croissance des cristallites. Cependant, à une concentration plus élevée en Al, la taille des cristallites augmente à la suite de l'augmentation des imperfections (défauts ponctuels et dislocations) qui améliore la mobilité des joints de grains et le taux de croissance. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux rapportés par Inigo Valan et al. [6].

### IV.3.3. Caractérisations Morphologiques

#### a) MEB

Les images MEB des films ZnO préparés avec différentes concentrations de dopage en Al sont représentées sur la figure IV.12. Il est évident d'après la figure IV.12 que la morphologie de surface est légèrement modifiée par le dopage en Al. La surface du film ZnO non dopé montre une distribution compacte, uniforme des grains, et la présence de quelques fissures. La surface des films présente des grains plus petits et des surfaces moins rugueuses avec l'augmentation de la concentration du dopant en Al qui varie entre 0 à 3% Wt. Cependant, la taille de grains est devenue plus grande pour une concentration de dopage plus élevée en Al de 3 à 10% Wt.

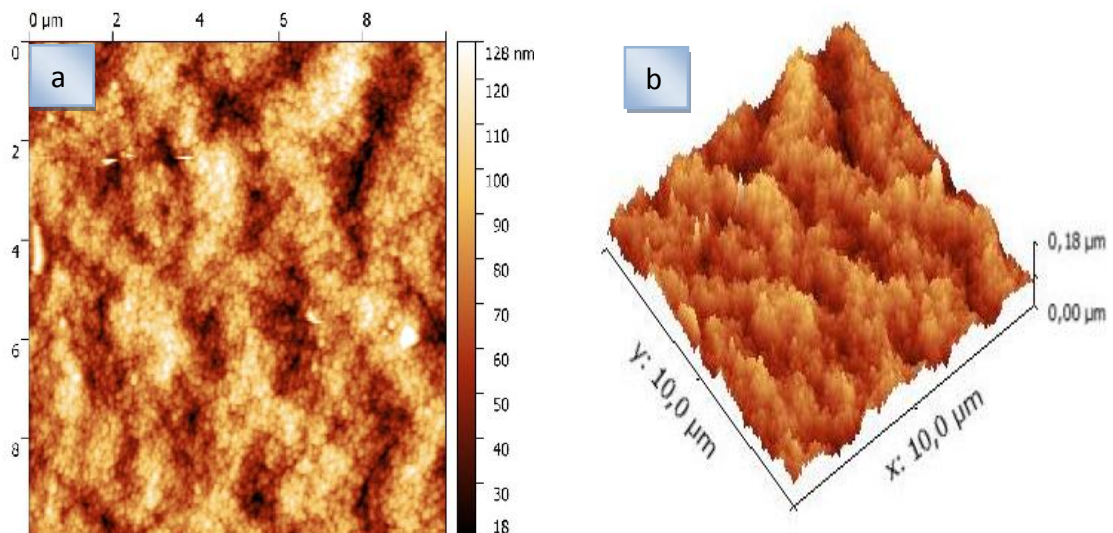


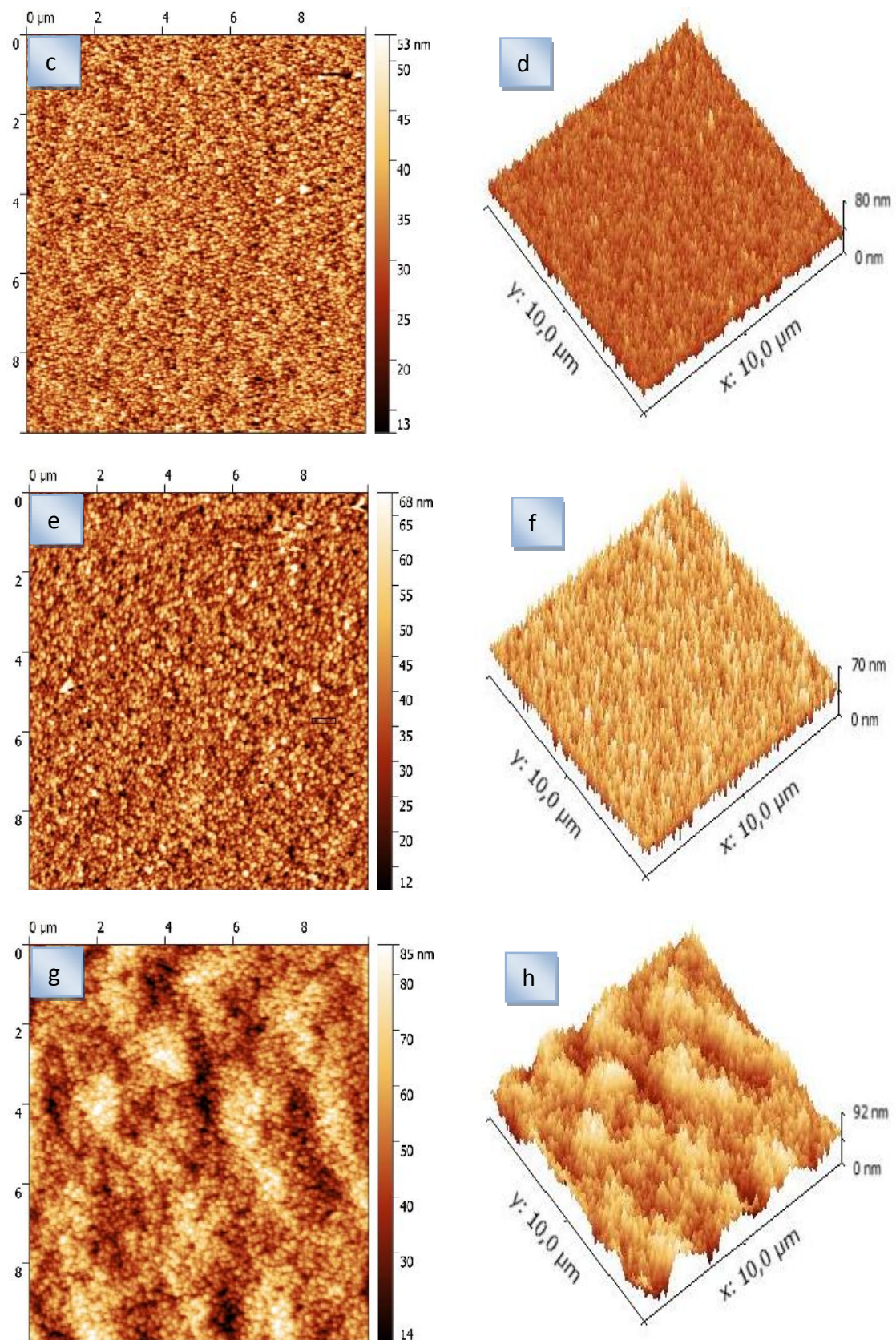


**Fig.IV.12 :** Images MEB des films ZnO non dopés et dopés avec différents taux de dopage en aluminium , a) : 0, b) : 3, c) : 5 et d) : 10%Wt.

### b) AFM

La morphologie de surface des films ZnO a également été examinée par le microscope à force atomique (AFM). La figure IV.13 montre les images typiques de l'AFM des films ZnO non dopés et dopés avec différentes concentrations de dopage en Al.

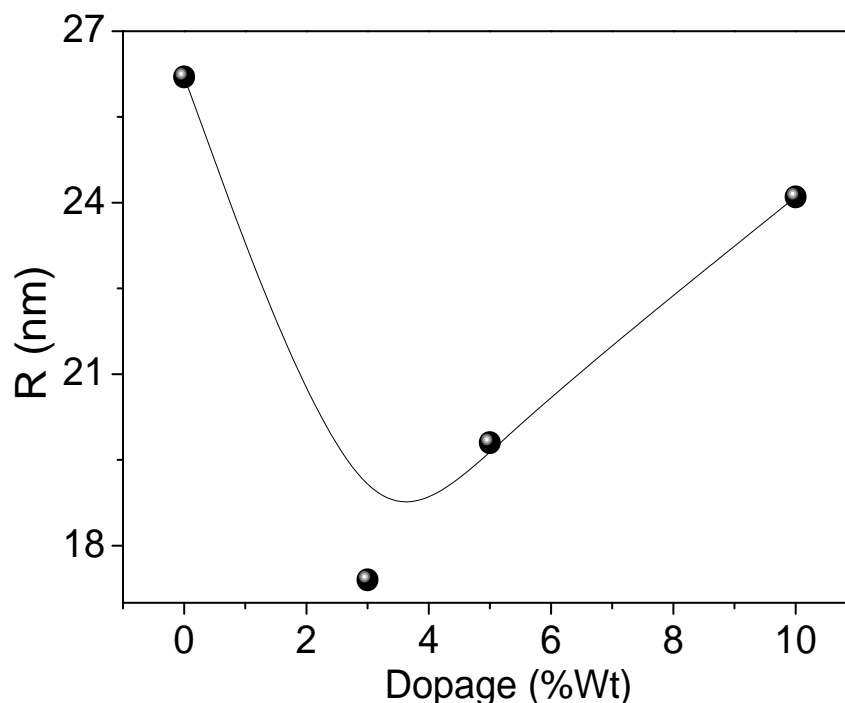




**Fig.IV.13** : Images AFM des films ZnO dopés avec différents taux de dopage en Al, a,b) : 0, c, d) : 3, e,f) : 5 et g,h) : 10%Wt.

D'après la figure IV.13 on note que l'incorporation d'aluminium dans les films ZnO affecte de manière significative la morphologie de surface des films, La surface du film non dopé présente une surface rugueuse, avec l'augmentation de concentration du dopant en Al de 0 à 3%Wt la surface devient moins rugueuse. Cette diminution de la rugosité de surface selon le dopage d'aluminium entre 0 et 3%Wt est également notée dans les images MEB. Cependant, les surfaces des films sont devenues plus rugueuses pour un niveau de dopage plus élevé variant entre 3 et 10 %Wt Al. Cette augmentation de la rugosité de surface avec l'augmentation du dopage en Al est en parfait accord avec les images MEB.

Sur la figure IV.14, on a rapporté la variation de la rugosité de surface en fonction de la concentration du dopant en Al. On a observé que la rugosité de surface (RMS) des films décroît de 26,2 à 17,4 nm lorsque la concentration du dopant en Al passe de 0 à 3%Wt, puis augmente de 17,4 à 24,1 nm pour une augmentation supplémentaire de la concentration du dopant en Al de 3 à 10%Wt. Ces résultats concordent bien avec les images MEB.

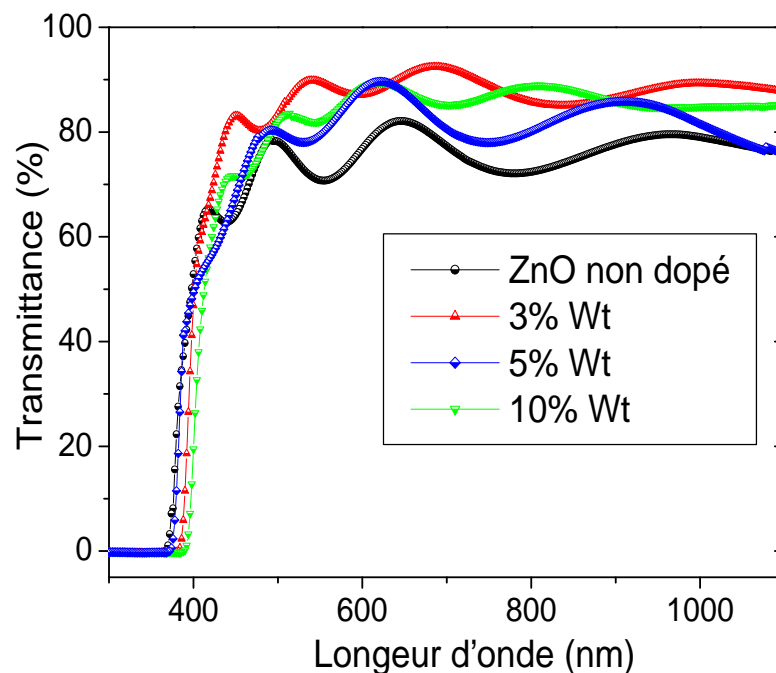


**Fig.IV.14 :** Variation de la rugosité de surface en fonction de différentes concentrations de dopage en aluminium.

### IV.3.4. Caractérisations optiques

#### a. Transmittance

La figure IV.15 représente les spectres de transmittance des films ZnO non dopés et dopés avec différentes concentrations en Aldans la région de longueurs d'onde (300 à 1100 nm).



**Fig.IV.15** : Spectres de transmittance des couches minces non dopées et dopées avec différentes concentrations de dopage enAl.

On observe que tous les spectres de transmittance montrent une forte absorption près de 370 nm, ceci peut être attribué à l'absorption fondamentale de l'oxyde de zinc. Le facteur de transmission optique de tous les films est calculé dans la plage visible de 300 à 1100 nm. Les valeurs de transmittance obtenues pour les films dopés à 0, 3, 5, 10% Wt en Al sont respectivement 80,7%, 83,3%, 82,1%, 82,1%. Ces valeurs montrent une tendance croissante du facteur de transmittance après le dopage en aluminium causé probablement par la diminution de la rugosité de surface qui réduit la diffusion de la lumière et par conséquent l'augmentation du facteur de transmittance, ce qui est révélé par l'observation MEB et AFM.

### b. Gap optique

La variation du gap optique des échantillons de cette série en fonction de différentes concentrations en Al est représentée sur la figure IV.16. L'énergie de gap diminue de 3.19 à 3.11 eV avec l'augmentation des concentrations du dopant en Al de 0 à 10% Wt. Cette diminution du gap avec l'augmentation de concentration de dopage est due aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction d'impuretés (dopage) et à l'augmentation de la concentration des électrons libres.

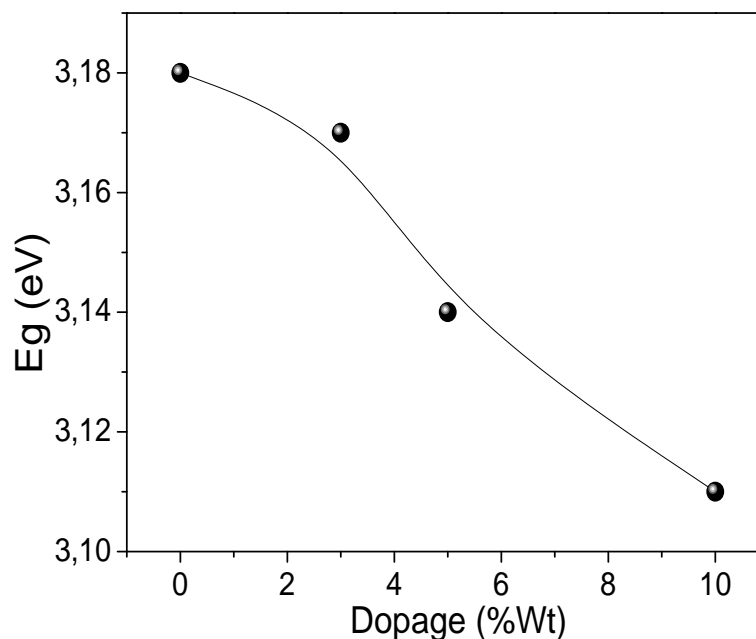


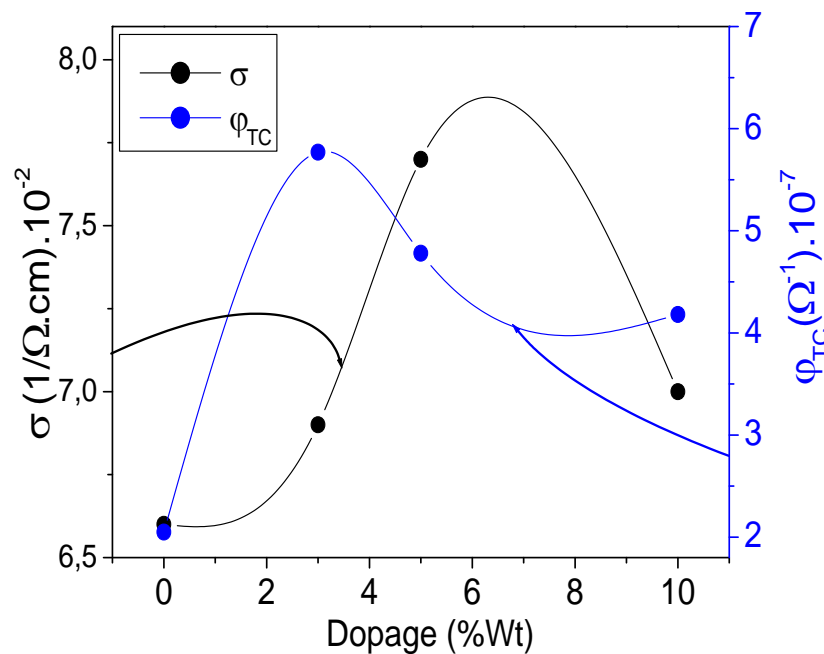
Fig.IV.16 :Variation du gap optique en fonction de concentration de dopage en Al.

### IV.3.5. Caractérisations électriques

#### a. Conductivité électrique et figure de mérite

La figure IV.17 représente la variation de la conductivité électrique et de la figure de mérite des films en fonction de la concentration en Al. Dans tous les films ZnO élaborés, la conductivité augmente avec l'augmentation du contenu en Al jusqu'à 5% Wt. Le film non dopé présente la plus faible conductivité qui est attribuée à l'activité chimique de l'oxygène, qui agit en tant que site de piégeage et renforce la barrière de potentiel de la limite des grains. Cependant, la conductivité électrique est améliorée dans le film dopé de 3 et 5% Wt. Cette croissance de la conductivité par comparaison avec le film non dopé est attribuée à l'augmentation de la concentration des porteurs due

à une substitution partielle des sites de zinc par des ions d'aluminium dans le réseau ZnO. D'autre part, la plus haute conductivité est obtenue avec une concentration en Al de 5% Wt. La réduction de la conductivité au-delà de 10% Wt Al peut être interprétée par l'apparition d'une phase  $\text{AlO}_3$  qui donne lieu à la formation d'un alliage au lieu d'un dopage. Hafdallah et al [7] ont trouvé une évolution de la conductivité similaire à la nôtre, avec des valeurs qui sont tout aussi comparables. Ils ont trouvé une conductivité maximale pour un dopage de 8% Wt en Al.



**Fig.IV.17** : Variation de la conductivité électrique et de la figure de mérite des couches minces ZnO dopées en fonction de différentes concentrations de dopage en Al.

D'après la figure IV.17, on note également que la figure de mérite des films non dopés et dopés avec différentes concentrations de dopage en Al varie dans la gamme  $2,05 \times 10^{-7}$  à  $5,77 \times 10^{-7} \text{ }^{-1}$  où la figure de mérite maximale est obtenue pour le film dopé à 3% Wt en Aluminium. On conclut que la concentration 3% Wt en Al s'avère une concentration optimale pour le dopage du ZnO par l'aluminium.

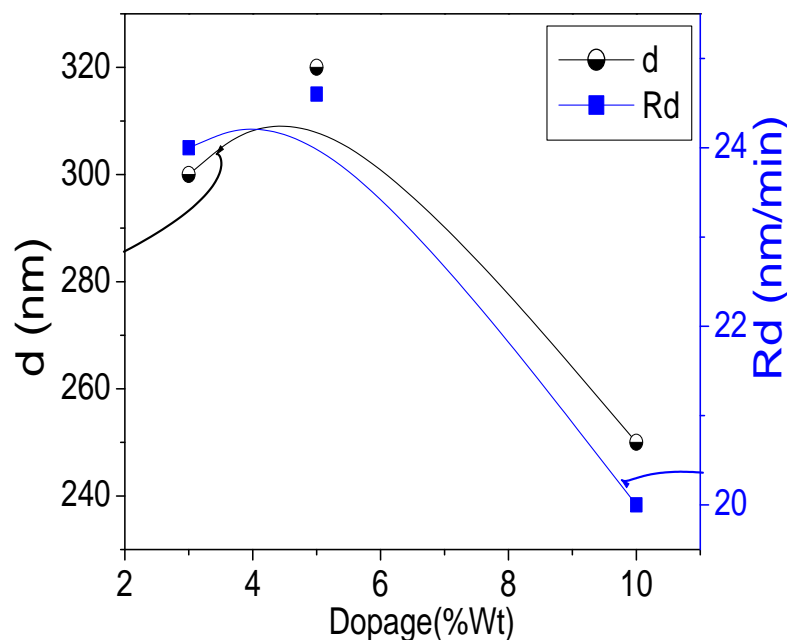
### Série .10 : L'effet du co-dopage Ga, Al

Dans cette série, nous avons étudié l'effet du co-dopage par le gallium et l'aluminium sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films ZnO. Le dopage de nos films a été réalisé par l'introduction du gallium avec différentes concentrations (0, 3,5 et 10% Wt) et par l'aluminium avec une concentration fixe

(3%Wt). Les conditions opératoires sont les mêmes que celles utilisées dans les deux dernières séries.

#### IV.4.1. Taux de croissance

La figure IV.18 représente la variation du taux de croissance et l'épaisseur des films ZnO co-dopés avec différentes concentrations de dopage en gallium. Le taux de croissance augmente clairement avec l'augmentation de la concentration de dopage en gallium de 3 à 5%Wt, puis il diminue pour un niveau de dopage plus élevé entre 5 et 10%Wt. On note également que l'épaisseur des films ZnO croît avec le dopage de 3 à 5wt% puis décroît pour un niveau de dopage plus élevé entre 5 et 10% Wt Ga. La diminution de l'épaisseur est probablement due à l'incorporation des atomes des dopants dans le site ZnO. Cette même variation a été observée par Fang et al [8].

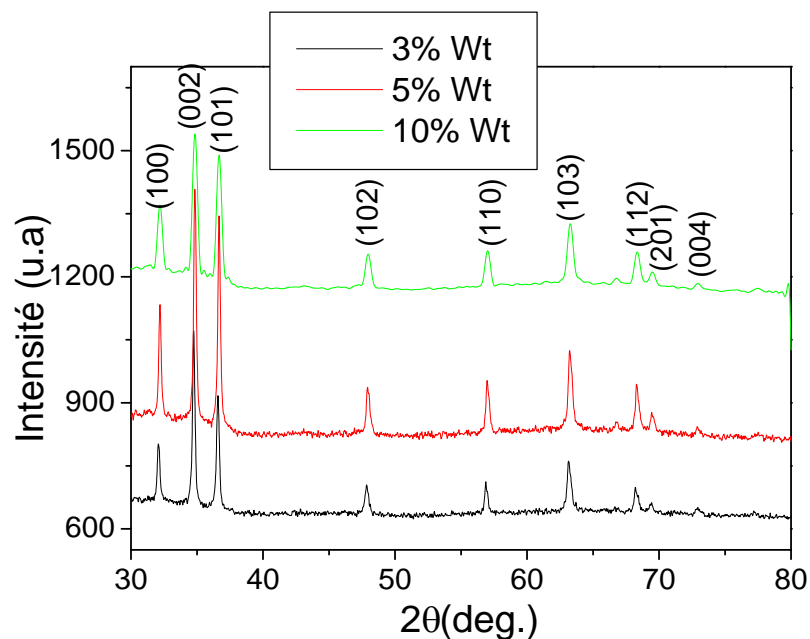


**Fig.IV.18** :Variation de l'épaisseur et du taux de croissance des couches minces ZnO co-dopées par l'Al et le Ga avec différents taux de dopage en Ga.

#### IV.4.2. Caractérisation structurale

La figure IV.19 montre les diagrammes de diffraction des rayons X des films minces ZnO co-dopés avec différents taux en Ga. Tous les films présentent neuf pics de diffraction correspondant aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (201) et (004). Les pics de diffraction peuvent être indexés dans la structure de wurtzite

exagonale de ZnO, ce qui indique que le dopage en Ga et Al ne modifie pas la structure de wurtzite ZnO. L'intensité du pic de diffraction(002) augmente avec l'augmentation du taux de dopage en Ga de 3 à 5% Wt, puis diminue avec un niveau de dopage plus élevé variant entre 5 et 10% Wt Ga. Cette constatation suggère que les films ZnO co-dopés avec un taux de 5% Wt en Ga ont la meilleure qualité structurale parmi tous les films ZnO. Aucune phase secondaire en relation avec le Ga, l'Al, l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , le  $\text{GaO}_3$ , ou d'autres phases d'impuretés ont été observées dans les films, ce qui indique que  $\text{Ga}^{3+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  sont incorporés dans les sites interstitiels du réseau du film ZnO.



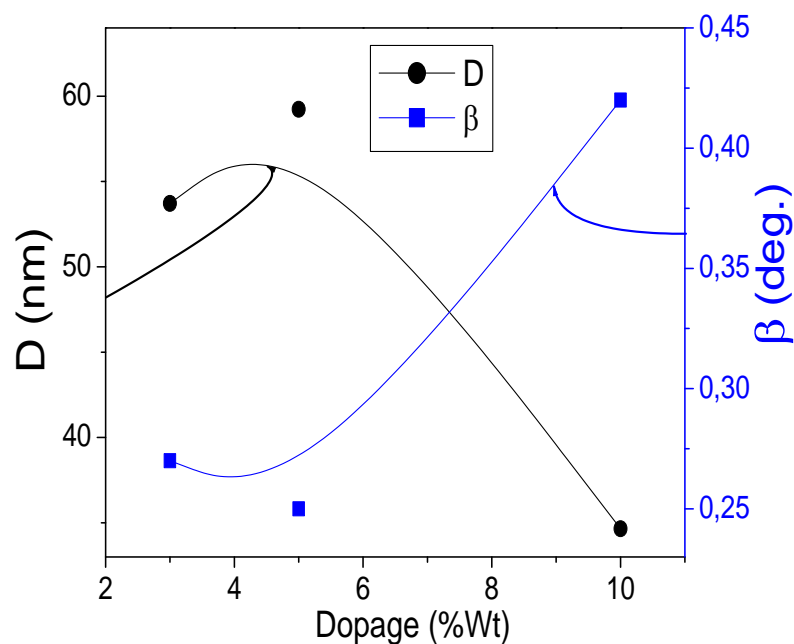
**Fig.IV.19** : Spectres de diffraction RX des couches ZnO co-dopées par l'Al et le Ga avec différents taux de dopage en Ga.

#### a. Taille des cristallites

La taille des cristallites et la largeur à mi-hauteur ( ) relatifs au pic de diffraction (002) des films ZnO préparés à différents taux de dopage en Ga sont représentées sur la figure IV.20, on constate que l'augmentation du taux de dopage en Ga est accompagnée d'une augmentation de la taille des cristallites qui atteint sa valeur maximale 59,23 nm pour un dopage de 5% Wt Ga, puis elle diminue avec l'augmentation supplémentaire du taux de dopage en Ga jusqu'à 34,65 nm pour un dopage de 10% Wt Ga. Les résultats peuvent être attribués à la déformation du réseau provoquée par la substitution  $\text{Ga}^{3+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  dans les sites  $\text{Zn}^{2+}$ . En outre, le dopage des éléments Ga et Al dans les films ZnO conduit à

une augmentation des contraintes résiduelles dans les films co-dopés en Al et Ga par rapport aux films ZnO dopés en Al. Ce comportement a été également obtenu par d'autres auteurs pour des couches minces de ZnO chimiquement déposées et co-dopées avec Mg et Al [8].

Cependant, la largeur à mi-hauteur diminue au début et augmente par la suite, atteignant un minimum d'environ  $0,25^\circ$  pour un taux de 5%Wt en Ga. Ces résultats indiquent que le contenu du dopant de 5%Wt en Ga approprié pourrait améliorer la qualité cristalline des films ZnO.



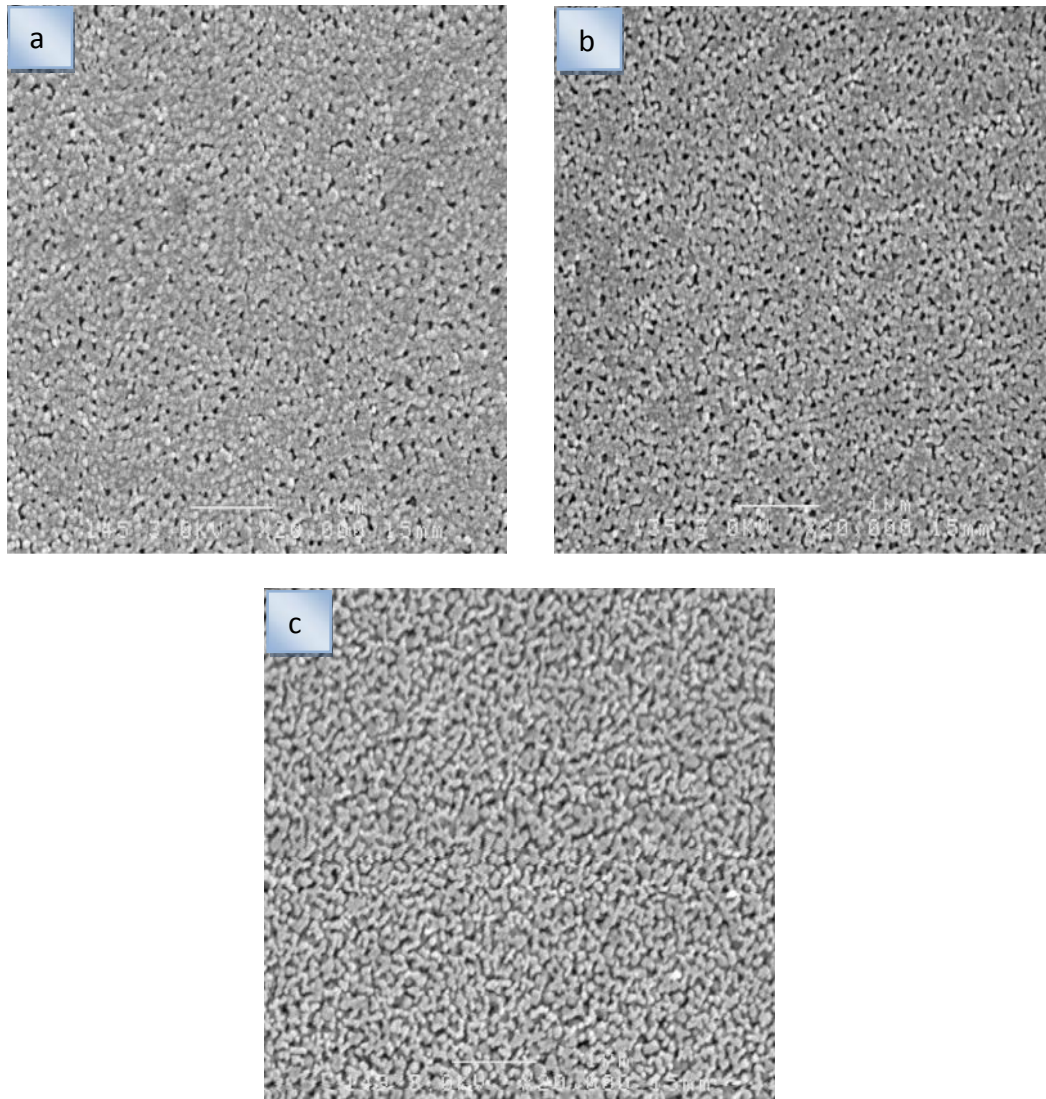
**Fig.IV.20** : Variation de la taille des cristallites et la largeur à mi-hauteur en fonction du taux de dopage en gallium.

#### IV.4.3. Caractérisations Morphologiques

##### a. MEB

La morphologie de surface des films de ZnO est observée par microscope électronique à balayage. Les images du MEB des films co-dopés par Al et Ga avec différents taux de dopage en Ga sont représentées sur la figure IV.21. On observe clairement que la morphologie de surface des films est modifiée avec les différents taux de dopage en Ga. La taille des grains augmente légèrement avec l'augmentation du taux de dopage en gallium, mais elle diminue quand le taux dépasse 5wt%. La plus grande taille des

grains est observée à partir du film dopé avec une concentration de 5wt% en Ga, ce qui est en accord avec l'analyse XRD. Un comportement similaire a été observé par Fang et al [8] dans les films ZnO co-dopés par Mg et Al.

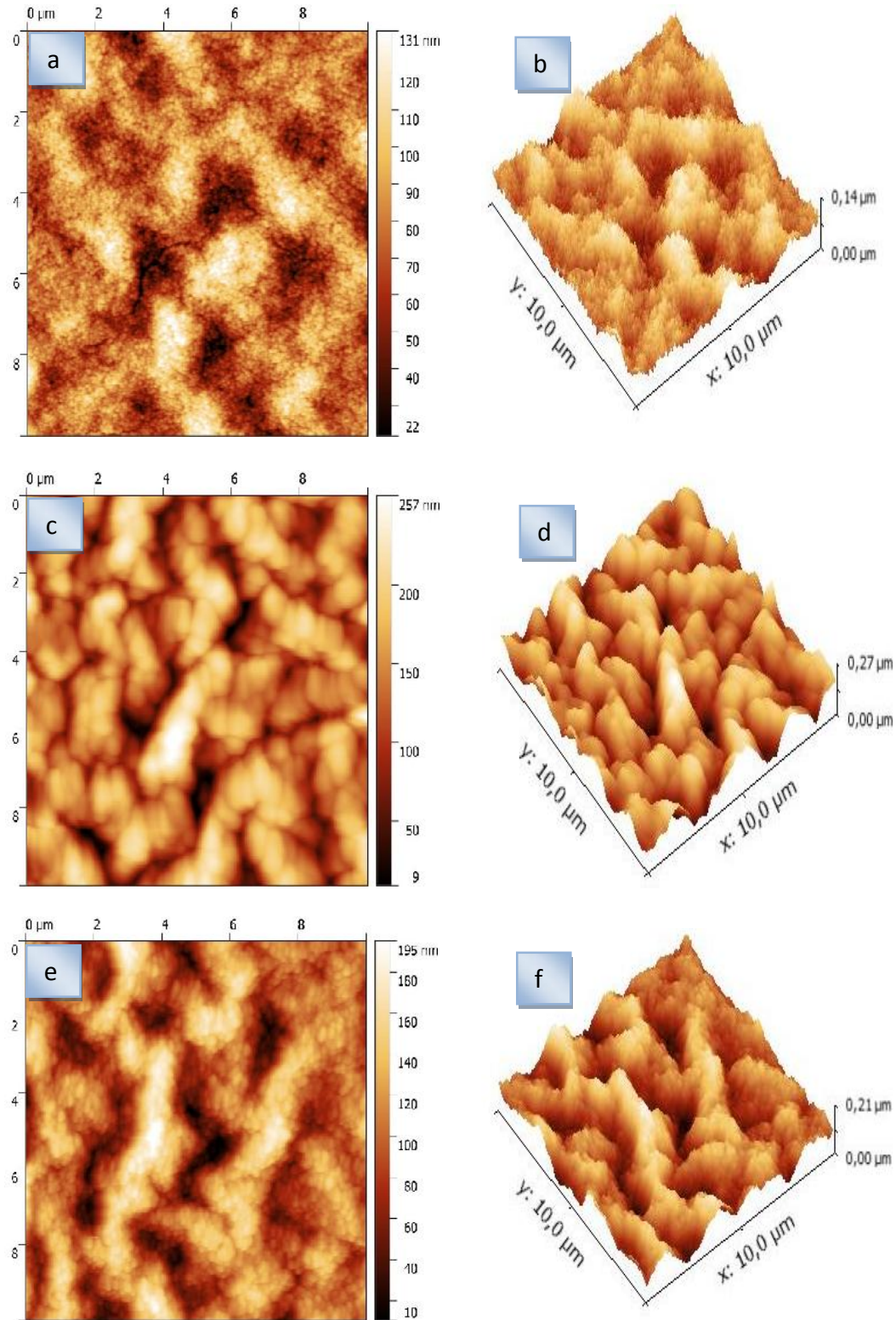


**Fig.IV.21** : Images MEB des films ZnO co-dopés par Al et Ga avec différents taux de dopage en gallium, a) : 3, b) : 5, et c) : 10% Wt.

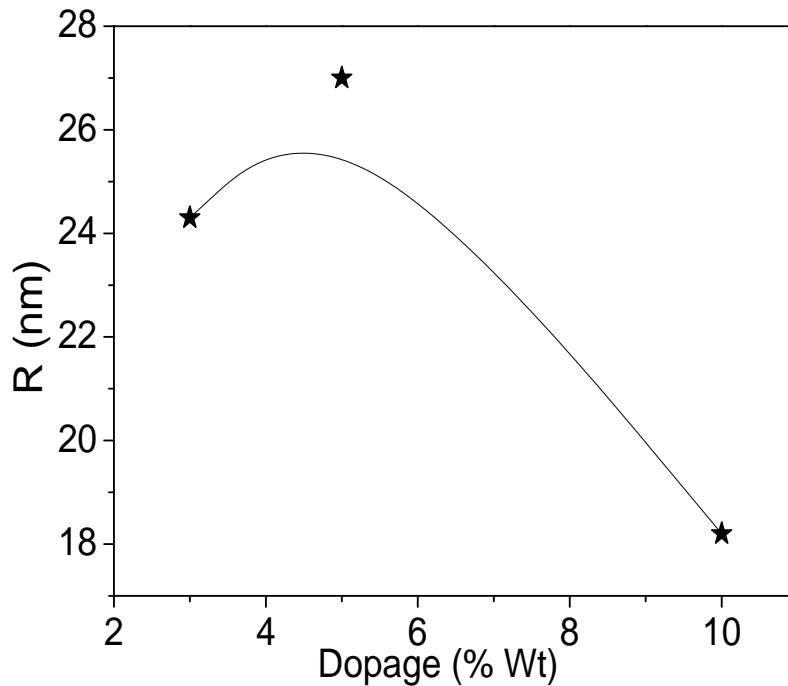
### **b. AFM**

Les images AFM, représentées dans la figure IV.22, révèlent que les films ZnO déposés ont une morphologie de surface continue et dense, indépendamment du taux de dopage en Ga utilisé. Sur la figure IV.23, on a rapporté la variation de la rugosité de surface en fonction du taux de dopant en Ga. On a constaté que la rugosité des films a augmenté de 24,3 à 27 nm lorsque le taux du dopant Ga est passé de 3 à 5% Wt, puis

elle a diminué de 27 à 18,2nm pour un taux du dopant plus élevé en Ga variant de 5 à 10% Wt.



**Fig. IV.22 :** Images AFM des films ZnO co-dopés par Ga et Al avec différents taux de dopage en Ga: a,b) : 3, c,d) : 5, et e,f) :10wt%.

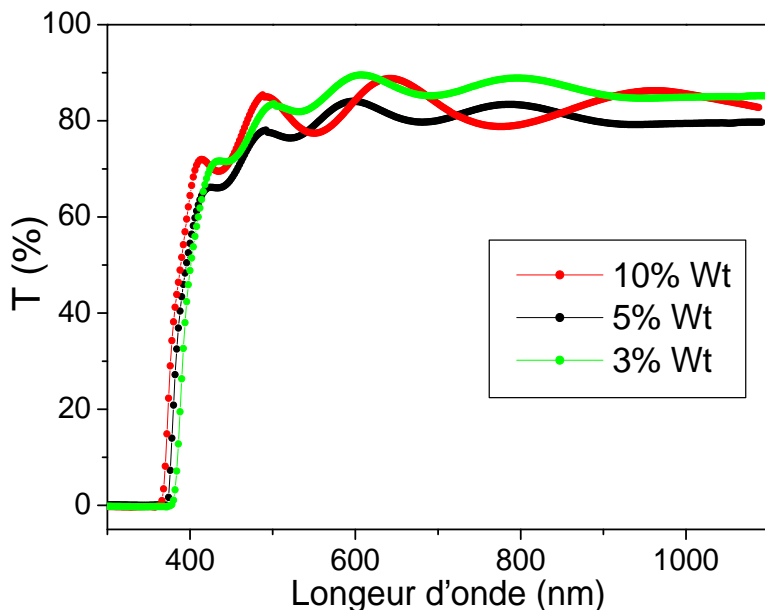


**Fig.IV.23:** Variation de la rugosité de surface des films ZnO co-dopés par Ga et Al en fonction de différents taux de dopage en Ga.

#### IV.4.4. Caractérisations optiques

##### a. Transmittance

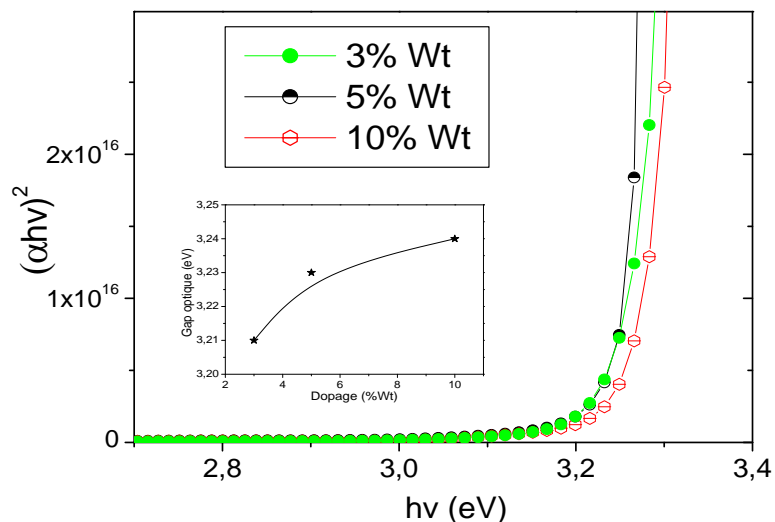
Les spectres de transmittance pour les longueurs d'ondes du domaine visible des films co-dopés en Ga et Al avec différents taux de dopage en Ga sont représentés sur la figure IV.24. L'ensemble des films présentent une transmittance élevée dans le domaine du visible (300-1100 nm). Le facteur de transmittance varie entre 88 à 83,7%, ce qui indique une bonne cristallinité des films. Une légère diminution de la transmittance avec l'augmentation du taux en Ga jusqu'à un facteur minimale de 83,7 % pour le film ZnO dopés à 5%Wt, puis une augmentation de cette dernière pour le film dopés à 10%Wt. La diminution de la transmittance est généralement attribuée à l'augmentation de la rugosité de surface, ce qui disperse la lumière et provoque sa diffusion dans des directions aléatoires, ce qui entraîne la diminution de transmission. Les films co-dopés avec une concentration de 3%Wt en Ga présentent une plus grande transparence que les autres films.



**Fig.IV.25 :** Spectres de transmittance des couches minces co-dopées par Ga et Al avec différents taux de dopage enGa.

**b. Gap optique**

À partir des spectres de transmittance, il est possible de déduire le gap optique  $E_g$  dans les films par l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ , cette procédure de calcul est présentée graphiquement sur la figure IV.7.



**Fig.IV.26 :** Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour l'estimation du gap optique des couches minces ZnO codopées par Ga et Al avec différents taux de dopage en Ga, et la figure insérée représente la variation du gap optique en fonction du taux de dopage.

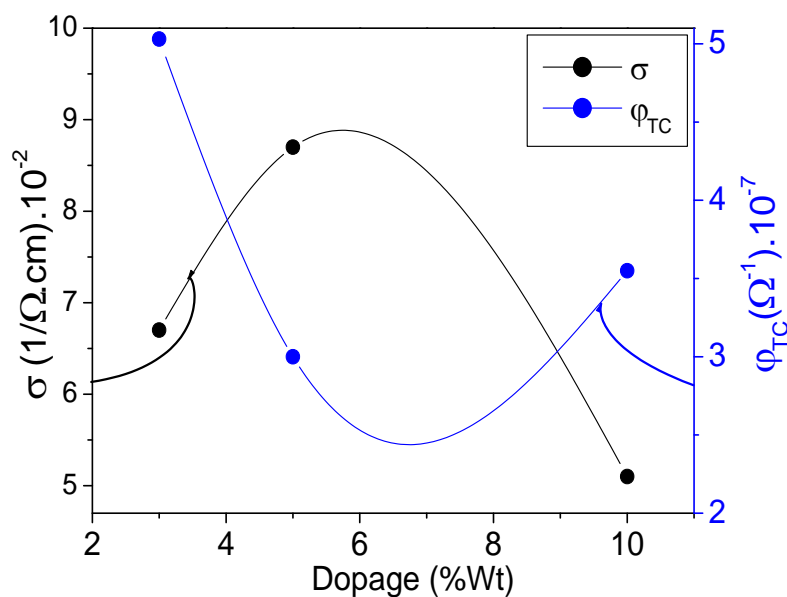
La variation du gap optique de nos films en fonction du taux de dopage en Ga (3, 5 et 10% Wt), est également représentée dans la figure IV.26.

On observe que les valeurs du gap optique augmentent de 3,21 eV à 3,24 eV avec l'augmentation du taux de dopage en Ga de 3 à 10% Wt. L'élargissement de la bande interdite causée par l'augmentation de la concentration en Ga peut être attribué à l'augmentation de la concentration des porteurs dans les films en raison de la substitution des ions Al et Ga dans les sites de Zn.

#### IV.4.5. Caractérisations électriques

##### a. Conductivité électrique et figure de mérite

La figure IV.27 montre la variation de la conductivité électrique et la figure de mérite des films ZnOco-dopés par Ga et Al avec différents taux de dopage en Ga. La conductivité électrique de ces films est faite à l'aide des mesures par effet Hall.



**Fig.IV.27 :** Variation de la conductivité électrique et la figure de mérite des couches minces ZnOco-dopées par Ga et Al en fonction des différents taux de dopage en Ga.

On peut voir que la conductivité de tous les films augmente avec l'augmentation du taux de dopage en Ga ou la plus haute conductivité est obtenue à  $0,087$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) pour un taux de dopage de 5% Wt en Ga, ensuite elle diminue jusqu'à  $0,051$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) pour un taux de dopage de 10% Wt en Ga. L'augmentation de la conductivité peut être expliquée par l'augmentation des électrons libres générés par  $\text{Ga}^{+3}$  et  $\text{Al}^{+3}$  dans les emplacements

substitutionnels ou interstitiels des cations de  $Zn^{2+}$ . Par contre, la réduction de la conductivité à un taux de 10% Wt en Ga peut être due à l'apparition des phases  $GaO_3$  et  $Al_2O_3$  qui donne lieu à la formation d'un alliage au lieu d'un dopage. On peut voir également que la figure de mérite des films co-dopés varie dans la plage  $3 \times 10^{-7}$  à  $5,03 \times 10^{-7} \text{ m}^{-1}$  où la figure de mérite maximale est obtenue pour le film dopé à 3wt% en gallium. On peut déduire que le taux 3%Wt en Ga et 3%Wt en Al sont des taux optimaux pour le co-dopage du ZnO par le gallium et l'aluminium.

### **Partie IV.B :**

#### **Application de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène**

Dans cette seconde partie de ce chapitre, nous avons étudié la performance photocatalytique des couches ZnO irradiées à l'aide d'une lumière UV. La dégradation par photocatalyse du bleu de méthylène, utilisée sur différentes couches ZnO non dopées et dopées par différents éléments à savoir, le gallium et l'aluminium. L'influence de certains paramètres tels que la concentration initiale du colorant, le type et la concentration du dopant a été étudiée.

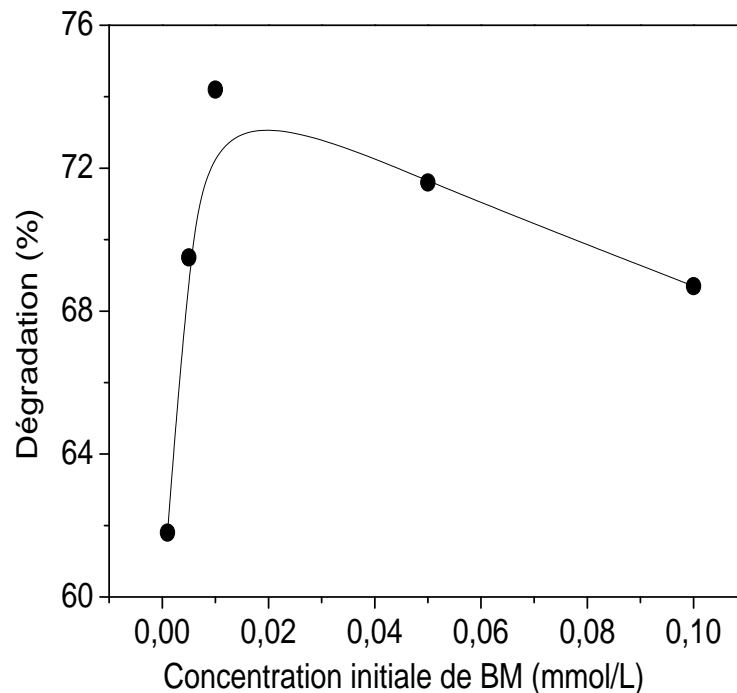
#### **IV.6. Dégradation photocatalytique du colorant**

##### **IV.6.1 Effet de la concentration initiale du bleu méthylène**

La plupart des travaux publiés dans la littérature indiquent qu'il existe une concentration optimale du colorant, pour vérifier cela, l'influence de la concentration initiale du BM sur l'efficacité de la dégradation photocatalytique a été étudiée dans la gamme  $10^{-6}$  -  $10^{-4}$  mol / L. L'évolution de l'efficacité de la dégradation en fonction de la concentration initiale du BM obtenue après 300 minutes de temps d'irradiation est représentée sur la figure IV.35.

On voit bien que l'efficacité de la photodégradation augmente fortement avec l'augmentation de la concentration initiale du BM jusqu'à atteindre un maximum pour une concentration égale à  $10^{-5}$  M, puis elle diminue pour des concentrations plus élevées ( $>10^{-5}$ ) du BM. L'effet négatif de la concentration du colorant initial a été observé par de nombreux auteurs [12,13] et a été attribué au fait que plus la

concentration du colorant est élevée, plus les photons sont interceptés avant d'atteindre les particules de photocatalyseur conduisant à une diminution dans l'absorption des photons par le catalyseur.



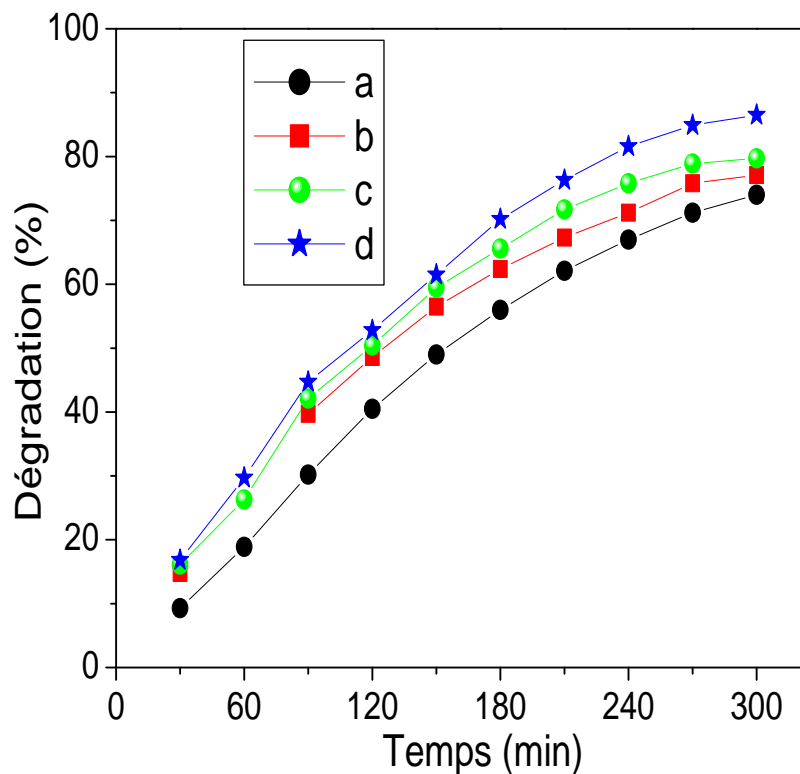
**Fig.IV.28 :** Dégradation photocatalytique en fonction de la concentration initiale du bleu de méthylène.

## IV.6.2. Dégradation sur les couches dopées

### IV.6.2.1. Dégradation sur les couches dopées en gallium

L'activité photocatalytique des films ZnO dopés à différentes concentrations de dopage en gallium a été étudiée en utilisant la dégradation du bleu de méthylène avec une concentration de  $10^{-5}$  M sous une irradiation de lumière UV. La figure IV.36 montre l'évolution de la dégradation pour les films non dopés et dopés en Ga. On voit bien que les films ZnO dopés en Ga présentent une activité photocatalytique plus élevée que le film ZnO non dopé. Les pourcentages de dégradation du BM obtenus après 300 minutes de temps d'irradiation sont de 74,3, 77,1, 79,7 et 86,5 % pour les films ZnO dopés respectivement de 0, 3, 5 et 10% Wt en Ga. La présence de  $Ga^{+3}$  dans les films ZnO est attribuée à l'amélioration de l'absorption dans la gamme visible aux défauts d'oxygène agissant comme des centres de piégeage pour les électrons photogénérés. Cela peut

conduire à une réduction de la recombinaison des paires d'électrons photo-générés [14], et donc la dégradation du MB a été significativement augmentée. Les images MEB (figure IV.5) révèlent que l'augmentation du taux de dopage en Ga diminue la taille des grains. On note également que le gap optique des films diminue de manière notable avec l'augmentation du taux de dopage en galium, Ceux-ci améliorent la dégradation photocatalytique des films. Il a été rapporté que l'activité photocatalytique est influencée par le taux de dopage dans les films ZnO [15]. On peut conclure que le taux de dopage est l'un des paramètres importants qui peuvent améliorer la dégradation photocatalytique des molécules du colorant du bleu de méthylène. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par de nombreux auteurs [16, 17,18].

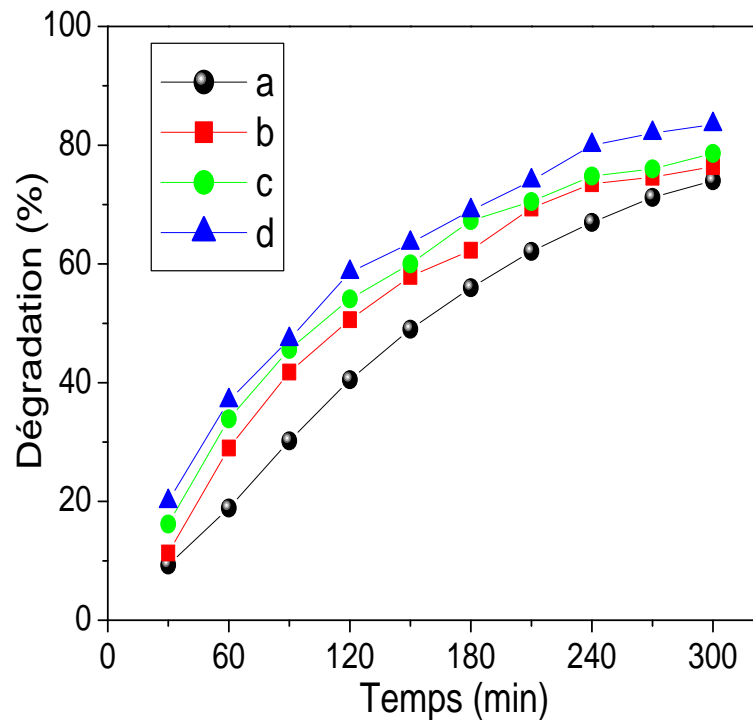


**Fig.IV.29** : Dégradation photocatalytique du bleu méthylène sous irradiation UV en présence des films ZnO dopés avec différents taux de dopage en Ga: (a) : 0, (b) : 3, (c) :5, et (d) : 10%Wt.

#### IV.6.2.2. Dégradation sur les couches dopées en aluminium

Pour les couches dopées en Al, l'allure des courbes (figure IV.37) semble s'accorder avec celle des couches dopées en Ga, avec une activité photocatalytique légèrement inférieure à celle observée précédemment. Les pourcentages de dégradation du BM

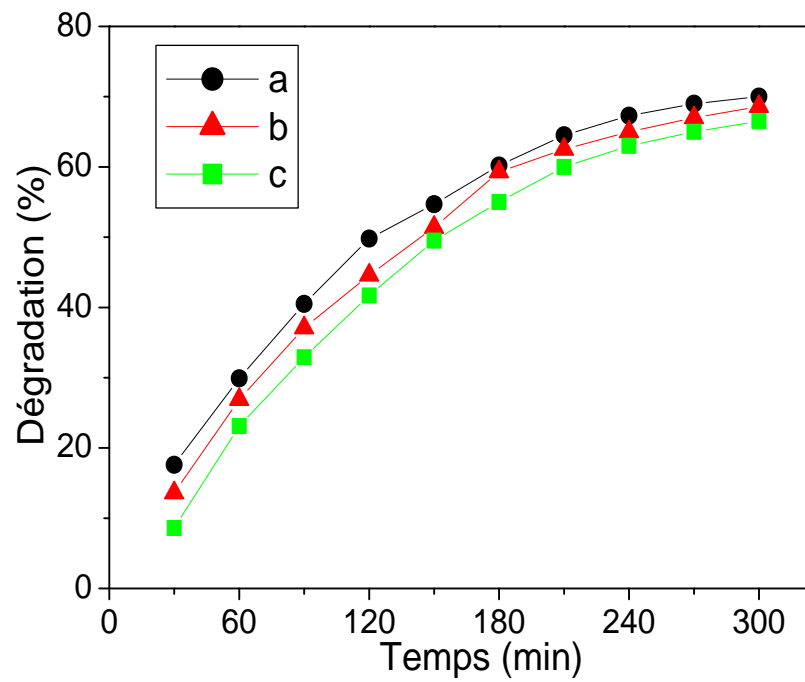
obtenus après 300 minutes de temps d'irradiation sont de 74,3, 76,4, 78,6 et 83,5 % pour les films ZnO dopés respectivement à 0, 3, 5 et 10%Wt en Al. D'après les résultats décrits dans le chapitre VI, le dopage en Al conduit à la réduction de la taille des grains et à la réduction de la bande interdite optique. Ces derniers améliorent l'activité photocatalytique des films ZnO. Cette capacité à dégrader les molécules organiques a été observée avec de récentes études effectuées par Numan et al [19].



**Fig.IV.30** : Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène sous irradiation UV en présence des films ZnO dopés avec différents taux de dopage en Al : (a) : 0, (b) : 3, (c) :5, et (d) : 10%Wt.

#### IV.6.2.3. Dégradation sur les couches co-dopées en Ga-Al

La figure IV.38 montre les courbes d'efficacité de dégradation photocatalytique en fonction du temps d'irradiation en présence des couches minces ZnO préparés. Les pourcentages de dégradations finales du BM obtenus après 300 minutes de temps d'irradiation sont 71,1, 70,2, 68,7 et 65,3 pour les films ZnO dopés respectivement à 0, 3, 5 et 10wt% en Ga. Ces résultats montrent que l'échantillon de ZnO non dopé présente une meilleure efficacité photocatalytique que celle des films co-dopés en Ga-Al.



**Fig.IV.31** : Dégradation photocatalytique du bleu méthylène en présence des films ZnOco-dopés Ga et Al avec différents taux de dopage en Ga : (a) : 3, (b) : 5, et (c) : 10% Wt.

---

## Conclusion générale

---

## Conclusion générale

---

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire des composants actifs et matériaux (LCAM) à l'université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi dans l'objectif de l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc préparées par la méthode sol gel en vue d'applications photocatalytiques.

Dans la première partie de ce travail, nous avons étudié l'effet de sept paramètres expérimentaux sur les propriétés fondamentales de ces couches, à savoir le type du précurseur Zn, la nature du solvant, la concentration du précurseur de Zn, la vitesse de tirage, le temps de trempage, la température et le temps de recuit. Après leur élaboration, les films ont été caractérisés par plusieurs techniques (diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, microscope à force atomique, spectrophotométrie UV-Visible et l'effet Hall). Afin d'étudier l'influence des différentes conditions opératoires de dépôt sur leur propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques.

A partir de l'étude de l'effet de la nature du précurseur de zinc, nous avons noté que les films déposés avec le chlorure de zinc ont un taux de croissance plus grand que celui obtenu pour les films déposés avec le nitrate de zinc et l'acétate de zinc, Du point de vue structural, nous avons noté que les films ZnO préparés à partir du chlorure de zinc et d'acétate de zinc sont poly-cristallins. Cependant le film préparé avec le nitrate de zinc présente une phase amorphe.

Pour l'étude de l'influence de la nature du solvant, nous avons utilisé l'éthanol et le 2-méthoxyéthanol. L'analyse de la diffraction des rayons X indique que le film préparé avec l'éthanol a une structure polycristalline, composé essentiellement de la phase ZnO et confirmé par l'apparition des pics relatifs aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112) de la structure hexagonale. Cependant, le film préparé avec le 2-Méthoxyethanol montre l'apparition de nouveaux pics correspondant aux plans (201) et (004). L'analyse de la

morphologie de la surface des films par microscopie à force atomique a révélé que la surface du film préparé à partir d'éthanol présente des grains plus petits que ceux de la surface du film préparé par le 2-Methoxyethanol.

Pour l'étude de l'influence de la concentration du précurseur de zinc, nous avons réalisé plusieurs caractérisations aux échantillons déposés. La taille des cristallites s'est avérée sensible à la concentration du précurseur de zinc. Le film élaboré à une concentration de 0,1 M, présente une surface recouverte de grains réguliers, une structure moins rugueuse. Cependant le film obtenu avec une concentration de 0,5 M montre une couverture uniforme des grains planaires avec des formes régulières sur une structure essentiellement rugueuse. Le gap optique, quant à lui, s'élargit par effet de confinement quantique.

De l'investigation de l'influence de la vitesse de tirage sur les propriétés des couches minces déposées, L'analyse de la diffraction des rayons X indique que le film déposé à 40 mm/min, a une structure polycristalline, composé essentiellement de la phase ZnO et confirmé par l'apparition des pics relatifs aux plans (100), (002) et (101) de la structure hexagonale. Cependant les films déposés à 70 et 100 mm/min, montrent l'apparition de nouveaux pics correspondant aux plans de diffractions (102), (110), (103), (112), (201) et (004). L'émergence de ces pics indique que l'accroissement de la vitesse a pour effet l'amélioration de la poly-cristallinité des films. L'analyse de la morphologie de la surface des films par microscopie à force atomique a révélé que la surface compacte et plus rugueuse recouverte par des grains plus gros est observée lorsque les films sont produits à des vitesses de tirage élevées (100 mm/min).

De l'étude de l'effet du temps de trempage, nous avons noté que les films déposés à 30, 60 et 90 secondes sont composés d'une phase de ZnO. L'augmentation du temps de trempage est accompagnée par une réduction de la taille des cristallites et la surface des films devient moins rugueuse. Les films préparés avec un temps de 90s sont plus transparents que ceux préparés avec les temps 60 et 30s. Le gap optique des films s'élargit de manière notable avec l'augmentation du temps de trempage.

Nous avons noté que la température de recuit influe sur la vitesse de croissance des films de ZnO en activant les réactions chimiques en surface des espèces contribuant à la formation du film. Nous avons noté que l'augmentation de la température de recuit est accompagnée par l'augmentation de la taille des cristallites et de la rugosité de surface des

films. L'élévation de la température engendre une augmentation de la concentration des porteurs libres au sein des films et par conséquent la réduction de la résistance du matériau.

Dans l'étude de l'effet du temps de recuit, nous avons fait varier celui-ci entre 30 et 120 minutes par pas de 30 minutes. Les spectres DRX confirment l'apparition de la phase ZnO. La taille des cristallites et la rugosité de surface augmentent avec l'augmentation du temps de recuit, donc, avec l'apport de plus de matière.

Dans la deuxième partie, nous avons réalisé différents dopages en gallium et en aluminium. Les différentes caractérisations des films ZnO obtenues montrent que le gap optique des films diminue pour les deux dopants de manière notable atteignant 3,10 pour le gallium et 3,11 eV pour l'aluminium, tandis qu'il s'élargit pour le co-dopage atteignant 3,24 eV. La conductivité électrique augmente pour les deux dopants de manière remarquable  $0,076(\Omega.cm)^{-1}$  pour le gallium et  $0,077(\Omega.cm)^{-1}$  pour l'aluminium.

La troisième partie de la thèse est consacrée à la photocatalyse, notre choix est porté sur les couches minces de ZnO en vue d'améliorer leur efficacité photocatalytique sous irradiation UV. En premier lieu, nous avons étudié l'activité photocatalytique de ces couches sous irradiation UV. Nous avons d'abord montré que la concentration du colorant du bleu de méthylène  $10^{-5}$  M donnait la meilleure efficacité photocatalytique, puis l'introduction de différents dopages en gallium et aluminium dans les couches minces ZnO, permet d'augmenter la performance photocatalytique des couches ZnO sous irradiation UV.

---

## Références Bibliographiques

---

## Références bibliographiques

---

### Chapitre I

---

- [1] M.A. Kastner, *Physics Today*, vol. 46 (1), (1993), 24.
- [2] T. Nakamura, Y. Yamada, T. Kusumori, H. Minoura, H. Muto, *Thin Solid Films*, vol. 411, (2002), 60.
- [3] A. Umar, S. Lee, Y.-S. Lee, K.S. Nahm, Y.B. Hahn, *Journal of Crystal Growth*, vol. 227, (2005), 479.
- [4] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *Applied Physics Letters*, vol. 79, (2001), 943.
- [5] S. Aydemir, S. Karakaya, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 373, (2015), 33–39.
- [6] M. F. Malek, M. H. Mamat, M. Z. Sahdan, M. M. Zahidi, Z. Khusaimi, M. R. Mahmood, *Thin Solid Films*, vol. 527, (2013), 102–109.
- [7] L. Cui, G. Wang, H. Zhang, R. Sun, X. Kuang, J. Han, *Ceramics International*, vol. 39, (2013), 3261–3268.
- [8] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, *Institute of Physics Publishing*, (1995).
- [9] N. H. kim, H. W. kim, *Materials Letters*, vol. 58, (2004), 938.
- [10] S.W. Xue, X.T. Zu, W.G. Zheng, H.X. Deng, X. Xiang, *Physica B: Condensed Matter*, vol. 381, (2006), 209–213.
- [11] R. Ghosh, G.K. Paul, D. Basak, *Materials research bulletin*, vol. 40, (2005), 1905–1914.
- [12] S. Y. Kuo, W. C. Chen, C. P. Cheng, *Superlattices and microstructures*, vol. 39, (2006), 162–170.
- [13] A. k. Srivastava, J. Kumar, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 162, (2015), 436–441.
- [14] N. Lehraki, M.S. Aida, S. Abed, N. Attaf, A. Attaf, M. Poulain, *Current Applied Physics*, vol. 12, (2012), 1283–1287.
- [15] M. Baneto, A. Enescab, Y. Lare, K. Jondo, K. Napo, A. Duta, *Ceramics International*, vol. 40, (2014), 8397–8404.

- [16] S. Aydemir, *Vacuum*, vol. 120, (2015), 51–58.
- [17] T. Ivanova, A. Harizanova, T. Koutzarova, B. Vertruyen, *Superlattices and Microstructures*, vol. 85, (2015), 101–111.
- [18] Dhruvashi, P.K. Shishodia, *Thin Solid Films*, vol. 612, (2016), 55–60.
- [19] C. S. Ashley, A. J. Hurd, G. C. Frye, P. R. Shunkand, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 99, (1997), 362.
- [20] M. F. A. Alias, R. M. Aljarrah, H. KH. Al-Lamy, K. A. W. Adem, *International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management*, vol. 2, (2013), 198–203.
- [21] X.L. Zhang, K.S. Hui, F. Bin, K.N. Hui, L. Li, Y.R. Cho, R. S. Mane, W. Zhou, *Surface & Coatings Technology*, vol. 261, (2015), 149–155.
- [22] H. Benelmadjat, *Thèse de doctorat, Université de Constantine, Algérie* (2011).
- [23] C. Azeddine, *Thèse de doctorat, Université de Constantine, Algérie* (2007).
- [24] S.Y. Kuo, W. C. Chen, F. Lai, C. P. Cheng, H. C. Kuo, S. C. Wang, W. F. Hsieh, *Journal of Crystal Growth*, vol. 287, (2006), 78–84.
- [25] J.F.Chang, H.H.Kuo, I.C.Leu, M.H. Hon, *Sensors and actuators B*, vol. 84, (2002), 258–264.
- [26] A. Mortezaali, O. Taheri, Z.S. Hosseini, *Microelectronic Engineering*, vol. 151, (2016), 19–23.
- [27] D. Fang, P. Yao, H. Li, *Ceramics International*, vol. 40, (2014), 5873–5880.
- [28] Y. Aoun, B. Benhaoua, S. Benramache, B. Gasmi, *Optik*, vol. 126, (2015), 5407–5411.
- [29] A. Zaier, A. Meftah, A.Y. Jaber, A.A. Abdelaziz, M.S. Aida, *Journal of King Saud*, vol. 27, (2015), 356–360.
- [30] H. Mahdhi, S. Alaya, J.L. Gauffier, K. Djessas, Z. Ben Ayadi, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 695, (2017), 697–703.
- [31] C. Y. Tsay, C. W. Wu, C. M. Lei, F. S. Chen, C. K. Lin, *Thin Solid Films*, vol. 519, (2010), 1516–1520.
- [32] N. Lameche, S. Bouzid, M. Hamici, M. Boudissa, S. Messaci, K. Yahiaoui, *Optik*, vol. 127, (2016), 9663–9672.
- [33] A. A. Al-Ghamdi, O. A. Al-Hartomy, M. El Okr, A.M. Nawar, S. El-Gazzar, F. El-Tantawy, F. Yakuphanoglu, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 131, (2014), 512–517.
- [34] S. M. Lee, Y. H. Joo, C. Kim, *Applied Surface Science*, vol. 320, (2014), 494–501.

- [35] M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah, M. Mollar, *Afrique SCIENCE*, vol. 02(3), (2006), 245 – 254.
- [36] A. Hafdallah, F. Ynineb, W. Daranféd, N. Attaf, M .S. Aida, *Nature &Technologie*, vol. 6, (2012), 25–27.
- [37] N. Nripasree, N. K Deepak, *Materials Science and Engineering B*, vol. 211, (2016), 121–127.
- [38] C. Y.Tsay, W. C. Lee, *Current Applied Physics*, vol. 13, (2013), 60–65.
- [39] K. Zhu, Y. Yang, W. Song, *Materials Letters*, vol. 145, (2015), 279–282.
- [40] Y. Zheng, N. Jedrecy, J.F. Pétróff, Y. Bernard, D. Demaille, *Semi conducteurs magnétiques dilués* (2002).
- [41]J. M. Davidson, C. H. Lawrie, K. sohail, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 34, (1995), 2981.
- [42] S. Pati , *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 695, ( 2017), 3552–3558.
- [43] N.H. Sheeba, S. C. Vattappalam, P.V. Sreenivasan, S. Mathew, R. R. Philip, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 179, (2016), 137–142.
- [44] Y. Liu, S. Yang, G. Wei, J. Pan, Y. Yuan, C. Cheng, *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 29(12), (2013), 1134–1138.
- [45] M.S. Al-Assiri, M.M. Mostafa, M.A. Ali, M.M. El-Desoky, *Superlattices and Microstructures*, vol. 75, (2014), 127–135.
- [46]H. Katto, Y. Koga, *Journal of Electrochemical Society*, vol. 118/B76, (1971), 1619–1623.
- [47] S. Kuprenaite, T. Murauskas, A. Abrutis, V. Kubilius, Z. Saltyte, V. Plausinaitiene, *Surface & Coatings Technology*, vol. 271, (2015), 156–164.
- [48] A. J. Kulandaisamy, J. R. Reddy, P. Srinivasan, K. J. Babu, G. K. Mani, P. Shankar, J. B. Rayappan, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 688, (2016), 422–429.
- [49] N. Kaur, S. K. Sharma, D. Y. Kim, N. Singh, *PhysicaB*, vol. 500, (2016), 179–185.
- [50] C. F. Li, C. Y. Hsu, Y. Y. Li, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 606, (2014), 27–31.
- [51] M. Caglar, S.Ruzgar, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 644, (2015), 101–105.
- [52] V. Kumar, V. Kumar, S. Som, A. Yousif, N. Singh, O.M. Ntwaeaborwa, A. Kapoor, H.C. Swart, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 428, (2014), 8–15.
- [53] M. Debliquy, *Techniques de l'Ingénieur* (2006).

- [54] J. Zhang, S. Wang, Y. Wang, M. Xu, G. Xia, S. Zhang, W. Huang, X. Guo, S. Wu, *Sensors and Actuator B*, vol. 139, (2009), 411–417.
- [55] L.A. Patil, A.R. Bari, M.D. Shinde, V. Deo, *Sensors and Actuator B*, vol. 149, (2010), 79–86.
- [56] D. Calestani, M. Zha, R. Mosca, A. Zappettini, M.C. Carotta, V. Di Natale, L. Zanotti, *Sensors and Actuator B*, vol. 144, (2010), 472–478.
- [57] K.H. Zheng, Y.C. Zhao, K. Deng, Z. Liu, L.F. Sun, Z.X. Zhang, L. Song, H.F. Yang, C.Z. Gu, S.S. Xie, *Applied Physics Letters*, vol. 92, (2008), 213116–213118.
- [58] N. Katsarakis, M. Bender, V. Cimalla, E. Gagaoudakis, G. Kiriakidis, *Sensors and Actuator B*, vol. 96, (2003), 76–81.
- [59] H.-W. Ryu, B.-S. Park, S.A. Akbar, W.-S. Lee, K.-J. Hong, Y.-J. Seo, D.-C. Shin, J.-S. Park, G.-P. Choi, *Sensors and Actuator B*, vol. 96, (2003), 717–722.
- [60] R. T. Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, C. Lévy-Clément, *Comptes Rendus Chimie*, vol. 9, (2006), 717–729.
- [61] D. Kim, H. Kim, *Proceedings of SPIE*, vol. 7603, (2010), 76030G-1–76030G-8.
- [62] J.Y. Lee, J.H. Lee, H.S. Kim, C.-H. Lee, H.-S. Ahn, H.K. Cho, Y.Y. Kim, B.H. Kong, H.S. Lee, *Thin Solid Films*, vol. 517, (2009), 5157–5160.
- [63] N. Kiyoshi, H. Tanoaka, *Journal of Applied Physics*, vol. 32, (1993), 2333–2336.
- [64] S. Yasutaka, *Journal of Applied Physics*, vol. 32, (1993), 2183–2187.
- [65] B. AMRANI, thèse de Magister, Université des science et de la technologie d’Oran (2003).
- [66] M. Haddou, thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France (2010).
- [67] A. Fusjishima, K. Honda, *Nature*, vol. 238, (1972), 37.
- [68] S. N. Frank, A. J. Bard, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 81, (1977), 1484.
- [69] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, *Chemical Reviews*, vol. 93, (1993), 671.
- [70] R. Vinu, G. Madras, *Journal Indian Institute of Science*, vol. 2, (2010), 189.
- [71] A. Y. Shan, T. I. M. Ghazi, S. Abdul Rashid, *Applied Catalysis A: General*, vol. 389, (2010), 1.
- [72] P. Venkata, L. Reddy, K. Hyun Kim, Y. Hyun Kim, *Asian Journal of Atmospheric Environment*, vol. 5, (2011), 181.
- [73] M. A. Rauf, S. S. Ashraf, *Chemical Engineering Journal*, vol. 151, (2009), 10.

## Chapitre II

---

- [1] J. Phalippou, *Comptes Rendus Chimie*, vol. 5, (2002), 855–863.
- [2] K. Mouhli, K. Taraft, *Mémoire DEA*, Université de Bejaia, Algérie (2010).
- [3] RESCOLL Centre Technologique. [En ligne]. [Consulté le 07 Mai 2015]. Disponible sur : <http://rescoll.fr/blog/wp-content/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf>.
- [4] S. Chelouche, *Mémoire de Magister*, Université de Sétif, Algérie(2012).
- [5] F. Aoudjit, *Mémoire de magister*, Université de Boumerdes, Algérie (2008).
- [6] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, et C. S. Ashley. *Journal of Non Crystalline Solids*, vol. 147, (1992), 424–436.
- [7] C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, P. R. Shunkand, C. S. Ashley, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 99, (1991), 862.
- [8] A. Mahdjoub, H. Moualkia, L. Remache, A. Hafid, *Revue Algerienne de physique*, vol. 2, (2015), 30–37.
- [9] L. A. Goodman, *RCA Review*.vol. 35, (1974), 613.
- [10] C. M. Lampert, *Solar Energy Materials*, (1981), 6.
- [11] S. Bulou, *Thèse de Doctorat*, Université HenriPoincaré, France, (2010).
- [12] S. Menakh, *Mémoire de magister*, Université Frères Mentouri-Constantine, Algérie (2010).
- [13] M. Maâche, *Université de Biskra*, Algérie(2005).
- [14] G. Huertas, *Thèse de doctorat*, Université de Bordeaux, France (2006).
- [15] T. Gungor, H. Tolunay, *Journal of Non Crystalline Solids*, vol. 282, (2001), 197–202.
- [16] T. Gungor, *Thèse de Doctorat*, Departement de Physiqe, Université de Hacettepe, Ankara, Turquie (2001).
- [17] A. A. Sagade, R. Sharma, *Sensors and Actuators B*, vol 133, (2008), 135–143.
- [18] Y.H. Zhang, L. Guo, P.G. Yin, R. Zhang, Q. Zhang, S.H. Yang, *Chemistry European Journal*, vol. 13, (2007), 2903–2907.
- [19] K. Thongsuriwong, P. Amornpitoksuk, S. Suwanboon, *Advanced Powder Technology*, vol. 24, (2013), 275–280.

### Chapitre III

---

- [1] M. Khammar, S. Guitouni, N. Attaf, M. S. Aida, A. Attaf, *Material Chemistry and Physics*, vol. 25, (2010), 12375–12382.
- [2] K. Ravichandran, P.V.Rajkumar, B. Sakthivel, K. Swaminathan, L. Chinnappa, *Ceramics International*, vol. 40, (2014), 12375–12382.
- [3] N. Lehraki, S. Abed, M. S. Aida, N. Attaf, A. Attaf, C.Poulain, *Current Applied Physics*, vol. 12, (2012), 1283–1287.
- [4] A. K. Srivastava, J. Kumar, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 162, (2015), 436–441.
- [5] M. Oztas, M. Bedir, S. Sur, Z. Öztürk, *Chalcogenide Letters*, vol. 9, (2012), 249–256.
- [6] M. F. Malek, M. H. Mamat, M. Z. Sahdan, M. M. Zahidi, Z. Khusaimi, M. R. Mahmood, *Thin Solid Films*, vol. 527, (2013), 102–109.
- [7] J.M. Myong, W.H. Yoon, D.H. Lee, I. Yun, S.H. Bae, S.Y. Lee, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 41, (2002), 28.
- [8] A.V. Rajgure, J. Y. Patil, R. C. Pawar, C. S. Lee, S. S. Suryavanshi, *Ceramics International*, vol. 39, (2013), 87–92.
- [9] M. Baneto, A. Enescab, Y. Larea, K.Jondoa, K. Napoa, A. Dutab, *Ceramics International*, vol. 40, (2014), 8397–8404.
- [10] D.J. Goyal, C.M. Agashe, B.R. Marathe, M.G. Takwale, V.G. Bhide, *Journal of Materials Science Letters*, vol. 11, (1992), 708.
- [11] S. Aydemir, S. Karakaya, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 373, (2015), 33–39.
- [12] E. Burstein, *Physical Review*, vol. 93, (1954), 632–633.
- [13] T.S.- Moss, *Proceedings of the Physical Society*, vol. 67, (1954), 775–782.
- [14] W. Zhong, F. Liu, L. Cai, C.Zhou, P. Ding, H. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 499, (2010), 265–268.
- [15] D. Fang, P. Yao, H. Li, *Ceramics International*, vol. 40, (2014), 5873–5880.
- [16] A. Zaier, A. Meftah, A.Y. Jaber, A.A. Abdelaziz, M.S. Aida, *Journal of King Saud University – Science*, vol. 27, (2015), 356–360.
- [17] S. M. Lee, Y. H. Joo, C. Il Kim, *Applied Surface Science*, vol. 320, (2014), 494–501.
- [18] T. Gungor, H. Tolunay, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 282, (2001), 197–202.
- [19] T. Gungor, *Thèse de Doctorat, Université de Hacettepe, Turquie* (2001).

- [20] A. A. Sagade, R. Sharma, *Sensors and Actuators B*, vol. 133, (2008), 135–143.
- [21] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, *Material Chemistry and Physics*, vol. 80, (2003), 438–445.
- [22] P. Blood and J.W. Orton, *The electrical characterisation of semi-conducteurs : majority carriers and electron states dans Techniques of Physics 14*, Academic Press Limited, London(1992).

## Chapitre IV

---

- [1] M. Hjiri, R. Dhahri, L. El Mira, A. Bonavita, N. Donato, S.G. Leonardi, G. Neri, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 634, (2015), 187–192.
- [2] A. Amala Rani, Suhashini Ernest, *Superlattices and Microstructures*, vol. 75, (2014), 398–408.
- [3] L. Yu, X. Fan, M. Lei, J. Wei, Y. Jin, Y. Jin, W. Yan, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 604, (2014), 233–238.
- [4] N. Lameche, S. Bouzid, M. Hamici, M. Boudissa, S. Messaci, K. Yahiaoui, *Optik*, vol. 127, (2016), 9663–9672.
- [5] R. Ebrahimifard, M. Golobostanfard, H. Abdizadeh, *Applied Surface Science*, vol. 290, (2014), 252–259.
- [6] R. Mariappan, T. Mahalingam, V. Ponnuswamy, *Optik*, vol. 122, (2011), 2216.
- [7] A. Hafdallah, F. Ynineb, W. Daranféd, N. Attaf, M. S. Aida, *Nature & Technologie*, vol. 6, (2012), 25–27.
- [8] D. Fang, K. Lin, T. Xue, C. Cui, X. Chen, P. Yao, H. Li, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 589, (2014), 346–352.
- [9] D. Fang, P. Yao, H. Li, *Ceramics International*, vol. 40, (2014), 5873–5880.
- [10] J. Sengupta, A. Ahmed, R. Labar, *Materials Letters*, vol. 109, (2013), 265–268.
- [11] X. Linhua, G. Fang, S. Jing, C. Yulin, L. Xiangyin, W. Xiaoxiong, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, (2011), 2942–2947.
- [12] R. Kumar, G. Kumar, A. Umar, *Materials Letters*, vol. 97, (2013), 100.
- [13] H. Wang, C. Xie, W. Zhang, S. Cai, Z. Yang, Y. Gui, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 141, (2007), 645.

- [14] C. Xu, L. Cao, G. Su, W. Liu, X. Qu, Y. Yu, *Journal of Alloys Compounds*, vol. 497, (2010), 373–376.
- [15] G. Poongodi, P. Anandan, R. Mohan Kumar, R. Jayavel, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 148, (2015), 237–243.
- [16] D. Li, H. Haneda, *Chemosphere*, vol. 51, (2003), 129.
- [17] V. Bolis, B. Fubini, E. Giamello, *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, vol.1(85), (1989), 855.
- [18] M. Bowker, H. Houghton, K.C. Waugh, T. Giddings, M. Green, *Journal of Catalysis*, vol. 84, (1983), 252.
- [19] S. Numan, A. Hameed, M. Aslam, S. S. Babkair, F.S. Bahabri, *Journal of Environmental Management*, vol. 177, (2016), 53.

---

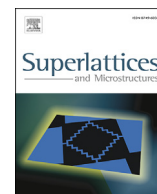
## Articles Publiés



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

# Superlattices and Microstructures

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/superlattices](http://www.elsevier.com/locate/superlattices)

## Effect of copper doping on the photocatalytic activity of ZnO thin films prepared by sol–gel method

T. Saidani <sup>a,\*</sup>, M. Zaabat <sup>a</sup>, M.S. Aida <sup>b</sup>, B. Boudine <sup>c</sup><sup>a</sup> Laboratory of Active Components and Materials, University Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, 04000, Algeria<sup>b</sup> Laboratory of Thin Films and Interface, University of Constantine, Constantine 25000, Algeria<sup>c</sup> Laboratory of Crystallography, Department of Physics, University of Constantine, Road Ain El bey, 25000, Algeria

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 16 September 2015

Accepted 21 September 2015

Available online 26 September 2015

#### Keywords:

Cu doped ZnO

ZnO thin films

Sol gel method

Photocatalytic activity

### ABSTRACT

In the present work, we prepared undoped and copper doped ZnO thin films by the sol–gel dip coating method on glass substrates from zinc acetate dissolved in a solution of ethanol. The objective of our work is to study the effect of Cu doping with different concentrations on structural, morphological, optical properties and photocatalytic activity of ZnO thin films. For this purpose, we have used XRD to study the structural properties, and AFM to determine the morphology of the surface of the ZnO thin films. The optical properties and the photocatalytic degradation of the films were examined by UV–visibles spectrophotometer. The Tauc method was used to estimate the optical band gap. The XRD spectra indicated that the films have a hexagonal wurtzite structure, which gradually deteriorated with increasing Cu concentration. The results showed that the incorporation of Cu decreases the crystallite size. The AFM study showed that an increase of the concentration of Cu causes the decrease of the surface roughness, which passes from 20.2 for Un-doped ZnO to 12.16 nm for doped ZnO 5 wt% Cu. Optical measurements have shown that all the deposited films show good optical transmittance (77%–92%) in the visible region and increases the optical gap with increasing Cu concentration. The presence of copper from 1% to 5 wt% in the ZnO thin films is found to decelerate the photocatalytic process.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Nowadays, the researchers give great importance to eliminate the toxic chemical compounds which pollute the environment. Therefore, it is given a great importance to the development of some of the ways that work to convert the toxic organic pollutants into simple harmless elements to eliminate the pollution of the environment. The photocatalytic activity is among the effective methods that have proven their efficiency in this area. A number of photocatalysts have been studied until now such as CdS, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO. ZnO is one of the most studied materials because of its excellent photocatalytic efficiency and good stability.

Zinc oxide (ZnO) is a semiconductor photocatalyst with a wide direct band gap of 3.36 eV and a relatively higher exciton binding energy of 60 meV at room temperature [1]. Because of their physical, optical and electrical

\* Corresponding author.

E-mail address: [tarek.saidani23@gmail.com](mailto:tarek.saidani23@gmail.com) (T. Saidani).

properties, ZnO thin films have elicited much interest for applications in optoelectronic such as gases sensors, light emitting diodes (LEDs), transistors, solar cells, ultraviolet nanolaser, piezoelectric materials [2–5] and nanodevices [6–13]. Numerous techniques have been used for depositing ZnO thin films. Some of them are pulsed laser deposition (PLD) [14,15], spray pyrolysis [16], reactive magnetron sputtering [17,18], chemical vapor deposition (CVD) [19], Molecular beam epitaxy [20] and the sol–gel method [21] are widely used. Among these techniques, the sol–gel method attracts much attention due to some unique advantage, since it enables to develop low cost, simple deposition equipment, easy adjusting composition and dopants, excellent uniformity, fabricating large area films and low crystallization temperature [22,23].

ZnO thin films with different Cu doping contents were deposited onto glass substrates using sol–gel dip coating method. The main goal of this work is to investigate the role of Cu on structural, morphological, optical properties and photocatalytic activity of ZnO thin films.

## 2. Experimental

### 2.1. Preparation of ZnO thin films

Cu doped ZnO thin films were deposited on glass substrate by sol–gel method using dip coating technique. Zinc acetate dihydrate ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), copper acetate ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ), ethanol and monoethanolamine (MEA) ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) were used as starting material, dopant, solvent and stabilizer, respectively.

ZnO precursor containing Cu-dopants were prepared with different percents (1, 3 and 5wt %), the concentrations were 0.2 mol/L for zinc acetate. Zinc acetate dihydrate and copper acetate were dissolved in ethanol, and then the monoethanolamine was added to the solution as the stabilizer.

The resulting mixture solution was stirred for 2 h at 333 K by a magnetic stirrer to yield homogeneous solution. The glass substrates were cleaned in acetone, methanol and deionized water, successively. The layers were prepared by dip coating technique with withdrawal speed of 100 mm, each deposited layer was dried at a temperature of 200 °C for 10 min, and finally, the films were annealed at 500 °C for 2 h.

### 2.2. Characterization

To study films properties, various characterization techniques were used. The X-ray diffraction (XRD, Bruker AXS-8D) with Cu  $K\alpha$  radiation ( $\text{Cu } K\alpha = 0.154 \text{ nm}$ ) to study the structural properties, films morphology was also characterized by atomic force microscopy (A100-AFM), optical properties was determined using spectrophotometer (Jasko V-630) in the wavelength range 300–1100 nm.

### 2.3. Photocatalytic activity

The photocatalytic activity of undoped and Cu doped ZnO thin films was investigated by means of the degradation of orange II (OII) in aqueous solution under visible light at room temperature. Blue light lamp was used as UV source. The photocatalytic degradation was determined by measuring the absorbance of OII solution for every 30 min for 240 min using UV–vis spectrophotometer (Jasko V-630) in the wavelength range 300–800 nm end the degradation efficiency of OII can be calculated by the formula

$$\text{Degradation}(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

where  $C_0$  is the initial concentration,  $C_t$  is the concentration after 't' min. A is the initial absorbance and  $A_t$  is the absorbance after 't' min.

## 3. Results and discussions

### 3.1. Structural properties

The XRD patterns of Cu doped ZnO thin films with different Cu concentration were shown in Fig. 1. As can be seen, seven pronounced diffraction peaks corresponding to (100), (002), (101), (102), (110), (103) and (112) planes of the ZnO are present in all spectra. This result allows to assert that all films have a well polycrystalline nature and hexagonal wurtzite structure with preferential orientation (002). Increasing Cu doping induces films crystallinity deteriorated. No secondary phases related to Cu or CuO phases were observed, indicating that Cu doping did not change the wurtzite ZnO structure, and that  $\text{Cu}^{+2}$  substituted into the ZnO sites.

The crystallite size and the full width at half maximum (FWHM) of the films were calculated from the XRD data by using Scherer's formula [24]:

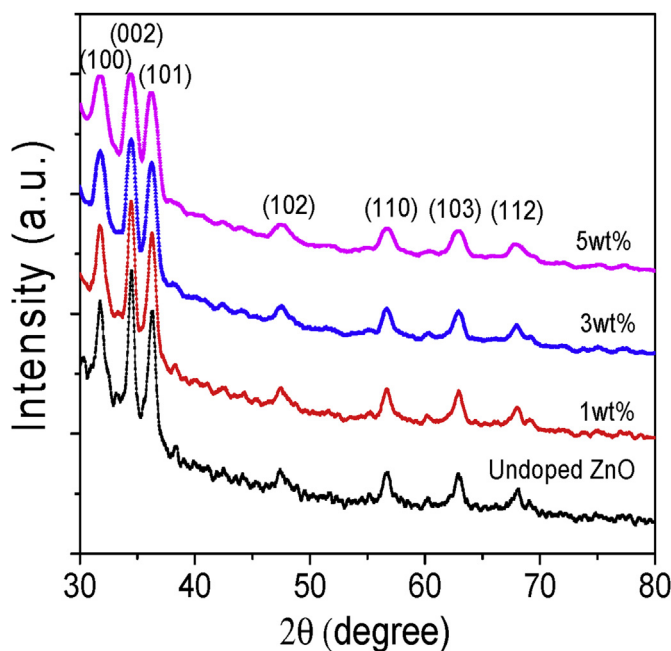


Fig. 1. XRD patterns of ZnO thin films with various Cu doping concentrations.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

where  $\lambda$  is the X-ray wavelength,  $\beta$  is the full width at half maximum of the XRD peak,  $\theta$  is the Bragg diffraction angle. This extracted data are plotted in Fig. 2. From this curve, it is clearly seen that FWHM increased with Cu incorporation. This indicates the degradation of film crystallinity, This is due to the influence of stresses arising from the differences in ionic radii between of the host material  $\text{Zn}^{+2}$  (0.0074) and the dopant  $\text{Cu}^{+2}$  (0.0073) [25].

The XRD analysis revealed that the calculated crystallite size is between 14.97 and 7.63 nm. As shown in Fig. 2 the crystallite size decreases with increasing in the Cu doping, indicating that  $\text{Cu}^{+2}$  substitute into the  $\text{Zn}^{+2}$  or incorporate into interstitial sites in the lattice of ZnO. These results indicate that the crystallinity of the ZnO film deteriorates with increasing Cu doping concentrations.

### 3.2. Surface morphological

The surface morphologies of the ZnO thin films with different Cu doping concentrations were examined by the atomic force microscope. Our results are displayed in Fig. 3. All films surface were highly dense and without any cracks. On close inspection of the AFM images, it was noticed that the grain size of the films decreased with an increase in Cu doping concentration, which passes from 31.5 for pure ZnO to 19.07 nm for doped ZnO 5 wt% Cu, indicating that appropriate Cu doping content could decrease the surface morphology of ZnO thin films. This result is in agreement with the analysis of XRD.

From the AFM measurements the root mean square (RMS) surface roughness of Cu doped ZnO thin film with different Cu doping concentration can be obtained and plotted in Fig. 4. Note that by the increasing of Cu doping concentration, the surface roughness is decreased from 20.2 to about 12.16 nm from un-doped film to doped by 5 wt%. This was attributed to the decrease of grain size which resulted in a decrease in surface roughness.

### 3.3. Optical properties

The transmittance spectra of the ZnO thin films with different Cu doping concentrations were measured as a function of wavelength in the range of 300–1100 nm and illustrated in Fig. 5. It can be observed that all the films exhibit a high optical transmittance (>77%) in the visible region, As can be seen, the transmittance increased from 77% to 92% when the concentration of Cu was increased from un-doped film to doped by 5 wt%, In doping reason, copper atoms occupy vacant sites ZnO and reduce dispersion of light, leading to the increase of the transmittance.

The band gap  $E_g$  values of the ZnO thin films with different Cu doping concentrations was obtained using Tauc's equations [26]:

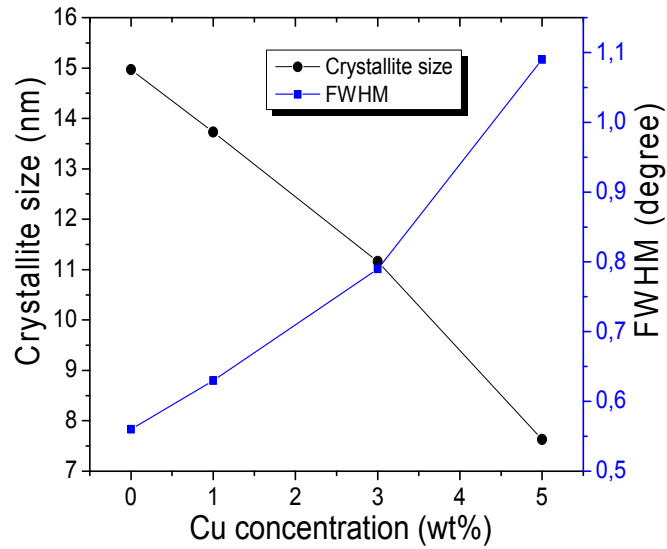


Fig. 2. FWHM of the main XRD peak and corresponding crystallite size of ZnO films as a function of Cu doping concentrations.

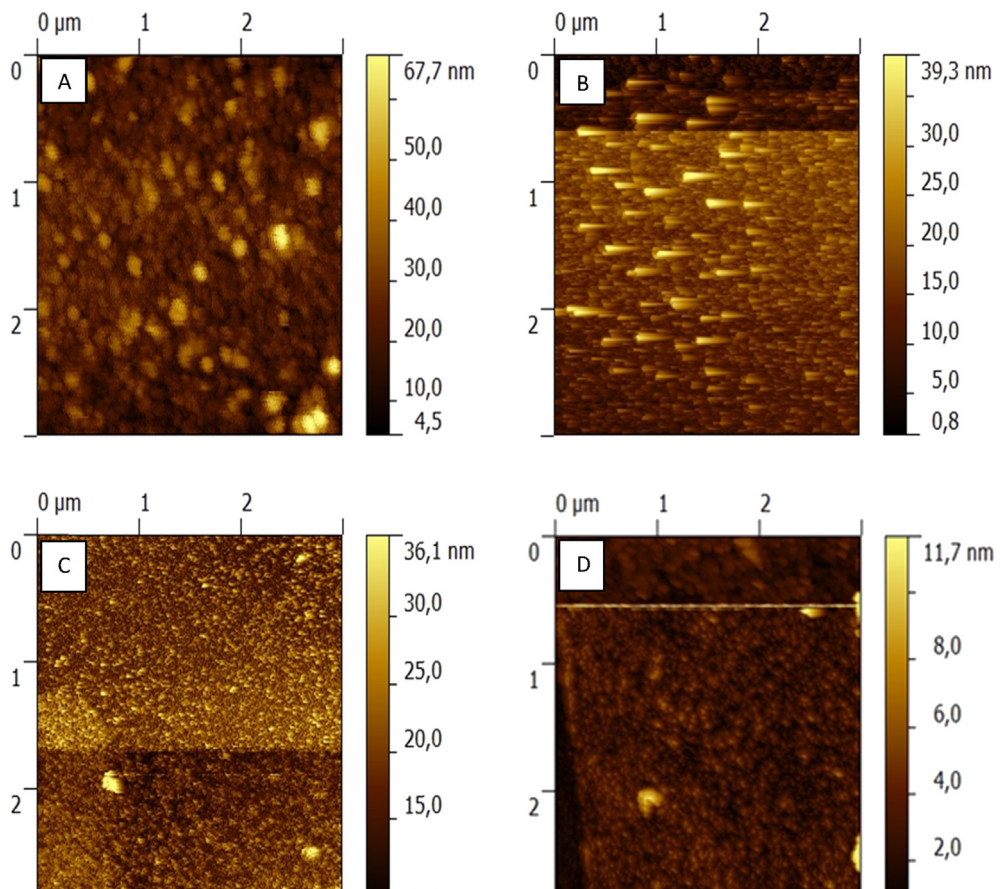


Fig. 3. Surface morphologies of ZnO thin films with various Cu doping concentrations (A) 0 wt%, (B) 1 wt%, (C) 3 wt% and (D) 5 wt%.

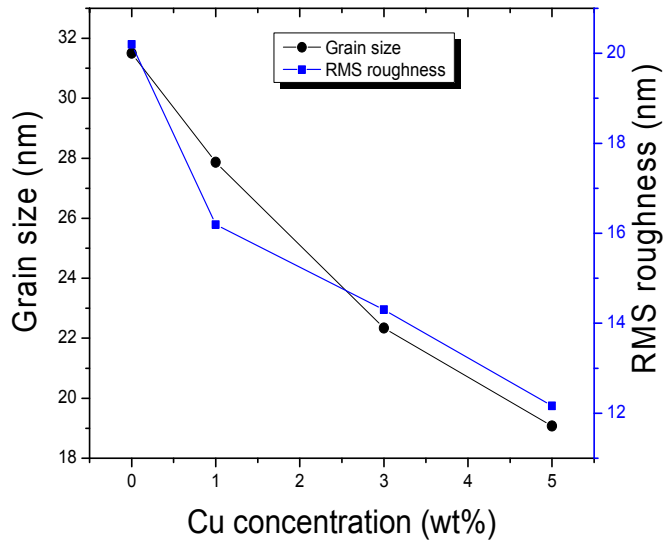


Fig. 4. Variation of grain size and RMS roughness of ZnO thin films as a function of Cu doping concentrations.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \tag{3}$$

where  $h\nu$  is the photon energy of the incident photons,  $A$  is a constant, and  $\alpha$  is the absorption coefficient. The absorption coefficient ( $\alpha$ ) can be determined from the transmittance of the films with the formula  $\alpha = (1/d) \ln (1/T)$ , where  $d$  is the thickness of the films and  $T$  is the transmittance.

Fig. 6 shows the relationships between  $(\alpha h\nu)^2$  and photon energy ( $h\nu$ ) for undoped and Cu doped ZnO. The value of the energy gap can be determined by the extrapolation of the linear region of the curve  $(\alpha h\nu)^2$  versus photon energy ( $h\nu$ ) on the x-axis. The optical band gap, as a function of Cu concentrations, is shown in the inset of Fig. 7. It is clearly seen from Fig. 7, that the optical gap of ZnO thin films is increased from 3.34 to 3.38 eV when the Cu concentration was increased from 0 to 5 wt%. This broadening of the band gap for Cu doped ZnO thin films may be attributed to the increase in free electron concentration in ZnO thin films because of the substitution of the Cu ion into Zn sites, the Fermi level shifts up into the conduction band, this increase in the concentration of free electrons blocks lower states in the conduction band and the Fermi level shifts up into the conduction band, This is consistent with the Burstein-Moss theory [27,28].

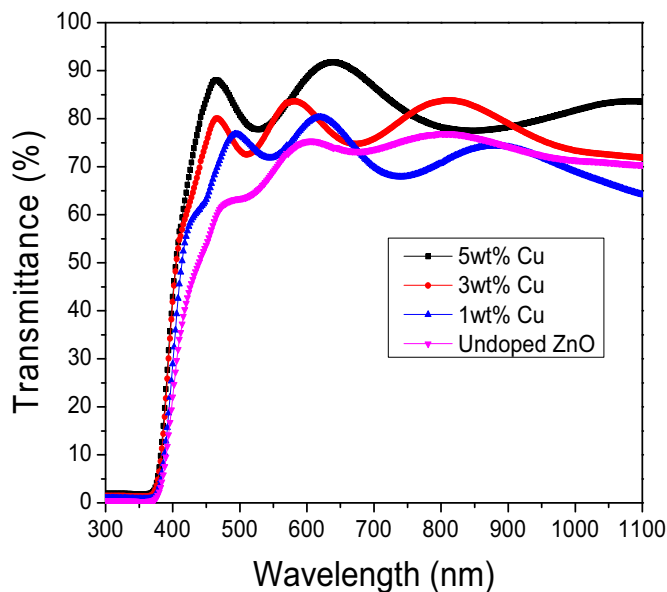


Fig. 5. Transmittance spectra of ZnO thin films with various Cu doping concentrations.

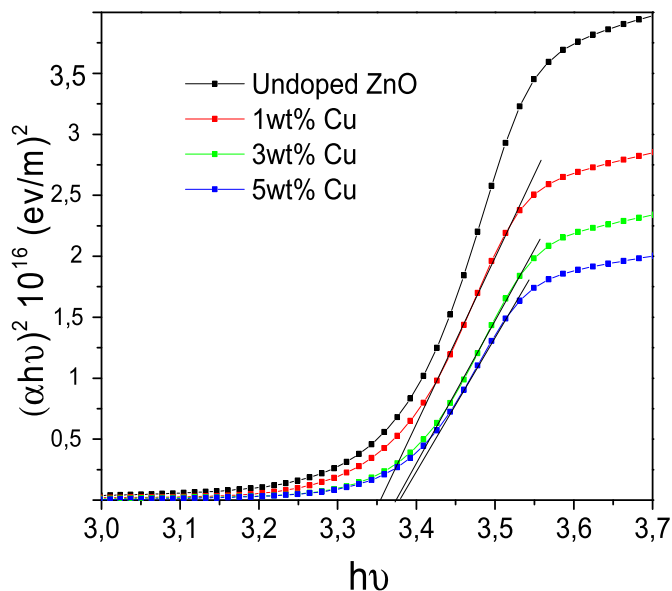


Fig. 6. Plot of  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $(h\nu)$  of the ZnO thin films with different Cu doping concentrations.

#### 3.4. Photocatalytic activity

The photocatalytic activity of un-doped and Cu doped ZnO thin films was studied by the degradation of orange II (OII) solution to visible light at room temperature. This study was conducted in the presence and in the absence of ZnO thin films.

Fig. 8(a) shows the effect of Cu doping with different concentrations on the photocatalytic degradation of orange II solution under visible light. As can be seen from Fig. 8(a) there is no degradation of orange II in the absence of ZnO thin films. However with the presence of ZnO thin films we observe a maximum degradation for the films of undoped ZnO. With the increase of copper concentration in the ZnO thin films, the degradation of orange II decreases. This was attributed to the decrease of surface roughness which resulted in a deceleration of the photocatalytic process.

The relationship between the degradation and time of un-doped and Cu doped ZnO thin films for an irradiation time of 240 min is illustrated in Fig. 8(b). From these curves, it is evident that the degradation efficiency decreases to be 72%, 70.3%,

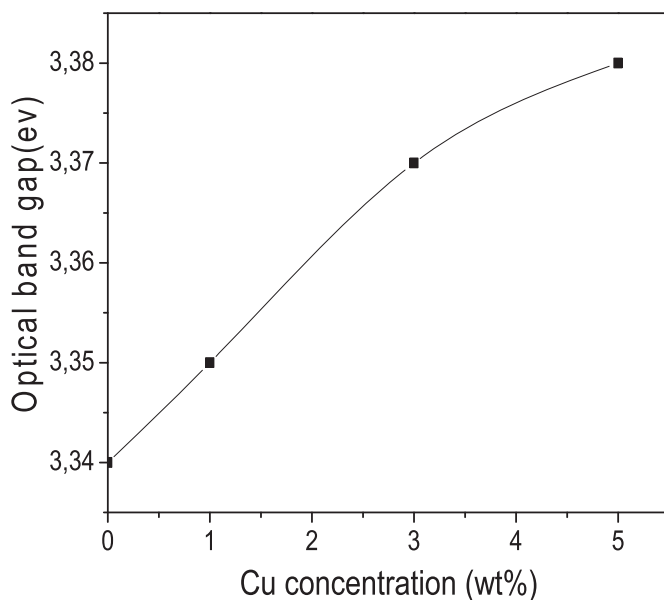


Fig. 7. Variation of optical band gap as a function of Cu doping concentration.

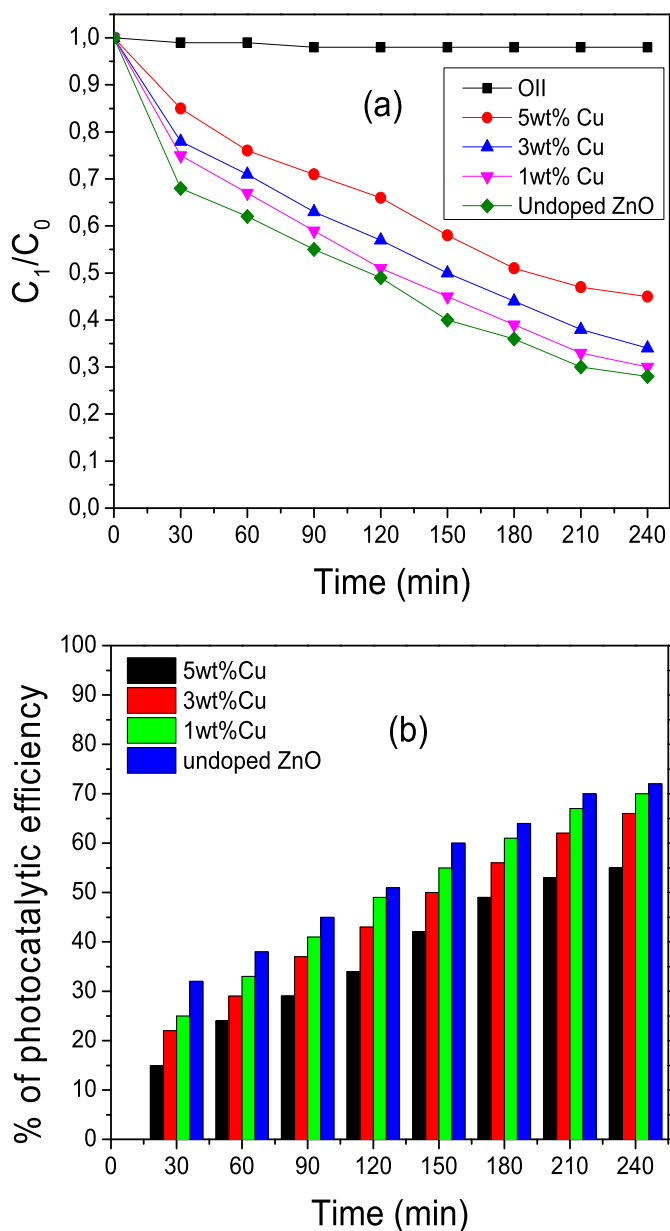


Fig. 8. Photocatalytic (a) degradation and (b) degradation efficiency of OII for undoped and Cu doped ZnO thin films.

66.8% and 55.3% with increasing the Cu concentrations 0, 1, 3 and 5 wt% respectively. It is clearly seen that the photocatalytic process decelerated with an increase in the Cu concentrations.

#### 4. Conclusions

The Cu doped ZnO thin films were deposited by sol–gel method on glass substrates. The effect of copper doping with different concentrations on the structural, morphological, optical properties and photocatalytic activity of the films was investigated. The X-ray diffraction reveals that all films had a polycrystalline nature and hexagonal wurtzite structure with preferential orientation (002), which gradually deteriorated with increasing the Cu concentration. The results showed that the incorporation of Cu decreases the crystallite size. The AFM study revealed that the increase of the concentration of Cu causes the reduced surface roughness, which passes from 20.2 for Un-doped ZnO to 12.16 nm for doped ZnO 5 wt% Cu. Optical measurements have shown that all the deposited layers showed high transmittance which is greater than 77% in the visible region as well as increasing the optical gap with increasing Cu concentration. The presence of copper from 1% to 5 wt% in the ZnO thin films decelerates the photocatalytic process.

## Acknowledgments

This work has been supported by the Laboratory of active components and materials University Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, Algeria. We would like to thank Pr. Nadir Bouarissa for assistance with the English.

## References

- [1] F. Benharrats, K. Zitouni, A. Kadri, B. Gil, *Superlattices Microstruct.* 47 (2010) 592–596.
- [2] Daoli Zhang, Jianbing Zhang, Zhe Guo, Xiangshui Miao, *J. Alloys Comp.* 509 (2011) 5962.
- [3] Seval Aksoy, Yasemin Caglar, Saliha Ilican, Mujdat Caglar, *J. Alloys Comp.* 512 (2012) 171.
- [4] I.Y. Erdogan, O. Gullu, *J. Alloys Comp.* 492 (2010) 378.
- [5] A.I. Inamdar, A.C. Sonavane, S.K. Sharma, Hyunsik Im, P.S. Patil, *J. Alloys Comp.* 495 (2010), 76–81.
- [6] J. Karamdel, C.F. Dee, K.G. Saw, B. Varghese, C.H. Sow, I. Ahmad, B.Y. Majlis, *J. Alloys Comp.* 512 (2012) 68.
- [7] Ibrahim Y. Erdogan, *J. Alloys Comp.* 502 (2010) 445.
- [8] Trilochan Sahoo, Myoung Kim, Mi-Hee Lee, Lee-Woon Jang, Ju-Won Jeon, Joon Seop Kwak, In-Yong Ko, In-Hwan Lee, *J. Alloys Comp.* 491 (2010) 308.
- [9] Chien-Yie Tsay, Kai-Shiung Fan, Sih-Han Chen, Chia-Hao Tsai, *J. Alloys Comp.* 495 (2010) 126.
- [10] B. Kulyk, B. Sahraoui, V. Figa, B. Turko, V. Rudyk, V. Kapustianyk, *J. Alloys Comp.* 481 (2009) 819.
- [11] C.D. Lokhande, A.M. More, J.L. Gunjekar, *J. Alloys Comp.* 486 (2009) 570.
- [12] A.D. Acharya, Shweta Moghe, Richa Panda, S.B. Shrivastava, Mohan Gangrade, T. Shripathi, D.M. Phasec, V. Ganesan, *J. Mol. Struct.* 1022 (2012) 8.
- [13] S.S. Shinde, PrakashS. Patil, R.S. Gaikwad, R.S. Mane, B.N. Pawar, K.Y. Rajpure, *J. Alloys Comp.* 503 (2010) 416.
- [14] A.I. Savchuk, V.I. Fediv, S.A. Savchuk, A. Perrone, *Superlattices Microstruct.* 38 (2005) 421.
- [15] Chien-Yie Tsay, Kai-Shiung Fan, Chien-Ming Lei, *J. Alloys Comp.* 512 (2012) 216.
- [16] Y. Caglar, S. Aksoy, S. Ilican, M. Caglar, *Superlattices Microstruct.* 46 (2009) 469.
- [17] L.P. Peng, L. Fang, X.F. Yang, Y.J. Li, Q.L. Huang, F. Wu, C.Y. Kong, *J. Alloys Comp.* 484 (2009) 575.
- [18] X.C. Wang, X.M. Chen, B.H. Yang, *J. Alloys Comp.* 488 (2009) 232.
- [19] Guangyao Zhu, Gu Shulin, Shunming Zhu, Shimin Huang, Gu Ran, Jiandong Ye, Youdou Zheng, *J. Cryst. Growth* 349 (2012) 6.
- [20] S.J. Jiao, Y.M. Lu, D.Z. Shen, Z.Z. Zhang, B.H. Li, ZhH. Zheng, B. Yao, J.Y. Zhang, D. Zhao, X.W. Fan, *J. Luminescence* 122–123 (2007) 368.
- [21] Seval Aksay, Yasemin Caglar, Saliha Ilican, Mujdat Caglar, *Superlattices Microstruct.* 50 (2011) 470.
- [22] H.E. Camurlu, O. Kesmez, E. Burunkaya, N. Kiraz, Z. Yesil, M. Asilturk, E. Arpac, *Chem. Pap.* 66 (2012) 461.
- [23] L. Malfatti, P. Innocenzi, *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 60 (2011) 226.
- [24] R. Anandhi, R. Mohan, K. Swaminathan, K. Ravichandran, *Superlattices Microstruct.* 51 (2012) 680.
- [25] J. Nishino, S. Ohshio, K. Kamata, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 3469.
- [26] S. Major, A. Banerjee, K.L. Chopra, K.C. Nagpal, *Thin Solid Films* 143 (1986) 19.
- [27] E. Burstein, *Phys. Rev.* 93 (1954) 632.
- [28] T.S. Moss, *Phys. Soc. Lond. B* 67 (1954) 775.

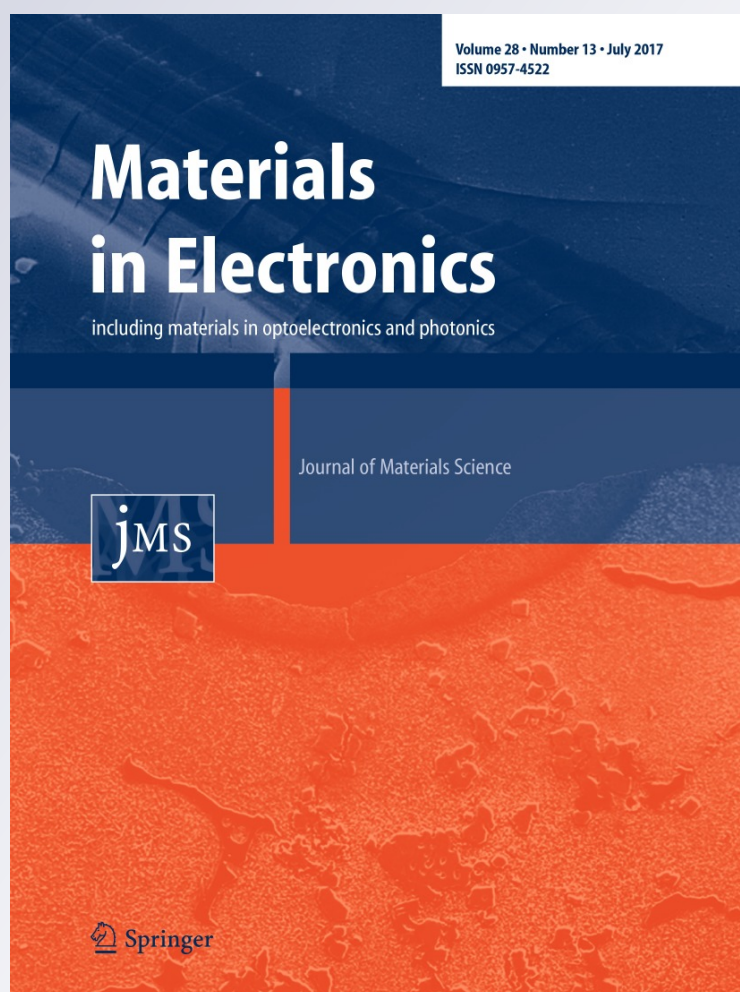
# *Influence of precursor source on sol–gel deposited ZnO thin films properties*

**T. Saidani, M. Zaabat, M. S. Aida,  
R. Barille, M. Rasheed & Y. Almohamed**

**Journal of Materials Science:  
Materials in Electronics**

ISSN 0957-4522  
Volume 28  
Number 13

J Mater Sci: Mater Electron (2017)  
28:9252-9257  
DOI 10.1007/s10854-017-6660-9



**Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science +Business Media New York. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at [link.springer.com](http://link.springer.com)".**

# Influence of precursor source on sol–gel deposited ZnO thin films properties

T. Saidani<sup>1</sup> · M. Zaabat<sup>1</sup> · M. S. Aida<sup>2</sup> · R. Barille<sup>3</sup> · M. Rasheed<sup>3</sup> · Y. Almohamed<sup>3</sup>

Received: 19 December 2016 / Accepted: 25 February 2017 / Published online: 7 March 2017  
© Springer Science+Business Media New York 2017

**Abstract** Zinc oxide thin films were deposited by sol gel technique on glass substrates using different precursors (zinc acetate, zinc nitrate and zinc chloride). In the present work we investigate the precursor nature influence on structural, morphological, optical, electrical properties and photocatalytic activity of ZnO thin films. For this purpose we have used X-rays diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), UV–visible spectroscopy and Hall effect measurements for films characterization. The obtained results indicated that ZnO films properties are strongly influenced by the nature of the used precursor as reactant. Films photocatalytic activity was evaluated by the photo-degradation of methylene blue (MB) dissolved in aqueous solution under UV-A light. The obtained results indicated that ZnO thin films prepared from zinc acetate are more efficient than those prepared from zinc nitrate and zinc chloride.

## 1 Introduction

Industrial and economic activity and modern lifestyle are responsible for the amplification of environmental pollution

problems. The source of this pollution are numerous especially industrial waste, heavy metals... etc., that are hazardous for mankind and the environment. Thereafter, it is imperative to find a solution to eliminate the toxic chemical compounds responsible for the environment pollution. Therefore, a great importance is paid to the development of toxic organic pollutants conversion into simple harmless elements. The photocatalytic activity is among the effective methods that have proven their efficiency in this area. Metal oxides such as, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, MgO and CuO were used as potential photocatalyst materials for organic pollutants degradation [1, 2]. Among these materials, ZnO is the most studied one because of its excellent photocatalytic efficiency and good stability [3].

In recent years, zinc oxide (ZnO) thin films have been widely investigated and considered as the most ideal semiconductor material for many potential applications. ZnO is the most commonly used wide band gap materials. Thanks to their band gap of 3.37 eV a large excitonic binding energy of 60 meV at room temperature [4], strong emission, large saturation velocity ( $3.2 \times 10^7$  cm s<sup>-1</sup>) and a high breakdown voltage [5]. Because of their electrical, physical and optical properties, high chemical and thermal stability, non-toxicity and its abundance in nature [3], ZnO is well suited for various applications such as photodetectors [6], acoustic devices [7], thin film transistors [8], gas sensors [9–11], solar cells [12], ceramics [13], lasers [14], and light emitting diode [15].

Numerous methods have been used to prepare ZnO thin films including pulsed laser deposition [16], spray pyrolysis [17], magnetron sputtering [18] and sol gel method [19]. Among these techniques, sol–gel method has unique advantages such as: simplicity, precise composition control, low cost, excellent uniformity and easy films thickness control

✉ T. Saidani  
tarekfrident@gmail.com

✉ M. S. Aida  
aida\_salah2@yahoo.fr

<sup>1</sup> Laboratory of Active Components and Materials, University of Oum El Bouaghi, Oum El Bouaghi 04000, Algeria

<sup>2</sup> Laboratory of Thin Films and Interface, University of Constantine, Constantine 25000, Algeria

<sup>3</sup> Laboratoire Moltech Anjou Université d'Angers, UMR CNRS 6200, 2, Bd Lavoisier, 49045 Angers, France

[20–23]. Many reports have been focused on photocatalytic activity of ZnO thin films [24–31].

In the present work, zinc oxide thin films were prepared by sol–gel dip coating method using different precursors (zinc acetate, zinc nitrate and zinc chloride). The influence of precursor nature on the structural, morphological, optical, electrical properties and photocatalytic activity of ZnO thin films has been studied.

## 2 Experimental procedure

### 2.1 Films preparation

ZnO thin films were prepared by sol gel dip coating technique using three different precursors zinc namely: zinc acetate dihydrate  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ , zinc nitrate hexahydrate  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ , zinc chloride ( $\text{ZnCl}_2$ ), the obtained films are labeled, in the following as: A, N and C films, respectively. In each case, the starting solution is prepared by precursor salt dissolving in a solution composed of 2-methoxyethanol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ ) and aqueous monoethanolamine  $[\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2]$  in the ratio of 1:1. The precursor concentration was maintained fixed at 0.3 mol. The resulting mixture solution was stirred at 333 K for 2 h to prepare an homogeneous solution. Afterwards, the solution was aged in dark for 24 h at room temperature. The glass substrates were ultrasonically cleaned in acetone, methanol and deionized water. Films were prepared by dip coating technique with withdrawal speeds of  $100\text{ mm min}^{-1}$  at room temperature. After each deposition, all samples were dried for 10 min at  $200^\circ\text{C}$  to evaporate solvents. This process was repeated 25 times. Finally, the films were annealed at  $500^\circ\text{C}$  for 2 h.

### 2.2 Films characterizations

To study films properties, various characterization techniques were used. The X-ray diffractometer (XRD, Bruker AXS-8D) with Cu  $K_\alpha$  radiation ( $\lambda_{\text{Cu } K_\alpha} = 0.1541\text{ nm}$ ) was used to study the structural properties, films morphology was also characterized by atomic force microscopy (A 100-AFM), UV–Visible spectrophotometer (Jasco V-630) to study the optical properties. Electrical properties was determined by Hall effect measurement (HMS-3000).

### 2.3 Photocatalytic activity

The photocatalytic activity of ZnO thin films was evaluated by measuring the degradation of methylene blue (MB) in an aqueous solution under visible light. ZnO thin films were placed in a beaker containing of  $5 \times 10^{-5}\text{ M}$  of MB. The photocatalytic degradation was determined by measuring

the absorbance of MB solution for every 30 min using a UV–Vis spectrophotometer (Jasco V-630). The degradation efficiency of MB was calculated using the following relation [32]:

$$\text{Degradation}(\%) = (C_0 - C_1)/C_0 \times 100 = (A_0 - A_1)/A_0 \times 100 \quad (1)$$

where  $C_0$  is the initial concentration,  $C_1$  is the concentration after 't' min.  $A_0$  is the initial absorbance and  $A_1$  is the absorbance after 't' min.

## 3 Results and discussion

### 3.1 Growth rate

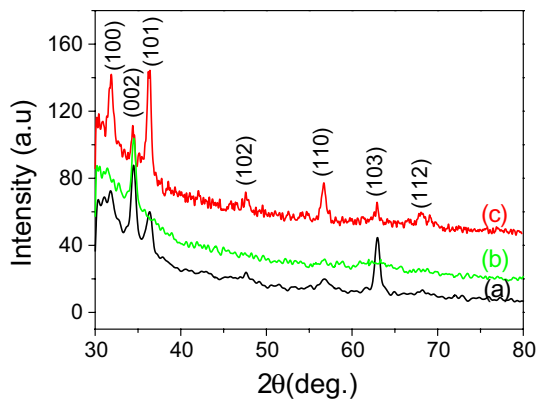
In Table 1, we have reported the estimated growth rate of ZnO thin films prepared using various precursors (zinc nitrate, zinc chloride and zinc acetate). The growth rate, calculated from the ratio of the thickness on the deposition time, varies in the range of  $180\text{--}350\text{ nm min}^{-1}$ , where the maximum growth rate is achieved for the film prepared from zinc chloride and the minimum rate is observed for the film prepared with zinc acetate. The average thicknesses of ZnO films is reported in Table 1. The observed discrepancy in the films thickness or growth rate can be attributed to the difference in the involved reactions mechanism and decomposition kinetics in the solution prepared by the different used precursors.

### 3.2 Structural properties

The XRD patterns of different ZnO thin films prepared using the three studied precursors are shown in Fig. 1. As can be seen, ZnO films prepared from zinc acetate and zinc chloride are polycrystalline, they are composed of several peaks located at angles:  $2\theta \approx 31.75^\circ$ ,  $34.43^\circ$ ,  $36.23^\circ$ ,  $47.66^\circ$ ,  $56.95^\circ$ ,  $62.87^\circ$  and  $68.20^\circ$ . These peaks are assigned respectively to the diffraction planes: (100), (002), (101), (102), (110), (103) and (112) characterizing the hexagonal Wurtzite ZnO phase. As can be deduced from Fig. 1, the preferential orientation changes from (002) direction in film prepared from acetate to the (101) in film prepared

**Table 1** Thicknesses, growth rate, crystallites size and surface roughness of ZnO thin films

| Source material | Thicknesses (nm) | Growth rate ( $\text{nm min}^{-1}$ ) | Crystallites size (nm) | Surface roughness (nm) |
|-----------------|------------------|--------------------------------------|------------------------|------------------------|
| Zinc acetate    | 180              | 180                                  | 20.5                   | 12.1                   |
| Zinc nitrate    | 275              | 275                                  | 29.6                   | 17.2                   |
| Zinc chloride   | 350              | 350                                  | 47.1                   | 26.7                   |



**Fig. 1** XRD patterns of ZnO thin films prepared from *a* zinc acetate (A films), *b* zinc nitrate (N films) and *c* zinc chloride (C films)

with chloride precursor. However, the film prepared with the zinc nitrate exhibits a single peak corresponding to the (002) plane. XRD results are in good agreement with the results of Ravichandran et al. [33], indicating that ZnO thin films obtained by zinc chloride and zinc acetate are polycrystalline. The comparative study of ZnO structure obtained by the three Zn sources suggested that zinc chloride precursor yields to films with better crystal structure.

The crystallite size is estimated from the full width at half maximum ( $\beta$ ) of (0 0 2) diffraction peak using Scherrer's formula [34]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

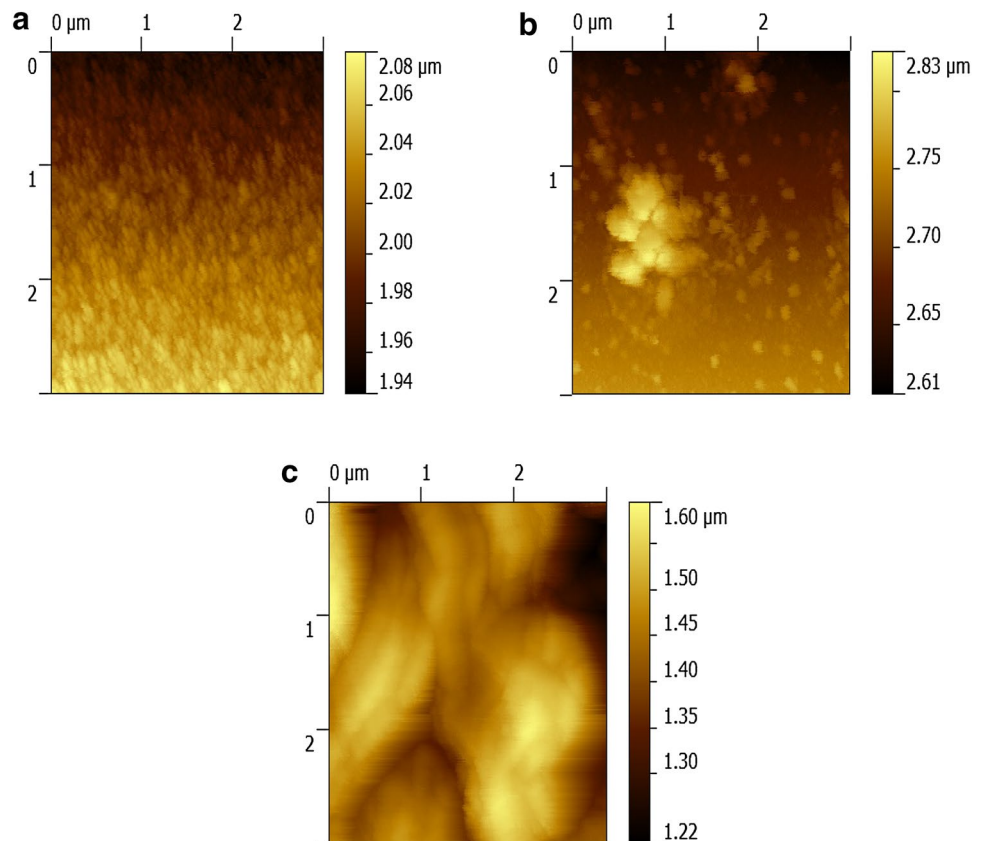
where  $\lambda$  is the X-ray wavelength,  $\beta$  is the full width at half maximum of the XRD peak,  $\theta$  is the Bragg diffraction angle.

The crystallite sizes of films prepared with different precursors are summarized in Table 1. In the case of zinc acetate, the crystallite size is about 20.5 nm, while ZnO films prepared with zinc nitrate and zinc chloride precursors have larger crystallites, they are of 29.6 and 47.1 nm respectively. This discrepancy in the crystallite size can be explained in terms of films thickness variation. As reported in Table 1, the thinner films have the lower crystallite size.

### 3.3 Surface morphology

ZnO thin films surface morphology was observed by atomic force microscopy (AFM). Figure 2a–c show surface morphology, in two dimensions, of different films. These analyzes were performed on equal areas to  $3 \times 3 \mu\text{m}$ . We noticed that ZnO films surface morphology depends strongly on the nature of the used precursor. ZnO film surface prepared

**Fig. 2** Two dimensional surface morphology images of ZnO thin films prepared from **a** zinc acetate, **b** zinc nitrate and **c** zinc chloride



from zinc chloride exhibits larger grains with respect to ones obtained by zinc nitrate and zinc acetate. The measured values of root mean square (RMS) surface roughness of ZnO films prepared with different salts are listed in Table 1. It appears clearly that film prepared with zinc acetate has a smooth surface compared to that obtained from films prepared by zinc nitrate or zinc chloride. This is consistent with the XRD analysis results. The same result was observed in films prepared by spray pyrolysis [35].

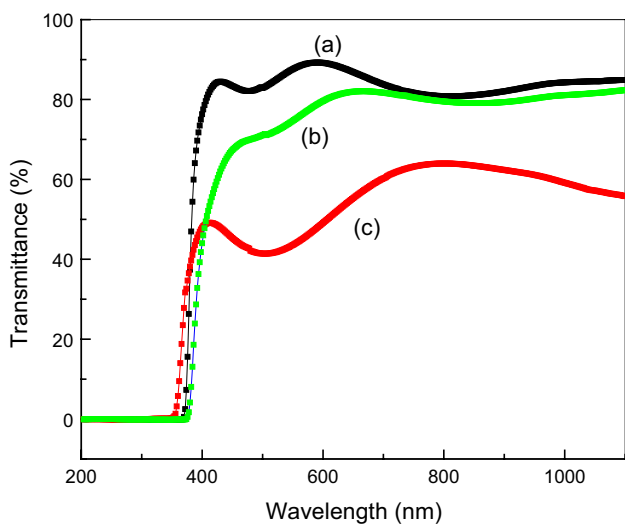
### 3.4 Optical properties

In Fig. 3, we have reported the optical transmission spectra of ZnO thin films prepared using various precursors in wavelength range 300–1100 nm. The prepared film with zinc acetate has a transparency of 89.5%, it is higher than that prepared with zinc nitrate and zinc chloride. This high transparency is due to film surface smoothness. It is well known that rough surface causes light scattering and its diffusion in random directions, which leads to the transmission reduction. This explains the low transmittance measured in the films deposited by zinc chloride and zinc nitrate comparatively to films prepared from zinc acetate. This is in good agreement with the surface roughness variation as concluded from AFM observations (Fig. 2).

The optical band gap of ZnO thin films prepared using various precursors was estimated by employing Tauc equation [36]:

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^{1/2} \tag{3}$$

where B is a constant,  $h\nu$  is the photon energy and  $E_g$  is the optical band gap.

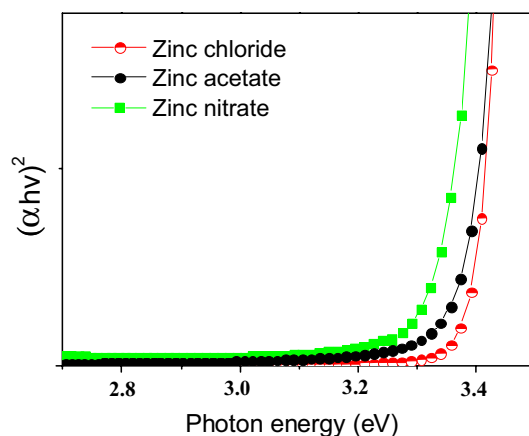


**Fig. 3** Transmittance spectra of ZnO thin films prepared from *a* zinc acetate, *b* zinc nitrate and *c* zinc chloride

Figure 4 shows  $(\alpha h\nu)^2$  variation as a function of photon energy ( $h\nu$ ). The optical gap can be estimated from the extrapolation of the linear part of  $(\alpha h\nu)^2$  curve on x-abscise ( $h\nu$ ). The obtained results are reported in Table 2. The film deposited with zinc nitrate has an optical gap value of 3.28 eV, this low gap value can be attributed to the presence of an amorphous phase in film structure. The amorphous phase is usually accompanied by a disorder in the film network that causes the optical band gap narrowing [35]. While the optical gaps of films deposited with zinc chloride and zinc acetate are equal to 3.36 and 3.35 eV respectively, these are close to ZnO bulk materials optical band gap which is of 3.37 eV. This is can be attributed to the good crystallinity of these films.

### 3.5 Electrical properties

The electrical conductivities of ZnO films prepared with different precursors are shown in Table 2. As can be deduced, ZnO films deposited with zinc chloride have larger conductivity than that deposited with zinc acetate and zinc nitrate. The presence of interstitial zinc and oxygen vacancies is the main origin of free carriers presence, the substitution of  $Cl^-$  ion in  $O^{2-}$  sites of ZnO lattices leads to the generation of multiple free carriers in the case



**Fig. 4** Curves of  $(\alpha h\nu)^2$  versus photon energy for ZnO thin films prepared from *a* zinc acetate, *b* zinc nitrate and *c* zinc chloride

**Table 2** Optical band gap, electrical conductivity and MB photocatalytic degradation of ZnO thin films

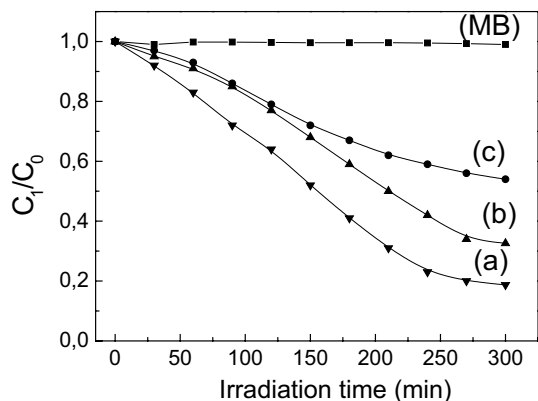
| Source material | Optical band gap (eV) | Electrical conductivity $(\Omega \text{ cm})^{-1} \times 10^{-3}$ | Degradation (%) |
|-----------------|-----------------------|---|-----------------|
| Zinc acetate    | 3.35                  | 9.1   | 81.3            |
| Zinc nitrate    | 3.28                  | 6.8   | 67.4            |
| Zinc chloride   | 3.36                  | 70  | 45.9            |

of films deposited with zinc chloride [36]. In addition, as deduced from the AFM images (Fig. 2), films deposited with zinc chloride have a relative larger grains, consequently, they have a larger free carrier mobility. This may explain the large measured conductivity in this films.

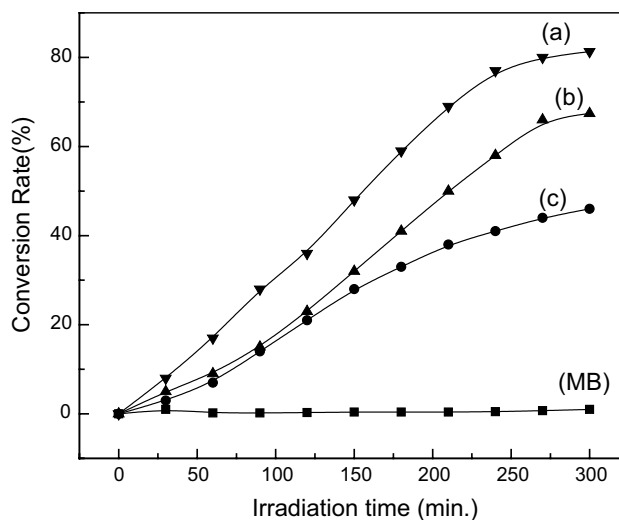
### 3.6 Photocatalytic activity

The photocatalytic activity of ZnO thin films was studied by the degradation of methylene blue (MB) solution to visible light at room temperature. Figure 5a shows the effect of the precursors nature on the photocatalytic degradation of MB solution. As can be seen from Fig. 5, there is no degradation of MB in the absence of ZnO thin films. However, in the presence of ZnO thin films, we observe that the sample prepared by zinc acetate (curve a) has better degradation activity than the prepared ones with zinc nitrate and zinc chloride (curve b, c). The degradation efficiency or the conversion rate (Eq. 1) is also an interesting quantity that can yield information about the pollutant degradation, it represents the relative quantity of removed pollutant from the solution. In Fig. 6 we have reported the variation of the conversion rate obtained with different films.

From these curves, it is evident that the degradation efficiency are 81.3, 67.4 and 45.9% for zinc acetate, zinc nitrate and zinc chloride respectively (Table 2). The difference in MB degradation efficiency, indicates that the precursor salt nature influences the photocatalytic efficiency of the obtained ZnO thin films. This difference was attributed to the difference in the crystallites size and morphology of ZnO thin films [37–40]. Consequently, the film deposited with zinc acetate have a smaller crystallite (crystallites size, 20.5 nm) is more efficient for MB photocatalytic degradation, than those prepared using zinc nitrate and zinc chloride as the precursor. They have larger crystallites size of 29.6 and 47.1 nm respectively. This can explain their low



**Fig. 5** Photocatalytic degradation of MB measured in: ZnO thin films prepared from *a* zinc acetate, *b* zinc nitrate and *c* zinc chloride



**Fig. 6** Conversion rate of MB degradation measured in: ZnO thin films prepared from *a* zinc acetate, *b* zinc nitrate and *c* zinc chloride

photo catalytic activity for MB photo degradation. This is in agreement with Daou et al. results [40].

## 4 Conclusions

In this work, ZnO thin films were prepared by sol gel dip coating method on glass substrates, the effect of precursor salt source nature on the structural, morphological, optical, electrical properties and photocatalytic activity of ZnO thin films were investigated. The results showed that ZnO thin films properties are strongly influenced by the nature of the used precursor. The results of the photocatalytic degradation of MB suggested that film prepared from zinc acetate is characterized by a higher photodegradation than those prepared from zinc nitrate and zinc chloride. This discrepancy is explained in terms of film structure, we inferred that the presence of smaller crystallite size, in film network, is suitable for photocatalysis activity.

**Acknowledgements** This work has been supported by the Laboratory of active components and materials University Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi.

## References

1. Y.R. Zhang, J. Wan, Y.U. Ke, J. Hazard. Mater. **177**, 750 (2010)
2. Z. Han, L. Liao, Y. Wu, H. Pan, S. Shen, J. Chen, J. Hazard. Mater. **217–218**, 100 (2012)
3. T. Saidani, M. Zaabat, M.S. Aida, A. Benaboud, S. Benzitouni, A. Boudine, Superlattices Microstruct. **75**, 47 (2014)
4. F. Benharrats, K. Zitouni, A. Kadri, B. Gil, Superlattices Microstruct. **47**, 592 (2010)

5. L. Ma, X. Ai, X. Huang, S. Ma, Superlattices Microstruct. **50**, 703 (2011)
6. S. Liang, H. Sheng, Y. Liu, Z. Huo, Y. Lu, H. Shen, J. Cryst. Growth **225**, 110 (2001)
7. Y.I. Alivov, Ü. Özgür, S. Doğan, D. Johnstone, V. Avrutin, N. Onojima, C. Liu, J. Xie, Q. Fan, H. Morkoç, P. Ruterana, Superlattices Microstruct. **38**, 439 (2005)
8. K.K. Banger, Y. Yamashita, K. Mori, R.L. Peterson, T. Leedham, J. Rickard, H. Sirringhaus, Nat. Mater. **10**, 45 (2011)
9. F. Chaabouni, M. Abaab, B. Rezig, Sensors Actuators B **100**, 200 (2004)
10. L. Ma, H. Fan, H. Tian, J. Fang, X. Qian, Sens. Actuators B **222**, 508 (2016)
11. H. Tian, H. Fan, M. Li, L. Ma, ACS Sensors **1**(3), 243 (2016)
12. Z. Zhang, C. Bao, W. Yao, S. Ma, L. Zhang, S. Hou, Superlattices Microstruct. **49**, 644 (2011)
13. L. Gao, Q. Li, W.L. Luan, J. Am. Ceram. Soc. **85**, 1016 (2002)
14. P. Prepelita, R. Medianu, B. Sbarcea, F. Garoi, M. Filipescu, Appl. Surf. Sci. **256**, 1807 (2010)
15. K. Yoon-Duk, K.-C. Kim, Y.-S. Kim, Superlattices Microstruct. **51**, 933 (2012)
16. Y. Zhang, T. Guo, Y.D. Luo, Y.H. Lin, C.W. Nan, J. Am. Ceram. Soc. **96**(2), 361 (2013)
17. S. Vijayalakshmi, S. Venkataraj, M. Subramanian, R. Jayavel, J. Phys. D Appl. Phys. **41**(035505), 1 (2008)
18. C.Y. Kao, J.D. Liao, C.W. Chang, R.Y. Wang, Appl. Surf. Sci. **258**, 1813 (2011)
19. Y. Caglar, J. Alloys Compd. **560**, 181 (2013)
20. H.E. Camurlu, O. Kesmez, E. Burunkaya, N. Kiraz, Z. Yesil, M. Asilturk, E. Arpac, Chem. Pap. **66**, 461 (2012)
21. L. Malfatti, P. Innocenzi, J. Sol Gel. Sci. Technol. **60**, 226 (2011)
22. A. Javidan, M. Ramezani, A. Sobhani-Nasab, S.M. Hosseinpour-Mashkani, J. Mater. Sci. Mater. Electron. **26**, 3813 (2015)
23. M. Ramezani, A. Sobhani-Nasab, S.M. Hosseinpour-Mashkani, J. Mater. Sci. Mater. Electron. **26**, 4848 (2015)
24. G. Zheng, W. Shang, X. Linhua, S. Guo, Z. Zhou, Mater. Lett. **150**, 1 (2015)
25. P. Jongnavakit, P. Amornpitoksuk, S. Suwanboon, T. Ratana, Thin Solid Films **520**, 5561 (2012)
26. N. Kaneva, I. Stambolova, V. Blaskov, Y. Dimitriev, A. Bojinova, C. Dushkin, Surf. Coat. Technol. **207**, 5 (2012)
27. K. Thongsuriwong, P. Amornpitoksuk, S. Suwanboon, Adv. Powder Technol. **27**, 796 (2016)
28. J. Fang, H. Fan, G. Dong, Mater. Lett. **120**, 147 (2014)
29. J. Fang, Appl. Surf. Sci. **332**, 47 (2015)
30. L. Ma, H. Fan, J. Wang, Y. Zhao, H. Tian, G. Dong, Appl. Catal. B Environ. **190**, 93 (2016)
31. M. Salavati-Niasari, F. Soofivand, A. Sobhani-Nasab, M. Shakhouri-Arani, A. Yeganeh Faal, S. Bagheri, Adv. Powder Technol. **27**, 2066 (2016)
32. K. Thongsuriwong, P. Amornpitoksuk, S. Suwanboon, Adv. Powder Technol. **24**, 275 (2013)
33. K. Ravichandranan, P.V. Rajkumara, B. Sakthivela, K. Swaminathanb, L. Chinnappac, Ceram. Int. **40**, 12375 (2014)
34. R. Anandhi, R. Mohan, K. Swaminathan, K. Ravichandran, Superlattices Microstruct. **51**, 680 (2012)
35. N. Lehraki, M.S. Aida, S. Abed, N. Attaf, A. Attaf, M. Poulain, Curr. Appl. Phys. **12**, 1283 (2012)
36. J.J. Tauc, in *Amorphous and Liquid Semiconductor*. (Plenum Press, New York, 1976)
37. D. Li, H. Haneda, Chemosphere **51**, 129 (2003)
38. V. Bolis, B. Fubini, E. Giamello, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **1**(85), 855 (1989)
39. M. Bowker, H. Houghton, K.C. Waugh, T. Giddings, M. Green, J. Catal. **84**, 252 (1983)
40. I. Daou, O. Zegaoui, A. Elghazouani, C.R. Chimie, **1**, 47 (2016)

## تحضير و دراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO

### ملخص

في هذه المذكرة قمنا بتحضير دراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) من اجل تطبيقات إزالة الصبغات الازوكية ( الصولوفينية) من المياه. لتحضير هذه الشرائح استخدمنا تقنية سائل-جامد, لأنه سهل الاستخدام وغير مكلف. العينات المحضرة رتبت إلى سلاسل وفقا لشروط الترسيب وهي: طبيعة المذاب, طبيعة المذيب, سرعة السحب, زمن الترسيب, درجة حرارة المعالجة , زمن المعالجة و التطعيم بعناصر مختلفة. بعد تحضير العينات قمنا بدراسة خصائصها باستخدام تقنيات تشخيص مختلفة: انعراج الأشعة السينية (DRX), المجهر الماسح الالكتروني (MEB), مجهر القوة الذرية (AFM), أطيف الأشعة فوق بنفسجية (UV-Visible) على التوالي.

الدراسة البنوية بينت أن شرائح أكسيد الزنك المحضرة ذات بنية سداسية وفق المستوى المفضل (002). كما بينت هذه الدراسة بأنه عند استعمال الإيثانول كمذيب يكون المستوى المفضل (100). نتائج الدراسة الضوئية وضحت أن شرائح أكسيد الزنك ذات امتصاص عالي في المجال المرئي للضوء بقيمة النطاق الممنوع من رتبة 3.36 eV. قياسات الناقلية الكهربائية للشرائح المحضرة بينت تمتع هاته الأخيرة بناقلية جيدة خاصة بعد تطعيمها بالالمنيوم و الغاليوم بتراكيز مختلفة. في نهاية هذا البحث قمنا بدراسة كفاءة شرائح أكسيد الزنك و مدى قدرتها في امتصاص الصبغة الزرقاء بتطبيق طريقة الأكسدة المتقدمة ( التحفيز الضوئي الغير متجانس), حيث وضحت النتائج بان شرائح أكسيد الزنك المطعمة بالالمنيوم و الغاليوم أثبتت كفاءة اعلي في امتصاص الصبغة الزرقاء بالتحفيز الضوئي بالمقارنة مع الشرائح الغير المطعمة.

### الكلمات المفتاحية :

أكسيد الزنك, الشرائح الرقيقة , التحفيز الضوئي , الأكسدة المتقدمة.

## Résumé

Ce travail de thèse a pour objectif l'élaboration et la caractérisation des films d'Oxyde de Zinc (ZnO) pour l'application photocatalytique. Nous avons utilisé la technique sol gel pour élaborer ces couches à cause de sa simplicité et son faible cout. Les échantillons ont été élaborés en variant, séparément, plusieurs paramètres : la nature du précurseur de zinc, le type du solvant, la concentration du précurseur de Zn, la vitesse de tirage, le temps de trempage, la température de recuit, le temps de recuit et le dopage par plusieurs éléments (Ga et Al). Après leur élaboration, les films ont subi diverses caractérisations : structurales, morphologiques, optiques et électriques. La caractérisation structurale montre que les films ZnO ont une structure hexagonale d'orientation préférentielle sur le plan (002). Cependant, nous avons noté que le film préparé à partir du chlorure de zinc comme précurseur montre une orientation préférentielle suivant la direction (101). La caractérisation optique a montré que tous les films présentent une transmittance élevée dans la région visible avec un bord d'absorption net d'environ 375 nm. La valeur du gap optique est de l'ordre de 3,36eV. Les mesures de la conductivité électrique des films confirment que ces matériaux jouissent de bonnes conductivités surtout pour ceux dopés avec le galium et l'aluminium. La photocatalyse des couches minces ZnO élaborées a été étudiée pour la dégradation du colorant du bleu de méthylène sous la lumière UV, ou nous avons montré que la concentration du colorant du bleu de méthylène  $10^{-5}$  M donnait la meilleure efficacité photocatalytique. L'introduction de différents dopages en galium et en aluminium dans les couches minces ZnO, permet d'augmenter la performance photocatalytique de ces dernières sous irradiation UV.

**Mots clefs :** *Oxyde de zinc, Sol gel, Couches minces, Photocatalytique.*

# Deposition and characterization of ZnO thin films

## Abstract

This thesis deals with the deposition and characterization of zinc oxide thin film for the photocatalytic application. Films were synthesized by sol gel method due to its simplicity and low cost. Sets of films were prepared by varying several deposition parameters namely the nature of the Zn precursor, the nature of solvent, the concentration of the Zn precursor, withdrawal speed, soaking time, annealing temperature, annealing time and doping by several elements (Ga and Al). After preparation films were subjected of various characterizations: structural, morphological, optical and electrical. The structural characterization indicates that ZnO films have a hexagonal structure with a preferential orientation along the (002) plane. However, the film prepared from the zinc chloride precursor shows a preferential orientation along the (101) plan. SEM and AFM images showed that the ZnO thin films surface appeared flat and the grain size was uniformly distributed. The optical studies show that all ZnO films has exhibit high transmittance in the visible region with a net absorption edge of about 375 nm; the optical gap value is in the order of 3.36 eV suggesting that ZnO thin films can be a good candidate for the photocatalytic application. Measurements of the electrical conductivity of the films confirm that these materials have good conductivity in particular for films doped with Ga and Al. The photocatalysis of the ZnO thin films developed has been studied for the degradation of methylene blue dye under UV light, or we have shown that the concentration of the dye of methylene blue  $10^{-5}$  M gives the best photocatalytic efficiency. The introduction of different gallium doping and aluminum in the ZnO thin films improved photocatalytic activity for the degradation of methylene blue dye under UV light in comparison with the undoped ZnO film.

**Key Words:** *Zinc oxide, Sol gel, Thin films, Photocatalytic.*