



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



**Université Larbi Ben M'hidi - Oum El Bouaghi**

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des sciences de la matière

**Thèse**

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE

DOCTEUR EN L.M.D

**Filière : Physique**

**Spécialité : PHYSIQUE DES SEMICONDUCTEUR ET MATERIAUX**

**Thème**

---

**Elaboration et caractérisation des couches minces des Semi-conducteurs**

---

Présentée Par :

**AOUNALLAH Hadia**

**Soutenue le 21 /04/2024**

**Devant le jury composé de :**

<b>Nom et prénom</b>	<b>Grade</b>	<b>Université</b>	<b>Qualité</b>
Farh Hichem	Prof	Larbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi	Président
Zaabat Mourad	Prof	Larbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi	Rapporteur
Moualkia Hassiba	Prof	Larbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi	Examineur
Darenfad Warda	MCA	Frère Mentouri - Constantine 1	Examineur
Hafdallah Abdelkader	MCA	Larbi Tébessi – Tébessa	Examineur

# Dédicace

Je dédie la présente thèse :

À l'âme de mon père

À ma mère pour son affection et  
amour, la confiance et le soutien moral dont elle a  
fait preuve tout au long de ces années de thèse.

A ma chère sœur et mes chers frères.

Mon époux pour leurs encouragements et leur  
soutien.

Mon enfant Taha Seif El Islam

A ma famille et mes amis.

*Hadia Aounallah*

## REMERCIEMENTS

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

Mon 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.**

Je dois d'abord exprimer mes chaleureux remerciements à mon encadreur décédé **Mr.**

**BOUDINE Azeddine**, Professeur à l'Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi,

qui j'étais

sincèrement touchés par son décès, c'était des pénibles moments que l'on a vécus.

Pas toujours facile de trouver les bons mots pour exprimer mon émotion et pour tenter de reconforter sa famille.

Cette thèse c'est sûrement la meilleure façon pour moi d'exprimer mon soutien et ma gratitude envers sa mémoire et sa famille.

Mes remerciements vont tout d'abord à Monsieur **Zaabat Mourad**, 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.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur **Hichem FARH**, Professeur à  
l'université Larbi ben m'Hidi - Oum el Bouaghi, d'avoir accepté de présider cette  
thèse, et à Madame

**Warda Darenfad** Maitre de conférence A à l'université de Frères Mentouri–  
Constantine 1, et à Madame **Hassiba Moualkia**, professeur à l'université Larbi ben  
m'Hidi - Oum el Bouaghi, et à Monsieur **Abdelkader HAFDALLAH**, Maitre de  
conférence A à l'université larbi Tébessi - Tébessa  
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 : **A. Noua et T. Ounis**

# **Table des Matières**

## Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Références</b> .....	3
<b>Chapitre I : Oxyde de Zinc-Propriétés et Application</b> .....	6
<b>Introduction</b> .....	6
<b>1. Généralités sur les couches minces</b> .....	6
<b>1-1. Nanomatériaux - Définition et classification –</b> .....	6
<b>1-2. Couche mince – Définition et enjeux technologique –</b> .....	7
<b>1-3. Nano poudres – Définition et enjeux technologique –</b> .....	7
<b>2. Oxydes conducteurs transparents (TCO)</b> .....	8
<b>2-1. Définition</b> .....	9
<b>2-2. Aperçu historique</b> .....	9
<b>2-3. Intérêts des couches minces de ZnO</b> .....	9
<b>2-4. Intérêts de l'oxyde de zinc sous forme de nanopoudre</b> .....	10
<b>3. Propriétés d'Oxydes de Zinc</b> .....	11
<b>3.1 Définition</b> .....	11
<b>3-2. Propriétés structurales</b> .....	12
<b>3-3. Propriétés électriques</b> .....	14
<b>3-3-1. Structure électronique</b> .....	14
<b>3-3-2. Le dopage</b> .....	15
<b>3-4. Propriétés optiques</b> .....	17
<b>3-5. Propriétés chimiques et catalytiques</b> .....	18
<b>3-6. Propriétés magnétique</b> .....	19
<b>3-7. Propriétés morphologiques</b> .....	19
<b>3-8. Propriétés électromécaniques « effet piézoélectriques »</b> .....	20
<b>4. Domaines d'application des couches minces de ZnO</b> .....	20
<b>4-1. Capteur de gaz</b> .....	20
<b>4-2. Cellule solaire</b> .....	24
<b>4-3. Photocatalyseur</b> .....	26
<b>4-4. Diodes électroluminescentes</b> .....	27
<b>4-5. Capteur piézoélectrique</b> .....	28
<b>4-6. Photodecteur</b> .....	28
<b>4-7. Applications en Spintronique</b> .....	29
<b>Chapitre II : Méthodes d'élaboration des nano matériaux</b> .....	30
<b>Introduction</b> .....	30

<b>1. Généralité sur les Techniques de dépôt des couches minces</b> .....	30
<b>2. Différentes méthodes d'élaboration des couches minces</b> .....	31
<b>2.1 Dépôts physiques en phase vapeur</b> .....	31
<b>2-1-1. Pulvérisation cathodique</b> .....	31
<b>2-1-2. Ablation laser</b> .....	32
<b>2-1-3. Epitaxie par jet moléculaire (MBE)</b> .....	33
<b>2-2. Dépôts chimiques en phase vapeur</b> .....	33
<b>2.2.1 Spray pyrolyse</b> .....	34
<b>2-2-2. Méthode colloïdale</b> .....	35
<b>2-2-3. Méthode Sol-gel</b> .....	36
<b>3. Techniques utilisées dans notre synthèse des nanomatériaux</b> .....	36
<b>3-1. Méthode sol gel</b> .....	36
<b>3-1-1. Principe et historique</b> .....	36
<b>a. Historique</b> .....	36
<b>b. Principe</b> .....	37
<b>3-1-2. Réactions chimiques dans le procédé sol-gel</b> .....	38
<b>a. L'hydrolyse</b> .....	38
<b>b. La condensation</b> .....	39
<b>3-1-3. Transition sol-gel</b> .....	40
<b>3-1-4. Vieillessement des gels</b> .....	41
<b>3-1-5. Séchage et calcination du gel</b> .....	41
<b>a. Séchage</b> .....	41
<b>b. Calcination</b> .....	42
<b>3-1-6. Les techniques de dépôt des couches minces par sol-gel</b> .....	42
<b>a. Trempage-tirage ou dip-coating</b> .....	43
<b>b. Centrifugation ou spin-coating</b> .....	44
<b>3-1-7. Avantages et inconvénient</b> .....	45
<b>a. Avantages</b> .....	45
<b>b. Inconvénients</b> .....	46
<b>3-2. Méthode Hydrothermale</b> .....	46
<b>3-2-1. Principe</b> .....	46
<b>3-2-2. Equipements utilisés</b> .....	47
<b>3-2-3. Les paramètres influencent sur la synthèse</b> .....	47
<b>3-2-4. Avantages de la méthode hydrothermale</b> .....	48

<b>Chapitre III: Préparation des couches minces et nano poudres de ZnO et</b>	
<b>Techniques de caractérisation .....</b>	<b>49</b>
<b>Indroduction .....</b>	<b>49</b>
<b>1.Préparation des couches minces.....</b>	<b>49</b>
<b>1-1.Détails de dépôt par Dip-coating .....</b>	<b>49</b>
<b>1-2.Préparation des solutions .....</b>	<b>50</b>
<b>1-2-1.Préparation de la solution de ZnO pur.....</b>	<b>50</b>
<b>1-2-2.Préparation des solutions co-dopées avec le Mn et Al.....</b>	<b>51</b>
<b>1-2-3.Eléments chimiques utilisés dans la préparation des solutions.....</b>	<b>51</b>
<b>1-3.Préparation des substrats.....</b>	<b>52</b>
<b>1-3-1. Choix du substrat de dépôt.....</b>	<b>52</b>
<b>1-3-2.Nettoyage des substrats .....</b>	<b>52</b>
<b>1-4.Traitement thermique des couches minces.....</b>	<b>53</b>
<b>1-4-1.Séchage .....</b>	<b>53</b>
<b>1-4-2.Recuit .....</b>	<b>54</b>
<b>2.Préparation des nano poudres .....</b>	<b>56</b>
<b>2-1.Autoclave pour la synthèse hydrothermale .....</b>	<b>56</b>
<b>2-2.Mécanisme de croissance de <i>ZnO</i> par la méthode hydrothermal .....</b>	<b>57</b>
<b>2-2-1.Dissolution .....</b>	<b>57</b>
<b>2-2-2.Hydroxylation .....</b>	<b>57</b>
<b>2-2-3. Condensation.....</b>	<b>57</b>
<b>2-2-4.Croissance.....</b>	<b>57</b>
<b>2-2-5. Vieillessement .....</b>	<b>58</b>
<b>2-3.Synthèse des nanopoudres de <i>ZnO</i> par la méthode hydrothermale .....</b>	<b>58</b>
<b>2-3-1.Produits utilisés.....</b>	<b>58</b>
<b>2-3-2. Equipment utilisés .....</b>	<b>59</b>
<b>a.Balance analytique .....</b>	<b>59</b>
<b>b.Agitateur magnétique .....</b>	<b>60</b>
<b>c.Autoclave .....</b>	<b>60</b>
<b>d.Centrifugeuse.....</b>	<b>60</b>
<b>e.Mortier et pilom.....</b>	<b>601</b>
<b>f. Etuve de séchage .....</b>	<b>61</b>
<b>g.Four électrique.....</b>	<b>61</b>
<b>2-3-3.Préparation des nanopoudres de <i>ZnO</i> pur.....</b>	<b>62</b>
<b>2-3-4.Préparation des nanopoudres de <i>ZnO</i> dopées au Manganèse (Mn) .</b>	<b>62</b>

2-3-5.Préparation des nanopoudres de <b>ZnO</b> dopées a l'Aluminium (Al)...	63
Schéma d'élaboration: .....	63
<b>3.Techniques de caractérisation</b> .....	64
<b>3-1.Diffraction des rayons X</b> .....	64
3-1-1.Principe et Appareillage.....	64
3-1-2.Détermination de la taille des grains .....	65
<b>3-2. La spectroscopie UV-visible</b> .....	66
3-2-1.Principe et Appareillage.....	66
3-2-2.Spectre de transmittance.....	68
3-2-3.Gap optique .....	69
<b>3-3.Microscopie à force atomique (AFM)</b> .....	70
3-3-1.Principe et Appareillage.....	70
<b>3-4.Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)</b> .....	71
<b>Chapitre IV: Résultats et discussion</b> .....	73
<b>Introduction</b> .....	73
<b>Partie 1 : Couches minces de ZnO pur et co-dopés (Mn,Al)</b> .....	73
1.Propriétés structurales.....	73
2. Propriétés morphologiques.....	76
3.Propriétés optiques.....	78
3-1.Transmittance .....	78
3-2. Gap optique .....	80
<b>Partie 2 : Nanopoudres d'oxyde de zinc dopées au manganèse (3%, 7% et 15%) et à l'aluminium (3%, 7% et 15%)</b> .....	81
1.Nano poudres de ZnO dopées au Manganèse.....	81
1-1. Propriétés structurales .....	81
1-2. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR .....	84
2.Nano poudres de ZnO dopées a l'Aluminium.....	85
2-1. Propriétés structurales .....	85
2-2.Caractérisation par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR .....	877
<b>Conclusion générale</b> .....	89
<b>Références bibliographiques</b> .....	93



# **sommaire des tableaux et figures**

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1 : Caractéristiques cristallographiques principale du ZnO.....</b>	<b>13</b>
<b>Tableau I.2 : Quelques propriétés électriques de ZnO.....</b>	<b>17</b>
<b>Tableau I.3 : Quelques propriétés optiques de ZnO.....</b>	<b>17</b>
<b>Tableau II.1 : Les différents paramètres influençant la synthèse hydrothermale.....</b>	<b>47</b>
<b>Tableau III.1 : Produits chimiques utilisés dans la préparation des solutions....</b>	<b>51</b>
<b>Tableau III.2 : Produits chimiques utilisés dans la préparation des nanopoudres.....</b>	<b>59</b>
<b>Tableau IV.1 : Propriétés structurales des couches minces de ZnO non dopées et co-dopées (Mn, Al).....</b>	<b>74</b>
<b>Tableau IV.2 : Paramètres de maille de réseau (a, c), distances interarticulaire <math>d_{hkl}</math>.....</b>	<b>75</b>
<b>Tableau IV.3 : Paramètres de Densité de dislocations <math>\delta</math>, déformation <math>\epsilon</math>.....</b>	<b>76</b>
<b>Tableau IV.4: Variation de RMS et taille des grains des films minces de ZnO non dopées et co-dopées en fonction de la concentration en Aluminium.....</b>	<b>78</b>
<b>Tableau IV.5 Variation de gap d'énergie (<math>E_g \pm</math> erreur de mesure) des films minces de ZnO non dopées et co-dopées en fonction de la concentration en Aluminium.....</b>	<b>81</b>
<b>Tableau IV.6 Propriétés structurales des nano poudres de ZnO dopées au Manganèse avec différentes concentrations.....</b>	<b>83</b>
<b>Tableau IV.7 Propriétés structurales des nano poudres de ZnO dopées à en l'Aluminium avec différentes .....</b>	<b>86</b>

## Liste des figures

Figure I.1: Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a, b) et c provenant de synthèse hydrothermale.....	11
Figure I.2: Structure cristalline du ZnO (Wurtzite).....	12
Figure I.3: Structure cristalline de l'oxyde de zinc.....	12
Figure I.4: Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence).....	15
Figure.I.5 : 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.....	21
Figure.I.6 : Principe de fonctionnement d'un capteur de gaz.....	22
Figure.I.7 : Fonctionnel d'un capteur de gaz semi-conducteur.....	23
Figure.I.8 : Utilisation de détecteurs de gaz au quotidien.....	24
Figure.I.9 : Schéma de la structure d'une cellule solaire.....	25
Figure.I.10 : Schéma d'une cellule à base de CIGS utilisant le ZnO.....	25
Figure.I.11 : Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO.....	27
Figure.I.12 : Dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO.....	28
Figure.II.1: Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.....	30
Figure.II.2: Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique.....	31
Figure II.3: Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.....	32
Figure II.4 : Schéma de principe et le bâti d'épitaxie par jet moléculaire.....	33
Figure II.5 . Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.....	35
Figure II.6. Procédé sol-gel.....	38
Figure. II.7. Mécanisme d'hydrolyse d'alcoxyde $M(OR)_n$ .....	39

<b>Figure II.8 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel .....</b>	<b>40</b>
<b>Figure. II.9. Potentiel de la chimie sol-gel et les divers matériaux Dérivés du procédé sol-gel.....</b>	<b>42</b>
<b>Figure.II.10. Etapes principales de la méthode du dip-coating.....</b>	<b>43</b>
<b>Fig.II.11 Schéma de formation de la couche par la méthode du dip-coating.....</b>	<b>44</b>
<b>Figure. II.12. Les quatre étapes de dépôt par la technique spin-coating, <math>\omega</math> est la vitesse de la rotation du substrat.....</b>	<b>45</b>
<b>Figure. II.13. Schéma d'un autoclave.....</b>	<b>47</b>
<b>Figure III.1 : L'équipement de « dip-coating ».....</b>	<b>50</b>
<b>Figure. III.2. Solution de précurseur de ZnO sous agitation.....</b>	<b>50</b>
<b>Figure III.3 : L'appareil à ultrasons utilisé pour le processus de nettoyage.....</b>	<b>53</b>
<b>Figure III.4 : Etuve de marque BINDER utilisé pour le séchage de nos couches.....</b>	<b>53</b>
<b>Figure III.5 : Le four utilisé pour le recuit.....</b>	<b>54</b>
<b>Figure III.6 : Diagramme décrivant l'élaboration des couches minces de ZnO.....</b>	<b>55</b>
<b>Figure III.7 : Photographie d'un réacteur autoclave de synthèse hydrothermale (a) : Teflon et (b), (c), (d) : autoclave.....</b>	<b>56</b>
<b>Figure III.8 : Photographie d'un balance analytique.....</b>	<b>60</b>
<b>Figure III.9 : Photographie d'une agitateur magnétique.....</b>	<b>60</b>
<b>Figure III.10 : Photographie d'une centrifugeuse.....</b>	<b>61</b>
<b>Figure III.11 : Photographie d'un un mortier et pilon.....</b>	<b>61</b>
<b>Figure.III.12 : Photographies des fours électriques (a) : Etuve de séchage (b) : Four à moufle.....</b>	<b>62</b>
<b>Figure.III.13 : Diagramme du protocole expérimental utilisée pour la préparation des nano-poudres de ZnO.....</b>	<b>63</b>
<b>Figure.III.14 : Le principe de la loi de Bragg.....</b>	<b>64</b>
<b>Figure.III.15 : Schéma de principe d'un diffractomètre à rayons X.....</b>	<b>65</b>

<b>Figure. III.16. Illustration montrant la définition de <math>\beta</math> à partir de la courbe de diffraction des rayons X.....</b>	<b>66</b>
<b>Figure III.17. Diffractomètre Bruckers D8.....</b>	<b>66</b>
<b>Figure.III.18. Présentation du spectrophotomètre UV-Visible de type JASCO V-630 .....</b>	<b>67</b>
<b>Figure III.19. Représentation schématique d'un spectrophotomètre.....</b>	<b>68</b>
<b>Figure. III.20. Spectres typiques de transmittance d'une couche mince de ZnO.....</b>	<b>68</b>
<b>Figure III.21. Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de <math>(\alpha h\nu)^2</math> en fonction de <math>h\nu</math> pour une couche mince de ZnO.....</b>	<b>69</b>
<b>Figure.III.22 : Photographie du microscope à force atomique de type A.P.E. Reasearch-A100.....</b>	<b>70</b>
<b>Figure.III.23 : Schémas de principe d'un AFM.....</b>	<b>71</b>
<b>Figure IV.1 : Spectres de DRX des couches minces de ZnO pur et co-dopées par (Mn,Al) avec 3% Mn et différentes concentrations d'Aluminium (1%, 3% et 5%).....</b>	<b>73</b>
<b>Figure IV.2 : Images tridimensionnelles de morphologie de surface de : a) ZnO non dopé et co-dopé (Mn, Al) avec différentes concentrations d'Al : b) 1 %,c) 3 %, d) 5 %.....</b>	<b>77</b>
<b>Figure.IV.3 : Spectres de transmission optique de ZnO non dopé et de ZnO co-dopé (Mn, Al) avec différentes concentration en Al.....</b>	<b>79</b>
<b>Figure.IV.4 Variation de <math>(\alpha h\nu)^2</math> en fonction de l'énergie photonique (<math>h\nu</math>) et des couches minces de ZnO non dopés et co-dopés avec différentes concentrations de dopage.....</b>	<b>80</b>
<b>Figure.IV.5 : variation du gap optique des couches minces de ZnO non dopé et codopées (Mn, Al) en fonction de la concentration en Aluminium .....</b>	<b>81</b>
<b>Figure.IV.6 : Spectre de diffraction des rayons X (XRD) de ZnO non dopé et de ZnO dopé au Mn avec différentes concentrations (3%, 7%, 15%).....</b>	<b>82</b>
<b>Figure.IV.7 : Spectres FT-IR de ZnO non dopé et de ZnO dopé au Mn avec différentes concentrations (3%, 7%, 15%).....</b>	<b>84</b>
<b>Figure.IV.8 : Spectre de diffraction des rayons X (XRD) de ZnO non dopé et de ZnO dopé à l'Aluminium avec différentes concentrations (3%, 7%, 15%).....</b>	<b>85</b>

**Figure.IV.9 : Spectres FT-IR de ZnO non dopé et de ZnO dopé à l'Aluminium avec différentes concentrations (3%, 7%,15%).....87**

*introduction*

### **Introduction générale**

L'Oxyde de Zinc est un matériau semi-conducteur de type n prometteur avec des propriétés intéressantes ; telles qu'un large gap direct (3,37 eV), une énergie de liaison d'excitation élevée (60 meV), une transparence optique élevée dans la région visible, un faible coût et une non-toxicité [1–3]. Ces propriétés favorisent l'utilisation du ZnO dans diverses applications telles que les cellules solaires [4], les capteurs de gaz [5], les matériaux magnétiques [6] et la photocatalyse [7].

Diverses techniques ont été utilisées pour le dépôt des couches minces de ZnO, soit par des méthodes physiques telles que la pulvérisation cathodique [8, 9], le dépôt par laser pulsé [10], l'épitaxie par faisceau moléculaire laser [11], ou par les méthodes chimiques telles que le dépôt chimique en phase vapeur [12], la pyrolyse par pulvérisation [13], la méthode sol-gel [14]. Parmi ces techniques, le sol-gel est une méthode très simple et peu coûteuse. Il a attiré beaucoup d'attention en raison de son excellent contrôle de composition, de son homogénéité au niveau moléculaire due au mélange de précurseurs liquides et de sa température de cristallisation plus basse [15, 16]. De nombreux chercheurs ont rapporté que les propriétés des films minces de ZnO peuvent être affectées par les méthodes de préparation [17, 18], la température de recuit [19] et les éléments dopants avec différentes concentrations [20].

Plusieurs groupes ont étudié les propriétés optiques, structurales et électriques des couches minces de ZnO en les dopant avec les éléments suivants Mg [21], Cd [22], Al [23], Ga [24], Sn [25] et In [26] éléments. Il est bien prouvé que dans les couches minces de ZnO dopés par un seul dopant, les propriétés optiques et structurales ne pouvaient pas être améliorées simultanément, ainsi, le co-dopage est une méthode efficace pour améliorer les propriétés de Couches minces de ZnO [20]. Différents éléments peuvent être utilisés comme co-dopants pour les couches minces de ZnO afin d'améliorer les propriétés structurales, optiques, électriques et magnétiques telles que : Al-Ga [15], Al-Mg [20], Al-Ni [27], Al-Cu [28] et Al-Mn [29].

Dans notre travail, nous nous intéresserons à la préparation et à la caractérisation des couches minces d'oxydes de Zinc dopées avec deux éléments qui sont : le Manganèse et l'Aluminium.

Le co-dopage avec le Manganèse et l'Aluminium peut être intéressant car l'inclusion de Mn permet le remplacement facile de l'atome de Zn par l'atome de Mn sans ségrégation de phase, ceci est expliqué par la bonne cohérence du rayon ionique de

## *Introduction générale*

---

Mn et de Zn [29]. D'autre part,  $Al^{3+}$  a attiré l'attention des chercheurs en raison de ses nombreux avantages tels que la conductivité, la température et la stabilité chimique, en plus de sa capacité à s'incorporer dans les cristaux de ZnO sans distorsion excessive du réseau [30].

Ces dernières années, L'étude de la matière à l'échelle nanométrique est le sujet d'un nombre croissant d'études, du fait des avancées technologiques dans l'élaboration et la caractérisation des nanomatériaux.

L'oxyde de zinc présente de bonnes propriétés physiques lorsqu'il est sous forme de nano poudres dopées avec le manganèse et avec l'aluminium. Le manganèse et l'aluminium apportent des propriétés spécifiques à l'oxyde de zinc, améliorant ainsi sa conductivité électrique, sa réactivité chimique et ses performances globales. Ces nanopoudres dopées ont été étudiées dans divers travaux de recherche, elles sont utilisées dans des applications variées telles que les dispositifs électroniques, les cellules solaires, les capteurs, et bien d'autres. Ces études démontrent l'importance capitale de l'oxyde de zinc dopé pour le développement de technologies innovantes et performantes.

L'objectif de cette thèse est la préparation et la caractérisation de : (i) Couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) dopées avec le Manganèse et l'Aluminium préparées par la technique du dépôt sol-gel à travers le procédé de "dip-coating" ; (ii) Nanopoudres d'oxyde de zinc dopées avec le Manganèse et (iii) Nanopoudres d'oxyde de zinc dopées avec l'Aluminium élaborées par la méthode hydrothermale.

Cette thèse est organisée de la façon suivante :

- ✓ Le premier chapitre présente les propriétés fondamentales du ZnO à savoir ses structures cristallines, ses propriétés structurales, électrique, optique, chimique. Puis ses applications technologiques.
- ✓ Le deuxième chapitre est consacré une brève description des techniques et des méthodes expérimentales les plus utilisées pour les dépôts des couches minces et les nano particules des TCO, en particulier la méthode chimique « sol-gel ». et la méthode hydrothermale utilisée pour la fabrication des nano poudres.
- ✓ Le troisième chapitre aborde en détail les phases de préparation des couches minces de ZnO, qu'elles soient co-dopées (Mn, Al) ou non dopées , en utilisant la technique du « sol-gel ». De même, il montre les étapes de préparation des nano poudres de ZnO, qu'elles soient dopées par le manganèse ou l'aluminium, à travers la technique

hydrothermale. Il met également en lumière les diverses méthodes de caractérisation employées.

- ✓ Dans le quatrième chapitre, nous regroupons et discutons les résultats obtenus. Enfin, nous présentons une conclusion générale résumant l'ensemble des résultats importants obtenus et ce manuscrit de thèse sera clos.

### **Références**

- [1] Z. Pan et al, Highly transparent and conductive Sn / F and Al co-doped ZnO thin films prepared by sol-gel method, *J. Alloys Comp.* 583(2014) 32–38.
- [2] Z. Pan, P. Zhang, X. Tian, G. Cheng, Y. Xie, H. Zhang, Properties of fluorine and tin co-doped ZnO thin films deposited by sol-gel method, *J. Alloys Comp.* 576(2013) 31–37.
- [3] T.V. Vimalkumar, N. Poornima, K.B. Jinesh, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar, On single doping and co-doping of spray pyrolysed ZnO films: Structural, electrical and optical characterisation, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 8334–8340.
- [4] D. Mukhamedshina, K. Mit, N. Chuchvaga, N. Tokmoldin, Fabrication and study of sol-gel ZnO films for use in Si-based heterojunction photovoltaic devices, *Mod. Electron. Mater.* 3(2017)58–161.
- [5] A.R. Nimbalkar, M.G. Patil, Synthesis of ZnO thin film by sol-gel spin coating technique for H<sub>2</sub>S gas sensing application, *Phys. B Condens. Matter.* 527 (2017) 7–15.
- [6] F. Pan, C. Song, X. J. Liu, Y. C. Yang, F. Zeng, Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films, *Mater. Sci. Eng. C.* 62 (2008)1–35.
- [7] P. Jongnavakit, P. Amornpitoksuk, S. Suwanboon, T. Ratana, Surface and photocatalytic properties of ZnO thin film prepared by sol-gel method, *Thin Solid Films.* 520(2012)5561–5567.
- [8] R.S. Gonçalves, P. Barrozo, F. Cunha, Optical and structural properties of ZnO thin films grown by magnetron sputtering: Effect of the radio frequency power, *Thin Solid Films.* 616 (2016) 265–269.
- [9] A. Sreedhar, J.H. Kwon, J. Yi, J.S. Kim, J.S. Gwag, Enhanced photoluminescence properties of Cu-doped ZnO thin films deposited by simultaneous RF and DC magnetron sputtering, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 49 (2016) 8–14.
- [10] A. Taabouche et al, Preparation and characterization of Al-doped ZnO

- piezoelectric thin films grown by pulsed laser deposition, *Ceram. Int.* 42 (2016) 6701–6706.
- [11] Y. Liu, S. Yang, G. Wei, J. Pan, Y. Yuan, C. Cheng, Influence of Substrate Temperature on Stress and Morphology Characteristics of Co-Doped ZnO Films Prepared by LaserMolecular Beam Epitaxy, *J. Mater. Sci. Technol.* 29 (2013) 1134–1138.
- [12] P.K. Shishodia, H.J. Kim, A. Wakahara, A. Yoshida, G. Shishodia, R.M. Mehra, Plasma enhanced chemical vapor deposition of ZnO thin films, *J. Non. Cryst. Solids.* 352 (2006) 2343–2346.
- [13] B.A. Victor, Effect of concentration and irradiation on the optical and structural properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis techniques, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B.* 413 (2017) 57–61.
- [14] J. Li, J. Xu, Q. Xu, G. Fang, Preparation and characterization of Al doped ZnO thin films by sol-gel process, *J. Alloys Compd.* 542 (2012) 151–156.
- [15] R. Ebrahimifard, M. Reza, H. Abdizadeh, Sol-gel derived Al and Ga co-doped ZnO thin films: An optoelectronic study, *Appl. Surf. Sci.* 290 (2014) 252–259.
- [16] X. Liu, K. Pan, W. Li, D. Hu, S. Liu, Y. Wang, Optical and gas sensing properties of Al doped ZnO transparent conducting films prepared by sol-gel method under different heat treatments, *Ceram. Int.* 40 (2014) 9931–9939.
- [17] S. Benramache, B. Benhaoua, F. Chabane, A. Guettaf, A comparative study on the nanocrystalline ZnO thin films prepared by ultrasonic spray and sol-gel method, *Opt. Int. J. Light and Electron Opt.* 18 (2012) 3221–3224.
- [18] N. Kaneva, I. Stambolova, V. Blaskov, Y. Dimitriev, A. Bojinova, C. Dushkin, A comparative study on the photocatalytic efficiency of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis and sol-gel method, *Surf. Coat. Technol.* 207 (2012) 5–10.
- [19] T. Saidani, M. Zaabat, M. Salah, A. Benaboud, S. Benzitouni, A. Boudine, Influence of annealing temperature on the structural, morphological and optical properties of Cu doped ZnO thin films deposited by the sol-gel method, *Superlattices Microstruct.* 75 (2014) 47–53.
- [20] D. Fang et al, Influence of Al doping on structural and optical properties of Mg-Al co-doped ZnO thin films prepared by sol-gel method, *J. Alloys Compd.* 589 (2014) 346–352.
- [21] Q. Shi et al, Red luminescent and structural properties of Mg-doped ZnO

phosphors prepared by sol-gel method, *Mater. Sci. Eng. B.* 177 (2012) 689–693.

[22] B. Rahal et al, Sol-gel synthesis and nanostructured semiconductor analysis of undoped and Cd-doped ZnO thin films, *Opt. Int. J. Light Electron Opt.* 169(2018) 303–313.

[23] B. Benhaoua, A. Rahal, S. Benramache, The Structural, Optical and Electrical Properties of Nanocrystalline ZnO: Al Thin Films, *Superlattices Microstruct.* 68 (2014) 38–47.

[24] S.S. Shinde, P.S. Shinde, Y.W. Oh, D. Haranath, C.H. Bhosale, K.Y. Rajpure, Structural, optoelectronic, luminescence and thermal properties of Ga-doped zinc oxide thin films, *Appl. Surf.Sci.* 258(2012)9969–9976.

[25] N. Ghahmat, T. Souier, A. Mokri, M. Bououdina, M.S. Aida, and M. Ghers, Structure, Microstructure and Optical Properties of Sn-doped ZnO Thin Films, *J. Alloys Compd.* 593 (2014)148–153.

[26] K.J. Chen, F.Y. Hung, S.J. Chang, Z.S. Hu, Microstructures, optical and electrical properties of In-doped ZnO thin films prepared by sol-gel method, *Appl. Surf. Sci.* 2009.

[27] X. L. Zhang et al, Effect of thermal annealing on the structural, electrical and optical properties of Al-Ni co-doped ZnO thin films prepared using a sol-gel method, *Surf. Coat. Technol.* 261(2015)149–155.

[28] I.Y. Bu, Sol-gel production of Cu / Al co-doped zinc oxide: Effect of Al co-doping concentration on its structure and optoelectronic properties, *Superlattices Microstruct.* 76 (2014)115–124.

[29] Z. N. Kayani, A. Munir, S. Riaz, and S. Naseem, Structural, optical and magnetic properties of aluminum doped MnZnO films deposited by dip coating, *J. Alloys Compd.* 662 (2016)489–496.

[30] M. Lee, M. Huang, D. Legrand, G. Lerondel, and J. Lin, Structure and characterization of Sn, Al co-doped zinc oxide thin films prepared by sol-gel dip-coating process, *Thin Solid Films.* 570 (2014) 516–526.

# **Chapitre I**

## **Oxyde de Zinc-**

### **Propriétés et**

#### **Application**

# Chapitre I : Oxyde de Zinc-Propriétés et Application

## Introduction

De nos jours, le progrès technologique repose sur la nanotechnologie et les nanomatériaux, en raison de leurs remarquables propriétés qui ont ouvert de vastes domaines d'application dans divers domaines.

Dans ce chapitre, nous donnons un bref aperçu sur les oxydes conducteurs transparents (TCO) en raison de leur dualité optique et électrique, puis nous présentons un des TCO les plus convoités qui est l'oxyde de zinc (ZnO), en nous concentrant sur ses propriétés structurales, morphologiques, électriques, optiques et chimiques ainsi que les applications actuellement développées avec le ZnO. La révolution des nanotechnologies a donné aux couches minces et aux nano poudres d'oxyde de zinc une place prépondérante parmi les autres matériaux candidats aux applications technologiques, en raison de ces multiples avantages que nous présenterons dans ce chapitre.

## 1. Généralités sur les couches minces

### 1-1. Nanomatériaux - Définition et classification –

Ce que l'on entend généralement par nanomatériaux désigne les matériaux composés en totalité ou en partie par des nano-objets, dont au moins l'une de leurs dimensions est comprise entre 1 et 100 nm. Le préfixe « nano » représente un milliardième ( $10^{-9}$ ) de mètre. Cette taille extrêmement fine confère à ces matériaux des propriétés améliorées ou spécifiques dans divers domaines tels que la physique, l'optique, l'électricité, la mécanique, le magnétisme, etc. Les nanomatériaux sont considérés comme de nouvelles substances chimiques et peuvent se présenter sous forme de particules, de fibres, de tubes, de couches minces ou encore en tant que composants structurels [1].

Quatre groupes classifient les nanomatériaux en se basant sur leurs dimensions :

**Nanomatériaux (0D) :** Leur particularité réside dans le fait qu'aucune de leurs trois dimensions n'excède 100 nm. Ces matériaux se manifestent sous des formes dispersées, aléatoires ou organisées, tels que les agrégats, les nanoparticules et les poudres fines caractérisées par des grains presque sphériques.

**Nanomatériaux (1D) :** Au moins l'une de leurs dimensions dépasse 100 nm, tels que les nanofils, les nanotubes et les nanobâtonnets.

**Nanomatériaux (2D) :** Deux de leurs dimensions excèdent 100 nm, comme c'est

le cas des matériaux en forme de couches minces ou de nanofeuilles.

**Nanomatériaux (3D) :** Toutes les trois dimensions dépassent 100 nm. Les nanoparticules ou nano-objets sont intégrés entre elles pour constituer une nouvelle matrice bien organisée, soit de manière régulière, soit de manière aléatoire. Cela permet de modifier leurs propriétés mécaniques, optiques, magnétiques, etc., et ainsi, cette matrice peut apporter de nouvelles fonctionnalités. On les appelle les nanocomposites.

### **1-2. Couche mince – Définition et enjeux technologique –**

Une couche mince, est par définition une fine pellicule d'un matériau déposée sur une surface appelée « substrat », et dont l'une des dimensions à savoir l'épaisseur est fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres.

Les propriétés des nanomatériaux résultant de leur très faible taille ont suscité l'intérêt de nombreux chercheurs, car ces propriétés ont conduit à l'émergence de phénomènes quantiques qui modifient le comportement du matériau en couche mince par rapport au même matériau à l'état massif. En effet, un confinement quantique peut être à l'origine de la modification des propriétés du matériau par exemple le décalage du gap optique vers les grandes énergies. En plus de l'enjeu technologique qu'offre la minimisation, un enjeu biologique est également en cause suite aux applications médicales et la possibilité offerte d'interagir de façon ciblée avec les entités biologiques telles que les tissus, les cellules, voir les molécules.

Une discipline nouvelle a donc vu le jour, la nanomédecine, qui utilise les micro- et nanotechnologies dans un but médical avec des applications telles que l'exploration plus précise et moins traumatisante des patients ainsi que le diagnostic le plus précoce des maladies pour aboutir à une médecine plus préventive [2]. La recherche d'amélioration et de contrôle des différentes propriétés des matériaux à l'échelle nanométrique est ce qui a conduit à l'émergence de nombreuses applications de ces matériaux, notamment les cellules solaires ; photodétecteurs; Diodes électroluminescentes; Capteurs de gaz ; Biocapteurs...

### **1-3.Nano poudres – Définition et enjeux technologique –**

Les nanopoudres désignent des matériaux sous forme de poudre composés de particules individuelles à l'échelle du nanometre (également appelées nanoparticules). Ces particules ont des dimensions dans la plage des nanomètres (typiquement de 1 à 100 nanomètres). Ces poudres peuvent être composées de divers matériaux,

notamment des métaux, des oxydes, des céramiques et des polymères. Les nanopoudres présentent des propriétés physiques, chimiques et mécaniques améliorées par rapport aux matériaux de taille plus grande. Ces propriétés améliorées sont cruciales pour de nombreuses applications, notamment en électronique, en médecine, en catalyse, etc.

**Applications médicales:** Les nanopoudres sont utilisées dans la conception de médicaments et de systèmes de libération de médicaments pour améliorer l'efficacité des traitements, cibler spécifiquement les cellules malades et réduire les effets secondaires.

**Catalyse:** Les nanopoudres sont largement utilisées comme catalyseurs pour accélérer les réactions chimiques dans divers processus industriels, tels que la production de carburants, la purification de l'eau et la synthèse de produits chimiques.

**Nanocomposites et matériaux avancés:** Les nanopoudres sont intégrées dans des composites pour améliorer les propriétés des matériaux, tels que la résistance, la conductivité électrique, la résistance à la corrosion et bien d'autres.

**Électronique et optique:** Les nanopoudres sont utilisées dans la fabrication de composants électroniques et optiques de pointe, tels que des capteurs, des dispositifs d'affichage, des cellules solaires, des diodes électroluminescentes (LED) et des nanofils.

**Stockage d'énergie** Les nanopoudres sont étudiées pour leur potentiel dans le stockage d'énergie, notamment dans le développement de batteries et de supercondensateurs de haute performance.

**Applications environnementales** Les nanopoudres peuvent être utilisées dans le traitement de l'eau, la détection de polluants, la dépollution et la capture de gaz à effet de serre.

**Santé et biotechnologie** Les nanopoudres peuvent être employées pour le diagnostic précoce des maladies, l'imagerie médicale, la thérapie génique et d'autres applications biomédicales.

## 2. Oxydes conducteurs transparents (TCO)

Il existe différents types de matériaux pouvant être préparés à l'échelle nanométrique, mais nous intéressons aux matériaux TCO en raison de la dualité de leurs propriétés

optiques et électriques. Nous donnerons donc un aperçu des TCO dans la section cidessous

### 2-1. Définition

Les oxydes conducteurs transparents (TCO) sont des matériaux à haute conductivité électrique combinés à une faible absorption dans le visible. Les TCO ont généralement une résistivité électrique  $\leq 10^{-4} \Omega \cdot cm^{-1}$ , un coefficient d'absorption inférieur à  $10^4 cm^{-1}$  dans le domaine UV-Visible et plus précisément une énergie de gap supérieure à 3,1 eV qui permet la transmission des photons du spectre visible en raison de leur énergie inférieure à 3,1 eV [3].

### 2-2. Aperçu historique

Les TCOs sont découverts au début du XXe siècle par Baedeker [4] qui dépose la première couche de CdO. Puis les recherches poursuivirent sur les matériaux pouvant être considérés comme des TCOs et les plus connus sont ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, CdO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopé Sn (ITO) et SnO<sub>2</sub> dopé F (FTO), l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) est le plus utilisé pour la majorité des applications (cellules solaires, écrans plats...) depuis longtemps [5], mais le coût et l'abondance de l'indium ont poussé les chercheurs à rechercher un matériau susceptible de se substituer à l'ITO. L'oxyde de zinc dopé et non dopé (ZnO) est apparu comme un meilleur candidat pour sa plus grande transparence dans le visible et sa faible résistivité comparable à celles des couches minces d'ITO, ainsi que pour son faible coût, son abondance et sa non-toxicité [5].

### 2-3. Intérêts des couches minces de ZnO

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les couches minces des semi-conducteurs font actuellement l'objet d'un grand intérêt et suscitent de nombreuses recherches, vue leurs multiples champs d'applications. Plus particulièrement, les couches minces d'oxydes. Dans notre travail de thèse, l'oxyde de zinc a été choisi étant donné que leur utilisation de zno sous forme de couches minces est devenue fréquente dans le domaine technologique : Que ce soit en électronique, en optique, en chimie, ou en mécanique. Le ZnO en couche mince occupe désormais une place de choix, dans ce qui suit nous citons quelques-unes de ces principales applications.

- Les films minces de ZnO sont utilisés comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin ainsi ils

peuvent être utilisés dans les cellules solaires photovoltaïques [6,7]. De plus, ils sont utilisés dans les varistors et dans les dispositifs électroniques tels que les redresseurs et les filtres. Ils sont également utilisés en télécommunications dans les résonateurs, (pour les communications radio), et dans les traitements d'images ainsi que dans les dispositifs à onde acoustique de surface [8].

- En raison de leurs propriétés optiques de ZnO en couche mince sont exploitées dans les capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut être également utilisé pour la fabrication de photodétecteur ultraviolet. Dans ce cas précis les couches sont souvent dopées à l'aluminium et lors de l'illumination par une lumière monochromatique adéquate (350 nm) un photocourant est généré.
- En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les couches minces de ZnO peuvent être utilisées comme détecteur de pression.

#### **2-4. Intérêts de l'oxyde de zinc sous forme de nanopoudre**

Les nano-poudres de ZnO suscitent un vif intérêt dans de multiples domaines en raison de leurs propriétés remarquables à l'échelle nanométrique. Leur réduction à cette échelle confère au dioxyde de zinc des caractéristiques physiques et chimiques optimisées. La surface spécifique accrue et la réactivité chimique améliorée en font des matériaux attrayants pour diverses applications en nanotechnologie. Dans le domaine des dispositifs électroniques, les nano-poudres de ZnO sont privilégiées pour la fabrication de transistors à couches minces, de diodes électroluminescentes (LED) et de capteurs en raison de leur conductivité électrique supérieure à cette échelle. Ces propriétés électriques améliorées les rendent également adaptées aux applications dans les cellules solaires, où elles peuvent être employées comme couches conductrices transparentes, augmentant ainsi l'efficacité des cellules solaires. De plus, les nano-poudres de ZnO trouvent des applications dans les revêtements et les films minces, offrant des avantages tels que des propriétés antibactériennes, une transparence aux UV et une hydrophilie. En catalyse, leur grande surface spécifique et leur activité catalytique élevée les rendent précieuses pour diverses réactions chimiques. Enfin, leur utilisation dans le domaine médical est prometteuse, notamment pour la conception de nanomédicaments, d'agents de diagnostic et de systèmes d'imagerie, en raison de leur biocompatibilité et de leurs propriétés antimicrobiennes

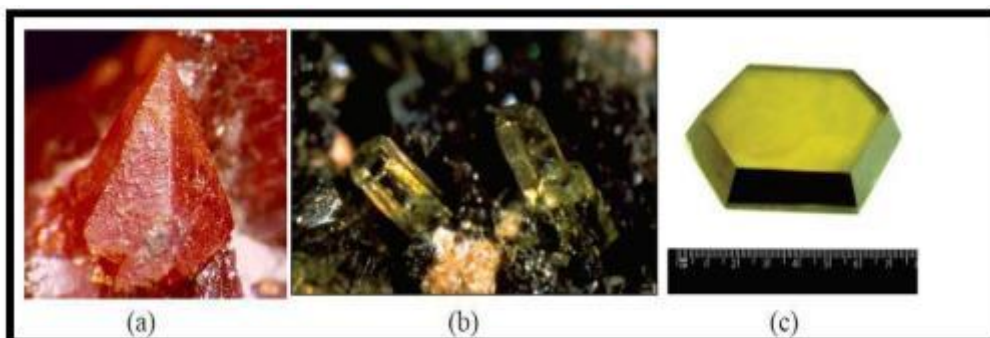
### 3. Propriétés d'Oxydes de Zinc

#### 3-1. Définition

L'oxyde de zinc, de formule  $ZnO$ , est un composé chimique non toxique et abondant dans la nature. De plus, il est également de faible coût par rapport à d'autres matériaux tels que l'ITO et le  $TiO_2$ . Il présente une insolubilité dans l'eau mais une solubilité dans les acides et les alcools. À l'état naturel, l'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe II-VI de type n, caractérisé par une large bande interdite (3.37 eV) et une grande énergie de liaison d'exciton (60 meV) à température ambiante.

Actuellement, de nouvelles orientations de recherche dans le domaine de l'optoélectronique suscitent un intérêt croissant pour ce matériau en raison de ses propriétés fondamentales attrayantes : grande conductivité thermique, capacité calorifique élevée, constante diélectrique moyenne, haute résistivité et faible absorption d'eau. Il est important de souligner qu'à l'état pigmentaire, l'oxyde de zinc diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets. De plus, le  $ZnO$ , exposé à un plasma d'hydrogène, est beaucoup plus stable que le  $SnO_2$  et l'ITO, dont la transmission optique est altérée par ce plasma [9,10]. Étant donné que, dans de nombreux cas, les couches de silicium sont déposées sur la couche de TCO, cette dernière est inévitablement exposée à ce type de plasma. C'est dans ce contexte que nous avons élaboré des couches de  $ZnO$  en cherchant à optimiser au maximum leur processus de fabrication.

L'oxyde de zinc  $ZnO$  est un matériau qui existe sous forme naturelle sous le nom de «Zincite», mais il peut aussi être synthétisé artificiellement sous forme massive (figure I.1).



**Figure I.1:** Oxyde de zinc ( $ZnO$ ) massif sous forme naturelle (a, b) et c provenant de synthèse hydrothermale [11].

### 3-2. Propriétés structurales

La structure cristalline de ZnO peut être sel gemme (symétrie cubique), zinc blende ou wurtzite (symétrie hexagonale). Cependant, la forme la plus stable de ZnO est la structure hexagonale de type wurtzite, (figure I.2). Cette structure est formée par l'alternance en motif ABAB de couches d'atomes organisées selon une géométrie hexagonale. Le réseau cristallin est donc composé de couches d'atomes de zinc alternant avec des couches d'atomes d'oxygène le long de l'axe c, et ces couches sont structurées en tétraèdres avec des ions  $O^{2-}$  et  $Zn^{2+}$ , comme illustré dans la figure I.3.

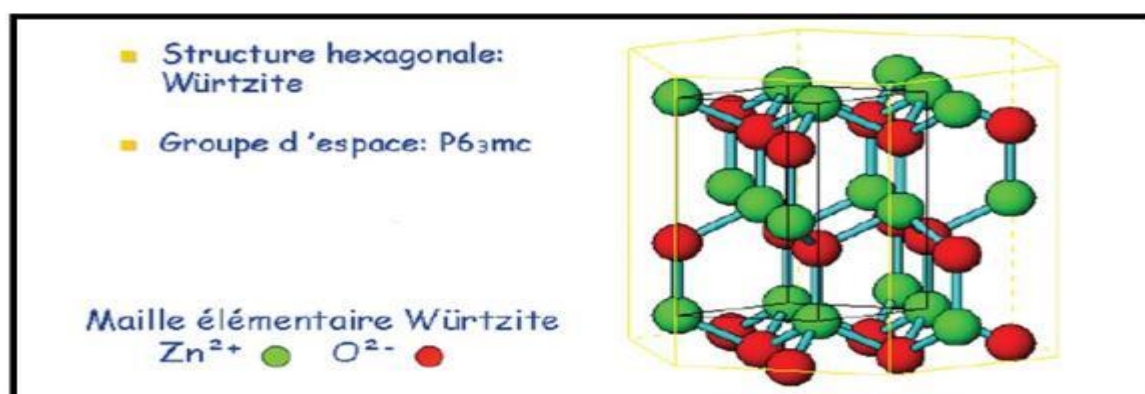


Figure I.2: Structure cristalline du ZnO (Wurtzite) [12].

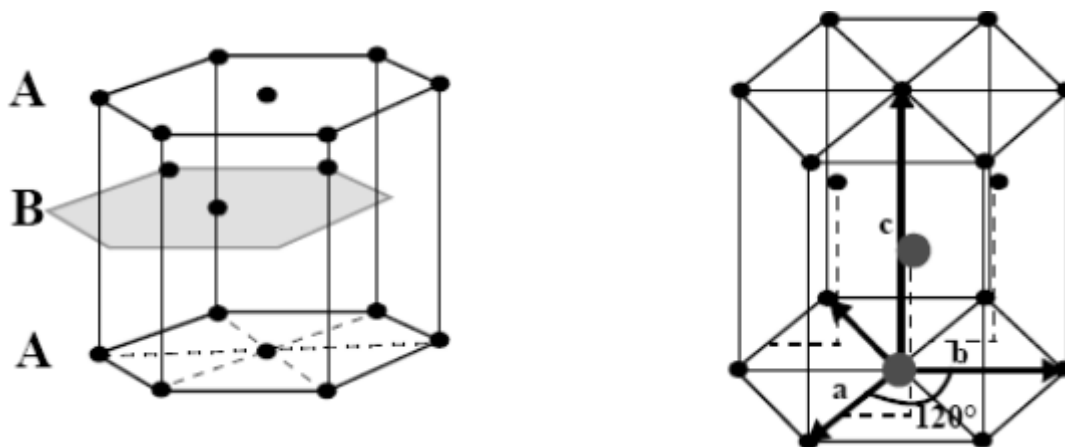


Figure I.3: Structure cristalline de l'oxyde de zinc.

Chaque atome présente une coordination tétraédrique, avec quatre voisins les plus proches du type opposé [13,14]. La disposition des atomes est anisotrope, avec un axe de croissance cristalline privilégié le long de l'axe c. La structure peut être représentée par deux réseaux HC imbriqués l'un dans l'autre. Le groupe d'espace correspond à  $P6_3mc$  [15,16]. Le réseau d'oxygène subit un déplacement équivalent à 0,38 fois la taille d'une cellule unitaire dans une direction par rapport au réseau de zinc. Cette

modification est observée car les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, laissant des vides d'un rayon de 0,95 Å [17]. Dans certaines conditions, il est envisageable que les atomes de zinc en surplus puissent s'intégrer dans ces espaces, appelés positions interstitielles. Cette particularité explique certaines propriétés de l'oxyde de zinc liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques de ce solide [18]. La distance entre les voisins les plus proches dans la direction  $c$  est inférieure à celle pour trois autres voisins, ce qui est la cause de la pyroélectricité du ZnO. La formule permettant de calculer la distance entre les plans cristallins avec les indices  $(hkl)$  est la suivante:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{I.1})$$

La condition de stabilité de cette structure est donnée par la relation suivante :

$$0.225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad (\text{I.2})$$

Où  $R_a$  et  $R_c$  désignent, respectivement, le rayon de l'anion et celui du cation.

L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

- pour une structure hexagonale compacte, on a :

$$R_a + R_c = \frac{3}{8}c \quad (\text{I.3})$$

$$\text{Avec } \frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \quad \text{et } 2R_a < a \quad (\text{I.4})$$

Comme la structure hexagonale compacte dérive de la structure cubique à face centrée (CFC) du zinc blende, on a aussi :

$$\frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad (\text{I.5})$$

Les principales caractéristiques cristallographiques dans les conditions ordinaires de pression de ZnO sont représentées dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Caractéristiques cristallographiques principale du ZnO

Propriétés	Paramètres (valeurs) à 300 K
Structure cristalline	Wurtzite
Paramètres de maille	$a=3.249 \text{ \AA}$ $c=5.2042 \text{ \AA}$
Groupe spatiale	$P6_3mc$
Coordination (Z)	2

Distance entre $O^{2-}$ et $Zn^{2+}$ (le plus proche voisin)	Suivant l'axe c $d=1.96$ (Å) Pour les autres voisins $d=1.98$ (Å)
Rayon ionique	$Zn^{2+}=0.60$ Å $O^{2-}=1.38$ Å
Rayon atomique	$Zn=1.31$ Å $O=0.66$ Å

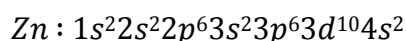
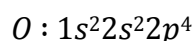
L'orientation des cristallites joue un rôle crucial dans les applications potentielles des couches minces. C'est pourquoi il est essentiel de la déterminer avec précision. Par exemple, pour maximiser l'effet piézoélectrique, il est optimal que les cristallites constituant la couche soient orientés le long de l'axe c, perpendiculairement à la surface du substrat [20]. En règle générale, les couches minces de ZnO présentent une texture orientée selon l'axe (c), bien que d'autres orientations aient été signalées, telles que celles alignées selon l'axe (a) [21].

Morinaga et al. [22] ont proposé que l'alignement privilégié des cristaux formant une fine couche soit associé à la réduction de l'énergie libre de surface pour chaque plan cristallin. Par conséquent, les films évoluent afin de minimiser leur énergie libre de surface.

### 3-3. Propriétés électriques

#### 3-3-1. Structure électronique

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



Les états d'énergie 2p de l'oxygène contribuent à la bande de valence, tandis que les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. Ainsi, pour établir une liaison ionique, l'atome de zinc doit libérer deux électrons de son orbitale 4s à un atome d'oxygène. Ce dernier acquiert ainsi une orbitale 2p complète avec 6 électrons. La réaction de formation du ZnO peut être représentée comme suit :



La figure I.4 représente le schéma de la structure de bande du ZnO. Cette structure présente effectivement six bandes  $\Gamma$  résultant des états 2p de l'oxygène, tandis que les bandes de conduction les plus basses sont fortement influencées par les états 4s du Zinc.

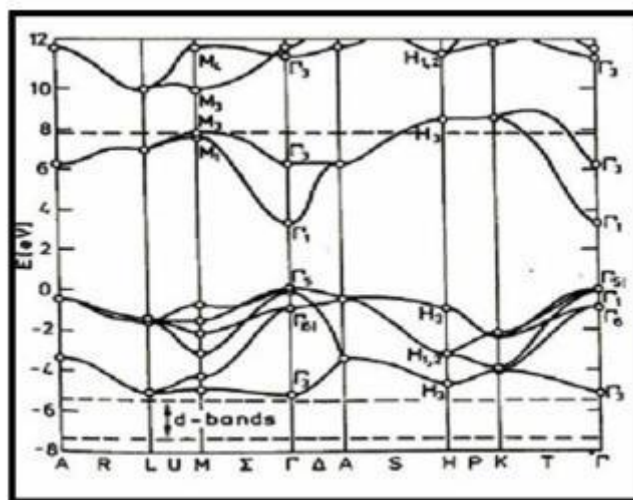


Figure I.4: Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) [23].

L'analyse la structure de bande d'un semi-conducteur revêt une grande importance pour évaluer son potentiel d'application. Pour le ZnO, cette analyse révèle qu'il s'agit d'un semi-conducteur à bande interdite directe, ce qui signifie que le sommet de la bande de valence et le creux de la bande de conduction se situent en alignement dans l'espace des vecteurs d'onde ( $k$ ) au centre de la zone de Brillouin, spécifiquement au point  $\Gamma$ .

En ce qui concerne les caractéristiques de conduction, le ZnO stœchiométrique possède des propriétés isolantes, mais il acquiert un caractère dégénéré de type n en raison de la présence de défauts systématiques tels que les lacunes d'oxygène et les atomes de zinc en positions interstitielles.

Il peut également montrer une conduction de type P lorsqu'il est correctement dopé. À température ambiante, le matériau massif de ZnO présente une bande interdite de 3,37 eV [24]. Cependant, lorsque le ZnO est sous forme de couches minces, la largeur de sa bande interdite varie en fonction de la nature et du taux de dopage. Un facteur critique qui a un impact considérable sur les caractéristiques électriques, en particulier sur la capacité de l'oxyde à conduire ou générer de l'électricité, est le type et la concentration du dopage

### 3-3-2. Le dopage

Les caractéristiques électriques des oxydes métalliques transparents peuvent subir des modifications par l'introduction de dopants. L'ajout de dopants permet d'introduire des niveaux d'énergie près du bas de la bande de conduction pour induire un excès

d'électrons libres, ce qui constitue un dopage de type n. De même, l'introduction de niveaux d'énergie proches du maximum de la bande de valence constitue un dopage de type p. Plusieurs recherches ont été effectuées pour définir la quantité parfaite des dopants nécessaires afin d'atteindre les propriétés idéales.

La conductivité de l'oxyde de zinc peut être modulée par le dopage avec divers éléments. Les dopants couramment utilisés pour le ZnO sont les cations métalliques trivalents tels que l'aluminium, le gallium et l'indium. Cependant, le dopage présente une limite à des concentrations élevées ; il entraîne une diminution de la mobilité en raison de la dispersion des porteurs libres, ce qui conduit à une diminution de la conductivité.

Les effets du dopage sur les propriétés électriques de l'oxyde de zinc ont été examinés dans plusieurs recherches. En particulier, dans le cas du dopage à l'yttrium (Y), la résistivité est réduite par rapport à celle du ZnO non dopé. Cela est attribué à la contribution des ions  $Y^{3+}$  qui remplacent les ions  $Zn^{2+}$ .

Dans le cas du dopage à l'aluminium (Al), la résistivité diminue à mesure que la concentration du dopant augmente, atteignant une valeur minimale de  $9 \Omega\text{cm}$  à 2% de Al. Par la suite, elle augmente à nouveau. Cette diminution a été expliquée par l'augmentation du nombre de porteurs de charges provenant des ions  $Al^{3+}$  incorporés dans les sites de substitution ou interstitiels des cations  $Zn^{2+}$ . L'accroissement de la concentration est lié à une réduction de la mobilité des porteurs due à un excès d'Al. [25].

Les mobilités des électrons rapportées dans le cas des couches minces de ZnO, sont typiquement de l'ordre de 20 à  $30 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  [23].

Il convient de souligner que la résistivité électrique de l'oxyde de zinc varie en fonction de la technique de dépôt et des conditions de préparation, en particulier des traitements thermiques. L'oxyde de zinc de type n peut être produit simplement en remplaçant des atomes de zinc par des éléments provenant du groupe III (Al, Ga, In, et B) et du groupe IV (Si, Ge, et Zr), ou en substituant les atomes d'oxygène par un élément du groupe VII (F, Cl). Cependant, pour le dopage de l'oxyde de zinc de type p avec des éléments du groupe I (Li, Na et K), il est important de noter que l'obtention du type p est plus complexe que pour le type n [26,27].

Le tableau I.2 ci-dessous montre certain des propriétés électriques de l'oxyde de zinc.

Tableau I.2 : Quelques propriétés électriques de ZnO

Propriétés	Valeurs
nature de la bande interdite (gap)	Direct
Gap d'énergie à 300K (eV)	$3.34 \pm 0.02$
Type de conductivité	n et p
Conductivité électrique ( $\Omega \cdot cm$ ) <sup>-1</sup>	$10^{-6}$ - $10^2$
densité de porteurs de charge ( $cm^{-3}$ )	$10^{15}$ - $10^{21}$
Mobilité des électrons ( $cm^2/Vs$ )	0.2-200

### 3-4. Propriétés optiques

Le ZnO est un membre de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents, caractérisé par une forte absorption diffusion des rayonnements ultraviolets. Il se présente comme un matériau transparent avec un indice de réfraction de 2, comme indiqué dans le tableau I.3 qui résume certaines propriétés optiques du ZnO. Lorsqu'il est sous forme de couche mince, l'indice de réfraction ainsi que le coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. En effet, l'indice de réfraction du ZnO en couche mince peut varier entre 1,90 et 2,20 [28].

Tableau I.3 : Quelques propriétés optiques de ZnO.

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

Les traitements thermiques, tels que les recuits, influent de manière significative sur les caractéristiques optiques du ZnO. Des recherches menées par Chen et ses collègues ont démontré une augmentation substantielle de l'absorption optique du ZnO dans les gammes violette et UV suite à un recuit en présence d'air ou dans une atmosphère d'azote [29,30]. De plus, l'intensité de l'émission de lumière verte est

fortement influencée par les conditions de fabrication et la température de recuit [31,32].

Par ailleurs, Guillen et ses collègues [33] ont noté que la transparence optique du ZnO dans les régions visible et proche infrarouge du spectre solaire découle de son large bande interdite ( $E_g = 3,3$  eV), le seuil d'absorption fondamental du ZnO se situant dans l'ultraviolet. La forme du spectre d'absorption intrinsèque ne peut être observée que dans les couches minces en raison de leur coefficient d'absorption élevé [34]. Cette étude a révélé une augmentation significative du coefficient d'absorption aux environs de  $\lambda = 385$  nm ( $E_g = 3,3$  eV).

La transmittance optique, utilisée généralement pour calculer le gap optique  $E_g$  d'un matériau, correspond à la transition de la bande de valence vers la bande de conduction. La valeur du gap énergétique de l'oxyde de zinc (ZnO) est de 3,37 eV à température ambiante. Elle peut généralement varier en fonction de divers facteurs tels que les paramètres de dépôt, l'épaisseur du film, la taille des grains, la concentration des porteurs de charges libres, le dopage et la présence d'impuretés. Nous soulignons particulièrement que le comportement du gap optique est fortement influencé par le type de dopant et sa concentration. En effet, l'introduction d'indium comme dopant entraîne une diminution du gap, tandis que l'introduction de gallium entraîne son élargissement. Ce dernier phénomène est observé lors du dopage des films minces d'oxyde de zinc (ZnO) avec de l'aluminium [35].

### **3-5. Propriétés chimiques et catalytiques**

L'efficacité d'une substance en tant que catalyseur dans un système donné repose sur sa composition chimique et ses caractéristiques de surface. Concernant l'oxyde de zinc, son efficacité catalytique est étroitement liée à sa méthode de préparation. Cela dépend principalement du niveau de perfectionnement de sa structure cristalline ainsi que de ses propriétés semi-conductrices, notamment les lacunes et les atomes présents en positions interstitielles.....) [36].

L'oxyde de zinc présente diverses applications en tant que dispositif de capture et de détection chimique pour différents gaz tels que le sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ), le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ), l'hydrogène ( $H_2$ ) et le méthane ( $CH_4$ ) [37,38]. Lorsqu'il est en suspension dans l'eau, il peut agir en tant que catalyseur photochimique dans plusieurs réactions, notamment l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniac en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde

d'hydrogène [39], et même l'oxydation des composés phénoliques [40]. De plus, les couches minces de ZnO ont été exploitées pour catalyser le dépôt de cuivre dans une réaction spécifique [41].

### **3-6. Propriétés magnétique**

Les couches minces de ZnO dopées avec des métaux de transition, sont actuellement très étudiées dans le cadre des recherches sur les propriétés magnétiques des matériaux appelés “ Semi-conducteurs magnétiques dilués ” (DMS) [42]. En particulier l'objectif est d'obtenir un DMS ferromagnétique avec une température de Curie supérieure à la température ambiante. Les principaux dopants susceptibles d'améliorer les propriétés magnétiques du ZnO sont les métaux de transitions. Il a été montré que la plupart des métaux de transition peuvent être insérés dans la matrice de ZnO avec des teneurs importantes (5 à 40 % suivant l'ion à insérer) [43]. 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 [44].

### **3-7. Propriétés morphologiques**

Dans le but d'explorer diverses propriétés telles que la morphologie, la rugosité et la taille des grains, notre intérêt se porte sur l'étude approfondie de la surface d'une couche mince d'oxyde [45]. Le contrôle précis de la forme des nanoparticules revêt une importance cruciale en vue d'applications dans le domaine de la nanotechnologie [46]. Il a été démontré que les conditions de dépôt ont un impact significatif sur la morphologie des couches minces de ZnO. Dans une étude menée par Kuo [47], l'influence de la concentration en aluminium en tant que dopant et de la température de recuit sur les propriétés des couches minces de ZnO a été examinée. Les résultats de cette étude ont révélé que la surface des films de ZnO présente une morphologie granulaire, caractérisée par des grains de taille nanométrique.

La taille des grains subit des modifications significatives à mesure que la température de recuit augmente. À une température de recuit de 450°C, on observe que le film présente des grains homogènes dont la taille mesure respectivement 50 nm pour le ZnO pur et 20 nm pour le ZnO dopé à 5% en Al. Il est également noté que les grains deviennent plus larges et que la structure du film devient plus dense à mesure que la température de recuit augmente.

L'épaisseur a également un impact sur la morphologie des couches minces. Selon Chang et al [48], il existe une variation significative de la taille des grains des films déposés à différentes épaisseurs. Ces chercheurs ont observé que l'augmentation de l'épaisseur entraîne une augmentation de la taille des cristallites.

### **3-8. Propriétés électromécaniques « effet piézoélectriques »**

Le ZnO possède le coefficient piézoélectrique le plus élevé parmi tous les semiconducteurs, avec une constante diélectrique relative de 8,75 [49]. Comme mentionné précédemment, la disposition non centro-symétrique des atomes d'oxygène et de zinc sous forme de tétraèdres entraîne un déplacement du centre de charge lors de déformations provoquées par des forces externes telles que la pression. Ce déséquilibre conduit à l'apparition d'un moment dipolaire. Cette polarisation se propage dans tout le cristal en raison de sa périodicité, créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. En revanche, lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui induit une déformation mécanique du cristal. C'est pourquoi la piézoélectricité du ZnO a été l'objet d'études approfondies et a trouvé diverses applications, telles que les résonateurs d'ondes acoustiques et les modulateurs acousto-optiques.

## **4. Domaines d'application des couches minces de ZnO**

De nos jours, l'utilisation répandue des couches minces de ZnO dans divers domaines technologiques tels que l'électronique, l'optique, la chimie et la mécanique est attribuable à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques. Les couches minces de ZnO occupent une position importante. Dans ce qui suit, nous énumérerons quelques-unes de ses principales applications :

### **4-1. Capteur de gaz**

Au cours des récentes années, il y a eu un accroissement des recherches portant sur les capteurs de gaz en raison de la croissance de l'industrie et des nouvelles orientations en matière d'environnement et de sécurité. La détection des gaz repose sur l'interaction entre le gaz et un matériau solide, en mettant en jeu principalement l'adsorption des molécules de gaz (adsorbat) à la surface d'une couche (adsorbant). Cette interaction induit des réactions d'oxydoréduction à la surface du matériau, ce qui altère la conductivité électrique du détecteur. Par conséquent, on peut définir un capteur de gaz comme un élément dont au moins l'une de ses caractéristiques

physiques (généralement la conductivité électrique) fluctue en réaction à une modification de l'environnement gazeux [50].

Les gaz susceptibles d'être détectés comprennent l'hydrogène ( $H_2$ ), l'oxyde de carbone (CO), l'ammoniac ( $NH_3$ ), l'éthanol ( $C_2H_5OH$ ), le gaz de 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 ( $O_2$ ), et l'ozone ( $O_3$ ) [51-54]. L'exemple illustré dans la Figure I.5 présente un capteur de gaz composé d'une couche de ZnO déposée en surface d'un tube en alumine.

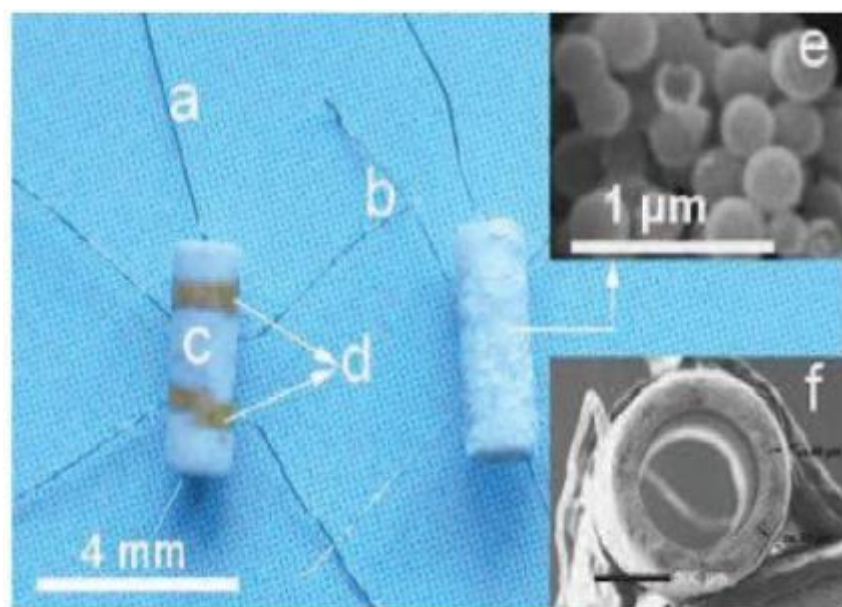
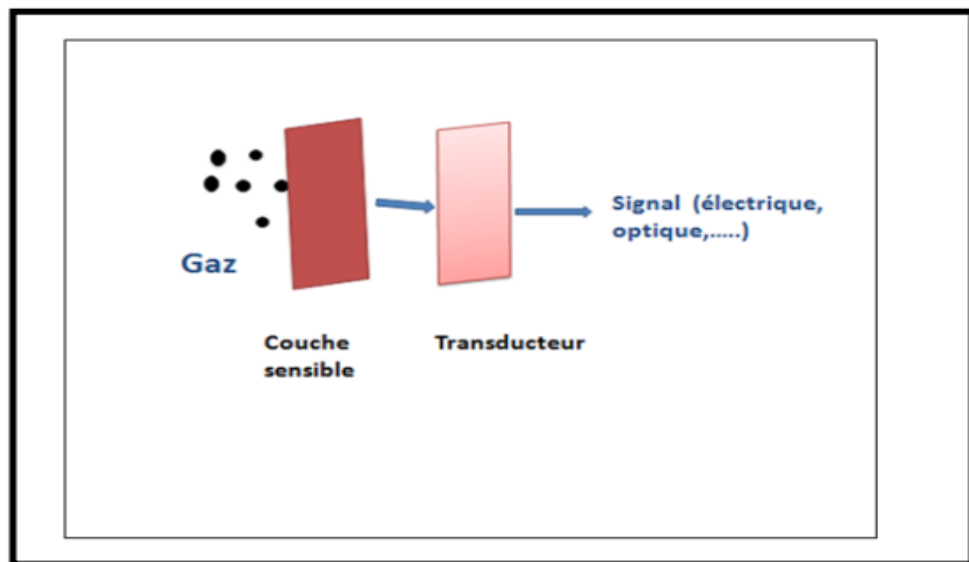


Figure.I.5 : Photo d'un capteur de gaz : (a) alliage Ni-Cr pour le chauffage, (b) fil en Pt, (c) tube d'alumine, (d) électrodes en Au, (e) sphères creuses de ZnO recouvrant le tube et (f) image SEM du capteur vue en coupe [55].

Les fils en platine sont attachés aux électrodes en or afin de mesurer les variations de tension du capteur. En parallèle, des fils chauffants composés d'un alliage nickel-chrome sont employés pour réguler la température de l'environnement gazeux, contribuant ainsi à augmenter la sensibilité du capteur.

En général, les capteurs de gaz sont composés d'un élément sensible capable de réagir aux gaz spécifiques présents dans l'atmosphère environnante. Cette réaction peut entraîner des altérations des propriétés physico-chimiques de la couche sensible. Par le biais d'un processus de transduction, ces altérations génèrent un signal électrique, optique, mécanique ou thermique (voir Figure I.6). Ces variations peuvent être

directement liées à l'évolution de la composition de l'atmosphère gazeuse, permettant ainsi de déterminer avec plus ou moins de précision la concentration de certains gaz présents [50].



*Figure.I.6 : Principe de fonctionnement d'un capteur de gaz*

Les oxydes semi-conducteurs, tels que le  $\text{SnO}_2$  et le  $\text{ZnO}$ , dominent le domaine des détecteurs en raison de leur réactivité aux gaz et de leur stabilité, comme le met en avant [56]. L'importance cruciale de ces matériaux dans ce contexte est particulièrement remarquable. Par exemple, l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) est un semi-conducteur dont la conductivité est fortement influencée par la composition des gaz environnants. Ainsi, la présence d'un gaz réducteur (comme le  $\text{CO}$ , les hydrocarbures,  $\text{H}_2$ , etc.) entraîne une augmentation de la conductivité de la couche de  $\text{ZnO}$ , tandis que la présence d'un gaz oxydant produit l'effet inverse. Les performances du capteur, telles que le seuil de détection, la reproductibilité et la stabilité dans le temps, dépendent étroitement des propriétés des matériaux utilisés, que ce soit leur composition, leur morphologie ou leur état de surface. Les capteurs de gaz qui utilisent l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) comme matériau

de base ont prouvé leur efficacité dans la détection de gaz tels que le dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ) ou le monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ), comme indiqué dans la référence [57]. La figure I.7 illustrée ci-dessous offre une représentation schématique du principe de fonctionnement d'un capteur de gaz semi-conducteur.

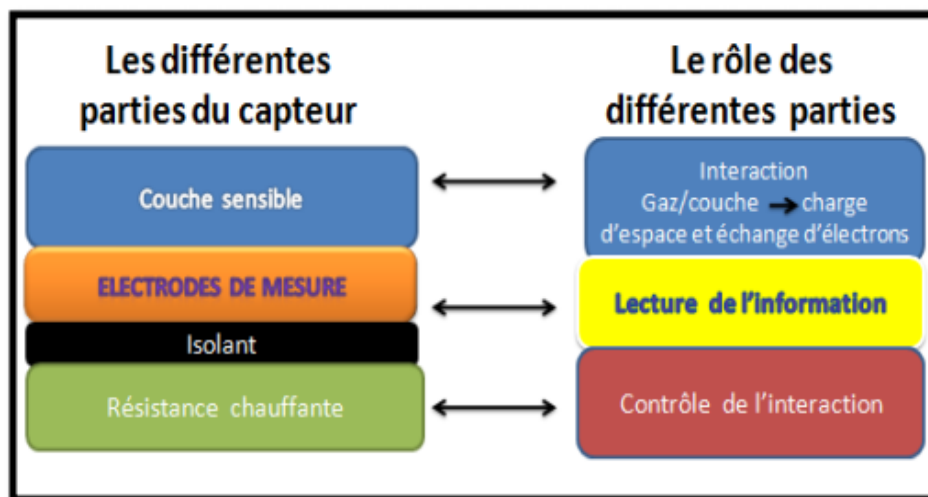


Figure I.7 : Fonctionnel d'un capteur de gaz semi-conducteur [57].

Ci-dessous, nous citons quelques travaux qui ont mis en évidence la possibilité de détection des gaz par l'oxyde de zinc.

- Détection du CO : Hong Youl Bae et al [58], ont étudié la détection du gaz CO en utilisant le ZnO polycristallin et le composite ZnO-CuO élaborés par la méthode sol gel.
- Détection d'éthanol : F. Paraguay D et al [59], ont étudié l'effet du dopage sur Les couches minces de ZnO pour la détection des vapeurs d'éthanol, ils ont trouvé que les couches de ZnO dopées Al et Sn présentent une grande sensibilité lors d'un dépôt par spray pyrolysis et à la température de 675 K.
- Le gaz de méthane : c'est un gaz très volatil lorsqu'il est mélangé à l'air, il peut même exploser suite à son inflammabilité, il est vingt fois plus néfaste que le CO<sub>2</sub> c'est pourquoi des recherches sont en cours pour détecter sa présence dans notre environnement et dans notre atmosphère. P. Bhattacharyya et al [60] ont démontré que le ZnO en couches minces est un très bon candidat pour la détection de ce gaz néfaste.
- Détection du C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH : Ki-Won Kim et al [61], ont étudié la détection sélective du C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH par le composite SnO<sub>2</sub>-ZnO. Ce dernier présente une bonne réponse

au  $C_2H_5OH$  par rapport à d'autres gaz comme  $C_3H_8$ ,  $CO$ ,  $H_2$ , et  $NO_2$ .

• Détection de l'acétone : P. P. Sahay [62], a étudié la réponse du  $ZnO$  en présence

d'acétone, il a défini la sensibilité par le pourcentage du changement de la résistance du film en présence d'acétone par :  $[\frac{(Ra-Rg)}{Ra} \times 100\%]$ .

Où  $Ra$  est la résistance électrique du film dans l'air et  $Rg$  est la résistance après exposition à l'acétone. La détection des gaz est devenue un outil essentiel, aussi bien dans le domaine industriel que dans notre vie quotidienne. La figure I.8 illustre divers exemples d'applications des détecteurs de gaz dans la vie quotidienne.

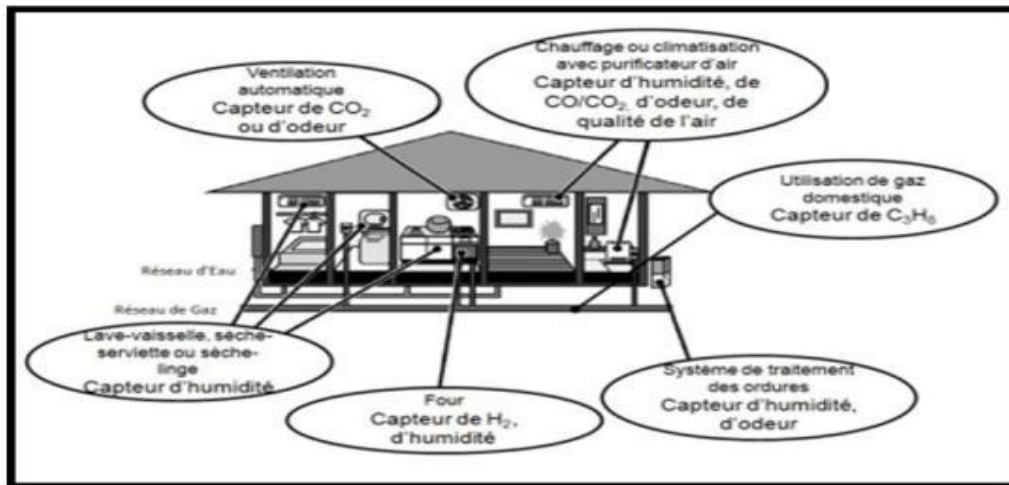


Figure.I.8: Utilisation de détecteurs de gaz au quotidien [50].

#### 4-2. Cellule solaire

L'effet photovoltaïque consiste en la conversion directe de l'énergie électromagnétique en énergie électrique utilisable de type continu. Les cellules solaires, également appelées cellules photovoltaïques, sont des systèmes composés de matériaux semi-conducteurs qui ont la propriété de convertir l'énergie solaire en énergie électrique. Cette conversion est rendue possible grâce à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé, qui capte l'énergie des photons incidents pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence vers la bande de conduction. Une cellule solaire est composée de deux parties dopées, l'une de type n et l'autre de type p. Lorsque la première est mise en contact avec la deuxième, les électrons en excès dans le matériau de type n diffusent vers le matériau de type p. Ainsi, la zone initialement dopée n acquiert une charge positive, tandis que la zone dopée p acquiert une charge négative, créant ainsi

un champ électrique qui repousse les électrons vers la zone n et les trous vers la zone p, formant ainsi une jonction p-n. À ce jour, la majorité des cellules solaires sont fabriquées à partir de silicium. Dans cette application, l'oxyde de zinc peut être utilisé comme électrode transparente sur la couche supérieure, appelée "contact frontal", permettant ainsi le passage du courant électrique à travers le composant tout en laissant passer la lumière (voir figure I.9).

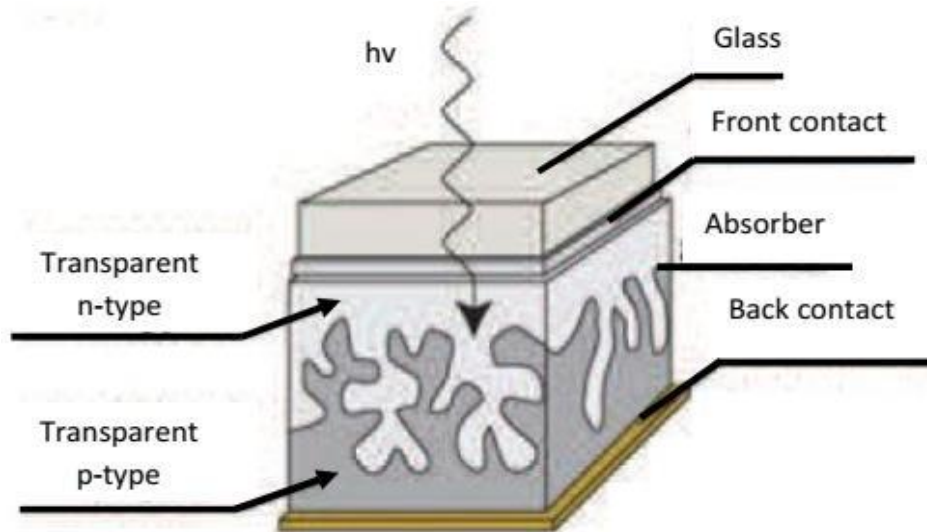


Figure.I.9 : Schéma de la structure d'une cellule solaire [63].

Dans une cellule photovoltaïque, une couche mince de ZnO remplit plusieurs fonctions essentielles. Elle peut agir en tant que contact transparent, réfléchissant ou encore empêcher tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact de la cellule, comme illustré dans l'exemple suivant avec une photopile de CIGS (Figure I.10).

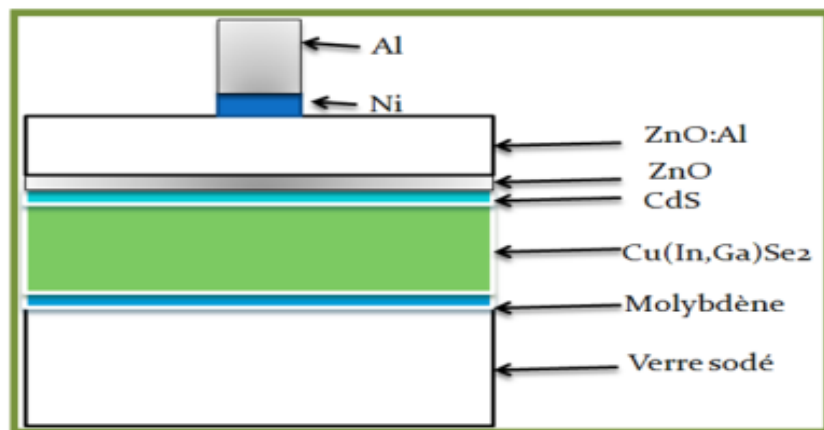


Figure.I.10: Schéma d'une cellule à base de CIGS utilisant le ZnO [64]

Il est observable que deux types de couches de ZnO sont mises en œuvre : l'une pure et l'autre dopée à l'aluminium. La couche de ZnO intrinsèque, qui est non conductrice, est intégrée pour prévenir tout écoulement de courant entre la couche absorbante et le contact supérieur. Cette couche pourrait être contournée en déposant une couche tampon plus épaisse, telle que le CdS par exemple. En ce qui concerne la couche dopée, elle assure le rôle de contact transparent. Pour être utilisée dans une structure de ce type, la couche de ZnO doit simultanément être transparente et conductrice, ce qui en fait un oxyde conducteur transparent (TCO).

### 4-3. Photocatalyseur

Un catalyseur est une substance, souvent un semi-conducteur, qui accélère la vitesse d'une réaction chimique. La photocatalyse se produit au niveau du catalyseur après l'absorption de photons d'une énergie supérieure au gap énergétique. Cela génère des paires d'électrons-trous dans le semi-conducteur, avec des photoélectrons se situant dans la bande de conduction et des photo-trous dans la bande de valence. Ces porteurs de charge ont une durée de vie limitée et peuvent se recombiner selon divers mécanismes ou se diffuser en surface du semi-conducteur en raison du gradient de potentiel créé par la courbure des bandes. Le potentiel de réduction des photoélectrons est déterminé par l'énergie la plus basse de la bande de conduction, tandis que la capacité oxydante des photo-trous est influencée par l'énergie la plus élevée de la bande de valence. Simultanément, il y a un transfert de molécules vers la zone interfaciale, suivi de leur diffusion et de leur chimisorption sur un site actif de la surface du catalyseur. Cela conduit à des réactions d'oxydoréduction. La particule adsorbée subit une photo-réduction si son potentiel est supérieur à celui des photoélectrons. En revanche, elle peut subir une photo-oxydation si son potentiel est inférieur à celui des photo-trous.

Les matériaux catalyseurs les plus couramment utilisés sont des semi-conducteurs à large bande interdite, souvent des oxydes ou des sulfures tels que le TiO<sub>2</sub>, le ZnO, le CeO<sub>2</sub>, le ZrO<sub>2</sub>, le SnO<sub>2</sub>, le CdS, le ZnS, et d'autres [65, 66]. En conséquence, l'énergie potentielle des porteurs de charges générés par la lumière dans la bande de conduction et de valence est en accord avec les potentiels électrochimiques des couples redox (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, OH et composés organiques), ce qui permet des réactions d'oxydoréduction. La photocatalyse trouve une large gamme d'applications, notamment dans le traitement de l'eau, la purification de l'air, la désodorisation, ainsi que dans la lutte

contre les bactéries en tant qu'agent antibactérien. En outre, elle est également utilisée dans le domaine médical pour combattre les cellules infectées, démontrant ainsi son potentiel dans divers secteurs en raison de ses propriétés catalytiques activées par la lumière

#### 4-4. Diodes électroluminescentes

Le concept fondamental derrière la diode électroluminescente (LED) repose sur la conversion de l'énergie électrique en énergie lumineuse. Le nitrure de gallium est largement utilisé dans la fabrication de diodes électroluminescentes, mais l'oxyde de zinc trouve également sa place, en particulier pour les diodes électroluminescentes émettant dans le spectre bleu, en raison de sa large bande interdite (3,37 eV). Ces deux matériaux partagent des propriétés similaires, bien que le ZnO présente certains avantages par rapport au GaN. Par exemple, le ZnO a une plus grande énergie de liaison de l'exciton (60 meV contre 21 meV pour le GaN), ce qui lui confère potentiellement de bonnes capacités d'émission lumineuse à température ambiante.

Toutefois, contrairement au GaN, le ZnO pose des défis pour la création de couches stables de type p, essentielles pour la fabrication des LED. C'est pourquoi les recherches actuelles se concentrent sur les hétérostructures ZnO/GaN afin de combiner les avantages du ZnO et du GaN. La figure I.14 illustre une telle hétérostructure élaborée par Lee et al [67]. Ces chercheurs ont étudié l'impact du recuit sur les performances électroluminescentes de cette diode. Lorsque la structure est soumise à un recuit sous azote, des émissions de lumière bleue et violette se produisent. En revanche, un recuit à l'air provoque une émission de lumière jaune

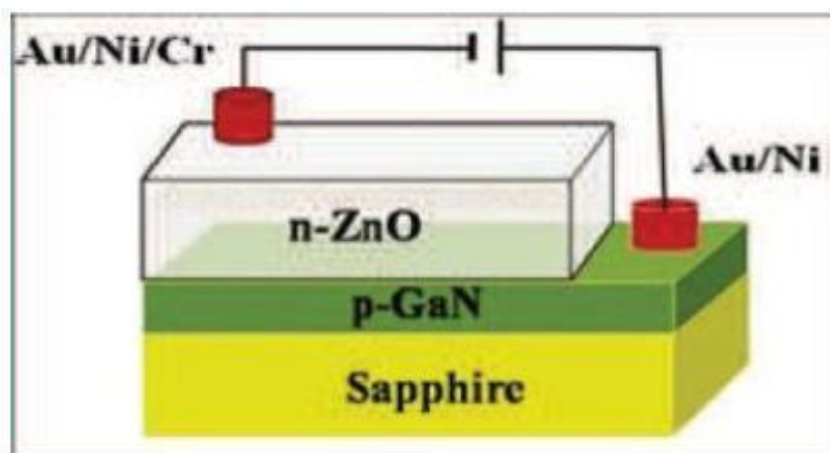


Figure.I.11. Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO [67].

#### 4-5. Capteur piézoélectrique

Les matériaux piézoélectriques présentent un intérêt particulier dans le domaine de l'électronique, en particulier dans les filtres à ondes acoustiques de surface (SAW pour Surface Acoustic Wave). Les couches minces de ZnO sont couramment utilisées comme détecteur de pression en raison de leurs propriétés piézoélectriques. La piézoélectricité est un phénomène physique réversible qui se distingue par deux effets principaux. L'effet piézoélectrique direct se produit lorsque le matériau subit une déformation mécanique, ce qui entraîne une variation de sa polarisation électrique. En appliquant une force sur les faces d'une lame piézoélectrique, une différence de potentiel proportionnelle à la force appliquée se manifeste. Cela permet de mesurer différentes grandeurs physiques telles que l'accélération et la pression. Ainsi, on obtient un capteur piézoélectrique. D'autre part, l'effet piézoélectrique inverse se produit lorsque l'on applique un champ électrique sur le matériau, ce qui entraîne sa déformation. La figure I.11 présente un dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO.

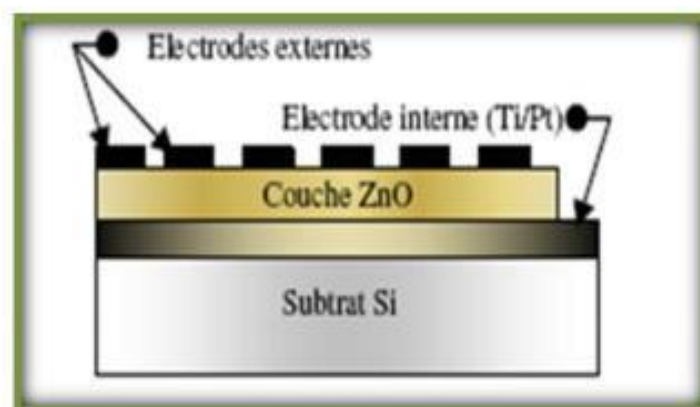


Figure I.12 : Dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO [68].

#### 4-6. Photodétecteur

Effectivement, les photodétecteurs jouent un rôle crucial dans diverses applications à travers de nombreux domaines. Parmi ces applications figurent les lecteurs de disques compacts, les systèmes de communications par fibre optique, ainsi que la surveillance des fusées et des missiles balistiques intercontinentaux.

Comme indiqué précédemment, le ZnO présente des propriétés remarquables qui en font l'un des candidats les plus prometteurs pour les photodétecteurs UV. La photoréponse UV des films de ZnO a été initialement observée par Mollow dans les années 1940 [69]. Cependant, la recherche sur les photodétecteurs à base de ZnO a

véritablement progressé depuis les années 1980 [70]. Au début, les dispositifs étaient généralement de structure simple et n'exhibaient pas des propriétés très avancées. Cependant, avec l'amélioration des techniques de fabrication des films à base de ZnO, de nombreux photodétecteurs complexes à base de ZnO ont été développés, tels que le ZnO dopé, les jonctions p-n, les jonctions p-i-n et les jonctions Schottky, démontrant des performances considérablement améliorées [71-73].

Étant donné que les photodétecteurs trouvent des applications pratiques dans un large éventail de domaines, il est essentiel qu'ils répondent à des critères spécifiques tels qu'une sensibilité élevée à la longueur d'onde de fonctionnement, une réponse en courant efficace et un niveau de bruit minimal.

#### **4-7. Applications en Spintronique**

La Spintronique est un phénomène quantique qui se manifeste dans les structures de films minces, composées d'alternance de couches ferromagnétiques et de couches non magnétiques. Cette manifestation se traduit par une réduction significative de la résistance lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué. Depuis la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988, la Spintronique a ouvert la voie à des applications majeures, la plus répandue étant son utilisation dans la lecture des disques durs [74, 75]. Les matériaux fortement polarisés en spin sont obtenus en dopant des oxydes semi-conducteurs non magnétiques avec des ions magnétiques, créant ainsi des oxydes magnétiques dilués, également appelés "Diluted Magnetic Semiconductors (DMS)". Parmi ceux-ci, on peut citer le TiO<sub>2</sub> dopé au CO ou le ZnO dopé au CO. Le dopage avec de tels ions permet d'observer des transitions ferromagnétiques à des températures proches de la température ambiante [76]. Si la réalisation de structures ferromagnétiques à température ambiante devient possible, cela ouvrira de nouvelles perspectives pour les systèmes électroniques basés sur le spin magnétique (spintronique), tels que les transistors à effet de champ magnétique

**Chapitre II**  
**Méthodes**  
**d'élaboration des**  
**couches minces**  
**de ZnO**

## Chapitre II : Méthodes d'élaboration des nano matériaux

### Introduction

Dans ce chapitre, nous donnerons un aperçu des méthodes expérimentales les plus couramment utilisées pour le dépôt de couches minces. Nous mettrons particulièrement en lumière la méthode Sol-gel, ainsi que la méthode hydrothermale que nous avons utilisée pour synthétiser des nano-poudres dans le cadre de cette thèse.

### 1. Généralité sur les Techniques de dépôt des couches minces

Les dépôts de couches minces d'oxyde de zinc sont réalisés en utilisant une grande variété de techniques en raison de la diversité des applications de ce matériau. Il est donc crucial de sélectionner la méthode d'élaboration la plus adaptée à l'application envisagée et de contrôler les conditions d'élaboration au maximum.

Ces méthodes d'élaboration sont généralement classées en deux catégories : les méthodes physiques et les méthodes chimiques. Les techniques de dépôt de couches minces les plus couramment utilisées, issues de ces deux catégories, sont répertoriées dans le diagramme suivant :

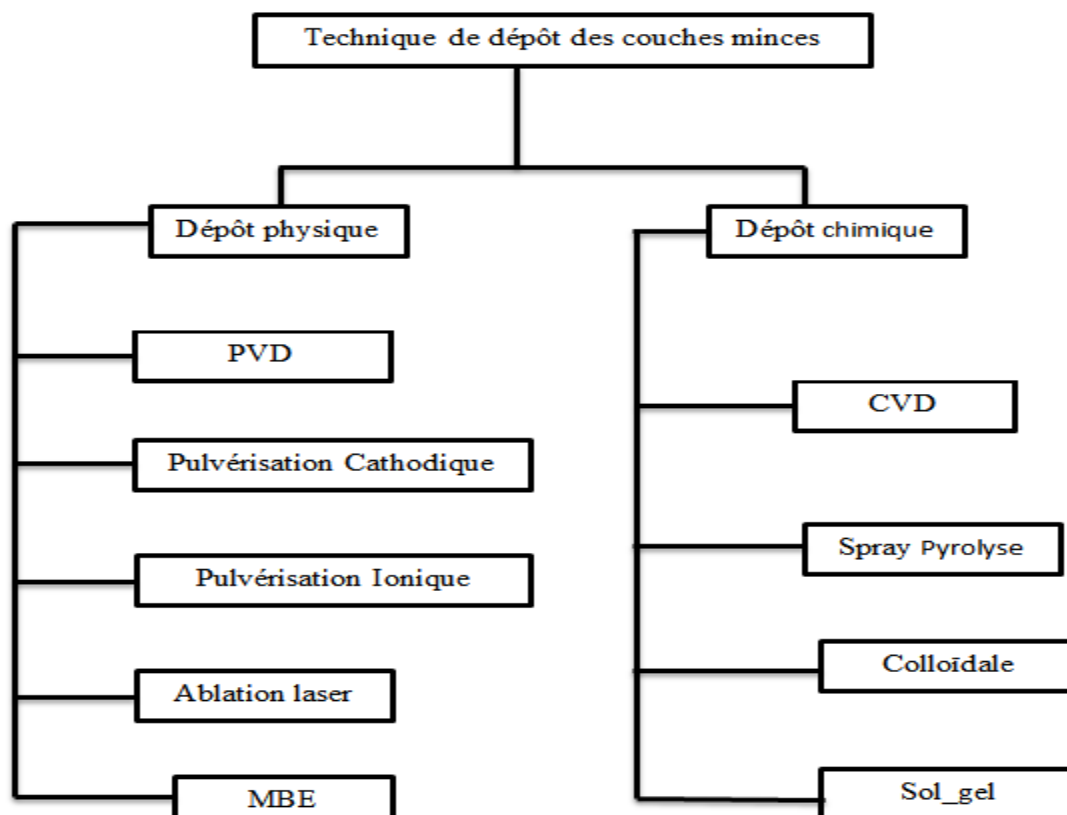


Figure.II.1: Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.

## 2. Différentes méthodes d'élaboration des couches minces

### 2.1 Dépôts physiques en phase vapeur

Les techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD) offrent plusieurs avantages, notamment la facilité de contrôle de leur processus de dépôt et l'obtention de films denses [1]. Elles ne génèrent pas de pollution atmosphérique, contrairement aux techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Les procédés PVD comprennent principalement l'évaporation, l'ablation laser, l'épitaxie par jet moléculaire et la pulvérisation sous toutes ses formes. Pour réaliser un dépôt de couche, trois étapes principales peuvent être distinguées :

- La formation des espèces à déposer se fait en assemblant des atomes, des molécules ou des agrégats (regroupements d'atomes ou de molécules) en structure.
- Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat.
- Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

#### 2-1-1. Pulvérisation cathodique

Dans cette méthode, le substrat est placé dans une enceinte contenant un gaz de pulvérisation, généralement de l'argon, à basse pression, où une décharge électrique est provoquée. Cette décharge contribue à l'ionisation des atomes du gaz. Les ions ainsi formés sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible) [2, 3]. Le schéma simplifié d'un pulvérisateur est illustré à la Figure II.2. Les atomes sont éjectés de la cathode et déposés sur le substrat sous l'influence des ions accélérés

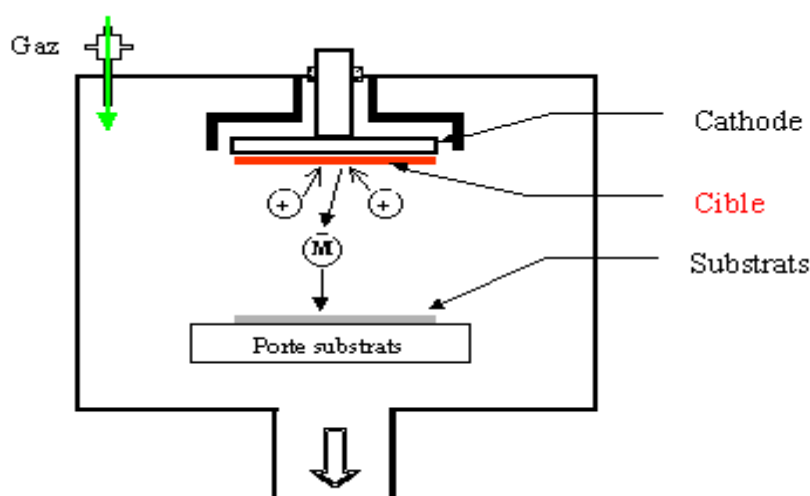


Figure.II.2: Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique.

La technique de pulvérisation cathodique permet d'obtenir des dépôts à faible résistivité et des couches bien stœchiométriques avec une transmission moyenne dans le spectre visible [4]. L'avantage de cette méthode est la possibilité de réaliser des dépôts dans des atmosphères contrôlées. Cependant, son inconvénient réside dans le coût élevé de l'installation et le faible taux de production, ce qui limite l'utilisation de la pulvérisation cathodique à des applications spécifiques restreintes.

### 2-1-2. Ablation laser

L'ablation laser (PLD, Pulsed Laser Deposition) (Figure II.3) implique la focalisation d'un faisceau laser sur un matériau afin de le vaporiser, puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est important de noter que les particules ionisées possèdent une énergie cinétique élevée, de l'ordre de quelques dizaines d'électronvolts.

Le dépôt de couches minces de ZnO par PLD présente l'avantage d'utiliser des pressions d'oxygène élevées, permettant ainsi la réalisation de films cristallins de haute qualité à une vitesse de croissance élevée, même à basse température [5]. La microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des couches de ZnO sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est élevée. L'augmentation de la pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène [6].

Les dépôts effectués par cette technique présentent une cristallinité ainsi que des propriétés structurales et optiques améliorées. Cela est attribué à la réduction des défauts et à l'augmentation de la taille des grains [7]. Néanmoins, l'ablation laser présente des limitations liées à l'incertitude de fiabilité des lasers et à leur coût élevé.

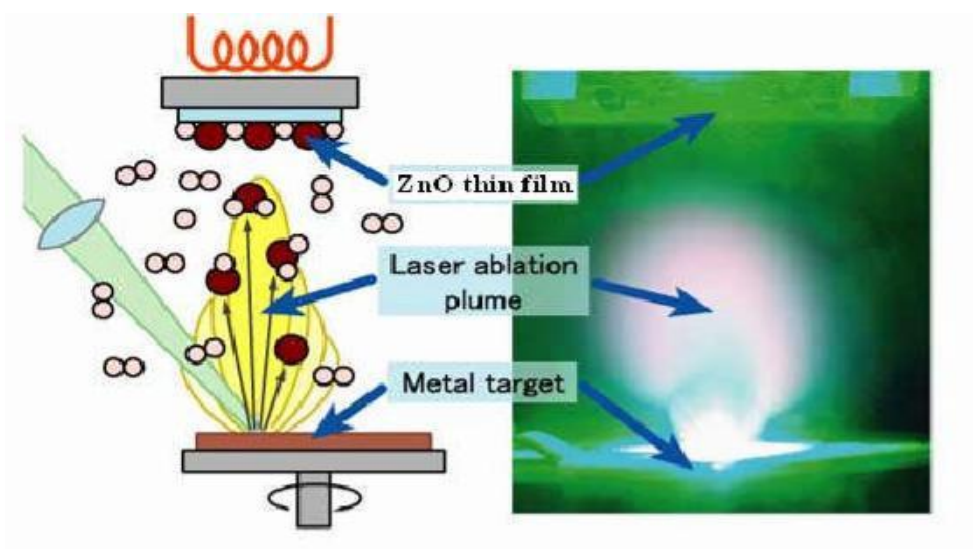


Figure II.3: Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [8].

### 2-1-3. Epitaxie par jet moléculaire (MBE)

Cette méthode est également connue sous le nom de technique de dépôt à trois températures (Figure II.4). Elle implique l'interaction de flux atomiques ou moléculaires dirigés vers un substrat généralement monocristallin maintenu à une température appropriée [9]. Le principe consiste à projeter des molécules à la surface d'un substrat dans un vide très poussé. Les cibles utilisées pour l'évaporation peuvent avoir des natures et des dopages différents. Cependant, pour chaque élément évaporé, il est nécessaire d'ajuster la puissance requise pour chauffer les cellules et le porte-substrat. Un jet de molécules est dirigé vers le substrat, ce qui permet de réaliser des structures très complexes couche par couche, telles que les super-réseaux, les diodes laser et les transistors à mobilité électronique élevée (HEMT). L'avantage de cette méthode réside dans la possibilité d'obtenir une croissance très précise et des jonctions très abruptes. Cependant, les inconvénients majeurs de cette technique sont la lenteur du dépôt (la vitesse de croissance est d'environ 1 nm par minute), la possibilité de déposer sur un seul substrat à la fois, le coût élevé et son application limitée aux dispositifs à très forte valeur ajoutée [10]

Il existe trois types d'épitaxie : l'épitaxie en phase liquide, l'épitaxie en phase vapeur et l'épitaxie en phase solide.

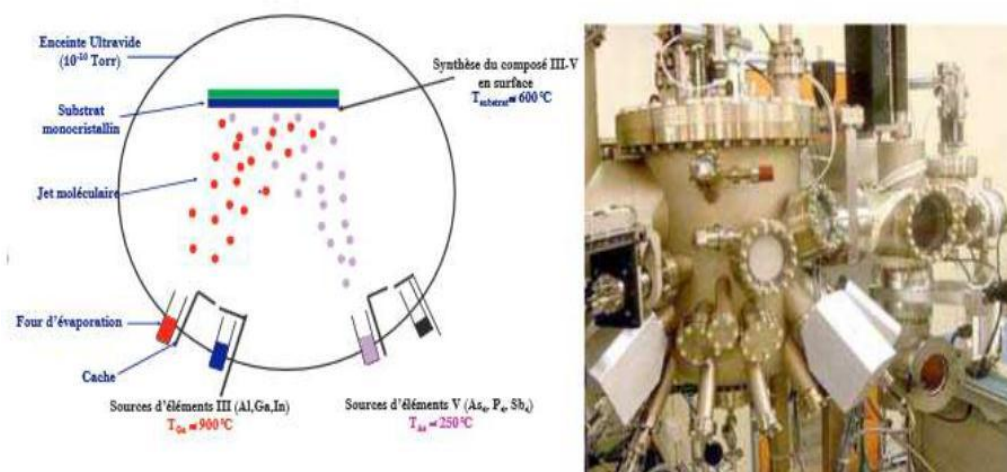


Figure II.4 : Schéma de principe et le bâti d'épitaxie par jet moléculaire [11].

### 2-2. Dépôts chimiques en phase vapeur

Les Techniques de dépôt par voie chimique (CVD), abréviation de "Chemical Vapor Deposition", consistent en la réalisation de dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Ces

dépôts peuvent varier en épaisseur, allant du micromètre à plus d'un centimètre, et les vitesses de dépôt peuvent varier de quelques micromètres à plusieurs dizaines de micromètres par heure. Un des avantages majeurs de ces techniques est la possibilité de cristalliser les films sans nécessiter un recuit. De plus, elles offrent un contrôle précis de la composition pendant le dépôt, permettant ainsi d'obtenir des dépôts uniformes en épaisseur et en composition, tout en assurant une excellente adhérence. Toutefois, l'un des inconvénients majeurs de cette technique est la limitation de température que peut supporter un substrat. En effet, pour que les réactions chimiques requises puissent se produire, le substrat doit être chauffé à une température généralement comprise entre 500°C et 2000°C, en fonction des matériaux à déposer. Cela pose un défi majeur, car de nombreux matériaux ne peuvent pas supporter de telles températures sans subir des détériorations ou des modifications de leurs caractéristiques physiques. Afin de pallier cette limitation, ce procédé de dépôt est souvent assisté par un plasma.

### 2.2.1 Spray pyrolyse

La technique la plus couramment désignée sous le nom de "spray pyrolyse" implique la vaporisation et la projection d'une solution composée de divers composés réactifs sur un substrat chauffé à l'aide d'un atomiseur. La température du substrat est essentielle pour déclencher la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être menée à l'air libre ou dans une enceinte sous un vide d'environ 50 torrs. Cette méthode, basée sur le transfert de chaleur et de masse dans des conditions instables, provoque le déplacement des gouttelettes vers le substrat. Ces phénomènes entraînent des variations de taille et de composition des gouttelettes, influençant ainsi la réaction des précurseurs. Le moment où ces transformations ont lieu dépend de la configuration de l'équipement, de la nature du gaz vecteur et de son flux, de la solution de précurseur, et enfin du profil de température entre la buse et le substrat.

En tant que précurseurs, on utilise généralement des matériaux peu coûteux tels que les nitrates, les chlorures et les acétates, classés dans la catégorie des réactifs, et dissous dans un solvant aqueux. L'eau distillée ou l'alcool sont couramment utilisés comme solvants. Dans certaines techniques, la solution est préchauffée, ce qui peut parfois s'avérer utile en favorisant ou en accélérant la réaction sur le substrat. Cela permet d'augmenter la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films obtenus. Le

schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à développer est illustré dans la figure II.5.

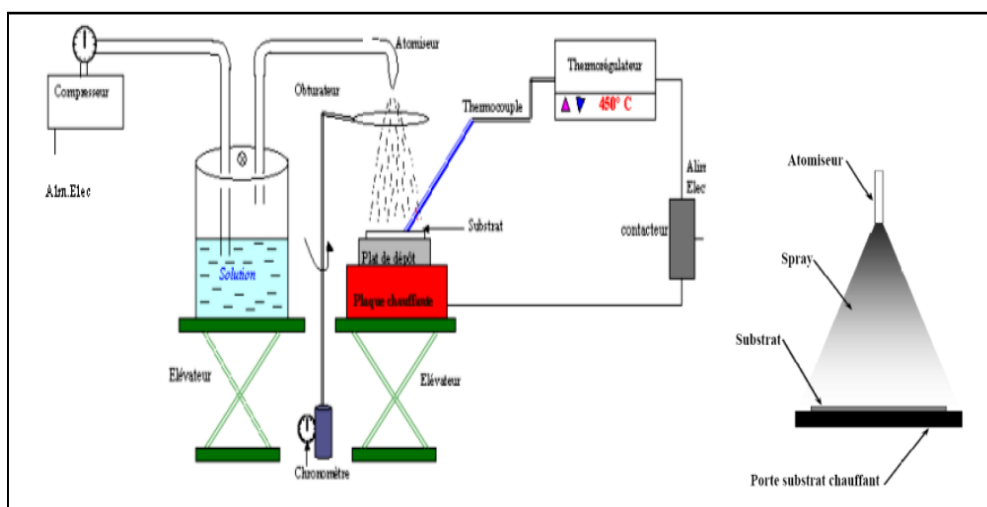


Figure II.5 . Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.

La spray pyrolyse représente une méthode particulièrement accessible pour la fabrication de films de diverses compositions. Elle ne requiert pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité. Cette technique polyvalente a été employée pour déposer des films denses, des films poreux ainsi que pour produire des poudres. Les propriétés des films obtenus par cette technique dépendent des paramètres opérationnels du dépôt tels que la pression, la composition et le débit du mélange utilisé, du substrat incluant sa structure et sa nature chimique, ainsi que de la température opérationnelle.

### 2-2-2. Méthode colloïdale

Dans cette technique, le dépôt est effectué à partir d'une solution colloïdale préalablement préparée. L'état colloïdal, ou solution colloïdale, est une phase semi-liquide où la matière est dispersée dans un liquide (solvant) sous forme de granules appelés micelles, des agrégats de molécules en solution colloïdale, dont le diamètre varie généralement entre 2 et 200 nm. La création d'une telle solution est régie par un phénomène de solvation. Ce dernier implique la rupture des liaisons électrostatiques entre les atomes et les molécules du matériau à dissoudre, remplacées par de nouvelles liaisons avec les molécules du solvant, ce qui conduit à une nouvelle structure. En d'autres termes, la solvation correspond à une étroite association entre les molécules du solvant et la molécule ou les ions du soluté. La stabilité d'une

solution colloïdale dépend de l'équilibre entre les interactions attractives et les interactions répulsives qui agissent sur les particules, un équilibre influencé notamment par la température et le pH de la solution [1].

### **2-2-3. Méthode Sol-gel**

La méthode sol-gel est un processus chimique permettant de préparer des matériaux solides en trois dimensions en contrôlant la composition d'une solution aqueuse contenant des composés inorganiques et organiques. Cette méthode permet de contrôler la structure et la composition interne des matériaux finaux et est utilisée dans la préparation d'une variété de matériaux tels que les céramiques, les verres, les matériaux carbonés, les revêtements minces et les matériaux nano composites. Celle-ci est la méthode que nous aborderons en détail dans ce chapitre.

## **3. Techniques utilisées dans notre synthèse des nanomatériaux**

Dans la suite de ce chapitre nous allons présenter la technique de déposition des couches

minces « sol-gel », puis la technique de fabriquer des nano poudres « méthode hydrothermale » utilisées lors de ce travail de thèse.

### **3-1.Méthode sol gel**

#### **3-1-1.Principe et historique**

##### **a. Historique**

Le procédé sol-gel a été introduit peu avant le 20<sup>e</sup> siècle en tant que nouvelle technique de synthèse chimique du verre. Il offre la possibilité d'obtenir des matériaux vitreux en

polymérisant simplement des précurseurs moléculaires en solution, évitant ainsi la fusion à haute température des matières premières. Cette méthode a ensuite été étendue à différents types de matériaux autres que le verre [12].

La synthèse "sol-gel" a été initialement décrite en 1845 par le chimiste français J-J. Ebelmen. D'après ses constatations, en présence d'une atmosphère humide, un éther silicique évolue progressivement vers une masse solide transparente, qui n'est rien d'autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus clair [13]. Toutefois, il a fallu près d'un siècle pour que l'industrie verrière reprenne cette idée.

Le premier brevet relatif à la technique "sol-gel" a été déposé en 1939 par la société allemande Schott Glaswerke, visant la fabrication de rétroviseurs pour automobiles [14]. Par la suite, de nombreux autres brevets ont été déposés pour divers produits,

notamment des revêtements antireflets, des vitrages autonettoyants et des revêtements résistants aux rayures ou à la corrosion [15, 16].

Dans les années 1950-1960, le procédé sol-gel a ouvert la voie à la synthèse de nombreux matériaux céramiques à base d'oxydes tels que l'aluminium, la silice, le titane ou le zirconium. Ces matériaux étaient difficilement réalisables avec les méthodes traditionnelles d'élaboration des céramiques. Au cours des deux dernières décennies, il a suscité un intérêt scientifique croissant en raison de sa capacité à contrôler les différentes étapes, de la précurseur au matériau final, permettant ainsi de fabriquer des matériaux sur mesure et de les façonner de diverses manières [17].

### **b. Principe**

L'appellation "sol-gel" est une contraction des termes "solution-gélification". Son principe réside dans la transformation d'un mélange de précurseurs liquides (sol) en un état solide (gel) à travers une série de réactions chimiques d'hydrolyse-condensation à des températures modérées, généralement proches de la température ambiante. Cela permet de préparer des réseaux d'oxydes pouvant être ensuite soumis à un traitement thermique. Deux types courants de précurseurs chimiques sont utilisés : les sels métalliques en solution aqueuse (nitrates, chlorures, etc.) et les composés métal-organiques (alcoxydes, acétates, etc.).

Cette technique offre la possibilité d'élaborer une vaste gamme d'oxydes dans diverses configurations telles que les monolithes, les films minces, les fibres et les poudres. Cette polyvalence, tant au niveau des matériaux que des formes, a fait du procédé sol-gel une méthode très attrayante dans des secteurs technologiques tels que l'optique [18, 19], l'électronique [20] et les biomatériaux. Il existe deux voies de synthèse sol-gel sont [21] :

- Voie inorganique ou colloïdale consiste à partir de sels métalliques tels que les chlorures, nitrates ou oxychlorures en solution aqueuse. Bien que cette voie soit économique, elle présente des défis de contrôle, ce qui explique sa faible utilisation jusqu'à présent. Cependant, elle demeure la voie privilégiée pour la production de matériaux céramiques.
- Voie métallo-organique ou polymérique consiste à utiliser des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Bien que cette méthode soit relativement coûteuse, elle offre un contrôle relativement aisé sur la granulométrie. Dans les deux cas, le processus débute par une hydrolyse (ajout d'eau pour la voie des alcoxydes et ajustement du pH pour former des hydroxydes dans la voie inorganique), ce qui

conduit à la formation de groupes M-OH. Ensuite, intervient la condensation, favorisant la création de liaisons M-O-M. Les deux voies de synthèse sont illustrées dans la figure II.6.

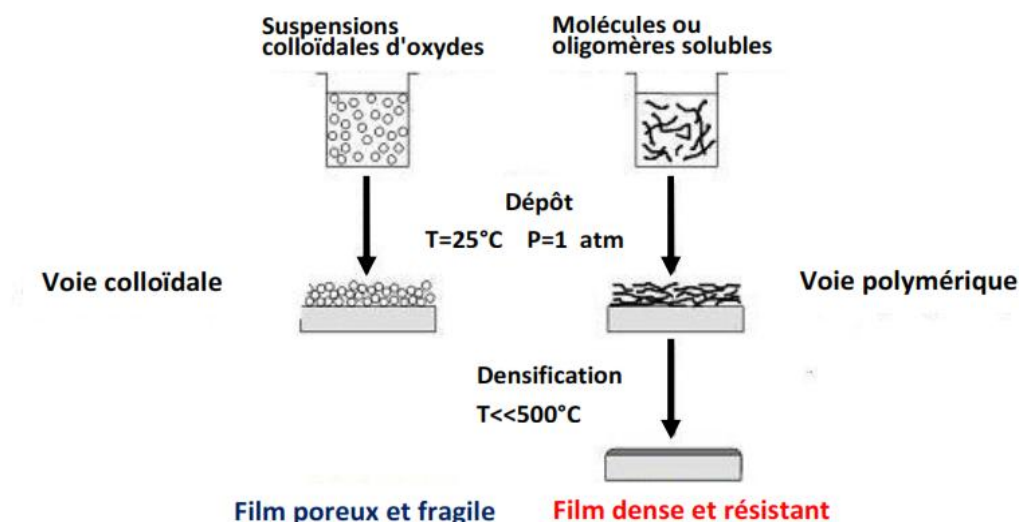


Figure II.6. Procédé sol-gel [22].

### 3-1-2. Réactions chimiques dans le procédé sol-gel

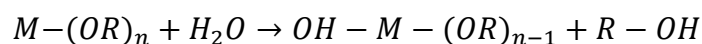
Par la voie polymérique, la synthèse est effectuée à partir d'alcoxydes, de formule  $M(OR)_n$  où M est un métal de degré d'oxydation n et R est un groupement organique alkyle de formule  $C_nH_{2n+1}$  [23]. Dans ce qui suit, nous décrivons les différentes étapes de synthèse. En premier lieu intervient l'hydrolyse des groupements alkyles, puis vient la condensation (polymérisation) des produits hydrolysés conduisant à la gélification du système.

#### a. L'hydrolyse

Il s'agit d'une réaction entre une molécule d'eau et un alcoxyde métallique  $M(OR)_n$ , permettant l'apparition d'un groupement alcool  $R-OH$  en trois étapes illustrées à la figure II.7 :

- La fixation d'une molécule d'eau sur l'atome de métal M.
- Le transfert de proton de la molécule d'eau.
- Le départ d'un groupe R-OH réalisé par un processus de réaction équilibré.

Cette réaction se répète sur chaque groupement OR lié à l'atome métallique et peut s'écrire à l'état neutre comme suit [24,25].



On note généralement le rapport d'hydrolyse  $W = [H_2O]/[M(OR)_n]$ , on le fixe au moins égal à  $n$  pour que l'hydrolyse soit la plus complète possible.

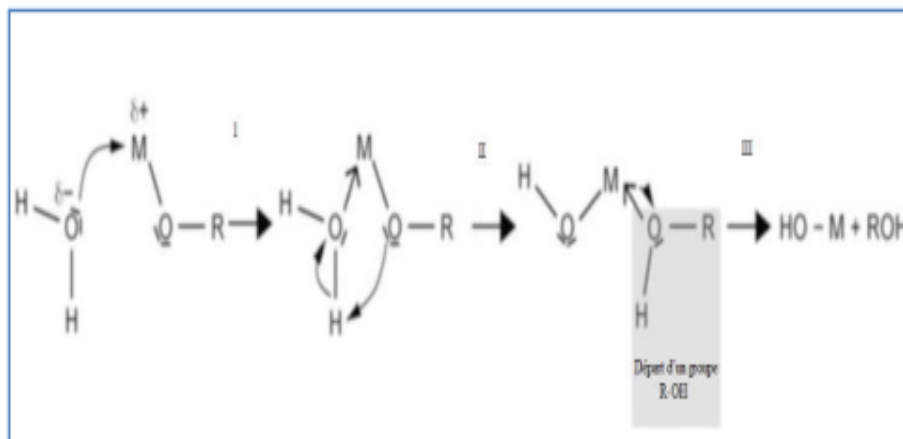


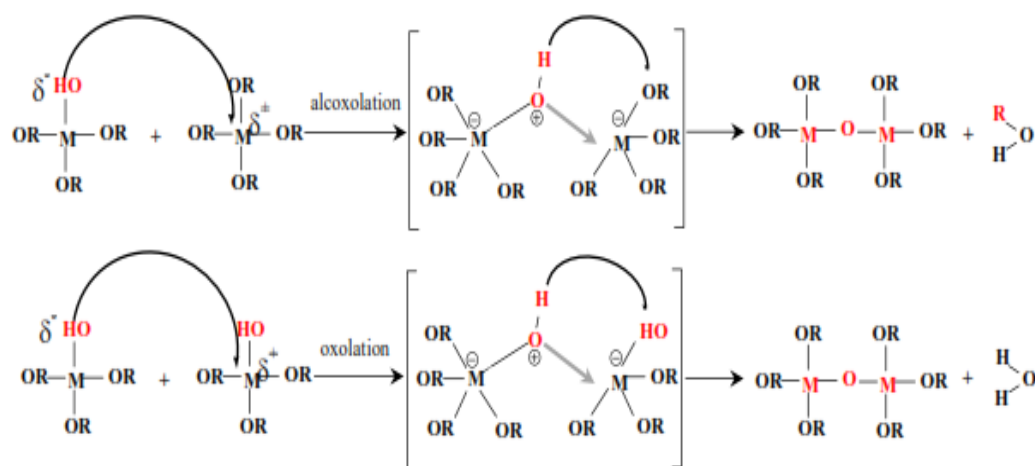
Figure. II.7. Mécanisme d'hydrolyse d'alcoxyde  $M(OR)_n$  [25].

Cette réaction est très dépendante des paramètres suivants :

- Le catalyseur : acide ou basique, de nature organique ou inorganique.
- La nature du solvant.
- La quantité d'eau et du métal objet de l'étude.
- La température.

### b. La condensation

La condensation, souvent appelée polymérisation, débute généralement avant que l'hydrolyse ne soit complètement terminée, ce qui conduit à la formation des liaisons ou des ponts métalloxanes «M-O-M» du réseau final de l'oxyde [26]. Cette réaction peut impliquer divers groupements : la condensation des groupes M-OH entre eux entraîne l'élimination d'eau H-OH (processus d'oxolation), tandis que la condensation des groupes non-hydrolysés restants M-OR avec les groupes M-OH libère des groupes alcools (processus d'alcoxolation). Ces réactions peuvent être formulées comme suit :



Les mécanismes et les cinétiques des réactions de condensation sont sensiblement affectés par plusieurs paramètres, notamment la concentration en alcoxyde, la température, le pH, la coordinence de l'ion métallique utilisé, la concentration en agent complexant, et la nature du solvant [27]. Le gel se forme après l'achèvement de ces deux réactions, marquant la transition de la solution vers un amas polymérique solide, communément appelée "transition sol-gel".

### 3-1-3. Transition sol-gel

Pendant la progression des réactions d'hydrolyse et de condensation, les amas polymériques augmentent en taille au fil du temps. Lorsqu'un de ces amas atteint la taille du récipient de réaction, la viscosité devient infinie, marquant ainsi le point de transition sol-gel. Cette transition est représentée dans la figure II.8. [28].

À partir de ce point, l'amas continue d'évoluer en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé.

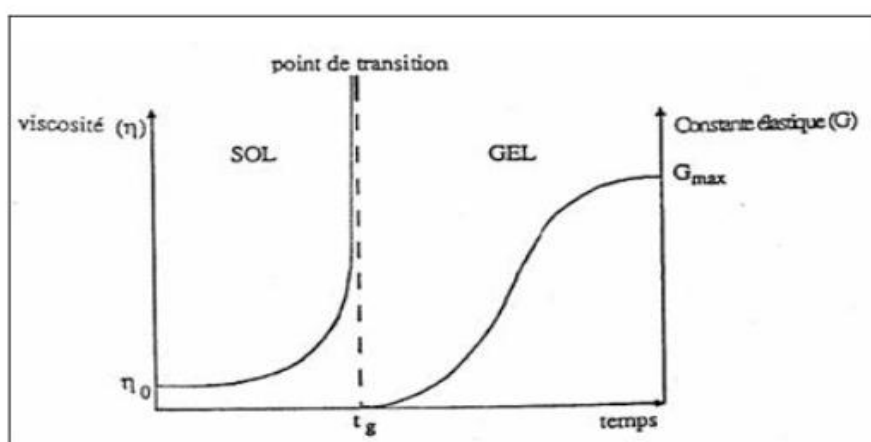


Figure II.8 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel [28].

Le point  $t_g$  représente le temps nécessaire pour atteindre la transition sol-gel. La figure II.8 reflète le comportement mécanique de la solution en montrant l'évolution de la viscosité du gel et celle de son module de Coulomb  $G$  (constante élastique) en fonction du temps. Une fois que le gel est entièrement formé, la viscosité devient infinie et la constante  $G$  tend vers sa valeur minimale [29].

### 3-1-4. Vieillessement des gels

La réaction conduisant à la gélification ne s'arrête pas au point de gel, mais se poursuit. L'ensemble de ce processus d'évolution du gel au fil du temps est appelé vieillissement. Le vieillissement du gel se manifeste par des modifications physico-chimiques qui surviennent après la gélification. Trois processus peuvent se produire [30] :

- La polymérisation (étape de renforcement du réseau grâce à de nouvelles liaisons).
- Le mûrissement (processus de dissolution et de reprecipitation).
- La transformation de phase ou synérèse.

### 3-1-5. Séchage et calcination du gel

#### a. Séchage

Pour obtenir un matériau solide, la phase liquide du gel doit être éliminée, ce qui nécessite un processus de séchage. Ce procédé de séchage pour obtenir le matériau sol-gel implique que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper pendant que le gel se solidifie. L'évaporation se produit grâce aux pores et aux canaux présents dans le matériau sol-gel poreux. Le type de séchage a un impact significatif sur la structure du matériau final. Deux principaux types sont mentionnés ci-dessous :

- **Xérogel** : Le séchage classique (évaporatif) qui entraîne une réduction de volume de 5 à 10% se produit par évaporation à pression atmosphérique et à température modérée, visant à densifier le matériau. Le matériau obtenu par ce procédé est appelé xérogel. Il est crucial que le solvant s'évapore très lentement pour éviter la fragmentation du xérogel. Cependant, la création d'un matériau solide est délicate en raison des tensions superficielles internes qui se manifestent lors du séchage et peuvent provoquer la fissuration du matériau [31].
- **Aérogel** : Le séchage en conditions critiques (dans un autoclave sous pression élevée) vise à surmonter le problème de contraction du matériau lors du séchage à température ambiante et sous pression atmosphérique. Dans ce processus,

l'élimination du solvant se fait par évacuation hypercritique à des températures et des pressions élevées, ce qui donne un matériau de très faible densité (avec une porosité très élevée pouvant atteindre 90%). De plus, la structure du réseau du gel est préservée. Il est à noter que les xérogels sont généralement plus denses que les aérogels [32]. A partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux denses ou massifs (monolithes de verre ou de céramiques), poudres, fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films ou couches minces (Figure II.9) [21].

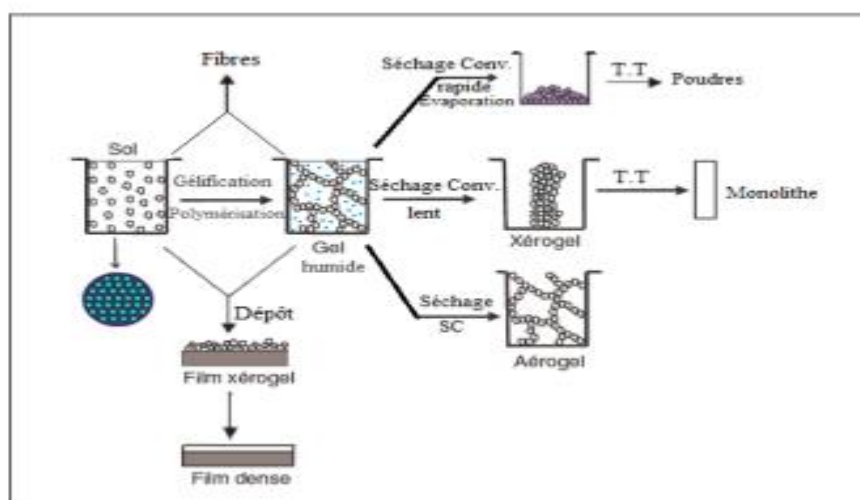


Figure. II.9. Potentiel de la chimie sol-gel et les divers matériaux Dérivés du procédé sol-gel [33].

### b. Calcination

Après l'élimination du liquide des pores, un traitement thermique est souvent nécessaire pour transformer le xérogel ou l'aérogel en une forme catalytique utilisable. Cependant, il convient de noter que l'exposition de l'échantillon à des températures élevées pendant une période prolongée peut entraîner la fermeture des pores et une agglomération, conduisant ainsi à une diminution de la surface spécifique [34].

#### 3-1-6. Les techniques de dépôt des couches minces par sol-gel

Dans le domaine de la recherche, les couches minces préparées par le procédé sol-gel sont largement reconnues et utilisées dans diverses applications. L'élaboration de ces couches minces, avec des épaisseurs comprises entre 1 nm et 20  $\mu\text{m}$  grâce à la voie sol-gel, permet la fabrication de films à des fins de protection, de conduction, d'anti-reflets, entre autres. Cette caractéristique géométrique est rendue possible grâce à la flexibilité du procédé [35]. Plusieurs techniques ont été développées pour le dépôt sur

un substrat donné, chacune présentant ses propres caractéristiques. Le choix d'une technique particulière de dépôt de couche mince dépend de plusieurs facteurs, tels que les spécificités du substrat (géométrie, taille, etc.), le matériau à déposer, la vitesse de dépôt souhaitée, les contraintes imposées par le substrat (comme la température maximale de dépôt, l'adhérence du dépôt sur le substrat, le dépôt sur des substrats complexes ou non), la pureté du matériau envisagé pour la solution idéale et pour une solution de remplacement, ainsi que les considérations environnementales et la facilité d'approvisionnement du matériau à déposer [36]. Les méthodes présentées ci-dessous sont parmi les plus couramment utilisées dans l'industrie et la recherche.

#### a. Trempage-tirage ou dip-coating

La technique de trempage ou "dip-coating" est particulièrement bien adaptée à la réalisation de couches minces, permettant le dépôt de films très homogènes sur des substrats de grandes tailles. Elle offre la possibilité d'ajuster la microstructure (porosité, cristallinité) des dépôts et de contrôler leur épaisseur. Son principe consiste à immerger le substrat dans la solution et à le retirer après un certain temps d'immersion à une vitesse constante, dans des conditions très contrôlées et stables, afin d'obtenir une couche d'épaisseur régulière. Pendant le retrait, le liquide s'écoule sur le substrat. À la fin de cet écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux [37]. Cette technique permet de réaliser des dépôts sur les deux faces d'un échantillon en une seule opération, et l'épaisseur des films peut varier de 100 nm à quelques micromètres [38]. La figure II.10 illustre les différentes étapes du dip-coating.

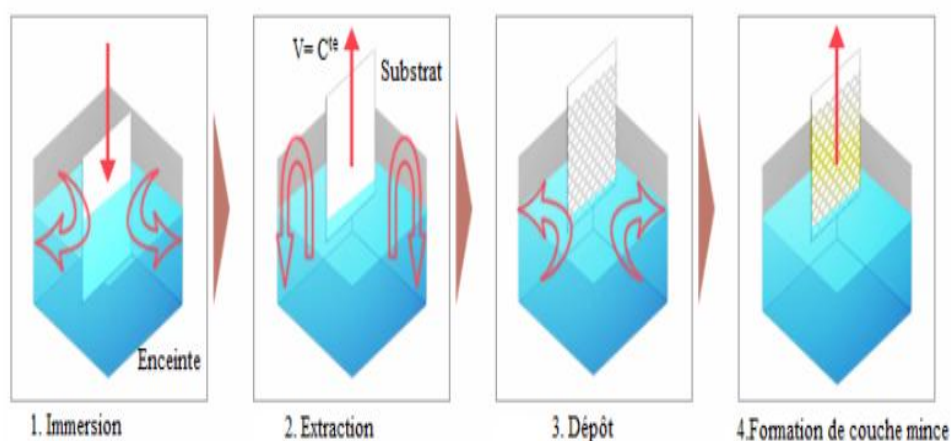


Figure.II.10. Etapes principales de la méthode du dip-coating [39].

La première étape (immersion) a peu d'influence sur le processus, mais la seconde étape (extraction) se déroule à vitesse constante. Pendant cette étape, la solution est drainée et le solvant s'évapore de la partie émergée du substrat. Ces deux phénomènes persistent lorsque l'échantillon est retiré de la solution.

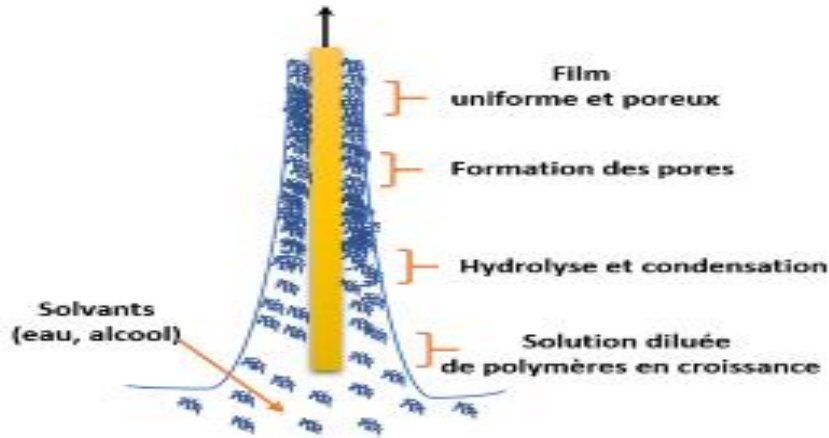


Fig.II.11 Schéma de formation de la couche par la méthode du dip-coating [40].

La figure II.11 présente les modifications structurales du film déposé par dip-coating, résultant du drainage de la solution, de l'évaporation des solvants, de la condensation et des forces capillaires [41]. Tous ces phénomènes physico-chimiques se déroulent simultanément.

L'épaisseur des couches est influencée par six forces : la viscosité de la solution, la pression, la force de traction, la force de gravité, la tension superficielle et le gradient de tension de surface. Ainsi, il suffit de réduire la vitesse de tirage du substrat pour obtenir un film déposé plus mince, et inversement [42]. Cette méthode présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre et peu coûteuse. Cependant, la couche déposée n'a pas une épaisseur uniforme sur toute la surface du substrat, ce qui peut poser problème pour certaines caractérisations. L'épaisseur varie aux extrémités de la couche, mais reste constante sur une grande partie de la surface au centre. C'est pourquoi toutes les mesures ont été effectuées au centre des échantillons. Nous avons employé la technique du trempage, le "dip-coating", dans le cadre de cette thèse.

### **b. Centrifugation ou spin-coating**

Cette technique implique d'étaler, par centrifugation, une solution excédentaire déposée sur un substrat [43, 44]. Elle présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre et de produire d'excellents résultats sur des substrats plats de petites surfaces, de l'ordre du  $\text{cm}^2$ , avec des coûts d'équipement modérés. Le processus de dépôt par

centrifugation peut être décomposé en quatre étapes, illustrées sur la figure II.12 ci-dessous :

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

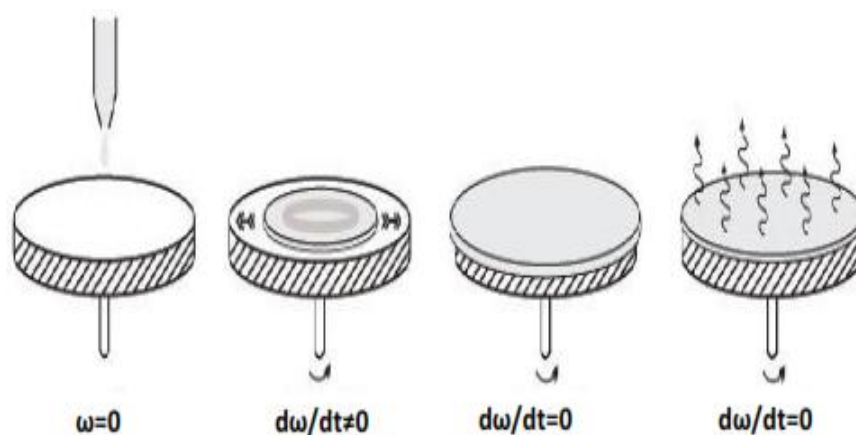


Figure. II.12. Les quatre étapes de dépôt par la technique spin-coating,  $\omega$  est la vitesse de la rotation du substrat [44].

Cette méthode offre l'avantage de produire des couches très homogènes avec une épaisseur constante à tous les points de la couche. Cependant, les couches obtenues ont une épaisseur réduite, ce qui pose problème lors de certaines caractérisations, telles que la détermination des constantes optiques par la spectrophotométrie UV-Visible. En effet, cette technique nécessite une épaisseur supérieure à 200 nm pour pouvoir observer les franges d'interférences [45].

### 3-1-7. Avantages et inconvénient

#### a. Avantages

- Une meilleure pureté et homogénéité.
- Facilité de dopage sur l'une ou les deux faces du support en une seule opération (dip coating).
- Simplicité technologique de l'élaboration de la phase sol et du dépôt du film mince.

- Cout peu élevé des équipements de dépôt.
- Réalisation des films minces de bonne qualité sur des substrats de grande surface et de forme complexe.
- Adaptation de plusieurs mise en forme tels que : couches minces, poudres, fibres, monolithes.
- Réalisation des couches minces sur des supports très différents : verres, céramiques, métaux, polymères et les plaquettes de silicium.
- Températures de préparation plus basses au lieu de passer par la fusion avec les autres méthodes.
- Réalisation de dépôts multi composants en une opération.
- Faisable dans diverses conditions.
- Réalisation des couches d'épaisseur variable et contrôlable en fonction de la concentration du sol précurseur.
- Possibilité d'optimiser la morphologie des films en fonction des applications recherchées.

#### **b. Inconvénients**

- Certain produits chimiques sont dangereux pour la santé humaine.
- Maitrise délicate du procédé et temps de processus relativement long
- Faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures.
- Cout très élevé de certains précurseurs

### **3-2. Méthode Hydrothermale**

#### **3-2-1. Principe**

Les réactions hydrothermales se définissent comme des transformations ou des réactions chimiques de composés dans un système clos en présence d'un solvant chauffé au-delà de son point d'ébullition [46], En général, elle représente une technologie visant la cristallisation de matériaux à partir d'une solution aqueuse, grâce à un contrôle adéquat des variables thermodynamiques telles que la température, la pression et la composition.... [47]. Jusqu'à récemment, les solutions aqueuses étaient les solvants les plus couramment utilisés, d'où l'appellation courante de "synthèse hydrothermale". L'avènement de solvants nonaqueux, tels que l'ammoniac liquide ou l'hydrazine, a conduit à l'adoption du terme générique "réactions solvothérmale".

### 3-2-2. Equipements utilisés

Les dispositifs de cristallisation couramment utilisés sont des autoclaves, dont le concept a été inventé en 1679 par Papin. Ce sont principalement des récipients en acier inoxydable à parois épaisses dotés d'un joint hermétique capable de supporter des températures et des pressions élevées pendant de longues périodes. Ces autoclaves sont souvent équipés d'un dispositif de décharge de pression, similaire à un fusible sous pression, tel qu'un disque de rupture. Pour prévenir la corrosion de l'intérieur de l'enceinte, on utilise généralement des inserts de protection adaptés à la température et à la solution, faits en carbone, cuivre, argent, or, platine, titane ou téflon (jusqu'à 220°C), et ils présentent la même forme que l'autoclave. L'ensemble de l'équipement est illustré dans la figure II.13.

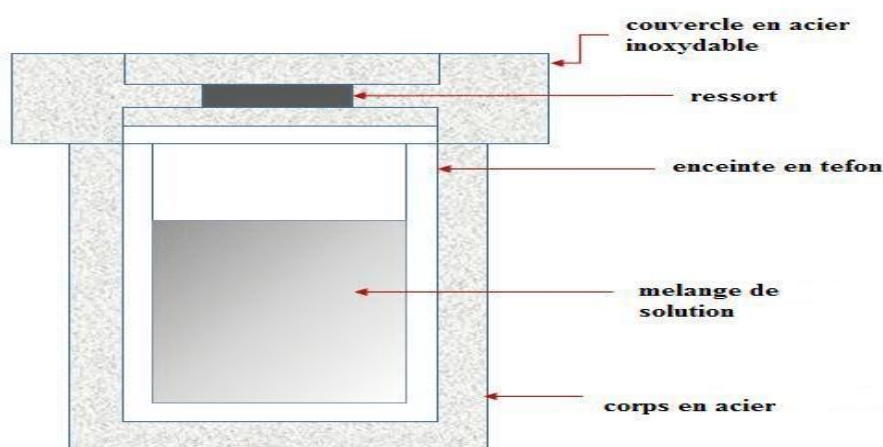


Figure. II.13. Schéma d'un autoclave [48]

### 3-2-3. Les paramètres influencent sur la synthèse

Chaque paramètre exerce une influence considérable sur la structure et la dimension des produits finaux.

Tableau II.1 : les différents paramètres influençant la synthèse hydrothermale [49, 50]

	<b>Paramètres</b>	<b>Influence</b>
<b>Paramètres physico-chimiques</b>	- la nature du solvant - la nature du précurseur - la nature des adjuvants au solvant - le PH du milieu de synthèse (en milieu aqueux)	- contrôle de la forme des cristallites - mécanisme de la réaction - mode de coordination
<b>Paramètres thermodynamique</b>	- Pression - Temperature	- mécanismes de la réaction (domaine surcritique ou supercritique)

<b>Paramètres cinétique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- la durée de synthèse</li> <li>- la cinétique de dissolution</li> <li>- la cinétique de transport des différentes espèces chimiques</li> <li>- la cinétique de recristallisation</li> </ul>	-evolution de réaction
-----------------------------	---	------------------------

### 3-2-4. Avantages de la méthode hydrothermale

La synthèse des matériaux à l'état solide à des températures élevées, selon les méthodes conventionnelles, conduit à la formation de liaisons iono-covalentes solides, créant des phases denses et thermodynamiquement stables. En revanche, la méthode hydrothermale permet de former des structures en conservant les interactions faibles telles que les liaisons hydrogènes et les interactions de Van der Waals, qui jouent un rôle dans l'auto-assemblage des précurseurs moléculaires. Il est également possible de réguler, à l'aide de cette méthode, la morphologie et les dimensions des particules en utilisant des autoclaves spécifiques. [52]. La méthode hydrothermale permet la préparation de nouveaux composés ou phases présentant des états de valence, des structures métastables ou des états d'agrégation spéciaux. Elle permet également la cristallisation de matériaux ayant un point de fusion bas, une pression de vapeur élevée ou une faible stabilité thermique, ce qui n'est pas possible avec la synthèse en phase solide traditionnelle. De plus, elle permet la production de monocristaux parfaits et volumineux, ainsi que le dopage uniforme de hétéroatomes dans les structures cristallines [52].

**Chapitre III**  
**Préparation des**  
**couches minces de**  
**ZnO et Techniques**  
**de caractérisation**

## **Chapitre III: Préparation des couches minces et nano poudres de ZnO et Techniques de caractérisation**

### **Introduction**

Dans ce chapitre, nous présenterons la partie expérimentale que nous avons réalisée au sein du Laboratoire des composants actifs et matériaux de l'université d'Oum el Bouaghi. Nous essaierons de décrire le principe et le dispositif expérimental de la technique chimique de dépôt par sol-gel dont nous avons utilisés pour fabriquer nos films minces, ainsi que nous expliquerons la technique hydrothermale utilisée pour synthétiser des nanopoudres de l'oxyde de zinc dopées et non dopées. La seconde partie de ce chapitre est consacré à la description des différentes techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail pour caractériser les différentes propriétés physiques des couches élaborés de ZnO pur et co-dopés (Mn,Al) par les différentes concentrations d'Aluminium (1%, 3% et 5%), et des nano poudres de ZnO dopées au manganèse et à l'aluminium avec différentes concentrations (3%, 7% et 15%).

### **1.Préparation des couches minces**

#### **1-1.Détails de dépôt par Dip-coating**

Les couches minces de ZnO sont déposées par la technique sol-gel en utilisant un dispositif de trempage (modèle KSV-DCx2 de Biolin Scientific) sous le contrôle d'un ordinateur équipé du logiciel "KSV NIMA DC" (voir Figure III.1). Cette opération est réalisée au sein du laboratoire des composants actifs et matériaux de l'Université Larbi Ben M'hidi à Oum El Bouaghi.

Ce procédé repose sur un principe relativement simple. L'échantillon est soigneusement placé au-dessus de la solution et descend lentement à une vitesse constante, régulée par un programme informatique. Une fois plongé dans la solution, le substrat y reste pendant quelques secondes afin de stabiliser et homogénéiser la solution. Ensuite, il est remonté à une vitesse constante. Maintenir la stabilité de la solution est crucial pour éviter la formation de traces indésirables sur l'échantillon.

Après immersion, l'échantillon est retiré de la solution et maintenu en position immobile, facilitant ainsi l'évaporation des solvants les plus volatils. Cette étape favorise le dépôt de la fine couche de ZnO sur le substrat.



Figure III.1 : L'équipement de « dip-coating ».

## 1-2.Préparation des solutions

### 1-2-1.Préparation de la solution de ZnO pur

La préparation de la solution pure de ZnO représente la première étape cruciale du processus de dépôt des couches minces par la méthode sol-gel. Plusieurs paramètres sont pris en considération lors de cette phase, et ils ont un impact direct sur la qualité des films obtenus. Parmi ces paramètres, nous mettons en évidence les molarités des réactifs ainsi que le choix des solvants et des précurseurs. Ci-dessous, nous détaillons les différentes étapes de notre expérience et les conditions que nous avons adoptées pour la préparation de nos films.

Dans cette étude, la solution de précurseur d'oxyde de zinc a été préparée en dissolvant de l'acétate de zinc (II) dihydraté dans 30 ml d'éthanol absolu. Ensuite, de la monoéthanolamine (MEA) a été ajoutée en tant qu'agent stabilisant, maintenant un rapport molaire de 1: 0 entre le MEA et l'acétate de zinc. La concentration en acétate de zinc a été maintenue à 0,1 M. La solution a été agitée à 60°C pendant une heure et demie, ce qui a résulté en l'obtention d'une solution transparente et homogène (voir Figure III.2). Par la suite, cette solution a été conservée pendant 24 heures à température ambiante.



Figure. III.2. Solution de ZnO sous agitation.

**1-2-2.Préparation des solutions co-dopées avec le Mn et Al**

Dans le but de préparer des solutions co-dopées, nous avons suivi le même procédé que pour la préparation de la solution pure. Cependant, dans ce cas, nous avons ajouté à la solution la source des éléments de dopage, à savoir l'acétate de manganèse et le chlorure d'aluminium successivement. Le nouveau mélange ainsi obtenu a été laissé sous agitation magnétique à une température de 60°C pendant 1.5 heure, ou jusqu'à ce que nous obtenions une solution stable et homogène. Dans notre travail de co-dopage, nous avons utilisé les deux dopants, le manganèse avec une concentration fixe de 3% en poids (3%Wt), et l'aluminium avec des concentrations variant entre 1% et 5% en poids (1- 5%Wt). La solution a ensuite été vieillie pendant 24 heures en vue d'une utilisation ultérieure.

**1-2-3.Eléments chimiques utilisés dans la préparation des solutions**

Les diverses caractéristiques physicochimiques des éléments chimiques utilisés pour élaborer les solutions précédentes sont présentées dans le tableau III.1 ci-dessous.

Tableau III.1 : Produits chimiques utilisés dans la préparation des solutions.

propriétés physicochimiques	Formule moléculaire	Masse moléculaire (Mol / L)	Etat physique	Point de fusion °C
Acétate de zinc dihydraté	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	219.49	Solide	237
Ethanol absolu	$C_2H_5OH$	46.06	Liquide	-114
Monoethanolamine (MEA)	$NH_2CH_2CH_2OH$	61.08	Liquide	10
Acétate de Manganèse tetrahydraté	$C_4H_6O_4Mn \cdot 4H_2O$	173.027	Solide	210
Chlorure d'Aluminium	$AlCl_3$	133.34	Solide	192.4

### **1-3.Préparation des substrats**

#### **1-3-1. Choix du substrat de dépôt**

Selon l'étude menée par W. Chebil et al. [1], les propriétés des couches minces de ZnO déposées en utilisant la méthode sol-gel combinée au procédé de « dip-coating » sont fortement influencées par le type de substrat. Dans le cadre de notre orientation vers l'étude des matériaux TCO, nous avons opté pour un substrat en verre, considéré comme un choix optimal pour obtenir des films minces hautement transparents. Outre son aspect économique, le substrat en verre facilite également une caractérisation optique approfondie des couches minces en raison de leur transparence dans la région UV-visible.

Les différentes couches minces de ZnO étudiées dans notre recherche sont déposées sur des substrats en verre mesurant environ ( $3 \times 2,5 \text{ cm}^2$ ) et ayant une épaisseur d'environ 2 mm. Ces substrats sont obtenus en les découpant à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.

#### **1-3-2. Nettoyage des substrats**

Pour garantir des couches minces d'une qualité optimale, il est crucial que la surface du substrat soit impeccablement propre, exempte de toute trace de graisse, de poussière et de rayures. La présence même de petites impuretés peut provoquer une contamination, compromettant ainsi la qualité des couches déposées. Ces conditions sont indispensables pour assurer une excellente adhérence du dépôt sur les substrats, ainsi qu'une uniformité dans l'épaisseur des couches.

Le processus de nettoyage des substrats en verre s'est déroulé comme suit :

- Nettoyage dans un bain d'acétone soumis à des ultra-sons pendant 5 min à la température ambiante ;
- Rinçage avec de l'eau distillée pendant 5 min.
- Rinçage pendant 5 min dans un bain d'éthanol soumis à des ultra-sons.
- Nettoyage avec de l'eau distillée pendant 5 min.
- Séchage des échantillons à l'aide d'un four.

Les béciers et la verrerie ont été nettoyés en suivant le processus précédemment décrit.

L'appareil à ultrasons utilisé dans notre procédé de nettoyage est illustré à la Figure III.3.



*Fig. III.3 : L'appareil à ultrasons utilisé pour le processus de nettoyage.*

#### **1-4. Traitement thermique des couches minces**

##### **1-4-1. Séchage**

Le processus de séchage des couches minces revêt une importance capitale dans la fabrication de matériaux de haute qualité, car il permet l'évaporation des résidus de solvants par diffusion à travers les pores et la décomposition des copolymères de zinc. Cette étape vise à éliminer le solvant grâce à un traitement thermique conventionnel. Dans notre étude, le séchage des couches minces a été effectué dans un four de la marque "Binder", comme illustré à la Figure III.4, à une température de 200 °C pendant une durée de 10 minutes immédiatement après leur dépôt. Les films ont ensuite été refroidis à l'air libre. Après avoir attendu brièvement que les composants les plus volatils s'évaporent, nous avons répété le cycle de trempage suivi du séchage 15 fois afin d'obtenir un film multicouche final.



*Figure III.4 : Etuve de marque BINDER utilisé pour le séchage de nos couches.*

**1-4-2.Recuit**

Le recuit est considéré comme l'étape la plus cruciale dans la préparation des couches minces, car il contribue de manière significative à renforcer la couche. Ce traitement thermique est essentiel pour éliminer les résidus organiques provenant des précurseurs utilisés dans la solution, ainsi que pour cristalliser et densifier les couches minces. Dans le cadre de notre recherche, le recuit des couches a été effectué dans un four de type Nabertherm (30-3000), comme illustré à la Figure III.5. Nous avons choisi une température de recuit de 600°C pendant une durée de 2 heures. Il est essentiel de noter que le substrat, du fait de son épaisseur nettement supérieure à celle de la couche mince, exerce une influence sur cette dernière en induisant des contraintes. Étant fixée au substrat, la couche mince peut subir des déformations, des failles ou des craquelures destructives visant à relâcher les contraintes du film. De tels défauts peuvent rendre les échantillons inutilisables pour leurs études ou leurs applications



*Figure III.5 : Le four utilisé pour le recuit.*

La procédure de préparation des couches minces de ZnO avec la méthode sol-gel peut être présentée sur le diagramme ci-dessous.

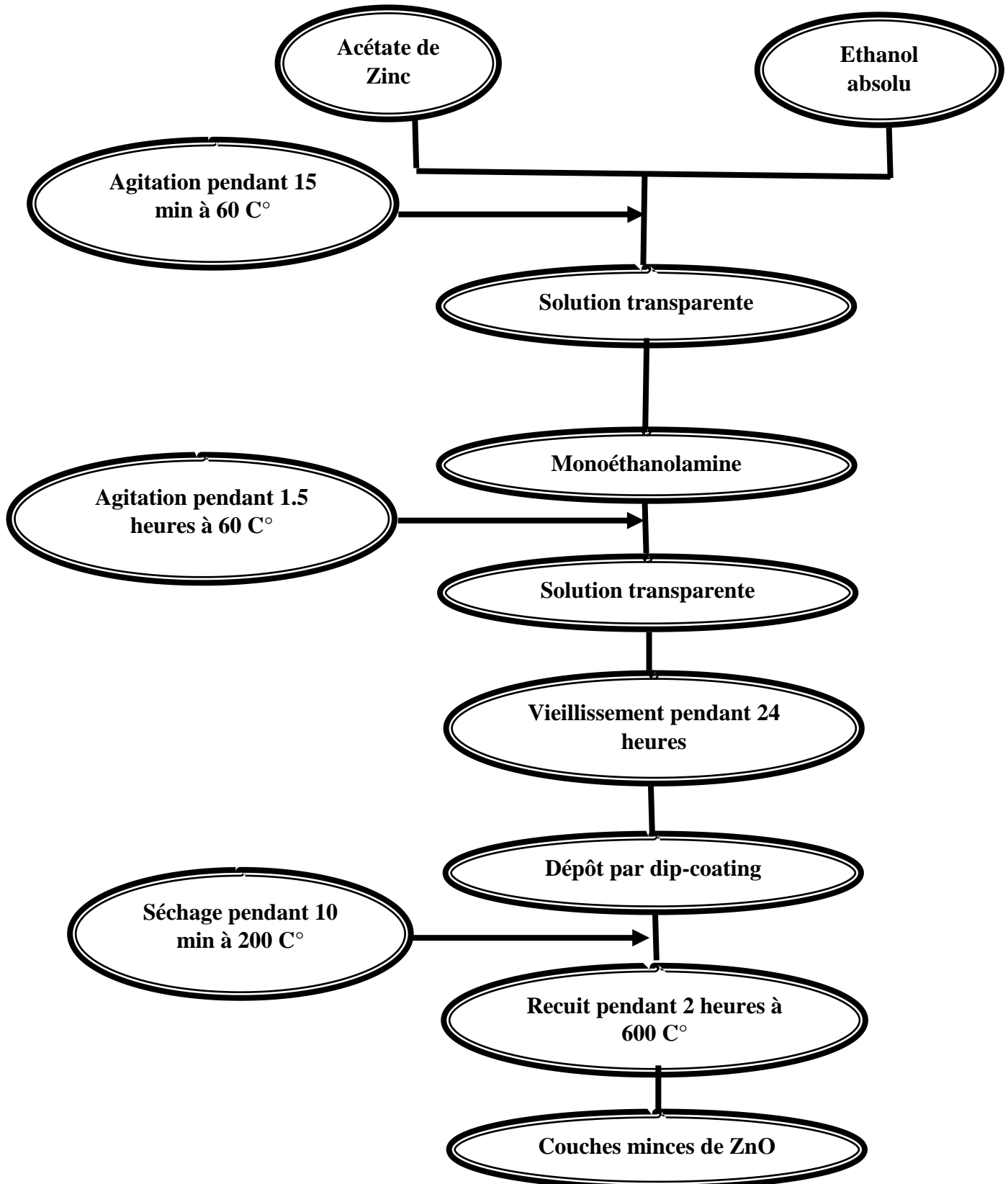


Figure III.6 : Diagramme décrivant les étapes de l'élaboration des couches minces de ZnO.

## 2.Préparation des nano poudres

### 2-1.Autoclave pour la synthèse hydrothermale

Le réacteur autoclave de synthèse hydrothermale, également appelé bombes de fusion sous pression, réacteur de synthèse hydrothermale ou réservoirs de digestion à haute température et sous pression, est un équipement largement employé pour créer de nouveaux matériaux. Il est composé d'une structure en acier inoxydable de haute qualité et d'une chambre interne en Téflon qui présente une durabilité et une résistance thermique (jusqu'à 200 °C), à la pression (3 MPa) et à la corrosion.

Dans le cadre de cette étude, le réacteur autoclave de synthèse hydrothermale utilisé est représenté dans la figure III.7



Figure III.7 : Photographie d'un réacteur autoclave de synthèse hydrothermale (a) : Téflon et (b), (c), (d) : autoclave. (Laboratoire composants actifs et matériaux, Univ. De Oum El Bouaghi).

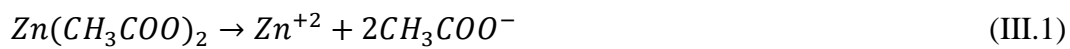
**2-2.Mécanisme de croissance de ZnO par la méthode hydrothermal**

En général, la solution initiale est composée de l'un ou plusieurs précurseurs, d'un solvant habituellement de l'eau, et d'une base [2]. Dans notre situation, nous avons choisi le précurseur  $ZnC_4H_6O_4$ , la base NaOH, et le solvant est l'eau distillée.

Le procédé de croissance utilisant cette méthode implique plusieurs réactions chimiques en solution (réactions homogènes), ainsi que des interactions entre les espèces présentes dans la solution et le substrat (réactions hétérogènes). Ces interactions sont principalement régulées par la température et la durée de la déposition. La croissance du ZnO suit généralement cinq

**2-2-1.Dissolution**

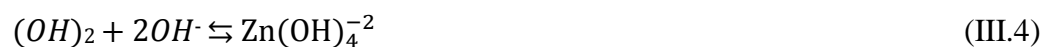
Cette étape implique la dissolution initiale des précurseurs dans l'eau ( $H_2O$  liquide) :

**2-2-2.Hydroxylation**

Il s'agit de la réaction entre le cation  $Zn^{2+}$  du précurseur métallique  $ZnC_4H_6O_4$  et le groupe hydroxide ( $OH^-$ ) du précurseur basique NaOH, permettant la formation de l'hydroxyde métallique  $(OH)_2$ . La réaction peut être écrite comme suit :

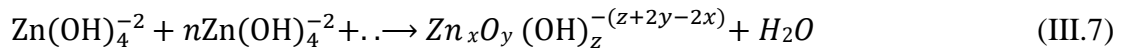
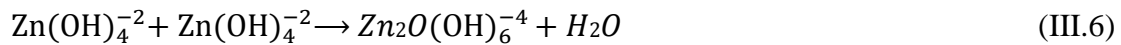
**2-2-3. Condensation**

Il s'agit de la réaction entre deux hydroxydes métalliques coordonnés par des ligands hydroxyle ( $OH^-$ ) (Oxolation) ou par des ligands eau ( $H_2O$ ) (Olation), qui sont produits selon les réactions suivantes :

**2-2-4.Croissance**

La condensation des hydroxydes métalliques sur les germes existants  $Zn(OH)_4^{-2}$  par une réaction de déshydratation entraîne leur croissance jusqu'à la formation de clusters

$(OH)_z^{-(z+2y-2x)}$ , comme illustré dans les équations (III.6) et (III.7). Dans une solution fortement saturée, la taille des clusters atteint une valeur critique et ils précipitent sous forme de particules primaires de ZnO.



Où, les indices  $x$ ,  $y$  et  $z$  représentent le nombre de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{O}^{-2}$  et  $\text{OH}^-$  dans le cristal, respectivement.

### 2-2-5. Vieillessement

Le vieillissement se réfère à l'évolution d'un matériau au fil du temps. Une fois que les particules primaires de ZnO se sont formées dans une solution sursaturée, elles se développent par transport de masse ou diffusion entre elles, ce processus est souvent désigné comme le processus de maturation d'Ostwald [5]. Cette évolution conduit à une augmentation de la taille moyenne des particules, qui peuvent également s'agréger.

### 2-3.Synthèse des nanopoudres de **ZnO** par la méthode hydrothermale

Le rapport molaire entre l'acétate de zinc (AcZn) et la soude (NaOH) doit être de 1:1 (équimolaire) pour que la réaction soit dans les conditions stœchiométriques, ce que nous allons respecter lors de notre expérience.

#### 2-3-1.Produits utilisés

Dans cette étude, notre objectif est de préparer des nanopoudres de ZnO, à la fois non dopées et dopées au manganèse (Mn) et à l'aluminium (Al). Pour atteindre cet objectif, nous ferons usage des produits chimiques suivants : Acétate de zinc, Acétate de manganèse, Chlorure d'aluminium et Hydroxyde de sodium. Par ailleurs, nous emploierons des solutions alcooliques pour le processus de nettoyage, notamment de l'éthanol absolu et de l'acétone absolu.

Le tableau III.2 résume les caractéristiques essentielles des produits chimiques employés dans la fabrication des poudres.

Tableau III.2 : Produits chimiques utilisés dans la préparation des nanopoudres.

Nom	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Degré de pureté
Acétate de Zinc dihydraté	Zn (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	219.52	99.0%
Acétate de Manganèse tétrahydraté	Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	295.09	99.99%
Chlorure d'Aluminium hexahydraté	AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	241.45	99.0%
Hydroxyde de Sodium	NaOH	39.99	99.0%
Ethanol absolue	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46.07	99.8%
Acétone absolue	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58.08	99.9%

### 2-3-2. Equipment utilisés

Notre travail a été principalement réalisé au Laboratoire des Composants Actifs et des Matériaux (LCAM), un laboratoire de recherche de l'Université d'Oum El Bouaghi.

Nous avons utilisé divers équipements disponibles dans ce laboratoire pour préparer nos échantillons. Dans les prochaines sections, nous décrirons en détail chaque appareil utilisé.

#### a. Balance analytique

La balance analytique est un instrument particulièrement sensible conçu pour une mesure précise de la masse. Nous avons utilisé la balance analytique de modèle

OHAUS ADVENTURER ( figure III.8), disponible au laboratoire LCAM. Sa précision d'affichage est de 10<sup>-4</sup>grammes, avec une portée maximale de 220 grammes.



Figure III.8 : Photographie d'une balance analytique

#### **b. Agitateur magnétique**

L'agitateur magnétique est un dispositif employé pour agiter des composés solides dans un solvant approprié, le mouvement étant généré par un barreau magnétique. Nous avons utilisé l'agitateur magnétique modèle STUART US152 (Figure III.9), disponible au laboratoire LCAM. Cet appareil peut atteindre une vitesse d'agitation de 2 000 tours par minute.

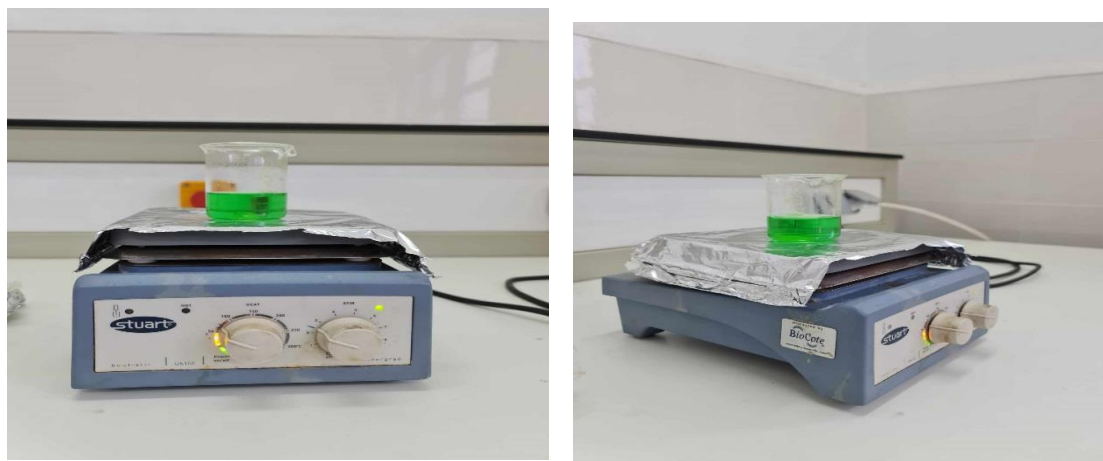


Figure III.9 : Photographie d'un agitateur magnétique.

#### **c. Autoclave**

Nous avons employé l'autoclave décrit précédemment (voir page 58) d'un volume de 50 mL pour réaliser la synthèse hydrothermale.

#### **d. Centrifugeuse**

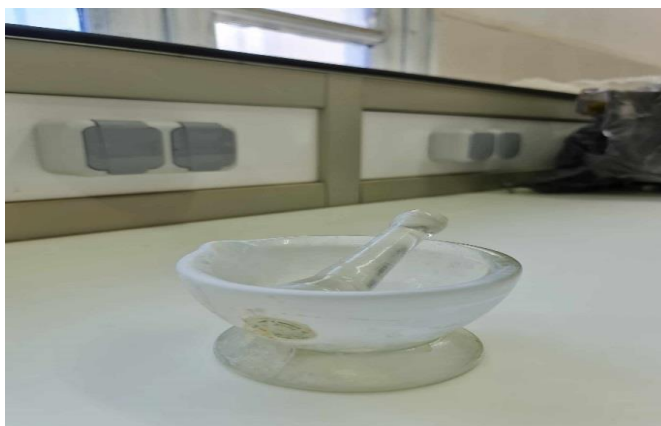
Une centrifugeuse est un appareil conçu pour séparer la phase solide d'une suspension liquide-solide. Nous avons utilisé la centrifugeuse modèle HETTICH UNIVERSAL 2S (Figure III.10) située dans le laboratoire LCAM. Elle a une force centrifuge maximale de 3500 G/min, un régulateur de vitesse de 0 à 100%, une minuterie pouvant aller jusqu'à 60 minutes, et elle peut contenir six porte-tubes à essai



*Figure III.10 : Photographie d'une centrifugeuse.*

#### **e. Mortier et pilon**

Nous avons utilisé un mortier en verre (Figure III.11) présent dans le laboratoire LCAM. Le mortier est un récipient spécialement conçu pour le broyage des matières en poudre à l'aide d'un pilon.



*Figure III.11 : Photographie d'un un mortier et pilon*

#### **f. Etuve de séchage**

Une étuve est un four de séchage électrique conçu pour chauffer les éléments à une température précise, sous pression atmosphérique ou sous vide. Nous avons utilisé une étuve de modèle MEMMERT (Figure III.12 (a)), disponible dans le laboratoire LCAM. Sa température maximale peut atteindre 220 °C.

#### **g. Four électrique**

Ce type de four à haute température est utilisé pour le recuit thermique (calcination). Le recuit est une étape cruciale dans la formation du matériau final, car il favorise la recristallisation et la condensation du matériau en refermant les pores et en éliminant les espèces organiques. Nous avons utilisé un four à moufle numérique Nabertherm (Figure III.12 (b)), situé dans le laboratoire LCAM.

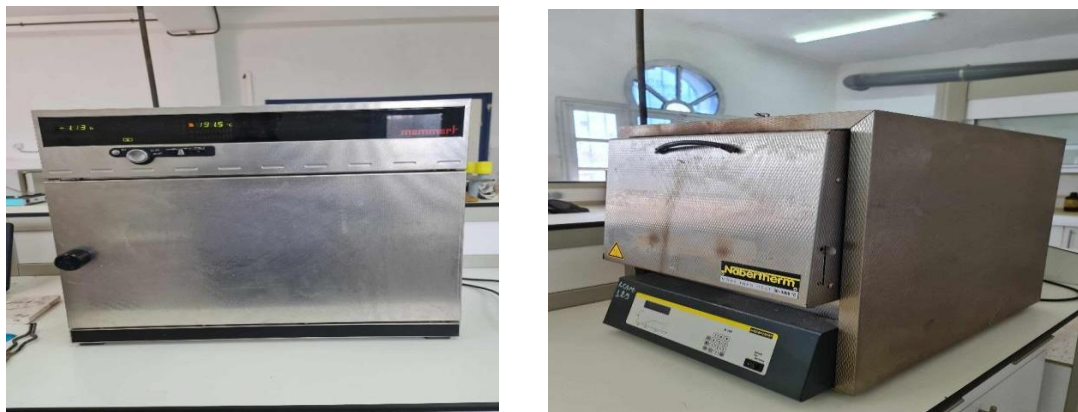


Figure III.12 : Photographie des fours électriques (a) : Etuve de séchage (b) : Four à moufle.

### 2-3-3. Préparation des nanopoudres de ZnO pur

Les nanopoudres d'oxyde de zinc ZnO ont été synthétisées par la méthode hydrothermale en utilisant de l'acétate de zinc dihydraté  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  et de l'hydroxyde de sodium NaOH comme précurseurs. Dans une expérience typique, 3,29 g de  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  ont été dissous dans 30 mL d'eau distillée pour préparer la solution. Ensuite, 0,6 g de NaOH ont été ajoutés à la solution sous agitation magnétique. Après le mélange, une solution blanche a été observée dans le bécher. Après quelques minutes d'agitation, cette solution blanche a été transférée dans un autoclave en acier inoxydable recouvert de Téflon d'une capacité de 50 mL. L'autoclave a été scellé et maintenu chauffé à 150 °C pendant 12 heures dans un four électrique, puis refroidi naturellement à température ambiante. Suite à la réaction hydrothermale, un précipité blanc s'est formé au fond de l'autoclave. Ce précipité a été centrifugé, rincé à plusieurs reprises à l'eau distillée pour éliminer les matières n'ayant pas réagi et les impuretés organiques, puis filtré et séché à l'air libre pendant 2 jours. Enfin, la poudre séchée a été broyée et calcinée à 500 °C pendant 2 heures.

### 2-3-4. Préparation des nanopoudres de ZnO dopées au Manganèse (Mn)

Afin de produire des nanopoudres d'oxyde de zinc dopées au manganèse avec différentes concentrations (3%, 7% et 12%), nous avons suivi cette démarche :

Dans un premier temps, l'acétate de zinc (3,19 g, 3,06 g et 2,797 g respectivement) et l'acétate de manganèse (0,11 g, 0,257 g et 0,55 g respectivement) ont été dissous dans 30 ml d'eau pour obtenir des solutions d'oxyde de zinc dopées de 3%, 7% et 15% de manganèse. Ensuite, sous agitation magnétique, nous avons ajouté 0,6 g de NaOH au mélange. Après quelques minutes d'agitation, la solution laiteuse de couleur blanche a été transférée dans un autoclave. Les mêmes conditions hydrothermales utilisées

précédemment ont été conservées ici pour la préparation des nanopoudres de ZnO dopé au Mn.

### 2-3-5. Préparation des nanopoudres de ZnO dopées à l'Aluminium (Al)

Pour préparer des nanopoudres d'oxyde de zinc dopées à l'aluminium, il suffit de suivre les mêmes étapes que celles utilisées précédemment pour préparer les poudres dopées au manganèse, en substituant simplement l'acétate de manganèse par le chlorure d'aluminium. Les quantités d'acétate de zinc (3,19 g, 3,06 g et 2,797 g respectivement) et de chlorure d'aluminium (0,108 g, 0,253 g et 0,543 g respectivement) ont été dissoutes dans 30 ml d'eau afin d'obtenir des solutions d'oxyde de zinc dopées avec des taux d'aluminium de 3%, 7% et 15% respectivement.

#### Schéma d'élaboration:

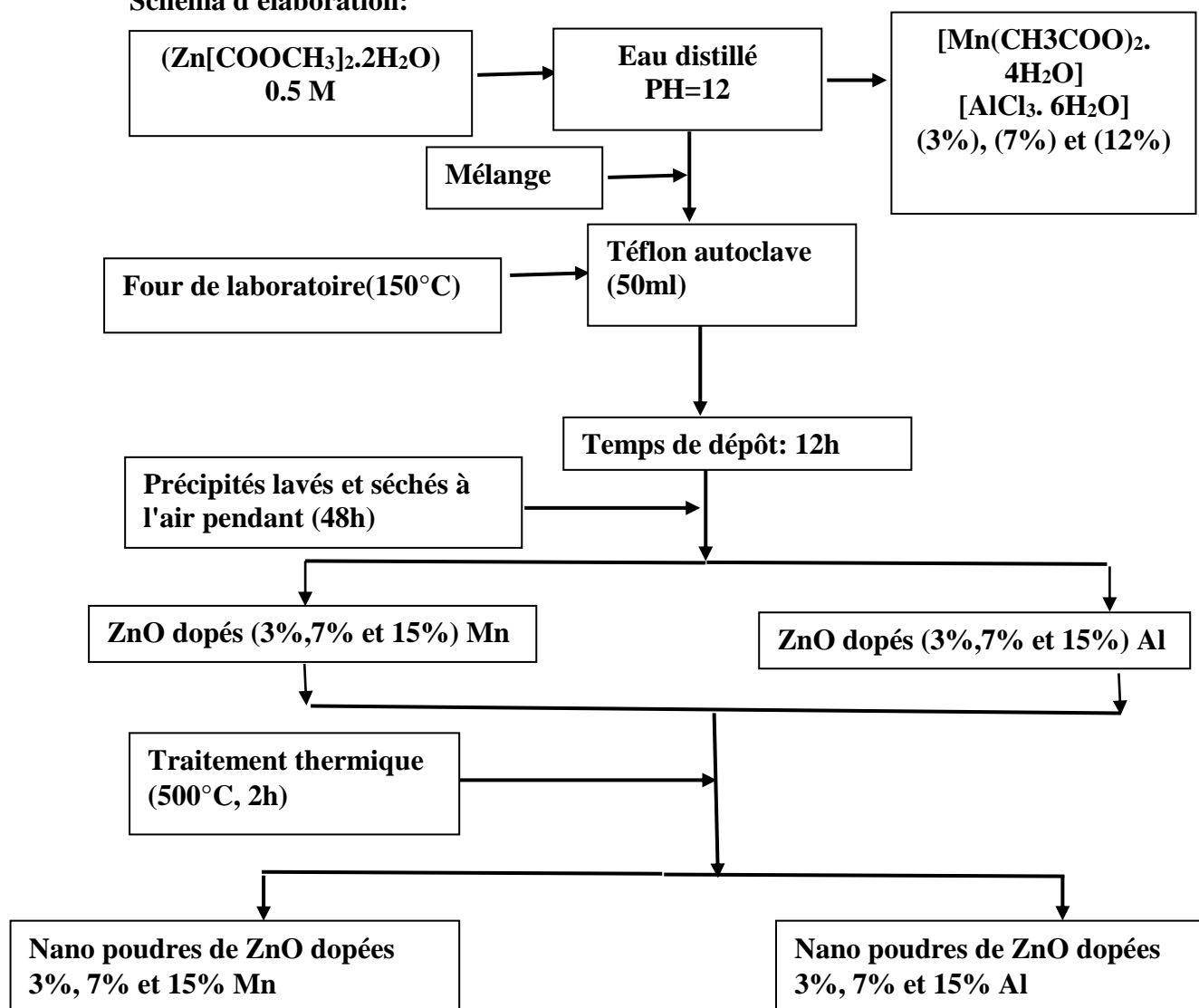


Figure.III.13 : Diagramme du protocole expérimental utilisée pour la preparation des nano poudres de ZnO

### 3. Techniques de caractérisation

#### 3-1. Diffraction des rayons X

##### 3-1-1. Principe et Appareillage

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse structurale non destructive spécialement conçue pour étudier les matériaux cristallins. Elle permet d'identifier les éventuelles phases cristallines présentes, de déterminer les paramètres de la maille de ces phases et d'estimer la taille moyenne des cristallites. Cette approche repose sur la loi de Bragg (illustrée dans la figure III.14), qui établit la relation entre la distance  $d_{hkl}$  entre les plans cristallographiques, la longueur d'onde  $\lambda$  des rayons X et l'angle de diffraction  $\theta$ .

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (\text{III.9})$$

Avec :

$n$  : 1, 2, Ordre de la diffraction

$d$  : distance inter-planaire.

$\theta$  : l'angle de diffraction.

$\lambda$  : la longueur d'onde.

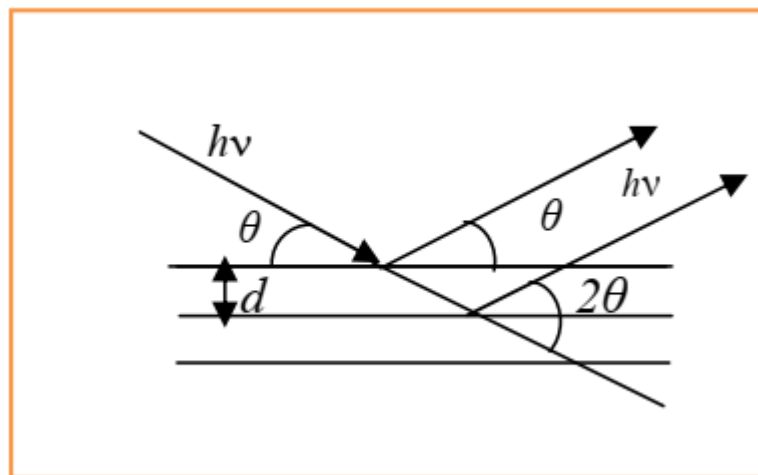


Figure.III.14 : Le principe de la loi de Bragg [6].

Le principe de la diffraction des rayons X consiste à diriger un faisceau de rayons X vers l'échantillon à analyser sous un angle  $\theta$ . On enregistre ensuite l'intensité du faisceau de rayons X diffracté par l'échantillon en fonction de l'angle  $2\theta$ , comme illustré dans la figure III.15. Pour identifier les composés et/ou phases présents, on

compare ces résultats avec les valeurs de référence répertoriées dans les fichiers standards du JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards).

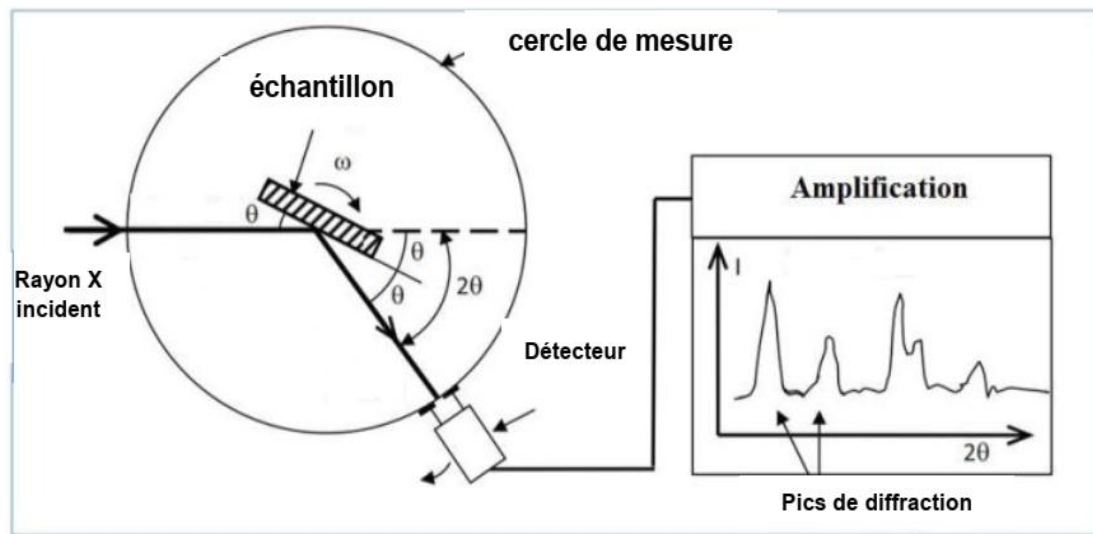


Figure.III.15. Schéma de principe d'un diffractomètre à rayons X [7].

### 3-1-2.Détermination de la taille des grains

Le spectre de diffraction des rayons X offre des informations précieuses sur les propriétés d'un matériau cristallin. Il permet notamment de déterminer l'orientation des cristallites, d'identifier les phases cristallines en analysant la position des pics, d'évaluer les déformations et d'estimer la taille des cristallites (D). La taille des cristallites (D) peut être calculée en utilisant la largeur à mi-hauteur (FWHM - Full Width at Half Maximum) en appliquant la formule de Scherrer. (figure III.16) [8, 9] :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cdot \cos \theta_{hkl}}$$

(III.2)

D : taille moyenne des cristallites (nm).

$\beta$ : Largeur à mi-hauteur de la raie diffractée (radian).

$\theta$ : L'angle de diffraction en degrés (°).

$\lambda$  : La longueur d'onde du faisceau de rayons X en Å.

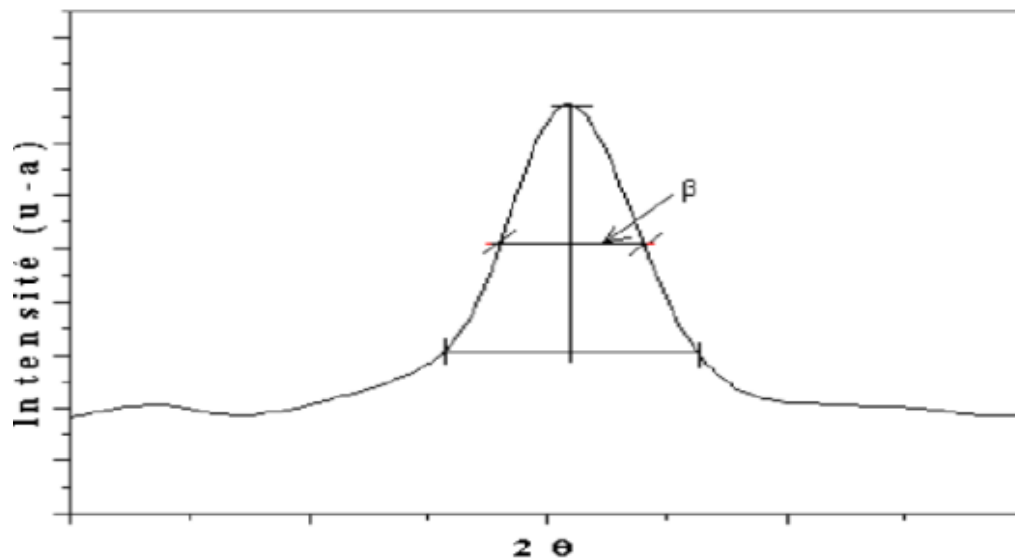


Figure. III.16. Illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X [9].

Dans cette étude, nous avons utilisé un diffractomètre de type D8 de la marque BRUCKER-AX, comme illustré dans la Figure III.17. Ce diffractomètre était équipé d'une source de rayonnement émettant des rayons X avec une longueur d'onde de  $\text{Cu-K}\alpha_1$ , mesurant 0,15406 nm. La tension d'accélération a été réglée à 40 kV avec un courant de 40 mA. Le pas d'enregistrement a été fixé à 0,02 degré, et la plage angulaire couverte était comprise entre 30 et 80 degrés.



Figure III.17: Diffractomètre Bruckers D8.

## 3-2. La spectroscopie UV-visible

### 3-2-1.Principe et Appareillage

Les domaines de la spectroscopie sont souvent catégorisés en fonction de l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont effectuées. La spectroscopie

UV/visible est une technique d'analyse spectrale qualitative, quantitative et non destructive utilisée pour mesurer la lumière absorbée et dispersée par un échantillon. Lorsque la matière interagit avec la lumière du spectre électromagnétique, principalement dans les UV (200-400 nm) et le visible (400-700 nm), de nombreuses transitions électroniques se produisent au sein des molécules organiques. Cela signifie que lorsque la lumière UV ou visible est absorbée par une molécule, l'un de ses électrons passe d'un niveau d'énergie orbital moléculaire inférieur à un niveau d'énergie orbital moléculaire supérieur.

Dans notre travail, les spectres de transmittance des différents échantillons ont été obtenus à température ambiante en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible de type JASCO V- 630. Ce spectrophotomètre a une plage spectrale allant de la longueur d'onde  $\lambda = 300$  à 1100 nm, comme illustré dans (la figure III.18).



*Figure.III.18. Présentation du spectrophotomètre UV-Visible de type JASCO V-630 (Laboratoire composants actifs et matériaux, Univ. De Oum El Bouaghi).*

Le spectrophotomètre UV-Visible fonctionne sur le principe d'une source lumineuse composée de deux lampes émettant un continuum sur toute la plage de longueurs d'onde UV-Visible. Un monochromateur est utilisé pour choisir des longueurs d'onde spécifiques, ce qui permet de balayer la plage en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur. Ensuite, le faisceau traverse l'échantillon ainsi que la référence. Finalement, un amplificateur compare l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission. (figure III.19).

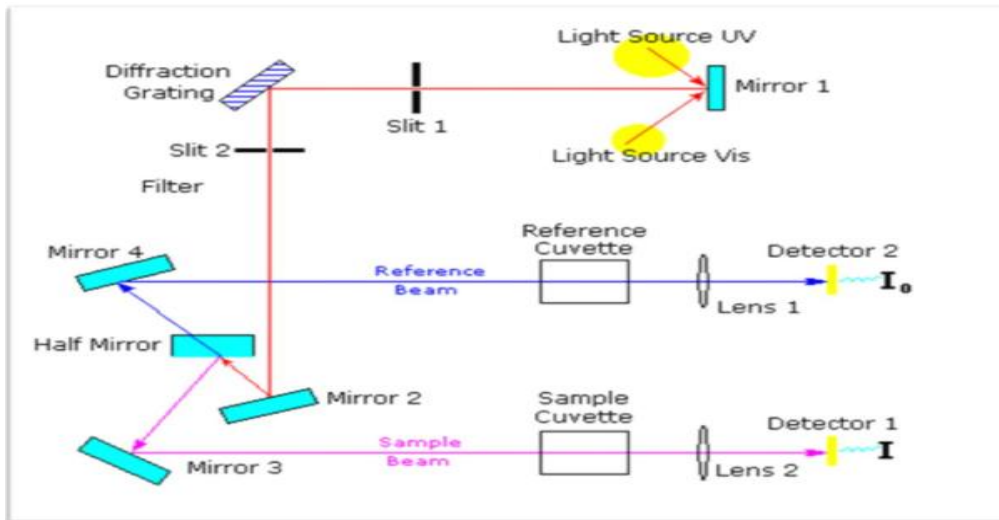


Figure III.19 : Représentation schématique d'un spectrophotomètre.

L'analyse des propriétés optiques des échantillons élaborés vise à déterminer plusieurs paramètres essentiels, tels que le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite (gap optique de  $T_{auc}$ ) et l'indice de réfraction [10, 11].

### 3-2-2.Spectre de transmittance

La variance relative de la transmittance  $T$  (%) en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  (nm) est représentée à partir des spectres obtenus. Nous avons présenté le profil caractéristique d'un spectre de transmittance pour un film de ZnO dans la Figure III.20.

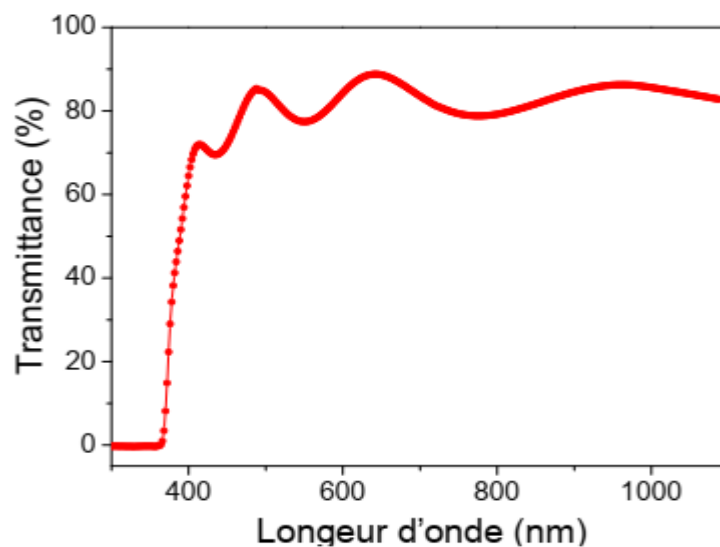


Figure. III.20. Spectres typiques de transmittance d'une couche mince de ZnO [12].

**3-2-3. Gap optique**

Le gap optique, noté  $E_g$ , est l'un des paramètres physiques cruciaux dans les semiconducteurs. Expérimentalement, on peut déterminer la valeur de  $E_g$  en utilisant généralement la relation de Tauc [13], formulée par l'équation suivante :

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0((h\nu) - E_g)^{1/2} \quad (\text{III.3})$$

avec :

$h$  : est la constante de Plank.

$\nu$  : 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  $(h\nu)$ , on obtient une droite dont l'intersection avec l'axe des énergies est égale au gap optique (figure III.21).

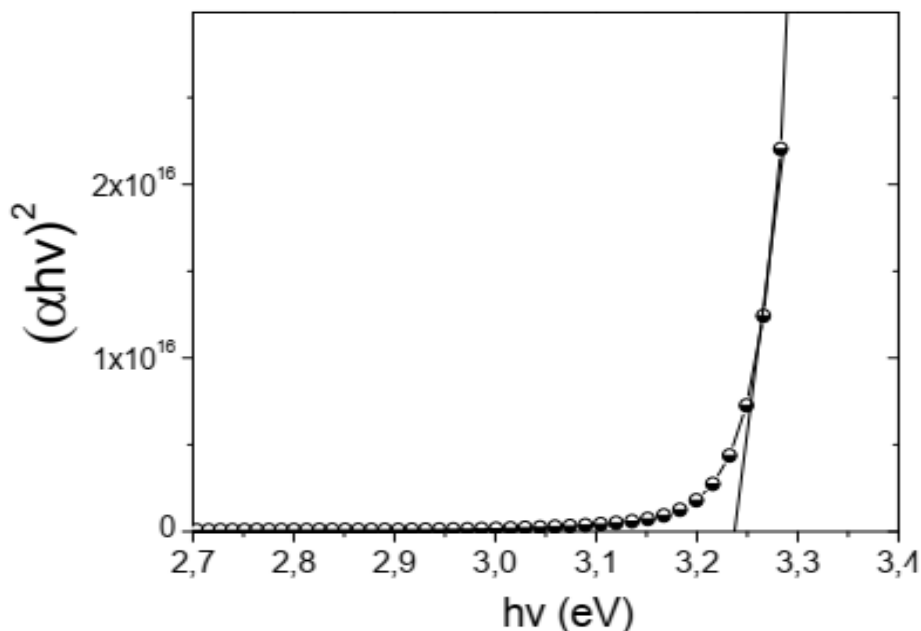


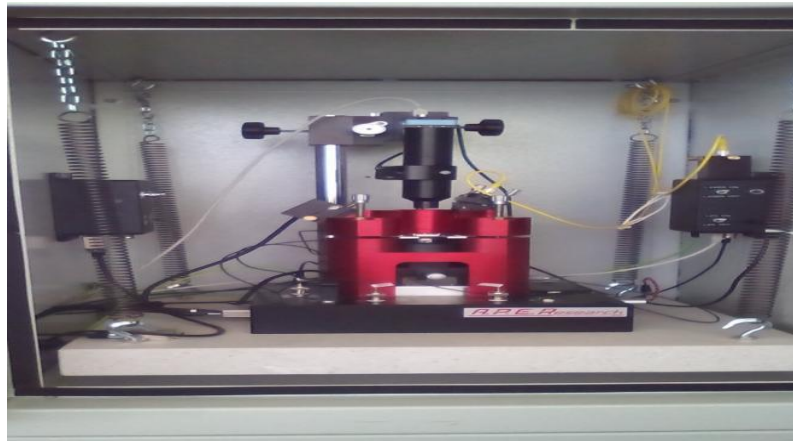
Figure III.21. Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour une couche mince de ZnO.

### 3-3. Microscopie à force atomique (AFM)

#### 3-3-1. Principe et Appareillage

La technique de la microscopie à force atomique (AFM) est particulièrement appropriée pour l'analyse approfondie de la surface des matériaux. Son utilisation a suscité un intérêt croissant dans le domaine des nanotechnologies, principalement en raison de sa capacité à visualiser avec une grande précision la morphologie et la microstructure des surfaces, couvrant une plage d'échelles allant du micromètre jusqu'à l'atomique ou moléculaire. Nous avons opté pour cette technique de microscopie afin d'évaluer la topographie de la surface de nos échantillons, visant une résolution idéale au niveau atomique, et également pour estimer la rugosité des films [14].

L'analyse en microscopie à force atomique (AFM) a été conduite au sein du Laboratoire de Physique des Composants Actifs (LCAM) en utilisant un microscope de modèle A.P.E. Research-A100, localisé à l'Université L'arbi Ben Mhidi d'Oum El Bouaghi (figure III.22).



*Figure.III.22 : Photographie du microscope à force atomique de type A.P.E.*

*Research-A100 (Laboratoire composants actifs et matériaux, Univ. d' Oum El).*

Le fondement de l'AFM repose sur la quantification de la force exercée par une pointe située à l'extrémité d'un micro levier (ou cantilever) sur la surface d'un échantillon tout au long d'un balayage. Une source laser éclaire le micro levier, dont la lumière réfléchie est détectée par une photodiode. Cette dernière mesure la déviation du micro levier (comme illustré dans la Figure III.23).

Lorsque la surface est explorée, il se produit des interactions entre les atomes situés à l'extrémité de la pointe et ceux présents à la surface de l'échantillon, entraînant une

répulsion microscopique. Cette force de répulsion, qui découle de diverses interactions (capillaires, électrostatiques, Van der Waals, frictions, etc.), suit précisément la topographie de l'échantillon. Elle est proportionnelle à la déviation du micro levier. Les images de la surface sont ainsi générées en effectuant des mouvements horizontaux et verticaux de la pointe par rapport à l'échantillon

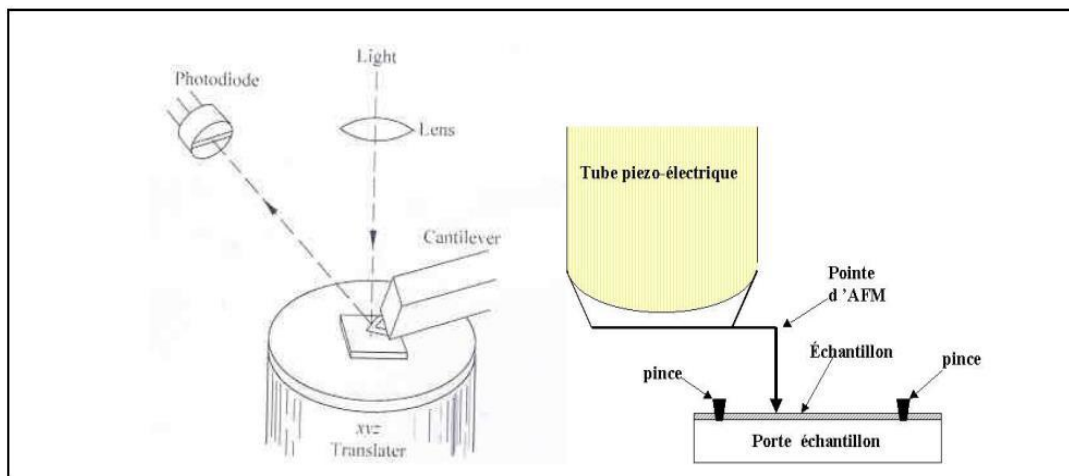


Figure.III.23 : Schémas de principe d'un AFM [15]

### 3-4.Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR :Fourier Transformed Infrared Spectroscopy), représente une technique d'analyse physico-chimique. Elle offre des données relatives aux liaisons existant entre les noyaux atomiques et à leur arrangements, comme illustré dans la (Figure III.24).

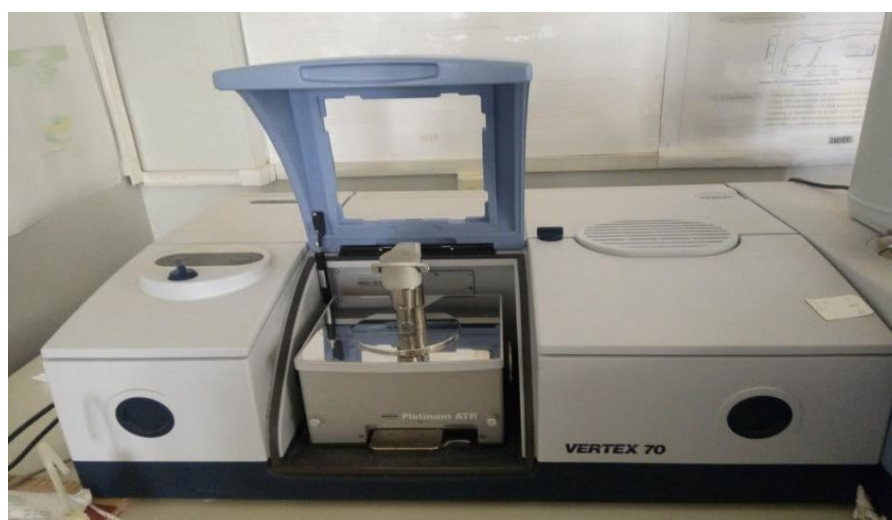


Figure.III.24 : Spectromètre à Transformée de Fourier de type VERTEX-70

Cette méthode offre un accès direct à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation structurale des matériaux analysés.

Le domaine infrarouge s'étend de 4000  $\text{cm}^{-1}$  à 400  $\text{cm}^{-1}$  (soit de 2.5 à 25  $\mu\text{m}$ ), ce qui correspond à la plage d'énergie des vibrations moléculaires.

En effet, toutes les vibrations moléculaires ne conduisent pas à une absorption détectable dans le spectre infrarouge. Cela dépend de la géométrie de la molécule, notamment de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, il est possible de déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge en les comparant avec des tableaux de fréquences de vibrations associées aux principales fonctions moléculaires. Ces tableaux permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.

Effectivement, la position des bandes d'absorption dans le spectre infrarouge dépend notamment de la différence d'électronégativité entre les atomes constitutifs de la molécule, ainsi que de leur masse [16].

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est en effet une méthode d'analyse réputée pour sa simplicité et sa facilité de mise en œuvre. De plus, elle est non destructive, ce qui signifie qu'elle n'altère pas les échantillons analysés. Cette technique permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques.



# **Chapitre IV**

## **Résultats et discussions**

## Chapitre IV: Résultats et discussion

### Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats de la caractérisation structurale, morphologique et optique des échantillons de couches minces et des nanopoudres d'oxyde de zinc préparés respectivement par la méthode sol-gel associée au dip-coating et la méthode hydrothermale. L'étude vise à analyser comment la concentration de dopage en aluminium et en manganèse influence les caractéristiques des nanomatériaux élaborés.

### Partie 1 : Couches minces de ZnO pur et co-dopés (Mn,Al)

#### 1. Propriétés structurales

Grâce aux études menées sur l'état cristallin et les phases présentes de manière systématique sur toutes les couches élaborées, et à partir des analyses aux rayons X réalisées, nous avons examiné l'orientation cristallographique et déterminé la taille moyenne des cristallites. La figure IV.1 représente les spectres de diffraction des rayons X des films minces de ZnO non dopés et co-dopés par (Mn, Al) avec différentes concentrations d'Aluminium (1%, 3%, 5%)

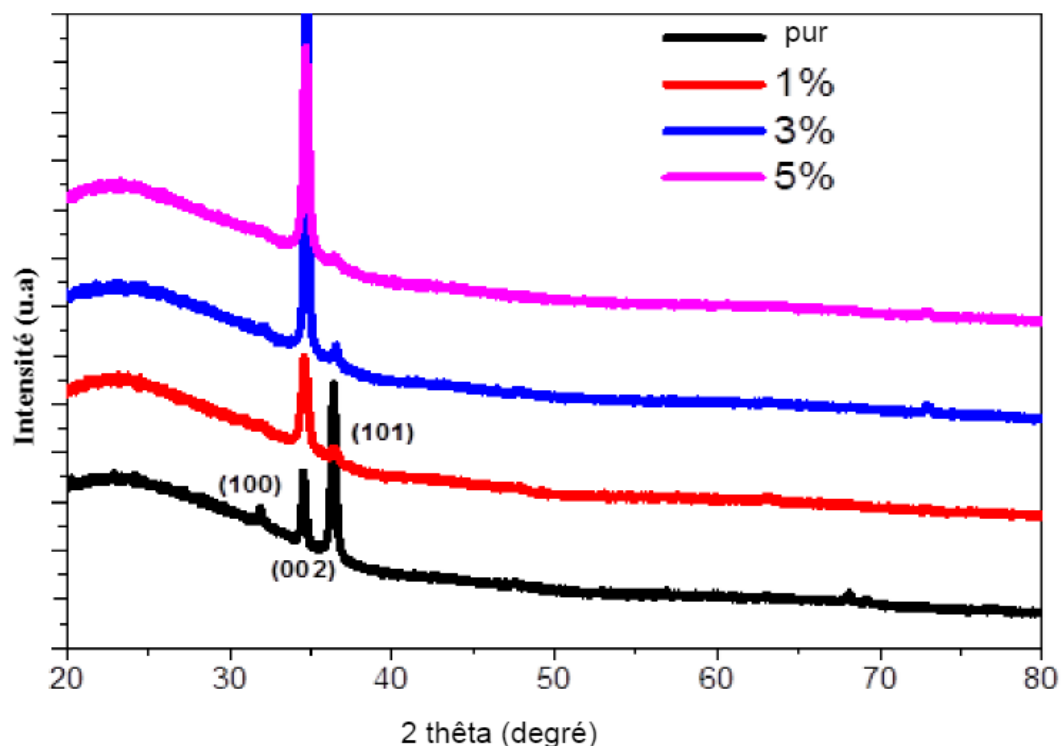


Figure IV.1 : Spectres de DRX des couches minces de ZnO pur et co-dopées avec 3% Mn et différentes concentrations d'Aluminium (1%, 3%, 5%).

D'après le diagramme de diffraction, on voit bien que tous les échantillons ont la structure hexagonale (wurtzite) sans impuretés ni phases secondaires liées à Al, Mn, Zn, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO ou MnO<sub>2</sub>, qui peuvent être expliqués par la parfaite incorporation de Manganèse et Aluminium dans la structure de ZnO. De plus, il existe un changement d'orientation préférentielle de (101) pour les couches minces de ZnO non dopé à (002) pour les couches minces de ZnO co-dopé (Mn, Al) avec un décalage de la position du pic vers les angles supérieurs.

La taille des cristallites de différentes couches de ZnO non dopés et co-dopés a été estimée à partir de la largeur à mi-hauteur de pic le plus intense (002) à partir des spectres de diffraction. Afin de déterminer les valeurs des tailles des cristallites de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Propriétés structurales de couches minces de ZnO non dopées et co-dopées (Mn, Al).

Echantillon	Concentration d'Aluminium (%)	2 $\theta$ [°] de pic (002)	$\theta$ [°] de pic (002)	FWHM [°]	$\beta$ (rad)	Taille des cristallite [nm]
ZnO non dopé	0	34,583	17,291	0,22281	0.0038	37,36
ZnO co-dopé (Mn,Al)	1	34,635	17,317	0,50316	0.0087	16,54
	3	34,74	17,37	0,20659	0.0036	85,47
	5	34,708	17,354	0,31838	0.0055	55,23

Comme la montre le tableau IV.1, on observe que la taille des cristallites des couches non dopées est de 37,36 nm, après le co-dopage la taille des cristallites diminue jusqu'à 16,54 nm pour le film de ZnO dopé 1%Al. Ensuite, on constate que la taille des cristallites augmente sa valeur est de 85,47 nm, pour le film de ZnO dopé 3% Al, cette valeur élevée peut être expliquée par le fait que le film de ZnO dopé 3%Al a l'épaisseur la plus élevée par rapport aux autres films de ZnO préparés.

Pour estimer les paramètres de maille de réseau  $a$  et  $c$ , et les distances interarticulaire  $d_{hkl}$ , nous utilisons l'équation

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

(IV.1)

Tableau IV.2 : Paramètres de maille de réseau (a, c), distances interarticulaire  $d_{hkl}$ .

Echantillon	Al (%)	d(hkl)	c (Å)	a (Å)	c/a
ZnO non dopé	0	2,59	5,18	3,236	1,6
ZnO co-dopé (Mn,Al)	1	2,58	5,16	3,228	1,598
	3	2,579	5,158	3,218	1,602
	5	2,581	5,163	3,222	1,602

D'après le tableau IV.2 On voit que les deux paramètres de réseau a et c diminuent légèrement avec le dopage en Aluminium, les valeurs des paramètres de réseau concordent avec ceux publiées dans la littérature [2,3]

La densité de dislocations  $\delta$  est définie comme la longueur des lignes de dislocations par unité de volume de cristal ; il a été estimé à partir de la relation de Williamson et Smallman :

$$\delta = 1/D^2 \quad (IV.2)$$

Où : D est la taille des cristallites.

La déformation  $\varepsilon$  est un autre facteur qui affecte de manière significative les propriétés structurales des films. La déformation des films minces de ZnO non dopés et co-dopés par (Mn, Al) à structure wurtzite a été calculée par la formule suivante :

$$\varepsilon = \beta \cos \theta / 4 \quad (IV.3)$$

Les résultats obtenus pour ces deux derniers facteurs pour les échantillons de ZnO non dopés et co-dopés par (Mn, Al) sont résumés dans le tableau IV.3 :

Tableau IV.3 : Paramètres de densité de dislocations  $\delta$ , déformation  $\varepsilon$ 

	ZnO non dopé	ZnO co-dopé (1% Al)	ZnO co-dopé (3% Al)	ZnO co-dopé (5% Al)
Densité de dislocations $\delta \times 10^{15}$ [traits/m <sup>2</sup> ]	0,71	3,65	0,13	0,32
Déformation $\varepsilon$	0.0009	0.002	0.0004	0.0006

## 2. Propriétés morphologiques

La rugosité de surface est une propriété fondamentale dans l'étude de la plupart des solides, Si bien que la morphologie de surface est mise en évidence là où la rugosité de surface joue un rôle très important dans la physique des couches minces, particulièrement dans le domaine optique.

Dans notre travail de thèse la morphologie de couches minces préparées de ZnO non dopés et co-dopés par le manganèse et l'aluminium a été observée par microscopie à force atomique (AFM) A100-AFM A.P.E en mode contact. La surface des couches minces de ZnO élaboré peut être visualisée par Cette technique de mesure. La figure IV.2 montre que les images AFM tridimensionnelles prises sur une surface de  $3.0 \times 3.0 \mu\text{m}^2$ .

Afin d'étudier la dépendance de la rugosité de surface en fonction de la concentration de co-dopage de Manganèse et Aluminium, le logiciel Gwyddion a été utilisé dans le traitement statistique de topographie l'AFM. La racine carrée moyenne RMS (Root Mean Square) de la rugosité de surface de ces couches a été calculée à partir de la moyenne géométrique des hauteurs de tous les points de la surface balayée par le microscope.

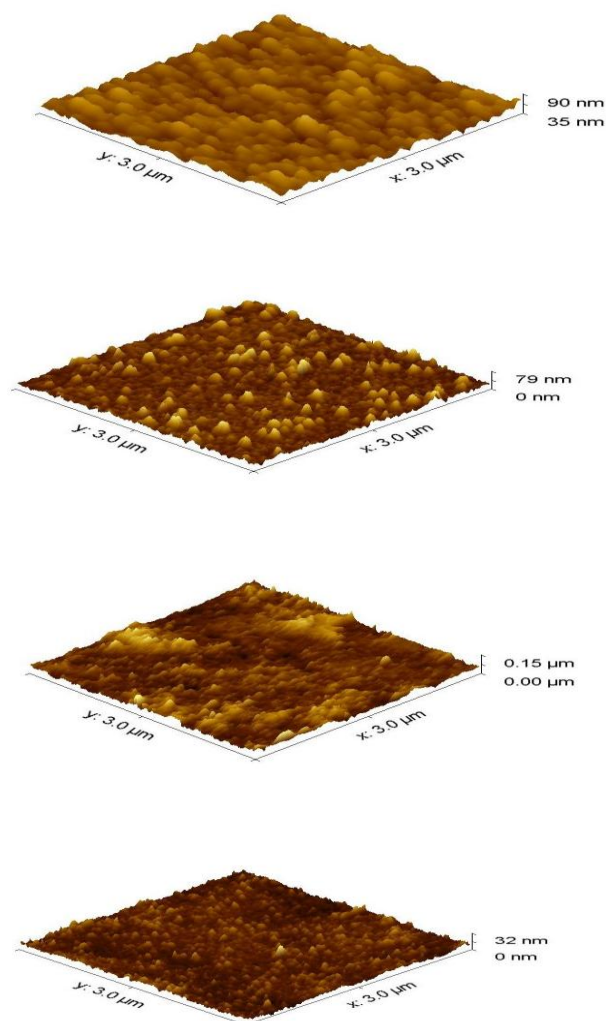


Figure IV.2 : Images tridimensionnelles de morphologie de surface de : a) ZnO non dopé et co-dopé (Mn, Al) avec différentes concentrations d'Al : b) 1 %, c) 3 %, d) 5%.

Les images AFM des films de ZnO non dopé et co-dopé au (Mn,Al) montrent que toutes les couches représentent une agglomération de matière en forme sphérique, de sorte qu'elles apparaissent sous forme des grains uniformes et denses.

L'augmentation du taux de dopage en Aluminium fait des changements dans la morphologie des couches. La rugosité RMS en fonction du co-dopage est calculé par le logiciel Gwyddion, et les résultats obtenus sont donnés dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4: RMS des films minces de ZnO non dopés et co-dopés en fonction de la concentration en Aluminium

Echantillons	RMS [nm]
ZnO non dopé	7,53
ZnO co- dopé (1% Al)	8,27
ZnO co- dopé (3% Al)	14,43
ZnO co- dopé (5% Al)	2,8

La rugosité des films dopés avec une concentration de dopage en Aluminium de 1% et 3% est de 8,27 et 14,43 nm, respectivement. Cependant la valeur de RMS diminue à 2,8 eV avec une concentration en Al de 5 %.

## 2. Propriétés optiques

### 3-1. Transmittance

La transmission optique dans le domaine spectral UV-visible constitue une caractéristique importante permettant d'évaluer la qualité des couches minces déposées. Elle doit être maximale dans le visible

La figure IV.3 montre les spectres de transmittance optique de films minces de ZnO non dopés et co-dopés (Mn, Al) préparés par la méthode sol-gel associée au dip-coating déposés sur les substrats de verre dans la gamme des longueurs d'ondes de 200 à 1000 nm.

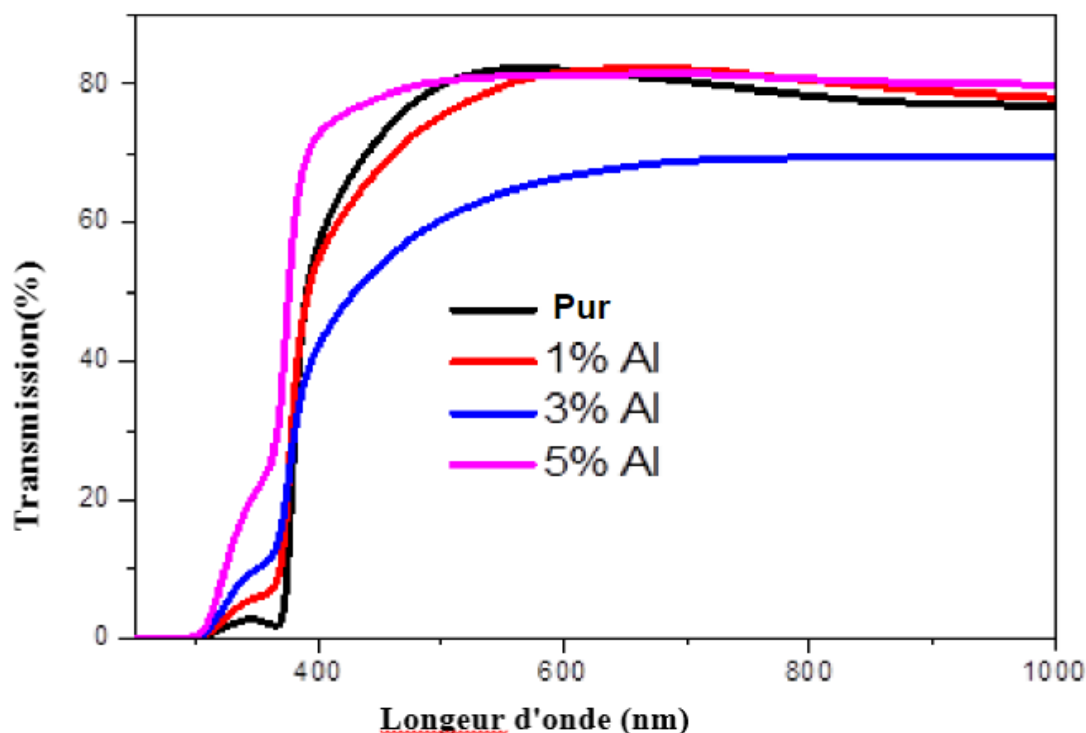


Figure.IV.3 : Spectres de transmission optique de ZnO non dopé et de ZnO co-dopé (Mn, Al) avec différentes concentrations en Al.

Comme on peut le voir, tous les films ont montré une transmission optique élevée allant de 70 à 81 % dans la région visible. Les modèles de franges d'interférence sont absents dans les spectres de transmission en raison de faibles réflexions multiples à l'interface [4].

Pour un film mince de ZnO non dopé, la transmission optique moyenne est supérieure à 79 %. De plus, il a été observé que la couche mince de ZnO présente un bord d'absorption à  $\sim 380$  nm qui correspond à l'absorption fondamentale intrinsèque du ZnO (la transition électronique entre la bande de valence et la bande de conduction). Par rapport au ZnO non dopé, la transmittance atteint environ 70 % pour le film de ZnO dopé à 3% Al, ceci expliqué par le fait que ce film est relativement épais. Cependant, à cause de l'épaisseur faible du film déposé avec une concentration en dopage Al de 5 %, la transmittance est de 81 %, moins est l'épaisseur du film, plus est la transparence.

### 3-2. Gap optique

Le gap optique nous informe sur la structure électronique des couches déposées. Il exprime les transitions énergétiques permises entre la bande de valence et la bande de conduction.

L'énergie de la bande interdite optique des films préparés a été estimée par l'équation de Tauc.

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{IV.4})$$

Où A est une constante,  $h\nu$  est l'énergie des photons incidents et  $\alpha$  est le coefficient d'absorption qui peut être déterminé à partir de la transmittance des films avec la formule :

$$\alpha = (1/d) \ln(1/T) \quad (\text{IV.5})$$

Où : d est l'épaisseur des films et T est la transmittance.

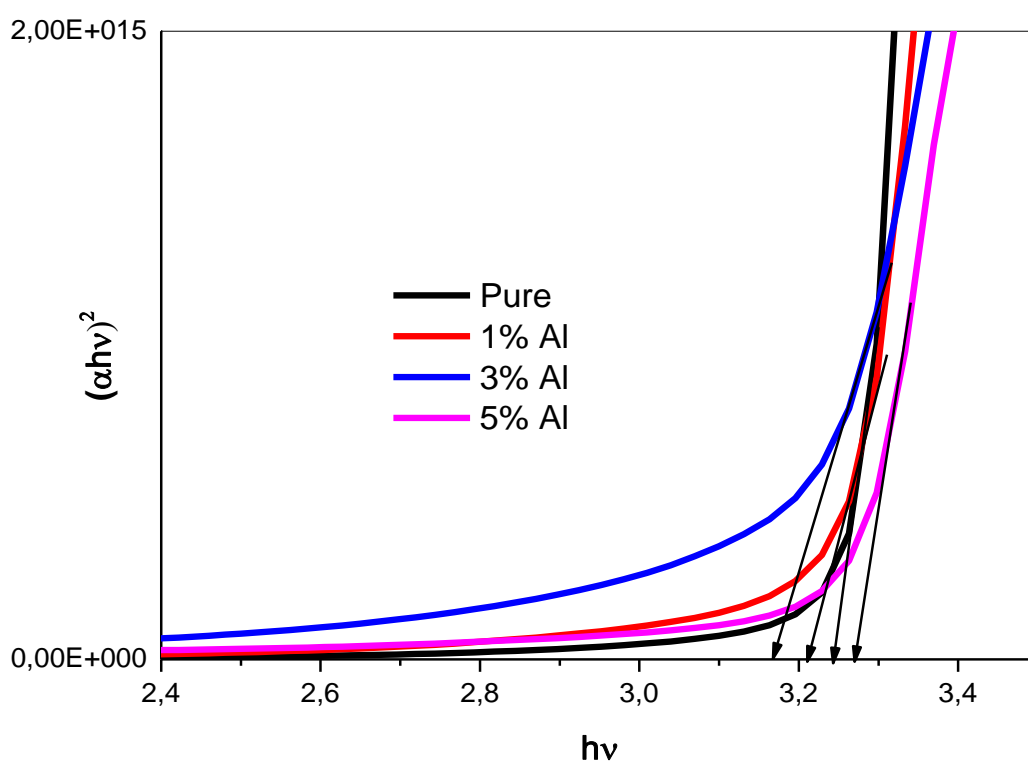


Figure.IV.4 Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie photonique ( $h\nu$ ) et des couches minces de ZnO non dopés et co-dopés avec différentes concentrations de dopage.

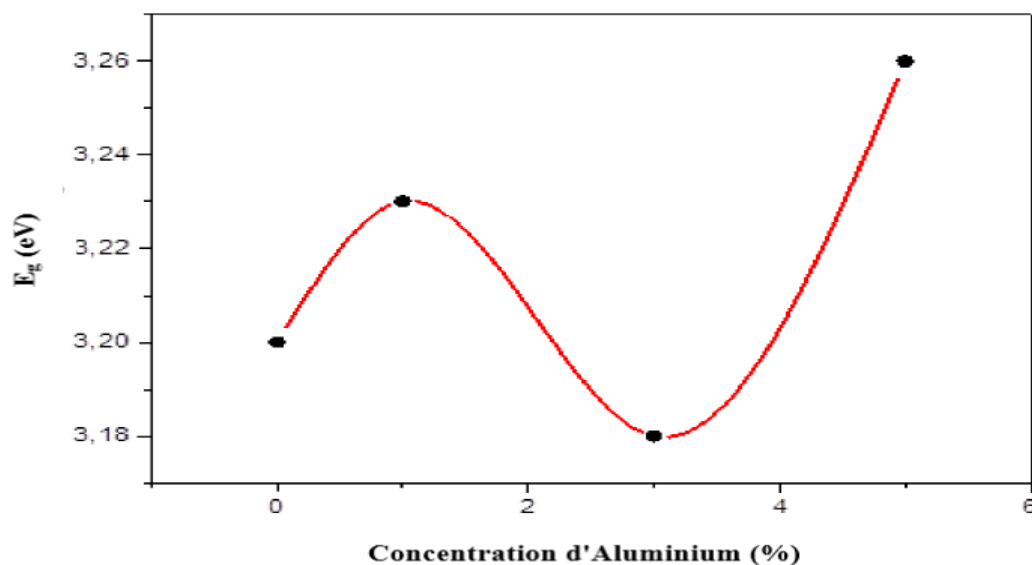


Figure.IV.5 : variation du gap optique des couches minces de ZnO non dopé et co-dopées (Mn, Al) en fonction de la concentration en Aluminium .

Tableau IV.5 Variation de gap d'énergie ( $E_g \pm$  erreur de mesure) de films minces de ZnO non dopés et co-dopés en fonction de la concentration en Aluminium

	ZnO non dopé	ZnO co-dopé (1% Al)	ZnO co-dopé (3% Al)	ZnO co-dopé (5% Al)
( $E_g \pm$ erreur de mesure) [eV]	(3,2 $\pm$ 0,033)	(3,23 $\pm$ 0,01)	(3,18 $\pm$ 0,023)	(3,26 $\pm$ 0,01)

D'après le tableau (IV.5), les valeurs du gap optique varient entre 3.18 eV et 3.26 eV.

## Partie 2 : Nanopoudres d'oxyde de zinc dopées au manganèse (3%, 7% et 15%) et à l'aluminium (3%, 7% et 15%)

### 1. Nano poudres de ZnO dopé au Manganèse

#### 1-1. Propriétés structurales

Des analyses de diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées afin d'identifier et de quantifier les phases cristallines présentes dans les poudres obtenus. Les diffractogrammes ont été générés sur un domaine angulaire de 20-80°. La figure IV.6 présente le diffractogramme (DRX) correspondant aux nanoparticules de ZnO. Les pics de diffraction apparaissant à des angles  $2\theta$  de 31.92°, 34.62°, 36.47°, 47.7°, 56.78°, 62.95°, 66.73°, 68.09°, 69.22° et 77.11° qui sont respectivement attribués aux

plans cristallins (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) et (203) de la structure hexagonale Wurtzite du ZnO (JCPD 36 1451). L'orientation cristallographique préférée est suivant le plan cristallin (101).

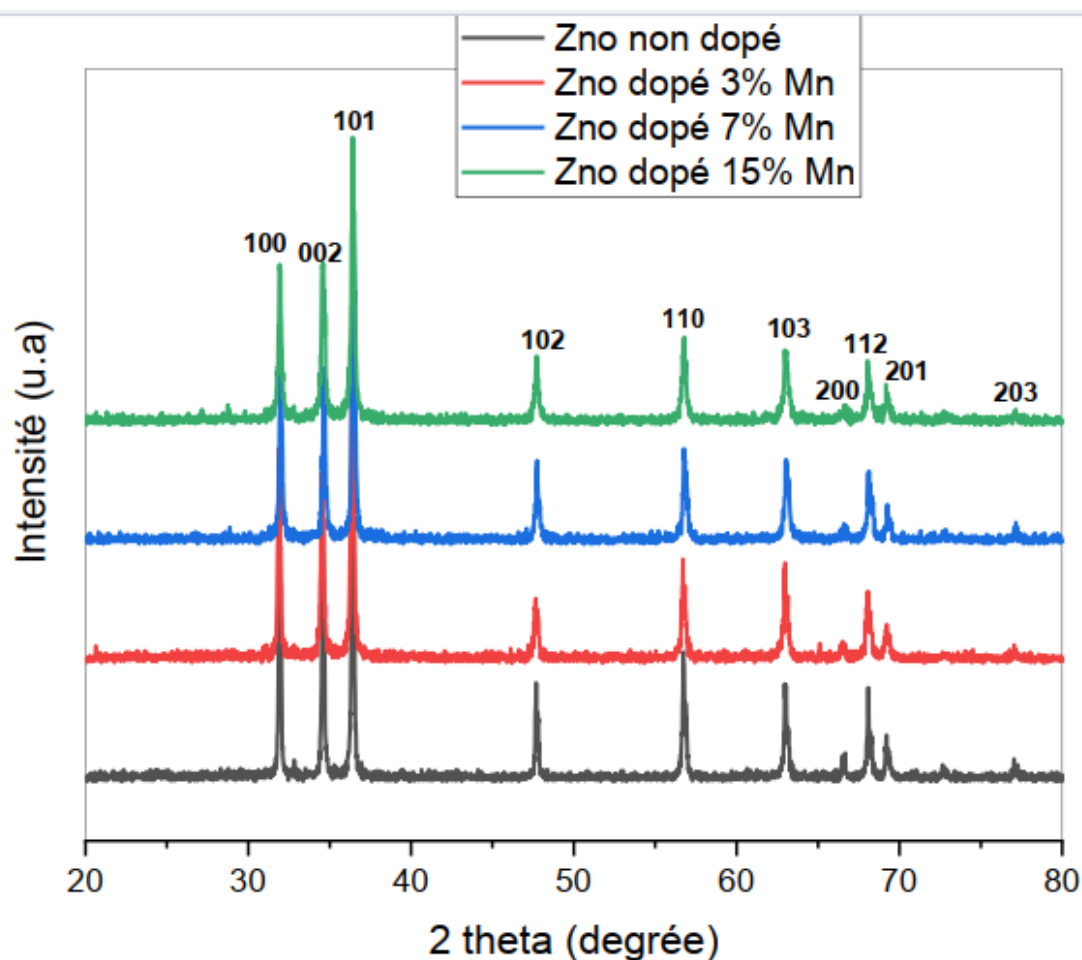


Figure.IV.6: Spectre de diffraction des rayons X (XRD) de ZnO non dopé et de ZnO dopé au Mn avec différentes concentrations (3%, 7%, 15%)

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) des nano poudres de ZnO dopés au Mn avec différentes concentrations (3%, 7% et 15%) a révélé la formation de la phase ZnO avec une structure wurtzite monophasée typique. Les schémas de diffraction des rayons X révèlent que les échantillons présentent une structure hexagonale en comparaison avec la carte (ASTM 79-0206). Aucun pic de diffraction provenant de phases d'impuretés telles que Zn ou MnO<sub>2</sub> n'a été repéré. Les résultats de DRX de nos poudres indiquent que la structure du ZnO n'a pas été affectée par la substitution.

Les schémas de diffraction des rayons X (XRD) du ZnO non dopé et du ZnO dopé au Mn avec différentes concentration montrent des pics de diffraction étroits et nets, indiquant une bonne cristallinité des échantillons synthétisés.

La taille moyenne des cristallites D a été calculée à partir de l'élargissement des raies de diffraction des rayons X en utilisant l'équation de Scherrer comme indiqué dans le tableau IV.6. Notons que la taille moyenne des cristallites a diminué avec l'augmentation de concentration en Mn, ce qui concorde avec des résultats similaires rapportés dans la littérature [5].

Les tailles moyennes des cristallites obtenues pour les différentes concentrations de Mn étaient respectivement de 36.94 nm, 35.06 nm et 30.16 nm pour 3 %, 7 % et 15 %. Le Tableau IV.6 décrit la taille des cristallites (D) et les paramètres de réseau (a, c) des échantillons non dopés et dopés avec différentes concentrations de Mn.

Tableau IV.6 : Propriétés structurales des nanopoudres de ZnO dopées au Manganèse avec différentes concentrations.

	Plan (hkl)	$2\theta$ (degré)	FWHM	$d_{hkl}$	A	C	D (nm)
ZnO non dopé	100	31.93514	0.16197	0.084762	0.097874	0.183188	51.01624
	002	34.588701	0.16899	0.091594			49.23615
	101	36.41475	0.17968	0.096274			46.54391
ZnO dopé 3% Mn	100	31.8875	0.19782	0.084639	0.097732	0.182969	41.76583
	002	34.54445	0.25007	0.091485			33.26851
	101	36.3819	0.22632	0.09619			36.94866
ZnO dopé 7% Mn	100	31.99127	0.21296	0.084907	0.098042	0.183505	38.80663
	002	34.64874	0.24482	0.091752			33.99156
	101	36.47382	0.23853	0.096425			35.06657
ZnO dopé 15% Mn	100	31.94367	0.24932	0.084784	0.0979	0.183244	33.14325
	002	34.59804	0.28605	0.091622			29.08816
	101	36.43553	0.27722	0.096327			30.16921

## 1-2. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR

Les spectres IR ont été enregistrés en phase solide dans l'intervalle allant de 500 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Les spectres obtenus pour tous les échantillons du ZnO non dopé et du ZnO dopé au Mn avec différentes concentrations sont représentés dans la figure IV.7

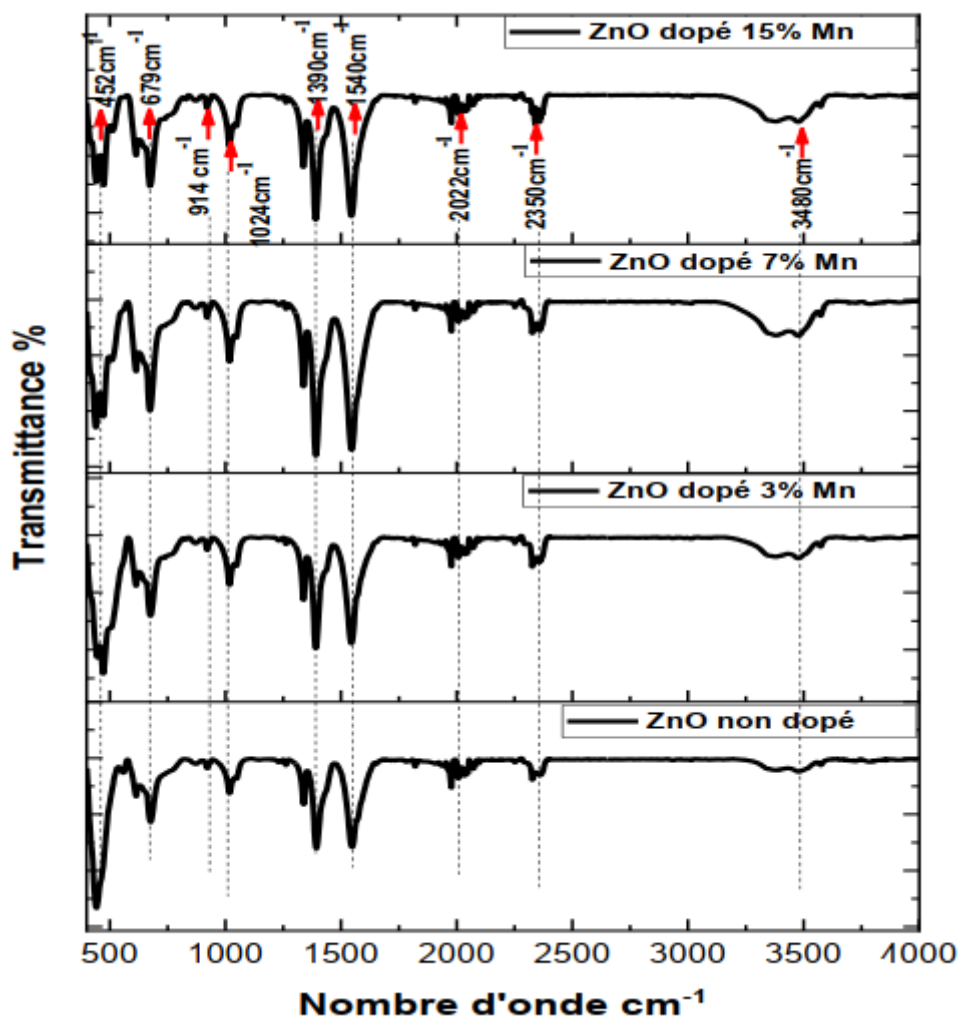


Figure.IV.7 : Spectres FT-IR de ZnO non dopé et de ZnO dopé au Mn avec différentes concentrations (3%, 7%, 15%)

La Figure IV.7 met en évidence les spectres FTIR des nanopoudres de ZnO dopées au Mn à différentes concentrations (3 %, 7 % et 15 %). Une bande intense est observée autour de 452 cm<sup>-1</sup> pour tous les échantillons, correspondant à la vibration d'étirement asymétrique du groupe O-Zn-O dans la coordination octaédrique, tandis qu'un pic autour de 679 cm<sup>-1</sup> est attribué à l'étirement du groupe Mn-O. Ces bandes confirment la structure wurzite du ZnO ainsi que celle des nanopoudres de ZnO dopées au Mn. De plus, une bande d'absorption est repérée à 3480 cm<sup>-1</sup>, attribuée aux groupes -OH de H<sub>2</sub>O, ce qui indique la présence d'eau absorbée à la surface des nanoparticules de

ZnO. En outre, deux pics d'absorption à  $1390$  et  $1540\text{ cm}^{-1}$  correspondent à l'étirement symétrique et asymétrique de la liaison C=O [6]. Enfin, des bandes de déformation de C=O sont également perceptibles dans la plage de  $914$  à  $1024\text{ cm}^{-1}$ . À partir de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la structure wurzite a été confirmée dans ZnO et les nanopoudres de ZnO dopées avec du Mn.

## 2. Nano poudres de ZnO dopées a l'Aluminium

### 2-1. Propriétés structurales

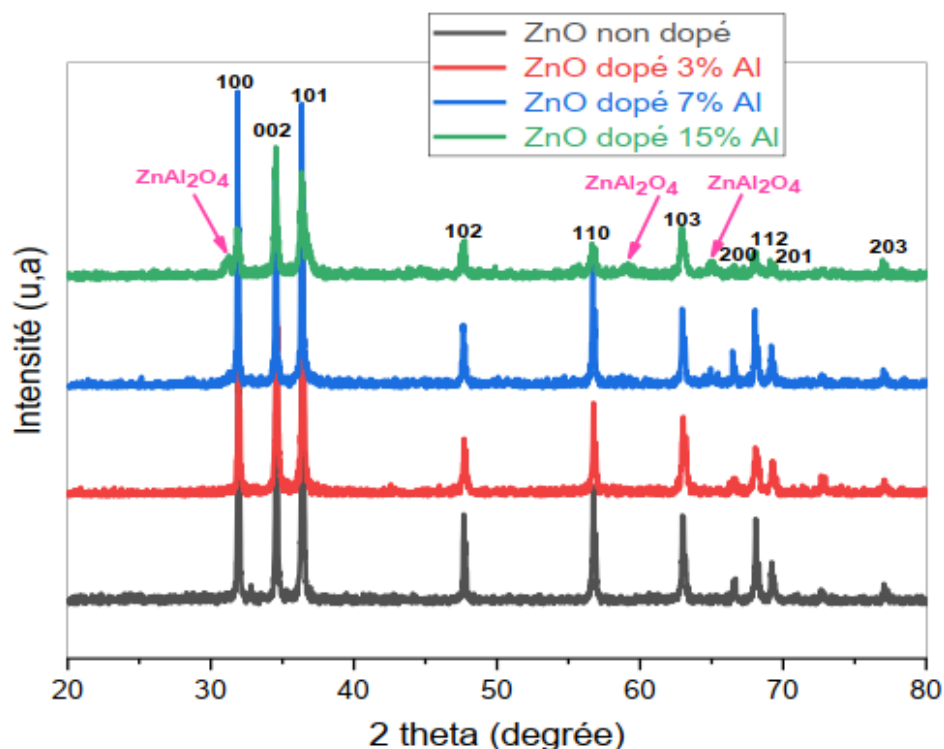


Figure.IV.8: Spectre de diffraction des rayons X (XRD) de ZnO non dopé et de ZnO dopé à l'Aluminium avec différentes concentrations (3%, 7%, 15%).

La figure IV.9 montre les spectres de diffraction des rayons X (XRD) des nano poudres de ZnO non dopée et dopées Al avec différentes concentrations. On a observé que la structure hexagonale de wurzite était présente dans tous les échantillons, en accord avec les données de la base JCPDS sous le numéro de carte 36-1451. Le succès de la synthèse des nano poudres de ZnO dopées à l'aluminium par la méthode hydrothermale a permis de la présence d'une phase additionnelle à partir d'un dopage en aluminium de 15 % :  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  exhibant la structure de type spinelle (n° JCPDS 05-0669).

En se basant sur les données de diffraction des rayons X, les paramètres de réseau  $a$  et  $c$  ainsi que la taille des cristallites de tous les échantillons ont été calculés et présentés dans le tableau IV.7. On a constaté que les paramètres de réseau  $a$  et  $c$  diminuaient lorsque les concentrations en aluminium augmentaient, comme indiqué dans le Tableau IV.7. Ceci est dû au fait que le rayon ionique de l'ion  $Al^{3+}$  (0,054 nm) est plus petit que le rayon ionique de l'ion  $Zn^{2+}$  (0,074 nm), entraînant ainsi la contraction des paramètres de réseau [7]. La taille des cristallites ( $D$ ) augmente avec l'augmentation de la concentration en dopant d'aluminium, une tendance observée aux concentrations de 3% et 7%. Cependant, elle diminue par la suite avec l'apparition d'une nouvelle structure de type spinelle, particulièrement remarquable lorsque la concentration en aluminium atteint 15%.

Tableau IV.7 Propriétés structurales des nanopoudres de ZnO dopées à l'Aluminium avec différentes concentrations.

	Plan (hkl)	$2\theta$ (degré)	FWHM	$d_{hkl}$	A	C	D (nm)
ZnO non dopé	100	31.93514	0.16197	0.084762	0.097874	0.183188	51.01624
	002	34.588701	0.16899	0.091594			49.23615
	101	36.41475	0.17968	0.096274			46.54391
ZnO dopé 3% Al	100	31.94937	0.18696	0.084799	0.097917	0.183305	44.19872
	002	34.60979	0.25047	0.091652			33.22128
	101	36.4323	0.23791	0.084645			35.15376
ZnO dopé 7% Al	100	31.89017	0.14561	0.084645	0.09774	0.182954	56.74179
	002	34.5416	0.17319	0.091477			48.03621
	101	36.3673	0.17886	0.096153			46.75093
ZnO dopé 15% Al	100	31.87418	0.33357	0.084604	0.097692	0.182905	24.76794
	002	34.53196	0.26701	0.091452			31.15679
	101	36.3928	0.47188	0.096218			17.72163

## 2-2. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR

La figure IV.9 représente l'absorption FTIR à température ambiante pour les poudres de ZnO pur et dopées à l'Aluminium avec différentes concentrations (3%, 7% et 15%)

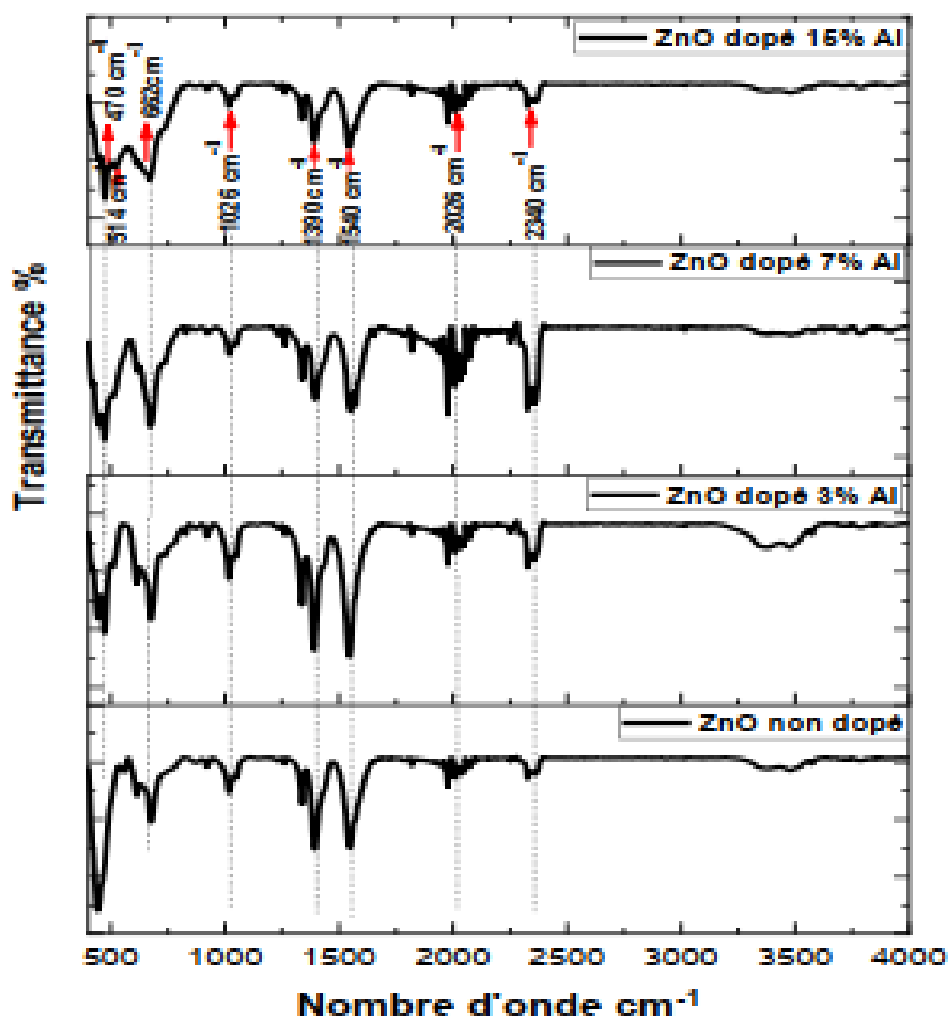


Figure.IV.9 : Spectres FT-IR de ZnO non dopé et de ZnO dopé à l'Aluminium avec différentes concentrations (3%, 7%, 15%)

Le spectre FTIR illustre une série de bandes d'absorption dans la plage de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Cette région spectrale englobe plusieurs modes d'étirement importants impliquant l'hydrogène lié au carbone ainsi qu'à l'oxygène. Une bande d'absorption révélant les propriétés vibrationnelles du ZnO est observée pour chaque échantillon dans la plage de 453 à 475  $\text{cm}^{-1}$ . En plus du pic attribué au ZnO, nous observons l'apparition de deux pics à 514 et 662  $\text{cm}^{-1}$  dans l'échantillon correspondant au dopage

à 15% d'aluminium. Ces pics sont identiques à ceux qui apparaissent dans la spinelle  $ZnAl_2O_4$ , qui sont à 510 et 667  $\text{cm}^{-1}$  [8,9].

Il existe des bandes communes dans tous les cas, comme les deux pics d'absorption à 1390 et 1540  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant à l'étirement symétrique et asymétrique de la liaison C=O. L'absorption à 2340  $\text{cm}^{-1}$  est due à la présence de molécules de  $\text{CO}_2$  dans l'air.

# **Conclusion**

### **Conclusion générale**

L'objectif de cette thèse est la synthèse et la caractérisation à la fois des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) préparées par la technique du dépôt sol-gel à l'aide du procédé de "dipcoating" et les nanopoudres d'oxyde de zinc préparées par la méthode hydrothermale. Ce travail a été mené au sein du laboratoire des composants actifs et des matériaux (LCAM) de l'université Larbi Ben M'hidi. Dans un premier temps, nous avons entrepris une recherche bibliographique sur les nanomatériaux, incluant les films minces transparents et les nanopoudres, ainsi que les oxydes conducteurs transparents (TCO), leurs caractéristiques et leurs applications. Nous avons ensuite focalisé notre étude sur l'oxyde de zinc, l'un des TCO les plus importants qui a suscité un intérêt marqué de la part des chercheurs ces dernières années.

Dans la première partie de notre travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence du co-dopage par le Manganèse et l'Aluminium (Mn, Al) sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces de ZnO. Nous avons utilisé deux dopants (Mn et Al), le Manganèse avec une concentration fixe de 3%Wt et l'Aluminium avec des différentes concentrations entre 1 et 5%Wt. Les films minces non dopés et co-dopés de ZnO avec Mn 3% wt et avec différentes concentrations d'Aluminium (1%, 3% et 5%) ont été déposés par la méthode de sol-gel sur des substrats en verre. Le but de notre recherche est d'améliorer les propriétés physiques des couches minces d'oxyde de zinc élaborées. Nous avons utilisé pour l'ensemble des couches une température de recuit 600°C.

La deuxième partie de ce travail porte sur la préparation des nanopoudres d'oxyde de zinc (ZnO) dopées au manganèse et les nanopoudres de ZnO dopées à l'aluminium par la méthode hydrothermale, avec différentes concentrations (3%, 7% et 15%). Ensuite, nous avons fait les caractérisations de ces nanopoudres préparées.

Dans le but d'obtenir une multitude d'informations concernant nos échantillons, plusieurs techniques d'analyse ont été utilisées pour caractériser les couches minces et les nanopoudres de ZnO. Ces méthodes englobent : l'analyse de la structure par diffraction des rayons X, la microscopie à force atomique, la spectrophotométrie UV-Visible, et l'analyse physico-chimique par FTIR.

Les résultats obtenus montrent que :

## Conclusion générale

---

- ✓ Tous les échantillons ont une structure hexagonale (wurtzite) sans impuretés ni phases secondaires liées à Al, Mn, Zn, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO ou MnO<sub>2</sub>, ce qui s'explique par la parfaite incorporation du manganèse et de l'aluminium dans la structure de ZnO.
- ✓ La taille des cristallites des couches non dopées est de 37,36 nm, après le co-dopage la taille des cristallites diminue jusqu'à 16,54 nm pour le film de ZnO dopé 1%Al. Ensuite, on constate que la taille des cristallites augmente sa valeur est de 85,47 nm, pour le film de ZnO dopé 3% Al, cette valeur élevée peut être expliquée par le fait que le film de ZnO dopé 3%Al a l'épaisseur la plus élevée par rapport aux autres films de ZnO préparés.
- ✓ La rugosité des films varie entre 8,27 à 14,43 nm dans l'ensemble des films.
- ✓ Les films déposés montrent une transmission optique élevée allant de 70 à 81 % dans la région visible. Les modèles de franges d'interférence sont absents dans les spectres de transmission.
  - Les valeurs des gaps optiques varient entre 3,18 eV et 3,26 eV pour les films co-dopés.
  - L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) des nanopoudres de ZnO dopées au Mn avec différentes concentrations (3%, 7% et 15%) préparées par la méthode hydrothermale confirme :
    - La formation de la phase ZnO avec une structure wurtzite monophasée.
  - Aucun pic de diffraction provenant de phases d'impuretés telles que Zn ou MnO<sub>2</sub> n'a été détecté.
  - Les schémas de diffraction des rayons X (XRD) du ZnO non dopé et du ZnO dopé au Mn montrent des pics de diffraction étroits et nets, indiquant une bonne cristallinité des échantillons synthétisés.
  - Le calcul de la taille moyenne des cristallites D indique une diminution avec l'augmentation de la concentration en Mn.
    - L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) des nanopoudres de ZnO dopées a Al avec différentes concentrations (3%, 7% et 15%) préparées par la méthode hydrothermale confirme :
  - La structure hexagonale de type wurtzite était présente dans tous les échantillons.

## ***Conclusion générale***

---

- La réussite de la synthèse des nanopoudres d'oxyde de zinc dopées avec l'aluminium a révélé la présence d'une phase supplémentaire avec un dopage en aluminium de 15% : le  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , exhibant la structure de type spinelle.
- une diminution des paramètres du réseau cristallin a et c avec l'augmentation des concentrations en aluminium. Cela est attribué au rayon ionique plus petit de l'ion  $\text{Al}^{3+}$  (0,054 nm) par rapport à l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  (0,074 nm).
- La taille des cristallites (D) augmente proportionnellement à l'augmentation de la concentration d'aluminium en tant que dopant. Cette tendance est remarquée pour les concentrations de 3% et 7%.
  - À partir de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la structure wurztite a été confirmée dans ZnO et les nanopoudres de ZnO dopées avec du Mn.
  - Nous observons l'apparition de deux pics à 514 et 662  $\text{cm}^{-1}$  dans l'échantillon dopé à 15% en aluminium. Ces pics correspondent à la structure spinelle  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

**Références  
bibliographiques**

## Références bibliographiques

### Chapitre I

- [1] B. Cırak B. Caglar B. Kılınç, T. Morkoc, Karadeniz S. Erdogan Y. Kılıç, S. Kahveci E. E. Ekinçi, A. C. Cırak C, Synthesis and characterization of ZnO nanorice decorated TiO<sub>2</sub> nanotubes for enhanced photocatalytic activity, *Materials Research Bulletin* (2018).
- [2] Dossier de presse : Nanobiotechnologies- Nanomédecine : quels espoirs, quelles limites ? CEA Saclay (2007).
- [3] A. N. Banerjee et K. K. Chattopadhyay, “Recent developments in the emerging field of crystalline p-type transparent conducting oxide thin films,” *Progress in crystal Growth and Characterization of materials*, vol. 50, (2005), 52-105.
- [4] K. Badeker, “Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen”, *Annals of Physics*, Vol. 22, (1907), 749-766.
- [5] F. Wang, X. Zhao, L. Duan, Y. Wang, H. Nui, and A. Ali, “Structural, optical and electrical properties of Hf-doped ZnO transparent conducting films prepared by sol-gel method,” *J. Alloys Compd*, vol 623, (2015), 290-297.
- [6] J. B. Yoo, A. L. Fahrenbruch, R. H. Bube, *J. Appl. Phys.* 68 (1990), 4694-4699.
- [7] J. B. Baxter, E.S. Aydil, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 90 (2006), 607-610.
- [8] W. Water, S. Y. Chu, Y. D. Juang, S. J. Wu, *Mater. Lett.* 57 (2002), 998-1003.
- [9] F. Caillaud, A. Smith, J-F. Baumard, *J. Europ. Ceram. Soc.* 9 (1992) 447-452.
- [10] W. T. Seeber, M. O. Abou-Helal, S. Barth, D. Beil, T. Höche, H. H. Afify, S. E. Demian, *Mate.Scie.in Semi. Processing.* 2, (1999), 45-55.

- [11] K. L. CHOPRA. "Thin films phenomena", Ed. McGraw-Hill Company London (1975).
- [12] A. Fouchet, Thèse de doctorat, Université de Caen, novembre (2006).
- [13] J. M. Carlsson, Thesis of Chalmers University of Technology and Goteborg University Sweden (2002).
- [14] Rivaton, B. Mailhot, J, Soulestin, H. Varghese, J-L. Gardette, Euro. Polym. J. 38 (2002) 1349-1363.
- [15] J. Jousot-Dubien, Nouveau Traité de Chimie Minérale, vol. V, Masson & Cie. Paris (1962).
- [16] A. F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, Phys. Rev.B.61 (2000) 15019-24.
- [17] C. M. Lampert, Sol. Energy Mater. 6 (1981) 1-41.
- [18] N. Barsan, D. Koziej, U. Weimar, Sen. Actuators B: Chemical 121 (2006) 18-35.
- [19] A. Mosbah, Thèse de Univ. Mentouri Constantine (2009).
- [20] A.M.P. Santos, Edval J.P. Santos, materials letters. Vol. 61 (2007) 3432-3435.
- [21] L. Znaidi, G. J. A. A. Solar-Illia, R. Le Guennic, A. Kanaev, C. Sanchez, J. Sol-gel Sci.Tech. Vol. 26 (2003) 817.
- [22] Y. Morinaga, R. Sakuragi, N. Fujimura, T. Ito, Journal of crystal Growth. Vol. 174 (2007) 691-695.
- [23] Z. Sofiani, thèse de doctorat, Université d'Angers- Université d'Ibn Tofail (2007).
- [24] Z. Y. Xiao, Y. C. Lui, D. X. Zhao, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, X. W. Fan,

Journal of luminescence (2007) 122-123.

[25] M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Riadh, M. Mollar, *Afrique science*. Vol. 02(3) (2006) 245-254.

[26] S. Tu, 'Principal issues in producing new ultraviolet light emitters based on transparent semiconductor zinc oxide,' *Optical Materials*, vol.30, (2007), pp.292-310.

[27] M. Zaharescu et al., "ZnO based transparent conductive oxide films with controlled type of conduction," *Thin Solid Films*, vol.571, (2014), pp.727-734.

[28] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*. Vol. 348, (1999), 165.

[29] A. Benzagouta, Thèse de doctorat, Université de Constantine (2004).

[30] S. J. Chen, J.G.Ma, D.X. Zhao, Z.Z. Zhi, Y.M. lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fa, *Journal of Crystal Growth* 240 (2002) 467–472.

[31] J. Jacque Bessot, S. Audisio, *Techniques de l'ingénieur ; traitement de surface* M5,4 (1989), 1655–1660.

[32] D. Dijkkamp, Y.H.M. Lee, W.L. Mc, *Appl. Phys.Lett.* 51 (1987) 619–623.

[33] C. Guillen, J. Herrero, *Vacuum* 84 (2010) 924–929.

[34] W.H. HIRSCHWALD et al. *Current Topics in Materials Science*, 7 (1981) 143–482.

[35] A. A. Al-Ghamdi, O. A. Al-Hartomy, M. El Okr, A.M. Nawar, S. El-Gazzar, F. ElTantawy, F. Yakuphanoglu, *Spectro chimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 131, (2014), 512–517.

[36] G.C. Bond, "Heterogeneous catalysis, Principale and Applications", second edition (Oxford) (2002).

- [37] J.M. Davidson, C.H. Lawrie, K. Sohail. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 2981–2985.
- [38] G. Gordillo, and C. Calderon, *Adv. Mat. Sci & Tech.* 70 (1997) 2230–2234.
- [39] T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, *J. Am. Chem.* 57 (1953) 2850– 2854.
- [40] M.C. Markham, M.C. Hanan, S.W. Evans., *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 820–823.
- [41] H. Yoshiki, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 428–432.
- [42] K-C. Kim, E-K. Kim, Y-S Kim, *Superlattices and Microstructures*. Vol. 42 (2007) 246-250.
- [43] Y. Zheng, N. Jedrecy, J.F. Pétrouff, Y. Bernard, D. Demaille, *Semi conducteurs magnétiques dilués* (2002).
- [44] S. Pati , *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 695, ( 2017), 3552–3558.
- [45] H. Benelmadjat, *Thèse de doctorat, Universitéde Constantine,Algérie* (2011).
- [46] C. Azeddine, *Thèse de doctorat, Universitéde Constantine,Algérie* (2007).
- [47] 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.
- [48] J.F.Chang, H.H.Kuo, I.C.Leu, M.H. Hon, *Sensors and actuators B*, vol. 84, (2002), 258–264.
- [49] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, *App. Phys. Lett.* 80 (2002) 3518-20.

- [50] C. TROPIS, « Couches minces d'oxydes spinelles et de nanocomposites spinelle-CuO a propriétés semi-conductrices destinées à la réalisation de capteurs de gaz », thèse de Doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, (2009).
- [51] L.A. Patil, A.R. Bari, M.D. Shinde, V. Deo, *Sensors and Actuator B*, vol. 149, (2010), 79–86.
- [52] D. Calestani, M. Zha, R. Mosca, A. Zappettini, M.C. Carotta, V. Di Natale, L. Zanolli, *Sensors and Actuator B*, vol. 144, (2010), 472–478.
- [53] 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.
- [54] N. Katsarakis, M. Bender, V. Cimalla, E. Gagaoudakis, G. Kiriakidis, *Sensors and Actuator B*, vol. 96, (2003), 76–81.
- [55] 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.
- [56] P. Ménini, F. Parret, M. Guerrero, K. Soulantica, L. Erades, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 103, Issues 1-2.(2004) 111-114.
- [57] J. X. WANG, X. W. SUN, Y. YANG, Y. C. LEE, O. K. TAN, L. Vayssieres, *Nanotechnology*, 17.4995, (2006).
- [58] H. Y. Bae, G.M. Choi, *Sensors and Actuators B* 55 (1999) 47–54.
- [59] F. Paraguay D and M. Miki-Yoshida, *Superficies y Vacío*.Vol. 9 (1999) 245-247.
- [60] P. Bhattacharyya, P.K.Basu, H.Saha and S.Basu, *Sensors and Actuators B* 124 (2007) 62-67.
- [61] K-W. Kim, P-S. Cho, S.-J. Kim, J-H. Lee, C-Y. Kang, J-S. Kim, S-J. Yoon, *Sensors and Actuators B*. Vol. 123 (2007) 318–324.

- [62] P. P. SAHAY, Journal of Materials Science. Vol. 40 (2005) 4383 – 4385.
- [63] R. T. Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, C. Lévy-Clément, Comptes Rendus Chimie, vol. 9, (2006), 717–729.
- [64] S. Hariech, thèse de magister, Université Mentouri (2009).
- [65] G. Torres Delgado, C. I. Zuñiga Romero, S. A. Maye'nHerna'ndez, R. Castanedo Pérez, O. Zelaya Angel, Solar Energy Materials & Solar Cells. Vol. 93 (2009) 55– 59.
- [66] T. Jia, W. Wang\*, F. Long, Z. Fu, H. Wang, Q. Zhang, Journal of Alloys and Compounds. Vol. 484 (2009) 410–415.
- [67] 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.
- [68] Gérald Ferblantier, Alain Foucaran, Elaboration de couches d'oxyde de zinc pour des applications à des capteurs piézoélectriques, CEM2-CNRS.
- [69] Mollow, E. Proceedings of the Photoconductivity Conference, Breckenridge, R.G., Ed.; Wiley, New York, NY- USA, (1954), p. 509.
- [70] Fabricius, H.; Skettrup, T.; Bisgaard, P. Ultraviolet Detectors in Thin Sputtered ZnO Films. Appl. Opt, vol.25 (1986) 2764-2767,.
- [71] Y. Luo et al., “Applied Surface Science Piezoelectric effect enhancing decay time of p-NiO / n-ZnO ultraviolet photodetector,” Appl. Surf. Sci, vol. 361 (2016) 157–161,.
- [72] C. Tsay and S. Yu, “Optoelectronic characteristics of UV photodetectors based on sol – gel synthesized GZO semiconductor thin films,” J. Alloys Compd., vol. 596 (2014) 145–150.

[73] Liu, Kewei, Makoto Sakurai, and Masakazu Aono. "ZnO-based ultraviolet photodetectors." *Sensors*, vol. 10.9,(2010) 8604-8634,.

[74]

[https://fr.wikipedia.org/wiki/Magn%C3%A9tor%C3%A9sistance\\_g%C3%A9ante](https://fr.wikipedia.org/wiki/Magn%C3%A9tor%C3%A9sistance_g%C3%A9ante).

[75] F. Pan, C. Song, X. J. Liu, Y. C. Yang, F. Zeng, *Mater. Sci. Eng. R* 62 (2008) 1-35.

[76] T. Diehl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert D. Ferrand, *Science* 287 (2000) 1019.

---

## Chapitre II

---

[1] Benelmadjat Hannane, "élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs", thèse magister, Constantine (2007).

[2] Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).

[3] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, *Materials Letters* 57 (2002) 573-579.

[4] Y. Jiang, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud (1992).

[5] Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).

[6] Y. Jiang, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud (1992).

[7] A. Benzagouta, Thèse de doctorat, Université de Constantine (2004).

[8] D. Dijkkamp, Y. H. Min-Lee et W.L.Mc, *Appl. Phys.Lett.*51, (1987) 619.

- [9] H. Koinuma, N. Kanda, J. Nishino, A. Ohtomo, H. Kuboto, M. Kawasaki, M. Yoshimoto. *App. Surf. Sci.*, 514 (1997) 109-110.
- [10] P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, L. Matsubara, S. Niki, K. Nakahara, T. Tanabe, H. Takasu. *App. Phys. Lett.*, **77** (2000) 1801.
- [11] [http://foton.insa-rennes.fr/documents/poster\\_epitaxie.pdf](http://foton.insa-rennes.fr/documents/poster_epitaxie.pdf).
- [12] J.D. Mackenzie, Sol-gel research – achievements since 1981 and prospects for the future, *J. Sol-gel Sci. Technol.* 26 (2003) 23.
- [13] J. Ebelmen, Untersuchungen über die Verbindung der Borsäure und Kieselsäure mit Aether, *Ann. Chim. Phys. Ser.*, 57 (1846) 319-355.
- [14] J. Livage, The sol-gel process, *revue verre*, 6 (2000).
- [15] J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press (1990).
- [16] O.S. Sakka, Handbook of sol-gel science and technology: Processing, characterization and applications, Klumer Academic Publishers (2004).
- [17] J. Phalippou, *Comptes Rendus Chimie*, vol. 5, (2002), 855-863.
- [18] J.p. Boilot, f. Chaput, l. Malier, a. Brun, y. Levy et j.p. Galaup, *images de la Physique*, Presse Universitaire de France, (1998).
- [19] B. Darracq, f. Chaput, k. Lahlil, j.p. Boilot, y. Levy, v. Alain, l. Ventelon and m. Blancharddesce, *optical materials*, Vol 9, p265, (1998).
- [20] D.b. Wolfe, j.c. Love, k.e. Paul, m.l. Chabiny and g.m whitesides, *appl. Phys. Lett.*, p12, 80, (2002).
- [21] K. Mouhli, K.Taraft, Mémoire DEA, Université de Bejaia, Algérie.

- [22] 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- blogrescoll1.pdf>.
- [23] Bachelet, Romain, thèse de Doctorat, Couches minces d'oxydes élaborées par voie solgel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt, Limoges (2006).
- [24] F. Collignon, Techniques de l'ingénieur : Cahier technologique Sol-Gel, certech asbl, B- 7180 Seneffe – Belgium (2008).
- [25] T. Schneller and R. Waser, Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films, London: Springer (2013).
- [26] John N. Hay, David Porter and Hema M. Raval, A versatile route to organically-modified silicas and porous silicas via the non-hydrolytic sol-gel process, J. Mater. Chem,10 (2000). 1811-1818.
- [27] R. Guinebretière, Thèse, Elaboration d'un matériau composite cordiérite-zircone. Enrobage d'une poudre céramique par voie sol-gel. 1991 : Limoges, France.
- [28] M. Maache, Thèse de Doctorat, Université de Biskra, (2014).
- [29] T. Gacoin, L. Malier, J.P. Boilot, J. Mater. Chem. 7 (1997) 859-860.
- [30] S. Sakka, Gel method for making glass. Treatise on materials science and technology, ed. M. Tomazawa et R.H. Doremus. (1982).
- [31] S. Chelouche, Mémoire de Magister, Université de Sétif, Algérie
- [32] H. Tayaa, thèse de l'université de Toulouse (1992).

- [33] D.E. Bornside, C.W. Macosko, L.E. Scriven, J. Imaging Technol. 13 (1987) 122-130.
- [34] S. Benzitouni, Thèse de Doctorat, Université de Oum El Bouaghui, (2018).
- [35] S. Rabastes, Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel, thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon (2002).
- [36] S. Zerkout, « Etude des propriétés des couches de TiNx et TiN-Fe élaborées par pulvérisation magnétron réactive », Thèse de doctorat, Université de Constantine. (2004).
- [37] 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.
- [38] SITE-WEB : <http://recherche-technologique.Wallonie.be/fr/menu/ressources/publication/cahier-technologique-sol-gel.html>, consulté le 05 Avril 2013.
- [39] S. Rabaste, thèse de l'universite claudes bernard - lyon 1 (2003).
- [40] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, C.S. Ashley, Fundamentals of sol-gel dip coating, Thin Solid Films 201 (1991) 97-108.
- [41] <http://recherche-technologie.wallonie.be/fr/ressources/publications/cahiertechnologiquesol-gel.html> (2013) .
- [42] G.W. Sherer, Theory of Drying, J. of Am. Ceram. Soc, 73 (1990) 3-14.
- [43] D.E. Bornside, C.W. Macosko, L.E. Scriven, the model of the spin-coating process presented here accounts for variations of concentration, J. Imaging Technol, 13 (1987) 122- 130.

[44] C.J. Brinker, A.J Hurd, G.C Frye, P.R. Shunkand and C.S. Ashley, Sol-Gel Thin Film Formation, J. Ceram. Soc. Japan, 99 (1991) 862.

[45] C. D. Poweleit, L. m. Smith and B. T. Jonker: Physical Review B 55(8) (1997) 5062- 5064.

[46] G. Demazeau, *C.R. Acad. Sci. Paris, t. 2, Série IIc*, (1999) 685–692.

[47] R. E. Riman, W. L. Suchanek, M. M. Lencka .Ann, Chem. Sci Mat. 27 (2002) 15.

[48] ASIM, Nilofar, AHMADI, Shideh, ALGHOUL, M. A., et al. Research and development aspects on chemical preparation techniques of photoanodes for dye sensitized solar cells. International Journal of Photoenergy, 2014, vol. 2014.

[49] SEETHARAJ, R., VANDANA, P. V., ARYA, P., & MATHEW, S. Dependence of solvents, pH, molar ratio and temperature in tuning metal organic framework architecture. Arabian journal of chemistry.2019, 12(3), 295-315.

[50] G. DEMAZEAU. Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials. J. Mat. Sci. 2008. 43, 2104-2114.

[51] A. Rabenau, The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24, (1985) 1026 – 1040.

[52] RUREN Xu, WENGIN Pang, JIHONG Yu, Qisheng Huo, Jiasheng chen, Chemistry of Zeolitesand Related Porous Materials: Synthesis and Structure, john Wiley & sons, 29 mai 2009 -p120.

---

### Chapitre III

---

- [1] W. Chebil et al., “Comparison of ZnO thin films on different substrates obtained by sol-gel process and deposited by spin-coating technique,” *Indian Journal of Pure & Applied Physics (IJPAP)*, vol. 53, (2015), 521–529.
- [2] S. Baruah and J. Dutta, Hydrothermal growth of ZnO nanostructures, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 10 (2009) 013001-18.
- [3] R.A. McBride, J.M. Kelly, D.E. McCormack, Growth of well-defined ZnO microparticle by hydroxide ion hydrolysis of zinc salts, *Journal of Materials Chemistry*, 13 (2003) 1196.
- [4] W.J. Li, E.W. Shi, W.Z. Zhong, et al, Growth mechanism and growth habit of oxide crystals, *Journal of Crystal Growth*, 203 (1999) 186.
- [5] V. Peres. P. Dehaut, application de la maturation d’Ostwald à la croissance de précipite de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , B.P. 85 X 38041 Grenoble Cedex France, (1976).
- [6] Liu YANG ,Thèse de Doctorat , Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu , Université du Littoral côte d’Opale , (2012).
- [7] Tayeb Brouri, thèse de Doctorat, Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO, Université Paris-Est ,(2011).
- [8] A. Hamrouni, N. Moussa, F. Parrino, A. Di, A. Houas, and L. Palmisano, “Journal of Molecular Catalysis A : Chemical Sol – gel synthesis and photocatalytic activity of ZnO – SnO<sub>2</sub> nanocomposites,” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 390, (2014), 133–141.
- [9] C. M. Lampert, (1981), 6-11.
- [10] T.S.- Moss, *Proceedings of the Physical Society*, vol. 67, (1954), 775–782.

- [11] W. Zhong, F. Liu, L. Cai, C.Zhou, P. Ding, H. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds*, vol.499, (2010), 265–268.
- [12] T. Saidani, thèse de Doctorat, Université d’Oum El Bouaghui , (2017).
- [13] J. Tauc, optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, *Mat. Res. Bull*, 3 (1986) 37-46.
- [14] T.S.- Moss, *Proceedings of the Physical Society*, vol. 67, (1954), 775–782.
- [15] I. Kanté, Thèse de l’Université d’Orléans (2004).
- [16] Mr Ettorche Mohamed Lamine, « Etude des propriétés structurales de matériaux semiconducteurs finement cristallisés incorporés dans des matrices hôtes », These de doctorat de l’ universite constantine 1,( 2014).

---

## Chapitre IV

---

- [1] C.S. Barrett, T.B. Massalski, *Structure of Metals*, Pergamon Press, Oxford (1980).
- [2] M. Ahmad, E. Ahmed, Y. Zhang, N.R. Khalid, J. Xu, M. Ullah, Z. Hong, Preparation of highly efficient Al-doped ZnO photocatalyst by combustion synthesis, *Current Applied Physics*. 13 (2013) 697-704.
- [3] K. C. Park, D. Y. Ma, K. H. Kim, The physical properties of Al-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering, *Thin Solid Films*. 305 (1997) 201-209.
- [4] H.B. Wannes, W.R. Dimassi, B. Zaghouani, M.J. Mendes, Li-doped ZnO Sol-Gel Thin Films: correlation between Structural Morphological and Optical Properties, *Textile. Sci. Eng.* 8 (2017) 1–7.
- [5] Luo J, Liang JK, Liu QL, Liu FS, Zhang Y, Sun BJ, et al. Structure and magnetic properties of Mn-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Applied Physics*. 2005;97(8):086106.

[6] R. Saravanan, V.K. Gupta, V. Narayanan, A. Stephen, *J. Mol. Liq.* 181 (2013) 133-141.

[7] R. Alcantara, M. Jaraba, J.L. Tirado, *J. Electroanal. Chem.* 566 (2004) 187–192.

[8] A.K. Adak, A. Pathak, P. Pramanik, Characterisation of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *Journal of Materials Science Letters*; 17 (7), pp 559-561, (1998)

[9] C.M. Fong, C. K. Loong and G. A. de Wijs, Phonon spectrum of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel from inelastic neutron scattering and first principles calculations. *Phys. Rev. B*, 66(14), pp 144301-144307, (2002).

## تحضير ودراسة الشرائح الرقيقة و مساحيق النانو لأكسيد الزنك

### ملخص

في هذه الاطروحة ، قمنا بتحضير الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO المزودة التطعيم بالمطعمات (منغنيز ، Mn ، ألومنيوم Al) بنجاح على ركائز زجاجية بواسطة تقنية سائل-جامد عن طريق طريقة الطلاء بالغمس، بتركيزات مختلفة (1% ، 3% ، 5%) من الالمنيوم. و قمنا أيضا بتحضير المساحيق النانوية لأكسيد الزنك المطعمة بالمنغنيز و الالمنيوم بتركيز (3% ، 7% ، 15% ) كل على حدى ، باستعمال الطريقة الحرارية المائية. تمت دراسة الخصائص الهيكلية، المورفولوجية، البصرية و الكيميوفيزيائية للأفلام و المساحيق المحضرة باستخدام تقنيات تشخيص مختلفة: انعراج الأشعة السينية (DRX) ،مجهر القوة الذرية (AFM) ، أطياف الأشعة فوق البنفسجية (UV-Visible) و مجهر الطيفية الحيوية بتحويل فوريي (FTIR) على الترتيب. الدراسة البنوية بينت أن شرائح أكسيد الزنك الغير مطعم المحضرة لها بنية متعددة البلورات سداسية وفق المستوي المفضل (101)، علاوة على ذلك تظهر شرائح أكسيد الزنك المزودة التطعيم تحولا في الاتجاه البلوري المفضل الى الاتجاه (002) دون ظهور أي أطوار مرتبطة بالمنغنيز و الالمنيوم. أظهر التحليل المورفولوجي أن الأفلام تحتوي على حبيبات ZnO موحدة وكثيفة، بدون أي فراغات وشقوق، وقد وجد أن خشونة السطح (RMS) تزداد من 8.27 إلى 14.43 نانومتر عندما يزداد تركيز مطعمات الالمنيوم من 1% إلى 3%؛ وبالمقابل، عندما يكون تركيز الالمنيوم 5% تنخفض قيمة RMS إلى 2.80 نانومتر. نتائج التحليل بواسطة DRX و FTIR لمساحيق النانو لأكسيد الزنك المحضرة بطريقة الحرارية المائية المطعمة بتركيز 15% من الالمنيوم كشفت عن وجود مرحلة إضافية ذات بنية  $ZnAl_2O_4$ .

**الكلمات المفتاحية:** أكسيد الزنك، الشرائح الرقيقة، المساحيق النانوية، سائل-جامد، الحرارية المائية. DRX.

# Dépôt et caractérisation des couches minces et nano poudres de ZnO

## Résumé

Dans cette thèse, des couches minces d'Oxyde de Zinc (ZnO) co-dopées d'aluminium (Al) et de manganèse (Mn) ont été synthétisées avec succès sur des substrats de verre par la méthode de sol-gel associée au « dip-coating » avec différentes concentrations d'Al (1 %, 3 % et 5 %). Nous avons également préparés les nanopoudres d'oxyde de zinc dopées au manganèse et à l'aluminium avec des concentrations de 3%, 7% et 15% respectivement, en utilisant la méthode hydrothermale. Les propriétés structurales, morphologiques et optiques des films minces et des nano poudres obtenus ont été caractérisées par diffraction des rayons X (XRD), microscopie à force atomique (AFM), spectroscopie UV-VIS, spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR). Le diagramme XRD a révélé que les films ont une structure polycristalline hexagonale avec une orientation préférée le long de la direction (101) pour les films minces de ZnO non dopés, de plus les films minces de ZnO co-dopés montrent un décalage dans l'orientation préférée vers la direction (002) sans aucune phases apparentées à Al ou Mn. L'analyse morphologique a montré que les films ont des grains de ZnO uniformes et denses, sans aucun vide ni fissure, et il a été constaté que la rugosité de surface (RMS) passe de 8,27 à 14,43 nm lorsque la concentration de dopage en Al varie de 1 % à 3 % ; cependant, lorsque la concentration de dopage en Al est de 5 %, la valeur de RMS a diminué à 2,80 nm. Les résultats de l'analyse par DRX et FTIR des nanopoudres d'oxyde de zinc préparées par la méthode hydrothermale, dopées avec une concentration de 15% en aluminium, ont révélé la présence d'une phase supplémentaire de structure  $ZnAl_2O_4$ .

**Mots clefs :** *Oxyde de zinc, Couches minces, nano poudres, Sol gel, hydrothermale, DRX.*

## **Deposition and characterization of ZnO thin films and nano powders**

### **Abstract**

In this thesis, Aluminum (Al) and Manganese (Mn) co-doped ZnO thin films were successfully synthesized into glass substrates by the sol-gel dip-coating method with different Al concentrations (1%, 3%, and 5%). We also prepared manganese and aluminum-doped zinc oxide nanopowders at concentrations of 3%, 7%, and 15% respectively, using the hydrothermal method. The structural, morphological, and optical properties of the resulting thin films and nano powders were characterized using X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), UV-VIS spectroscopy, and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). XRD pattern revealed that the films have a polycrystalline hexagonal structure with a preferred orientation along (101) for undoped ZnO thin films, further the co-doped ZnO thin films show a shift in the preferred orientation to (002) direction without any Mn or Al related

phases. The morphological analysis showed that the films have a uniform and dense ZnO grains, without any voids and cracks, and it was found that the surface roughness (RMS) increases from 8,27 to 14,43 nm when the Al doping concentration increased from 1% to 3%; however, when Al doping concentration is 5%, the RMS value decreased to 2,80 nm.

The results of X-ray diffraction (XRD) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis of the zinc oxide nanopowders prepared using the hydrothermal method, doped with a 15% concentration of aluminum, revealed the presence of an additional phase with  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  structure.

***Keywords:*** ZnO, Thin films, Sol-gel, hydrothermal method, nano powders, DRX.