



Département de Physique

Faculté des Sciences, Université M'hamed Bougara de Boumerdès

Mémoire

Pour obtenir le diplôme de :

Master en Physique

Spécialité :

Sciences des matériaux /couches minces

Présenté par :

Hammachi Sonia

Titre :

**Couches minces nanocristallines et
texturées d'oxyde de Zinc préparées par
Sol-Gel**

Soutenu publiquement le 21/06/2017, devant le jury composé de :

M ^r F. Bensouici	MCA	UMBB	Président
M ^r T. Guerfi	MCA	UMBB	Rapporteur
M ^m N.Doukhane	MCA	UMBB	Examinatrice

Dédicace



Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents ...

Ma mère qui a tout sacrifié pour moi et à l'Âme de mon père. Grâce à vous que je suis là, et grâce à vous que je serai loin. Vous resterez toujours dans mon cœur.

*Mes frères et Mes sœurs et surtout ma petite sœur **badori** pour leurs encouragements et leurs soutiens.*

Touts mes chers amis : Lamia, Selma, Nerimene, Samiha, Mimi, Noura, Yousra, Imene et

Abla qui n'oublieront pas et ne sera pas oublier tous mes souvenirs avec eux

Mon fiancé et ma future famille

A toute Ma famille, à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Sonia Hammachi.

Remerciements

Mes remerciements vont en premier lieu à Allah le tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données pour terminer ce modeste travail.

*Je remercie **ma mère mon père** (Allah yarahmo) qui m'ont soutenu beaucoup pendant toute la vie et qui continuerons à m'aider dans tout mon projet de l'avenir.*

*Ce travail de mémoire a été réalisé au sein de l'équipe de Matériaux avancées, verres et sol-gel de l'Unité de recherche Matériaux, procédés et environnement de la Faculté de Sciences de l'Ingénieur, de l'université M'Hamed Bougara, Boumerdès, Je tiens à remercier vivement **Mr F. Bensouici** pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein de son équipe et pour avoir mis à ma disposition tous les moyens et les outils nécessaires à l'élaboration des films, qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance et de mon profond respect.*

*Mes remerciements s'adressent tout d'abord à **Mr.T.Guerfi** pour m'avoir proposé ce thème de fin d'étude et pour m'avoir suivi et aidé durant la préparation de ce travail.*

*Un grand merci pour **Mr.A.Kadi**, chef de département de physique à l'université de Boumerdès, pour son soutien et ses encouragements.*

*Je tiens à remercier le président de jury **Mr F.Bensouici**, le membre de jury **Mm N. Doukhan** qui m'ont fait honneur de juger mon travail.*

*Je remercie mademoiselle **Amroche Samah** pour son aide.*

Enfin je remercie toute la promotion 2016/2017 physique des matériaux et couches minces de l'université de M'hamed Bougara de Boumerdès, UMBB.

Table des matières

Introduction générale	8
------------------------------------	----------

Chapitre I : généralités sur l'oxyde de zinc

I.1 Introduction	11
I.2 Propriétés générales de ZnO :	11
I.2.1 Propriétés structurales :	11
I.2.1.1 La phase wurtzite de ZnO :	12
I.2.2 propriétés électriques :	14
I.2.3 Propriétés optiques :	16
I.2.4 Propriétés piézoélectriques:.....	17
I.2.5 propriétés chimique et catalytiques :	17
I.3 Applications de l'oxyde de zinc :	18
I.3.1 Utilisations des poudres de ZnO :	20
I.3.2 Utilisations de ZnO en couches minces :	21
Référence :	22

Chapitre II : Technique de dépôt usuelles et procédé de sol-gel

II.1 Introduction :	24
II.2 La pulvérisation cathodique (sputtering) :	24
II.3 Le dépôt chimique en phase vapeur(CVD) :	25
II.4 La pyrolyse par pulvérisation :	26
II.5 Le procédé Sol-Gel :	27
II.5.1 Principe physico-chimiques :	28
II.5.1.1 Les précurseurs :	28
II.5.1.2 mécanismes réactionnels :	30
II.5.1.3 Formation du film (la transition sol-gel) :	31
II.5.1.4 les paramètres qui influencent la cinétique des réactions :	32
II.5.1.5 Influence de séchage :	34
II.5.2 Application de la méthode Sol-Gel au dépôt de couches minces	36
II.5.2.1- les différentes méthodes de dépôt du sol gel en couches minces :	37
II.5.2.2-Densification des couches minces :	39
Référence :	41

chapitre III : Technique de caractérisation structurale, optique et morphologique

III.1 Introduction	44
III.1 La diffraction des rayons X :	44
III.1.1 Principe :	44
III.1.2 Détermination des paramètres de maille :	45
III.1.3 Détermination des contraintes et de la taille des grains :	45
III.2 La microscopie à force atomique AFM :	46
III.2.1 Généralités :	46
III.2.2 Principes de fonctionnement :	47
III.3-La spectroscopie UV visible:	48
III.3.1 Principe:	48
III.4 La méthode de quatre pointes. Mesure de résistivité :	49
Reference:	51

Chapitre VI : Procédure expérimentale d'élaboration des films. Résultat et discussions

VI.1 Introduction :	53
VI.2 Procédure d'élaboration :	53
VI.1 2. Nettoyage des substrats :	53
VI.2.2 Préparation des solutions :	54
VI.2.2.1 Solutions non dopé :	54
VI.2.2.2 Solutions dopée :	55
VI.2.3. Dépôt des couches :	55
VI.2.4 Traitement des couches :	56
VI.2.4.1 Séchage des couches mince :	56
VI.2.4.2 Recuit des échantillons :	56
VI.2.5 Mesure de l'épaisseur du film :	57
VI.3 Résultat et discussions :	58
VI.3.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :	58
VI.3.1 ZnO non dopé :	58
VI.3.1.2. ZnO:Al dopé :	62
VI.3.2 Caractérisation par la spectroscopie UV-Visible :	64
VI.3.2.1. ZnO non dopé :	64
VI.3.2.2. ZnO:Al dopé :	67
VI.3.3 Caractérisation électrique :	68

VI.3.3.1. Etude de la résistivité :	68
VI.3.4 Microscopie à force atomique (AFM) :	69
Référence:	72
conclusion générale	75



Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

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

L'oxyde de zinc ZnO est un matériau semi-conducteur faisant partie de cette famille de TCO, il est un semi-conducteur II-VI de structure cristalline wurtzite, présentant un gap direct de 3,37 eV à température ambiante, ainsi qu'une forte énergie de liaison excitoniques de 60 meV. Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques et optiques, l'oxyde de zinc (ZnO) offre de nombreuses possibilités d'applications. Il occupe une place importante dans l'industrie, ZnO pouvant être utilisé comme détecteur de pression, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres. En photovoltaïques pour la réalisation de cellules solaires ou de photopiles[2-3], en piézo-électriques pour les détecteurs mécaniques, dans des dispositifs à onde acoustique. Les couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz[4].

L'amélioration de propriétés des couches minces de ZnO, s'effectue couramment à travers un dopage. Parmi les différents dopants, l'aluminium (Al) améliore la conductivité et la transparence dans le visible des couches minces [5].

Différents procédés technologiques peuvent être utilisés pour déposer le ZnO en couches minces [6-7]. On peut noter les méthodes chimiques, et les méthodes physiques, dont les propriétés physiques du matériau sont fortement liées aux méthodes de préparation. Parmi les nouvelles voies explorées, on trouve la méthode sol-gel. Cette méthode présente l'avantage d'utiliser une chimie douce (relativement basse température) et de conduire à des produits de haute pureté en partant de précurseurs purs, ainsi qu'à une bonne homogénéité de dépôt sur des surfaces qui peuvent être larges et complexes. Elle présente aussi l'avantage d'un bon contrôle du taux de dopage, faible coût et ne nécessite pas d'équipement important.

L'objectif de ce travail de mémoire est l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) pur et dopé à l'Aluminium (Al) par voie Sol Gel dip-Coating, sur des substrats en verre et la caractérisation morphologique, structurale et optique des échantillons obtenus. Ce mémoire est composé de quatre chapitres, d'une introduction générale et d'une conclusion générale.

Dans le premier chapitre on cite les propriétés essentielles de ZnO (structurales, électriques, électroniques et optiques), le domaine de son application soit se forme de couche mince ou de poudre.

Dans le chapitre II on a énuméré quelques méthodes d'élaboration, en détaillant la méthode chimique sol-gel, utilisée dans ce travail pour l'élaboration des films ZnO purs et dopés avec l'aluminium.

La caractérisation structurale de nos échantillons élaborés a fait l'objet du troisième chapitre. Cette caractérisation a été réalisée par différentes techniques telle que la diffraction X, la spectroscopie UV-Visible, la microscopie à force atomique et la technique à quatre pointes. Toutes ces techniques confirment la formation du composé ZnO.

Le quatrième chapitre a été réservé ; tout d'abord ; aux étapes d'élaboration des notre films, de la préparation au dépôt et de leur traitement. Ensuite, à la présentation et aux discussions des résultats obtenus par les différents techniques de caractérisation.

On termine ce mémoire par une conclusion générale, dans laquelle nous avons synthétisé l'essentiel des résultats obtenues.

Référence :

- [1] A. Hafdallah, F. Ynineb, W. Daranféd, N. Ataf et M.S. Aida, Revue « Nature & Technologie » Janvier 2012.
- [2] W.T. Yen, Y. C. Lin, J. H. Ke. Appl Surf Sci 257 (2010) .
- [3] O. Lupan, S. Shishiyanu, V. Ursaki, H. Khallaf, L. Chow, T. Shishiyanu, V. Sontea, E. Monaico, S. Railean, Solar Energy Materials & Solar Cells 93 (2009).
- [4] M.C. Carotta, A. Cervi, V. di Natale, S. Gherardi, A. Giberti, V. Guidi, D. Puzzovio, B. Vendemiati, G. Martinelli, M. Sacerdoti, D. Calestani, A. Zappettini, M. Zha, L. Zanotti, , Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 137, Issue 1, 2009.
- [5] X. R. Deng, H. Deng, M. Wei, J. J. Chen., J.Mater Sci. Mater Electron 23 (2012) 413
- [6] H.S. Alsalman, M.J. Abdullah, Superlattices Microstruct. 60 (2013) 349.
- [7] Y. Caglar, J. Alloys Compd. 560 (2013) 181

***Chapitre I : généralités sur
l'oxyde de zinc***

I.1 Introduction

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

I.2 Propriétés générales de ZnO :

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule ZnO, il est insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides et les alcools.

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à large bande interdite (3,37 eV à la température ambiante) et une importante énergie de liaison des excitons (60 meV) avec une conductivité naturelle de type n. Ces trois propriétés font de ZnO un bon candidat pour des applications technologiques.

Comme la plupart des autres composés semi-conducteurs à large bande interdite, le ZnO a d'abord été étudié par la microélectronique ensuite a été utilisé aux domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. L'étude de ce matériau a réapparu depuis quelques années en raison de ses propriétés fondamentales attractives. La révolution des nanotechnologies lui a conféré une place maîtresse parmi les matériaux en course. Aussi, le ZnO est un matériau piézoélectrique, il est transparent dans le visible, il possède une mobilité électrique élevée et une forte luminescence à la température ambiante [1].

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques fait de lui un produit facilement utilisable sans la moindre nuisance ou risque biologique [2,3]. Ainsi, C'est également un matériau très abondant sur terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production.

I.2.1 Propriétés structurales :

La majorité des semi-conducteurs binaires du groupe II-VI cristallisent dans la structure cubique zinc blende ou hexagonale du type wurtzite ou chaque anion est entouré de quatre cations qui se situent aux sommets d'un tétraèdre et vice-versa.

L'oxyde de zinc fait partie de ces composés binaires, il se situe entre les cristaux ioniques et les cristaux covalents. Il se cristallise souvent trois structures différentes qui sont : L'hexagonale wurtzite, le cubique zinc blende et la cubique rocksalt représentées sur la figure 1

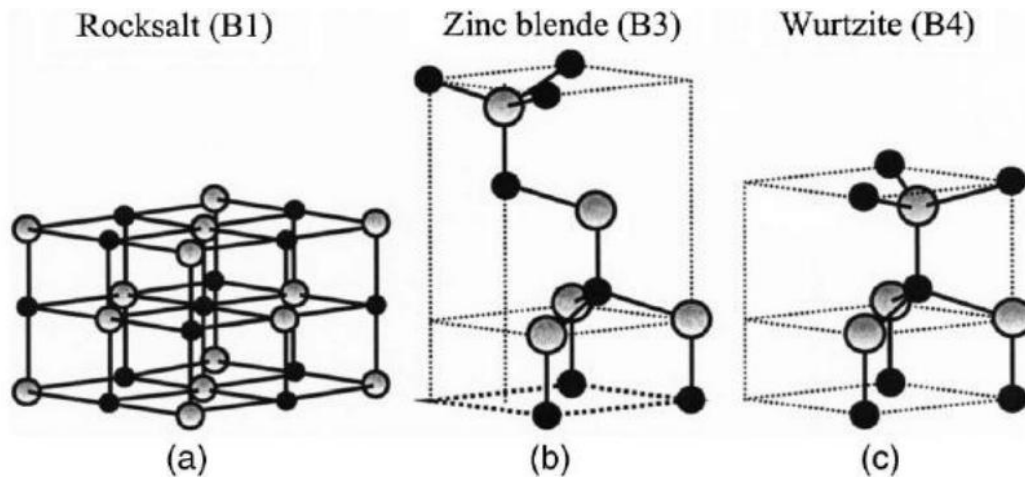


Figure 1 : représentation schématique de la structure de ZnO (a)cubique rocksalt, (b) cubique zinc blende et (c)hexagonal wurtzite .les sphères grises représente les atomes de Zn et les noires ceux d'oxygène [4].

Dans les conditions standards, la structure hexagonale wurtzite est la plus stable thermodynamiquement. Tandis que le cubique zinc blende n'est obtenue que dans le cas de croissance sur substrats cubiques et la structure rocksalt n'est obtenue que sous des pressions relativement élevées [4].

1.2.1.1 La phase wurtzite de ZnO :

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type wurtzite, représentée dans la figure 2, avec les paramètres de maille suivants :

$$a = b = 3.2499 \text{ \AA}, \quad c/a = 1.6019 \text{ \AA}, \quad c = 5.2060 \text{ \AA} [5].$$

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace P6₃mc [5]. Les mailles prismatiques sont constituées de 4 atomes dont les coordonnées sont :

$$\text{Zn} : (0, 0, 3/8) ; (2/3, 1/3, 7/8)$$

$$\text{O} : (0, 0, 0) ; (2/3, 1/3, 1/2)$$

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn-O [6].

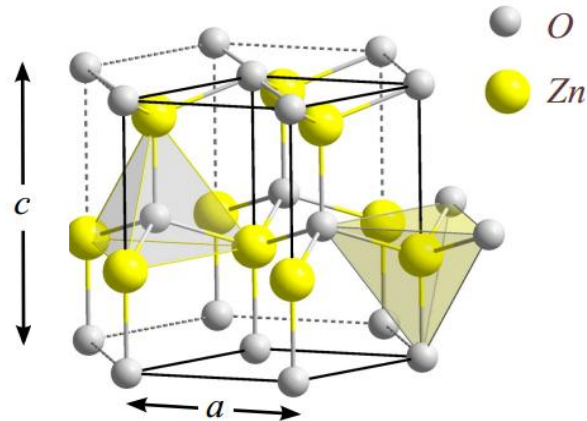


Figure2 : Structure cristalline wurtzite de l'oxyde de zinc

D'après les rayons ioniques du cation et de l'anion ; la structure est relativement ouverte et les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal, laissant des espaces vides de 0.95 Å de rayon. En couches minces, ZnO a une structure polycristalline avec une orientation préférentielle le long de l'axe c (002) perpendiculaire à la surface du substrat ; on peut privilégier cette orientation en ajustant soit l'épaisseur de la couche, soit la température du substrat, soit la concentration du dopant [7,8] La distance entre les proches voisins dans la direction c , est plus petite que pour trois autres voisins. Ceci est à l'origine de la pyroélectricité du ZnO. La distance séparant les plans réticulaires d'indices (hkl) est donnée par la relation suivante:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (1.1)$$

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

$$0,225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0,414 \quad (1.2)$$

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 (H.C.), on a :

$$R_a + R_c = \frac{3}{8}c \quad (1.3)$$

$$\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \quad (1.4)$$

□ Comme la structure H.C. dérive de la structure cubique à face centrée (C.F.C.) de la blende, on a aussi:

$$\frac{R_a}{R_c} \leq 0,414 \quad (1.5)$$

On remarque que les ions de zinc Zn^{2+} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygènes. Les principales caractéristiques cristallographiques dans les conditions ordinaires de pression de ZnO sont représentées dans le tableau I-1.

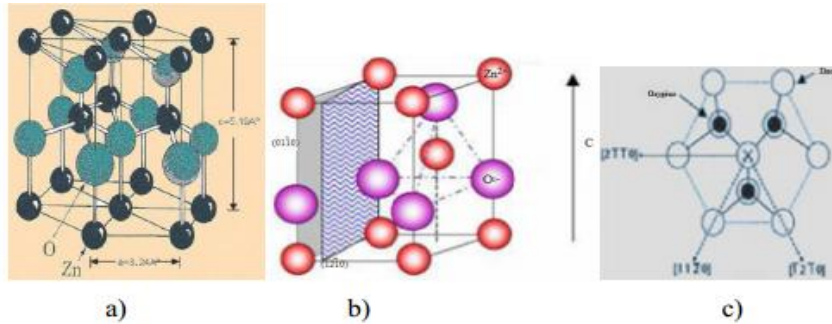


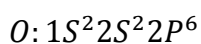
Figure 3 : a) Structure cristalline du ZnO (wurtzite) .b) la coordination tétraédrique de Zn et O. C) : Projection de la maille le long de la direction [001] (l'atome centrale est dénoté X afin d'indiquer qu'il est en dehors du plan du dessin) [9].

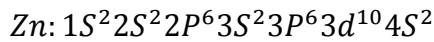
Tableau I.2: Caractéristiques cristallographiques principales du ZnO [7].

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

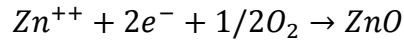
I.2.2 propriétés électriques :

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

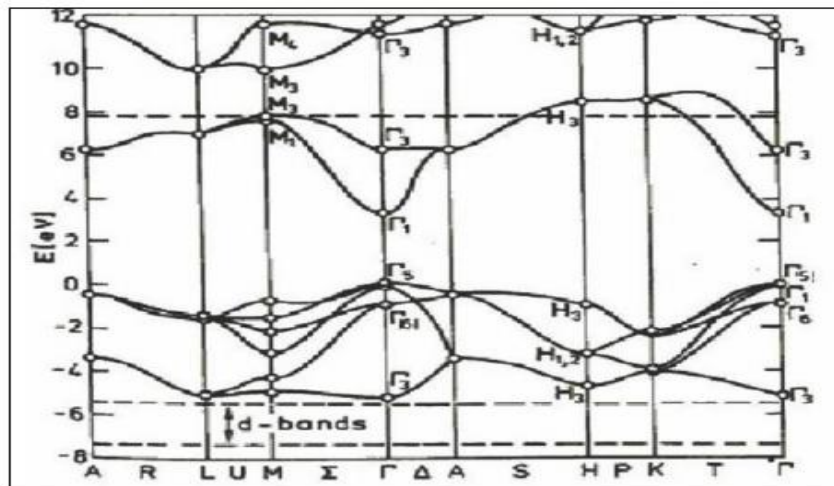




Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. La réaction de formation de ZnO est la suivante :



Donc pour former une liaison ionique l'atome de zinc doit céder ces deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbital 2p pleine à 6 électrons. La figure 4 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Dans cette structure il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc.



La figure 4 : Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) [10]

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

Le ZnO est un semi-conducteur à gap direct [11]. La largeur de la bande interdite varie suivant le mode de préparation et le taux de dopage. Elle est située entre 3.3eV et 3.4 eV. Les propriétés électriques des cristaux de ZnO non dopés dépendent fortement de la méthode et des conditions thermodynamiques de croissance de ces derniers. Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels [12].

Le tableau suivant résume quelques propriétés électriques de ZnO :

Tableau I.3. quelques propriétés électriques de ZnO [13].

Nature de la bande interdite	Directe
Largeur de la bande à 4.2K	3.4 eV
Largeur de la bande à 300K	3.34 ± 0.02 (eV)
Type de conductivité	n et p
Mobilité maximale des électrons	$200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Masse effective des électrons	$0.28m_0$
Masse effective des trous	$0.60m_0$
Densité d'états dans BC	$3.71 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Densité d'états dans BV	$1.16 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Vitesse thermique des électrons	$2.2 \cdot 10^7 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$
Vitesse thermique des trous	$1.5 \cdot 10^7 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$
Résistivité maximale	$10^6 \Omega \cdot \text{cm}$
Résistivité minimale	$10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$

I.2.3 Propriétés optiques :

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

Le ZnO fait partie de la famille des oxydes semi conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultra violets. L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction est égal à 2. Sous forme de couche mince, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction du ZnO en couche mince varie entre 1,9 et 2,2[14]. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4 \text{ eV}$) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. Ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de luminescence ont été observées. Elles vont du proche UV ($\lambda=350 \text{ nm}$), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de $\lambda=550 \text{ nm}$). La luminescence visible est dû aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds (niveaux virtuels entre la bande de conduction et la bande de

valence), tels que les interstitiels de zinc, les lacunes d'oxygène et des impuretés introduites par dopage par exemple [15].

I.2.4 Propriétés piézoélectriques:

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

Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75 [16] cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car comme nous l'avons vu précédemment les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non Centro-symétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition de moment dipolaire. Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement, lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. C'est pourquoi la piézoélectricité du ZnO a été intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'applications telles que les résonateurs d'onde acoustique [17].

I.2.5 propriétés chimique et catalytiques :

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...) [18]. L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [19]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [20], ou encore

l'oxydation des phénols [19]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [21].

Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de Zn(OH₂). Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH₃ et Zn(OH₂) par activation ultrasonique en milieu aqueux [22].

I.3 Applications de l'oxyde de zinc :

Le ZnO a connu un essor considérable pour ses différentes applications dans divers champs techniques tels que les électrodes transparents utilisés pour les dispositifs luminescents, les piles solaires, les capteurs de gaz, les varistances, les dispositifs spintronique, les photo-détecteurs, les dispositifs acoustiques, et les nanolasers, etc..

Les capteurs de gaz :

Les nanostructures de ZnO ont été très employées dans la fabrication des capteurs de gaz, en raison de leur sensibilité élevée dans les environnements chimiques et thermiques. Les recherches sur les nano-fils ZnO utilisés comme capteurs de gaz ont montré une sensibilité élevée, même à des températures très élevées. Le processus de détection est géré par l'oxygène libre qui influence les propriétés électroniques du ZnO. telles que le NO₂ ; les électrons sont retirés, ainsi la bande de conduction est épuisée menant à une réduction de la conductivité. D'autre part, la réduction des molécules ; telles que l'H₂ ; peut réagir avec l'oxygène absorbé dans la surface, laissant un électron et une conductivité plus élevée. Le défi est de détecter sélectivement certains gaz. D'autres chercheurs ont utilisé pour détecter le H₂, une couche épaisse de nanoparticules ZnO dopé Co (3%), trempé dans le Pt[23]. La sensibilité observée jusqu'à une température fonctionnelle de 125°C était entre 10 et 1000 ppm de H₂[24].

Les diodes électroluminescentes et les lasers :

Bao et al. [25] ont construit une diode électroluminescente à base de nano-fils de ZnO, en les dispersant simplement sur une couche mince en polyméthacrylate de

méthyle (PMMA) déposée sur un substrat de Silicium. Aussi, une diode électroluminescente ZnO (LED) a été mise au point utilisant du ZnO type p co-dopé (N : In) déposé sur un substrat monocristallin de GaAsect.

Les sondes et les nano-résonateurs :

Lee et al. ont aligné des nano-fils monocristallins de ZnO sous la forme d'une pointe afin de les utiliser comme une sonde pour le microscope à force atomique (AFM). D'autre part, Huang et al [26] ont caractérisé les résonances mécaniques d'un nano-fil simple en utilisant un champ électrique alternatif. Ils ont observé en in situ le mode de flexion du nano-fil au moyen d'un microscope électronique de transmission (TEM). Avec un module élastique d'environ 58 GPa et une constante périodique d'atténuation dans le vide d'environ 14ms, les auteurs ont conclu qu'un nano-fil simple de ZnO pouvait être employé comme un nano-résonateur.

Les photodétecteurs et les cellules solaires :

Il est certainement inutile de rappeler l'importance donnée aujourd'hui au développement des sources d'énergie renouvelable. Parmi elles, l'énergie photovoltaïque qui suscite un vif intérêt. Dans ce contexte, des chercheurs ont piégé des nano-fils dans des écarts de microélectrodes, utilisés comme des détecteurs UV [27]. Ces photodétecteurs étaient remarquablement très sensibles à la lumière UV, même au-dessous du seuil de 10 nW/cm²

Pour le cas des cellules solaires, la principale limitation est le coût du principal composant qu'est le silicium. Alors, les recherches s'orientaient vers l'utilisation de multiples nouveaux matériaux moins coûteux, comme l'oxyde de zinc (ZnO). Associé à un colorant collectant la lumière visible et un électrolyte, le ZnO peut être utilisé dans la formation de cellules photovoltaïques relativement peu coûteuses appelées cellules de Grätzel (en anglais : Dye Sensitized Solar Cells). Ce type de cellule utilise le plus souvent le dioxyde de titane (TiO₂), mais l'incorporation du ZnO a présenté certains avantages :

- Une transmission entre 380 et 520nm.
- Une réduction des pertes par réflexion.

On peut citer comme exemple de cellules solaires utilisant le ZnO, la cellule Cu (In, Ga) Se₂ connus sous le nom de CIGS.

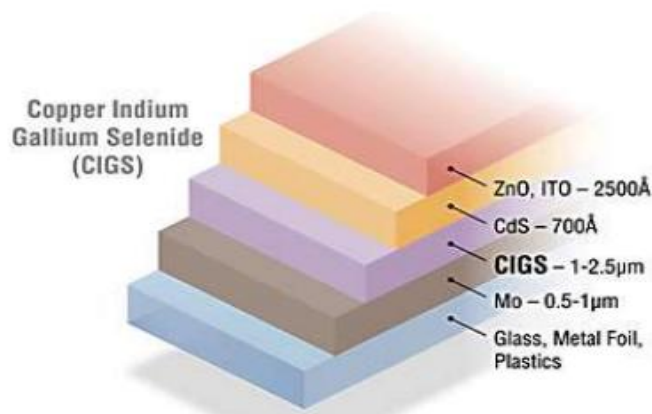


Figure I : Structure d'une cellule CIGS [28].

La spintronique :

Depuis la découverte de la magnétorésistance Géante (GMR) en 1988, la spintronique débouche actuellement sur des applications importantes, la plus connue étant l'utilisation à la lecture des disques durs[29].

Les matériaux fortement polarisés en spin utilisés sont synthétisés en dopant des oxydes semi-conducteurs non magnétiques avec des ions magnétiques. On obtient ainsi des oxydes magnétiques dilués "Diluted Magnetic Semiconductor (DMS)". Parmi ceux utilisés, on peut citer le TiO_2 dopé Co ou le ZnO dopé Co. Le dopage par de tels ions permettrait d'observer des transitions ferromagnétiques proches de la température ambiante [30].

I.3.1 Utilisations des poudres de ZnO :

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser

largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [31].

Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

I.3.2 Utilisations de ZnO en couches minces :

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques [32], l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique.

En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [33], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [33]. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé [34]. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [35]. Nantou et al. Montrent que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine.

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles[36].

D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen et al. [37] ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques. Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques [38]. Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité.

Référence :

- [1] D. C. Schnitzler and A. J. G. Zarbin, *J. Braz. Chem. Soc.* Vol. 15, No. 3, 378-384 (2004).
- [2] T. Nakamura, Y. Yamada, T. Kusumori, H. Minoura, H. Muto, *Thin Solid Films* (2002)
- [3] A. Umar, S. Lee, Y.-S. Lee, K.S. Nahm, Y.B. Hahn, *J. Cryst. Growth* 227 (2005) 479-483.
- [4] Rezika Bakri. Mémoire de magister, Université de mouloud Maamri Tizi-Ouzou (2012).
- [5] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.-L. Gardette, *Euro. Polym. J.*, 38(2002).
- [6] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson & C1962.
- [7] Tadjent yesmina, thèse de master, Université m'hamed bougara Boumerdes (2013).
- [8] G.C. Bonde, « Heterogeneous catalysis, Principals and Applications » seconde édition (Oxford).
- [9] A. Mosbah, Thèse de Doctorat, Univ. Mentouri Constantine (2009).
- [10] S. Fay, Thèse de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse (2003).
- [11] E. Bacaksiz, S. Aksu, S. Yilmaz, M. Parlak, M. Altunbas, "Structural, optical and electrical properties of Al-doped ZnO microrods prepared by spray pyrolysis", *Thin Solid Films* (2010).
- [12] Tayeb Brouri, "élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et de nanofils de ZnO", thèse de doctorat, université de Paris-Est 2011.
- [13] : Lekiket Hichem, thèse de magister, Constantine 2008.
- [14] L. Znaidi, G. J. A. A. Soler-Illia, R. Le Guennic, A. Kanaev, C. Sanchez, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* Vol. 26, 817 (2003).
- [15] S. Mandal, M.L.N. Goswami, K. Das, A. Dhar, S.K. Ray, " ", *Thin Solid Films* 516 (2008) 8702–8706.
- [16] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*. Vol. 348, 165 (1999).
- [17] S. J. Chen, Y. C. Liu, H. Jiang, Y. M. Lu, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, X. W. Fan, *Journal of Crystal Growth*. Vol. 285, 30 (2005).

-
- [18] M. Link , Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I (2006).
- [19]G. Gordillo, and C. Calderon, *Adv. Mat. Sci & Tech.*, 70 (1997) 223.
- [20]M.C.Markham,M.C.Hanan, S.W. Evans., *J.Am.Chem.Soc.*, 76 (1954) 82.
- [21]H.Yoshiki, K.Hashimoto, A.Fujishima, *J.Elctrochem.Soc.*, 142(1995) 428.
- [22] Yasua Iida, *AIST Today*, 3(2003)14.
- [23] C. S. Rout, A. R. Raju, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *Solid State Commun.* 138 (2006) 136.
- [24]J. X. Wang, X.W. Sun, Y. Yang, Y.C. Lee, O.K. Tan, L. Vayssieres, *Nanotechnology*, 17 (2006) 4995.
- [25] J. M. Bao, M. A. Zimmler, F. Capasso, X. W. Wang, Z. F. Ren, *Nano Lett.* 6 (2006) 1719.
- [26]Y. H. Huang, X. D. Bai, Y. Zhang, *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006) L179.
- [27] J. Suehiro, N. Nakagawa, S. I. Hidaka, M. Ueda, K. Imasaka, M. Higashihata, T.Okada, M. Hara, *Nanotechnology* 17 (2006) 2567.
- [28]<http://www.nrel.gov/pv/thinfilm.html>
- [29]F. Pan, C. Song, X. J. Liu, Y. C. Yang, F. Zeng, *Mater. Sci. Eng. R* 62 (2008) 1-35.
- [30]T. Diehl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert D. Ferrand, *Science* 287 (2000) 1019.
- [31]K-C. Kim, E-K. Kim, Y-S Kim, *Superlattices and Microstructures*.Vol. 42 ,246–250(2007).
- [32]A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Balderesci, *Phys.Rev.*, B 50
- [33]C.R. Gorla, N.W.Emanetoglu,S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback *J.App.Phys.*, 85(1999) 2595.
- [35]H. Kitaboyashi, and P.M. Smith, *IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Feq. Control*, 481 (2001) 249.
- [36]J. Muller, S. Weissenrieder, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 349(1994) 380.
- [37]A.S. Perl, *Am. Ceram.Soc. Bull.*, 73, 140(1994).
- [38] H. Nanto, S. Tsubakino, T. Kawai, M. Ikeda, S. Kitagawa, M. Harara,*J. Mater. Sc.*, 29(1994) 6529.

***Chapitre II : Technique de
dépôt usuelles et procédé de
sol-gel***

II.1 Introduction :

Les couches minces d'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété des techniques dues à la diversité des applications de ce matériau .Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, Il existe deux grands types de méthodes, les méthodes dites physiques et les méthodes dites chimiques [1,2]. La classification de ces méthodes est présentée sur le schéma de la figure II -1

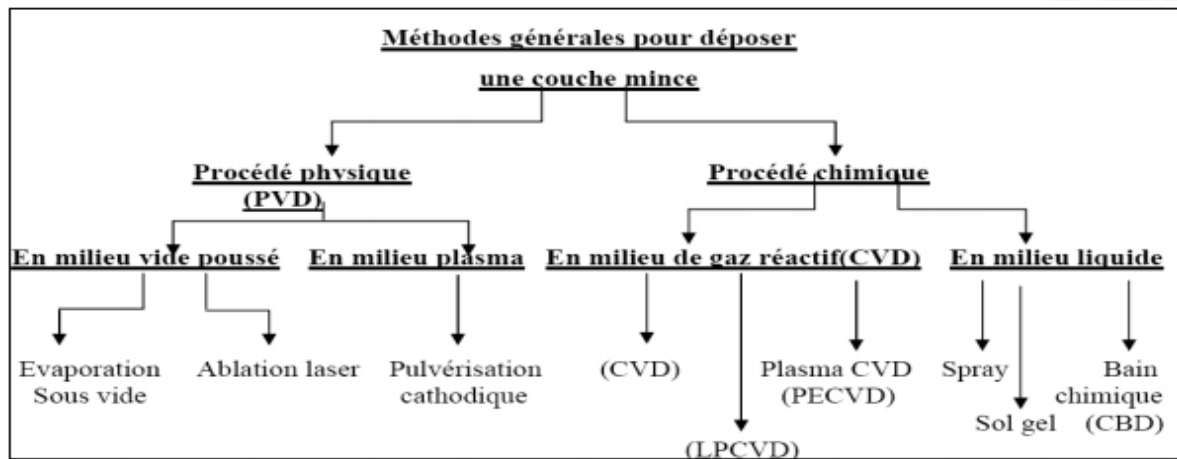


Figure II.1: Méthodes générales de préparation des couches minces.

II.2 La pulvérisation cathodique (sputtering) :

Une des techniques les plus utilisées pour le dépôt des TCO tel que le ZnO est la méthode de pulvérisation cathodique.

Le dépôt par pulvérisation cathodique (ou sputtering) est obtenu par bombardement ionique au cours duquel un transfert de quantité de mouvement se produit entre des ions-projectiles et les espèces de la cible-cathode. Ce processus se déroule toujours dans une configuration de réacteur à électrodes planes et parallèles dont l'une forme le porte cible et l'autre le porte substrat. Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique (Fig. II.2). Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible) [3,4].

Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir

chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Toutefois, dans le cas des oxydes, la composante la plus volatile est éjectée en premier. Ils deviennent donc facilement déficitaires en oxygène. Il est possible de rétablir la stœchiométrie en introduisant par exemple dans la chambre de l'oxygène en même temps que le dépôt. Parmi les différents types de pulvérisation utilisés, le Magnétron est la méthode la plus répandue [5].

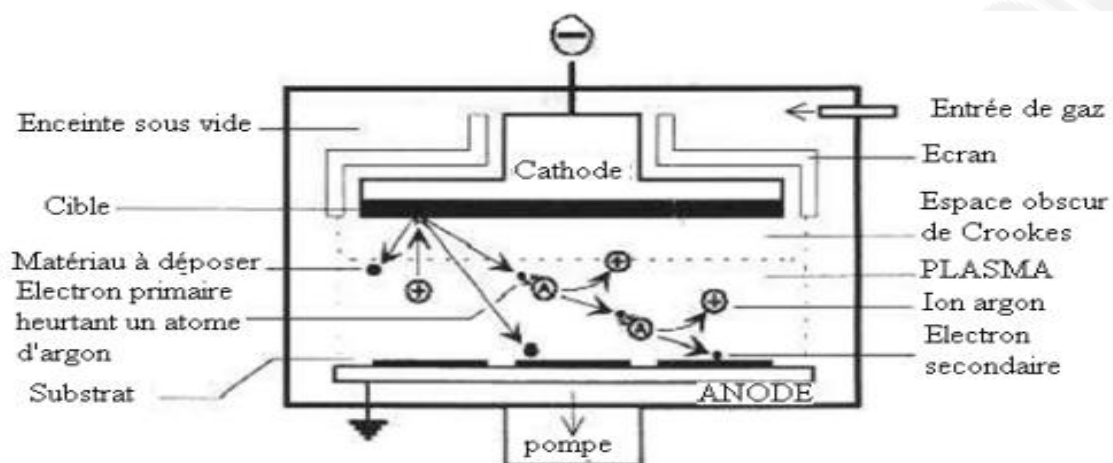


Figure II.2: Schéma du principe de la pulvérisation [6].

II.3 Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

La technique de dépôt chimique en phase vapeur, ou "Chemical Vapor Deposition" (CVD), consiste à provoquer des réactions chimiques entre plusieurs gaz ou vapeurs pour former un dépôt solide sur un substrat chauffé. Elle s'effectue en général dans un four dans lequel on introduit les espèces réactants. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte où sont placés les substrats chauffés. Cette réaction chimique nécessite un apport de chaleur au substrat, réalisé soit par effet joule, induction, radiation thermique ou laser.

Dans cette technique, plusieurs paramètres entrent en jeu (température, pression, présence d'un plasma, nature des produits volatils, etc.). La température nécessaire pour provoquer les réactions chimiques dépend du type de réactants utilisés et du type de réactions désirées. Cette température est souvent très élevée, de l'ordre de 800 °C-1000 °C. Les variantes du procédé sont :

- elle peut être considérablement réduite en abaissant la pression de travail (on parle alors de “Low-Pressure Chemical Vapor Deposition” (LPCVD)), qui permet des dépôts à basse pression ; l’augmentation de la pression fait appel à la technique HPCVD (High Pressure Chemical Vapor Deposition) et à la pression atmosphérique on trouve la technique APCVD.

- La basse pression donne des dépôts uniformes sur des objets divers LPCVD (Low pressure Chemical Vapor Deposition) ; c’est le cas de réacteur à paroi chaude qu’il est chauffé directement.

- L’assistance d’un plasma pour obtenir des dépôts à des températures plu basse, ce qui augmente aussi la qualité et la vitesse de déposition (Plasma Enhanced Chemical Vapor Diposition PECVD).

- L’assistance d’un laser permet de localiser sur les pièces différentes zones le recours aux composés organométalliques OMCVD abaissent considérablement les températures d’obtention du dépôt.

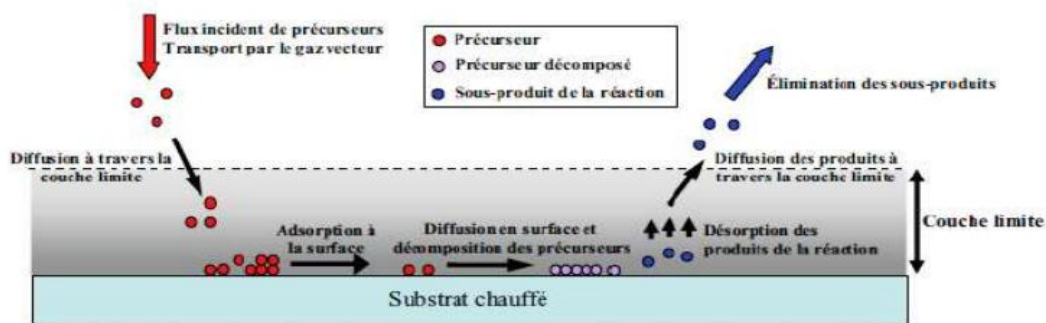


Figure II.3 : Schéma du principe de dépôt par le procédé CVD [7].

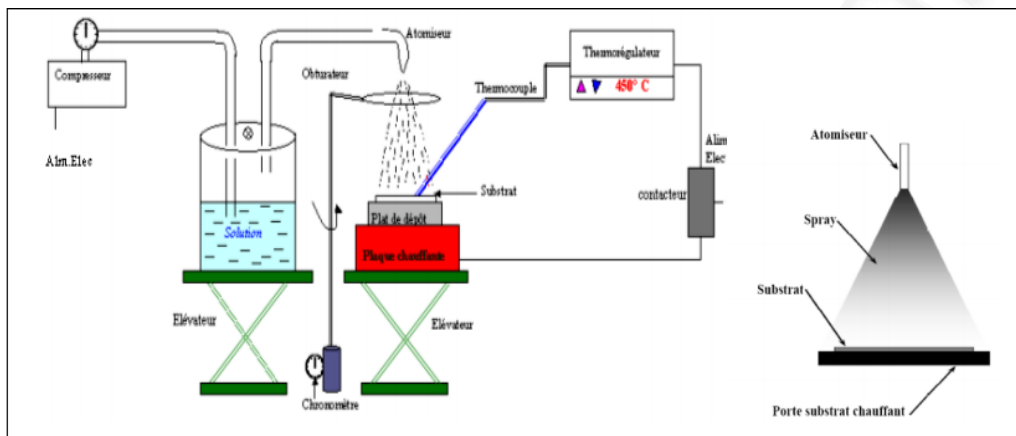
Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d’épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence. Cependant ces techniques ont l’inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et celui d’avoir une température de réaction souvent élevée.

II.4 La pyrolyse par pulvérisation :

La technique consiste à pulvériser une solution contenant des précurseurs sur un substrat chauffé (voir la figure II.4.). Les petites gouttelettes de la solution pulvérisée sont générées par un atomiseur sous la pression d’un gaz. La température du substrat est un paramètre

important qui assure l'évaporation complète des solvants au niveau du substrat lors de la formation de la couche [8]. L'épaisseur de la couche dépend de la concentration des précurseurs, du volume de la solution à pulvériser et du temps de dépôt. Le dépôt peut être réalisée à l'air libre si les constituants ne sont pas nocifs [9], ou dans une enceinte dans le cas inverse.

Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de μm de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés, à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat



La figure II4 : Diagramme schématisé d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [10]

II.5 Le procédé Sol-Gel :

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen, qui décrit dès 1845 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». Le procédé sol-gel était né mais il fallut attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière. Dans les années 1930, la firme allemande Schott Glaswerke utilise pour la première fois le procédé de polymérisation sol-gel pour la fabrication de récipients en verre puis de rétroviseurs. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939.

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques

Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application.

II.5.1 Principe physico-chimiques :

II.5.1.1 Les précurseurs :

Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à température proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. Ces précurseurs sont essentiellement des alcoxydes métalliques de formule $M(OR)_m$ ou M est un atome (le plus souvent métallique) et R un groupement organique alkyl C_nH_{2n+1} . Il existe deux voies de synthèse sol-gel, qui sont :

- **Voie inorganique ou colloïdale** : obtenue à partir des sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère et difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- **Voie métalo-organique ou polymérique** : obtenue à partir des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes $M-OH$ puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons $M-O-M$. les deux voies de synthèse sont représentées sur la figure II.4.

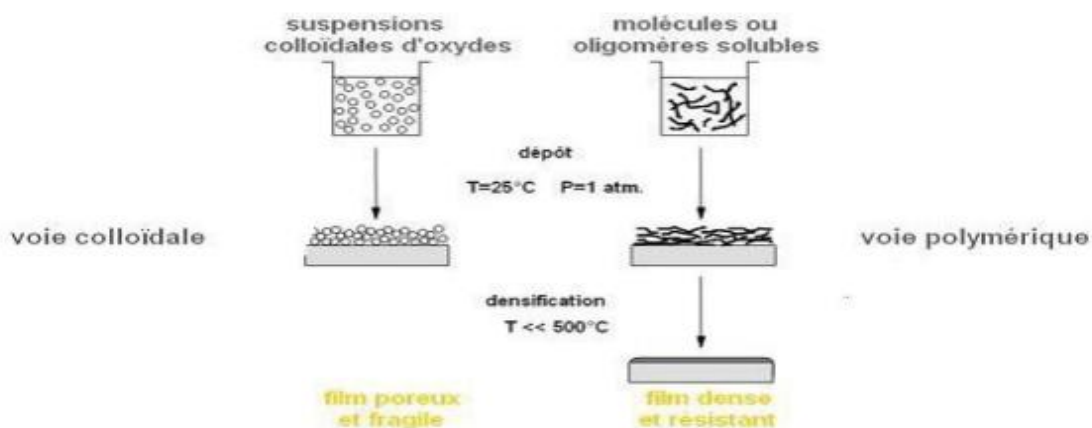
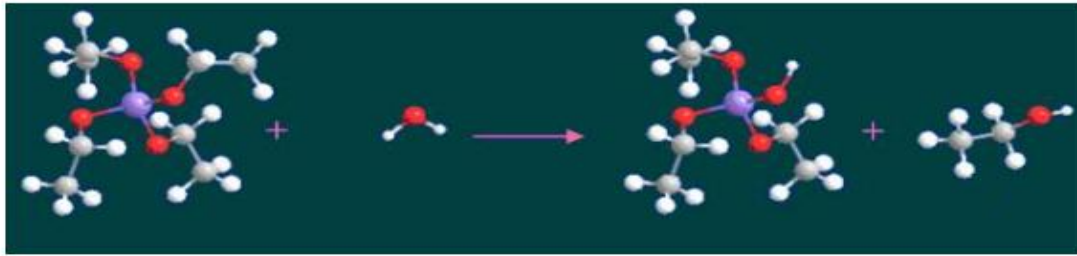
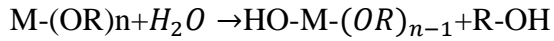


Figure II.5 : Procédé sol-gel

II.5.1.1.1 Réaction d'hydrolyse :

L'hydrolyse d'une substance est sa décomposition par l'eau grâce aux H^+ et OH^- provenant de la dissolution de l'eau. Donc, c'est la substitution nucléophile d'un ligand $-OH$ par un ligand $-OR$. Cette réaction s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool comme le montre la réaction chimique suivante :



● : Matériau M, ● : oxygène, ● : carbone, ○ : hydrogène

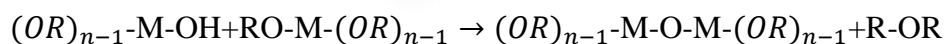
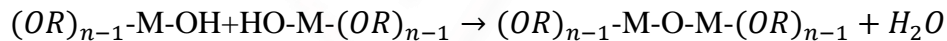
Figure II.6 : Illustration de la réaction de l'hydrolyse

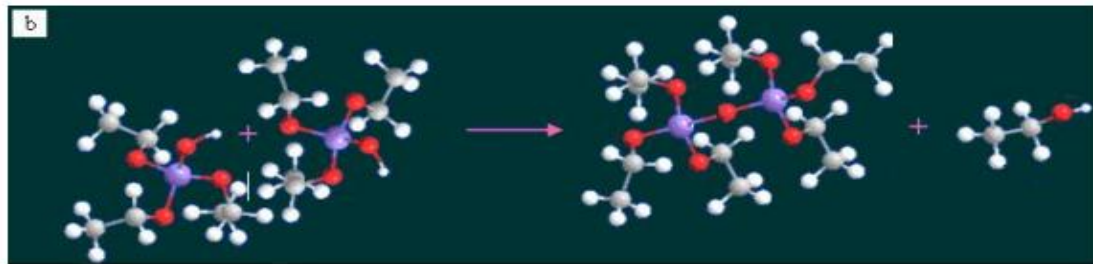
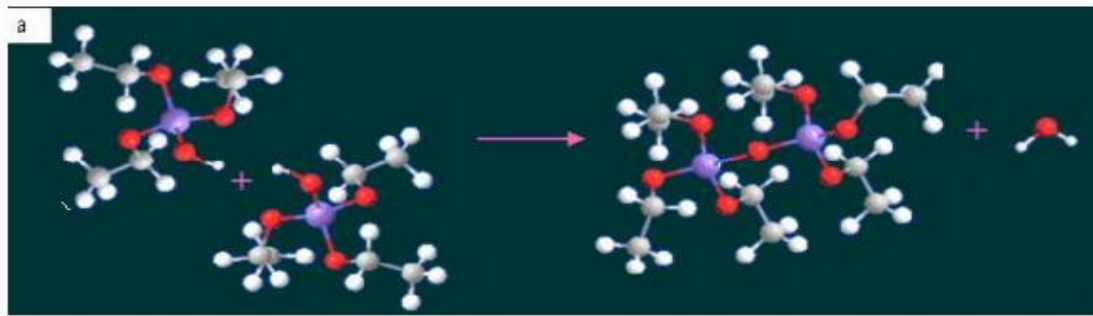
La réaction d'hydrolyse est facilitée par l'ajout d'un catalyseur, acide ou basique, de nature organique ou inorganique

En fonction de la quantité d'eau présente dans la solution et la présence d'éventuels catalyseurs, la réaction d'hydrolyse peut se poursuivre jusqu'au remplacement de tous les groupes $-OR$ par des groupes $-OH$ (fig. II.4)

II.5.1.1.2 Réaction de condensation :

Les groupements $-OH$ générés au cours de l'hydrolyse (partielle ou totale) sont de bons nucléophiles, ils vont lier entre eux par une réaction de condensation, cette réaction produit alors de l'eau ou de l'alcool et entraînera la création des ponts $M-O-M$ ou chaque atome d'oxygène devient un pont reliant deux atomes du métal M





● : Matériau M, ● : oxygène, ● : carbone, ○ : hydrogène

Figure II.7 : Illustrations de la réaction de condensation

a : production de l'eau, b : production de l'alcool

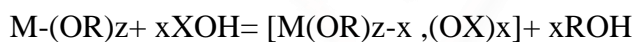
II.5.1.2 mécanismes réactionnels :

L'élaboration de réseaux d'oxydes par procédé sol-gel se déroule via des réactions de polymérisations inorganiques en solution à partir de précurseurs moléculaires, généralement des alcoxydes métalliques : $M(OR)_n$ où M est un métal de degré d'oxydation n et OR est un groupement alcoxyde correspondant à un alcool déprotonné[11].

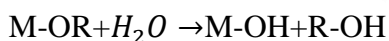
Les alcoxydes métalliques doivent être d'une grande pureté et présentent une solubilité élevée dans une grande variété de solvants. Cette condition de grande solubilité ne peut généralement être réalisée que dans des solvants organiques [12]

Cette polymérisation se déroule en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation.

L'hydrolyse et la condensation d'alcoxydes métalliques sont équivalentes à une substitution nucléophile des ligands alcoxy par des espèces hydrolysées XOH.



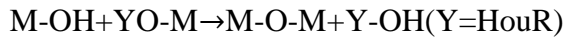
□ L'hydrolyse: cas où X=H



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

□ La condensation : (cas où X=M)

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



Il s'agit d'une oxalation. La liaison entre atomes est assurée par un pont oxo (-O-)[13].

II.5.1.3 Formation du film (la transition sol-gel) :

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes de polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions de l'hydrolyse et de la condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est-à-dire de façon pratique la taille du récipient). La viscosité devient également infinie : c'est le point de transition sol-gel. se pions est illustre sur **la Figure II.8.**

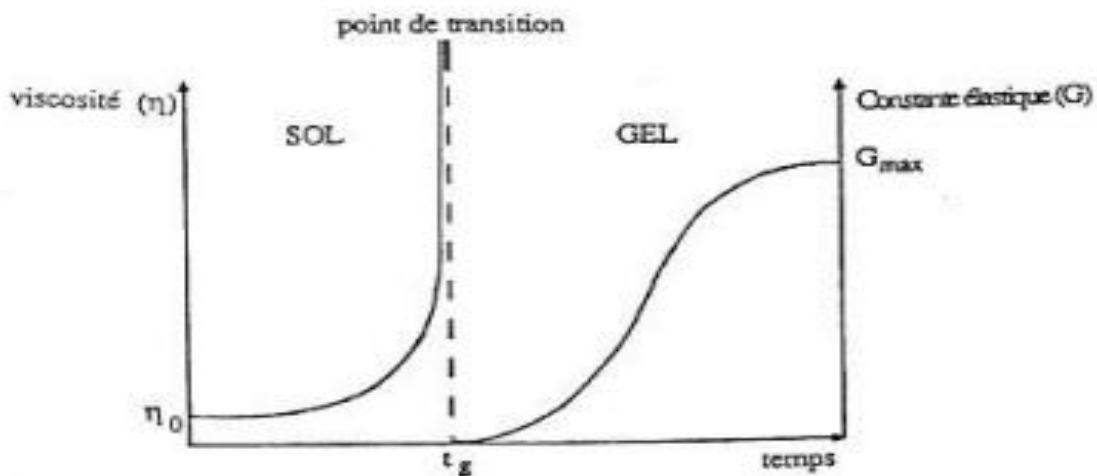


Figure II.8. Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel .le point tg correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte.

La Figure II.7 représente l'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, en fonction du temps : à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers s valeur maximale.

A partir de cet instant, l'amas infini appelé "fraction gel " continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé.

La phase "gel" dans le procédé sol-gel est définie et caractérisée par un "squelette" solide en 3D inclus dans une phase liquide. La phase solide est typiquement un sol polymérique condensé où les particules se sont enchevêtrées pour former un réseau tridimensionnel.

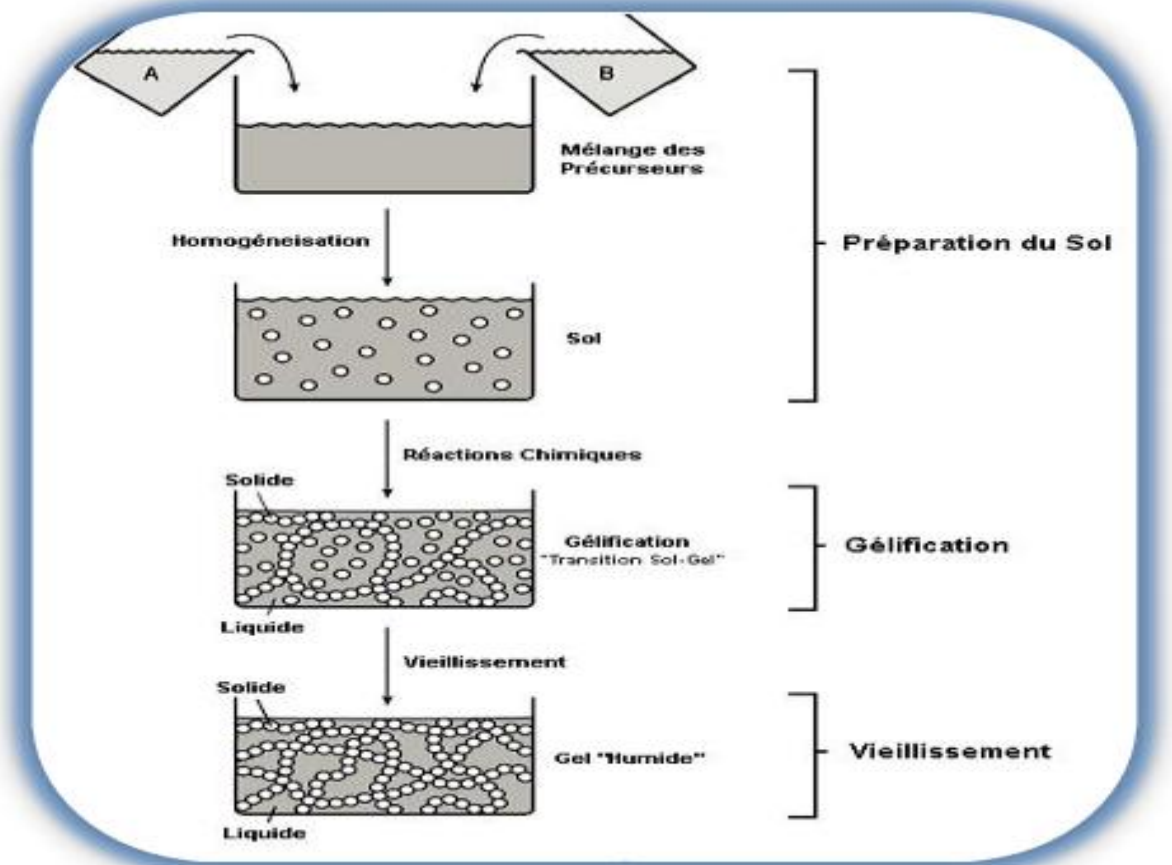


Figure II.9. Les différentes étapes de formation des gels [14].

II.5.1.4 les paramètres qui influencent la cinétique des réactions :

Dans le cas des précurseurs alcoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions, et par conséquent, détermine déjà ses propriétés à venir. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit). Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction, et par suite la Figure II.4 Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration

- **La température**

C'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas,

elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides [15].

□ **Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration**

Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Le contrôle de la réaction d'hydrolyse pose plus de problèmes, notamment avec les alcoxydes de métaux de transition avec lesquels on peut aller jusqu'à la précipitation de l'hydroxyde si on ne prend pas de précautions particulières [16]

Lorsqu'on veut hydrolyser plusieurs alcoxydes de réactivité différente vis-à-vis de l'eau, on commencera par hydrolyser le moins réactif et on introduira ensuite les autres alcoxydes dans l'ordre de réactivité croissante. Ce mode opératoire ne suffit pas toujours pour aboutir à un contrôle efficace de la réaction et à la production d'un gel homogène. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation; en effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions.

□ **Le solvant**

Les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique [17].

Les solvants s'affectent sur la viscosité et les forces de tension superficielle, aussi sur les propriétés de l'oxyde, telles que la densité et par conséquent sur la porosité et la taille des pores du matériau

□ **Le taux d'hydrolyse (H) :**

C'est un paramètre essentiel du procédé sol gel, il est défini comme étant le rapport de la concentration molaire de l'eau sur celle l'alcoxyde métallique :

$$H = \frac{CH_2O}{CM(OR)_4}$$

A ces deux paramètres nous pouvons ajouter le pH du milieu, la température et le taux de complexation, dans le cas d'utilisation de complexant moléculaires (acétylacétone, acide ect.) afin de diminuer la réactivité des alcoxydes des métaux transition

□ Le pH du sol (choix du catalyseur)

Etant donné les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions ; en effet, les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction : le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes -OR par $-OH^-$ (hydrolyse), tandis que l'anion OH^- , attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M -O-M (condensation) (fig. II.8). [18]

En résumé, on peut dire qu'un milieu acide favorise l'hydrolyse, alors qu'un milieu basique accélère la condensation et mène à des d'amas caractérisés par une forme sphérique . La catalyse agit donc directement sur la forme du matériau élaboré .ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité du matériau final, ce qui conditionnera partiellement les propriétés physiques.[19]



Figure II.10. Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse [18].

II.5.1.5 Influence de séchage :

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

Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

□ **Xérogel** : séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%.

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

□ **Aérogel** : séchage en conditions critiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume.

L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. On obtient ainsi un matériau très poreux avec des propriétés d'isolation exceptionnelles. Le passage d'un sol au gel, dont la viscosité peut être contrôlée, permet également la réalisation de fibres et de films divers supports par trempage ou vaporisation [19]

Tableau II.1 : Température critique (Tc) et pression critique(Pc) de quelque solvant

Solvant	Tc (c°)	Pc(10 ⁶ Pa)
<i>H₂O</i>	374	22.1
Méthanol	240	7.9
Ethanol	243	6.3
Acétone	236	4.7
<i>CO₂</i>	31	7.6

A partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux dense ou massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films ou couches minces **Figure II.10**

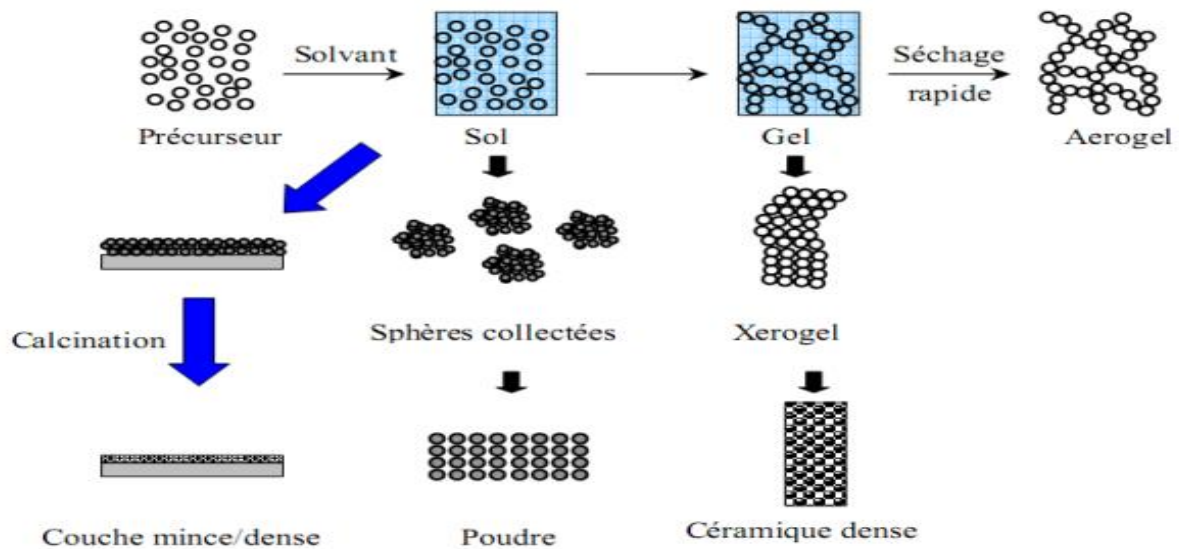


Figure II.11. Diversité des matériaux sol-gel et de leur mise en forme [20]

II.5.2 Application de la méthode Sol-Gel au dépôt de couches minces

Le procédé sol-gel possède un fort potentiel pour l'élaboration de couches minces. C'est donc dans ce domaine que le procédé sol-gel trouve ses principales applications et entre en compétition avec les procédés de dépôt sous vide. Ces principaux avantages sont la simplicité, la rapidité, le revêtement simultané des deux faces et la possibilité de former des multi-couches. Il permet également de réaliser des revêtements multi-composants (ZnO-TiO₂) en mélangeant simplement les alcoxydes correspondants dans la solution de départ.

Le procédé sol-gel permet de réaliser des couches minces sur des supports très différents : verres, céramiques, métaux, polymères. Il ouvre, de ce fait, la porte à des applications très variées

Les principales applications des revêtements sol-gel ont pour objet la modification des propriétés optiques : coloration, antireflet, absorption des UV, pouvoir réfléchissant, contraste des écrans cathodiques. La tendance actuelle pour créer de nouveaux produits verriers, avec de nouvelles fonctionnalités, est de modifier la surface du verre par un dépôt plutôt que de changer sa composition. Le procédé sol-gel permet de réaliser des films colorés transparents ou opalescents qui trouvent des applications dans les lampes halogènes, les verres automobiles ou encore les bouteilles



Figure II.12. Verre de vitre avec un revêtement sol-gel poreux anti-réflexion en bas et sans revêtement en haut.

L'électronique offre elle aussi un débouché important pour les films sol-gel. Le procédé est compatible avec les technologies modernes et les dépôts sol-gel peuvent être réalisés sur des plaquettes de silicium.

Une des applications les plus intéressantes des dépôts de xérogels en couche mince est la réalisation de miroirs interférentiels (miroir de Bragg). Dans un tel dispositif, des couches alternées de haut et bas indices doivent être réalisées, d'épaisseurs parfaitement contrôlées (en général $\lambda/4$). La plupart du temps, la couche de haut indice est constituée d'un film de silice alors que celle de bas indice peut être un film de zircone, ou un nanocomposite de zircone et d'un polymère classique. De tels miroirs ont été réalisés pour des lasers de puissance.

D'autres propriétés de surface peuvent être obtenues par dépôt sol-gel. Des revêtements hydrophobes à base de produits fluorés sont déposés sur les vitrages pour pare-brise ou à l'intérieur de capillaires [21].

II.5.2.1- les différentes méthodes de dépôt du sol gel en couches minces :

Le procédé sol gel est une méthode bien adaptée à la préparation de films minces. Les techniques les plus utilisées sont le « spin-coating », le « dip-coating ».

II.5.1.1.1-Centrifugation ou spin-coating :

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm^2 . Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, schématisées sur la Figure II.12:

1) le dépôt de la solution ;

- 2) le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat ;
- 3) la rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme ;
- 4) l'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé .[23]

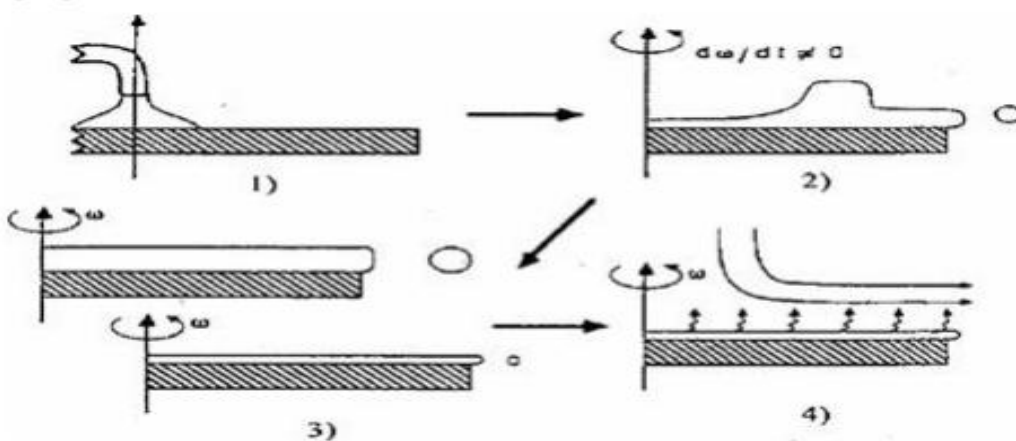


Figure II.13 Les quatre étapes du dépôt par centrifugation [22]

II.5.1.1.2 Le dépôt par tirage ou dip-coating

La technique de trempage ou "dip-coating" est particulièrement bien adaptée à la réalisation de couches minces car elle permet le dépôt des films très homogènes sur des substrats de grande taille. Elle permet de plus d'ajuster la microstructure (porosité, cristallinité) des dépôts et d'en contrôler l'épaisseur.

Cette méthode consiste à immerger le substrat dans la solution et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière (figure 2.13). Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux. Le procédé a été décrit en cinq étapes [22]:

- l'immersion,
- le début de sortie du substrat,
- le dépôt du liquide et début de l'écoulement,
- l'écoulement
- et l'évaporation.

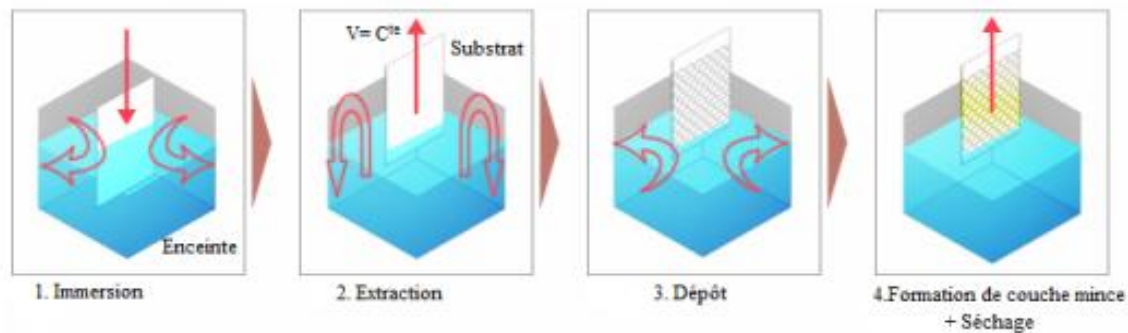


Figure II.14 : Etapes principales de la méthode du dip coating

II.5.2.2-Densification des couches minces :

Cette étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit ces deux opérations, nécessaires à l'obtention de couche mince de bonne qualité ; changent les propriétés structurels des matériaux utilisés.

II.5.2.2.1 le séchage des couches minces :

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante de matériaux de qualité. L'évaporation du solvant augmente très rapidement la reconcentration des espèces réactives. Ce phénomène a deux conséquences majeures et opposées. Dans un premier temps, le séchage rapide ne laisse que peu de temps pour la formation de liaisons entre les chaînes polymérique. Ces chaînes peuvent donc facilement s'interpénétrer se compacter, favorisant ainsi la densité d'un xérogel en couches mince par rapport à celle d'un xérogel monolithique. Ce phénomène est d'autant plus marqué que les chaînes polymériques initiales sont faiblement ramifiées [23]. Dans un deuxième temps, elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un effondrement de la structure provenant des forces capillaire P induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores. . Elle consiste à extraire le solvant contenu dans les pores du gel afin de le remplacer par de l'air, en tentant de conserver au mieux la structure et l'intégrité du réseau solide formé. L'extraction totale du solvant est envisageable. Lors du séchage des gels il y a deux facteurs qui rendent cette opération délicate :

- La présence des pores de dimensions nanométriques.
- La faible quantité de matière solide rend les propriétés mécaniques des gels très faibles[20].

II.5.2.2.2 le recuit des couches minces :

Le recuit des couches minces a une importance primordiale car il permet d'éliminer les espèces organiques présentes dans la solution de départ et de densifier le matériau car après

séchage, les groupements alkyles (-OR) sont toujours présents dans le film. Il permet également la fermeture des pores. Or tous ces changements sont à l'origine du bouleversement de l'équilibre mécanique conduisant à la création de contraintes. Il est important à signaler que la température de recuit est étroitement liée à la dilatation thermique, pour cela le substrat doit avoir un coefficient de dilatation thermique proche de celui de la couche mince car, comme il est plus épais il va imposer sa déformation ce qui peut engendrer des failles ou des craquelures destructives suite à la relaxation du film. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C. Dans la suite du texte et pour des températures supérieures, ces recuits seront appelés recuits à hautes températures. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit.

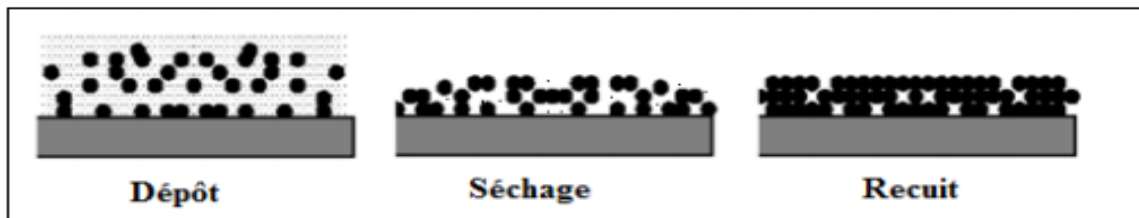


Figure II.15: Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.

L'autre source de contrainte provenant des recuits est la possible différence de coefficients de dilatation thermique entre le matériau déposé sous forme de couche mince et le substrat. Le substrat, beaucoup plus épais que la couche ; va alors imposer sa déformation à la couche mince, celle-ci étant fixée au substrat. Des failles ou des craquelures destructives peuvent apparaître afin de relaxer le film.

De tels défauts peuvent rendre les échantillons inutilisables pour leurs études ou leurs applications [23]

Référence :

- [1] P. Causta, Nanomatériaux, Structure et élaboration, Technique de l'Ingénieur, M 4 026 (2001).
- [2] Z.L.Wang, Y Lui, Z.Zhang, Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials, Vol. 1: Synthesis, Kluwer Academic/Plenum Publishers, USA (2002).
- [3] S. J. Chen and all: Journal of Crystal Growth 240, 467-472 (2002).
- [4] J. Jacque Bessot, S. Audisio, Techniques de l'ingénieur; traitement desurface M5,4pp. 1655-1660 (1989).
- [5] A. Moustaghfir, Thèse de l'Université Blaise Pascal (LPMM)(2004).
- [6] Sylvie Fay , thèse de doctorat N° 2899, école polytechnique fédérale de Lausanne (2003).
- [7] I. Gelard, thèse de doctorat, l'Institut Polytechnique de Grenoble, France (2009)
- [8] J. Hirunlabh, S. Suthateeranet, K. Kirtikara, Ralph D. Pynn, Thammasat Int. J. Sc.Tech.3 (1998) 2.
- [9] Saleh Zerkout, Thèse de doctorat, Université de Constantine (2004).
- [10] MAACHE Mostefa thèse doctorat, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER DE BISKRA 2014
- [11] CHELOUCHE Salim, thèse magister, UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF 2012
- [12] Attallah Mourad, thèse magister, Constantine (2010)
- [13] K. Mouhli, K.Tarajt, "élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO:Al par le Procédé sol-gel", mémoire DEA, université de Bejaia (2010).
- [14] Aoudjit Farid, "synthèse et caractérisation des catalyseurs xérogels et aérogels à base de molybdène et de tungstène et leur application dans l'isomérisation des paraffines C5-C6", thèse magister, Boumerdes (2008).
- [15] Arab Louiza THESE DE DOCTORAT de UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE(2012).

-
- [16] J.P.Poilot, F.Chaput, L.Malier, A.Brun, Y.Lévy et J.-P. Galaup. Images de la physique, 44 (1998).
- [17] D.Gallagher and T.A.Ring: Sol-gel processing of ceramic films, Chimia 43, 298(1989).
- [18]E. J. A. Pope and J. D. Machenzie: J. of Non-Crisalline Solids 87, 185 (1986).
- [19] K. Mouhli, K.Taraft, "élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO:Al par le procédé sol-gel", mémoire DEA, université de Bejaia (2010).
- [20]Ghazzal Mohamed Nawfal, ", thèse doctorat, université Paul Verlaine de Metz (2008). [21] Dossier Technique de rescol centre technologique paris
- [22] Sébastien c doctorat, université Claude Bernard – Lyon 1 (2003).
- [23] Tadjenanet Yasmina, thèse de master, université de Boumerdes .2013

*Chapitre III : Technique de
caractérisation structurale,
optique et morphologique*

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous détaillerons les principales techniques de caractérisation de surface utilisées. Nous verrons à travers quelques rappels théoriques, l'intérêt qu'elles présentent et les informations qu'elles peuvent fournir pour la caractérisation de nos échantillons.

III.1 La diffraction des rayons X :

III.1.1 Principe :

L'interaction des rayons X avec la matière permet dans la gamme d'énergie et de longueur d'onde des photons X, la mise en évidence de certaines propriétés structurales de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique . Ainsi, dans certaines conditions géométriques et physiques [31] dites de diffraction résumée par la loi de Bragg, un plan cristallin du réseau (famille de plans d'indice de Miller (hkl) de distance inter - réticulaire d_{hkl}) diffracte dans la direction 2θ par rapport au faisceau X incident selon:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

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

Cette technique consiste à irradier un échantillon à l'aide d'un faisceau de rayons X sous un angle θ puis à mesurer l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ .

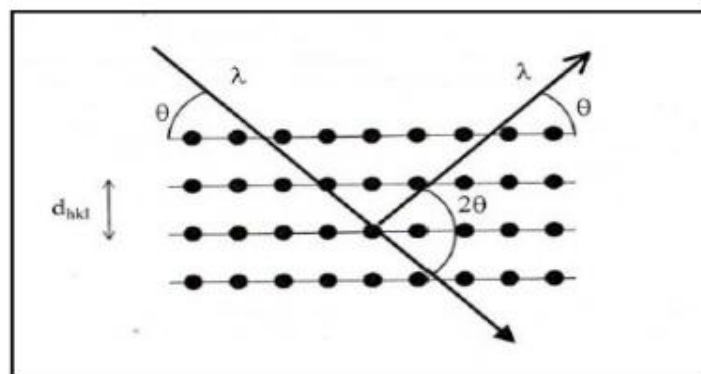


Figure III. 1 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg [2]

III.1.2 Détermination des paramètres de maille :

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

Pour chaque type de structure cristalline (cc, cfc, hcp), la connaissance de la position de chaque pic et des indices (h, k, l) des plans diffractant associés permet de calculer les paramètres de maille. Dans notre cas il s'agit de la maille hexagonale du ZnO dont l'expression est donnée sous la forme suivante [3] :

$$d(hkl) = \frac{a}{\sqrt{\frac{4(h^2+k^2+hk)}{3} + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad (3.2)$$

a et c étant les paramètres de la maille élémentaire.

III.1.3 Détermination des contraintes et de la taille des grains :

Les domaines de diffraction cohérente sont des domaines de matière dans lesquels le solide est structuralement continu. Ces domaines peuvent être limités par la présence des défauts linéaires ou plans : ces domaines sont connus sous le nom de cristallite. Les rayons X sont sensibles à ces cristallites ; si leur dimension est inférieure à 1000 Å environ, on observe un élargissement de la raie de diffraction qui est inversement proportionnel à la taille des cristallites. En effet, la relation de Scherrer permet de déterminer la taille des cristallites à partir des largeurs à mi-hauteur qui sont caractéristiques des raies de diffraction. Nombreux sont encore les travaux où la taille des particules est déterminée à partir des profils des raies de diffraction par la méthode de Scherrer [4] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (3.3)$$

Pour la mesure de la déformation on a utilisée la loi suivante :

$$\epsilon = \frac{c-c_0}{c_0} \times 100 \quad (3.4)$$

Peak Width - Full Width at Half Maximum (FWHM)

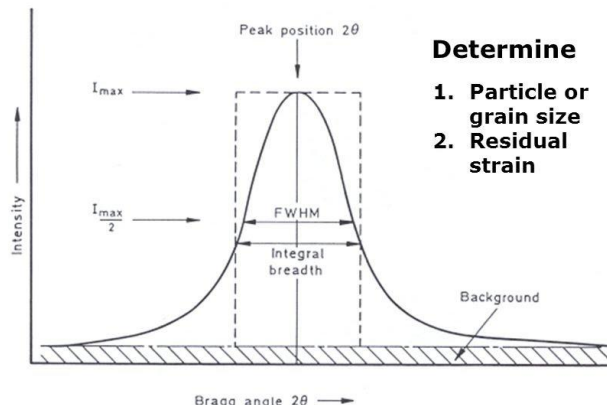


Figure III.2 : Illustration montrant la définition de β =FWHM à partir du spectre de diffraction de rayons X

III.2 La microscopie à force atomique AFM :

III.2.1 Généralités :

La microscopie à force atomique (AFM) (en anglais, Atomic Force Microscopy, AFM) (un type particulier de microscope à champ proche), concerne tous les types de matériaux, qu'ils soient isolants, conducteurs ou semi-conducteurs. Elle est très adaptée à la caractérisation de la surface des matériaux à l'échelle nanométrique, cette technique permet d'obtenir une information quantitative des morphologies locales et sous certaines conditions de déterminer la taille des grains . Son principe repose sur la détection des forces atomiques (celles de Van Der Waals et les forces électrostatiques) s'exerçant entre la surface de l'échantillon et une pointe à faible rayon de courbure. Cette technique peut fonctionner à l'air ambiant, sous vide, ou bien dans les liquides (eau et solvants).



Figure III.3 : Microscope à force atomique et ses accessoires [5].

III.2.2 Principes de fonctionnement :

Le principe de l'AFM utilisé repose sur la mesure de la force qu'exerce une pointe placée à l'extrémité d'un microlevier (cantilever) sur un échantillon au cours d'un balayage à sa surface. et va donc être soumis tout d'abord à des forces attractives, puis répulsives. A partir de cette évolution nous relevons 3 modes principaux de fonctionnement : le mode contact, le mode non contact et le mode intermittent ou mode tapping (Fig. II.21). Le système optique permettant de détecter la déflexion du ressort se compose d'une diode laser, d'un miroir et d'une cellule photoélectrique. Cette dernière est formée de quatre photodiodes permettant de recueillir les déflexions du levier. (Figure III.4).

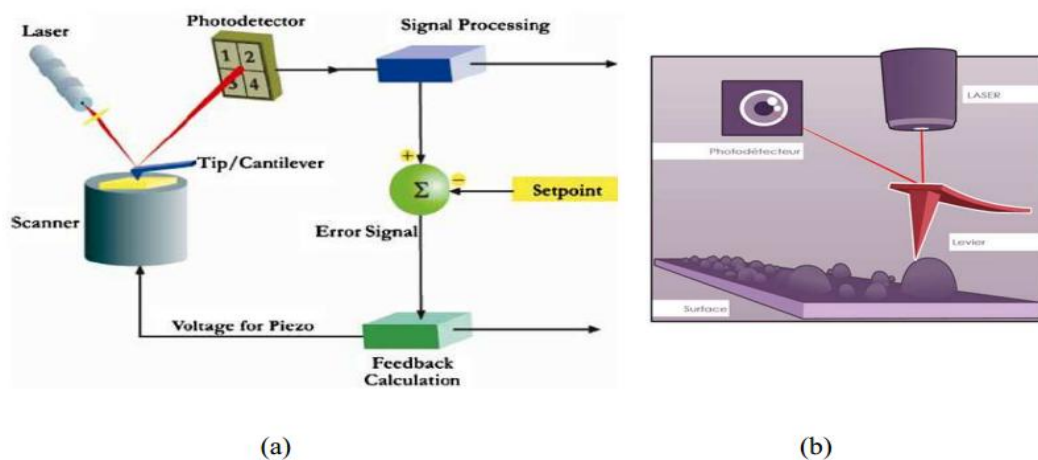


Figure III.4 : (a) principe de fonctionnement d'un AFM,
(b) détail de la zone d'interaction pointe-échantillon.

Lorsqu'une surface est balayée, les atomes en bout de pointe et les atomes à la surface de l'échantillon interagissent par apparition de micro répulsion. Cette force de répulsion (capillaires, électrostatiques, Van der Waals, frictions...) qui respecte parfaitement la topographie de l'échantillon est proportionnelle à la déflexion du microlevier. Les images de la surface sont ainsi obtenues par des déplacements horizontaux et verticaux de la pointe par rapport à l'échantillon [6].

La morphologie de surface des couches élaborées est analysée à l'aide d'un microscope à force atomique (PACIFIC NANOTECHNOLOGY) du laboratoire d'Optique Appliquée- Université de Sétif. Le microscope AFM en mode contact «tapping» opérant est équipé de pointes en silicium dont le rayon de courbure est environ 20 nm. Les observations AFM permettent de déterminer la rugosité des surfaces, laquelle s'exprime notamment par la rugosité Rms (Root Mean Square) dont le calcul s'effectue à l'aide de l'équation suivante :

$$Rms = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (z-zm)^2}{n-1}} \quad (3.5)$$

Z_m est la valeur moyenne des hauteurs sur la surface analysée, Z_i est la valeur courante de la hauteur et n représente le nombre de points de mesures.

III.3-La spectroscopie UV visible:

La spectroscopie ou spectrophotométrie consiste à mesurer les rayonnements magnétiques émis, absorbés ou diffusés par la matière. Elle repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine du proche UV au très proche IR soit entre 190 et 1100nm. Les spectres enregistrés donne la transmittance ou l'absorbance en fonction de la longueur d'onde du rayonnement ou parfois du nombre d'onde. Elle peut aussi nous renseigner sur , l'estimation du gap optique et des tailles des cristallites et aussi sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques.

III.3.1 Principe:

Un milieu homogène traversé par la lumière absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leurs énergies, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu. En analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique à l'aide d'un monochromateur. Ces méthodes d'analyses sont non destructrices vis -à-vis de l'échantillon.

Le spectrophotomètre est constitué de trois parties principales : La source du rayonnement, le porte échantillon et référence. Cette spectroscopie électronique consiste à mesurer l'atténuation d'un rayon lumineux incident d'intensité I_0 en fonction de la longueur d'onde lorsque celui-ci traverse un milieu homogène d'épaisseur d contenant une espèce absorbante

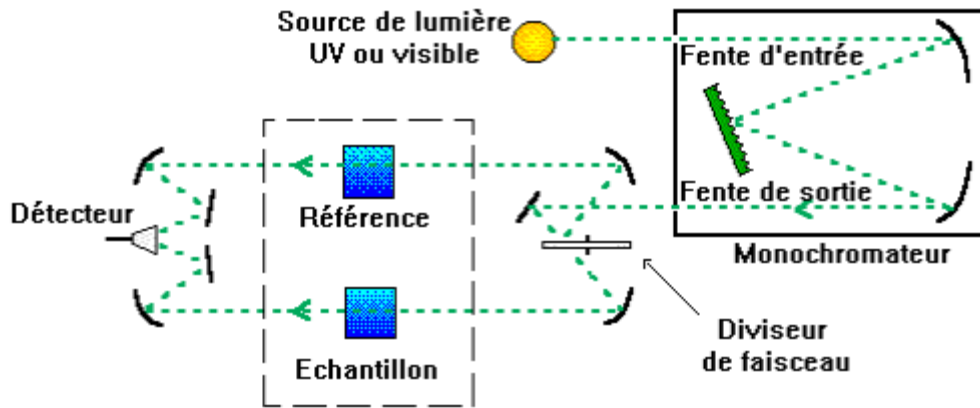


Figure III.5 Schéma du principe de la spectroscopie UV-Vis [7].

III.4 La méthode de quatre pointes. Mesure de résistivité :

Le terme pointe signifie ici que le contact au niveau de la couche mince s'effectue de manière ponctuelle par le biais d'une électrode en forme de pointe le plus généralement en or. Deux géométries de mesure peuvent exister: pointes alignées et pointes disposées en carré [8].

Cette mesure permet de connaître la résistance carrée R_{\square} très rapidement. Une sonde composée de 4 contacts métallique, alignés ou croisés, est appliquée sur la surface de l'échantillon. Un faible courant (I) est appliqué entre deux contacts, et la tension (U) est mesurée entre les deux autres contacts. La résistance carrée est donnée par U/I multiplié par un facteur de correction qui permet de prendre en compte les dimensions finies de l'échantillon.

Cette méthode ne fonctionne que si le diamètre de contact entre pointe et échantillon est petit devant la distance entre pointes et si la vitesse de recombinaison à l'interface pointe-échantillon est élevée de sorte que les porteurs injectés se recombinent immédiatement et ont un effet négligeable sur la conductivité du matériau. Elle peut être utilisée pour des échantillons de toutes formes.

La résistivité est donnée par :

$$\rho = R_{\square} \cdot d \quad (3.6)$$

$$R_{\square} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{\Delta V}{I} \quad (3.7)$$

Avec :

R_{\square} est la résistance carrée.

d est l'épaisseur de la couche.

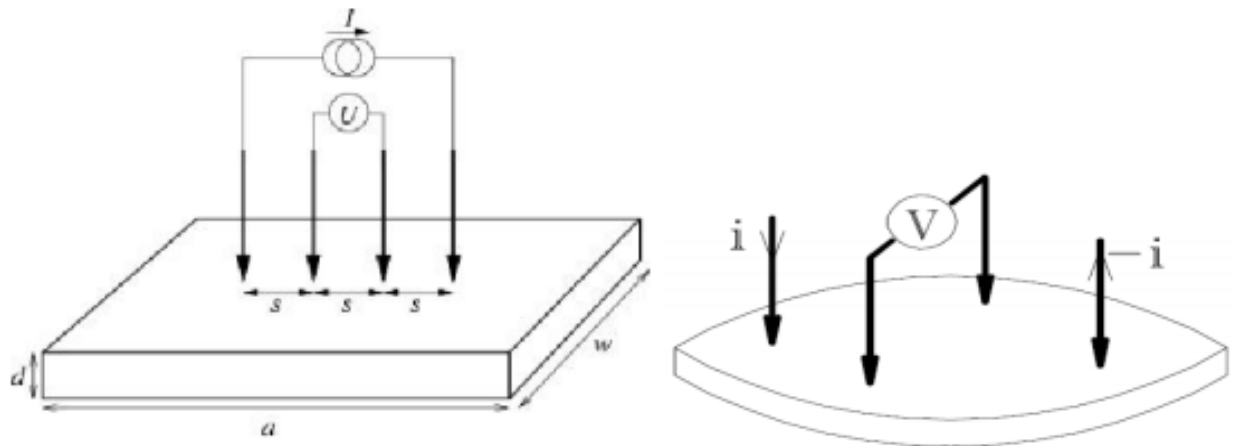


Figure III.6 Schéma représentatif de la méthode des quatre pointes

Reference:

- [1] R.W. James, Optical principles of the diffraction of X-rays, London (1958).
- [2] D. Raoufi, T. Raoufi, Applied Surface Science 5812–5817 ,255 (2009).
- [3] S. Venkatachalam, Y. Kanno, Current Applied Physics 1232–1236, 9 (2009)
- [4] A. Guinier, Théorie et Technique de la Radiocristallographie, Dunod, Paris (1964)
- [5] Arab Louiza THESE DE DOCTORAT ,UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE (2012)
- [6] MAACHE Mostefa , THESE DE DOCTORAT ,UNIVERSITE MOHAMED KHIDER DE BISKRA 2014
- [7] <http://dalmeyda.chez.com/cours/spectro/UV-spectro.htm>
- [8] E. Karmazsin, Thermoconductivité du solide, Techniques de l'ingénieur, Vol P1300 (2001) 1.

*Chapitre IV : Procédure
expérimentale d'élaboration
des films. Résultat et
discussions*

VI.1 Introduction :

Actuellement, l'objectif principal de développement de nouveaux matériaux TCO est de trouver des nouvelles structures offrant une faible résistivité et une transmittance très élevée dans le domaine visible. Récemment la combinaison entre les matériaux diélectriques, conducteurs et semi-conducteurs a permis de fabriquer des structures multicouches (TCO/Métal/TCO) offrant des performances opto-électriques élevées [1-2].

Dans ce chapitre nous avons procédé par la voie sol-gel comme technique d'élaboration des nanoxydes. Le type dip coating opté pour l'élaboration de nos couches est présenté dans ce chapitre. Il regroupe les différentes conditions sous lesquelles les dépôts et les caractérisations ont été réalisées. Ainsi, il aura pour but de définir les paramètres optimums pour l'élaboration de ces films minces.

VI.2 Procédure d'élaboration :

VI.1 2. Nettoyage des substrats :

Le nettoyage des substrats est une étape très importante qui s'effectue dans un endroit propre, car la moindre impureté peut engendrer la contamination et le décollement des couches déposées : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière. Il faut aussi vérifier l'état de la surface du substrat, qui ne doit comporter aucune rayure, ni défaut de planéité. [3]

Pour déposer les couches minces, nous avons utilisé des substrats en verre. Il est indispensable de passer ces derniers au nettoyage car leurs caractérisations sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

Le mode opératoire du nettoyage des substrats que nous l'avons choisi est le suivant:

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant ;
- Immersion dans l'acide Nitrique (4 mol/l) pendent 24 H.
- Brossage et rinçage à l'eau distillé;
- Immersion dans l'acétone dans un bain sous ultrasons à 70° C pendant 15 minutes ;
- Rinçage à l'eau distillée;
- Lavage dans le méthanol (96%) à 70° C dans un bain à ultrason pour éliminer les traces de graisse et d'impuretés collées à la surface du substrat ;
- séchage avec du papier Joseph

Après le séchage, les lames sont conservées à l'abri de toute sorte d'impuretés (dans un bécher couvert).

VI.2.2 Préparation des solutions :

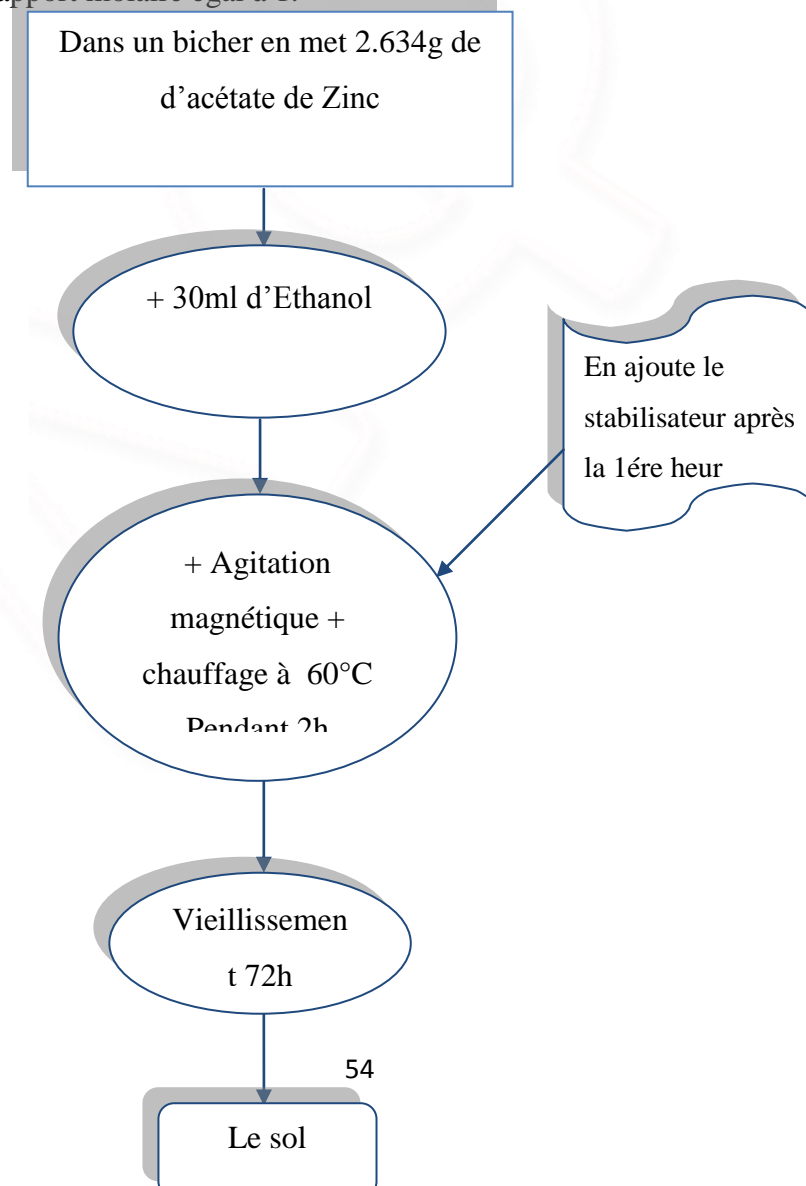
VI.2.2.1 Solutions non dopé :

La solution de précurseur (sol) conduisant au dépôt de couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO) a été obtenue par dissolution d'acétate de Zinc dihydrate: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Le sol a été préparé à partir de la dissolution de quelques grammes dans un bécher nettoyé avec de l'eau distillée et séché contenant un volume de: 30ml du solvant: Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) , après une heure en ajoute "quelques gouttes" de Monoéthanolamine (MEA: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) ou Diéthanolamine (DEA : $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{NH}$) il est ajouté afin de dissoudre des précipités possibles d'hydroxyde de zinc, le rapport molaire utilisé est égal à 1, $\frac{[\text{MEA}]}{[\text{Zn}]} = 1$. Le bécher est placé sur un agitateur magnétique chauffant réglé à 60°C . La suspension est laissée sous agitation pendant 2 H environ. Pendant l'agitation, le bécher est couvert pour éviter toute sorte de contamination et d'évaporation d'éthanol. La solution devient alors transparente de couleur jaunâtre, légèrement visqueuse et sa molarité finale est de M mol/l.

Dans notre travail on a fixée la concentration à 0.4 mol/l et on avarié le stabilisateur (MEA, DEA) avec le même rapport molaire égal à 1.

Figure IV.1 Diagramme de préparation de la solution non dopée



VI.2.2.2 Solutions dopée :

Pour le dopage en a dopée la solution avec le nitrate d'aluminium $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$, en a suivi le même procédé de préparation de solution non dopée mais en ajoute les nitrate d'aluminium au début avec l'acétate de Zinc.

on utiliser plusieurs pourcentages de dopage 0.5% ,1%, 1.5% et 2%

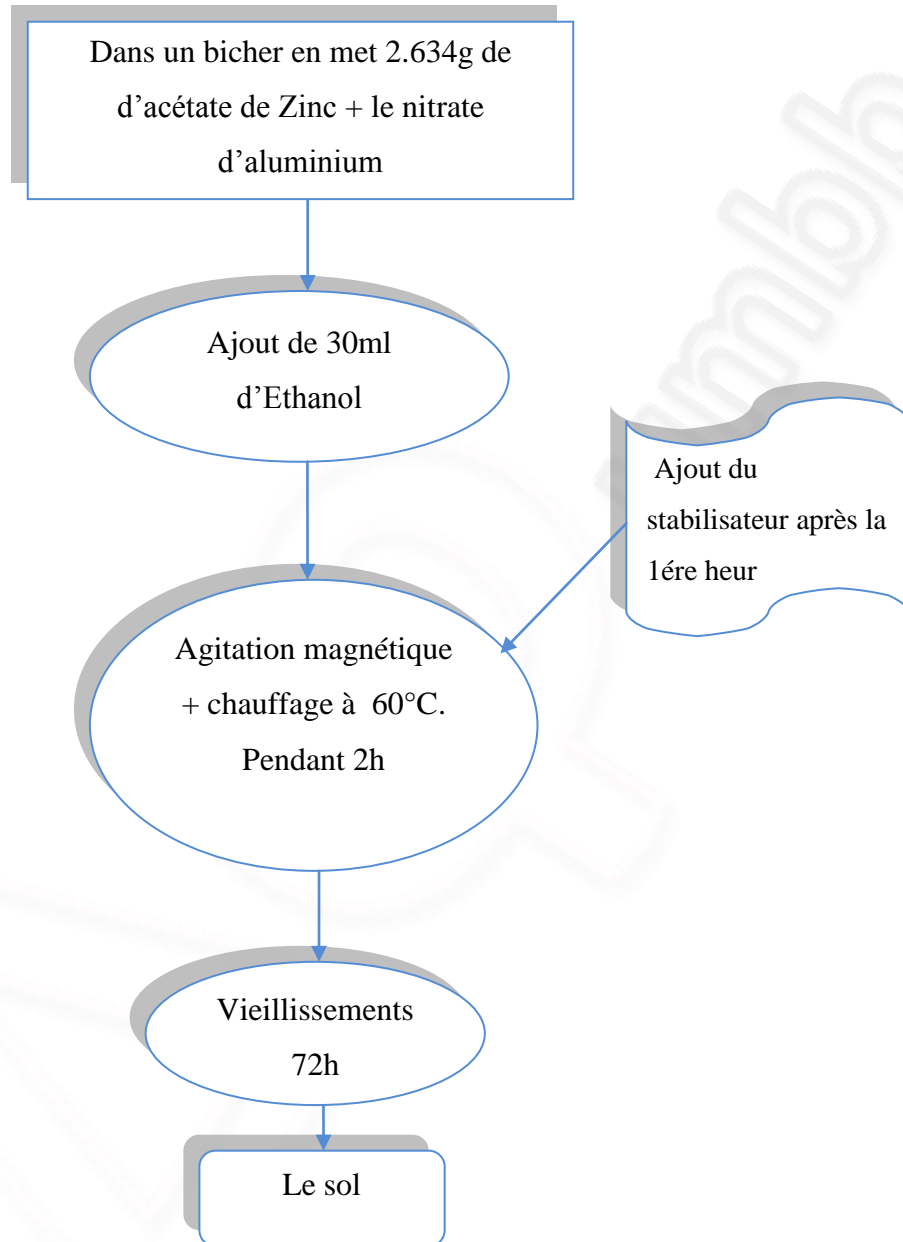


Figure IV.2 Diagramme de préparation de solution dopée

VI.2.3. Dépôt des couches :

Après le vieillissement des solutions en commence le dépôt. Les substrats en verre, soigneusement préparé sont immergées dans la solution de dépôt à la température ambiante. Après quelques secondes (30s) de trempage on remonte le substrat avec une vitesse constante (v

=1.25 mm/s). Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux. Toutes les couches ont été synthétisées dans les mêmes conditions et le nombre de couches appliquées est de 5, 7, 9 et 11 couches pour le ZnO non dopé et 20 couches pour le ZnO dopé à l'Aluminium. En effet, nous pouvons superposer plusieurs couches en répétant l'opération immersion-retirage que nous avons effectué après le séchage de la couche précédente. Ceci nous permet d'obtenir des épaisseurs plus importantes.

VI.2.4 Traitement des couches :

Un traitement thermique est nécessaire pour obtenir les couches minces du matériau souhaité car les propriétés physiques en dépendent, il s'effectue en deux étapes à savoir le séchage et le recuit.

VI.2.4.1 Séchage des couches mince :

L'opération du séchage des couches minces est une étape très importante et très délicate, elle est l'une des causes qui rend la réalisation d'un matériau solide difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau. Elle consiste à extraire le solvant contenu dans les pores du gel afin de le remplacer par de l'air, en tentant de conserver au mieux la structure et l'intégrité du réseau solide formé.

L'extraction totale du solvant est envisageable. Lors du séchage des gels il y a deux facteurs qui rendent cette opération délicate :

- La présence des pores de dimensions nanométriques.
- La faible quantité de matière solide rend les propriétés mécaniques des gels très faibles.[4]

Dans notre cas, le séchage s'effectue juste après le tirage, dans une étuve pendant 10 minutes à 3 températures différentes (120°C, 450°C et 500°C). Après le séchage, vient le refroidissement des films dans des conditions conventionnelles (15-20 mn) (à l'air libre).

VI.2.4.2 Recuit des échantillons :

Le traitement thermique opéré après l'élaboration des couches minces permet d'éliminer les résidus des précurseurs utilisés dans le sol en les pyrolysant. Le traitement thermique permet également de densifier le matériau et de le cristalliser dans la phase désirée. Il est important à signaler que la température de recuit est étroitement liée à la dilatation thermique, pour cela le substrat doit avoir un coefficient de dilatation thermique proche de celui de la couche mince car, comme il est plus épais il va imposer sa déformation ce qui peut engendrer des failles ou des craquelures destructives suite à la relaxation du film.

De tels défauts peuvent rendre l'échantillon inutilisable. Alors, nos échantillons ont été recuits à 500°C pendant une durée d'une heure. La figure IV.3 résume les étapes de préparations des couches minces de ZnO

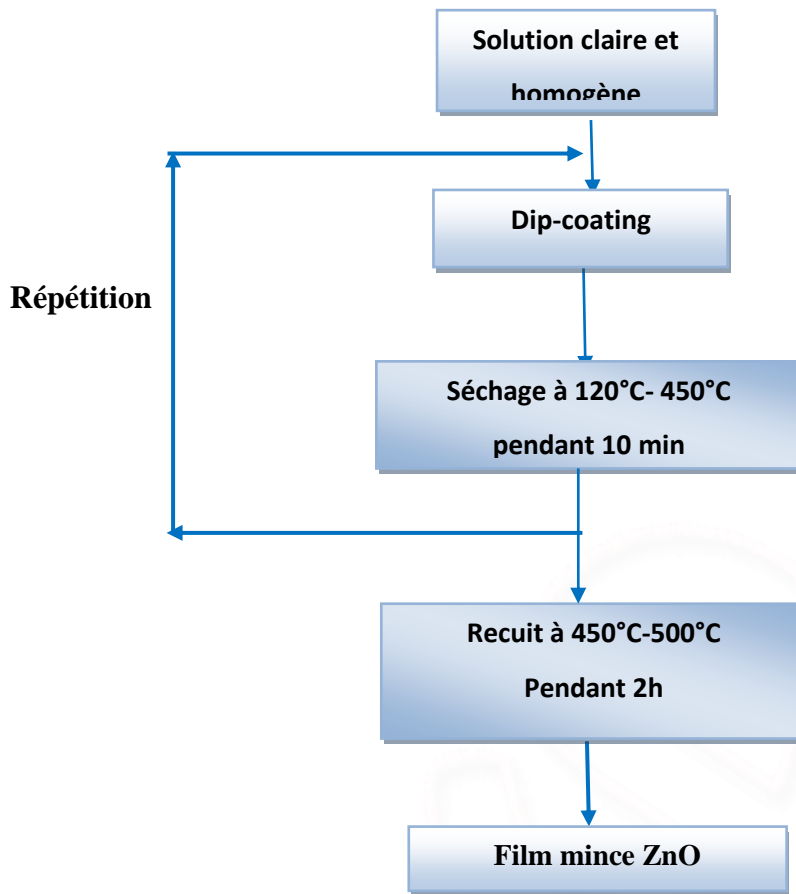


Figure IV.3 Diagramme résumant le dépôt des couches

VI.2.5 Mesure de l'épaisseur du film :

On a estimé la valeur des épaisseurs des échantillons [5] à l'aide d'une balance très précise (10^{-4})

En a utilisé la loi suivante :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{\Delta m}{2 \cdot l \cdot L \cdot e} \longrightarrow e = \frac{\Delta m}{2 \cdot l \cdot L \cdot \rho}$$

Avec :

$$\rho_{th(ZnO)} = 5.61 \text{ g/cm}^3$$

Δm : la différence de masse avant et après le dépôt.

l : la largeur du film déposée

L : la longueur du film déposée.

VI.3 Résultat et discussions :

VI.3.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

VI.3.1 ZnO non dopé :

Pour caractériser nos échantillons de couches minces de ZnO nous avons utilisé un diffractomètre de type Phillips X'pert utilisant un rayonnement X provenant de l'émission K_{α} du Cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$

L'identification des pics dans les spectres de diffraction obtenus pour tout les échantillons a été faite en utilisant les fiches internationales JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Ces fiches contiennent toutes les raies caractéristiques de chaque matériau et leurs positions angulaires, les valeurs des distances interréticulaires, les indices de Miller (hkl), le type du système cristallin et les paramètres de maille.

Tous les films élaborés présentent une structure cristalline et une orientation préférentielle dans la direction du plan (002) suivant l'axe c, perpendiculaire à la surface du substrat. Ce pic très intense a été observé très proche à l'angle de diffraction $2\theta = 34.451^\circ$ (Fiche JCPDS 36-1451). On notera aussi l'apparition des autre pics de diffraction : (101) très proche à l'angle de diffraction $2\theta = 36.283^\circ$ et (100) très proche à l'angle de diffraction $2\theta = 31.796^\circ$, et des autre pics de faible intensité correspondant au plan de diffraction (103) très proche à l'angle de diffraction $2\theta = 62.921^\circ$ et (102) très proche à l'angle de diffraction $2\theta = 47.580^\circ$ (Fiche JCPDS 36-1451).

D'après les diffractogrammes des structures multicouches, il est évident que l'intensité des pics (002), (101) et (100) croit considérablement avec l'augmentation des épaisseurs des couches ZnO. Cela peut s'expliquer par l'amélioration de la cristallinité de ces films

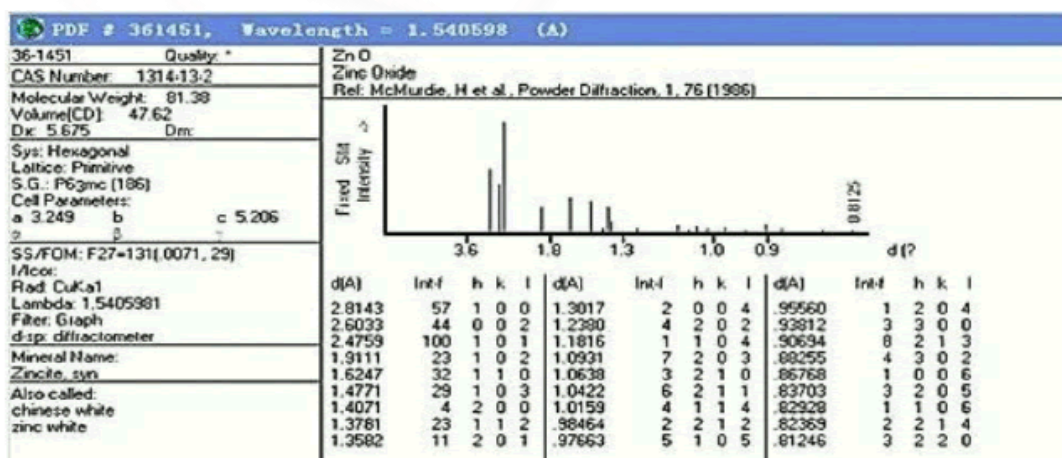


Tableau IV.1 : Fiche JCPDS de ZnO.

Dans chaque figures qui Suits en a deux série de graphes A et B représente des couches mince de ZnO utiliser le stabilisateur ehanolamine et diéthanolamine respectivement. Dans tous ces graphes en remarque que l'intensité des pics augmente en fonction de nombre de couches sa signifier que la cristallisation des échenillant et augment quant le nombre de couche augmente.

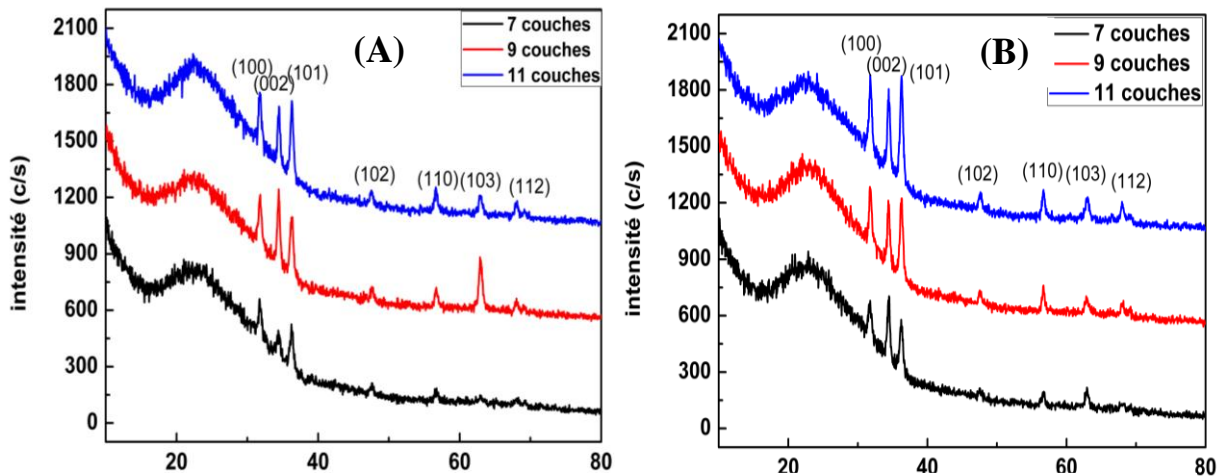


Figure IV.4 : Spectre de diffraction X des couches minces de ZnO déposée sur un substrat en verre et après séchage à 120°C pendant 10 min et recuit à 500°C pendant 1h (A) Méthanolamine, (B) Diéthatolamine

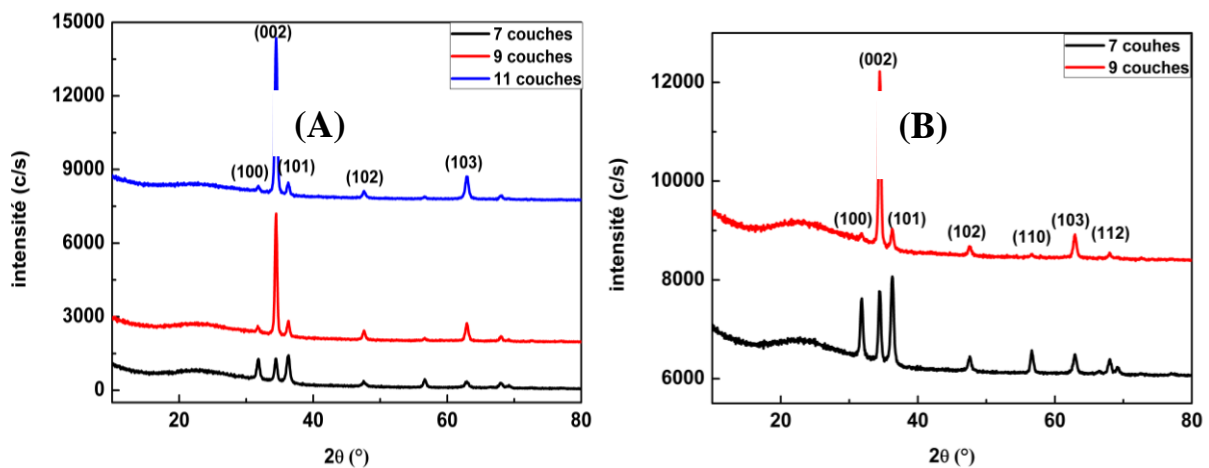


Figure IV.5 : Spectre de diffraction X des couches minces de ZnO déposée sur un substrat en verre et après séchage à 450°C pendant 10 min recuit à 500°C pendent 2h. A) stabilisateur Methanolamine et B) stabilisateur Diéthanolamine

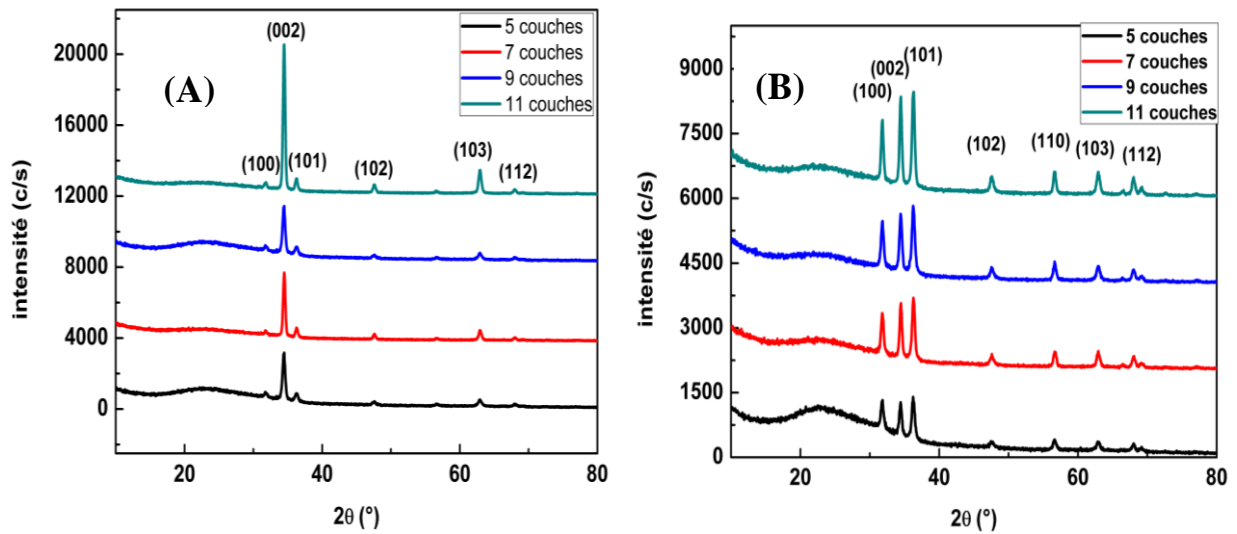


Figure IV.6 : Spectre de diffraction X des couches minces de ZnO déposée sur un substrat en verre et après séchage à 500°C pendant 10 min recuit à 500°C pendant 2h. A) stabilisateur Méthanolamine et B) stabilisateur Diéthanolamine.

Dans toutes les figures IV. 4, 5, 6 en remarque que la phase obtenu est celle de la wurtzite ZnO que ce soit avec le stabilisateur éhanolamine ou bien en utilisant le stabilisateur diéthanolamine. Cependant dans les échantillons de la série (A) une orientation préférentielle le de la croissance des cristallites, selon la direction [002] perpendiculaire à la surface des films à cause de la grande intensité du pic correspondant au plan (002), est beaucoup plus prononcée par rapport aux films de la série (B).

VI.3.1.1. Influence de la température de séchage :

Les couches minces de ZnO présente généralement une structure de type wurtzite. Sur la figure IV.7, nous avons présenté les spectres des couches de ZnO a des températures de séchage différent. Un pic a été enregistré pour un angle de diffraction $2\theta = 34.4$ qui correspondent aux pic (002). En remarque que l'intensité du pic (002) augmente avec l'augmentation de la température de séchage.

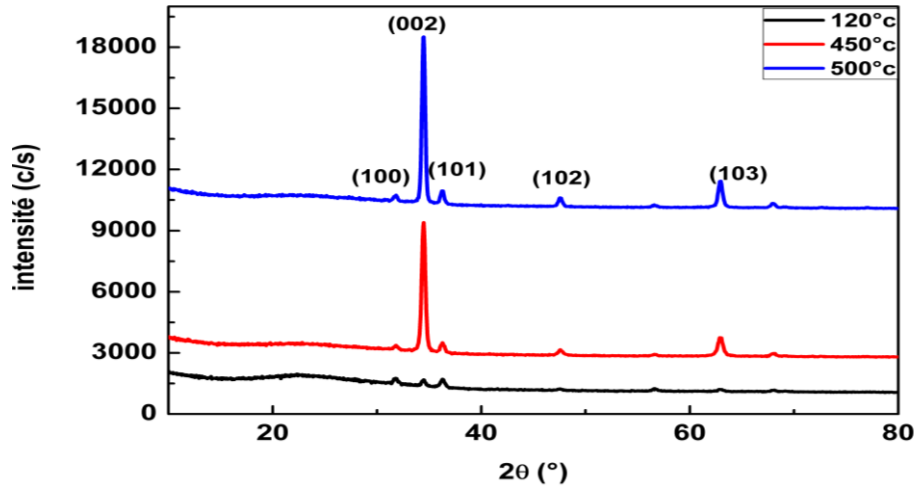


Figure IV.7 : Spectre de diffraction X des films de 11 couches de ZnO à différentes températures de séchage

Pour calculer les paramètres a et c , on utilise la relation :

$$d(hkl) = \frac{a}{\sqrt{\frac{4(h^2+k^2+hk)}{3} + 12\frac{a^2}{c^2}}} \quad (4.1)$$

Nous prenons les pics (101) et (002) pour les paramètres a et c respectivement.

L'évaluation de ces paramètres nous donnera une idée sur l'état des contraintes de nanfilms élaborées. On note que les valeurs théoriques de a et c , pour un cristal massif, sont égales à 3,2495 Å et 5,2060 Å respectivement

En appliquant la relation de Scherrer (3.1) (en supposant que les cristallites de ZnO sont sphériques), nous avons pu déterminer les différentes tailles moyennes des cristallites qui forment la couche mince de ZnO.

A l'aide des valeurs de la largeur à mi-hauteur (FWHM) et la formule de Debye-Scherrer, on a estimé les valeurs de la taille des grains

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (3.3)$$

Mesure de la déformation par la loi suivante :

$$\varepsilon = \frac{c-c_0}{c_0} \times 100 \quad (3.4)$$

Avec :

c : Le paramètre de maille expérimental.

c_0 : Le paramètre de maille théorique (5.2060 Å).

Sur le Tableau IV.2 nous avons rapporté les valeurs des contraintes ε déduites de spectres DRX de tous les échantillons non dopé

VI.3.1.2. ZnO:Al dopé :

Figure IV.8 représente les diagrammes DRX des couches minces de ZnO dopées avec 0.5, 1, 1.5, et 2% Al respectivement. nous avons montré les diagrammes DRX Sur tous les diagrammes, il y a présence des pics dans les positions 31.64 , 34.33 , 36 , 47.39, 62.42 , et qui correspondent aux plans (100), (002), (101), (110), (103), de la structure hexagonale de type wurtzite de ZnO. On peut déduire de la DRX que tout les films obtenus sont polycristallins avec une orientation préférentielle selon l'axe c perpendiculaire au substrat. De plus tous les pics sont larges ce qui indique la petite taille des grains (nanométrique) formant la couche.

Tableau IV.2 : valeurs des contraintes (c , a , ϵ , D et β) déduites de spectres DRX de tous les échantillons non dopés

	Température de Séchage	Nombre de couches	$2\theta(^{\circ})$	FWHM (rd) 10^{-3}	Taille des Grains (nm)	c (Å)	a (Å)	ϵ (%) 10^{-2}
0.4 mol (diéthanolamine)	120°C	7	34.50	6.640	21.65	5.1945	3.2576	-22.08
		9	31.75	8.079	17.84	5.2037	3.2481	- 4.41
		11	31.77	7.030	20.50	5.2062	3.2477	0.38
0.4 mol (Methanolamine)	120°C	7	31.72	6.696	21.52	5.2106	3.2580	8.83
		9	34.43	6.335	22.91	5.2040	3.2545	- 3.84
		11	31.77	8.189	17.60	5.1975	3.2466	-16.32
		5	34.42	7.838	18.51	5.2063	3.2502	0.57
0.4 mol (Methanolamine)	500°C	7	34.47	6.510	22.30	5.1993	3.2509	-12.86
		9	34.47	6.204	23.39	5.1992	3.2490	-13.06
		11	34.45	6.538	22.20	5.2019	3.2497	- 7.87
0.4 mol (diéthanolamine)	500°C	5	36.22	8.089	18.03	5.2064	3.2528	0.76
		7	36.27	7.862	18.55	5.1987	3.2491	-14.02
		9	36.23	8.408	17.35	5.2048	3.2518	- 2.30
		11	36.29	7.648	19.07	5.2005	3.2461	- 1.92
0.4 mol (Methanolamine)	450°C	7	36.32	9.545	15.28	5.2044	3.2428	- 3.07
		9	34.47	8.440	17.20	5.1993	3.2477	-12.86
		11	34.47	7.040	20.62	5.1987	3.2465	-14.02
0.4 mol (diéthanolamine)	450°C	7	34.42	6.832	21.24	5.2096	3.2548	6.91
		9	36.28	8.248	17.68	5.2056	3.2478	-0.76

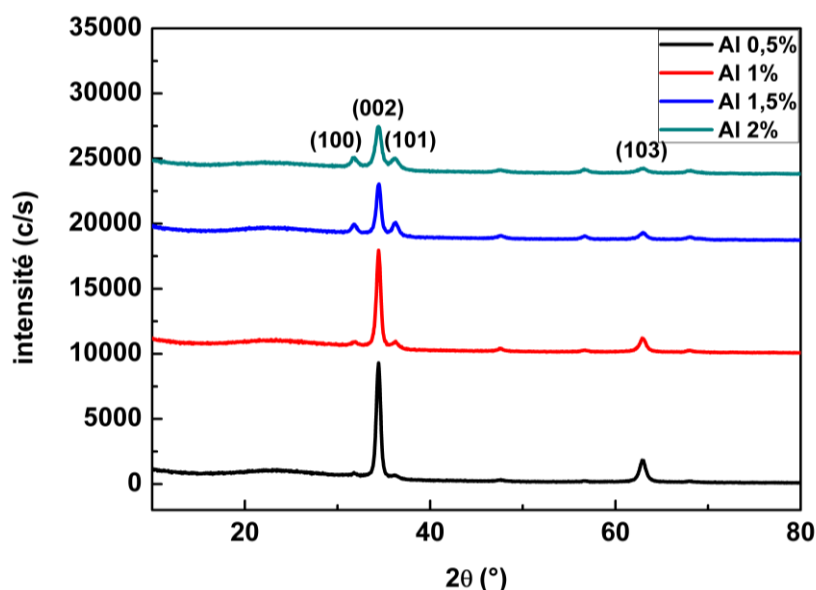


Figure IV.8: Spectre de diffraction X des couches mince de ZnO dopée par Al

le diagramme n'affiche aucun pic indiquant la présence de l'Al ou de l'Al₂O₃. Trois hypothèses sont envisageables : cette absence est peut être due au faible dopage [6]. La deuxième hypothèse est peut être attribuée au remplacement du zinc substitutionnel par l'Aluminium dans la maille hexagonale, ou à la ségrégation de l'Aluminium vers les régions non cristallines dans les joints de grain [7]. La troisième hypothèse possible est peut être attribuée aux faibles épaisseurs des couches d'Aluminium par rapport à celles des couches ZnO [8]. Sur le Tableau IV.3 nous avons rapporté les valeurs des déformations, la taille des grains, les paramètres c et a, déduites de spectres DRX des échantillons dopée

Tableau IV.3 : les valeurs des déformations ϵ la taille des grains D , les paramètres c et a , déduites de spectres DRX des échantillons dopés

Nombre de couches	2 θ (°)	FWHM (rd)	Taille des grains (nm)	c (Å)	a (Å)	ϵ (%)	
		10^{-3}				10^{-2}	
0.5% Al	34.43	9.587	15.14	5.2052	3.2581	-1.53	
1% Al	20	34.42	9.656	15.03	5.2062	3.2477	0.38
1.5% Al	34.47	9.899	14.66	5.1993	3.2554	-12.86	
2% Al	34.42	7.098	20.46	5.2064	3.2541	0.76	

VI.3.2 Caractérisation par la spectroscopie UV-Visible :

Le dispositif expérimental que nous avons utilisé pour la spectroscopie d'absorption UV-Visible et proche IR est un spectrophotomètre à balayage de type Optizen 2120UV. Avec une large gamme spectrale allant de 190 à 1100 nm.

VI.3.2.1. ZnO non dopé :

Sur les figures IV.9, 10, 11 deux séries de graphes A et B représentant des couches minces de ZnO obtenus en utilisant les stabilisateurs méthanolamine et diéthanolamine respectivement. Ces graphes représentent les spectres de transmission des couches minces de ZnO non dopées pour trois différentes températures de séchage (120 °C, 450 °C et 500 °C). Pour toutes les températures de séchage, la transmission optique dans le visible est de 60% à 92%.

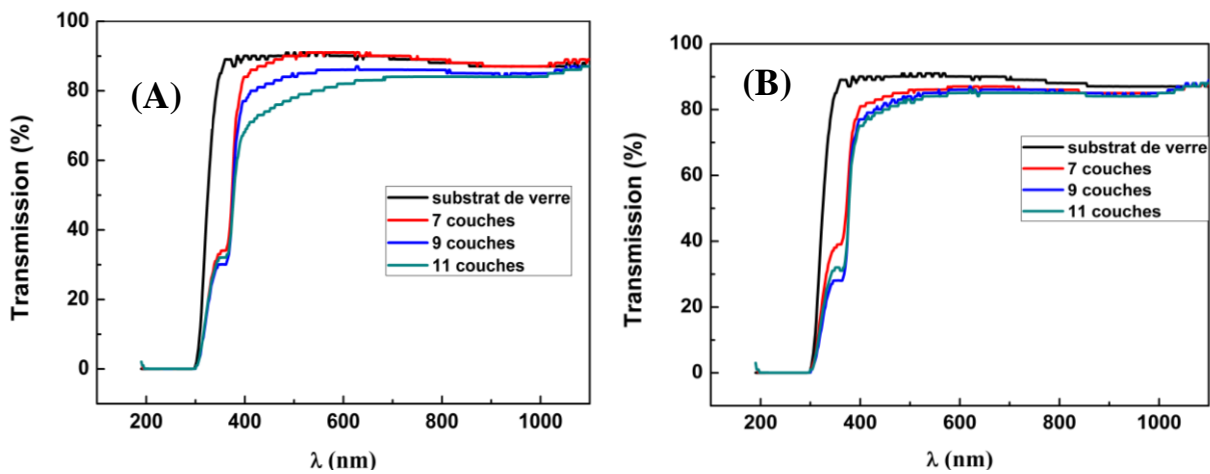


Figure IV.9 Spectres de transmission des couches minces de ZnO non dopés obtenu après séchage 120°C (A) stabilisateur Methanolamine et (B) stabilisateur Diéthanolamine.

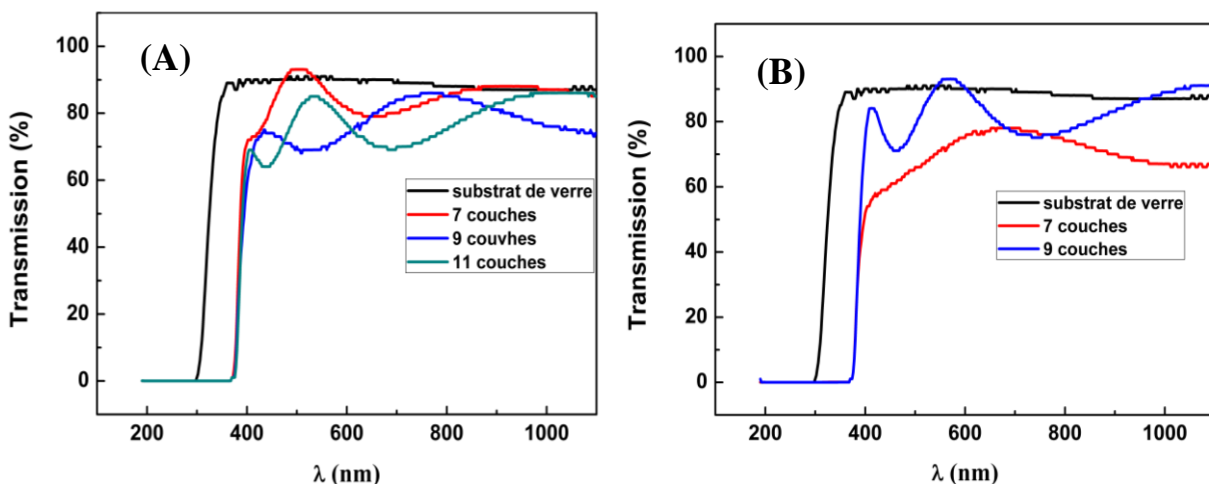


Figure IV.10 Spectres de transmission des couches minces de ZnO non dopés obtenu après séchage 450°C (A) stabilisateur Methanolamine et (B) stabilisateur Diéthanolamine

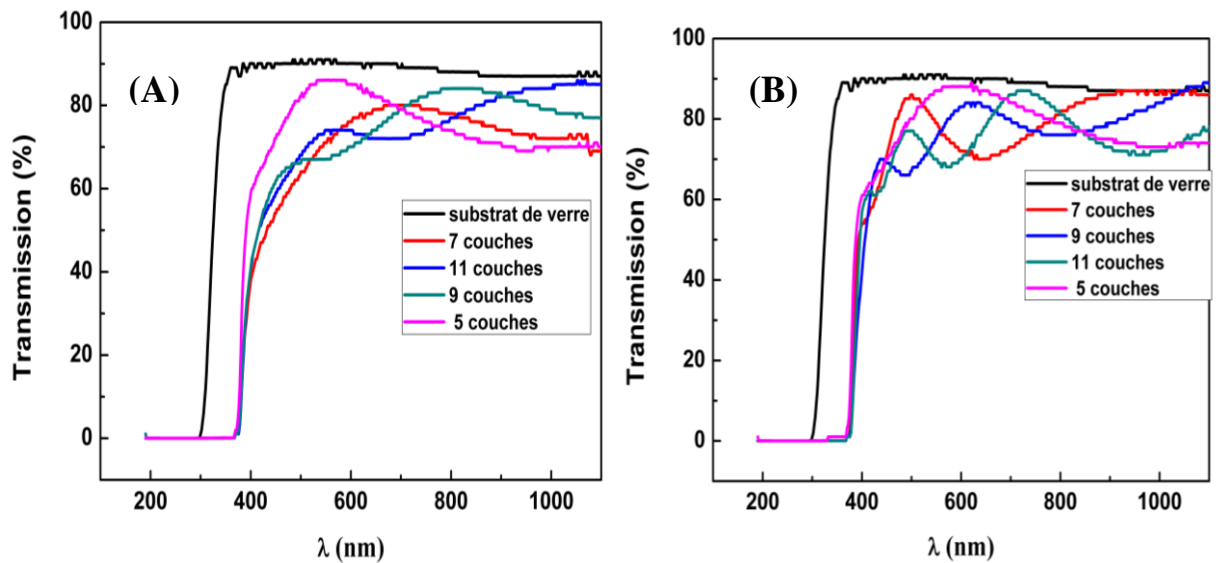


Figure IV.11 Spectres de transmission des couches minces de ZnO non dopés obtenu après séchage 500°C. (A) stabilisateur Methanolamine et (B) stabilisateur Diéthanolamine.

On peut déduire que La transmission diminue légèrement quand le nombre de couches déposées augmente. Tous les films montrent une transmission élevée dans la région visible. Il faut noter aussi que la présence des franges d'interférences dans la région de forte transparence dues aux réflexions multiples aux niveaux des interfaces film/substrat et fil/air. La présence des franges indique que les films sont suffisamment épais d'une part et présentent un aspect plus lisse à la surface libre d'autre part [9] . En plus du fait que les films déposés sont homogènes. L'absence des franges d'interférences pour nos films de la figure IV.9 A) et B) indique que les films obtenus avec un séchage de 120°C ont une faible épaisseur par rapport à ceux obtenus avec un séchage à 450°C et 500°C.

Calcul du gap :

Le gap optique correspond au seuil d'absorption fondamentale au cours de l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, et il est déterminé à partir des spectres de transmission ou d'absorption.

La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Tauc :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

α : le coefficient d'absorption en cm^{-1} . h : la constante de Planck ($6.63 \cdot 10^{-34} \text{J.s}$).

E_g : le gap optique en eV. ν : la fréquence (en hertz). $h\nu$: l'énergie de photon en eV.

A partir du spectre d'absorption d'un film on peut calculer le coefficient d'absorption α , si l'on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ et que l'on extrapole la

partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $(\alpha h\nu)^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g .

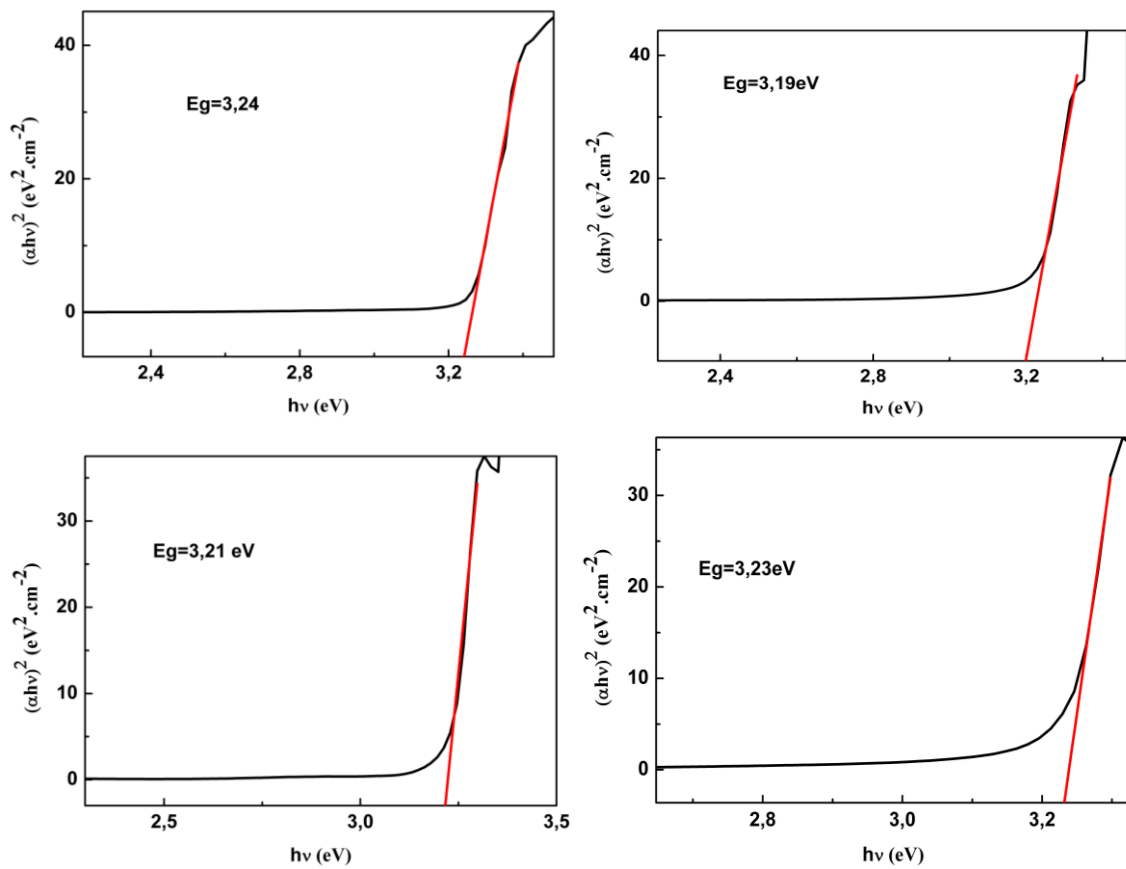


Figure IV.12 Détermination du gap d'énergie par extrapolation pour quelques échantillons. Sur le Tableau IV.3 nous avons rapporté les valeurs de gap déduites de spectres UV des échantillons non dopé avec leur transmission à $\lambda=500$ nm

Tableau IV.3 : les valeurs de gap et la transmission à $\lambda=500$ nm des films non dopé

	Température de séchage	Nombre de couches	Transmission à $\lambda=500$ nm	E_g (eV)
0.4 mol (Diéthanolamine)	120°C	7	89.89	3.80
		9	84.27	3.66
		11	77.85	3.74
0.4 mol (Methanolamine)	120°C	7	85.88	3.75
		9	83.87	3.76
		11	82.26	3.72
		5	81.86	3.20
		7	63.39	3.18

0.4 mol		9	67.01	3.19
(Methanolamine)		11	68.61	3.23
	500°C	5	80.26	3.24
		7	85.88	3.21
0.4 mol		9	67.01	3.22
(Diéthanolamine)	500°C	11	77.04	3.18
		7	92.02	3.25
0.4 mol		9	68.75	3.22
(Methanolamine)	450°C	11	80.58	3.21
0.4 mol		7	65.68	3.22
(Diéthanolamine)	450°C	9	78.82	3.21

La variation du gap optique du film avec le nombre de couches n'était pas appréciable.

VI.3.2.2. ZnO:Al dopé :

Figure IV.13 représente les spectres de transmission des couches minces de ZnO dopées recuites à 500 °C. La transmission optique dans le visible de ses échantillons est de 50% à 88%.

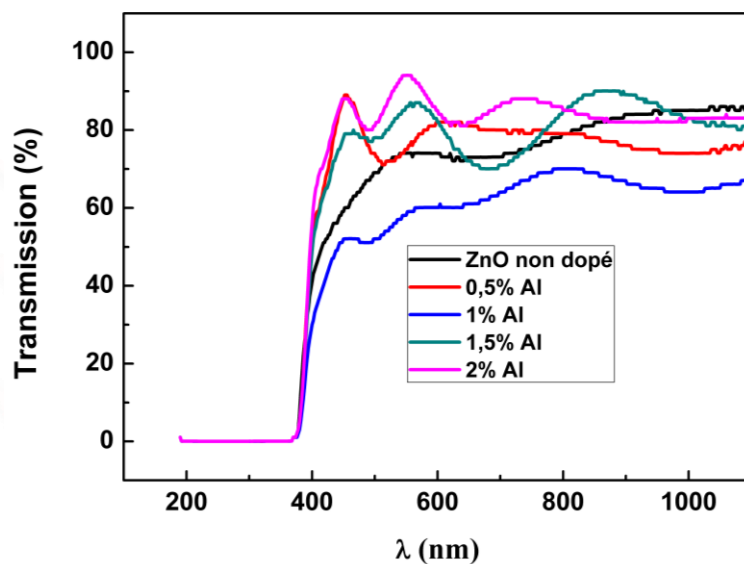


Figure IV.13 Spectres de transmission des couches minces de ZnO dopés avec Al obtenu après séchage à 500°C recuit à 500°C

On observe un décalage de la limite d'absorption quand la concentration en Al augmente.

Le gap :

De la même façon on calcule le gap optique en utilisant la formule de Tauc pour les échantillons dopé . Nous avons rapporté les résultats dans le tableau IV.4 suivant

Tableau IV.4 les valeurs de gap et la transmission à $\lambda=500$ nm des films dopé

	Nombre de couches	Transmission à $\lambda=500$ nm	Eg (eV)
Non dopé		68.78	3.23
0.5%Al		72.72	3.16
1%Al	20	51.70	3.16
1.5%Al		77.54	3.17
2% Al		81.05	3.18

Le gap optique calculé des échantillons augmente avec l'augmentation de la concentration d'Al, mais il est diminuer par rapport ou films de ZnO non dopés de 3.23 eV pour les films de ZnO non dopés à 3.18eV pour ZnO dopé Al de 2 %. Et la transmission dans cette longueur d'onde et presque augmente si en néglige la valeur de dopage 1%.

VI.3.3 Caractérisation électrique :

VI.3.3.1. Etude de la résistivité :

La résistivité est une caractéristique importante dans l'étude des semi-conducteurs. Elle représente sa capacité de s'opposer à la circulation du courant électrique, elle est exprimée en [$\Omega \cdot \text{cm}$].elle est donnée par la loi suivante :

$$\rho = R_{\square} \cdot d$$

Tableau IV.4 les valeurs de la résistivité avec la résistance carrée et l'épaisseur des films de ZnO:Al

	Nombre de couches	$R_{\square} \cdot 10^6$ (Ohm/sq)	L'épaisseur (nm)	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]
0.5%Al		6.76		458
1%Al	20	4.16		282
1.5%Al		5.91	678	400
2% Al		5.18		351

Sur la Figure IV.14 on a représenté le tracé de la résistivité en fonction de la concentration en Aluminium pour les couches de ZnO dopé.

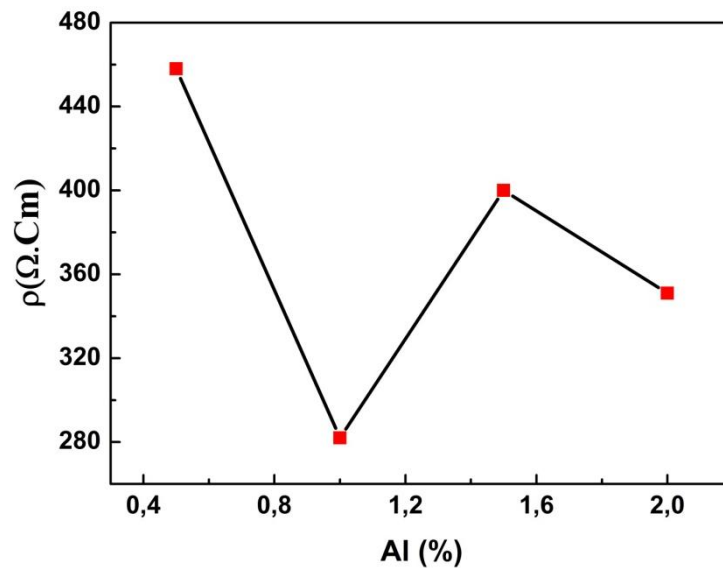
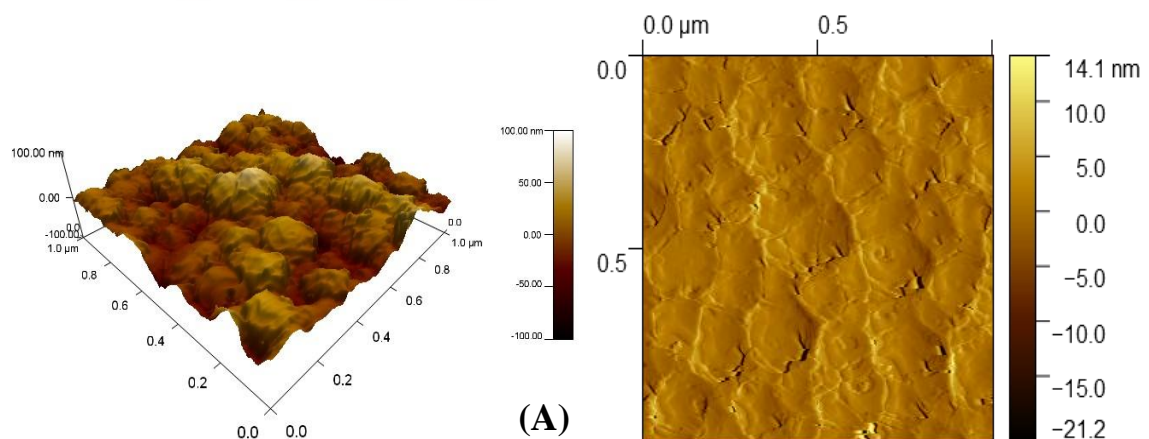


Figure IV.14 Résistivité électrique des films de ZnO:Al en fonction de la concentration du dopant (Al)

On remarque que la résistivité des échantillons et presque diminue avec l'augmentation du dopage (entre 0.5% ,et 1% , 1.5et 2%). Cette diminution de la résistivité avec l'augmentation de la concentration en Al peut être interprétée par l'augmentation du nombre des porteurs de charges (électrons) provenant des ions donneurs Al^{+3} incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels de cation de Zn^{+2} [10].Mais tous les échantillons préparés restent résistifs d'une part à cause de formation de barrière de potentiel à travers les joints de grains, dont la densité est inversement proportionnelle à la taille des cristallites.

VI.3.4 Microscopie à force atomique (AFM) :

Cette technique de mesure permet également de visualiser la surface des couches de ZnO



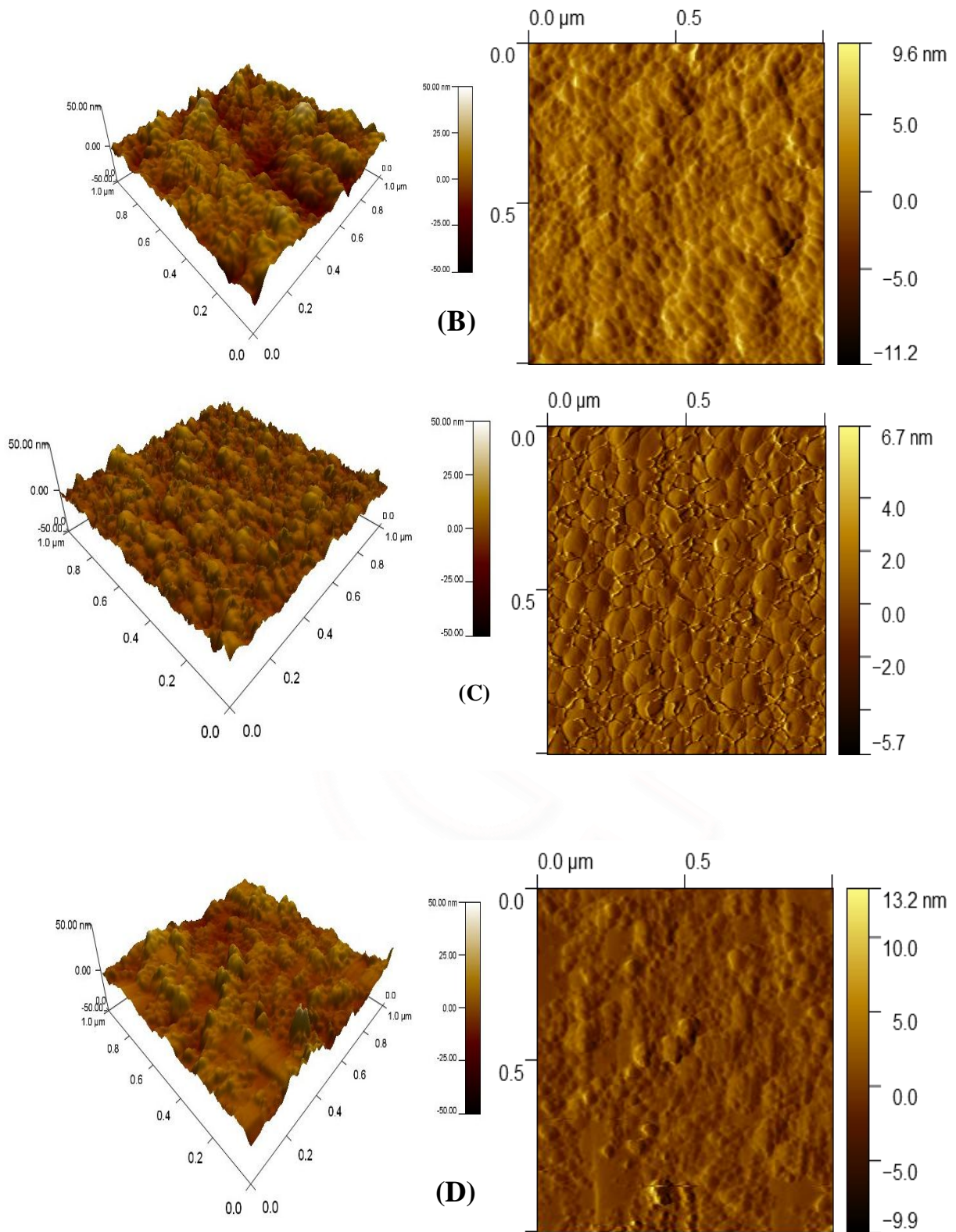


Figure IV.15 Images AFM à 2D ET 3D des couches minces de ZnO. Telle que A est un film de 11 couches obtenu avec l'utilisation du stabilisateur Ehanolamine et B avec le stabilisateur Diéthanolamine. C un film dopé avec 1.5% de Al et D avec 2% de Al.

Les images AFM des films de ZnO non dopé et dopé Al montrent que les films présentent une morphologie cristalline semblable constituée de grains plus ou moins identiques. La caractérisation par AFM donne également la valeur de la rugosité de la surface des couches analysées. L'estimation de la rugosité révèle l'influence du dopage.

Tableau IV.5 : les valeurs de la rugosité avec la taille des grains des films de ZnO

Film	Rugosité (nm)	La taille des grains (nm)
11 couches ZnO (Methanolamine)	1.22	22.20
11 couches ZnO (Diéthanolamine)	0.808	23.39
Zn : Al 1.5%	1.20	14.66
Zn : Al 2%	1.05	20.46

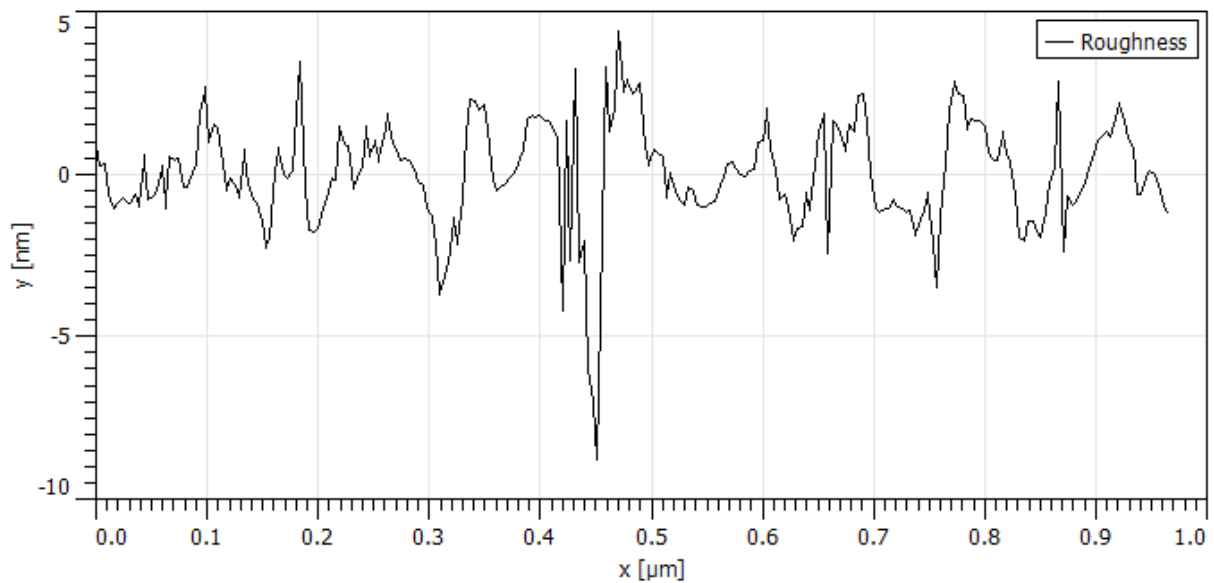


Figure IV.16 : Profil de rugosité d'un film de ZnO non dopé (11 couches- Methanolamine)

Référence:

- [1] C. G. Granqvist, A. Hultaker, *Thin Solid Films* 411 (2002) 1
- [2] S. Calnan, A. N. Tiwari, *Thin Solid Films* 518 (2010) 1839.
- [3] Mohamed Cherif Benachour, thèse de magister, Constantine (2011).
- [4] Aoudjit Farid, thèse magister, Boumerdes (2008).
- [5] V. B. Patil, G. S. Shahane, L. P. Deshmukh, "Studies on photoelectrochemical (PEC) cells; A correlation between electrochemical and material properties", *Materials Chemistry and Physics*, Vol .80, pp.625-632, 200
- [6] E. Fortunato, L. Raniero, L. Silva, A. Gonçalves, A. Pimentel, P. Barquinha, H. Aguas, L. Pereira, G. Gonçalves, I. Ferreira, E. Elangovan, R. Martins, *Sol Engy Mat Sol Cells* 92(2008) 1605.
- [7] X. Hao, J. Ma, D. Zhang, T. Yang, H. Ma, Y. Yang, C. Cheng, J. Huang, *Appl. Surf. Sci.* 183 (2001)137.
- [8] C. W. Huang, C. T. Pan, R-Y Yang; 19thInternational Workshop on Active-Matrix Flat panel Displays and Devices (AM-FPD); Kyoto; ISBN: 978-1-4673-0399-6; Publisher: IEEE, 91 (2012).
- [9] D. J. Kim, S. H. Hahn, S.H. OH, E.J. Kim, Influence of calcinations temperature on structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating, *Materials Letters*, 57(2002) 355-360
- [10] T. Schuler, T. Krajewski, I. Grobelsek, M.A. Aegerter; "Influence of structure zone model parameters on the electrical properties of ZnO: Al sol-gel coatings", *Thin Solid Films* 502 (2006) 67 –71.



Conclusion Générale

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons élaborés des couches minces de ZnO pur et de ZnO dopé avec de l'aluminium sur des substrats en verre par voie sol-gel.

Afin d'obtenir un maximum d'informations sur nos échantillons plusieurs caractérisations ont été effectuées :

Caractérisation morphologique et structurale : Diffraction des rayons X (DRX), Microscope à force atomique (AFM). Propriétés optiques : Mesure de la transmittance et l'absorption optique. Propriétés électriques : Mesure de résistivité.

Dans une première étape nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnO pure et dopé à Al. L'élaboration a été faite par sol-gel dip-coating. Les produits chimiques de synthèse utilisés sont : l'acétate de zinc (précurseur), l'éthanol et méthanol (solvants), Diéthanolamine et Methanolamine DEA , MEA (stabilisateur : Ils sert à maintenir les ions métalliques dans la solution et éviter les précipitations) et le nitrate d'aluminium comme source du dopant.

Les résultats de diffraction (DRX) montrent que les films ZnO non dopés et dopés ZnO :Al sont polycristallins et hexagonales de type Wurtzite, présentant une croissance préférentielle dans le plan (002). La taille des cristallites de ZnO est de l'ordre nanométrique et a été estimée à 15-24 nm.

L'étude de l'effet de la température de séchage sur la structure cristalline nous a amené à conclure que la température optimale de séchage est de 500°C.

Des images AFM prises sur quatre échantillons ont données une structure homogène et granulaire, Les gains sont répartis uniformément sur toute la surface des films. Les rugosités des films mesurés sont très faibles et par conséquent les surfaces sont très lisses.

La caractérisation des couches minces élaborées par spectrophotométrie UV-Visible nous a conduit à remarquer que tous les films présentent une transmission optique entre 60 et 80 % dans le visible.

L'énergie de la bande interdite a augmenté avec la concentration d'aluminium et elle a diminué par rapport au ZnO non dopé.

Enfin dans la caractérisation électrique on a étudié la variation de la résistivité en fonction du dopage on a remarqué que la résistivité diminue avec l'augmentation de la concentration en Al jusqu'à 2 %, néanmoins les films montrent un caractère toujours plus ou moins résistifs d'une part à cause de l'effet des joints de grains qui agissent comme une barrière de potentiel devant les électrons de conduction.

D'après de tous ces résultats, nous avons pu optimiser les conditions d'élaboration des films nanocristallins d'oxyde de Zinc ZnO avec une meilleure reproductibilité pour être exploitables dans différents domaines tel que les cellules solaires, photo-détecteurs, capteurs des gaz, ou de diode laser émettant dans le bleu ou l'ultra violet.

Abstract

This work deals with the development and characterization of thin layers of ZnO and ZnO:Al doped with aluminum (0.5% to 2%) which have been successfully coated on cleaned glass substrates. These films have been synthesized using a Sol-Gel method and dip-coating technique. The processing for preparing the ZnO layers consists of mixing the precursor of zinc acetate dihydrate with ethanol or methanol as solvent and the addition of methanolamine or diethanolamine as stabilizer and using aluminum nitrate for doping. The transparent films obtained were dried at 120 ° C, 450°C and 500 ° C for 10 minute and the coating and drying procedure have been repeated many times : 5-7-9-11 for the undoped case and up to 20 times in the doped case. Finally obtained films were treated at a higher temperature (450°C and 500°C) for 2 h.

The fabricated layers were then analyzed by several techniques: X-ray diffraction (DRX) to analyze film structure, atomic force microscopy (AFM) for the study of surface morphology and roughness, spectrophotometry UV-visible to determine the optical properties of the thin films and the four points to determine the electrical properties (resistivity).

The DRX confirms the formation of nanocrystalline films of ZnO with a hexagonal structure of the wurtzite type with a following preferential direction (002). The size of the crystallites varies from 15 to 24 nm. The characterization by UV-Visible spectrophotometry of the thin films prepared showed that all the films have an optical transmission of 60 to 80% in the visible. Doping with 2% Al gives a minimal resistivity.

Key words: Thin films; Zinc Oxyde ZnO, ZnO:Al doped, Sol-Gel, Dip-coating

ملخص

هذا العمل يخص تحضير و دراسة رقائق من أكسيد الزنك المحضرة عند درجة الحرارة العادية باستعمال تقنية المحلول-هلام المعدلة و تقنية الغمس-السحب dip-coting . تم تحضير المحاليل باستعمال المواد التالية: خلات الزنك ثنائي الهيدرات مع الإيثانول أو الميثانول كمذيبات وإضافة الميثانولامين أو ثنائي إيثانولامين كما استخدام نترات الألومنيوم من أجل تطعيم الأكسيد.

تم تجفيف الأفلام الشفافة التي تم الحصول عليها عند 120 درجة مئوية، 450 درجة مئوية، و 500 درجة مئوية لمدة 10 دقائق، وتكرر إجراء الطلاء والتجفيف عدة مرات: 5-7-9-11 للحالة النقية وتصل إلى 20 مرة في حالة الأكسيد المطعم . المعالجة النهائية للأفلام التي تم الحصول عليها أخيرا تتم عند درجة حرارة أعلى (450 درجة مئوية و 500 درجة مئوية) لمدة ساعتين

ولدراسة هذه الرقاقات استعملنا الأشعة السينية DRX، لتحليل البنية المجهرية و القياس الطيفي الأشعة فوق البنفسجية-مرئية لتحديد الخصائص البصرية لأغشية رقيقة وتقنية أربع نقاط لقياس المقاومة ودراسة الخواص الكهربائية (المقاومة) واستعملنا كذلك تقنية المسح الإلكتروني بواسطة المجهر ذو القوة الدرية AFM لدراسة مورفولوجية وخشونة السطح

يؤ كد تحليل أطياف الانعراج السيني DRX تشكل أكسيد الزنك مع بنية سداسية wurtzite مع اتجاه تفضيلي على طول(002) و التحليل الضوئي بواسطة الأشعة فوق البنفسجية المرئية لهذه الاغشية الرقيقة ان النفاذية الضوئية عالية في المجال المرئيبين 60-80 % . التنشيط بواسطة الألمنيوم 2% يعطي للمقاومة الحد الأدنى

الكلمات المفتاحية: الاغشية الرقيقة، أكسيد الزنك ZnO ، ZnO:Al ، المحلول-هلام ، الغمس-السحب

Résumé

Ce travail de mémoire porte sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces de ZnO non dopées et ZnO:Al dopé avec de l'aluminium (0.5% à 2%) déposées sur des substrats en verre préalablement nettoyés par une méthode de chimie douce ; le Sol-Gel et la technique de dépôt dip-coating «Trempage-Tirage». La préparation de la solution consiste à mélanger un précurseur d'acétate de zinc dihydraté avec de l'éthanol ou le méthanol comme solvant et le Methanolamine ou le Diéthanolamine comme stabilisateur. Le dopage a été réalisé en utilisant le nitrate d'aluminium. Les films transparents obtenus par dip-coating, ont subi un séchage à 120°C et 450°C et 500°C pendant 10 minutes. Nous avons appliqué l'opération immersion-retraitage et puis le séchage plusieurs fois : 5-7-9-11 fois dans le cas non dopé, et jusqu'à 20 fois dans le cas dopé. Les films obtenus sont traités finalement, à une température plus élevée (450 et 500°C) pendant 2h.

Les couches fabriquées ont été ensuite analysées par plusieurs techniques : la diffraction des rayons X (DRX) pour analyser la structure des films, la microscopie à force atomique (AFM) pour l'étude de la morphologie et de la rugosité des surfaces, la spectrophotométrie UV-visible pour déterminer les propriétés optiques des couches minces et la méthode des quatre pointes pour déterminer les propriétés électriques (la résistivité)

La DRX a permis de confirmer la formation de films nanocristallins ZnO de structure hexagonale de type wurtzite avec une orientation préférentielle suivant (002). La taille des cristallites de ZnO varie de 15 à 24 nm.

La caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible des couches minces élaborées a montré que tous les films présentent une transmission optique de 60 à 80% dans le visible. Le dopage avec 2% d'Al donne une résistivité minimale.

Mots clés: Couches minces, oxyde de Zinc ZnO non dopé, ZnO:Al dopé, sol-gel, dip-coating