

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA – BEJAIA



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Option Génie Chimique

Mémoire de fin d'étude

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

En Génie Chimique

Thème :

Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopé et non dopé par le Cérium

Présenté par :

**RIDJALINE Lilia
KHOUFACHE Ibtissam**

Encadrant :

**M^{me} K. GUESSOUM
M^{me} M.HAMICI**

Soutenu le : 30/09/2020

Devant le jury composé de :

M.MAKHLOUFI Laid
M.TIGHZERT Hamid
M^{me}.GUESSOUM Khedoudj
M^{me}. HAMICI Malia

Professeur Université de BEJAIA
MCA Université de BEJAIA
MCA Université de BEJAIA
MCA Université de SETIF

Président
Examineur
Encadrant
Co-Encadrant

Promotion 2019-2020

REMERCIEMENTS

*Au terme de ce travail, nous tenons en premier lieu
A remercier Dieu pour nous a guidé et donné la force, le courage et la
patience durant toutes ces années d'études.*

*Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude
et nos plus vifs remerciements
à notre encadrant Dr. GUESSOUME Khadoudj, pour sa patience, pour
ses précieux conseils et pour sa disponibilité durant la préparation de
ce travail,*

*ainsi que pour son aide dans la rédaction du mémoire et
l'interprétation des résultats.*

*Nous n'oublions pas de remercier notre co-encadrant, Madame
HAMICI Malia, (MCA du laboratoire DAC-HR Université SETIF1).*

Nous remercions aussi

Laboratoire de recherche DAC-HR- Université de SETIF 1

*Nous n'oublions pas de remercier, Messieurs et Mesdames
d'avoir accepté de faire partie du jury.*

Nous adressons aussi nos remerciements

à tous nos enseignants et le personnel du

*Département de génie des procédés, à tous ceux qui nous ont soutenu
de près ou de loin et à tous ceux qui ont participé*

À notre formation du primaire jusqu'à l'université.

DEDICACES

*Je désire dédier les fruits de ce modeste travail
A celle qui est dans mon cœur, qui a veillé pour notre
Confort et qui a sacrifié beaucoup pour notre réussite :*

Ma chère Mère.

*A celui qui m'a toujours appris comment réfléchir avant d'agir, à celui
qui m'a Soutenu tout au long de ma vie scolaire et universitaire,*

A celui qui n'a jamais épargné un effort pour mon bien :

Mon cher Père.

*A ma sœur **Hizia** et Mon frère **Imad**, qui m'ont toujours soutenu au
prix des sacrifices inoubliables.*

A mes grands-parents.

A mes cousins et cousines, mes oncles et mes tantes.

*A toute la famille **RIDJALINE**.*

*A ma camarade **Ibtissam**, avec qui j'ai passé des moments inoubliables
et à toute sa famille.*

*A **Naima, Nourhane, Youcef, Katia, Sissa, Yousra, Celia, Zina, Tina,
Hassou, Ferial, Nadine, Djidji, Liza, Mary, Saoussam, Imene, Hizia.***

A toute la promotion master II génie chimique.

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

Et à tous ceux qui m'ont soutenu.

Lilia

DEDICACES

*Je désire dédier les fruits de ce modeste travail
A celle qui est dans mon cœur, qui a veillé pour notre
Confort et qui a sacrifié beaucoup pour notre réussite :*

Ma chère Mère.

*A celui qui m'a toujours appris comment réfléchir avant d'agir, à celui
qui m'a soutenu tout au long de ma vie scolaire et universitaire,*

A celui qui n'a jamais épargné un effort pour mon bien :

Mon cher Père.

*A mes sœurs Saoussam, Soraya et Mon frère Hillal, qui m'ont toujours
soutenu au prix des sacrifices inoubliables.*

A ma grand-mère Zahra que Dieu l'accueille dans son vaste paradis.

A mes tantes Kamilia et Lola.

A toute la famille KHOUFACHE.

*A ma camarade Lilouche, avec qui j'ai passé des moments inoubliables
et à toute sa famille.*

A Wissam, Lily, Yousra, Liza, Mary, Lila, Amira et Sarah.

A toute la promotion master II génie chimique.

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

Et à tous ceux qui m'ont soutenu.

Ibtissam

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1 : Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux.

Figure I.2 : Diagramme de bande pour un semi-conducteur intrinsèque et extrinsèque.

Figure I.3 : Transition inter bande (a) direct et (b) indirect.

Figure I.4 : Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a, b) et provenant de synthèse hydrothermal (c).

Figure I.5 : Structure du ZnO en symétrie cubique faces centrées.

Figure I.6 : Structure de type «blende» du ZnO.

Figure I.7 : Structure de type «wurtzite» du ZnO.

Figure I.8. 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).

Figure I.9 : Structure des bandes d'énergie de ZnO.

Figure I.10 : Les éléments terres rares (en vert) dans le tableau de Mendeleïev.

Figure I.11 : Différents aspect du cérium.

Figure II.1. (a) : Mode de croissance multicouches, ou Volmer-Weber **(b)** Mode de croissance couche par couche, ou Franck-Van den Meer, **(c)** Mode de croissance Stranski-Krastanov.

Figure II.2 : Différentes nanostructures de ZnO obtenues par différentes méthodes de déposition ; nanofils, nanotubes, nano-punaise, nano-pointes, nano-hélices et nano- anneau.

Figure II.3 : Technique de dépôt des couches minces.

Figure II.4 : Principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin avec les différents types de mise en forme.

Figure II.5 : Schématisation du processus d'hydrolyse.

Figure II.6 : Processus de condensation.

Figure II.7 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel.

Figure II.8 : Protocoles de fabrication des différents matériaux dérivés de la polymérisation

Sol-Gel.

Figure II.9 : Etapes de dépôt par dipcoating.

Figure II.10 : Étapes de la technique spin coating.

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

Figure III.2 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

Figure III.3 : Schéma d'une microscopie électronique à balayage.

Figure IV.1 : Diagrammes DRX des couches minces de ZnO pure recuites à 400 °C, 450 °C, et 550 °C.

Figure IV.2 : Diagrammes DRX des couches minces de ZnO non dopées recuites à 500 °C, 550°C, 600°C, 650 °C, 700°C.

Figure IV.3 : Diagrammes DRX des couches minces de ZnO non dopées recuites à 400 °C, 450 °C et 550 °C.

Figure IV.4 : Diagrammes DRX des couches minces de ZnO dopées 1% Al recuites à 400 °C, 450 °C, 500 °C et 550 °C.

Figure IV.5 : Diagrammes DRX des couches minces de ZnO dopées 2% Al recuites à 400 °C, 450 °C et 550 °C.

Figure IV.6 : Diagrammes DRX des couches minces de ZnO dopées 3% Al recuites à 400 °C, 450 °C, 500°C et 550 °C.

Figure IV.7 : Diagrammes DRX des couches minces de ZnO dopées 4% Al recuites à 400 °C, 450 °C, 500°C et 550 °C.

Figure IV.8 : Diagrammes DRX des couches minces de ZnO dopées 5% Al recuites à 400 °C, 45

Figure IV.9 : Diagrammes DRX des couches minces de ZnO dopées Al (a) 0%, (b) 1%, (c) 2%, (d) 3%, (e) 4% et (f) 5% recuites à 400 °C.

Figure IV.10 : Diagrammes DRX des couches minces de ZnO dopées Al à 0%, 1%, 2%, 3%, 4% et 5% recuites à 450 °C.*

Figure IV.11 : Diagrammes DRX des couches minces de ZnO dopées Al à 0%, 1%, 2%, 3%, 4% et 5% recuites à 500 °C.

Figure IV.12 : Diagrammes DRX des couches minces de ZnO dopées Al à 0%, 1%, 2%, 3%, 4% et 5% recuites à 550 °C.

Figure IV.13 : Image MEB d'un film de ZnO dopé Al à 5%.

Figure IV.14 : Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO en fonction du nombre de couche.

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Eléments des groupes IIB et VIA.

Tableau I.2 : Caractéristiques cristallographiques principales du ZnO.

Tableau I.3 : Propriétés physiques de l'oxyde de zinc de structure wurtzite.

Tableau I.4 : Principales caractéristiques du cérium.

Tableau I.5 : Applications de quelques terres rares.

Tableau II.1 : Principe de dépôt pour différentes méthodes de dépôt.

Tableau II.2 : Produits obtenus en fonction de la vitesse relative d'hydrolyse et de condensation.

Tableau IV.1 : Masses et volumes des produits utilisés pour la préparation des solutions.

Sommaire

Sommaire

| | |
|--------------------|---|
| Remerciements | |
| Dédicaces | |
| Liste des figures | |
| Liste des tableaux | |
| Introduction..... | 1 |

Chapitre I : Recherche bibliographique

| | |
|--|----|
| I.1 Généralités sur les semi-conducteurs..... | 3 |
| I.1.1 Semi-conducteur intrinsèque..... | 3 |
| I.1.2 Semi-conducteur extrinsèque..... | 3 |
| I.2 Gap direct et gap indirect..... | 5 |
| I.3 Les différents matériaux semi-conducteurs..... | 5 |
| I.4 Généralités sur l'oxyde de zinc..... | 6 |
| I.4.1 Les Propriétés générales de ZnO..... | 7 |
| I.4.1.1 Propriétés structurales..... | 7 |
| I.4.1.2 Propriétés chimiques et catalytiques..... | 11 |
| I.4.1.3 Propriétés physiques..... | 12 |
| I.4.1.4 Propriétés électroniques..... | 12 |
| I.4.1.5 Propriétés optiques..... | 13 |
| I.4.2 Intérêt technologique de ZnO..... | 14 |
| I.4.3 Les principaux avantages de ZnO..... | 14 |
| I.4.4 Dopage de ZnO..... | 14 |
| I.4.5 Applications de l'oxyde de zinc..... | 15 |
| I.5 Généralités sur les terres rares..... | 15 |
| I.5.1 Les terres rares..... | 15 |
| I.5.2 Structure électronique des terres rares..... | 16 |
| I.5.3 Cérium..... | 17 |
| I.5.4 Applications de quelques terres rares..... | 18 |

Chapitre II : Synthèse bibliographique de la voie sol-gel

| | |
|--|----|
| II.1 Notion de couche mince..... | 19 |
| II.2 Mécanisme de formation d'une couche mince..... | 21 |
| II.3 Nanostructuration des couches minces d'oxyde de zinc..... | 23 |

| | |
|---|----|
| II.4 Principe de dépôt de couches minces..... | 24 |
| II.5 Techniques de déposition des couches minces..... | 26 |
| II.6 Choix d'une technique de dépôt en couches minces..... | 27 |
| II.7 Utilisation de ZnO en couche mince..... | 28 |
| II.8 Méthode sol gel..... | 29 |
| II.8.1 Principe du technique sol gel..... | 29 |
| II.8.2 Quelques définitions..... | 30 |
| II.8.2.1 Le sol..... | 30 |
| II.8.2.2 Un gel..... | 30 |
| II.8.3 Réactions chimiques prédominantes..... | 31 |
| II.8.3.1 L'hydrolyse..... | 31 |
| II.8.3.2 La condensation..... | 32 |
| II.8.4 La transition sol gel..... | 33 |
| II.8.5 Paramètres influençant les mécanismes réactionnels du sol-gel..... | 34 |
| II.8.5.1 Nature du centre métallique et des alcoxydes..... | 34 |
| II.8.5.2 Le taux d'hydrolyse (H)..... | 34 |
| II.8.5.3 La transition sol-gel et ses produits finis..... | 34 |
| II.8.6 Techniques de dépôts en solution..... | 36 |
| II.8.6.1 Dépôt par dip coating ou trempage tirage..... | 36 |
| II.8.6.2 Dépôt par spin coating ou dépôt par centrifugation..... | 37 |
| II.8.7 Les avantages et les inconvénients de la technique..... | 38 |
| II.8.7.1 Les avantages de la technique..... | 38 |
| II.8.7.2 Les inconvénients de la technique..... | 39 |
| II.8.8 Les applications de la technique..... | 40 |

Chapitre III : Méthodes de caractérisation des films de ZnO

| | |
|--|----|
| III Méthodes de caractérisation..... | 41 |
| III.1 Diffraction des rayons X (DRX)..... | 41 |
| III.1.1 Principe d'analyse..... | 41 |
| III.2 La spectrophotométrie UV-Visible..... | 42 |
| III.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)..... | 43 |

Chapitre IV : Partie expérimentale et discussion des résultats

| | |
|--|----|
| IV.1 Elaboration des films minces de ZnO pur et dopés par le Cérium..... | 45 |
| IV.1.1 Préparation des solutions..... | 45 |
| IV.1.2 Préparation des substrats..... | 47 |
| IV.1.2.1 Choix des substrats..... | 47 |
| IV.1.2.2 Nettoyage des substrats..... | 47 |
| IV.2 Caractérisation structurelles des couches minces de ZnO dopé et non dopé..... | 48 |
| IV.2.1 Effet de la température de recuit sur la structure cristalline..... | 48 |
| IV.2.2 Effet de la concentration du dopant sur la structure cristalline..... | 54 |
| IV.2.3 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)..... | 58 |
| IV.2.4 Effet de l'épaisseur sur les propriétés optique..... | 59 |
| Conclusion..... | 61 |
| Références bibliographiques..... | 62 |

Introduction

Introduction

Pour répondre à un ensemble de besoins de plus en plus grandissant un important effort de recherche a été entrepris dernières années dans plusieurs domaines technologiques allant de la microélectronique, capteur à gaz transducteurs optoélectronique.

L'oxyde de Zinc préparé en couche mince joui de plusieurs caractéristiques (transparence, large conductivité, stabilité chimique, facilité d'élaboration etc...) ce qui fait de ce matériau un sérieux candidat pour ces applications. Par conséquent, l'oxyde de zinc polycristallin, déposé sous forme de couches minces, est largement étudié [1,2]. Dans ce contexte, nous avons choisi l'oxyde de zinc comme matériau de base. En effet, c'est un matériau relativement facile à déposer et surtout il se situe parmi les matériaux les plus intéressants du point de vue propriétés comparés aux autres matériaux [3,4].

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de large gap par conséquent, transparent [5]. Une discussion assez détaillée de leurs propriétés importantes est reprise dans ce travail. En raison de ses propriétés physiques, de sa grande stabilité chimiques au traitement et ses propriétés photoélectriques, l'oxyde de zinc (ZnO) s'adapte bien pour différentes applications telles que les électrodes transparentes, les piles solaires, les varistances (dispositifs électroniques en céramique polycristallins avec des caractéristiques courant-tensions non linéaires) sont employés pour limiter de grandes coupures de tension[6], les catalyseurs, les dispositifs électroniques, les capteurs à gaz, optoélectronique, cathodoluminescence [7], photoluminescence [8,9], électroluminescence [10], comme sonde de produit chimique dans la couche mince et comme matériel piézoélectrique ZnO montre un grand degré de photoconductivité [11].

Les couches minces de ZnO peuvent être élaborées par divers procédés de déposition tels que PVD (dépôt physique en phase vapeur) et CVD (dépôt chimique en phase vapeur). Quelle que soit la technique adoptée les films obtenus sont extrêmement sensibles aux conditions d'élaboration.

L'objectif de ce travail est l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc dopé et non dopé par le cérium par la méthode sol-gel. Les couches élaborées ont subi des caractérisations morphologiques, structurales, optiques et électriques.

Le manuscrit est structuré en quatre parties :

Dans le premier chapitre nous exposons une recherche bibliographique.

Le deuxième chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur le procédé sol-gel ainsi que les différentes méthodes de dépôts de couche mince de ZnO. Puis nous parlons sur les domaines d'applications de la méthode sol-gel, les avantages et les inconvénients de cette dernière.

Dans le troisième chapitre, nous faisons une présentation assez générale de quelques méthodes de caractérisation des films de ZnO.

Enfin dans le dernier chapitre, nous présenterons quelques caractérisations structurales et morphologiques des oxydes de zinc dopés et non dopés réalisés dans notre laboratoire d'affiliation DAC-Sétif1 comme références.

Nous terminerons par une conclusion générale.

*Chapitre I : Recherche
bibliographique*

Chapitre I : Recherche bibliographique

L'utilité des oxydes transparents conducteurs (TCO) dépende à la fois de leurs propriétés optiques et électriques. En fonction de l'application visée, ces deux paramètres doivent être conformes au même temps avec d'autres paramètres, comme : la stabilité de l'environnement, la résistance à l'abrasion, la fonction de travail d'électrons, et la compatibilité. La disponibilité des matières premières et l'économie du procédé de dépôt sont également des facteurs importants dans le choix du TCO. Parmi tous les TCO, l'oxyde d'indium dopé étain (ITO) est le matériau le plus utilisé vu sa bonne transparence optique et sa faible résistivité électrique [12]. Cependant, l'indium est un élément rare qui rend l'ITO assez coûteux [13].

Récemment, l'oxyde de zinc (ZnO), non dopé et dopé, est intensivement étudié comme matériau de substitution. Il offre de nombreuses possibilités d'applications actuelles car il présente des propriétés électroniques, électriques et optiques intéressantes.

I.1 Généralités sur les semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières. La bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes et la bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal.

Les matériaux semi-conducteurs sont considérés comme des isolants au zéro absolu qui conduisent l'électricité de façon limitée à température ambiante. Ils peuvent être dopés grâce à des impuretés pour améliorer leurs propriétés électriques. La figure I.1 représente les diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux (isolant, semi-conducteur, métal). Un semi-conducteur peut être "intrinsèque" ou bien "extrinsèque".

I.1.1 Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur est dit intrinsèque, lorsqu'il est pur ou ne comporte aucune impureté chimique, c'est un semi-conducteur parfait, sans défauts structuraux avec un nombre d'électrons dans la bande de conduction est égal au nombre de trous dans la bande de valence.

I.1.2 Semi-conducteur extrinsèque

La présence d'éléments dopants dans la matrice du composé modifie ses propriétés électriques on distingue deux types:

I.1.2.a Semi-conducteur type n

Les atomes dopants (les donneurs) se substituent avec des atomes du réseau et fournissent un électron à la bande de conduction. L'augmentation de la concentration en électrons libres engendre un déplacement du niveau de Fermi du matériau vers la bande de conduction figure I.2.

I.1.2.b Semi-conducteur type p

Les éléments dopants (les accepteurs) présentent un manque d'électron par rapport à la matrice et captent un électron de la bande de valence, ce qui leurs permettent d'accroître le nombre de trous dans la bande de valence et le niveau de Fermi se déplace vers la bande de valence. Le dopage introduit des niveaux donneurs E_d ou accepteur E_a comme il est montré sur la figure I.2.

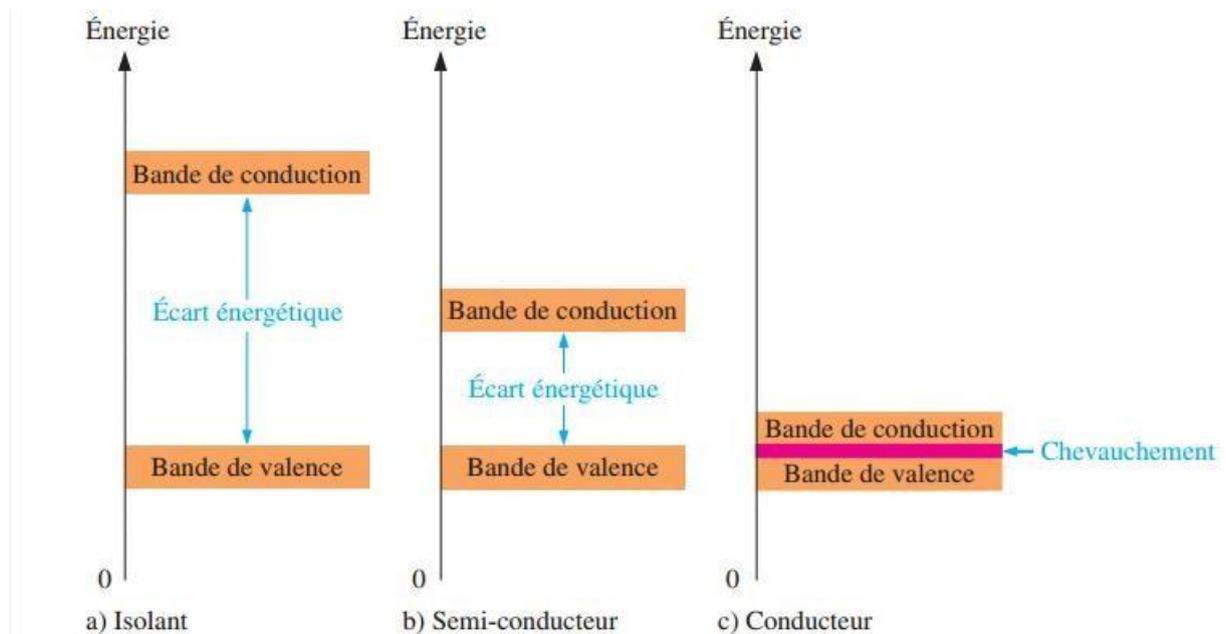


Figure I.1 : Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux [14].

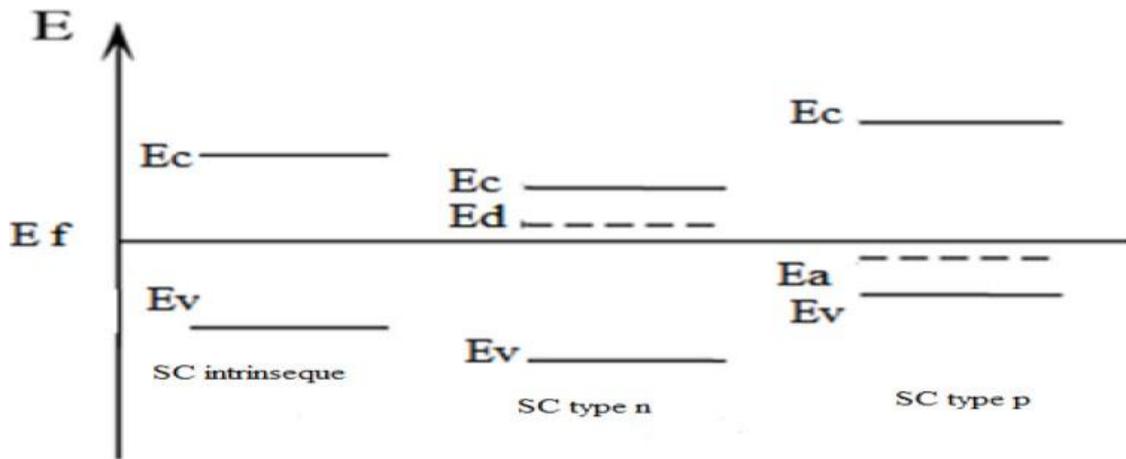


Figure I.2 : Diagramme de bande pour un semi-conducteur intrinsèque et extrinsèque [15].

I.2 Gap direct et gap indirect

La figure I.3 représente la transition inter-bande: (a) le point le plus bas de la bande de conduction est la même valeur de k que le plus haut point de la bande de valence, une transition optique directe a lieu sans changement significatif de k . La transition indirecte en (b) fait intervenir un photon et phonon car les extrema des bandes de valence et de conduction sont extrêmes éloignés dans l'espace k .

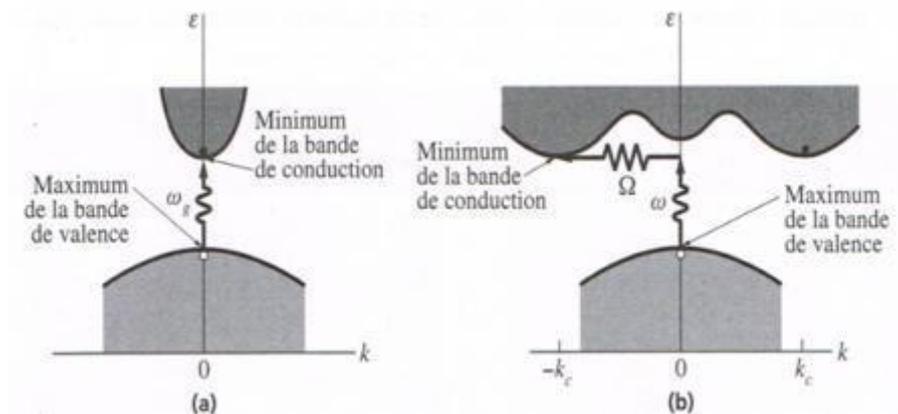


Figure I.3 : Transition inter bande (a) direct et (b) indirect.

I.3 Les différents matériaux semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont classés selon leur composition chimique. Il existe des semi-conducteurs élémentaires tels que le silicium (Si) et le germanium (Ge), qui appartiennent au groupe IV du tableau périodique.

Il y'a des semi-conducteurs de composés binaires qui sont constitués de deux éléments inorganiques distincts. Ils peuvent être composés de différents éléments comme :

- deux éléments de la même colonne IV (SiC et SiGe).
- éléments des colonnes III et V notes composés III-V tels que GaAs, GaN, GaP.
- éléments des colonnes II et VI notes composés II-VI tels que ZnS et CdS.
- éléments des colonnes IV et VI notes composé IV-VI comme PbS.

Il existe aussi des semi-conducteurs :

- Ternaire : AlGaAs, quaternaire : GaInAsP; ces composés sont employés dans la fabrication de diodes lasers.
- Organiques : comme l'anthracène ($C_{14}H_{10}$), le naphthalène ($C_{10}H_8$) et le coronene ($C_{24}H_{12}$).
- Les verres : type $GeAs_2Se_{4-x}Te_x$, avec $x=0.1$).

Les semi-conducteurs appartenant au Groupe II-VI représente une classe de matériaux très importante. Le caractère semi-conducteur dans ces matériaux ne dépend pas uniquement du caractère périodique mais aussi des liaisons entre atomes proche voisins et de l'ordre à courte distance. Ces matériaux résultent de l'association des atomes des colonnes II et VI du tableau périodique des éléments chimiques (Tableau I.1).

Tableau I.1 : Eléments des groupes IIB et VIA [16].

| | | | | | |
|-----------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------|------------------|
| II_B | Zn ³⁰ | Cd ⁴⁸ | Hg ⁸⁰ | Unb ¹¹² | |
| VI_A | O ⁸ | S ¹⁶ | Se ³⁴ | Te ⁵² | Po ⁸⁴ |

I.4 Généralités sur l'oxyde de zinc

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'oxyde de l'indium dans l'ITO), et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production.

De plus, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, est beaucoup plus stable que le SnO₂ et l'ITO. Dont la transmission optique est dégradée par ce plasma. Comme les couches de silicium sont, dans beaucoup de cas, déposées sur la couche de TCO, celle-ci est donc obligatoirement exposée à ce genre de plasma [17].

I.4.1 Les différentes propriétés 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. Sa température de fusion est supérieure à 2250 °K, sa densité est de 5675 Kg.m⁻³, son enthalpie de formation est de 6.5x10⁵ J.mol⁻¹ et son module de cisaillement est égal à 44 GPa.

L'oxyde de zinc ZnO fait partie des matériaux les plus prometteurs dans la famille des oxydes transparents et conducteurs (TCO). C'est un semi-conducteur à large bande interdite (3,37 eV à la température ambiante), il possède une grande valeur d'énergie de liaison de l'exciton (60 meV) et une conductivité naturelle de type n.

L'oxyde de zinc, se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle. En tant que oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie, ou bien d'être relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain.

C'est un matériau non toxique pour l'environnement, son abondance dans la nature en fait un matériau peu coûteux. L'oxyde de zinc est un bon candidat pour des applications technologiques telles que par exemple les cellules photovoltaïques, les diodes laser et les diodes émettrices de lumière.

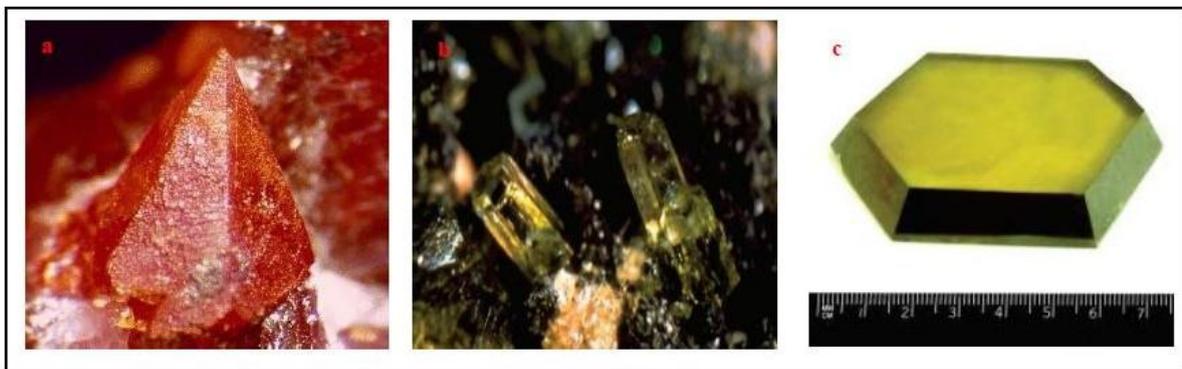


Figure I.4 : Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a, b) et provenant de synthèse hydrothermal (c).

I.4.1.1 Propriétés structurales

Le ZnO est un composé II-VI qui se présente naturellement dans un état cristallin ayant plusieurs formes allotropiques :

- Structure de type «NaCl»[18].

- Structure de type «blende»

- Structure de type «wurtzite»

La structure cubique de type «NaCl» (figure I.5) est une forme du ZnO qui n'apparaît que pour des pressions supérieures à 10 GPa [19]. Le paramètre de maille et le groupe d'espace de ce cristal sont respectivement : $a = 0,428$ nm et $Fm\bar{3}m$ (JCPDS No. 77-0191).

D'un point de vue thermodynamique, la transition wurtzite (NaCl) du ZnO n'est pas totalement réversible (hystérésis) [20] pour une température de 300 K. Pourtant, cette tendance hystérétique de la transition structurale du ZnO diminue à mesure que la température augmente. Dès lors que la température atteint 1200 K, pour une pression de 6 GPa, la transition devient purement réversible (équilibre thermodynamique). En deçà d'une pression de 2 GPa, il n'est plus possible de maintenir cette forme par une trempe thermique [21-22].

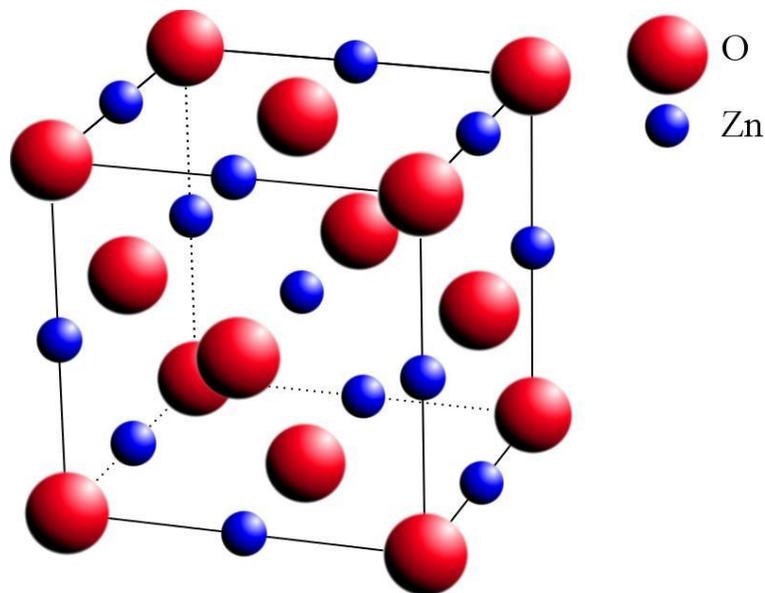


Figure I.5 : Structure du ZnO en symétrie cubique faces centrées.

Le type «blende» (figure I.6.) est une autre structure cubique possible pour le ZnO. Cette structure possède respectivement, pour paramètre de maille et de groupe d'espace, $a = 0,458$ nm et $F\bar{4}3m$ (JCPDS 65-2880) [23]. Tout comme précédemment, c'est une phase métastable difficile à stabiliser. Cependant, Ashrafi et al ont réussi à obtenir cette phase à partir d'un film de ZnO sur un substrat de GaAs orienté (001) doté d'une couche tampon de ZnS entre le substrat et le film [24].

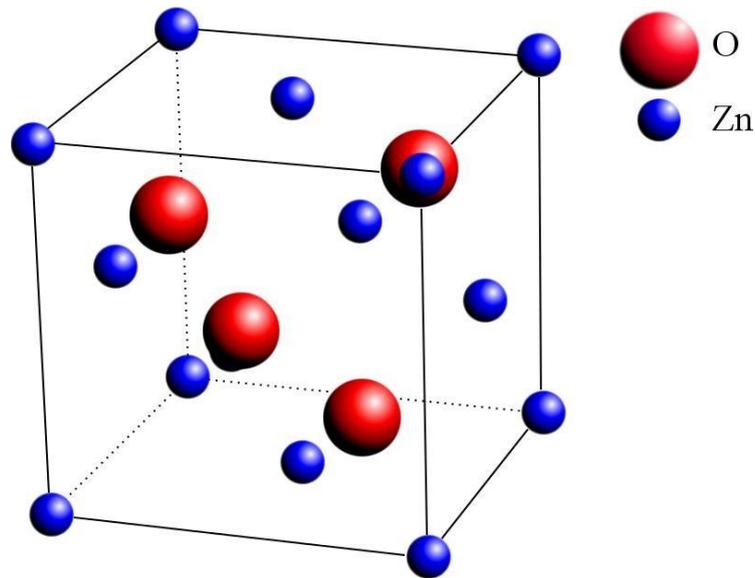


Figure I.6 : Structure de type «blende» du ZnO.

Enfin, la structure du ZnO qui nous intéresse dans notre étude, est celle de la wurtzite (Figure I.7). Cette structure possède un réseau hexagonal dont les paramètres de maille et le groupe d'espace sont respectivement : $a = 0,325 \text{ nm}$; $c = 0,521 \text{ nm}$ et $P6_3mc$ [25].

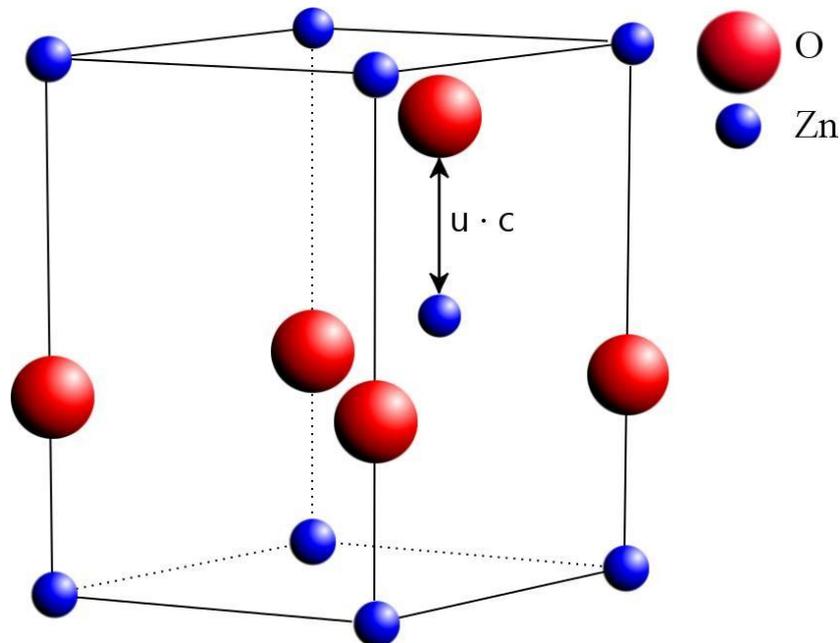


Figure I.7 : Structure de type «wurtzite» du ZnO.

Dans les conditions standards de pression et de température, cette structure est la plus stable. Le positionnement des atomes se fait de la manière suivante :

- Atomes de zinc : $(0 ; 0 ; 0)$ et $(1/3 ; 2/3 ; 1/2)$.
- Atomes d'oxygène : $(0 ; 0 ; u)$ et $(1/3 ; 2/3 ; 1/2+u)$.

La quantité $u.c$ indique la distance entre l'atome de zinc et l'atome d'oxygène suivant la direction de l'axe c . Si le réseau est dit «idéal», alors la valeur de u est : 0,375. Dans le cas contraire, une variation de u indique que les paramètres de maille sont modifiés.

Les modifications éventuelles sont mesurées expérimentalement soit par diffraction des rayons X ou par microscopie électronique en transmission. Par la détermination des paramètres a et c , il est possible de déduire le paramètre u par la relation:

$$u = \frac{1}{3} \frac{a}{c} + \frac{1}{4}$$

Les principales caractéristiques cristallographiques de ZnO sont représentées dans le tableau I.2 :

Tableau I.2 : Caractéristiques cristallographiques principales du ZnO.

| Réseau | Hexagonal wurtzite |
|--|---|
| Paramètres de maille | $a=3,2499 \text{ \AA}$ $c=5,2060 \text{ \AA}$ $c/a=1,6019$ |
| Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} | Suivant l'axe c $d=1,96 \text{ \AA}$ Pour les autres $d=1,98 \text{ \AA}$ Voisins |
| Rayon ionique pour une coordination tétraédrique | $Zn^{2+} = 0,60 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$ |
| Rayon atomique | $Zn=1,31 \text{ \AA}$ $O=0,66 \text{ \AA}$ |

D'après le tableau I.2 l'environnement de chaque ion ne possède pas une symétrie exactement tétraédrique. En effet, la distance entre les proches voisins dans la direction C est plus petite que pour les trois autres voisins. Ceci est à l'origine de la pyroélectricité du ZnO.

Les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquent que les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon $0,95 \text{ \AA}$ [26]. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et

chimiques du solide. Nous avons représenté sur la figure I.8 la projection de la maille de ZnO suivant la direction [001]:

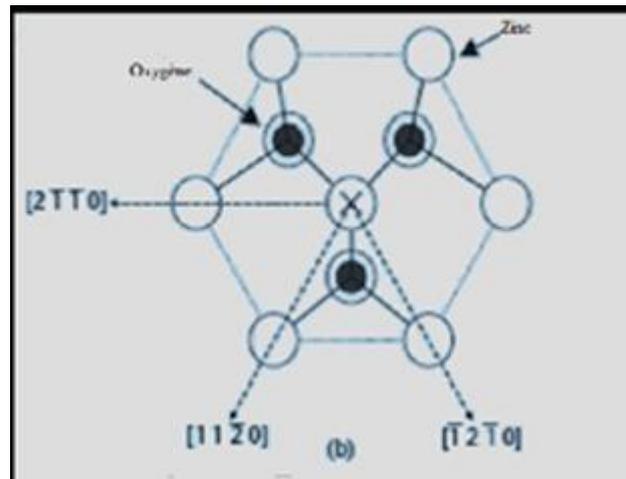


Figure I.8. Projection de la maille le long de la direction [001] (l'atome central est dénoté x afin d'indiquer qu'il est en dehors du plan du dessin) [27].

I.4.1.2 Propriétés chimiques 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,...) [28].

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [29,30]. 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 [31], ou encore l'oxydation des phénols [32]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [33].

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 $Zn(OH)_2$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $Zn(OH)_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [34].

I.4.1.3 Propriétés physiques

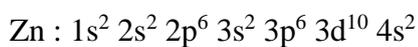
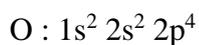
Le tableau I.3 présente les différentes propriétés physiques de l'oxyde de zinc à structure hexagonal [35].

Tableau I.3 : Propriétés physiques de l'oxyde de zinc de structure Wurtzite [35].

| Propriétés | Valeur |
|---|--|
| Paramètre de maille à 300 K : $a_0, c_0, c_0 / a_0$ | 0.32495 nm 0.52069 nm 1.602 (1.633 pour la structure idéale) |
| Masse volumique | 5.606 g.cm^{-3} |
| Phase stable à 300 K | Wurtzite |
| Point de fusion | $1975 \text{ }^\circ\text{C}$ |
| Conductivité thermique | $0.6-1.2 \text{ W.cm}^{-1}.k^{-1}$ |
| Indice de réfraction | 2.008 |
| Energie de la bande interdite (gap) | 3.3 eV (direct) |
| Concentration de porteurs intrinsèques | $\leq 10^{-6} \text{ cm}^{-3}$ |
| Energie de liaison des excitons | 60 meV |
| Masse effective de l'électron | $0.24 m_0$ |
| Masse effective de trou | 0.59_0 |

I.4.1.4 Propriétés électroniques

La structure électronique de l'Oxygène et du Zinc présente les configurations suivantes :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO.

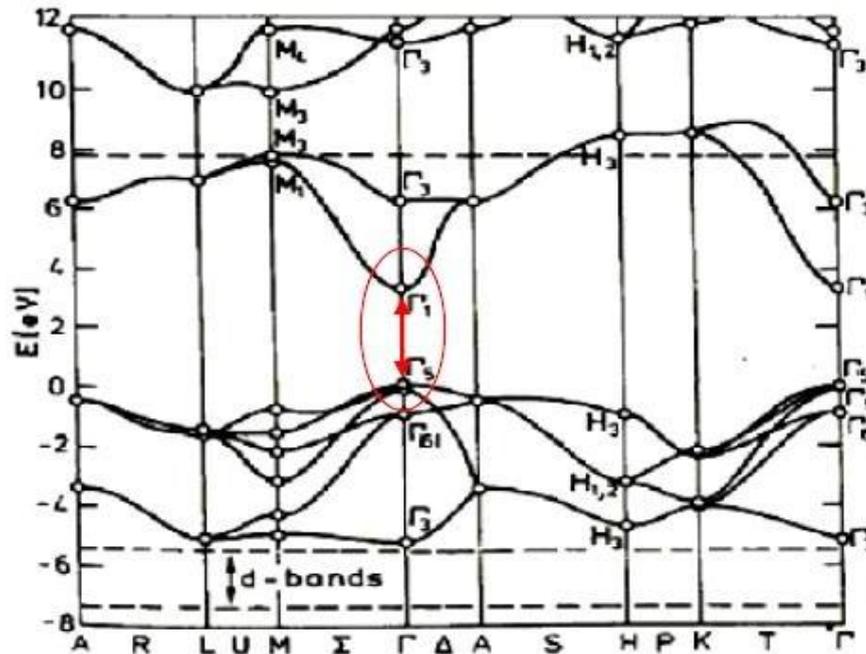


Figure I.9 : Structure des bandes d'énergie de ZnO [36].

La structure électronique de bandes montre que ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ .

D'une manière générale, l'oxyde de zinc est considéré comme un semi-conducteur de type n. Sa résistivité électrique est susceptible d'être modifiée par les traitements thermiques, le dopage et/ co-dopage, l'augmentation de la température et l'augmentation de l'épaisseur.

I.4.1.5 Propriétés optiques

La transparence optique du ZnO dans les régions visibles et proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son large gap ($E_g = 3.3$ eV), le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet.

La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption. On observe une montée abrupte dans le coefficient d'absorption aux environs de $\lambda = 385$ nm ($E_g = 3.3$ eV).

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.

I.4.2 Intérêt technologique de ZnO

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles de recevoir des applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique. La mise en oeuvre de technologies de fabrication de couches minces de ZnO a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citerons, le domaine des composants électroniques, celui des transducteurs pour capteurs, l'optique, la décoration et la protection des surfaces. Selon le type d'application les procédés de fabrication sont plus ou moins complexes mais ils relèvent tous des procédés décrits précédemment.

I.4.3 Les principaux avantages de ZnO

Les avantages principaux de ZnO sont les suivants :

- ✓ Effet piézoélectrique élevé ($e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$. parmi le plus haut de tous les semi-conducteurs).
- ✓ Conductivité thermique élevée de $0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (comparés à 0.5 pour la GaAs).
- ✓ La mobilité de dérive sature à des champs plus élevés que ceux de GaN (attractant pour les dispositifs à haute fréquence).
- ✓ Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350 nm.
- ✓ Module de cisaillement très grand $\sim 45.5 \text{ Gpa}$ (indique la stabilité de cristal), par exemples : 18.35 pour ZnSe, 32.60 pour la GaAs, 51.37 pour le silicium.

I.4.4 Dopage de ZnO

Les propriétés de certains matériaux oxydes peuvent être modifiées de façon importante en fonction de la présence ou non d'une petite quantité d'éléments dopants.

Le dopage d'un élément de base dans un système sol-gel est une situation extrêmement classique et c'est en pratique très facile à réaliser. Le dopant pouvant être apporté soit via un précurseur alcoxyde, soit par un sel métallique (par exemple un chlorure ou un nitrate) [37].

Le dopage de ZnO est nécessaire pour ses applications dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans d'affichages, les détecteurs de gaz et les cellules solaires photovoltaïques. Le dopage peut être utilisé pour obtenir des propriétés électriques désirées (type n ou type p), des propriétés optiques bien définies (dopage avec les éléments terre rare

comme Yb, Tm, Nd, etc...), ou des propriétés magnétiques (dopage avec Al, Ag, Cu, Fe, Co, etc...) [38].

Il est possible de modifier largement les propriétés de ZnO par dopage soit :

- En écartant de la stœchiométrie de ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacune d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) ;
- En substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente [39].

I.4.5 Applications de l'oxyde de zinc

- Utilisation de poudres de ZnO.
- Utilisation de ZnO en couche mince.
- Capteurs de gaz.
- Photocatalyseurs.
- Diodes électroluminescentes (LED).
- Les cellules solaires.
- Applications en spintronique.
- Applications optoélectroniques dans les régions visibles et UV.
- Applications piézoélectriques.
- Application aux photopiles solaires.

I.5 Généralités sur les terres rares

I.5.1 Les terres rares

Les terres rares sont les dix-sept éléments chimiques métalliques dans le tableau périodique de Mendeleïev (figure I.9), qui rassemblent quinze lanthanides et deux éléments : le scandium et l'yttrium.

Les terres rares sont subdivisées en deux sous-groupes selon leur masse atomique : d'un côté les terres rares légères qui comprennent les éléments allant du lanthane à l'euporium, et de l'autre côté les terres rares lourdes qui comprennent les autres lanthanides, du gadolinium au lutétium.

Les terres rares ajoutées dans les matériaux inorganiques montrent plusieurs fines bandes d'émission dans une gamme spectrale allant du proche UV à l'infrarouge, selon la terre rare choisie.

L'appellation « terres rares » provient de l'époque de leur découverte en 1787 : «Terres » car c'était le terme utilisé pour désigner les oxydes réfractaires au feu, et « Rares» parce qu'elles étaient présentes en petites quantités.

| 1 | | 2 | | | | | | | | | | 10 | | | | | | 18 | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------|--|------------------------|--|-------------|--|-------------|--|-------------|--|-------------|------------------|-----------------------------|--|-----------------------------|--|---------------------|--|-------------|--|-------|--|----|--|----|--|----|--|----|--|----|--|----|--|
| 1 H 1.007 - 1.009 | | | | | | | | | | | 2 He 4.003 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 4 | | atomic number | | | | | | | | | | 5 6 | | 7 8 | | 9 10 | | 17 18 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Li Be | | Symbol | | | | | | | | | | B C | | N O | | F Ne | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6.939 - 6.997 9.012 | | standard atomic weight | | | | | | | | | | 12.01 - 12.02 12.01 - 12.02 | | 14.01 - 14.01 14.01 - 14.01 | | 18.99 - 19.00 19.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 11 12 | | 3 | | | | | | | | | | 13 14 | | 15 16 | | 17 18 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Na Mg | | | | | | | | | | | | Al Si | | P S | | Cl Ar | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 22.99 24.31 | | | | | | | | | | | | 26.98 28.09 - 28.09 | | 30.97 32.06 - 32.06 | | 35.44 - 35.46 39.95 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 19 20 | | 21 | | 22 | | 23 | | 24 | | 25 | | 26 | | 27 | | 28 | | 29 | | 30 | | 31 | | 32 | | 33 | | 34 | | 35 | | 36 | |
| K Ca | | Sc | | Ti V | | Cr Mn | | Fe Co | | Ni Cu | | Zn | | Ga Ge | | As Se | | Br Kr | | | | | | | | | | | | | | | |
| 39.10 40.08 | | 44.96 | | 47.87 50.94 | | 52.00 54.94 | | 55.85 58.93 | | 58.93 63.55 | | 65.38 65.38 | | 69.72 72.64 | | 74.92 78.96 | | 79.90 79.90 | | 83.80 | | | | | | | | | | | | | |
| 37 38 | | 39 | | 40 | | 41 | | 42 | | 43 | | 44 | | 45 | | 46 | | 47 | | 48 | | 49 | | 50 | | 51 | | 52 | | 53 | | 54 | |
| Rb Sr | | Y | | Zr Nb | | Mo Tc | | Ru Rh | | Pd Ag | | Cd | | In Sn | | Sb Te | | I Xe | | | | | | | | | | | | | | | |
| 85.47 87.62 | | 88.91 | | 91.22 92.91 | | 95.94 98.91 | | 101.1 102.9 | | 106.4 107.2 | | 112.4 112.4 | | 114.8 118.7 | | 121.8 127.6 | | 126.9 131.3 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 55 56 | | 57 - 71 | | 72 | | 73 | | 74 | | 75 | | 76 | | 77 | | 78 | | 79 | | 80 | | 81 | | 82 | | 83 | | 84 | | 85 | | 86 | |
| Cs Ba | | Lanthanoids | | Hf Ta | | W Re | | Os Ir | | Pt Au | | Hg | | Tl Pb | | Bi Po | | At Rn | | | | | | | | | | | | | | | |
| 132.9 137.3 | | Lanthanoids | | 178.5 178.5 | | 183.8 186.2 | | 190.2 192.2 | | 195.1 197.0 | | 197.0 197.0 | | 200.6 200.6 | | 204.4 - 204.4 208.4 | | 208.4 208.4 | | 222.0 | | | | | | | | | | | | | |
| 87 88 | | 89 - 103 | | 104 | | 105 | | 106 | | 107 | | 108 | | 109 | | 110 | | 111 | | 112 | | | | | | | | | | | | | |
| Fr Ra | | Actinoids | | Rf Db | | Sg Bh | | Hs Mt | | Ds Rg | | Cn | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | Actinoids | | 104 105 | | 106 107 | | 108 109 | | 110 111 | | 112 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | Actinoids | | Ac Th | | Pa U | | Np Pu | | Am Cm | | Bk Cf | | Es Fm | | Md No | | Lr | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | Actinoids | | 227.0 232.0 | | 231.0 238.0 | | 237.0 244.0 | | 247.0 251.0 | | 252.0 257.0 | | 261.0 267.0 | | 277.0 289.0 | | 290.0 293.0 | | 261.0 | | | | | | | | | | | | | |

Figure I.10 : Les éléments terres rares (en vert) dans le tableau de Mendeleïev.

I.5.2 Structure électronique des terres rares

Les terres rares font partie d'une famille de 17 éléments comprenant le scandium, l'yttrium et les 15 lanthanides.

Leurs propriétés physico-chimiques voisines sont dues à une couche électronique $4f$ incomplète alors que les couches $5s$ et $5p$ sont complètement remplies.

Les configurations électroniques du cérium, du terbium et de l'ytterbium sont respectivement $[\text{Xe}]-4f^1 5d^1 6s^2$, $[\text{Xe}]-4f^9 6s^2$ et $[\text{Xe}]-4f^{14} 6s^2$. Lorsqu'ils sont insérés dans une matrice, ces trois terres rares peuvent passer en état trivalent (RE^{3+}), mais les états tétravalents sont également possibles pour le cérium (Ce^{4+}) et le terbium (Tb^{4+}). Notons que pour le cas du Ce, la configuration tétravalente ne comporte aucun électron dans le niveau $4f$.

Cette forme de Ce ne possède donc pas de propriétés optiques. L'ytterbium, quant à lui, existe aussi en état divalent (Yb^{2+}). Dans ces différents états d'ionisation, les propriétés optiques de ces éléments vont donc être majoritairement gouvernées par les transitions intra- $4f$. La dégénérescence des niveaux $4f^n$ est déterminée par l'équation :

$$C_{14}^n = \frac{14!}{n!(14-n)!}$$

I.5.3 Le Cérium

Le Cérium est l'un des éléments de terres rares (ÉTR), qui est un terme collectif pour les éléments de lanthane au lutécium dans le tableau périodique. Le cérium a été découvert par Jöns Jakob Berzelius et Wilhelm Hisinger (Suède) en 1803 et indépendamment par Martin Heinrich Klaproth (Allemagne). Le nom « Cérès » a été donné à l'astéroïde qui a été découvert en 1801 (soit deux ans avant l'identification du cérium) [40]. Les principales propriétés physiques du Cérium sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau I.4 : Principales caractéristiques du cérium [40].

| Cérium | Ce |
|--------------------------------|---|
| Numéro atomique | 58 |
| Masse molaire | 140.12 g/mol |
| Electronégativité de Pauling | 1.1 |
| Masse volumique | 6.76 g/cm ³ à 20°C |
| Température de fusion | 799°C |
| Température d'ébullition | 3426°C |
| Rayon atomique (Van der Waals) | 0.181 nm |
| Rayon ionique | 0.102 nm (+3) ; 0.087 nm (+4) |
| Isotopes | 4 |
| Configuration électronique | [Xe] 4f ² 6s ² |
| Energie de première ionisation | 526.8 kJ/mol |
| Potentiel standard | -2.48 V (Ce ⁺³ /Ce) ; 1.74 (Ce ⁺⁴ /Ce ⁺³) |
| Conductivité électrique (S/m) | 1.15*10 ⁶ |
| Structure cristalline | Cubique à face centrée |

Le cérium est un métal argenté malléable, le cérium ressemble visuellement au fer et s'oxyde rapidement à l'air comme l'un de ses voisins dans le tableau périodique, le lanthane.

Le cérium liquide affiche une densité plus importante que le cérium solide. Il est le plus abondant par rapport aux autres terres rares. En effet, son abondance est comparable à celle du cuivre.



Figure I.11 : Différents aspect du cérium.

I.5.4 Applications de quelques terres rares

Le tableau I.5 regroupe quelques applications des terres rares dans les différents domaines.

Tableau I.5 : Applications de quelques terres rares.

| Élément | Principales Utilisations |
|---------------|---|
| Lanthane (La) | Batterie nickel-métal hydrure, stockage de l'hydrogène, Catalyseurs pour automobiles et avions, moteurs hybrides, alliages métalliques, verres optiques, luminophores. |
| Cérium(Ce) | Agent chimique oxydant ; colorant jaune des verres et des céramiques, décoloration du verre, craquage des hydrocarbures, Catalyseurs automobiles, raffinage du pétrole, alliages métalliques, polissage du verre. |
| Terbium(Tb) | Luminophores verts : lampes fluo compactes, écrans renforçateurs pour rayons X, TV, lasers. |
| Erbium(Er) | Lasers infrarouges (dentisterie), colorant rose des verres et des céramiques, fibres optique. |

*Chapitre II : Synthèse
bibliographique de la voie sol-
gel*

Chapitre II : Synthèse bibliographique de la voie sol-gel

L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive, car les propriétés physiques du matériau résultant en dépendent, il est donc important de choisir la méthode d'élaboration la plus appropriée à l'application recherchée et de contrôler au maximum les conditions d'élaboration.

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration des couches minces, ces dernières peuvent être classées en deux catégories, des méthodes physiques et des méthodes chimiques. Pour les méthodes physiques, nous citons la technique PVD (physical vapor deposition), la pulvérisation cathodique, la pulvérisation ionique, l'ablation laser et la technique MBE (molecular beam epitaxy). Quant aux méthodes chimiques, elles comportent la méthode CVD (chemical vapor deposition), électrochimie, spray pyrolyse et la méthode colloïdale et sol-gel.

Dans notre travail, la méthode utilisée pour l'élaboration des couches minces de ZnO est la méthode de sol-gel.

II.1 Notion de couche mince

Par principe une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bi-dimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques.

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est en effet liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites (les surfaces) dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants.

Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnalité sera prononcé, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même si, parfois, il arrive que l'on sépare le film mince dudit support).

En conséquence il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince anisotrope par construction.

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques "µm" (typiquement ce sont des couches de 10 à 100 nanomètres d'épaisseur).

Une couche mince (en anglais : thin film) est un revêtement dont l'épaisseur peut varier de quelques couches atomiques à une dizaine de micromètres. Ces revêtements modifient les propriétés du substrat sur lesquels ils sont déposés. Ils sont principalement utilisés :

- ✓ Dans la fabrication de composants électroniques tels que des cellules photovoltaïques en raison de leurs propriétés isolantes ou conductrices.
- ✓ Pour la protection d'objets afin d'améliorer les propriétés mécaniques, de résistance à l'usure, à la corrosion ou en servant de barrière thermique. Il s'agit, par exemple, du chromage.
- ✓ Pour modifier les propriétés optiques d'objets. En particulier, citons les revêtements décoratifs (exemple de la dorure) ou modifiant le pouvoir réflecteur de surfaces (verres anti-reflets ou miroirs).

Autrement dit, les couches minces étant des nano-objets dans une direction de l'espace, les propriétés physiques et chimiques des couches minces peuvent différer de celles des objets macroscopiques selon toutes leurs dimensions. Par exemple, un matériau isolant lorsqu'il est de dimensions macroscopiques peut devenir conducteur électrique sous forme de couche mince du fait de l'effet tunnel.

II.2 Mécanisme de formation d'une couche mince

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus d'énucléation et de croissance. Les séquences de croissance se décomposent comme suit [41]:

- Les espèces, au moment de l'impact sur le substrat, perdent leur composante de vitesse de déplacement et sont absorbées physiquement sur la surface du substrat.
- Initialement, les espèces absorbées ne sont pas en équilibre thermodynamique avec le substrat, et se déplacent donc sur sa surface. Pendant ces déplacements, et lorsqu'elles arrivent dans des sites favorables, elles créent des amas (clusters).
- Ces amas, que l'on appelle îlots ou noyaux, sont thermodynamiquement instables et tendent naturellement à désorber. Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les uns avec les autres, ils se développent. Lorsqu'ils atteignent une certaine taille, les îlots deviennent thermodynamiquement stables. On dit que le seuil de nucléation a été franchi. Cette étape, de formation d'îlots stables, chimisorbés, et d'une dimension suffisante, s'appelle la nucléation.
- Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce qu'ils atteignent une densité de nucléation dite la saturation. Cette densité de nucléation et la dimension moyenne des îlots dépendent de plusieurs paramètres tels que l'énergie des espèces incidentes, leur quantité par unité de temps et de surface, les énergies d'activation, l'adsorption, la désorption, la diffusion thermique, la température, la topologie et la nature chimique du substrat. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces absorbées ou perpendiculaire par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse décroissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.
- L'étape suivante dans le processus de formation de la couche mince s'appelle la coalescence. Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. On peut, pendant cette étape, observer la formation de nouveaux îlots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlot plus anciens
- Les îlots deviennent des îles qui continuent à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions entre elles. Dans cette étape, la structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent.

- On peut donc résumer le processus de croissance d'une couche mince en disant que c'est une suite statistique de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'îlots, puis une formation d'îles de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une couche continue par remplissage de espèces entre ces îles. Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat, les étapes de nucléation et de croissance d'îlots peuvent être décrites comme étant :
- ✓ Du type îles (appelé Volmer-Weber) (Figure II.1.a).
 - ✓ Du type couche (appelé Frank-van der Merwe) (Figure II.1.b).
 - ✓ Du type mixte (appelé Stranski-Krastanov) (Figure II.1.c).

La figure II.1, présente les trois types de formation d'une couche mince. En fait, dans la quasi-totalité des cas pratiques, la croissance de la couche se fait par formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue. Sauf dans les cas de conditions spéciales de dépôts (température du substrat, nature et énergie des espèces incidentes, nature chimique du substrat, caractéristiques du gaz ambiant,...), les orientations cristallographiques et les détails topographiques des îlots sont distribués d'une façon aléatoire.

Ceci signifie que, lorsque ces îlots vont se rencontrer au cours du processus de croissance, des joints de grains et des défauts et dislocations diverses vont être inclus dans la couche à la suite des désaccords de configuration géométrique et d'orientation cristallographique [42].

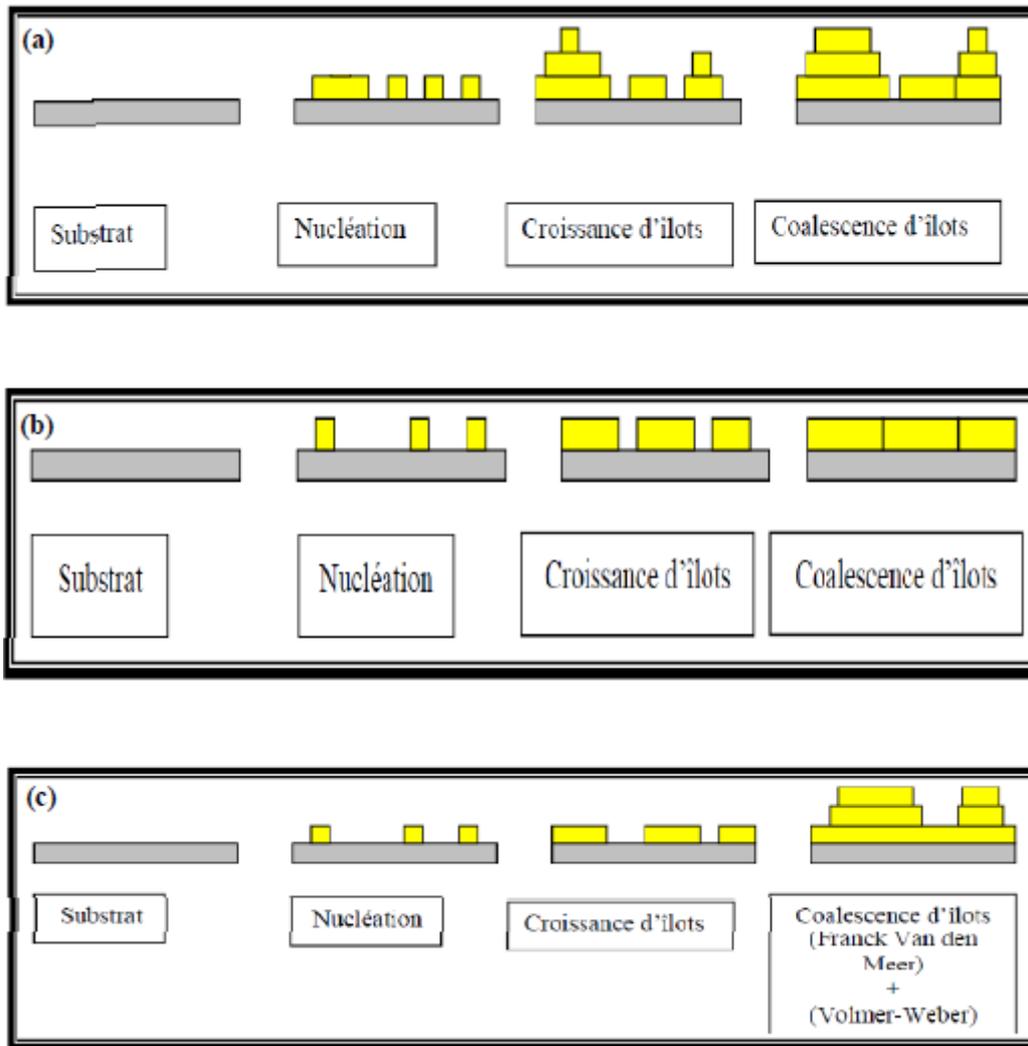


Figure II.1. (a) : Mode de croissance multicouches, ou Volmer-Weber (b) Mode de croissance couche par couche, ou Franck-Van den Meer, (c) Mode de croissance Stranski-Krastanov [42].

II.3 Nanostructuration des couches minces d'oxyde de zinc

Il existe une grande variété de techniques qui permettent de réaliser des nanostructures basé sur l'oxyde de zinc. Ces techniques peuvent être regroupées en deux catégories :

- ✓ physique (ablation laser, pulvérisation cathodique, MBE, évaporation sous vide).
- ✓ chimique (Pulvérisation pyrolyse, sol gel).

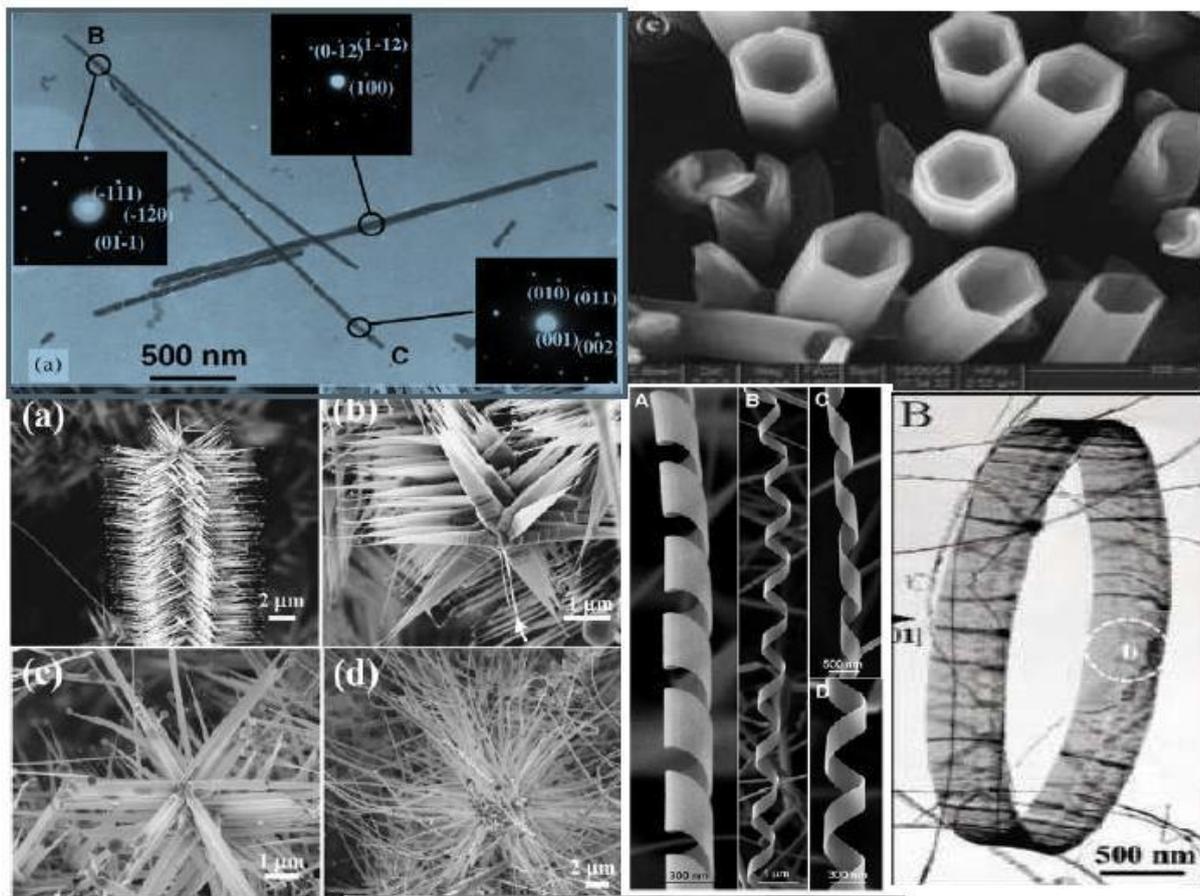


Figure II.2 : Différentes nanostructures de ZnO obtenues par différentes méthodes de déposition ; nanofils[43], nanotubes [44], nano-punaise [44], nano-pointes [45], nano-hélices [46] et nano-anneau [47].

L'oxyde de zinc constitué probablement la famille des nanostructures la plus riche de tous les matériaux, la variété de nanostructures obtenues pour le ZnO sont: nanofils, nanotubes, nanotiges, nano-punaise, nano-pointes, nano-hélices, nano-anneau, ect...

La figure II.2 montre les différentes nanostructures de ZnO obtenues par différentes méthodes d'élaborations.

II.4 Principe de dépôt de couches minces

Pour former une couche mince sur une surface solide (substrat) les particules du matériau du revêtement doivent traverser un milieu conducteur jusqu'à un contact intime avec le substrat. A l'arriver du substrat une fraction de la particule de revêtement adhère (grâce aux forces de Van der Waals) ou réagissent chimiquement avec le substrat.

Les particules peuvent être des atomes, molécules, ions ou fragment de molécules ionisé. Le milieu de transport peut être solide, liquide, gaz, ou le vide.

A/ Solide : dans cette situation le substrat est en contact avec le solide, seuls les particules qui diffusent du solide vers le substrat forment une couche. Souvent il est très difficile d'obtenir des films minces par contact entre solides exemple : la diffusion de l'oxygène de la silice pour former une couche mince SiO_2 sur un substrat de silicium.

B/ Milieu liquide : il est facilement utilisable que le premier cas, car le matériau est plus versatile dans cet état (épitaxie en phase liquide, et électrochimique, sol gel).

C/ Gaz ou vide : dépôt CVD la différence entre le milieu gazeux et le vide est le libre parcours moyen des particules.

Il n'existe pas une méthode standard de dépôt de couche mince qui peut être utilisée dans les différentes situations. La préparation de substrat est souvent une étape très importante pour les dépôts de couche mince afin d'obtenir une bonne adhésion.

Pour caractériser les différents processus de dépôt il faut spécifier les paramètres suivants :

- 1- le milieu transporteur (solide, liquide, gaz ou vide).
- 2- La nature des particules de revêtement (atomes, molécules, ions).
- 3- La méthode d'introduction du matériau de revêtement dans le milieu (mélange, dissolution, évaporation, réaction sur une des électrodes).
- 4- La nature de la réaction sur la surface de substrat (condensation, réaction chimique, implantation).

Dans le tableau II.1 les résumés, de milieu transporteur, particules de revêtement, méthode d'injection et la surface de réaction de chaque technique de dépôt avec un exemple.

Tableau II.1 : Principe de dépôt pour différentes méthodes de dépôt.

| Processus | Exemple | Milieu | Particules de Revêtement | Méthode d'injection | Surface De Réaction |
|---------------------------|----------------------|---------|--------------------------|--------------------------|------------------------------|
| Oxydation | SiO ₂ /Si | Solide | Atomes | Diffusion | Réaction chimique En Surface |
| Spray | ZnO/verre | Air | Molécules | Pré mélange | Réaction chimique En surface |
| CVD | Tungstène/verre | Gaz | Molécules | Pré mélange | Réaction chimique En surface |
| Evaporation | Al/verre | Vide | Atomes | Chauffage | Condensation |
| Pulvérisation | Ag/Si | Gaz | Atomes | Bombardement de la cible | Condensation |
| Peinture | | Liquide | Molécules | Dissolution | Evaporation de solvant |
| Epitaxie en phase liquide | GaAs | Liquide | Molécules/ Atomes | Le liquide | Croissance Cristalline |
| MEB | GaAs | Vide | Molécules/ Atomes | Chauffage | Condensation |
| Dépôt par faisceau d'ion | BN/silicium | Vide | Ions | Plasma | Condensation |

II.5 Techniques de déposition des couches minces

Les techniques permettant de produire des matériaux en couches minces sont très nombreuses.

L'histoire des systèmes et de la technologie de dépôt de matériaux en couches minces a beaucoup évolué depuis les années soixante.

Cela peut s'expliquer par la croissance de la demande industrielle de matériaux en couches minces. Parallèlement à la variété des méthodes de dépôt, la nature des matériaux produits en couches minces ne fait que se multiplier : isolants, semi-conducteurs, carbures, polymères, supraconducteurs, leurs applications s'étendant sur plusieurs disciplines : microélectronique, optique, mécanique, chimie biomédical... [48].

En plus, le développement d'un grand nombre de techniques d'analyse des surfaces, le contrôle de plus en plus précis des paramètres intervenant sur le dépôt et une meilleure compréhension des processus de croissance des matériaux en couches minces a favorisé le développement industriel de ces matériaux.

On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces : les méthodes physiques PVD (Physical-Vapor-Deposition), telles que la pulvérisation ou l'évaporation, et les méthodes chimiques, comme la CVD (Chemical-Vapor-Deposition).

Les méthodes physiques sont en général utilisées dans la recherche, alors que les méthodes chimiques sont utilisées dans l'industrie, car ces méthodes permettant d'obtenir de films de meilleure qualité et avec une vitesse de dépôt plus grande. Dans ce qui suit nous donnons le principe des techniques utilisées.

La classification de méthodes et présentée sur le schéma de la figure II.3.

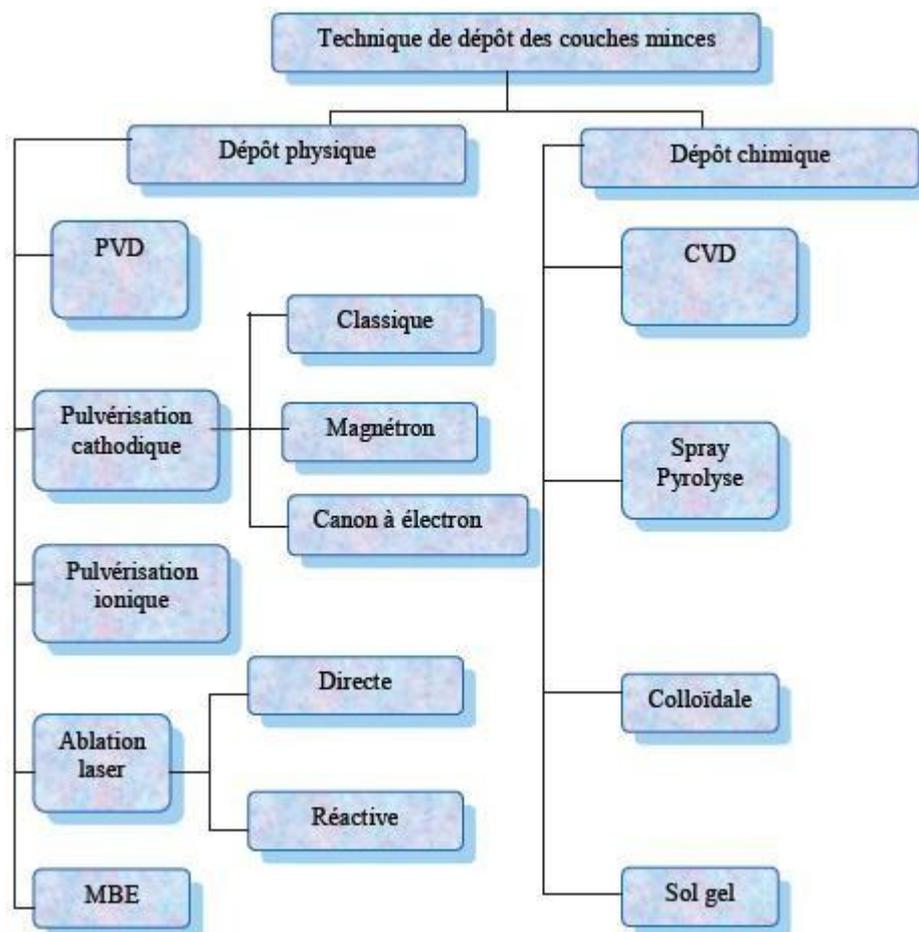


Figure II.3 : Technique de dépôt des couches minces.

II.6 Choix d'une technique de dépôt en couches minces

Plusieurs facteurs interviennent dans ce choix :

- La nature du matériau à déposer.
- La vitesse (et l'épaisseur) de dépôt souhaitée
- Les contraintes imposées par le substrat (dégazage sous vide, température maximale...)
- L'adhérence du dépôt sur le substrat
- La forme (complexe ou non) du substrat
- La pureté du matériau envisagé
- L'abondance (et le coût) du matériau à déposer

Dans le cadre de notre étude les techniques de pulvérisation cathodique et spray pyrolyse ont été retenues en raison des avantages qu'elles présentent si l'on apporte quelques modifications à la technique de base (magnétron pour la pulvérisation et l'ultrason au spray pyrolyse).

Il est possible dans ces conditions déposer un matériau même isolant avec une vitesse acceptable présentant une très bonne adhérence sur le substrat et avec une grande stabilité du procédé.

L'inconvénient majeur de la technique de pulvérisation réside dans le coût que représente le matériel d'équipement. Au contraire de ce dernier, la technique de spray pyrolyse ne nécessite pas de gros moyens d'équipement.

II.7 Utilisation de ZnO en couche mince

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques [49], 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 [50], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [51].

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 [52].

Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [53]. Nanto *et al.* [54] 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 triméthylamine. 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 [55, 56].

D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [57] utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen *et al.* [58] 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 [59].

II.8 Méthode sol gel

A la fin des années 70, les procédés sol gel ont été développés et largement utilisés pour produire des matériaux présentant des propriétés particulières dans le domaine optique, électronique, chimique ou mécanique.

Ces procédés s'effectuent dans des conditions de chimie douce à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse, d'où leur originalité. Ils peuvent être utilisés dans différents domaines tels que l'élaboration de matériaux hyper poreux, la synthèse du verre, de céramique et de composés hybrides organométalliques.

Possédant des propriétés inédites à partir de précurseurs en solution, c'est dans la réalisation de dépôt en couches minces qu'ils trouvent leur principale application.

II.8.1 Principe de la technique sol gel

Le procédé sol-gel correspondant à l'abréviation «solution-gélification» est un processus de polymérisation (fabriquer un matériau polymère). Cette polymérisation se base sur la transformation en phase solide d'une solution liquide à base de précurseurs.

Entre la solution et le solide final, on passe par des étapes intermédiaires constituées de colloïdes qui forment des sols ou des gels, d'où le nom de procédé «sol-gel». Ces réactions s'effectuent en majorité à température ambiante ou modérée [60].

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

La voie minérale, inorganique ou colloïdale : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse.

La voie organo-métallique ou polymérique : faisant intervenir un précurseur qui est un réactif chimique qui permet d'amorcer la réaction, c'est souvent un alcoolate (alcoxyde de formule $M(OR)_n$, où M est un métal, et R un groupe organique alkyle (C_nH_{n-1}) [61].

Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé temps de gel (ou point de gel).

II.8.2 Quelques définitions

II.8.2.1 Le sol

On définit le sol comme étant constitué de particules (métaux) solides en suspension dans un solvant. Les particules sont donc dispersées par le solvant. Si une espèce est en solution dans un solvant et que la taille de ses particules est de l'ordre de grandeur de la molécule, on dit que l'on est en présence d'un **sol vrai**. Si les particules sont plus grosses, c'est-à-dire de l'ordre de la dizaine de nanomètres, on est alors en présence d'un **sol colloïdal**.

Un sol est dit stable s'il ne se forme pas d'agrégats dans le temps ; les interactions entre les espèces solvatées et les molécules de solvant sont plus importantes que les interactions entre les espèces empêchant ainsi toute agrégation, précipitation ou floculation.

Ces interactions sont de trois types :

- ✓ électrostatique : forces coulombiennes entre espèces chargées.
- ✓ chimiques : liaisons hydrogènes avec complexation du soluté et du solvant.
- ✓ physiques : liaisons de Van Der Waals faibles entre espèces neutres.

II.8.2.2 Un gel

Correspond à un réseau tridimensionnel interconnecté au sein duquel le solvant est piégé dans des pores. Si le réseau est constitué de particules colloïdales, on parle de « gel colloïdal » tandis que s'il est constitué de macromolécules, on parle de « gel polymérique».

Le passage par ces états intermédiaires ‘Sol et Gel’ permet de mettre en forme le matériau final selon l’application à laquelle on le destine à savoir poudres, fibres, films minces ou encore matériaux massifs. La figure II.4 montre les différentes étapes pour obtenir un matériau final.

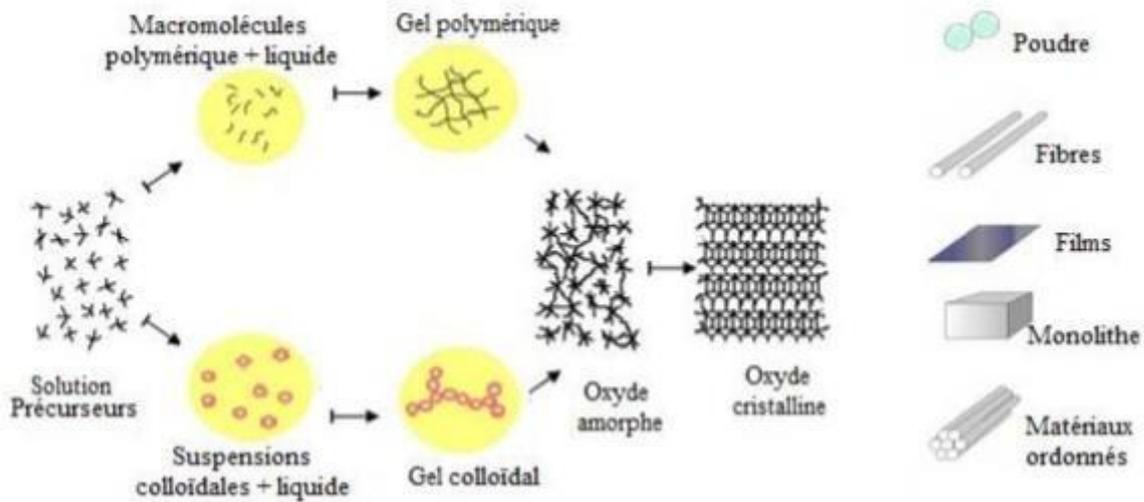


Figure II.4 : Principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin avec les différents types de mise en forme [62].

II.8.3 Réactions chimiques prédominantes

Ce procédé fait appel à des précurseurs moléculaires en solution qui se transforment progressivement en un réseau d'oxydes par des réactions de polymérisation. La solution de départ est constituée d'un précurseur généralement un alcoxyde métallique de formule : $M(OR)_n$ ou M : est un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type $(-C_nH_{2n+1})$ auquel un solvant s'ajoute ; parfois un catalyseur et de l'eau. A savoir que, la nature chimique du précurseur dicte le solvant et le catalyseur adéquat [63].

II.8.3.1 L'hydrolyse

Pour obtenir des oxydes à partir des alcoxydes, ils doivent se condenser à température ambiante, et pour cela l'hydrolyse des groupements $-OR$ est une étape d'activation nécessaire pour générer des groupements hydroxyles $-OH$: il s'agit de l'étape d'initiation ou de l'hydrolyse partielle :



Cette étape s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool pour la formation de monomères réactifs. Au cours de cette étape on crée la fonctionnalité du précurseur vis-à-vis de la polycondensation. A l'issue de l'hydrolyse, la sphère de coordination de métal est modifiée, mais sa coordinence reste inchangée.

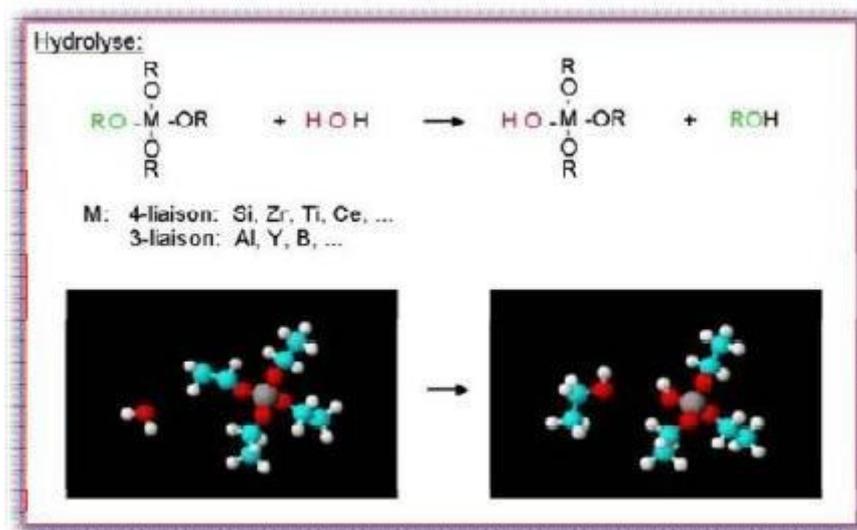


Figure II.5 : Schématisation du processus d'hydrolyse.

II.8.3.2 La condensation

Les groupements $(\text{HO-M}(-\text{OR})_{n-1})$ générés au cours de l'hydrolyse réagissent soit entre eux en donnant une molécule d'eau (réaction 2), soit avec une molécule de l'alcoxyde $\text{M}(-\text{OR})$ en donnant une molécule d'alcool (réaction 1) entraînant ainsi la création des ponts M-O-M ou chaque atome d'oxygène devient un pont reliant deux atomes du métal M. Ceci conduit à la formation d'un gel dont la viscosité augmente au cours du temps, ce gel contient des solvants et des précurseurs qui n'ont pas encore réagi. Ce processus est régi par les réactions suivantes à température ambiante :



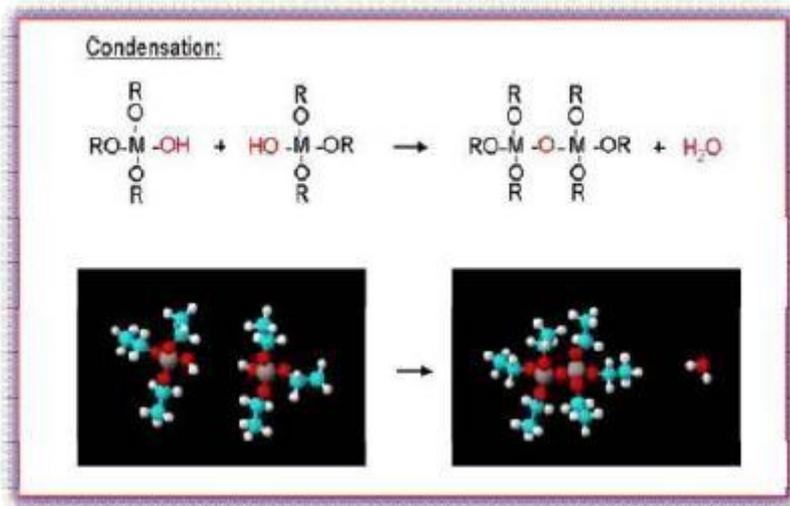


Figure II.6 : Processus de condensation.

II.8.4 La transition sol gel

Au cours de la polymérisation il y a création d'amas polymériques dont la taille croît avec le temps, lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie c'est-à-dire la taille du récipient la viscosité devient également infinie c'est le point de transition sol gel. Ce point est illustré sur la figure II.7.

A partir de ce point l'amas continue à évoluer en incorporant les groupements polymériques plus petit. Une fois que toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé.

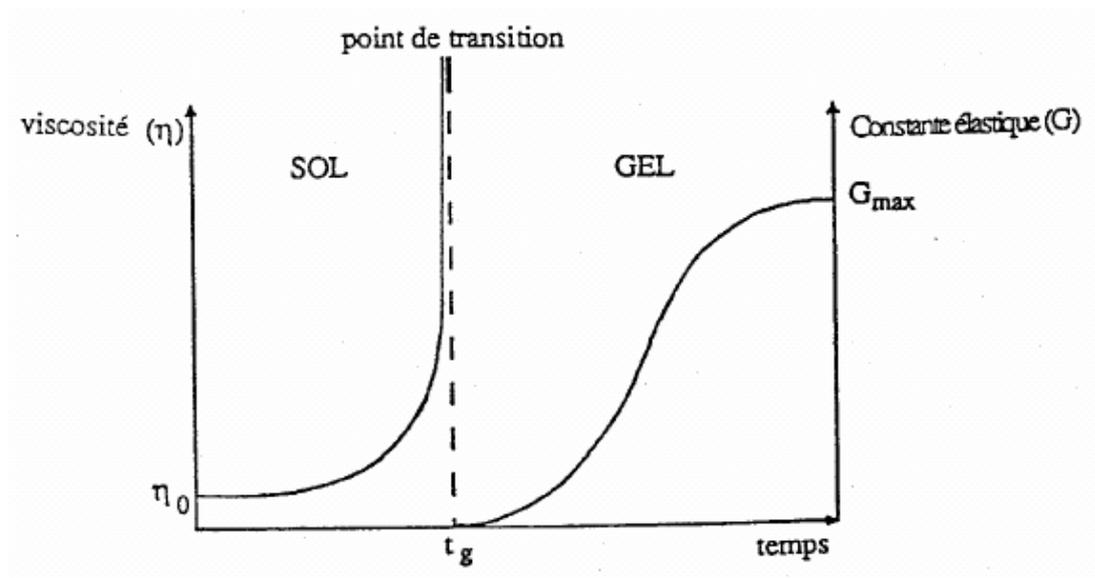


Figure II.7 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel.

Le point tg correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte [64,65]. La figure II.7 traduit le comportement mécanique de la solution car elle présente l'évolution de la viscosité du sol et celle de son module de coulomb G (constante élastique) en fonction du temps. Une fois que le gel est complètement formé, la viscosité devient infinie et la constante G tend vers sa valeur minimale.

II.8.5 Paramètres influençant les mécanismes réactionnels du sol-gel

II.8.5.1 Nature du centre métallique et des alcoxydes

La réactivité chimique des alcoxydes métalliques vis à vis de l'hydrolyse et de la condensation dépend de la charge partielle δ^+ de l'atome métallique et de sa capacité à augmenter son nombre de coordination N [66]. En général la réactivité des alcoxydes est inversement proportionnelle à leur électronégativité.

En conséquence, les alcoxydes des métaux de transition sont plus réactifs ce qui est dû à leur faible électronégativité (sensibles aux attaques nucléophiles) et à l'insaturation de coordinance qui donne naissance à des intermédiaires réactionnels [67]. Cependant, ces alcoxydes réagissent violemment et de manière très exothermique avec l'eau.

II.8.5.2 Le taux d'hydrolyse (H)

C'est le paramètre essentiel du procédé sol gel [68], il est défini comme étant le rapport de la concentration molaire de l'eau sur celle de l'alcoxyde métallique :

$$H = \frac{C_{H_2O}}{C_{M(OR)_4}}$$

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

II.8.5.3 La transition sol-gel et ses produits finis

La méthode sol-gel permet d'obtenir des matériaux mono dispersés de grande pureté et d'homogénéité à compositions variées ; les conditions expérimentales (concentration des réactifs (précurseur et eau), température, pH, complexant, fonctionnalité, et de mélange (macro et micro)) gouvernent la qualité des matériaux ainsi synthétisés, en influant

respectivement sur la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation, la prédominance d'une réaction sur l'autre mène à des produits très variés (tableau II.2) [69].

Le mode de séchage du sol entraîne aussi une diversification surprenante de produits, des formes très différentes sont ainsi obtenues : matériaux massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, couches minces [69] (figure II.8).

Tableau II.2 : Produits obtenus en fonction de la vitesse relative d'hydrolyse et de condensation.

| Vitesse d'hydrolyse | Vitesse de condensation | Résultats |
|---------------------|-------------------------|---|
| Lente | Lente | Colloïde/sols |
| Rapide | Lente | Gels, polymères |
| Rapide | Rapide | Gel colloïde ou précipité Gélatineux |
| Lente | Rapide | Précipitation contrôlée |

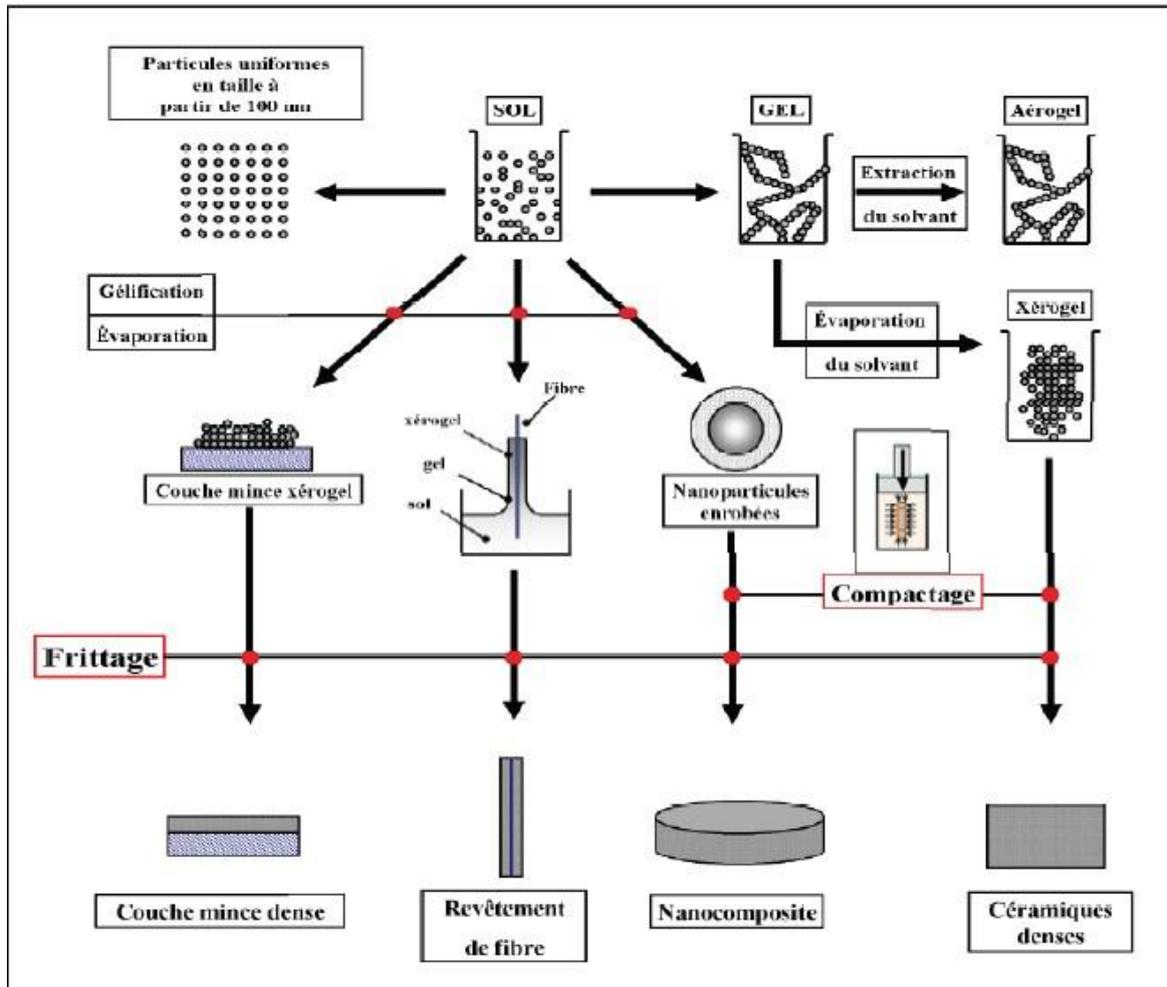


Figure II.8 : Protocoles de fabrication des différents matériaux dérivés de la polymérisation Sol-Gel [69].

II.8.6 Techniques de dépôts en solution

Il existe plusieurs types de dépôts de couches minces à partir d'une solution.

II.8.6.1 Dépôt par dip-coating ou trempage tirage

Cette technique est convenable pour les dépôts réalisés sur des substrats présentant une symétrie de translation. Le principe consiste à plonger le substrat dans la solution et à le retirer à vitesse constante et contrôlée. La figure II.9 représente les trois étapes de dépôt par dip-coating à savoir : le trempage, le tirage et l'évaporation du solvant à température ambiante.

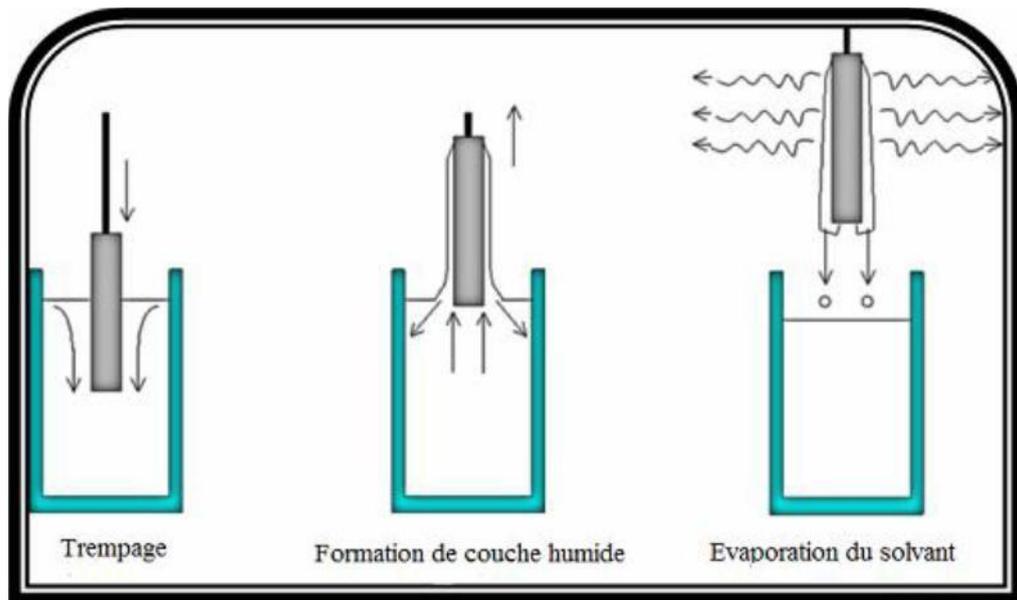


Figure II.9 : Etapes de dépôt par dip-coating [70].

Pour un sol donné, l'épaisseur du film dépend de plusieurs paramètres comme la vitesse trempage - tirage, la viscosité du sol, nature du substrat ... etc.

II.8.6.2 Dépôt par spin coating ou dépôt par centrifugation

La technique spin coating est parfaitement appropriée pour les substrats présentant une symétrie de rotations. La solution versée se répand de façon uniforme sur l'échantillon grâce aux forces de rotations. En effet cette force centrifuge tend à éloigner le liquide du centre car la centrifugation permet de séparer dans une solution liquide des particules solides de densités différentes. Le dépôt des films minces par spin-coating passe par différentes étapes (figure II.10).

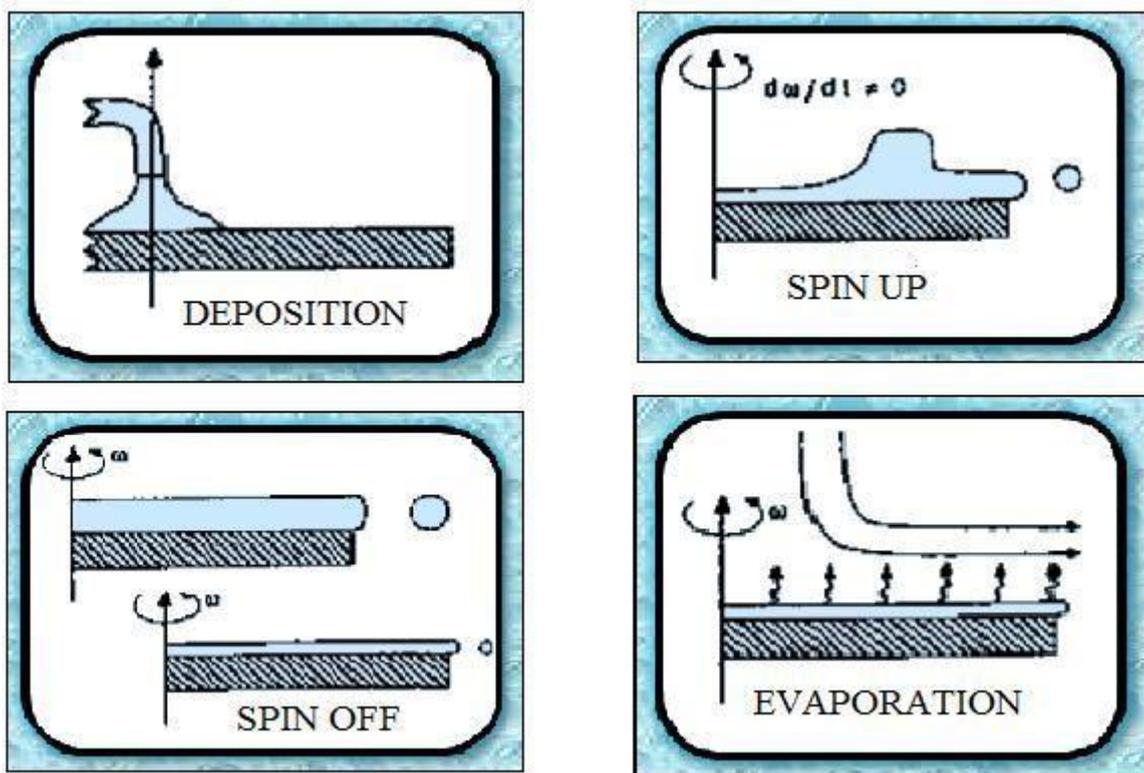


Figure II.10 : Étapes du technique spin coating [71].

La première étape de cette technique consiste à déposer quelques gouttes de la solution sur la surface de l'échantillon, la seconde correspond à l'application d'une rotation provoquant ainsi l'écoulement du liquide vers l'extérieur. Ensuite vient la troisième étape, où la rotation est constante. Elle consiste à éjecter l'excès de liquide et à diminuer l'épaisseur de la couche.

La dernière étape sert à évaporer les solvants les plus volatils ce qui accentue la diminution de l'épaisseur du film.

II.8.7 Les avantages et les inconvénients de la technique

II.8.7.1 Les avantages de la technique

Les principaux avantages du procédé sol-gel sont répertoriés selon deux critères, l'ingénierie des matériaux et la facilité de mise en forme qui sont influencés par les paramètres internes et externes énumérés ci-dessus.

- **Ingénierie de matériaux innovants :**
- ✓ Le procédé sol-gel rend possible la réaction de précurseurs métalliques entre eux pour générer des matériaux nouveaux multi composants inaccessibles par d'autres voies.

L'utilisation de précurseurs liquides volatils permet d'atteindre des matériaux de grande pureté. Ainsi, ces composites permettent d'accéder à des propriétés optiques (indice de réfraction) et mécaniques modulables. A titre d'exemple relativement exotique, un gel massif de $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ a été préparé avec succès pour minimiser le coefficient d'expansion thermique [72].

- ✓ Plus spécifiquement, comme nous le verrons dans le travail de thèse, les conditions de chimie douce permettent l'introduction de groupements organiques fonctionnels pour fabriquer des matériaux hybrides. Selon sa nature, le groupement organique joue le rôle de modificateur ou de formateur. Si la partie organique est un modificateur, il confère à la silice des propriétés particulières (optiques, électriques, chimiques, etc.), tandis que s'il joue le rôle de formateur, le groupement est alors polymérisable et une double réticulation a lieu entre partie organique et minérale. Un avantage majeur de cette association organique-inorganique est la possibilité d'associer la souplesse des polymères à la résistance du verre.
- ✓ Les nombreux paramètres de synthèses sur lesquels il est possible d'agir pour contrôler la structure permettent par exemple d'obtenir des matériaux très poreux (jusqu'à 90% de porosité).
- **Facilité de mise en forme**
- ✓ L'élaboration de matériau à basse température et à pression atmosphérique permet de réduire potentiellement les coûts de fabrication.
- ✓ Le procédé sol-gel permet d'élaborer les matériaux sous diverses formes (massif, fibre, poudre ou couches.). La mise en forme se fait à partir d'une solution, les couches minces pourront être déposées sur une grande variété de substrats.

II.8.7.2 Les inconvénients de la technique

- ✓ Le mode opératoire est difficilement reproductible tant le nombre de paramètres à contrôler est important : humidité et température ambiantes, vieillissement des précurseurs, pureté des précurseurs, etc. Les alkoxydes de métaux de transition réagissent violemment à l'humidité et ont tendance à précipiter en surface des flacons au bout de plusieurs utilisations. En conséquence, ils doivent être manipulés avec précaution. L'utilisation de verrerie « jetable » et le travail en environnement contrôlé permet de stabiliser certains paramètres, mais influent sur le coût du procédé.

- ✓ La densification du matériau est une étape délicate qui peut entraîner la formation de fissures [73]. L'épaisseur des couches [74-75], la nature du séchage (thermique ou UV) [76], la densité de puissance dans le cas de l'UV ou la rampe de température choisie pour la voie thermique, etc. sont des paramètres à étudier pour optimiser le procédé. Le retrait du matériau lors du séchage est également un paramètre compliqué à prendre en compte pour certaines applications.
- ✓ Le procédé peut être relativement long si l'on prend en compte le vieillissement du sol et certains modes de séchage thermiques (cas des matériaux massifs ou des couches épaisses). La durée de vie de certaines solutions élaborées par voie sol-gel est parfois très courte.

II.8.8 Les applications de la technique

Les matériaux issus de la technologie sol-gel se retrouvent dans quatre principales activités industrielles à savoir :

- ✓ Les applications chimiques qui reprennent les synthèses de poudres, de catalyseurs, de membranes.
- ✓ Les applications optiques qui incluent des revêtements ophtalmiques, des synthèses de fibres optiques.
- ✓ Les applications biochimiques qui comprennent la formulation de médicaments, le développement de nouveaux traitements, des formulations cosmétiques, des tissus osseux artificiels, la dentisterie. Ces applications, bien que peu nombreuses sur le marché, sont promises à un développement important. Elles nécessiteront cependant les contraintes de productions les plus sévères.
- ✓ Les applications de « structure » pour fabrication de verres, de céramiques, d'isolants, de matériaux réfractaires ou composites, de fibres, d'abrasifs et de revêtements représentent la majorité des applications dans le monde.

*Chapitre III : Méthodes de
caractérisation des films de
ZnO*

Chapitre III : Méthodes de caractérisation des films de ZnO

Il existe de nombreuses méthodes permettant de faire une caractérisation morphologique et structurale des micro- et nanomatériaux. Parmi ces méthodes, on trouve :

II.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive, très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Elle permet la détermination des structures élaborées et d'identifier les phases cristallisées présentes en comparaison avec des bases de données de plus de 69500 composés (JCPDS). Elle permet également d'estimer les tailles des cristallites et les micro-contraintes présentes dans l'échantillon à analyser.

II.1.1 Principe d'analyse

Le principe d'analyse repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Figure III.1). La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2d \sin\theta = n \lambda$$

tel que : d (hkl) représente la distance inter réticulaire du réseau cristallin.

λ est la longueur d'onde du faisceau incident.

n est un entier qui représente l'ordre de la réflexion.

θ représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon.

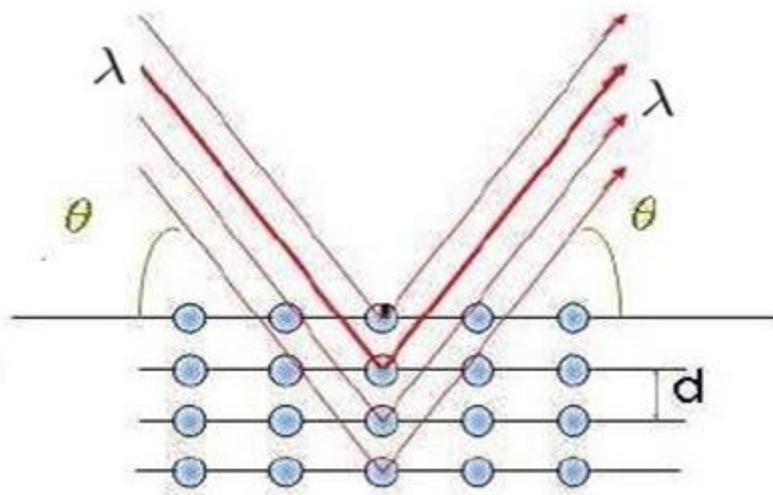


Figure III.1 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg [77].

La relation de Bragg comporte trois paramètres : $dhkl$, θ et λ . Le terme $dhkl$ est déterminé par la nature du matériau. Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl). Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des RX [77] :

- θ fixé, λ variable : la méthode de LAUE.
- λ fixé, θ variable : la méthode du cristal tournant et la méthode des poudres.

Si on réalise la diffraction d'un rayonnement X par un cristal, on obtient un diffractogramme représentant l'intensité des raies en fonction de l'angle de détection 2θ . La mesure des angles de diffraction permet d'accéder aisément aux distances inter-réticulaires et de mettre en évidence les orientations cristallines préférentielles.

II.2 La spectrophotométrie UV-Visible

La Spectrophotométrie UV-Visible est une technique de caractérisation optique. Elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et des tailles des cristallites. Elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon.

Le principe de spectrophotomètre consiste en une source constituée d'une lampe qui permet un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV Visible. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence et enfin un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission [78].

A partir des spectres UV-Visible il est possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite le gap et les indices optiques. Les courbes de transmission et d'absorption de nos couches minces furent déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible UNICAM-300 à l'université de Sétif à double faisceau sur la gamme de longueur d'onde, allant de 200 jusqu'à 1100nm avec une résolution de 2nm. Le spectrophotomètre est piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel vision32.

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge. Dans notre cas, nous avons utilisé un

spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure III.2, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV Visible et proche de l'infrarouge (200-800nm).

En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film. Et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite et l'indice de réfraction [79, 80].

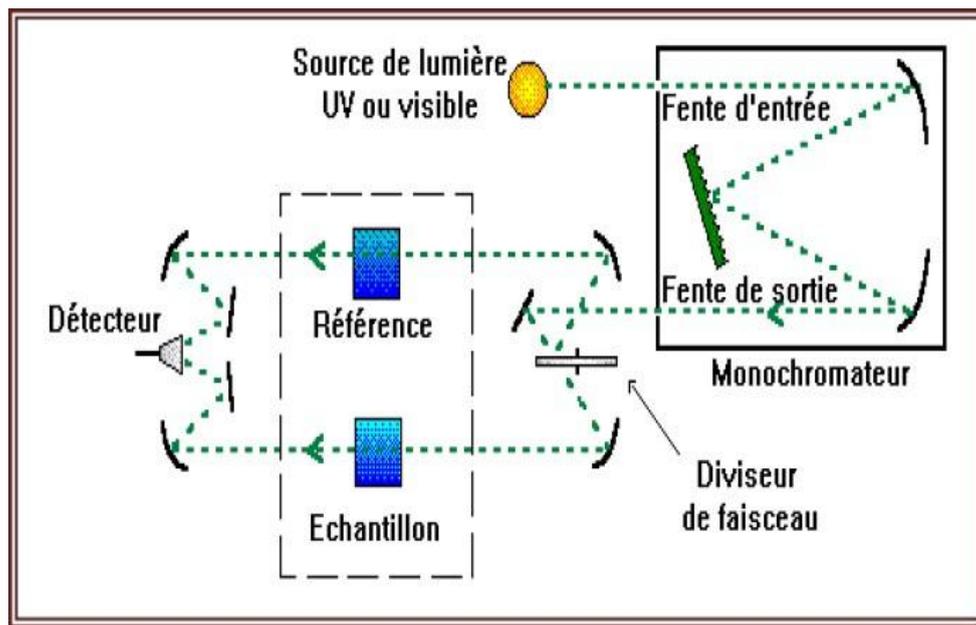


Figure III.2 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

II.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) en anglais est une technique de microscopie permettant d'obtenir des images en relief de la surface des échantillons avec une grande résolution, allant de 0,4 nm à 10 nm et dépassant largement celle de la microscopie optique.



Figure III.3 : Schéma d'une microscopie électronique à balayage.

Son principe, issu des travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930 [81-82] est basé sur l'interaction électrons-matière. Dans une enceinte maintenue sous vide, un faisceau d'électrons produit par un canon à électrons (cathode), est dirigé puis focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'un système constitué d'un ensemble de lentilles magnétiques et de bobines de balayages appelé la colonne électronique.

Suite à cette irradiation l'échantillon réémet des électrons secondaires qui sont redirigés et accélérés vers un détecteur. Le détecteur enregistre l'intensité du flux d'électrons qui est directement liée à la topographie du point d'impact et à la nature de la surface en ce point. En balayant ainsi le faisceau incident sur la surface de l'échantillon, on arrive à faire sa cartographie.

***Chapitre IV : Synthèse et
Caractérisations des oxydes de
zinc dopés et non dopés***

Chapitre IV : Synthèse et Caractérisations des oxydes de zinc dopés et non dopés

L'élaboration d'un matériau de bonne qualité et la maîtrise de ses propriétés structurales, optiques et électriques est un défi de grande envergure. Une bonne maîtrise des procédés expérimentaux permet de modifier les propriétés physiques du matériau en fonction du besoin imposé par le type d'application.

Dans ce qui suit nous présentons les procédés expérimentaux utilisés pour l'élaboration des couches minces de ZnO dopées par le cérium. La méthode d'élaboration utilisée est la méthode Sol-Gel. Alors que les techniques de dépôts sont : le Spin et le Dip-Coating. Nous avons utilisé des substrats en verre.

Suite à la crise sanitaire mondiale due au Coronavirus (COVID-19) pour cette année 2020, malheureusement, la suite de notre projet en caractérisations et applications n'est pas complètement finie. Pour cette raison nous avons présenté dans ce chapitre quelques caractérisations structurales et morphologiques des oxydes de zinc dopés et non dopés réalisés dans notre laboratoire d'affiliation DAC-Sétif1 comme références. Cette étude bibliographique est une étape complémentaire de notre projet, en souhaitant de faire des caractérisations développées plus tard sur nos échantillons élaborés.

IV.1 Elaboration des films minces de ZnO et ZnO/Cérium

IV.1.1 Préparation des solutions

Pour synthétiser les couches minces en ZnO et ZnO-Cérium par le procédé sol-gel, nous avons utilisé les produits chimiques suivants :

- ✓ Un précurseur (source de ZnO), qui est l'acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn_2H_2O$). Le choix du précurseur se fait en fonction de sa résistivité et du type d'échantillon que l'on veut élaborer.
- ✓ Un produit utilisé généralement pour la synthèse, qui est le MEA (méthanol-amine). Il joue le rôle de stabilisateur, il sert à maintenir les ions métalliques dans la solution et éviter les précipitations.
- ✓ Le solvant : le méthanol, il occupe le plus grand volume. Les précurseurs sont peu ou pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger ces précurseurs avec

le solvant. Le choix du solvant est dicté par des impératifs de procédé (facilité de séchage, intégrité du matériau final).

- ✓ La source des éléments de dopage qui est le nitrate de cérium $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$.

Les produits chimiques sus-cités sont mélangés dans des proportions massiques et volumiques adéquates pour en obtenir des solutions avec différents degrés de dopage. Les masses de l'acétate de zinc et de nitrate de Cérium sont pesées à l'aide d'une balance très sensible, couverte avec du verre pour éviter les grains de poussière. Le tableau suivant indique les valeurs utilisées :

Tableau IV.1 : Masses et volumes des produits utilisés pour la préparation des solutions.

| <i>Les solutions</i> | <i>V (MEA) (ml)</i> | <i>V (Me-OH) (ml)</i> | <i>m (d'acétate de zinc) (g)</i> | <i>m (de nitrate de Cérium) (g)</i> |
|----------------------|---------------------|-----------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| ZnO pur | 3 gouttes | 70 | 3.3 | / |
| ZnO : Ce (1%) | 3 gouttes | 70 | 3.27 | 0.03 |
| ZnO : Ce (3%) | 3 gouttes | 70 | 2.99 | 0.09 |
| ZnO : Ce (5%) | 3 gouttes | 70 | 2.79 | 0.15 |

On verse d'abord, dans un bécher de 25 ml ; nettoyé avec de l'eau distillée et séché, le solvant, l'acétate de zinc ; le mélange est posé sur une plaque chauffante réglée à 60°C et une vitesse d'agitation de 1200 tr/min pendant 10 minutes, on ajoute après le produit de la synthèse (MEA). Le mélange est agité d'une façon continue jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Ensuite, pour le dopage, on ajoute au mélange précédent la source des éléments de dopage qui est le nitrate de Ce. Le nouveau mélange est alors laissé sous agitation magnétique continue pendant une deux heures ou jusqu'à l'obtention d'une solution stable et homogène (pour le dopage 1%, 3% et 5%, la solution devient transparente). Pendant l'agitation, le bécher est couvert pour éviter toute sorte de contamination et d'évaporation de méthanol.

IV.1.2 Préparation des substrats

IV.1.2.1 Choix des substrats

Pour le dépôt des couches, nous avons opté pour des substrats en verre qui présente les caractéristiques suivantes :

- Une résistivité de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ à température ambiante.
- Une résistance à la température allant jusqu'à 600°C .
- Une inertie chimique vis-à-vis de l'élément déposé.
- Une épaisseur 0,13-0,17 mm et une largeur 38mm.
- Un indice de réfraction de 1,55 soit une transparence permet d'exécuter des mesures de transmission optique.

IV.1.2.2 Nettoyage des substrats

Le choix et la préparation des substrats sont essentiels pour permettre l'élaboration de couches minces de bonne qualité. Leur nettoyage est donc une étape très importante 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.

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 nettoyage de la surface du substrat se fait comme suit :

- ✓ Nettoyage classique avec du savon ;
- ✓ Rinçage à l'eau distillée ;
- ✓ Nettoyage avec l'éthanol ;
- ✓ Nettoyage avec l'acétone ;
- ✓ Enfin, séchage avec un papier optique.

Les substrats sont ensuite utilisés immédiatement ou conservés à l'abri de la poussière.

IV.2 Caractérisation structurale des couches de ZnO dopés et non dopés

Notre préparation des couches minces d'oxyde de zinc non dopé et dopé par le cérium n'a pas été caractérisé à cause de l'état sanitaire mondial (COVID-19), malheureusement, pour cette raison nous avons présenté par la suite quelques caractérisations déjà réalisées et existes dans la littérature sur l'oxyde de zinc pur et dopé par l'aluminium.

Cette étude bibliographique détaille l'effet de la concentration en Aluminium et la température du recuit sur la structure cristalline des couches minces élaborées de ZnO. Nous souhaitons de faire une étude similaire pour nos échantillons après le déconfinement.

IV.2.1 Effet de la température de recuit sur la structure cristalline

Selon les travaux de Yong-Sung Kim [83] et S. Chellouche [84], dans la figure IV.1 et IV.2, on voit que les températures de recuit (400°C, 450°C, 550°C) [85] et (500 °C, 550 °C, 600 °C, 650°C, 700°C) [83] influent surtout la cristallinité des couches sans qu'elles affectent la structure (hexagonale de type wurtzite de ZnO). Les pics ne changent pas d'orientations présentes sur le spectre 31.64°, 35.33°, 36°, et 68.29° qui correspondent aux plans (100), (002), (101) et (201).

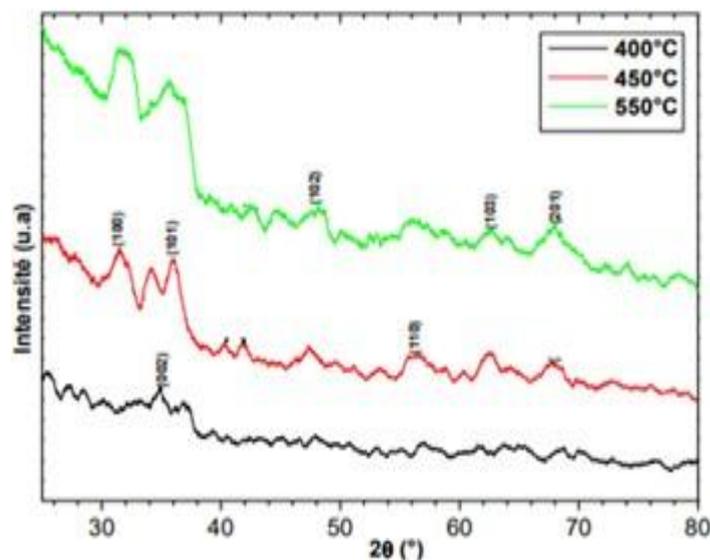


Figure IV.1 : Diagrammes DRX des couches minces de ZnO pure recuites à 400 °C, 450 °C, et 550 °C [84].

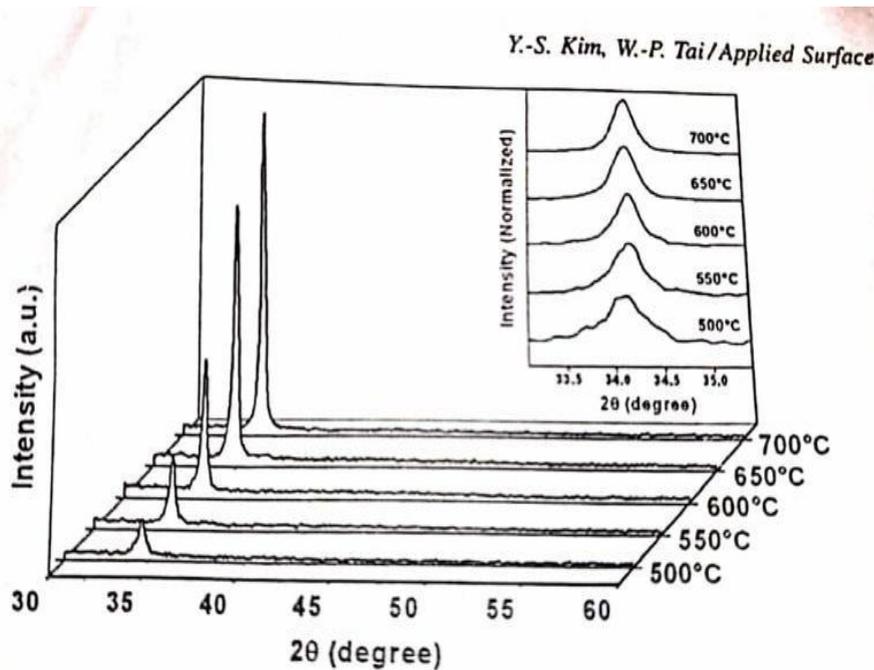


Figure IV.2 : Diagrammes DRX des couches minces de ZnO non dopées recuites à 500 °C, 550°C, 600°C, 650 °C, 700°C [83].

Globalement l'orientation des plans cristallins est suivant l'axe c (002) comme il est clair sur la figure 9. Alors tous les spectres DRX mettent en évidence la structure hexagonale du ZnO, avec les orientations de croissance préférentielle perpendiculaire aux plans cristallographiques (002) correspondant au pic (à $2\theta = 35,4^\circ$) et l'amélioration de la cristallinité avec l'augmentation de la température de recuit peut être due à l'augmentation des tailles du grain.

De la même façon une étude cristalline faite par DRX est réalisé par M. CHELLOUCHE Salim [84].

Les figures IV.3 jusqu'à IV.8 représentent les diagrammes DRX des couches minces de ZnO dopées avec 0, 1, 2, 3, 4 et 5% respectivement.

Dans chaque figure, nous avons montré les diagrammes DRX pour différentes températures de recuit (400 °C, 450 °C, 500 °C et 550 °C). Sur tous les diagrammes, il y a présence des pics dans les positions $31,64^\circ$, $35,33^\circ$, 36° , $47,39^\circ$, $56,5^\circ$, $62,42^\circ$, $67,08^\circ$ et $68,29^\circ$ qui correspondent aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200) et (201) de la structure hexagonale de type Wurtzite de ZnO.

On peut déduire de la DRX que tous 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. Le

caractère commun à tous les spectres est l'augmentation de l'intensité des pics avec la température de recuit pour atteindre la valeur maximale à $T=500\text{ °C}$, puis diminue pour 550 °C . De cette remarque, on peut dire que la température optimale de recuit est 500 °C . On constate également la présence des pics de SiO_2 pour certaines couches ce qui témoigne de la faible épaisseur. Dans ce cas la profondeur de pénétration des rayons X atteint le substrat.

Dans ce qui va suivre, nous allons donner quelques particularités relatives à chaque concentration.

a) ZnO non dopé

On constate que le pic le plus intense pour la température de 400 °C et 550 °C est le (100), tandis que pour 450 °C les intensités des pics (100), (002) et (101) sont pratiquement les mêmes. Donc la température de recuit modifie l'orientation des plans cristallins.

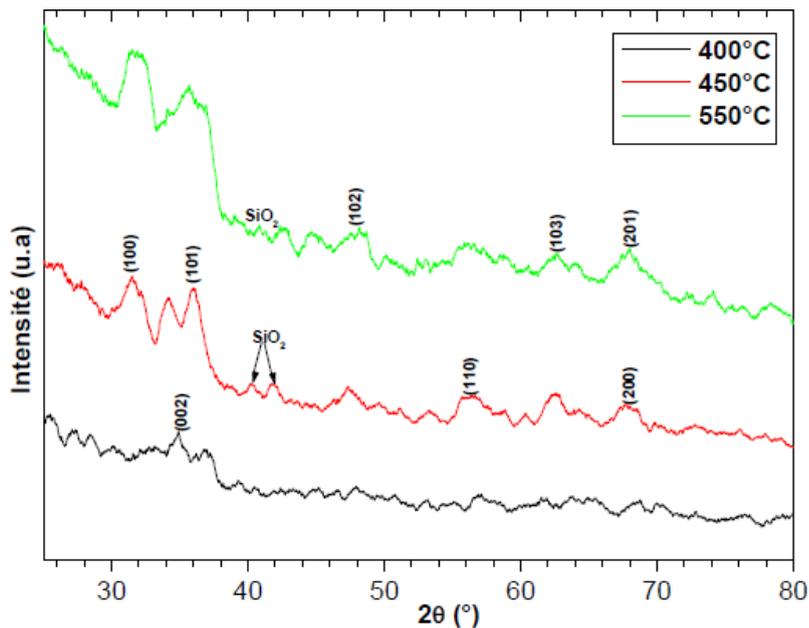


Figure IV.3 : Diagrammes DRX des couches minces de ZnO non dopées recuites à 400 °C , 450 °C et 550 °C [84].

b) ZnO:Al (1%)

Les spectres montrent des pics d'aluminium (Al) et d' Al_2O_3 (saphir) de très faible intensité. Ce résultat indique la présence d'Al dans les couches élaborées.

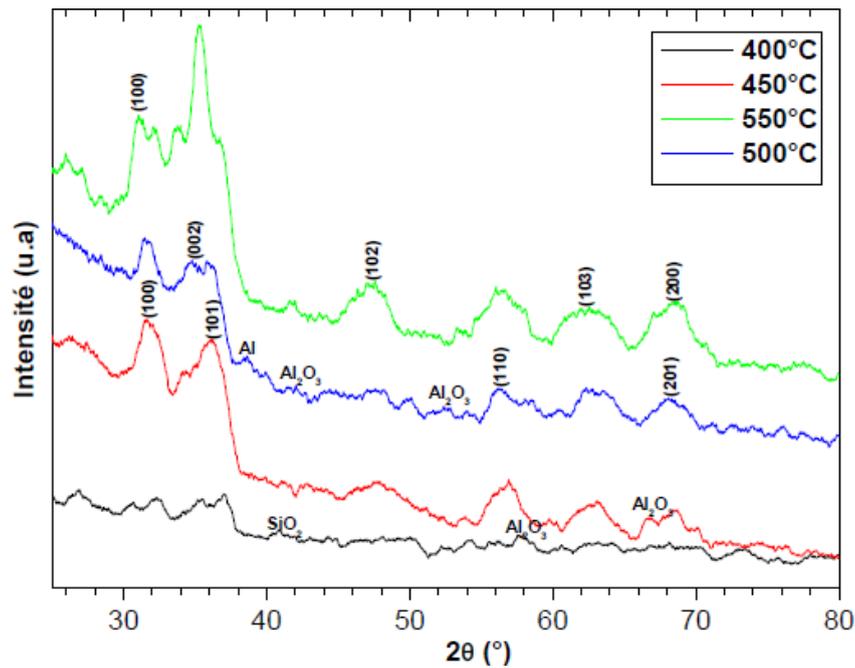


Figure IV.4 : Diagrammes DRX des couches minces de ZnO dopées 1% Al recuites à 400 °C, 450 °C, 500 °C et 550 °C [84].

c) ZnO:Al (2%)

Globalement l'orientation des plans cristallins est suivant l'axe c (002) ou suivant l'axe a (100). Cependant cette orientation préférentielle change avec la température.

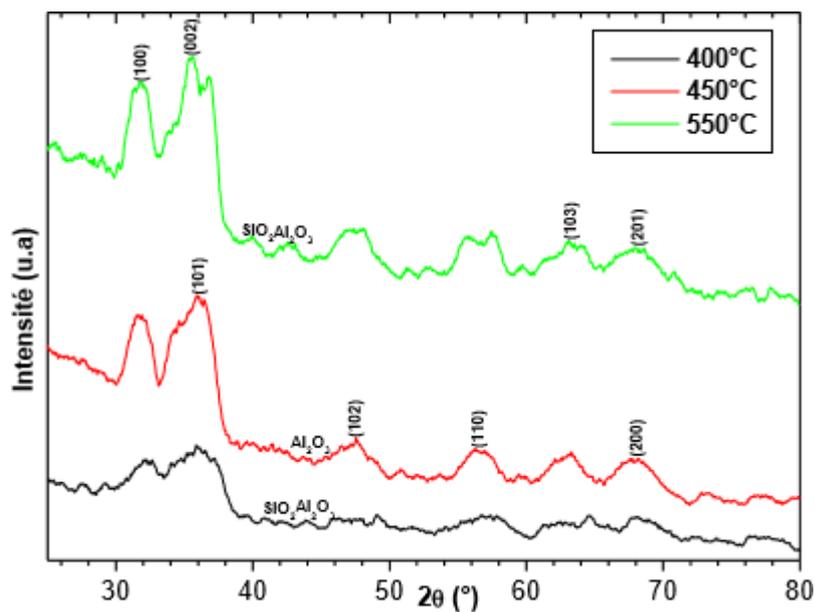


Figure IV.5 : Diagrammes DRX des couches minces de ZnO dopées 2% Al recuites à 400 °C, 450 °C et 550 °C [84].

d) ZnO:Al (3%)

On remarque la diminution de la largeur des pics avec l'augmentation de la température ainsi que leur décalage vers les petits angles. Ce décalage est dû à la modification des paramètres de maille. Ce phénomène est une caractéristique des matériaux nanométriques. On constate également la présence des pics d'Al et d' Al_2O_3 .

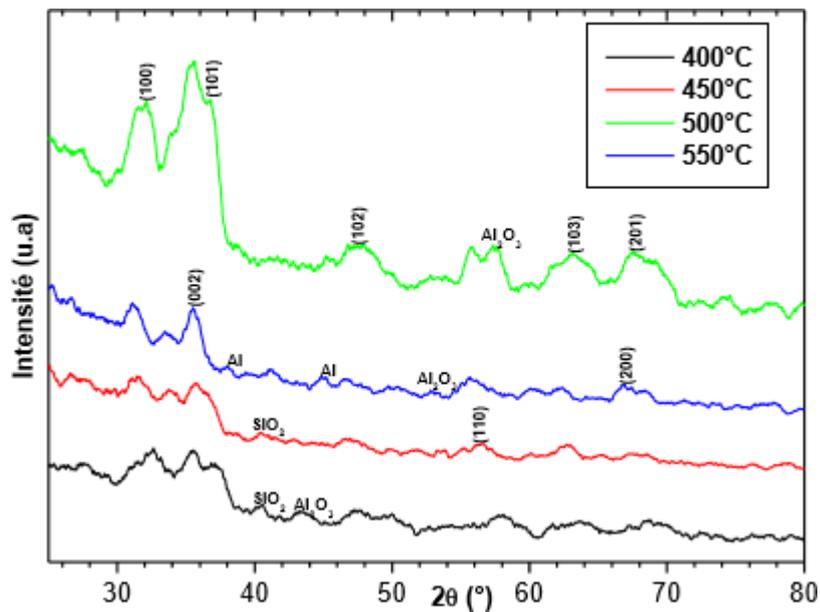


Figure IV.6 : Diagrammes DRX des couches minces de ZnO dopées 3% Al recuites à 400 °C, 450 °C, 500 °C et 550 °C [84].

e) ZnO:Al (4%)

Le nombre de pics d'Aluminium est important et leurs intensités est supérieure à celle des films dopés à 3% Al. Ce résultat indique que la concentration en Al est plus grande.

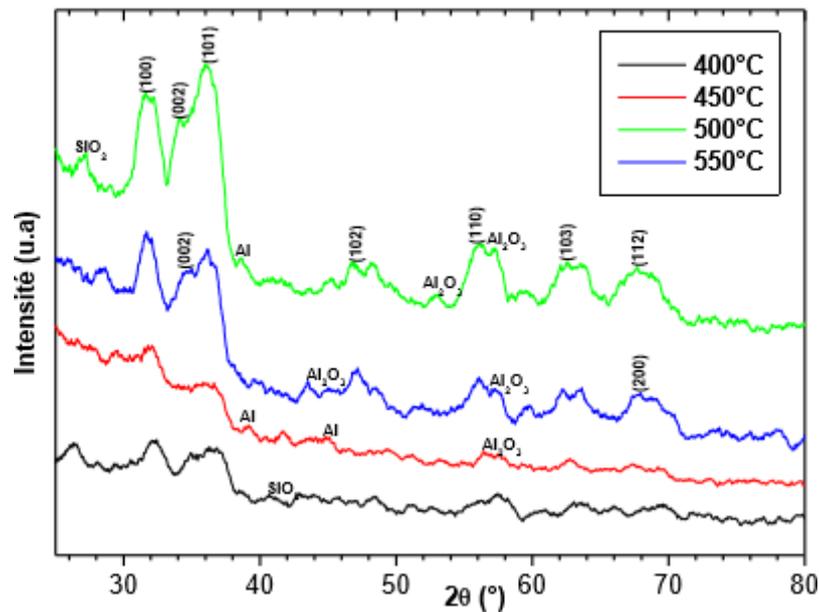


Figure IV.7 : Diagrammes DRX des couches minces de ZnO dopées 4% Al recuites à 400 °C, 450 °C, 500°C et 550 °C [84].

f) ZnO:Al (5%)

L'intensité des pics est plus petite par rapport aux autres concentrations résultat de la destruction de la cristallinité pour le dopage avec 5% en Al. Aussi, l'augmentation de la température de recuit favorise cette destruction. On remarque également que le nombre de pics d'Aluminium est important à cause de l'augmentation du taux de dopage.

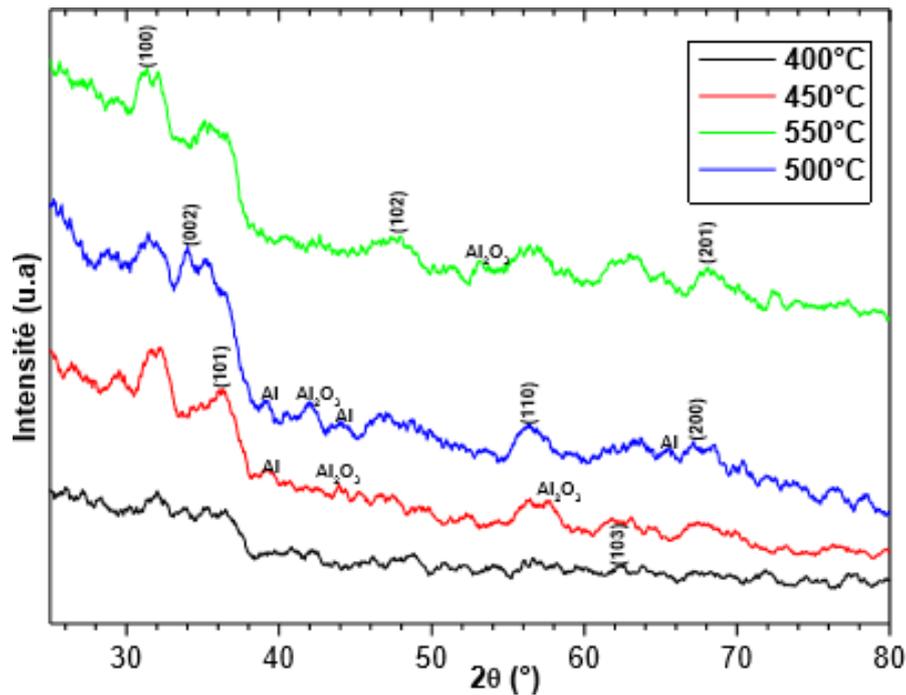


Figure IV.8 : Diagrammes DRX des couches minces de ZnO dopées 5% Al recuites à 400 °C, 450 °C, 500°C et 550 °C [84].

Cette étude nous a permis de conclure que la température optimale de recuit est 550 °C et la qualité cristalline de la couche commence à se dégrader à partir de 4%.

IV.2.2 Effet de la concentration du dopant sur la structure cristalline

Les figures IV.9 jusqu'à IV.12 représentent les diagrammes de diffraction des RX sur des couches minces de ZnO dopées avec une concentration massique x d'aluminium ($x=0, 1, 2, 3, 4$ et 5). Chaque figure représente les spectres pour les différentes concentrations à une température de recuit fixe.

Nous remarquons que tous les diagrammes présentent des pics dans les positions correspondantes aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200) et (201), ce qui témoigne de la structure hexagonale de type Wurtzite pour toutes les couches élaborées.

Il est remarquable aussi que l'intensité des pics augmente avec l'augmentation de la concentration en Al jusqu'à 2% puis elles diminuent pour atteindre une valeur minimale pour 5%.

Ce comportement indique que le dopage avec une concentration inférieure à 3 % améliore la cristallinité et le dopage avec les concentrations supérieures détruit la cristallinité. On constate également que globalement le pic le plus intense est le (002), ce

qui témoigne que la croissance est favorisée suivant l'axe c. Aussi on peut voir que la position des pics n'est pas exactement la même pour toutes les concentrations ce qui nous informe sur le changement des paramètres de maille avec l'introduction de l'Aluminium. Dans ce qui va suivre, nous donnons quelques spécificités concernant chaque température de recuit.

a) Echantillons recuits à 400 °C

Nous remarquons l'apparition des pics d'Aluminium pour le dopage avec 2% ; c'est le pourcentage qui correspond à une meilleure cristallisation. On ne voit pas des pics d'Al pour les autres concentrations car leur cristallisation n'est pas bonne.

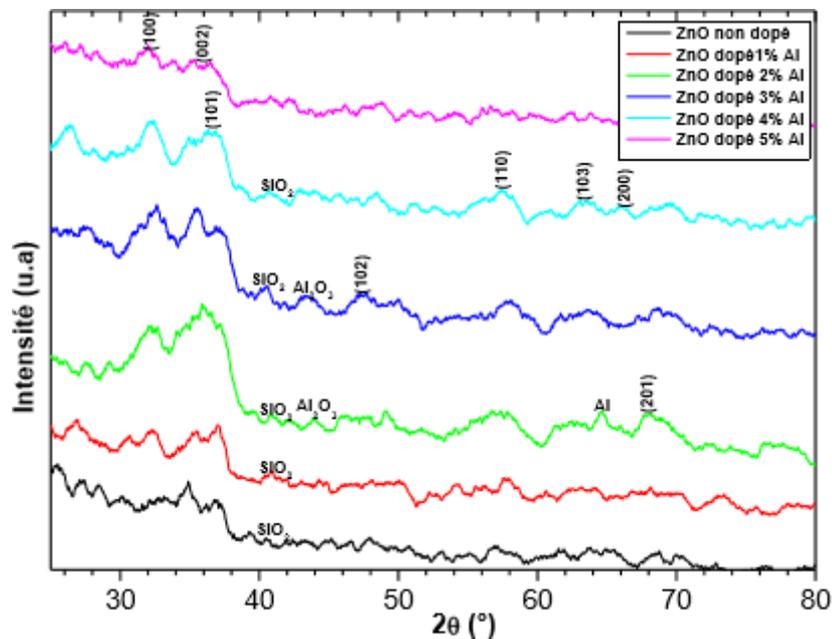


Figure IV.9 : Diagrammes DRX des couches minces de ZnO dopées Al (a) 0%, (b) 1%, (c) 2%, (d) 3%, (e) 4% et (f) 5% recuites à 400 °C [84].

b) Echantillons recuits à 450 °C

On constate l'apparition des pics d'Aluminium presque dans tous les diagrammes (sauf le 0% et le 3%) et surtout pour le 4% et 5% et dans de nouvelles positions (38,87°, 44,72°, 57,97°, 67,35°, etc.).

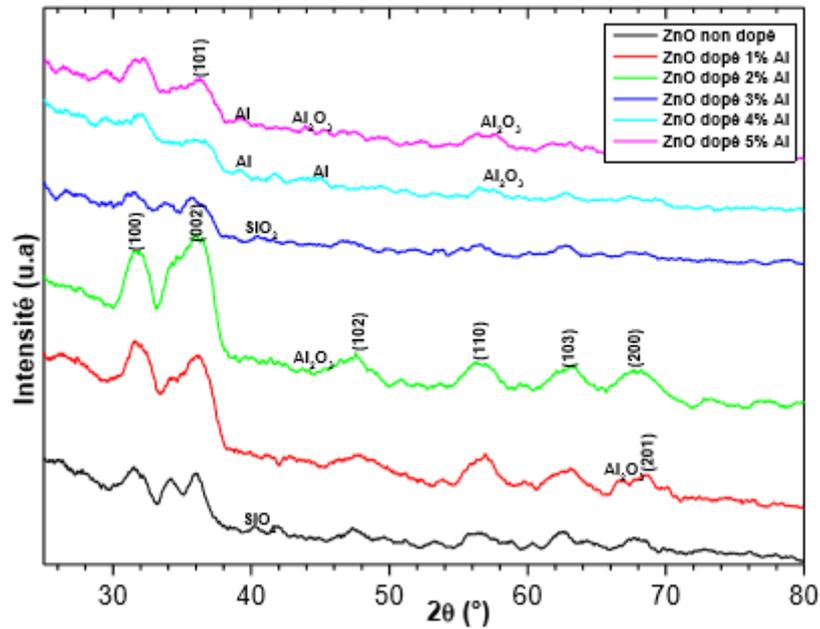


Figure IV.10 : Diagrammes DRX des couches minces de ZnO dopées Al à 0%, 1%, 2%, 3%, 4% et 5% recuites à 450 °C [84].

c) Echantillons recuits à 500°C

On remarque l'apparition des pics d'Aluminium dans tous les diagrammes (1% à 5%) et avec un nombre supérieur à celui des deux figures précédentes. Les nouvelles positions des pics d'Al sont : 65,27°, 52,43° et 42,1°.

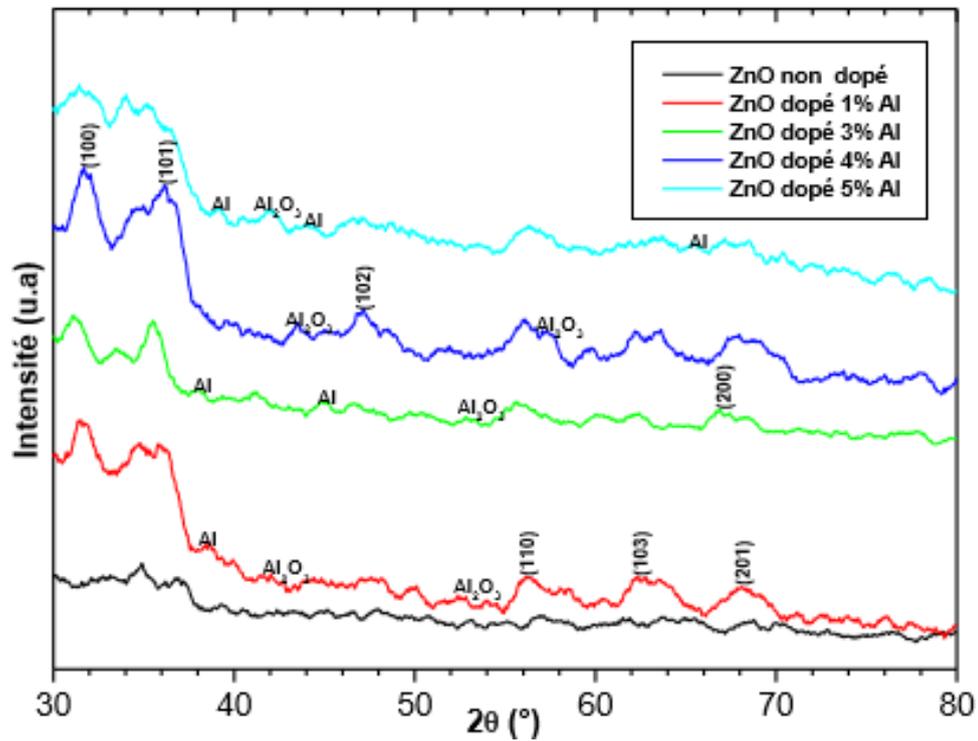


Figure IV.11 : Diagrammes DRX des couches minces de ZnO dopées Al à 0%, 1%, 2%, 3%, 4% et 5% recuites à 500 °C [84].

d) Echantillons recuits à 550 °C

On remarque que l'intensité des pics est supérieure à celles des pics des échantillons recuits à 400, 450 et 500 °C.

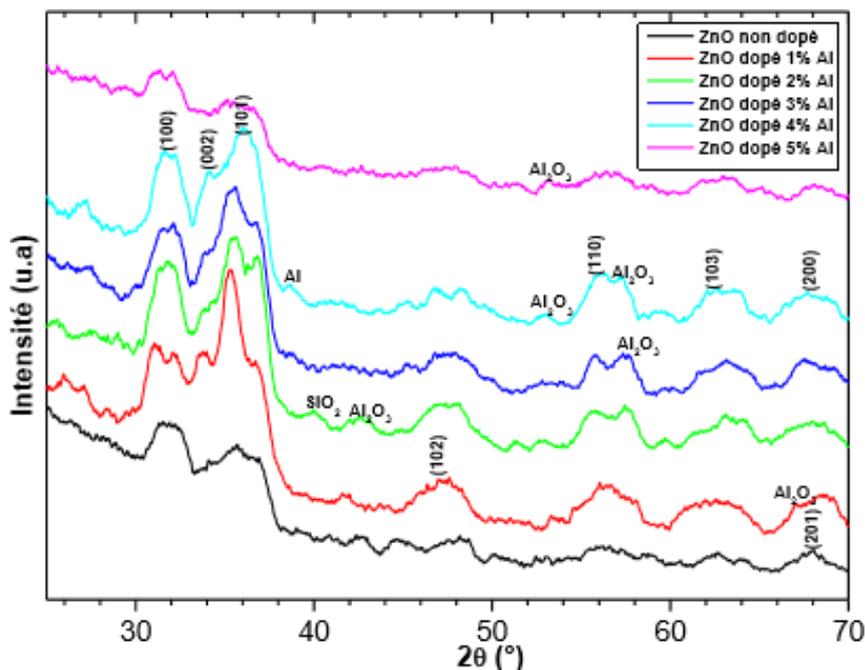


Figure IV.12 : Diagrammes DRX des couches minces de ZnO dopées Al à 0%, 1%, 2%, 3%, 4% et 5% recuites à 550 °C [84].

Le dopage avec une concentration inférieure à 3 % améliore la cristallinité et le dopage avec les concentrations supérieures détruit la cristallinité. De même, l'augmentation de la température améliore la cristallinité et fait apparaître les pics d'Aluminium dont l'intensité croît avec l'augmentation de la concentration. Cependant pour une concentration de 5%, on ne détecte pas ces pics à cause de la destruction de la cristallinité.

IV.2.3 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure IV.13 montre une image MEB pour une couche mince de ZnO:Al (5%). Cette image indique que les couches sont de structure granulaire dense et uniforme dont les grains sont très petits et nanométriques.

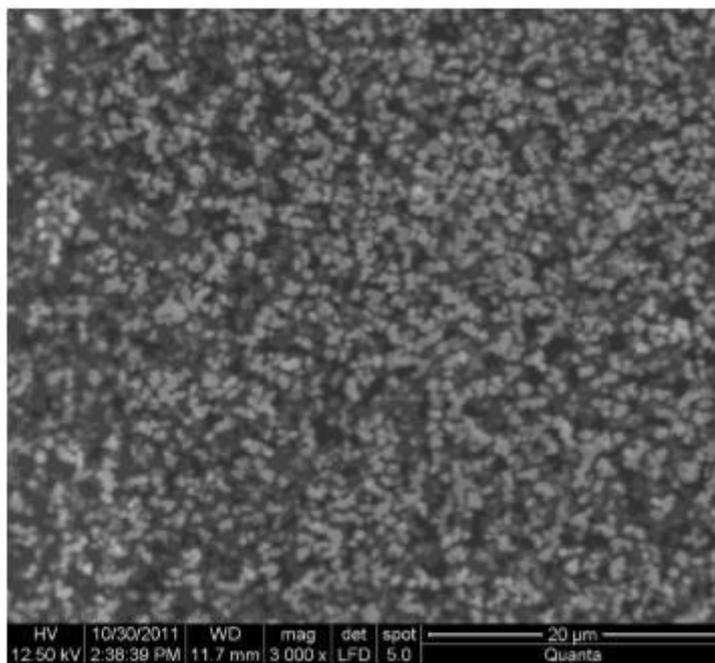


Figure IV.13 : Image MEB d'un film de ZnO dopé Al à 5% [84].

A cause de l'état sanitaire mondial, le confinement et le problème de déplacement on n'a pas eu de la chance pour compléter notre partie pratique sinon on aura des résultats similaires que celles faites par M.CHELLOUCHE Salim car on estime que le dopage avec le Cérium c'est mieux qu'avec l'Aluminium.

IV.2.4 Effet de l'épaisseur sur les propriétés optique

M Sahel et B Hatiti ont préparé des couches minces de l'oxyde de zinc dopées à l'aluminium et non dopées par la technique Sol-Gel associée au « spin coating » sur des substrats en verre « pyrex ». Les mesures optiques ont montré que les couches déposées de ZnO présentent une bande interdite 'Gap' de 3.24 eV proche de celui du ZnO monocristallin

3.3 ev. D'autre part les propriétés optiques des films minces de ZnO non dopés et dopés Al ont été déterminées à partir de la mesure de transmission dans la gamme de 300-650 nm.

La figure IV.5 montre les spectres de transmission de ZnO en fonction de l'épaisseur ; selon le nombre de couches déposées par la technique de sol-gel. La transmission diminue légèrement quand le nombre de couches augmente. Tous les films montrent une transmission élevée dans la région UV-Vis et avec une limite d'absorption au environ de 375 nm.

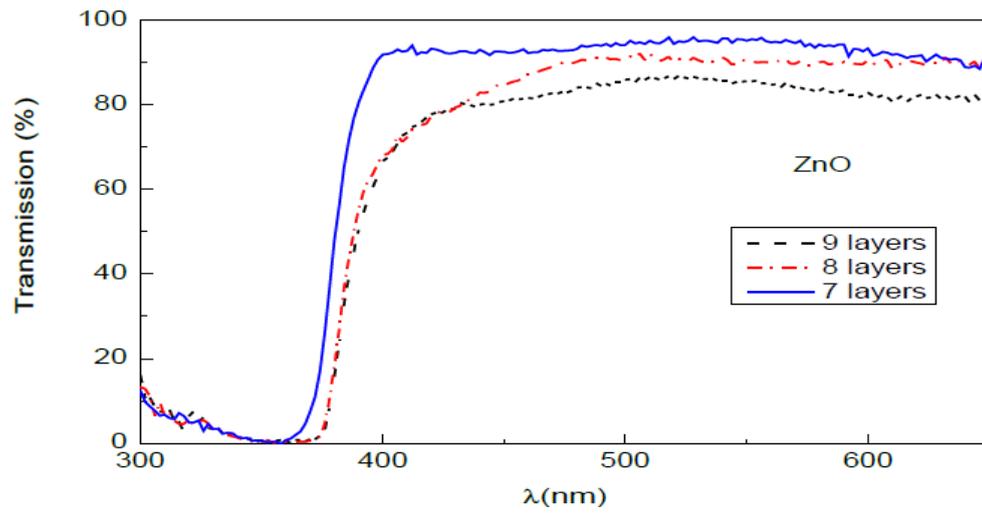


Figure IV.14 : Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO en fonction du nombre de couche [85].

Conclusion

Conclusion

Notre étude a pour objectif l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc dopé à 1%, 3%, et 5% de Cérium avec une méthode simple à des températures modérées (proches de l'ambiante) en utilisant la chimie douce, avec un cout de revient faible.

L'élaboration est réalisées en suivant le procédé sol-gel, et le dépôt se fait sur des substrats en verre, ces couches minces ont été déposées par la technique dip-coating et puis recuites à 400 °C pendant une heure.

Le zinc acétate dihydrate (ZAD) a été utilisé comme source de zinc (précurseur de base) et le $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ comme source de Cérium (dopant), le (ZAD) a été dissous dans 70 ml de propanol-2, pendant l'agitation ajouté goutte à goutte diéthanamine jusqu'à l'obtention d'une solution transparente pour la solution du ZnO pur.

Une masse de Cérium, est utilisé pour le dopage de l'oxyde de zinc, ont été ajouté à la solution pour assurer un rapport massique R (Ce/Zn) = 1%, 3% et 5%, le mélange ainsi préparé et laissé 24 h avant l'utilisation pour acquérir la viscosité favorable pour le dépôt.

Les différentes techniques de caractérisation structurale ne sont pas réalisées à cause de la crise sanitaire mondiale (CORONAVIRUS-COVID 19) malheureusement. Pour cette raison une approche étude théorique de caractérisation tel que: la diffraction des rayons X, la Microscopie Electronique à Balayage et la spectroscopie UV-visible a été présenté dans ce mémoire pour les oxyde de zinc non dopé et dopé.

En perspective, nous souhaitant de compléter notre travail pratique par les différentes caractérisations structurales, aussi bien l'étude de quelques propriétés optiques et les différentes applications sur nos échantillons élaborés.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] D.Royer et E Dieulesaint, Ondes élastiques dans les solides, ed. Masson, Tomel, (1999).
- [2] S.Dengyuan et al, SolarEnergyMaterials&Solar Celles 73, pp1- 20(2002).
- [3] D.G. Baik, S. M. Cho, Thin Solid Films, Vol 354, 227(1999).
- [4] L.X. Shao et al, Journal of Physics and Chemistry of solids, 64 (2003)15051509.
- [5] T. Terasako, S. Shirakata and T. Kariya, Thin Solid Film 420-421 (2002)13-18.
- [6] M.O.Abou Helal and W.T. Seeber; Journal of Non Cryst.Solid 218 (1997)139-145.
- [7] A.Ortiz, M.Garcia, J.C. Alonso, C. Falcony and J.A. Hernandez, Thin Solid Film 293 (1997)103-107.
- [8] S.A .Studenikin, N. Golego and M. Cocivera, J. Appl.Phys. 83 (1998)2104-2111
- [9] AMRANI Bouhalouane, « Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW », thèse de magister, université des sciences et de la technologie d'Oran (2003).
- [10] LRMF, Les méthodes scientifiques dans la lecture et la conservation des oeuvres d'art, Ecole du Louvre, Muséologie, La Documentation Française, 2e édition, Paris, (1985).
- [11] S.J.Chen, Y.C.Liu, J.G.Ma, D.X.Zhao, Z.Z.Zhi, Y.M.Lu, J.Y.Zhang, D.Z.Shen, X.W.Fan; journal of crystal growth 240 (2002) 467-472.
- [12] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Physical Review Letters, 77 (1996) 3865-3868.
- [13] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, the Journal of Chemical Physics, 124 (2006) 219906
- [14] X. Fang, L. Wu and L. Hu, Adv. Mater, (2011), 23, 585–598.
- [15] K.S.A. Butcher et T .L. Tansley, Superlattices and Microstructures volume 38, issue1, july (2005), Elsevier, (1-37).
- [16] H. Benamra, « L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique », Mémoire de magister, Université Biskra, (2013).

- [17] J. M. Recio, M. A. Blanco, V. Luana, R. Pandey, L. Gerward and J. S. Olsen, Compressibility of the high-pressure rock salt phase of ZnO, *PhysicalReview B* 58 (1998) (14), p. 8949
- [18] P.Sokolov, A.Baranov, Z.Dobrokhotov and V.Solozhenko, Synthesis and thermal stability of cubic ZnO in the salt nano composites, *Russian Chemical Bulletin* 59 (2010) (2), pp. 325–328
- [19] K. Kusaba, Y. Syono and T. Kikegawa, Phase transition of ZnO under high pressure and temperature, *Proceedings of the Japan Academy, Series B* 75 (1999) (1), pp. 1–6
- [20] F. Decremps, J. Zhang and R. C. Liebermann, New phase boundary and high-pressure thermo elasticity of ZnO, *EPL (Euro physics Letters)* 51 (2000) (3), p. 268
- [21] Z. Xin-Yu, C. Zhou-Wen, Q. Yan-Peng, F. Yan, Z. Liang, Q. Li, M. Ming-Zhen, L. Ri-Ping and W. Wen-Kui, Ab Initio Comparative Study of Zinc blende and Wurtzite ZnO, *Chinese Physics Letters* 24 (2007) (4), pp. 1032–1034
- [22] A. B. M. A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y.-W. Ok and T.-Y. Seong, Growth and Characterization of Hypothetical Zinc-Blende ZnO Films on GaAs(001) Substrates with ZnS Buffer Layers, *Applied Physics Letters* 76 (2000) (5), p. 550
- [23] S. L. King, J. G. E. Gardeniers and I. W. Boyd, Pulsed-laser deposited ZnO for device applications, *Applied surface science* 96 (1996), p. 811–818
- [24] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson & Cie. Paris (1962).
- [25] Y. Huiying, PHD Thesis, Nanyang Technological University Singapore (2007).
- [26] G.C. Bond, "Heterogeneous catalysis, Principale and Applications", second edition (Oxford).

- [27] J. M. Davidson, C. H. Lawrie, and K. Sohail *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995) 2981.
- [28] G. Gordillo, and C. Calderon, *Adv. Mat. Sci& Tech.*, 70 (1997) 2230.
- [31] T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevin, *J. Am. Chem.*, 57 (1953) 2850.
- [32] M.C. Markham, M.C. Hanan, S.W. Evans., *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 820.
- [33] H. Yoshiki, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 428.
- [34] Yasualida, *AIST Today*, 3 (2003) 14.
- [35] Z.M. Wang, Chapter book in “Lecture Notes on Nanoscale Science and Technology” volume 7, “Towards Functional Nanostructures”, Springer books (2008).
- [36] J.C. Sin, S.M. Lam, K.T. Lee, A.R. Mohamed, *Mater. Lett.* 91, 1–4 (2013)
- [37] A. Gaudon -Matériaux composites nanostructures par séparation de phases dans le système silice – zircone, thèse doctorat, université de limoges, (2005).
- [38] A. Douayar -Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme), thèse doctorat, université Mohammed v- agdal rabat, (2013).
- [39] F. Boudjouane -Etude de l'effet du stabilisant et du dopage argent sur les propriétés des couche mince de ZnO préparées par sol-gel, mémoire master, université de Bejaia, (2013).
- [40] N. BOUAMARA et S.MADENE, Mémoire de master « Elaboration d'un revêtement à base d'oxyde de cérium destiné à la protection de la corrosion de l'acier en milieu marin », Université de Bejaia, (2015).
- [41] K. Badeker. *Ann. Phys. Leipzig* (1907) 22.
- [42] L. A. Goodman, *RCA Rev.* 35 (1974) 613.
- [43] Y. Leprince, G.Y. Wang, X.Z. Zhang, and D.P. Yu, *Journal of Crystal Growth*, 287 (2006) 89.

- [44] Y.J. Xing, Z.H. Xi, Z.Q. Xue, X.D. Zhang, J.H. Song, R.M. Wang, J. Xu, Y. Song, S.L. Zhang, and D.P. Yu, *Applied Physics Letters*, 83 (2003) 1689.
- [45] P.X. Gao, and Z.L. Wang, *Applied Physics Letters*, 84 (2004) 2883.
- [46] P.X. Gao, Y. Ding, W.J. Mai, W.L. Hughes, C.S. Lao, and Z.L. Wang, *Science*, 309 (2005) 1700.
- [47] X.Y. Kong, Y. Ding, R. Yang, and Z.L. Wang, *Science*, 303 (2004) 1348.
- [48] P.J. Dean, A.D. Pitt, M.S. Skolnick, P.J. Wright, B. Cockayne, *J. Cryst. Growth* 59 (1982) 301.
- [49] A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Balderesci, *Phys.Rev.*, B 50.
- [50] T.J. Bukowski, K. McCarthy, F. McCarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. D
- [51] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback *J.App.Phys.*, 85 (1999).
- [52] H. Kitaboyashi, and P.M. Smith, *IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Feq. Control*, 48 1 (2001) 249.
- [53] J. Muller, S. Weissenrieder, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 349 (1994) 380.
- [54] H. Nanto, S. Tsubakino, T. Kawai, M. Ikeda, S. Kitagawa, M. Harara, *J. Mater. Sc.*, 29 (1994) 6529.
- [55] F.M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. Ohmo, H. Koinuma, and M. Kawasaki. *J. App. Phys.*, 94 (2003) 7768.
- [56] J.F. Guillemoles, A. Lusson, P. Cowache, S. Massaccesi, J. Vedel, D. Lincot, *Advanced Material*, 6 (1994) 379.
- [57] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2 (1999) 418.
- [58] Y. Chen, D.M. Bagnall, and T. Yao, *Mat. Sci. Eng.*, B75 (2000) 190.
- [59] S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai and T. Yamamoto, *Thin Solid Films*, 451-452 (2004) 212.

- [60] Audrey Caumont-Potdevin, thèse de doctorat « Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructurés applicables dans une nouvelle génération de lampes propres » université BLAISE PASCAL - CLERMONT FERRAND II (2012).
- [61] A gaddari « Nouvelle méthode d'élaboration par voie sol-gel des couches minces de dioxyde d'étain : Applications à la détection à température ambiante d'ozone et d'ammoniac » thèse doctorat université de Franche -Comté (2013).
- [62] C. B. Hurd, Chem. Rev., 22, 403 (1938).
- [63] S. Rabaste, thèse de doctorat, université Claude Bernard – Lyon 1 (2003).
- [64] M. Bathat, thèse de doctorat, Lyon (1992).
- [65] F. Flory, L. Escoubas, Quantum Electr. 28 (2004) 89.
- [66] O. Guise, J.T. Yates, Jr. And J. Levy, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 171902.
- [67] F. Sánchez, G. Herranz, I.C. Infante, J. Fontcuberta, M.V. Garcia-Cuenca, C. Ferrater, M. Varela, Appl. Phys.Lett. 85 (2004) 1981.
- [68] T. Kanki, R.W. Li, Y. Naitoh, H. Tanaka, T. Matsumoto, T. Kawai, Appl. Phys. Lett. 83 (2001) 1184.
- [69] D.W. Palmers, edition Mir (2000).
- [70] I. Wang, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I, (2002).
- [71] L. L. Hench and D. R. Ulrich, Science of Ceramic Chemical Processing, édité par L. L. Hench, D. R. Ulrich., John Wiley, New York, Chap.24, p.224, (1986).
- [72] C. Gallet, Y. Bertaud, M. Lerbs, M. Kermarrec, C. Zeller, « La lettre de l'agence Rhône-Alpes pour la maîtrise des matériaux ».
- [73] H. Kozuka, M. Kajimura, T. Hirano and K. Katamaya, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 19 (2000) 205.

- [74] A. Mehner, W. Datchary, N. Bleil and H.-W. Zoch, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 36 (2005) 25.
- [75] B.Y. Ahn, S.I. Seok, S.I. Hong, J.S. Oh, H.K. Jung, W.J. Chung, *Optical Materials*, 28(2006) 374.
- [76] A. Fouchet, "Croissance et caractérisations de films minces de ZnO et ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé", Thèse de doctorat, université de Caen, (2006).
- [77] S. Hariech « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », Thèse de magister, université Constantine, (2009).
- [78] *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*, Edit. Frank A. Settle, Edit. Prentice Hall, U.S.A, (1997).
- [79] M. Maâche « Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse », Université de Biskra, (2005).
- [80] G. Huertas « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Microbatteries au Lithium », Thèse de doctorat, université de Bordeaux, (2006).
- [81] E Ruska : "The Early Development of Electron Lenses and Electron Microscopy", S. HirzelVerlag Stuttgart (1980) 113-116.
- [82] Knoll, M. : Berechnungs grund lagenund neuere Ausführungs formen des Kathoden strahloszillo graphen. (The basis of design and new forms of construction of the cathode ray oscillograph.) Manuscript of a lecture in the Cranz-Colloquiumat the Technological University of Berlin on 4 June 1931, pp. 1-26.
- [83] Young Sung kim Electrical and optical properties of Al doped ZnO thin films by sil gel process. Sung kyn kwan University, korea (2006).
- [84] A.Mahroug, S. Boudjadar, S. Hamrit, L. Guerbous. Structural Optical and photo current properties of undopes and Al doped ZnO thin films deposited by sol-Gel. *Materials lettres* 134 (2014).
- [85] M.Sahal, B.Hartiti, B.Mari, Etude des propriétés physique de films de ZnO dopée Al, Universitat Politécina de València Espagne, (2006).

Résumé

Ce travail de mémoire porte sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces de ZnO non dopées et dopé avec de Cérium (1%, 2% et 3%) 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 avec le méthanol comme solvant et le Méthanol-amine comme stabilisateur. Le dopage a été réalisé en utilisant le nitrate de Cérium $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$. Les films obtenus sont traités finalement, à une température plus élevée 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 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 permet de confirmer la formation de ZnO avec une structure hexagonale de type wurtzite avec une direction préférentielle suivant (002). La caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible des couches minces élaborées a montré que tous les films présentent une transmission optique supérieure à 80% dans le visible. Le dopage avec 2% de Ce donne une résistivité minimale.

Mots clés : ZnO, Ce, Sol-gel, couches minces, Dip-coating.

Abstract

This work focuses on the development and characterization of ZnO thin films that are not doped and doped with Cerium (1%, 2% and 3%) deposited on glass substrates previously cleaned by a gentle chemistry method ; the Sol-Gel and the dip-coating technique "Soak-Pull". The preparation of the solution consists in mixing a zinc acetate precursor with methanol as solvent and methanol-amine as stabilizer. The doping was carried out using cerium nitrate $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$. The films obtained are finally treated at a higher temperature for 2 hours.

The fabricated layers were then analyzed by several techniques : X-ray diffraction (XRD) to analyze the structure of the films, UV-visible spectrophotometry to determine the optical properties of thin films and the four-point method to determine the electrical properties (resistivity).

The XRD makes it possible to confirm the formation of ZnO with a hexagonal wurtzite-type structure with a preferential direction following (002). The characterization by UV-Visible spectrophotometry of the thin layers produced has shown that all the films have an optical transmission greater than 80% in the visible. Doping with 2% Ce gives minimal resistivity.

Key words : ZnO, Ce, Sol-gel, thin layers, Dip-coating.