

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ibn Khaldoun – Tiaret.



Faculté des Sciences de la Matière

Département de Physique

Mémoire

Présenté par :

M^{elle} : Rabeh Zohra

M^{elle} : Bourekba Asmaa

Pour obtenir le diplôme de :

Master

Filière : physique

Spécialité : Technologie et physique des couches minces nanostructurées

Sujet :

Etude des propriétés physiques des films minces de ZnO dopé par (Li, Na et K)

Soutenu le 31/05/2016

Devant le Jury composé de :

Mr: BENMAJADI AEK	MCA	President
Mr: KADARI AHMED	MCA	Examineur
Mr: BENHABEL HADJ	MCA	Encadreur
Mr: BENRABAH BEDHIAF	MCA	Co-Encadreur

DEDICACES

Nous dédions ce travail

A nos chers parents pour leurs affections et amours.

A nos frères et sœurs pour leurs encouragements.

A tous nos amis.

A nos collègues de Master Couche Mince

2015-2016

REMERCIEMENTS

A la fin de ce modeste travail nous avons réalisé que nous avons l'accompli grâce à la contribution d'un grand nombre de personnes, et que quoi que nous disons, nous ne pourrions jamais tous autant les remercier.

Mais avant ça nous remercions **DIEU** le tout puissant de nous avoir accordé son infinie bonté, le courage, la force et la patience pour réaliser cet humble travail.

Après cela, nous tenons beaucoup et avec un plaisir particulier à remercier profondément notre directeur de mémoire Monsieur **BEN HEBAL HADJ**, **Université Ibn Khaldoun de Tiaret**, pour la confiance qu'il nous a témoignée tout au long de ce travail, pour son soutien et ses conseils ; grâce à qui mes efforts ont pu aboutir et avec qui j'ai beaucoup appris.

Nous adressons nos sincères remerciements à monsieur **B. BEN RABAH**, notre Co-directeur de sa disponibilité et son aide .

Nous tenons à remercier Monsieur **BENMEDJADI**, Maître de conférences à l'Université de Tiaret, de nous avoir fait l'honneur de présider le jury

Nous remercions Monsieur **KADARI AHMED**, **qui** a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner ce travail.

Nos remerciements également à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail au niveau du laboratoire de Génie Physique.

Résumé

Le travail présenté dans ce document concerne l'élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc dopé par les métaux alcalins (lithium, sodium et potassium).

Les films minces ont été synthétisés par voie sol gel à partir d'acétate de zinc comme précurseur et ils ont été déposés sur verre pyrex par dip-coating.

L'échantillon ont été caractérisés par différentes techniques à savoir ; la diffraction des rayons X, la spectrométrie UV-Visible, la spectrométrie infrarouge, spectrométrie d'impédance complexe et I-V.

Les résultats montrent que les échantillons sont transparents dans le visible, leurs énergies de bande interdite diminuent avec l'augmentation du taux de dopage

Abstract

The work presented herein is the preparation and characterization of thin layers of zinc oxide doped with alkali metals (lithium, sodium and potassium).

Thin films were synthesized by sol gel from zinc acetate as a precursor and they were deposited on glass pyrex by dip-coating.

The samples were characterized by different techniques namely; the X-ray diffraction, the UV-visible spectrometry, infrared spectrometry, complex impedance spectrometry and I-V.

The results show that the samples are transparent to visible light, their bandgap energies decrease with increasing doping level.

ملخص

العمل المقدم هنا هو إعداد وتوصيف طبقات رقيقة من أكسيد الزنك مشبع مع الفلزات (الليثيوم والصوديوم والبوتاسيوم).

تم توليفها الأغشية الرقيقة التي تم تركيبها بسول جل من خلال الزنك كمادة أولية وأنها توضع على زجاج بيركس بفضل Dip-coating

تميزت العينة من خلال تقنيات مختلفة وهي: حيود الأشعة السينية، والقياس الطيفي للأشعة فوق البنفسجية مرئية، الطيف بالأشعة تحت الحمراء، مطياف مقاومة معقدة و I-V.

وأظهرت النتائج أن العينات الشفافة للضوء المرئي، والطاقات فجوة الحزمة على انخفاض مع زيادة مستوى تعاطي المنشطات.

Liste des tableaux

Tableau I.1. Structure cristalline de ZnO.....	6
Tableau III.1. : Les quantités des solutions alcalines dopantes.....	52
Tableau IV.1 : Variation du gap optique des films minces ZnO en fonction du taux de dopages.....	67
Tableau. IV.2 : Variation de la résistance et de la capacité en fonction du taux de dopage en potassium et en lithium.....	73
Tableau IV.3 : Variation de R et C en fonction de multicouche de ZnO dopé Li.....	75
Tableau IV.4 : Représente la variation de R et C en fonction de multicouche de ZnO dopé Na.....	76
Tableau IV.5 : Représente la variation de R et C en fonction de multicouche de ZnO dopé K.....	77

Sommaire

Liste des figures

Figure. I.1. Les différentes phases cristallographiques de l'oxyde de zinc.....	5
Figure I.2 Alternance des atomes Zn–O de la structure hexagonale compact de type Würtzite.....	6
Figure I.3. Structure de bande de ZnO en utilisant le pseudo potentiel de O^{6+} La référence de zéro correspond au maximum de bande de valence.....	7
Figure II.1. Creuset d'évaporation thermique.....	18
Figure II.2 : Principe du canon à électron.....	18
Figure II.3 : Schéma de principe d'ablation laser.....	20
Figure. II.4: Schéma de la technique de pulvérisation spray.....	21
Figure. II.5: Procédé sol-gel.....	24
Figure II.6: Les différentes étapes de formation des gels	25
Fig. II.7: Diversité des matériaux sol-gel et de leur mise en forme	27
Fig. II.8: Diversité des matériaux sol-gel et de leur mise en forme	28
Figure. II.9. Les quatre étapes du dépôt par centrifugation	28
Figure II.10: Dépôt de couches minces par l'enduction laminaire	29
Figure. II.11: Dépôt de couches minces par trempage tirage	30
Figure. II.12: Influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces	30
Figure II.13: Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage	34
Figure II.14 : Schéma de principe d'un spectromètre a transformée de Fourier	34
Figure II.15 : Spectrophotomètre infrarouge	35
Figure II.16 : Spectrophotomètre UV-visible	36
Figure II.17 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau	37
Figure II.18: Plans réticulaires	39
Figure II.19 : Schéma électrique du système	40
Figure II.20: Schéma d'une fonction de transfertce AGILENT 4285A LCRMETER.....	41
Figure II .21 : La représentation de Nyquist	42
Figure III.1 : Préparation de films minces de ZnO pur.....	48
Figure III.2 : Préparation de ZnO dopé par Li ; Na, k.....	49
Figure III.3 : Solubilisation de l'acétate de zinc.	50
Figure III.4: Solubilisation l'acide oxalique	50
Figure III.5 : Mélange des deux solutions.....	51
Figure III.6 : Formation du gel.	51

Sommaire

Figure III.1.7: Dip- coater	53
Figure III.8 : Etuve de séchage	54
Figure III.9 : Four de recuit.....	55
Figure IV.1: Spectres d'absorption infrarouge (FTIR) de ZnO non dopé.....	58
Figure IV-2: Spectres d'absorption infrarouge (FTIR) de ZnO dopé Na, K, Li avec taux du dopage 6%.....	59
Figure IV.3: Spectres d'absorption infrarouge de ZnO dopé Na, K, Li avec taux du dopage 10%.....	60
Figure IV.4 spectre de transmission de UV visible de ZnO non dopé et dopé par K(10% ,8% ,6%,4%,2%).....	62
Figure IV .5 : Spectre de transmission d'UV visible de ZnO de ZnO non dopé et dopé par Na(10% ,8% ,6%,4%,2%).....	63
Figure IV.6 : Spectre de transmission d'UV visible de ZnO de ZnO non dopé et dopé par Li (10% ,8% ,6%,4%,2%).....	63
Figure IV.7 Spectre de transmission d'UV visible deuxième couche de ZnO dopé par Li, Na et K avec taux du dopage 10%.....	64
Figure IV.8 Spectre de transmission d'UV visible troisième Couche de ZnO dopé par Li, Na et K avec taux de dopage 10%.....	64
Figure IV.9 : Détermination de l'énergie de la bande interdite.....	66
Figure IV. 10: Variation du gap optique de ZnO en fonction du taux de dopage.....	67
Figure IV .11 : Les courbe I=f(V).....	69
Figure. IV.12 : La conductivité en fonction de taux de dopage pour ZnO dopé K.....	70
Figure. IV.13 : Conductivité en fonction de taux de dopage pour ZnO dopé Li.....	71
Figure. IV.14 : Spectres d'impédance complexe des films d'oxyde de Zinc non dopé et dopés (2% ,4%, et 8%) en Potassium.....	72
Figure. IV.15 : Spectres d'impédance complexe des films d'oxyde de Zinc non dopé et dopé(2% ,4%, et 6%) en Lithium.....	72

Sommaire

Figure. IV.16 : Variation de la résistance et la capacité des couches minces d'oxyde de Zinc en fonction de taux de dopage en potassium.....	74
Figure. IV.17 : Variation de la résistance et la capacité des couches minces d'oxyde de zinc en fonction de taux de dopage en Lithium.....	74
Figure. IV.18: Spectres d'impédance complexe des films d'oxyde de Zinc dopé 10% en Lithium pour différentes couches.....	75
Figure. IV.19: Spectres d'impédance complexe des films d'oxyde de Zinc dopé 10% en Na pour différent nombre de couches.....	75
Figure. IV.20: Spectres d'impédance complexe des films d'oxyde de Zinc dopé 10% en Potassium pour différent nombre de couches.....	77

Sommaire

Remerciements

Dédicace

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction général..... 1

Référence d'introduction..... 2

Chapitre I : Les propriétés physico-chimiques et application du ZnO

I.1. Les propriétés physico-chimiques..... 5

I.1.1. Les propriétés cristallographiques 5

I.1. 2. Propriétés optiques 7

I.1 .3. Propriétés électriques de ZnO 8

I. 1.4. Propriétés chimiques et catalytiques 8

I.1.5. Structure électronique de bandes 9

I.2. Les dopants du ZnO..... 10

I.2.1. Dopage n du ZnO..... 10

I.2.2. Dopage p du ZnO..... 10

I.3. Applications de ZnO en couches minces 10

-Varistances 10

-Capteurs de gaz 11

-Protection UV..... 11

Référence bibliographie 13

Chapitre II : Elaboration et technique de caractérisation des couches minces

II.1.Elaboration et technique des couches minces.....	16
II.1.1.Notion de couch mince.....	16
II.1.2.Techniques d'Elaboration des Couches Minces	16
II.1..2.1. Les méthodes physiques	17
a)Dépôt par évaporation	17
b).L'Epitaxie par Jets Moléculaires	19
c).Ablation laser.....	20
II.1..2.2. Méthodes chimiques	20
a)1Dépôt Chimique en phase vapeur (CVD)	20
b).Spray pyrolyse	21
c).La technique sol-gel.....	22
1)Principe	23
2) Réactions chimiques dans le procédé sol-gel	24
3)Gélification et structure du gel.....	25
4) Vieillessement du gel	25
5) Séchage du gel	26
6).Les différentes méthodes de dépôt de couches minces.....	27
i) Spin-coating	28
ii) L'enduction laminaire.....	28
iii) Trempage tirage ou dip-coating	29
-Traitement thermique.....	29
• Le séchage des couches	30
• Recuit des couches	31
7) Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel	32
II.2. Les techniques de caractérisation utilisée	32
II.2.1. Principe de la spectroscopie infrarouge	32
II.2.2.La spectroscopie UV-Visible	35
II.2.3.Diffraction des rayons-X	36
II.2..4.Caractérisation Electrique	38
II.2.5. La spectroscopie d'impédance (SI)	40
Références bibliographie.....	43

III. Partie expérimentale

Introduction.....	47
III.1. Réactifs utilisés.....	47
III.2. Les protocoles de préparation.....	47
1. L'oxyde de zinc pur.....	47
2. L'oxyde de zinc dopé.....	48
III.3. Préparations du sol.....	49
III.4. Dépôt des couches minces	52
1. Préparation des substrats	52
2. Dip-coating.....	53
3. Traitement thermique	53
a/ Séchage des couches minces de ZnO	53
b/ Recuit des couches minces	54
Référence bibliographie	56
Chapitre IV : Résultat et discussion	
Introduction.....	58
IV.1 Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR).....	58
IV.2 Etudes des propriétés optiques.....	61
a/ Comportement dans l'ultra violet et le visible.....	61
b/ Influence de la multiplicité des couches.....	64
c/ Détermination du gap optique	65
IV.3 Caractérisation Electrique.....	68
IV.4 Spectroscopie d'impédance.....	71
a)Effet du nombre de couches.....	75
Référence bibliographie	79
Conclusion général.....	80

:

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La nanotechnologie ainsi que la science des nanomatériaux et nanocomposites ont connu un développement croissant au cours de la dernière décennie, grâce à leurs tailles nanométriques. En effet, lorsque l'on diminue la taille d'un objet pour atteindre une taille nanométrique, les propriétés physiques de ces objets s'en trouvent modifiées [1].

Un nanomatériau (ou un matériau nanophasé) peut être défini comme un solide dont l'une au moins des dimensions est nanométrique. Les nanomatériaux sont classés en quatre types : 0D (nanoparticules), 1D (nanofils, nanotubes), 2D (couches minces/multicouches dont l'épaisseur est nanométrique) et 3D (matériaux comportant des nanocristallites) [2].

L'oxyde de Zinc est un semi-conducteur II-VI de structure cristalline wurtzite, présentant un gap direct de 3,37 eV à température ambiante, ainsi qu'une forte énergie de liaison excitoniques de 60 meV. Ces caractéristiques lui procurent des propriétés physicochimiques intéressantes à l'échelle nanométrique et en font un candidat idéal pour des applications dans divers domaines, comme la catalyse, mais surtout l'optoélectronique [3] transducteurs piézoélectriques [4], détecteurs de gaz [5], etc.

Les principales méthodes les plus connues utilisées pour élaborer des couches minces suivant deux techniques : PVD et CVD. Les méthodes de dépôt physique sont en général en recherche, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leurs meilleurs rendements, la qualité des films obtenus et réalisation des dépôts sélectifs.

Dans ce travail, on s'est intéressé à la technique Sol-gel. Ce procédé s'effectue dans des conditions de chimie douce à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse, d'où leur originalité. Il peut être utilisé dans différents domaines tels que l'élaboration de matériaux hyper poreux, la synthèse des verres, des céramiques et de composés hybrides organométalliques.

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

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le dopage de ZnO par des éléments appropriés peut améliorer ses caractéristiques optiques et accélérer la course pour ses applications pratiques. En particulier le dopage du ZnO par Li Na et K modifie considérablement ses propriétés physiques

Ce travail de mémoire est divisé en deux parties :

-La première partie est consacrée à la synthèse bibliographique concernant les propriétés physico-chimiques, application, les techniques d'élaboration utilisée et technique de caractérisation de l'oxyde de zinc.

-La deuxième partie nous allons tout d'abord présenté la méthode de synthèse, les de nos matériaux aussi que les résultats obtenus, à leur présentation interprétation.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Références bibliographiques

- [1] C.T. Wang, S.H. Ro, “Surface nature of nanoparticle gold/iron oxide aerogel catalysts”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 1 (2006) 35.
- [2] A. Carné , C. Carbonell, I. Imaz, D. MasPOCH “Nanoscale metal–organic materials”, *Chem.*
- [3] M. Krunks, A. Katerski, T. Dedova, I. Oja Acik, A. Mere, "Nanostructured solar cell based on spray pyrolysis deposited ZnO nanorod array", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 92, Issue 9, September 2008, Pages 1016-1019.
- [4] S.C. Ko, Y.C. Kim, S.S. Lee, S.H. Choi, S.R. Kim, "Micromachined piezoelectric membrane acoustic device", *Sensors Actuators A* 103, (2003) pp-130-134.
- [5] M.C. Carotta, A. Cervi, V. di Natale, S. Gherardi, A. Giberti, V. Guidi, D. Puzzovio, B. Vendemiati, G. Martinelli, M. Sacerdoti, D. Calestani, A. Zappettini, M. Zha, L. Zanotti, "ZnO gas sensors: A comparison between nanoparticles and nanotetrapods-based thick films", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 137, Issue 1, 28 March 2009, Pages 164-169. *Soc. Rev.*, 40 (2011) 291.

Chapitre I : Les propriétés physico-chimiques et application ZnO

I.1. Les propriétés physico-chimiques :

I.1.1. Les propriétés cristallographiques :

On connaît actuellement trois phases cristallographiques différentes pour l'oxyde de zinc : la phase B4 (Wurtzite), la phase B3 (Blende) et la phase B1 (Rocksalt).

La structure Wurtzite (hexagonale) est la structure thermodynamiquement stable à température ambiante.

La structure Blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique, alors que la structure Rocksalt (de type NaCl) est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (10-15 GPa) est appliquée sur la structure Wurtzite. Cette dernière est une phase métastable qui peut persister à pression atmosphérique. Dans notre travail, on s'intéressera uniquement à la structure de type Wurtzite .

Les différentes phases cristallographiques pour l'oxyde de zinc sont présentées dans la figure.(I.1). Cette structure est représentée par un empilement de type -Zn-O-Zn-O-, de couches d'atomes arrangés selon le système hexagonal .

La maille élémentaire comprend deux côtés $a = b$ séparés par un angle de 120° . L'axe c est perpendiculaire au plan formé par les axes a et b . Les coordonnées du premier atome de la base sont $(0;0;0)$, et celles du deuxième atome sont $(2/3 ; 1/3 ; 1/2)$. Cela signifie que, selon l'axe c , les atomes s'empilent à "tous les $1/2 c$ " [1].

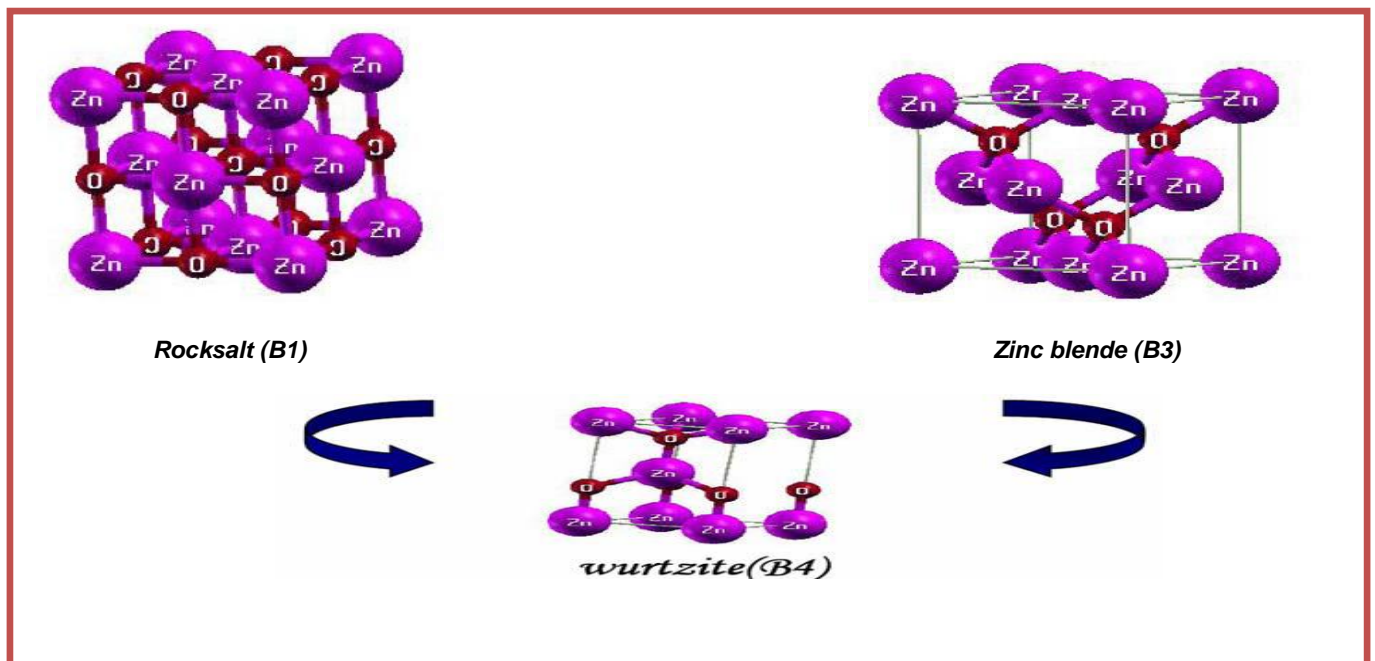


Figure. I.1. Les différentes phases cristallographiques de l'oxyde de zinc [1]

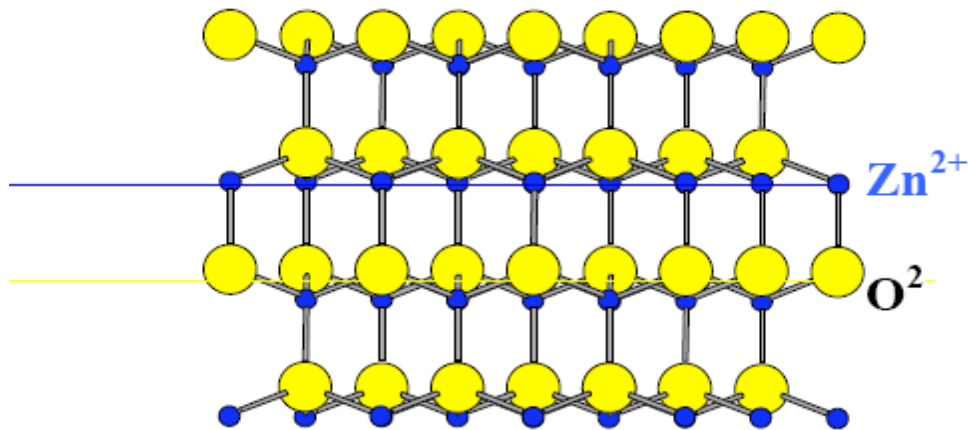


Figure I.2. Alternance des atomes Zn–O de la structure hexagonale compact de type Würtzite [1].

De plus, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal, laissant des espaces vides de 0,95Å de rayon. Ainsi, d'autres éléments peuvent se loger dans ces espaces interstitiels, par exemple, des dopages par les ions Co^{+2} [2, 3], Mn^{+2} [4, 5], Tb^{+3} [6], In^{+3} [7] ou V^{+2} [8] sont possibles. Cela permet ainsi d'expliquer les propriétés particulières de l'oxyde de zinc, en termes de semi-conductibilité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques à l'état solide [9]. Les caractéristiques de la structure cristalline de ZnO sont présentées dans le tableau (I.1)

Réseaux		Hexagonal Würtzite	
Paramètres de maille		$a = 3,2499$ $c = 5,2060 \text{ \AA}$	\Rightarrow $c/a = 1,6019$
Distance entre O^{2-} et Zn^{+2} , (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c $d = 1,96 \text{ \AA}$ Pour les trois autres $d = 1,98 \text{ \AA}$	
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente Liaison ionique	$\text{Zn neutre} = 1,31 \text{ \AA}$ $\text{Zn}^{+2} = 0,60 \text{ \AA}$ $\text{Zn}^{+2} : 0,70 \text{ \AA}$ $\text{Zn}^{+2} : 0,60 \text{ \AA}$	$\text{O neutre} = 0,66 \text{ \AA}$ $\text{O}^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$ $\text{O}^{2-} : 1,32 \text{ \AA}$ (Pauling) $[41] \text{ O}^{2-} : 1,38 \text{ \AA}$ (Shannon) [43]
Rayon cristallin pour une coordination Tétraédrique		$\text{Zn}^{+2} = 0,74 \text{ \AA}$ $\text{O}^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$	

Tableau (I.1) : Les caractéristiques de la structure cristalline de ZnO[1].

Chapitre I : Les propriétés physico-chimiques et application ZnO

I.1. 2. Propriétés optiques:

Le ZnO est un matériau transparent dans le visible, il présente un intérêt considérable qui réside dans ses propriétés remarquables telles que la largeur de sa bande interdite ; qui permet d'émettre du visible à l'ultraviolet. D'autre part, son gap direct induit des recombinaisons radiatives très efficaces [10].

En couches minces, on peut distinguer trois zones, selon le spectre de la réflexion et de la transmission de ZnO :

-Dans l'ultraviolet, il y a une absorption totale de la lumière par les électrons de la bande de valence, qui transitent vers la bande de conduction. La transmission décroît rapidement et s'annule.

-Dans le visible, la transmission est élevée ; alors que l'absorption est très faible.

-Dans l'infrarouge, la zone d'absorption par les porteurs libres est marquée par une transmission faible à nulle et une réflexion élevée [11].

La courbe suivante résume les différentes zones de transmission :

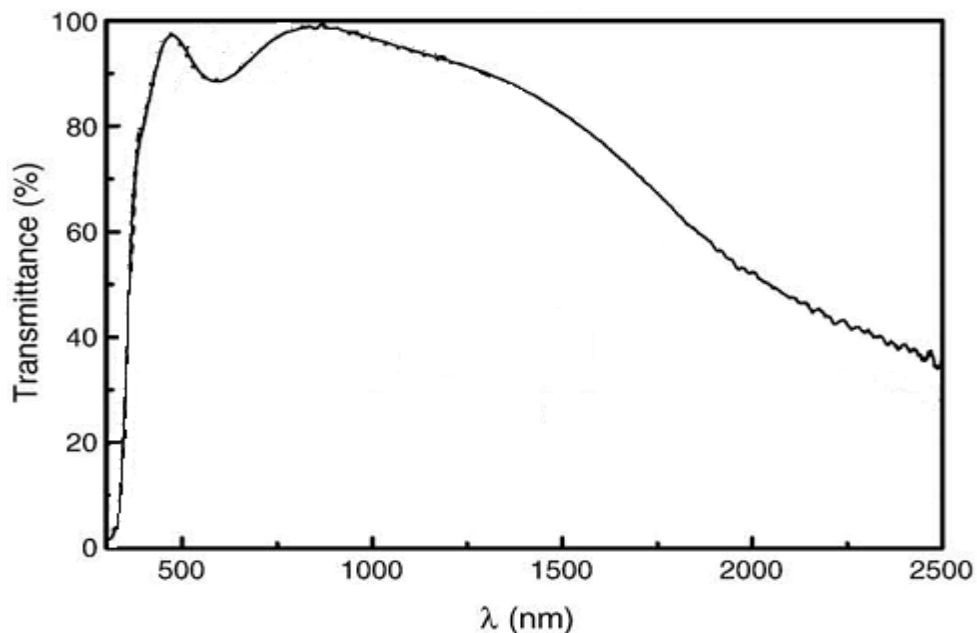


Figure I.3. Transmission optique des films minces ZnO:Al recuits à 500 °C [12].

L'indice de réfraction n de ZnO, qui est défini comme le rapport entre les vitesses des ondes électromagnétiques (lumière) dans le vide ($c=3. \text{ m/s}$) et dans le ZnO massif (v), est égale à : $n=c/v=2$ [13]. En couches minces il a une valeur comprise entre 1,7 et 2,2. La valeur de l'indice n et du coefficient d'absorption dépendent des conditions d'élaboration des couches [14].

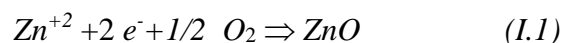
I.1 .3. Propriétés électriques de ZnO :

En général, le ZnO est un semi conducteurs de type n, la grande conductivité des couches d'oxydes pures est due à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure) [15].

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau à gap direct [16]. Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap; Srikant et Clarke [17] réclament que le gap d'énergie à la température ambiante de ZnO est de 3.3 eV, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3.15 eV explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement 3.2 eV) est souvent rapporté.

Ainsi, le gap à la température ambiante de ZnO peut être placé dans la gamme 3.2 à 3.3 eV [18]. La conductivité élevée ($> 5000 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [19]. Les mobilités rapportés des électrons dans les couches minces ZnO sont typiquement de l'ordre ~ 20 à $30 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [19-21]; par contre la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est $\sim 200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [16,22].

La déviation à la stœchiométrie peut être due aux vacances d'anions ou à un excès de cations en position interstitielle. La nature exacte des défauts de structure dans la plupart des cas est encore incertaine. La réaction de formation de ZnO stœchiométrique :



Actuellement, la conductivité de type p a été obtenue par T Aoki et al [23], ce qui était impossible avant [15].

I. 1.4. 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,) [24].

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [24,25]. 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

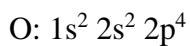
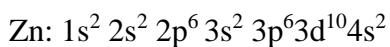
Chapitre I : Les propriétés physico-chimiques et application ZnO

l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [26], ou encore l'oxydation des phénols [27].

Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [28]. 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 [29].

I.1.5. Structure électronique de bandes :

On rappelle que les structures électroniques de l'oxygène et de zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence, les états 4s de zinc constituent la zone de conduction.

La figure (I.4) montre l'allure de la structure de bande de ZnO. Il existe six bandes résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s de Zn.

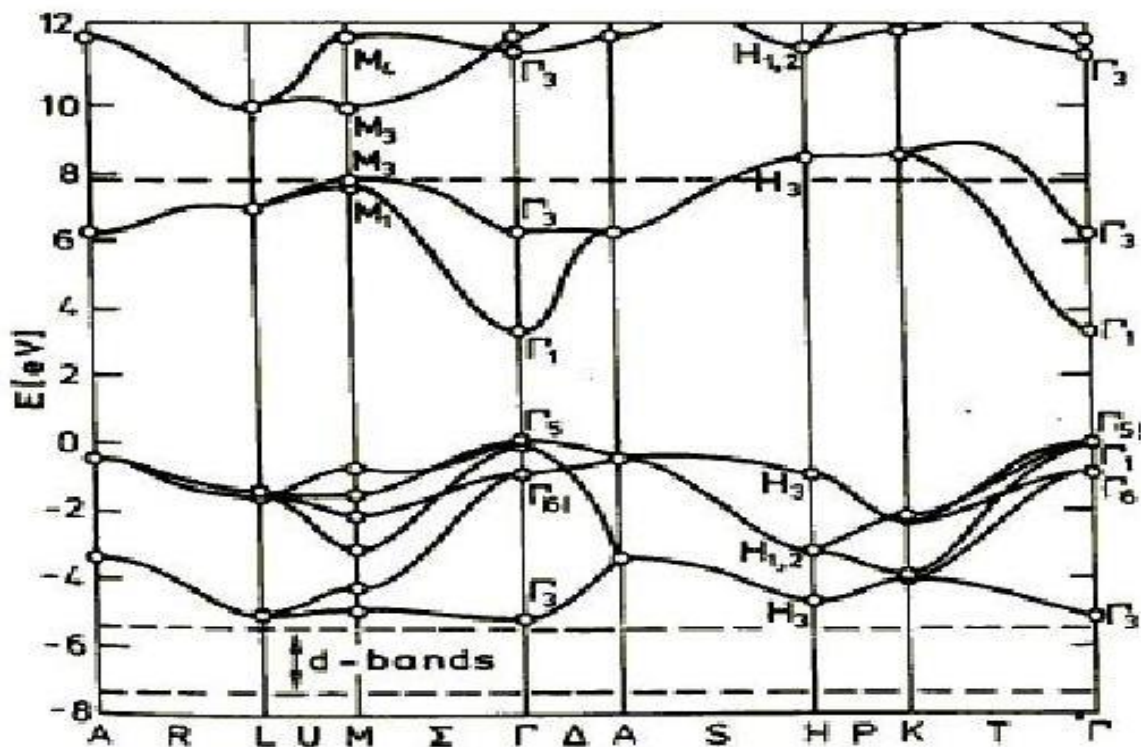


Figure I.4. Structure de bande de ZnO en utilisant le pseudo potentiel de O^{6+}

La référence de zéro correspond au maximum de bande de valence [17].

Chapitre I : Les propriétés physico-chimiques et application ZnO

La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap directe, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ de la zone de Brillouin. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.2eV [15].

I.2. Les dopants du ZnO :

I.2.1. Dopage de type n du ZnO :

Il y a deux groupes des dopants de type n[30] :

Groupe III: Al, Ga, In

- En substitution sur les sites Zn.

Groupe VII : Cl, I

- En substitution sur les sites O.

I.2.2. Dopage de type p du ZnO[31] :

Groupe I : Li, Na, K, Cu, Ag.

- Lacunes des sites Zn

Groupe V : N, P, As

- Lacunes en site O. (faible contribution à la conduction p).

L'approche Azote (N) est la plus prometteuse.

- N₂, N₂O, NH₃, Zn₃N₂.

I.2. Applications de ZnO en couches minces :

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques, l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications [31]. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme:

- Varistances :

La varistance est un composant dont la résistance varie avec la tension appliquée. Elle est placée entre l'alimentation et l'installation électrique d'une maison. Elle est utilisée pour la protection contre les surtensions. Des varistances à base d'oxyde de zinc [31] ou des

Chapitre I : Les propriétés physico-chimiques et application ZnO

éclateurs sont commercialisées comme parafoudres. Ils permettent d'écouler les courants de foudre.

La non linéarité du parafoudre ZnO fait qu'une forte variation de courant provoque une faible variation de tension. Par exemple, lorsque le courant est multiplié par 107, la tension n'est multipliée que par 1,8. Ainsi, en 1989 sur 15 000 parafoudres de ce type installés par EDF, après dix huit mois d'expérimentation, seules deux défaillances ont été constatées et les caractéristiques, vérifiées par des essais, n'avaient pas varié.

➤ Capteurs de gaz :

Les oxydes métalliques tels que SnO₂ [32], In₂O₃ [33] ou ZnO [34] sont des semi-conducteurs à grand gap dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnant. Ainsi la présence d'un gaz réducteur (CO, hydrocarbures, H₂...) va entraîner une augmentation de la conductivité de l'oxyde métallique alors que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse.

Le seuil de détection, la reproductibilité, la stabilité dans le temps sont étroitement liés aux matériaux employés, qu'il s'agisse de leur composition, de leur morphologie ou de leur état de surface. On citera à titre d'exemple quelques références bibliographiques relatives à l'utilisation de couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection du dioxyde d'azote [35] ou du monoxyde de carbone [36,37].

➤ Protection UV :

Son aptitude à absorber la lumière UV fait de l'oxyde de zinc un candidat de choix pour les crèmes solaires. Beaucoup de matériaux de type oxyde métallique sont employés dans la formulation de produits à usage cosmétique (crème, fond de teint, vernis à ongle), curatif (produits d'hygiène et de soin) ou préventif (crème solaire). L'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde de titane (TiO₂) sont utilisés dans les crèmes solaires.

Cependant, pour la majorité des applications industrielles, des contraintes de transparence sont imposées : le matériau ne doit pas absorber dans le visible. Un tel matériau peut alors être transparent ou blanc selon sa morphologie et le milieu dans lequel il est dispersé. Tout dépend de son indice de réfraction et de sa granulométrie. En effet, un matériau n'absorbant pas dans le visible, peut néanmoins présenter une coloration blanche par diffusion en raison d'un indice de réfraction dans le visible trop élevé ou des particules trop larges. Il en va ainsi de la grande majorité des absorbeurs UV actuels (TiO₂ et ZnO) qui ne sont en fait, que des pigments blancs ont été détournés de leur application première [38].

Chapitre I : Les propriétés physico-chimiques et application ZnO

Des films minces de ZnO de bonne conductivité et possédant une forte transparence dans le visible [39] ont été utilisés comme électrode transparente pour des cellules solaires [40].

Chapitre I : Les propriétés physico-chimiques et application ZnO

Références bibliographie

- [1] Sarah Menakh «Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO», mémoire de magister, université Mentouri – Constantine(2010).
- [2] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, Appl. Phys. Lett.79, 988(2001).
- [3] A.C. Tuan, J.D. Bryan, A.B. Pakhomov, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, D.E. McCready, D. Gaspar, M.H. Engelhard, J.W. Rogers Jr., K. Krishnan, D.R. Gamelin, S.A. Chambers, Phys. Rev. B, 70, 054424(2004).
- [4] P. Sharma, A. Gupta, K.V. Rao, F.J. Owens, R. Sharma, R. Ahura, J.M. Osorio Guillen, G.A. Gehing, Nature Mater.2, 673(2003).
- [5] N.S. Norberg, K.R. Kittilstved, J.E. Amonette, R.K. Kukkadapu, D.A. Schwartz, D.R. Gamelin, J. Am. Chem. Soc. 30, 126(2004).
- [6] A.S. Pereira, M. Peres, M.J. Soares, E. Alves, A. Neves, T. Monteiro, T. Trindade, Nanotechnology, 17, 834 (2006).
- [7] C. Messaoudi, S. Abd-lefdil, D. Sayah, M181(1998).
- [8] H. Saeki, H. Tabata, T. Kawai, Chem. Comm., 120, 439(2001).
- [9] P. Baud, H. Brusset, J. Jousot-Dubien, J. Lamure, P. Pascal, Nouveau traité de chimie minérale, ed. M.e. Cies. Paris, 5, 188(1962).. Cadene, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 1
- [10] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press
- [11] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348 (1999)165.
- [12] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. Cryst. Res. Technol., 35 (2000) 1993.
- [13] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D: Appl. Phys.31 (1998)L71.
- [14] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, App. Phys. Lett., 80 (2002) 3518
- [15] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, Nucl. Instrum. Methods. Pys. Res., B169 (2000) 59.
- [16]: R. G. Gordon, "Criteria for choosing transparent conductors," MRS Bulletin, pp. 52–57, Aug. 2000.
- [17]: Y. Igasaki and H. Saito, J. Appl. Phys., vol. 69, pp. 2190–2195, Feb. 1991.
- [18]: W. S. Lau and S. J. Fonash, J. Electron. Mater., vol. 16, no. 3, pp. 141–149, 1987.
- [19]: J. D. Merchant and M. Cocivera, Chem. Mater., vol. 7, pp. 1742–1749, 1995.

Chapitre I : Les propriétés physico-chimiques et application ZnO

- [20]: D. C. Look, *Mat. Sci. And Eng. B*, vol. B80, pp. 383–387, 2001.
- [21] : T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi and Y. Hatanaka, *Phys.Stat. Sol. (b)* 229, No.2, pp. 911-914 (2002).
- [22] G.C. Bond . "Heterogeneous catalysis, Principale and Applications", second edition (Oxford).
- [23] J. M. Davidson, C. H. Lawrie, and K. Sohail. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34** (1995) 2981
- [24] G. Gordillo, and C. Calderon, *Adv. Mat. Sci & Tech.*, **70** (1997) 223
- [25] T.R. Rubin, J.G.Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, J.A
- [26] M.C.Markham, M.C.Hanan, S.W. Evans., *J.Am.Chem.Soc.*, **76** (1954) 82
- [27] H.Yoshiki, K.Hashimoto, A.Fujishima, *J.Elctrochem.Soc.*, **142** (1995) 428.
- [28] Yasua Iida, *AIST Today* **3** (2003) 14.
- [29]: W.H. HIRSCHWALD et al, *Current Topics in Materials Science*, Vol(7), pp. 143-482 (1981).
- [30] A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Balderesci, *Phys.Rev. B* 50, 10715(1994).
- [31] C.S. Chen, C.T. Kuo, T.B. Wu, I.N. Lin, *Jpn. J. Appl. Phys. (Part 1- Regular Papers, Short Notes and Review Papers)*, 36, 1169 (1997).
- [32] K. Soulantika, L. Erades, M. Sauvan, F. Senocq, A. Maisonnat, B.Chaudret, *Adv. Funct. Mater.* 13, 553(2003).
- [33] M.C. Jeong, B.Y. Oh, O.H. Nam, T. Kim, J.M. Myoung, *Nanotechnology*, 17, 526(2006).
- [34] J.A. Rodriguez, T. Jirsak, J. Dvorak, S. Sambasivan, D. Fischer, *J. Phys. Chem. B*, 104 319(2000).
- [35] J.X. Wang, X.W. Sun, Y. Yang, Y.C. Lee, O.K. Tan, L. Vayssieres, *Nanotechnology*, 17, 4995(2006).
- [36] Z.L. Wang, *Adv. Mater.* 15, 432(2003).
- [37] M. Lahmani, C. Bréchnac, P. Houdy, *Les nanosciences-2. Nanomatériaux et nanochimies*, ed. Echelles. Paris, (2006).
- [38] V. Khenov, M. Klapper, M. Koch, K. Müllen, *Macromolecular ChemistryPhysics*, 95, 206(2005).
- [39] K. Westermarck, H. Rensmo, A.C. Lees, J.G. Vos, H. Stiegbahn, *J. Phys. Chem. B*, 106 10108(2002).
- [40] J.A. Anna Selvan, H. Keppner, A. Shah, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 426, 497 (1996).

II.1.Elaboration des couches minces

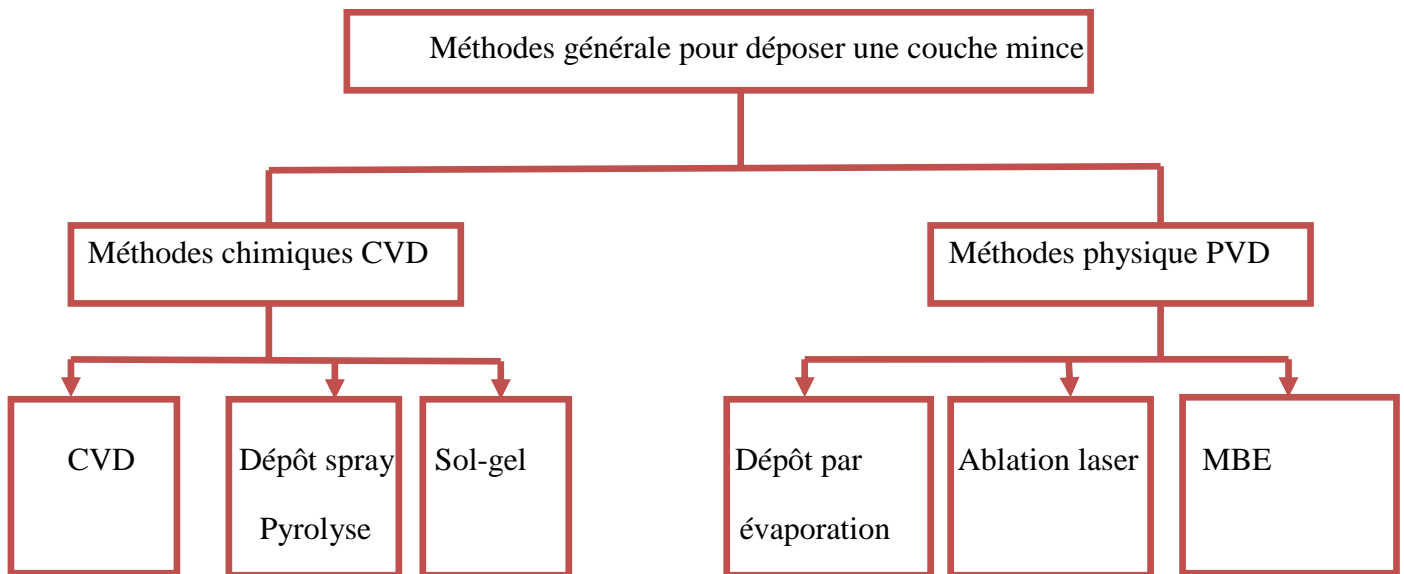
II.1.1. Notion de couche mince :

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 [1].

Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bi-dimensionnalité 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 et 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 du dit 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 la qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel que le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple. Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles qu'une couche mince est anisotrope par construction [1].

II.1. 2.Techniques d'élaboration des couches minces :

Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces font appel à la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Déposition) [2] et de dépôt en phase vapeur physique (PVD : Physical Vapor Déposition [3].



II.1.2.1. Les méthodes physiques :

a) Dépôt par évaporation :

La technique la plus courante consiste à évaporer le matériau à déposer en le portant à une température suffisante. Dès que la température de liquéfaction est dépassée, il se trouve que la pression de vapeur du matériau est sensiblement supérieure à la pression résiduelle dans l'enceinte. Alors des atomes du matériau s'échappent et se propagent en ligne droite.

Dans leurs trajets les atomes peuvent rencontrer soit une surface solide (substrat, paroi de l'enceinte) soit un atome ou une molécule se déplaçant dans l'espace. Dans le cas de rencontre d'une surface, il y aura séjour de l'atome sur la surface avec échange d'énergie et si la surface est sensiblement plus froide que l'atome il y a condensation définitive.

La rencontre d'une molécule résiduelle se traduit généralement par une déviation de l'atome évaporé. Il est donc indispensable que la pression dans l'enceinte soit suffisamment faible pour que la probabilité de rencontre d'un atome résiduel soit quasi nulle. Cela est réalisé dans les systèmes courants dès que la pression est de l'ordre de 10^{-6} Torr car alors le libre parcours moyen d'un atome dans l'enceinte est statistiquement supérieur aux dimensions de celle-ci. On utilise les faibles pressions pour les raisons suivantes [4]:

- Eviter la contamination des films obtenus.

- Réduire la trajectoire d'évaporation en minimisant les chocs avec les molécules résiduelles.



Figure II.1. Creuset d'évaporation thermique [4]

La procédure de chauffage du matériau à évaporer peut être réalisée de plusieurs façons qui seront choisies en général en fonction de critères de qualité du résultat attendu.

On note fréquemment l'emploi d'un creuset chauffé (comme de la figure II.3) par effet joule, limité aux matériaux s'évaporant à relativement basse température (et en tout cas très en dessous du point de fusion du creuset qui sera souvent en alumine frittée, tungstène, molybdène, et parfois en graphite ou en oxyde de béryllium).

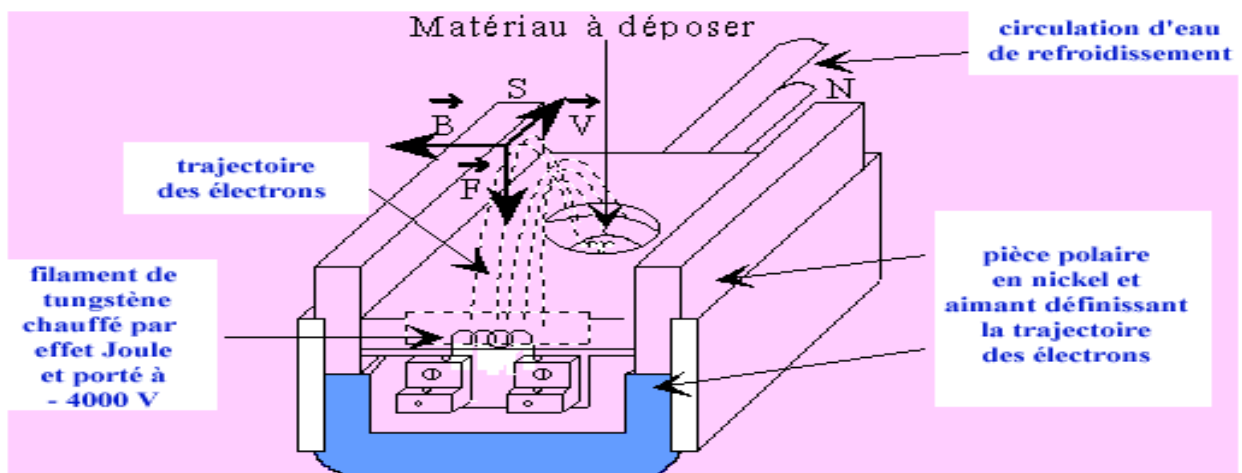


Figure II.2: Principe du canon à électron [4]

Une seconde technique consiste à utiliser d'un canon à électrons à déflexion électromagnétique permettant en théorie l'évaporation de tout matériau (même très réfractaire) sans risque de pollution par le support (figure II.2). Notons que le faisceau d'électrons émis

par un filament de tungstène est focalisé ponctuellement sur le sommet de l'échantillon à évaporer.

On condense ainsi jusqu'à 2 KW de puissance sur un volume inférieur au mm^3 . Le matériau repose en pratique sur une nacelle de cuivre refroidie par une circulation d'eau afin d'éviter qu'elle ne s'évapore également. En jouant sur la tension d'accélération des électrons et sur le champ magnétique, il est aisé de déplacer le point d'impact du faisceau d'électrons. On dispose alors de la possibilité de déposer plusieurs matériaux différents placés dans des emplacements séparés sur la nacelle [4].

Une troisième technique plus récente use d'un faisceau laser focalisé sur le matériau à évaporer. L'intérêt de cette technique est que, à l'inverse des deux précédentes, la source principale d'énergie thermique est externe au système à vide et ne provoque pas d'effets secondaires de dégazage, dus au rayonnement d'un filament chauffant porté à 2000°C ou plus à l'intérieur de l'enceinte [1].

b) L'Épitaxie par Jets Moléculaires :

La technique MBE (Moléculaire Beam Epitaxiel) est une technique qui permet de réaliser des dépôts monocristallins. Cette technique a été développée pour la croissance des semi-conducteurs (Si, GaAs, CdTe, ZnSe,...) car elle permet de réaliser des homo-épitaxies (matériau A sur support A) à basse température ($400\text{-}600^\circ\text{C}$ pour Si). On élimine ainsi les problèmes de diffusion des dopants par exemple. En outre, les basses températures d'épitaxie impliquent de travailler avec des vitesses lentes (qq. $\text{Å}/\text{S}$) afin de laisser le temps aux atomes arrivant à la surface de migrer par diffusion de surface vers des sites cristallographiques. Pour obtenir des films purs, compte tenu de ces vitesses lentes, il est donc nécessaire de travailler avec des vides très poussés, appelé UHV (Ultra-High-Vacuum), à savoir 10^{-10} Torr classiquement. Le principe des dépôts est très simple : il suffit d'évaporer le matériau que l'on veut déposer en le chauffant par effet joule (fil résistif), par rayonnement (cellule de Knudsen) ou par bombardement électronique (canon à électrons).

En outre, sous UHV, le libre parcours moyen parcouru par un atome est très grand (de l'ordre de 10^6 m à 10^{-10} Torr) [5], ce qui implique que les flux d'atomes évaporés sont directionnels, les atomes se déplaçant en ligne droite sans aucun choc avant de se déposer sur le substrat. C'est pour cette raison qu'on parle de jets moléculaires ou atomiques.

Néanmoins, cette technique permet de réaliser couramment des hétéro-épitaxies (dépôt de B sur un support A différent), compte tenu des faibles températures d'épitaxie qui éliminent le mécanisme d'inter diffusion de A et B.

L'Épitaxie en phase liquide qui est une variante de la MBE, dans cette méthode, le substrat est plongé dans un bain de composition adéquate à une température voisine de la température de fusion du matériau déposé. Belt et al [6] ont obtenu des films supraconducteurs d'YbaCuO et de BiSrCaCuO par cette méthode [7].

c) Ablation laser

Cette technique consiste à bombarder une cible solide (constituée du matériau à déposer) par des impulsions lumineuses intenses générées par un laser, généralement dans le domaine de l'ultraviolet.

Un faisceau laser impulsionnel est focalisé sur une cible massive, placée dans une enceinte ultravide. Dans certaines conditions d'interaction, une quantité de matière est éjectée de la cible, et peut être collectée sur un substrat placé en face de la cible (figure II.3).

La nature et la qualité du dépôt dépendent de nombreux paramètres (énergie du laser, nature et pression du gaz résiduel dans l'enceinte, température du substrat, etc.). Dans tous les cas, il est nécessaire de contrôler le transport des espèces de la cible jusqu'au substrat [8].

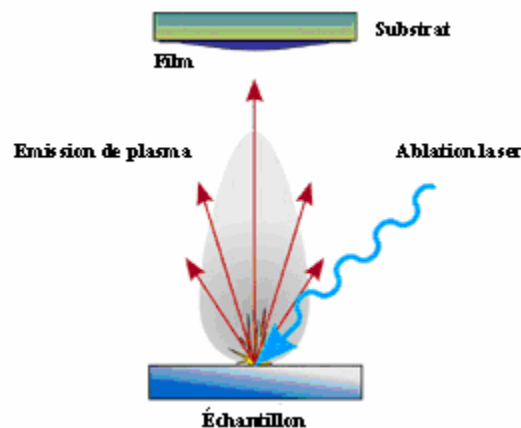


Figure II.3 : Schéma de principe d'ablation laser [5].

II.1.2.2. Méthodes chimiques :

a) Dépôt Chimique en phase vapeur (CVD) :

Le dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer, en contact soit avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir, soit avec la surface en question, de façon à provoquer une réaction chimique donnant un composé solide [9]. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique.

Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont : la nature et la température du substrat, la composition chimique des produits de départ, le ou les flux de gaz, la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction. Ceci a conduit à des variantes du

CVD classique [10]. Par exemple, l'influence de la pression a donné naissance aux processus LPCVD qui permet des dépôts à basse pression.

Ces derniers sont uniformes sur des objets de formes diverses. HPCVD, contrairement à LPCVD, est réalisé à haute pression, alors qu'APCVD est réalisé à pression atmosphérique. Aussi la présence d'un plasma a introduit les procédés PECVD par l'assistance d'un plasma pour obtenir des dépôts à des températures plus basses, ce qui augmente la qualité et la vitesse de dépôt [10], et PJCVD correspondant à un jet de plasma.

En plus, la nature des produits volatilisés a donné lieu au procédé MOCVD qui utilise des précurseurs organométalliques permettant d'abaisser considérablement les températures de dépôts [11].

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

b) Spray pyrolyse :

La technique de pulvérisation chimique réactive spray est un processus technique de traitement et est utilisée dans la recherche pour préparer des couches minces et épaisses. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de couches, la technique de spray représente une méthode de transformation très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement) [12]. C'est une technique extrêmement facile pour préparer des films de n'importe quelle composition. La technique de spray n'exige pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité.

La méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, films poreux et pour la production de poudre. Même des multicouches peuvent être facilement préparées en utilisant cette technique souple.

L'équipement typique de la méthode du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur d'une résistance de chauffage du substrat, d'un contrôleur de température et d'un générateur à ultrason figure(II.4).

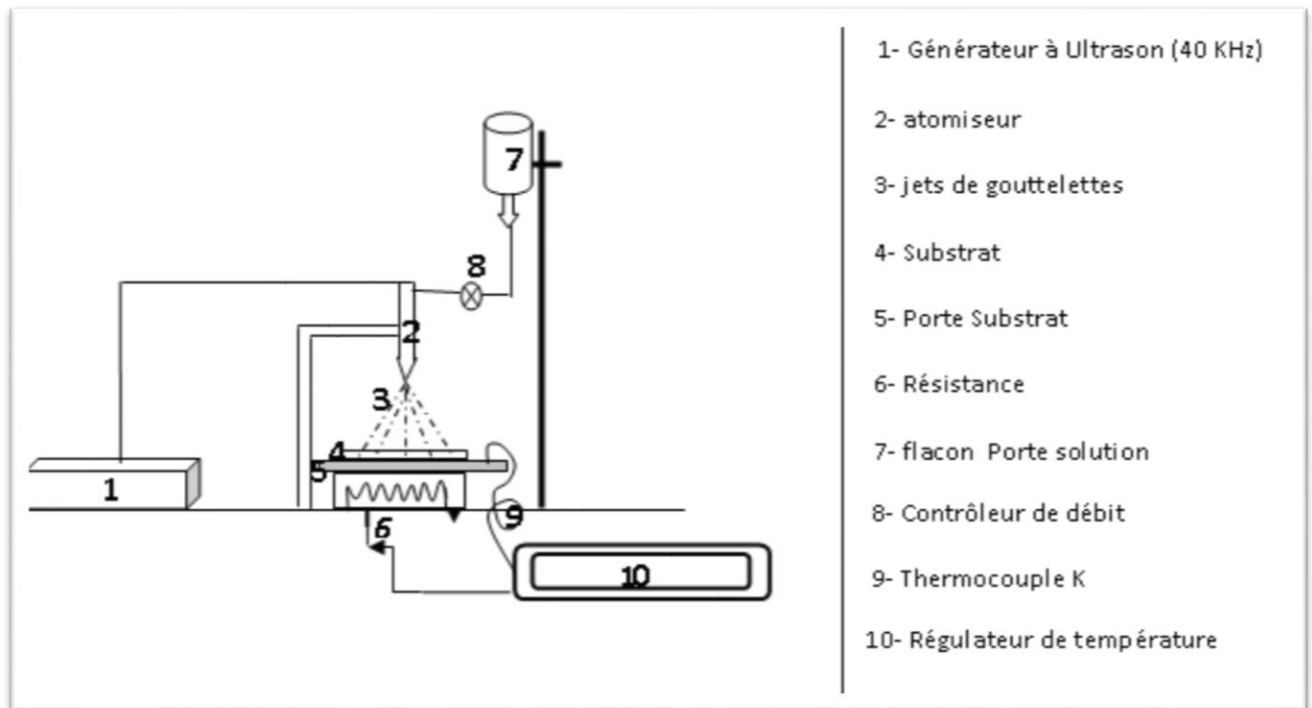


Figure. II.4: Schéma de la technique de pulvérisation spray [12].

Les films obtenus par cette méthode peuvent être amorphes, polycristallins ou monocristallins. Leurs propriétés dépendent :

- des paramètres opératoires du dépôt : pression, composition et flux du mélange utilise.
- la température opératoire.
- la substrat : sa structure, sa nature chimique, et les traitements subits en amont du dépôt peuvent fortement influencer la croissance du dépôt.

c)La technique sol-gel:

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser, dans des conditions dites de chimie douce, des couches minces constituées d'empilement de nano particules d'oxydes métalliques [13].

Ce procédé s'effectue à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tel que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve ses principales applications.

Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à température proche de l'ambiante [13], pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement.

1) Principe :

L'appellation sol-gel est une contraction des termes "solution-gélification". Avant que l'état de gel soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules.

Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelé "sol". Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable [14].

Le temps nécessaire au "sol" pour se transformer en "gel" est appelé temps de gel (ou point de gel). Il existe deux voies de synthèse sol-gel, qui sont [14] :

- Voie inorganique ou colloïdale : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère, mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- Voie métalo-organique ou polymérique : obtenue à partir des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie. Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M. les deux voies de synthèse sont représentées sur la figure (II.5).

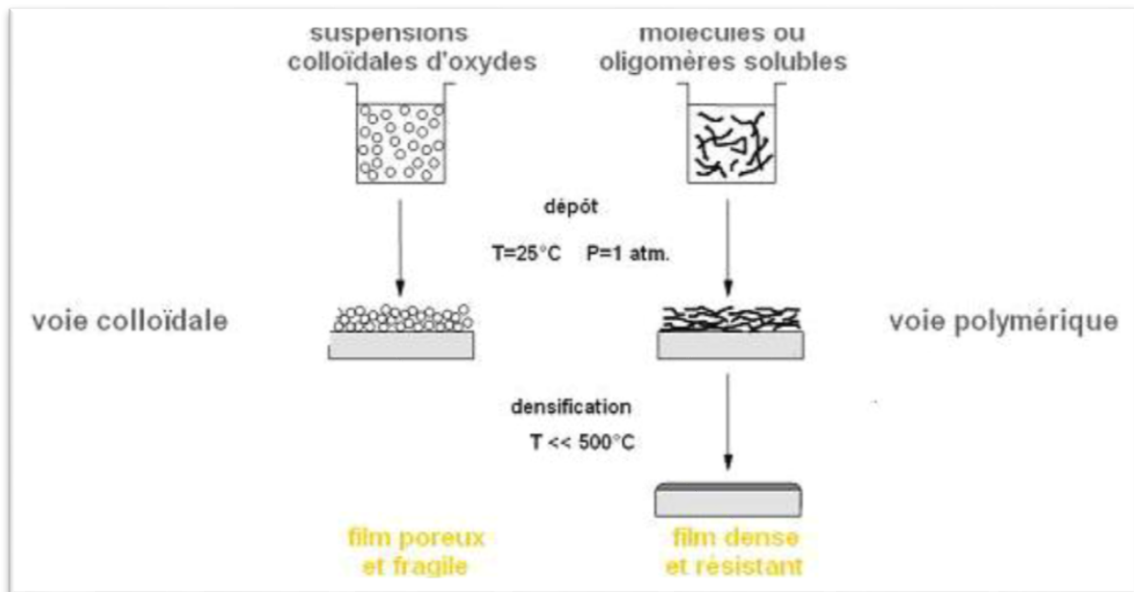


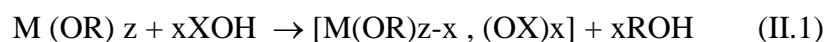
Figure. II.5: Procédé sol-gel [15].

2) Réactions chimiques dans le procédé sol-gel :

L'élaboration de réseaux d'oxydes par procédé sol-gel se déroule via des réactions de polymérisations inorganiques en solution à partir de précurseurs moléculaires, généralement des alcoxydes métalliques : $M(OR)_n$ où M est un métal de degré d'oxydation n et OR est un groupement alcoxyde correspondant à un alcool déprotoné [14].

Les alcoxydes métalliques doivent être d'une grande pureté et présentent une solubilité élevée dans une grande variété de solvants. Cette condition de grande solubilité ne peut généralement être réalisée que dans des solvants organiques [16].

Cette polymérisation se déroule en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation. L'hydrolyse et la condensation d'alcoxydes métalliques sont équivalentes à une substitution nucléophile des ligands alcoxy par des espèces hydrolysées XOH .



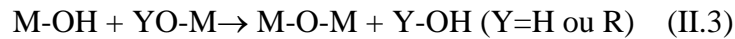
➤ L'hydrolyse: cas où $X=H$



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

➤ La condensation : (cas où $X=M$)

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



Il s'agit d'une oxalation. La liaison entre atomes est assurée par un pont oxo (-O-) [18].

3) Gélification et structure du gel :

Les réactions précédentes conduisent à la gélification et à la formation d'un gel constitué de chaînes M-OM (ou M-OH-M) et dont la viscosité augmente au cours du temps. Ce gel contient encore des solvants et précurseurs qui n'ont pas réagi. La phase "gel" dans le procédé sol-gel est définie et caractérisée par "un squelette" solide en 3D inclus dans une phase liquide.

La phase solide est typiquement un sol polymérique condensé où les particules se sont enchevêtrées pour former un réseau tridimensionnel figure(II.6).

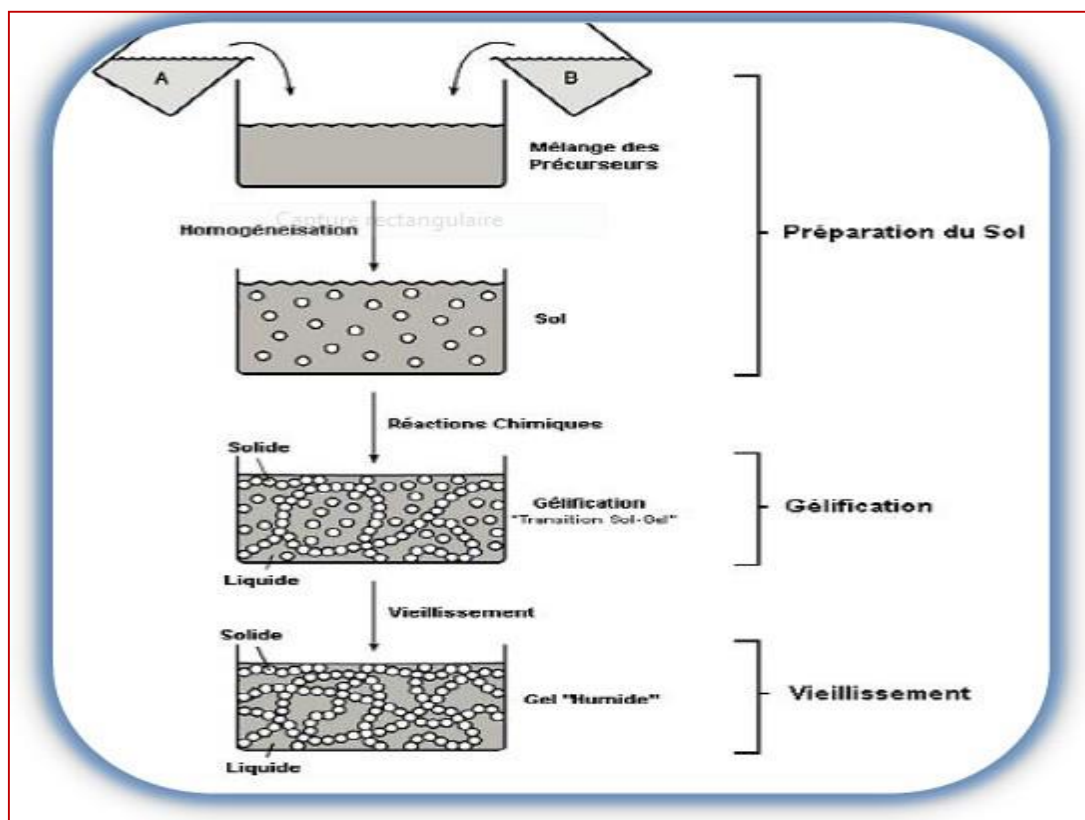


Figure II.6 : Les différentes étapes de formation des gels [17].

Les réactions permettant l'obtention de ce matériau sont réalisées à température ambiante. Les paramètres influençant les réactions sont la température, le pH, la nature du précurseur et du solvant et les concentrations des réactifs [14].

4) Vieillessement du gel :

La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point du gel elle se poursuit. L'ensemble de ce processus d'évolution du gel au cours du temps est appelé vieillissement.

Le vieillissement du gel se traduit par des modifications physico-chimiques qui ont lieu après la gélification. Trois processus peuvent se produire :

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

Lorsque le gel vieillit, le phénomène de réticulation conduit au rétrécissement du matériau avec expulsion du solvant : on parle alors de « synérèse ». Indépendamment de la synérèse, il est possible de sécher le gel, soit en conditions atmosphériques, soit en conditions supercritiques. Dans les deux cas, on obtient un réseau plus moins dense sans solvant [14].

5) Séchage du gel :

Une fois gélifié, le matériau subit le séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage entraîne un rétrécissement de volume.

Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux [13].

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

- Xérogel : séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%. L'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau. Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. Le séchage du gel constitue une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel. La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau.
- Aérogel : séchage en conditions critiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume. L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. On obtient ainsi un matériau très poreux avec des propriétés d'isolation exceptionnelles. Le passage d'un sol au gel, dont la viscosité peut être contrôlée, permet également la réalisation de fibres

et de films divers supports par trempage ou vaporisation les xérogels sont généralement plus denses que les aérogels.

A partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux dense ou massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films ou couches minces figure(III.8) [14].

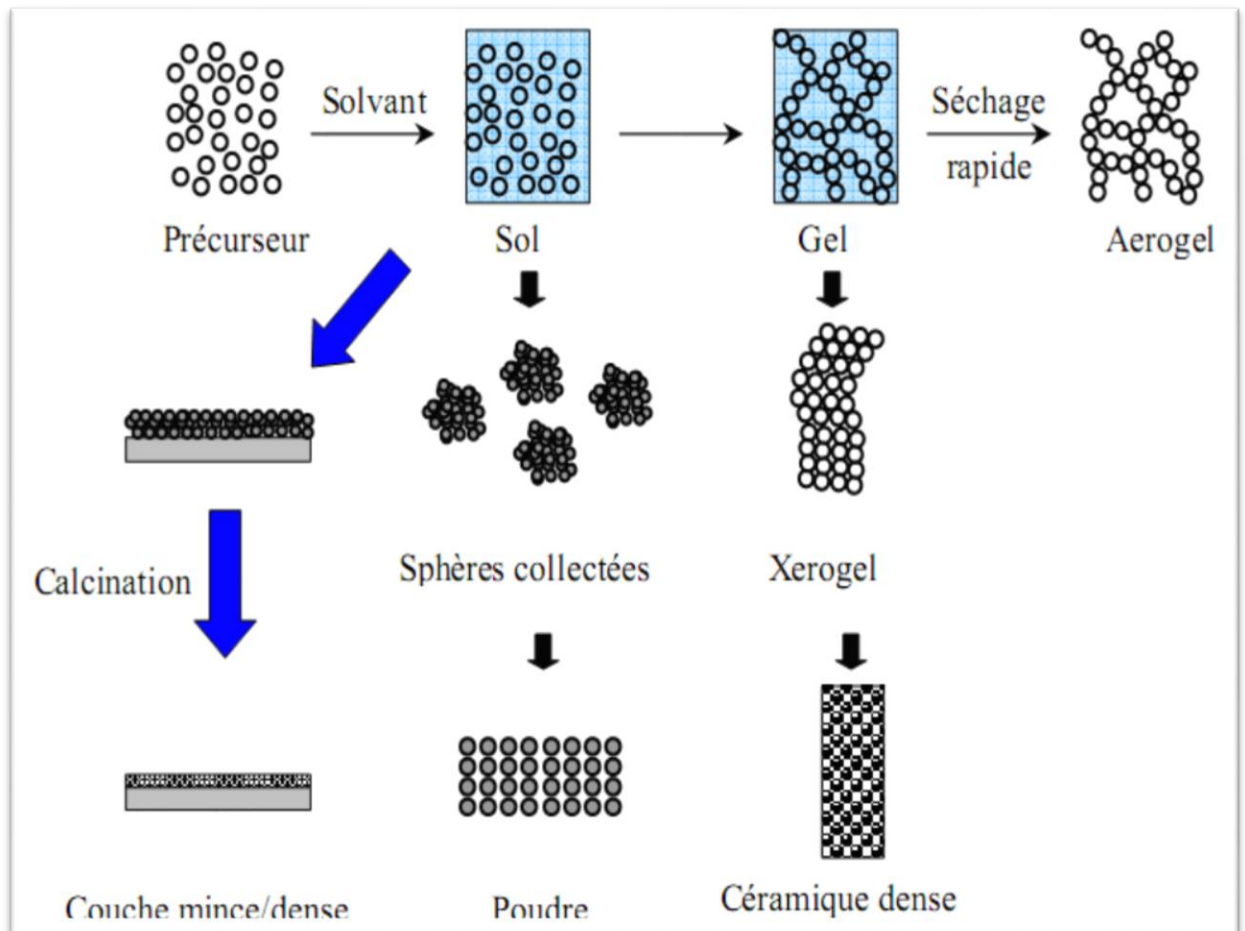


Fig. II.7: Diversité des matériaux sol-gel et de leur mise en forme [18].

6) Les différentes méthodes de dépôt de couches minces :

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour le dépôt de couches minces optiques sur un substrat donné: le "spin-coating", le "drain-coating", et "le dip-coating".

Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. Les deux méthodes présentées ci-dessous sont les plus souvent utilisées [19].

i) Spin-coating :

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm^2 . Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, schématisées sur la figure (II.8) :

- 1) le dépôt de la solution ;
- 2) le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat ;
- 3) la rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme ;
- 4) l'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé [20].

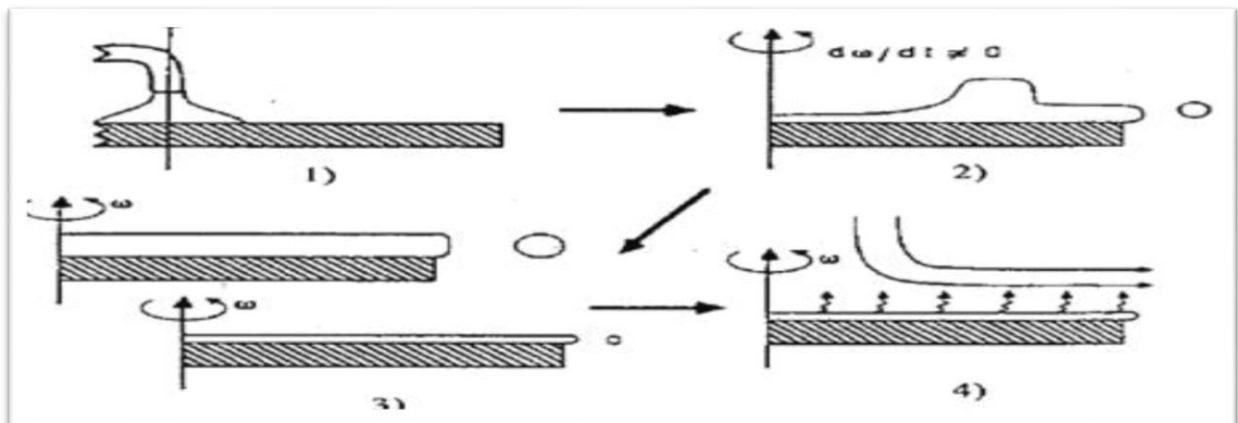


Figure. II.8. Les quatre étapes du dépôt par centrifugation [20].

ii) L'enduction laminaire

On fait défiler le substrat sur un rouleau dont la moitié baigne dans la solution [21].

Ce procédé permet de traiter de grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans le domaine industriel.



Figure II.9: Dépôt de couches minces par l'enduction laminaire [22].

iii) Trempage tirage ou dip-coating :

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

Cette méthode consiste à immerger le substrat dans la solution et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière figure(III.10). Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux [20].

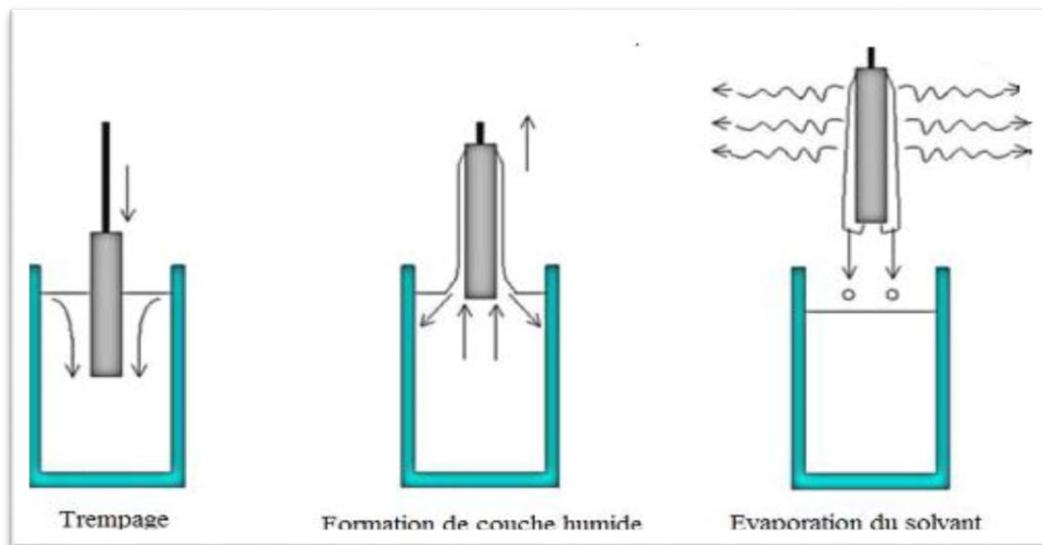


Figure. II.10: Dépôt de couches minces par trempage tirage [23]

- Traitement thermique :

Cette étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit. Le séchage s'effectue à 100°C, il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant. Après le séchage, le gel subit un traitement thermique de recuit destiné à le transformer en un film céramique dense. Ces deux opérations, nécessaires à l'obtention de couches minces de bonne qualité, changent les propriétés structurales des matériaux utilisés. C'est pourquoi une étude approfondie de ces deux traitements thermiques a été réalisée afin d'obtenir les meilleurs structures possibles. Si le séchage se réalise à une température fixe pour un solvant donnée, les recuits peuvent être réalisés sur une large gamme de température et sur des durées variables.

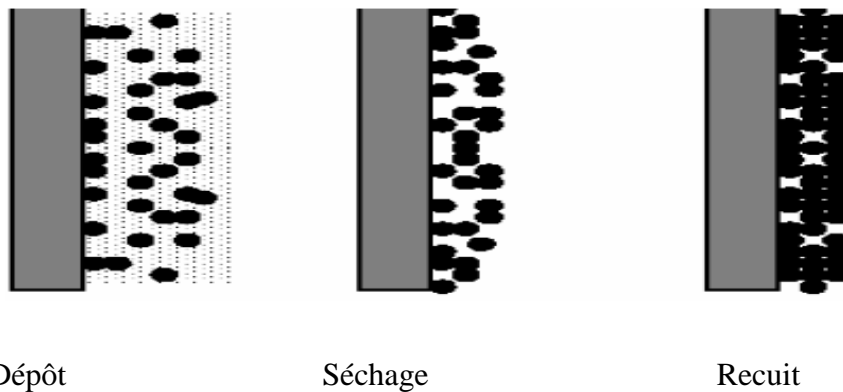


Figure II.11: Influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces [20].

- Le séchage des couches :

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité ; elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un effondrement de la structure provenant des forces capillaires P induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores [23], comme l'illustre la figure II.12, où les forces capillaires sont données par la relation :

$$C_p = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \quad (II.4)$$

Où :

- θ est l'angle de mouillage,
- γ est la tension superficielle du sol.
- r est le rayon des pores.

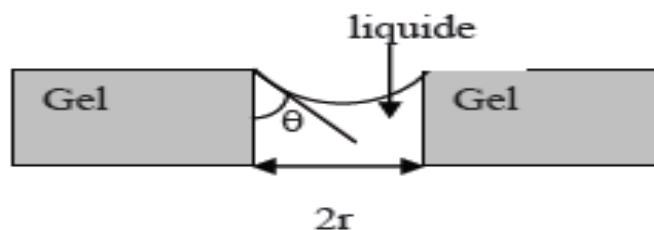


Figure II.12: Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage [24].

Sachant que la taille des pores est faible (généralement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les couches minces), ces forces capillaires entraînent des pressions très élevées, estimées de l'ordre de 50 MPa [25] , même pour des sols ayant une faible tension de surface. Ces très fortes pressions induisent des contraintes mécaniques importantes dans le matériau pouvant mener à une dégradation irréversible de la qualité du film déposé.

De plus, la taille des pores va diminuer lors du séchage, certains peuvent même se refermer complètement. Si ces pores se referment avant la fin du processus d'évaporation, des craquelures apparaîtront.

Pour l'élaboration de nos couches, nous avons procédé à des séchages de 15 minutes à 100°C après avoir attendu quelques minutes que les produits les plus volatils se soient évaporés.

- Recuit des couches :

Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales :

L'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau [27]. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré.

En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C ; dans la suite du texte et pour cette gamme de températures, on parlera de recuits conventionnels. Pour des températures supérieures, ces recuits seront appelés recuits à hautes températures. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, de l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit.

La seconde caractéristique du recuit est la contraction du matériau. Comme le séchage, ce phénomène est responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé. La fermeture des pores va s'accélérer lors du recuit ; cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume. Celle-ci s'opère dans le plan de la couche mince mais également dans l'épaisseur. L'autre source de contrainte provenant des recuits est la possible différence de coefficients de dilatation thermique entre le matériau déposé sous forme de couche mince et le substrat.

Le substrat, beaucoup plus épais que la couche, va alors imposer sa déformation à la couche mince, celle-ci étant fixée au substrat, des failles ou des craquelures destructives peuvent apparaître afin de relaxer le film. De tels défauts peuvent rendre les échantillons inutilisables pour leurs études ou leurs applications.

6) Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel :

➤ Les avantages :

-faible coût énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à une plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles.

-mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs [28,15].

-des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.

-grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.

-Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.

-Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération [28,15]

➤ Les inconvénients

-Coût des précurseurs alcoxydes élevé.

-Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.

-manipulation d'une quantité importante de solvants.

-l'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de court circuit lors des tests électriques [23,15].

II.2. Les techniques de caractérisation utilisées :

II.2.1.Spectroscopie Infra rouge :

Le spectre IR, est une véritable carte d'identité de la molécule, extrêmement riche en informations. Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analyse.

Des tables permettent d'attribuer les bandes d'absorption aux différentes liaisons rencontrées dans les composés. Le dépouillement du spectre se fait en s'appuyant sur des tables fournies. La consultation des tables et le croisement des résultats permettent à ce stade une attribution probable des bandes et une identification des groupements chimiques correspondants [29].

a) Principe de la spectroscopie infrarouge :

Une molécule peut être représentée par un ensemble d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. Sous l'action de l'agitation thermique; les molécules vont être animées de mouvements de translation, de rotation et de vibrations en ce qui concerne leurs liaisons chimiques. Ces vibrations se font à différentes fréquences qui dépendent de la nature des liaisons ainsi que de leur environnement [29].

Il est à noter que la plupart des fréquences des vibrations moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique. Ainsi si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à une des fréquences des vibrations de la molécule. Cet état excité ne dure qu'une fraction de seconde et le retour à l'état fondamental libère l'énergie absorbée sous forme de chaleur [29].

Les mesures par transformée de Fourier des absorbances permettent d'effectuer le dosage de teneurs et quantités de matière très faibles. Cette technique permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes, d'effectuer l'analyse de la composition chimique et d'accéder directement à la structure moléculaire des matériaux analysés [29].

- Principe du spectrophotomètre infrarouge

Le spectrophotomètre IR dispose d'une source de rayonnement infrarouge, d'un réseau optique et d'un système permettant de diviser le faisceau en deux (l'un servant de référence et l'autre est utilisé pour analyser la substance étudiée) et enfin d'un photomètre transformant l'énergie reçue en énergie électrique.

Le photomètre est couplé à un enregistreur (figure II.13).

Les positions des bandes d'absorption d'un spectre IR sont repérées soit en longueur d'onde (nm) soit en nombre d'onde ν (cm^{-1}).

Le système de détection mesure la différence d'énergie entre les deux faisceaux et émet un signal proportionnel à cette différence. L'intensité absorbée est d'autant plus grande que la variation est importante.

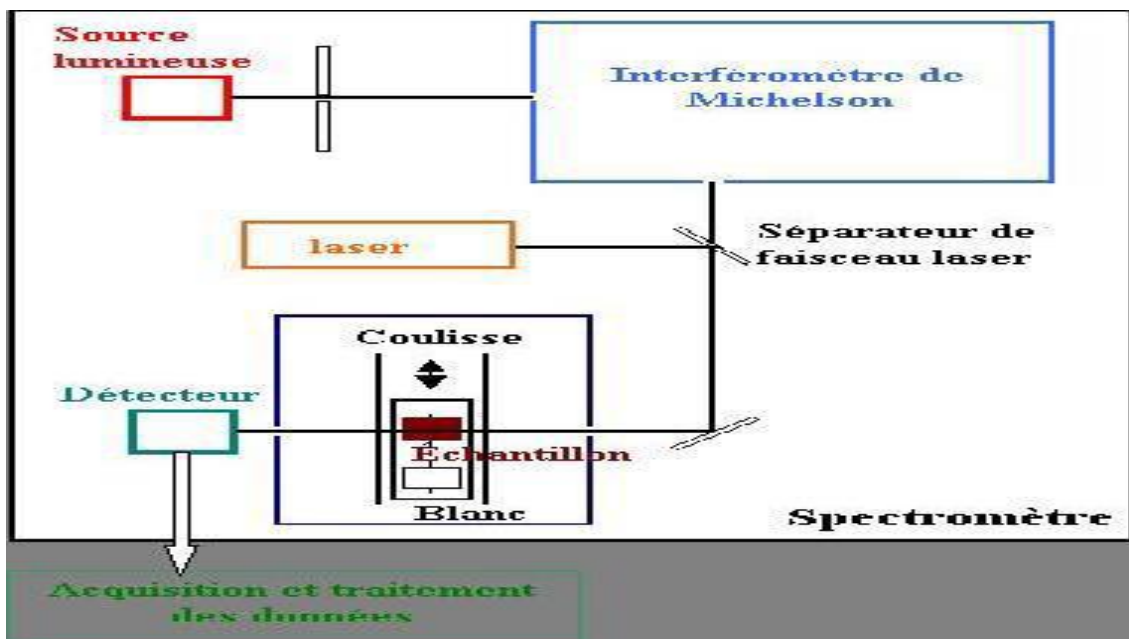


Figure II.13 : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier [29].



Figure II.14 : Spectrophotomètre infrarouge [30].

III.2.2. La spectroscopie UV-Visible :

La spectroscopie UV-Visible est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Le principe du spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent 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 de 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 [31].

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 des couches minces étudiées sont déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau, UV-Vis de type UV-3101 PC-SHIMADZU [34], dont le principe de fonctionnement est représenté par le schéma de la figure (III.15) Piloté par ordinateur, il peut effectuer un balayage entre 300 nm et 800 nm. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel UVPC



Figure II.15: spectromètre UV-visible [30].

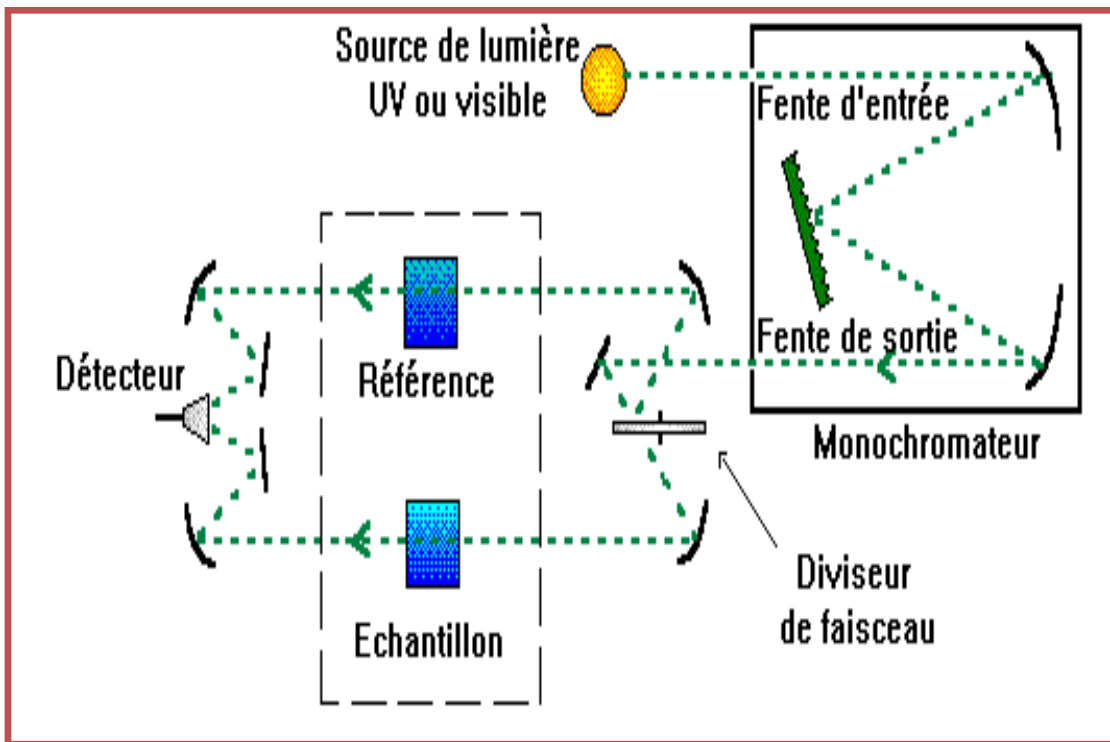


Figure II.16 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [32]

II.2.3. Diffraction des rayons-X :

La diffraction des rayons-X (DRX) [33] est une technique utilisée pour déterminer la structure et les orientations cristallographiques des matériaux. Elle étudie la diffraction des rayons-X d'un échantillon après l'interaction de ces rayons avec les atomes du matériau.

L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons-X est rendu possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement ou plans réticulaires. Cette distance, entre les plans réticulaires est nommée distance inter réticulaire ou d_{hkl} figure(II.17) [34].

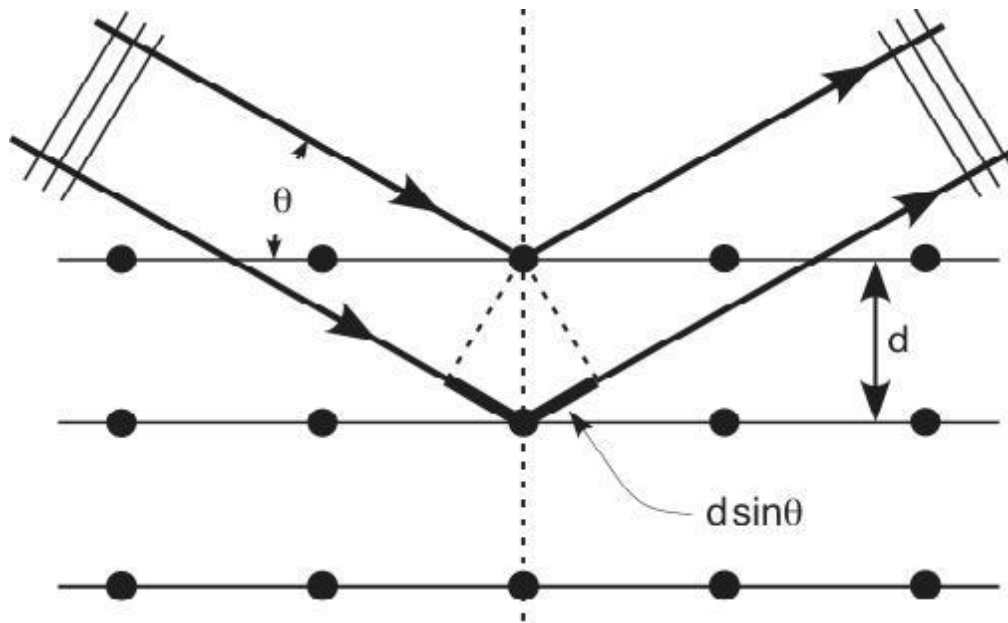


Figure II.17: Plans réticulaires [34].

Les indices hkl se rapportent aux indices de Miller du plan considéré et désignent la direction considérée dans le cristal. Selon la loi de Bragg qui est définie par :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.5})$$

Avec

d_{hkl} : Distance entre deux plans d'indice de Miller hkl en Å

θ : Angle de Bragg, en degré

n : Ordre de diffraction ;

λ : Longueur d'onde du rayon, en Å

Pour une certaine valeur de d_{hkl} , et un rayonnement X incident monochromatique (longueur d'onde λ fixe) des intensités diffractées ne peuvent être observées qu'à des angles 2θ bien définis qui représentent un cône de diffraction entre le rayon diffracté et le rayon incident (avec n : ordre de diffraction).

Nos mesures ont été effectuées sur un diffractomètre D8- Advanced, Beuker-Siemant en utilisant la géométrie Bragg-Brentano (θ - 2θ scans). Les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$, avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 20 mA.

Après les mesures, nous obtenons un diagramme de diffraction ou un diffractogramme contenant les pics correspondants au matériau étudié. Les positions des pics, leurs intensités, leurs largeurs et leurs formes fournissent des informations importantes

concernant les propriétés structurales et microstructurales du matériau (taille des grains, défauts...). Les principales informations étudiées pendant la thèse sont les suivantes :

- ✓ L'identification des phases, en comparant nos diffractogrammes (positions et intensités des raies diffractées)
- ✓ Les orientations préférentielles.
- ✓ Les paramètres de mailles, par connaissance des positions des pics.
- ✓ La taille des cristallites, en calculant les largeurs des pics à mi-hauteur ou FWHM. (Full Width at Half Maximum) et en l'introduisant dans la formule de Scherrer, qui est définie par [35]:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{II.6})$$

Tel que,

D : est la taille des cristallites (son diamètre si on l'estime sphérique).

K : est le facteur de forme.

λ : est la longueur d'onde des rayons-X incidents.

θ : est l'angle de Bragg.

II.2.4. Caractérisation Electrique :

Les mesures électriques sur les échantillons ont été réalisées au laboratoire à l'aide d'un dispositif de mesure à deux pointes sur une structure coplanaire. Ces mesures sont effectuées dans un cryostat, où on peut faire des mesures à différentes températures afin de déduire d'une part la conductivité de nos films et déduire leur énergie d'activation d'autre part.

La conductivité est l'inverse de la résistivité, elle traduit la capacité d'un film mince de conduire les porteurs électriques [36].

Dans une couche métallique les porteurs sont les électrons, et dans un semi-conducteur les porteurs peuvent être les électrons (matériaux de type n) ou les trous (matériaux de type p). La conductivité, dont l'unité de mesure est l'inverse de l'ohm.cm ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ est une propriété volumique du matériau [36]. Elle est reliée à la concentration n et de la mobilité des porteurs μ par la relation:

$$\sigma = n q \mu \quad (\text{II.7})$$

La préparation de la surface de la couche est un facteur très important avant le démarrage des mesures. Deux électrodes sont alignées et distantes du même espacement de

2mm, ces deux électrodes sont faites en or et les fils d'amenée de tension sont collés avec les électrodes par la laque d'argent. Une tension U est appliquée sur l'échantillon créant ainsi une variation de courant I .

La mesure de la pente de la caractéristique courant - tension conduit à la valeur de résistance. A partir de la loi d'ohm :

$$U = RI \quad (\text{II.8})$$

Cette loi est interprétable au niveau atomique. Elle représente une variation linéaire entre le courant et la tension (contact ohmique). Tenant compte de la géométrie, la résistance des échantillons est donnée par[38] :

$$R = \rho \cdot e / S = (\rho \cdot e / w \cdot d) = (1 / \sigma) \cdot (e / w \cdot d) \quad (\text{II.9})$$

Donc la conductivité est donnée par l'expression suivante:

$$\sigma = (R \cdot w \cdot d / e) \quad (\text{II.10})$$

Ou :

σ est la conductivité du film, R est la résistance, w est la hauteur de l'électrode, d est l'épaisseur du film à caractériser, e est la distance entre les deux électrodes (2 mm dans notre cas) et S la section du conducteur.

On mesure alors la résistance R qui est égale au rapport de la tension appliquée entre les deux électrodes et le courant I .

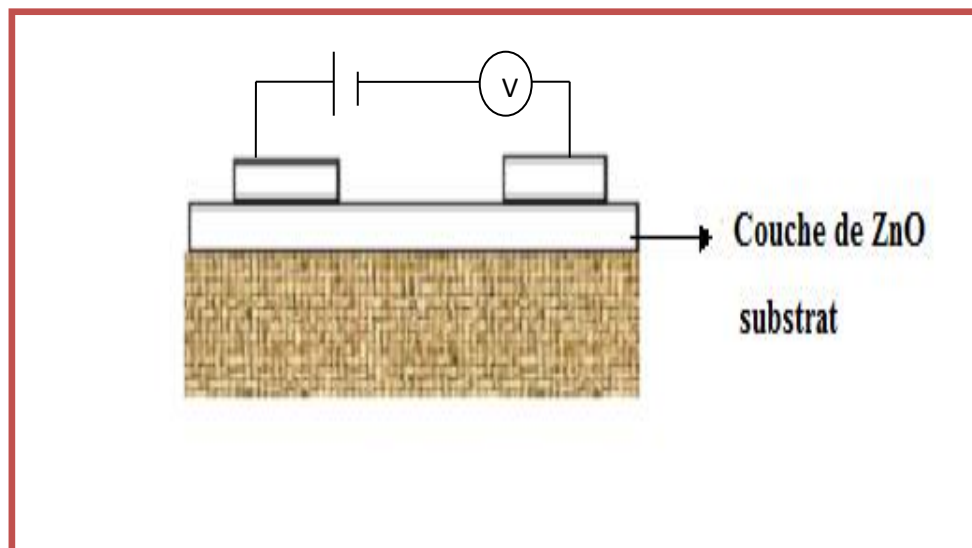


Figure II.18 : Schéma électrique du système [36].

II.2.5. La spectroscopie d'impédance (SI) :

La Spectroscopie d'Impédance (SI) est une technique puissante pour étudier les propriétés électriques des systèmes électrochimiques [37]. Elle permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global (résistance de transfert de charge, capacité de double couche...etc.).

Les spectres la spectroscopie d'impédance de nos échantillons sont obtenus de type Agilent 4285A LCRMETER présenté sur le schéma de la figure (II.19).



Figure II.19 : Spectromètre d'impédance AGILENT 4285A LCRMETER [30].

La spectroscopie d'impédance repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié [38]. Ce système peut être considéré comme étant une « boîte noire » qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (Figure II.20).

Les deux signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que $Y(\omega) = H(\omega) * X(\omega)$, $X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$.

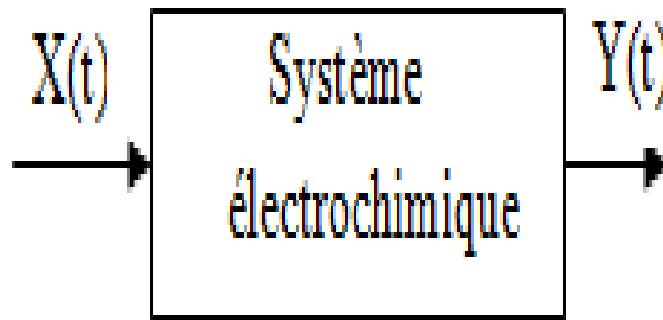


Figure II.20:Schéma d'une fonction de transfert

Classiquement, la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme $x(t) = A \sin(\omega t)$ et la réponse du système est $y(t) = B \sin(\omega t + \theta)$ avec une fréquence f , une pulsation $\omega = 2\pi f$ et un déphasage (θ). L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{II. 11})$$

$\Delta E(\omega)$ est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 , et $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 .

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{-i\theta(\omega)} \quad (\text{II. 12})$$

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + j Z_j(\omega) = |Z| \cos \theta + j |Z| \sin \theta \quad (\text{II. 13})$$

Avec :

$j = \sqrt{-1}$, $|Z|$ étant le module de l'impédance,

θ le déphasage,

Z_r la partie réelle,

Z_j la partie imaginaire.

Le module de l'impédance, peut être exprimé comme suit :

$$|Z| = \sqrt{(Z_r^2 + Z_j^2)} \quad (\text{II. 14})$$

La phase de l'impédance $\theta(\omega)$ est définie par :

$$\phi = \tan^{-1}\left(\frac{Z_j}{Z_r}\right) \quad (\text{II. 15})$$

L'admittance Y est définie comme l'inverse de l'impédance ($Y = \frac{1}{Z}$).

• Représentation graphique de l'impédance :

Il existe deux représentations des données d'impédance électrochimique [39-42].

1. La représentation de Nyquist consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance $-Z''(\omega)$ en fonction de la partie réelle de l'impédance $Z'(\omega)$ pour les différentes fréquences. Elle permet d'obtenir:

- La résistance de l'électrolyte R_e ou chute ohmique (domaine haute fréquence).
- La résistance de transfert de charge R_t (domaines basse fréquence).
- La capacité $C_p = 1/2\pi f_c R_t$. (II.16)

2. La représentation de Bode comprend deux graphiques où le module de l'impédance $|Z|$ et la phase (θ) sont tracés en fonction du logarithme de la fréquence. Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires [43]. La représentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist.

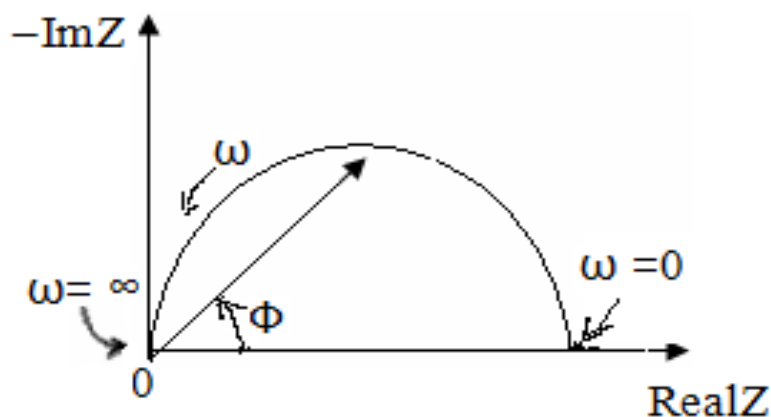


Figure III .21 : la représentation de Nyquist

Références bibliographiques

- [1]: Technologie des couches minces
- [2] M. Mitsuya et S. Imazeki, Rev. Sci. Instr. 61, 2466(1990).
- [3] H. Alius et R. Schmidt, Rev. Sci. Instr. 61, 1200(1990).
- [4] Abed Siham Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse mémoire de magister université Mentouri-Constantine (2001)
- [5]: Introduction aux couche mince et réseaux (Stéphane Andrieu).Ecole Franco-Roumaine : Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides - Brasov, 2003.
- [6]: La pulvérisation cathodique cours post-graduation département de physique
- [7]: S. Zerkout « Etude des propriétés des couches de TiN_x et $TiN-Fe$ élaborées par pulvérisation magnétron réactive », thèse de doctorat, université Mentouri – Constantine (2004).
- [8]: Daranfad Ouarda « Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique », mémoire de magister, université Mentouri – Constantine(2005).
- [9]: R.F.Belt, J.Ings, G.Dierck, Appl. Phys. Lett.56, 1805 (1990).
- [10]: Maryline Guilloux-Viry « croissance epitaxiale caractérisations de films minces supraconducteurs a haute température critique déposés in situ par pulvérisation cathodique ou ablation laser », thèse de doctorat, université de rennes 1 (1991).
- [11] Abdellah Moustaghfir, "Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc ; Application à la photoprotection du polycarbonate", thèse de doctorat, université Blaise Pascal (2004).
- [12] L.I. Popova, M.G. Michailov, V.K. Gueorguiev and A. Shopov, Thin Solid Films 186, 259-262(1990).
- [13] H. Katto and Y. Koga, J. Electrochem. Soc. 118/B76, 1619-1623(1971).
- [14] M. T. Duffy and W. Kern, RCA review A25, 754-770(1970).
- [15] Sarah Menakh «Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO », mémoire de magister, université Mentouri – Constantine(2010).

- [16] Chelouche Salim Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS mémoire magister université Ferhat Abbas – SETIF(2012).
- [17] J.M. Mochel, US Patent, 2564- 707(1951).
- [18] J.E. Hill, and R.R. Chamberlin, US Patent, 3, 084-148(1964).
- [19] K. Mouhli, K.Taraft, "élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO:Al par le procédé sol-gel", mémoire DEA, université de Bejaia (2010).
- [20] dossier technique : le procédé sol gel. <http://rescoll.fr/blog/wp-content/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf>
- [21] Attallah Mourad, "Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel", thèse magister, Constantine (2010).
- [22] Aoudjit Farid, "synthèse et caractérisation des catalyseurs xérogels et aérogels à base de molybdène et de tungstène et leur application dans l'isomérisation des paraffines C5-C6", thèse magister, Boumerdes (2008).
- [23] Sébastien Rabaste, "Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nanocristaux semi conducteurs de CdSe", thèse de doctorat, université Claude Bernard – Lyon 1 (2003).
- [24] C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty, et L. Nicole, « Design, Synthesis, and Properties of Inorganic and Hybrid Thin Films Having Periodically Organized Nanoporosity », *Chem. Mater.*, vol. 20, n° 3, p. 682-737, févr. 2008.].
- [25] I. S. Mulla, H. S. Soni, V. J. Rao, et A. P. B. Sinha, « Deposition of improved optically selective conductive tin oxide films by spray pyrolysis », *J. Mater. Sci.*, vol. 21, n° 4, p. 1280-1288, avr. 1986.
- [26] Benelmadjat Hannane, "élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs", thèse magister, Constantine (2007).
- [27] R. J. Gonzales, R. Zallen, et H. Berger, « Infrared reflectivity and lattice fundamentals in anatase TiO₂s », *Phys Rev B*, vol. 55, n° 11, p. 7014–7, 1997.
- [28] R. P. Spiers, C. V. Subbaraman, et W. L. Wilkinson, « Free coating of a Newtonian liquid onto a vertical surface », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 29, n° 2, p. 389-396, févr. 1974.
- [29] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid, et F. Lévy, « Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 75, n° 4, p. 2042-2047, févr. 1994.
- [30] Laboratoire de Gini physique Université Ibn khaldoun Tiaret.
- [31] Messaouda Bekkouche, Mémoire de fin d'étude en Master

Intitulé : Elaboration et caractérisation des couche minces de ZnO pures et dopées en Bi par voie Sol-gel, Université Med Khider Biskra 2013-2014

[32] : J. EL GHOUL, "élaboration et caractérisation des nanoparticules ZnO dopées Vanadium", Mémoire master, université de Tunis El MANAR (2007).

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

[34] J.G. Serrano, A.H. Romero, F.J. Manjon, R. Lauck, M. Cardona, A. Rubio, Phys. Rev. B, 69, 094306(2004).

[35] Sarah MENAKH, Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO, mémoire présenté pour obtenir le diplôme magistère, université MENTOURI CONSTANTINE 2010/2011.

[36] J.L. Langford, A.J.C. Wilson, *J. Appl. Crystallogr.*, 11, 102 (1978).

[37] BENKARA SALIMA, Etude des propriétés électroniques et photoniques des couches minces à base d'oxydes nanostructures, THESE Présentée en vue de l'obtention du diplôme de DOCTEUR EN SCIENCES, Université du 20 Août 1955 Skikda Soutenue le : 13 Février 2014

[38] D. Briggs, M.P. Seah, *Piratical surface analysis by auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Edited by John Wiley & sons (1983) 515.

[39] ABED SIHEM, Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse, MEMOIRE PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE DE SCIENCE DES MATERIAUX, UNIVERSITE MENTOURI – CONSTANTINE.

[40] U. Diebold, « The surface science of titanium dioxide », *Surf. Sci. Rep.*, vol. 48, n° 5-8, p. 53-229, janv. 2003.

[41] [128] I. Sadli, « Modelisation par impédance d'une pile à combustible PEM pour utilisation en électronique de puissance », *Natl. Polytech. Inst. Lorraine INPL*, 2006.

[42] J. R. Meyer-Arendt, *Introduction to classical and modern optics*. 1989

[42] G. J. Brug, A. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, et J. H. Sluyters, « The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 176, n° 1-2, p. 275-295, sept. 1984.

[43] N. BROLL, « Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X », *Tech. Ing. Anal. Caractér.*, vol. 2, n° P1080, p. p1080-1, 1996.

Introduction

L'élaboration d'une couche mince est une opération très importante et délicate, elle consiste dans notre cas à une succession d'étapes qui résultent à la formation du ZnO en couches minces.

Les méthodes utilisées imposent la préparation d'une solution dite précurseur, à la déposer par une technique de dépôt appropriée sur un substrat adéquat, préalablement choisi et nettoyé. Enfin appliquer des traitements thermiques (séchage et recuit) pour cristalliser la couche et former le matériau.

Nous avons élaboré des couches minces de ZnO pure et dopées par Li, Na et K avec des taux de dopage de 2%, 4%, 6%, 8% et 10%.

III.1. Réactifs utilisés

Pour fabriquer l'oxyde de zinc pur par procédé sol-gel, les produits chimiques utilisés sont:

- 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 l'acide oxalique ($H_2C_2O_4$). Il joue le rôle de stabilisateur, il sert à maintenir les ions métalliques dans la solution et éviter les précipitations.
- L'éthanol (C_2H_5OH). à été utilisé comme solvant et agent de polymérisation

III.2. Les protocoles de préparation

1. L'oxyde de zinc pur

Le protocole général d'élaboration de couches minces d'oxyde de zinc pur est présenté sur la figure III.1.

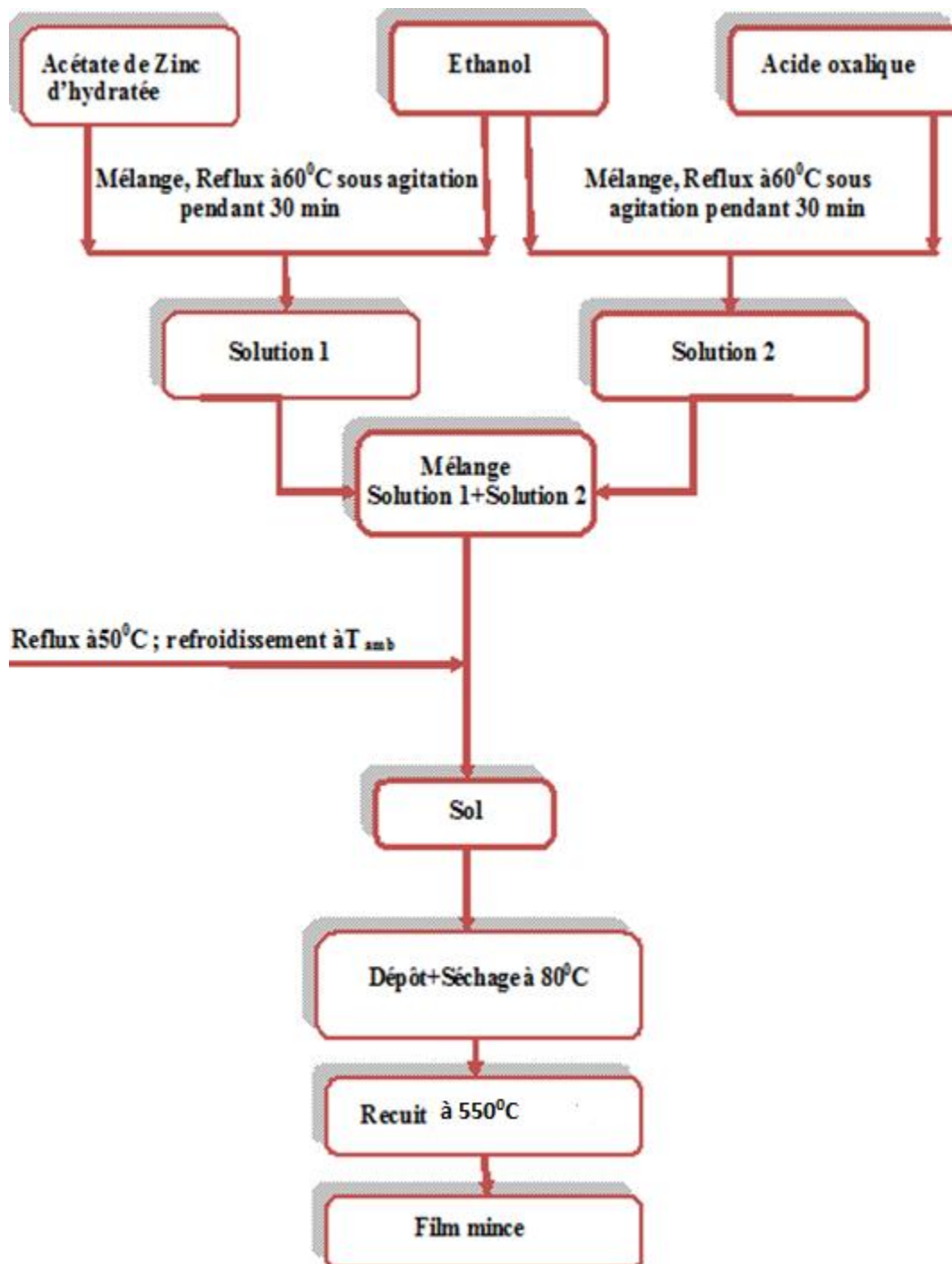


Figure III.1 : préparation de films minces de ZnO pur.

2. L'oxyde de zinc dopé

Pour la préparation de films minces d'oxyde de zinc dopé nous avons adapté le même protocole utilisé dans le cas de l'oxyde de zinc non dopé mais en ajoutant des solutions de nitrates alcalines au mélange des deux solutions 1 et 2. Ce protocole est présenté sur la figure III.2.

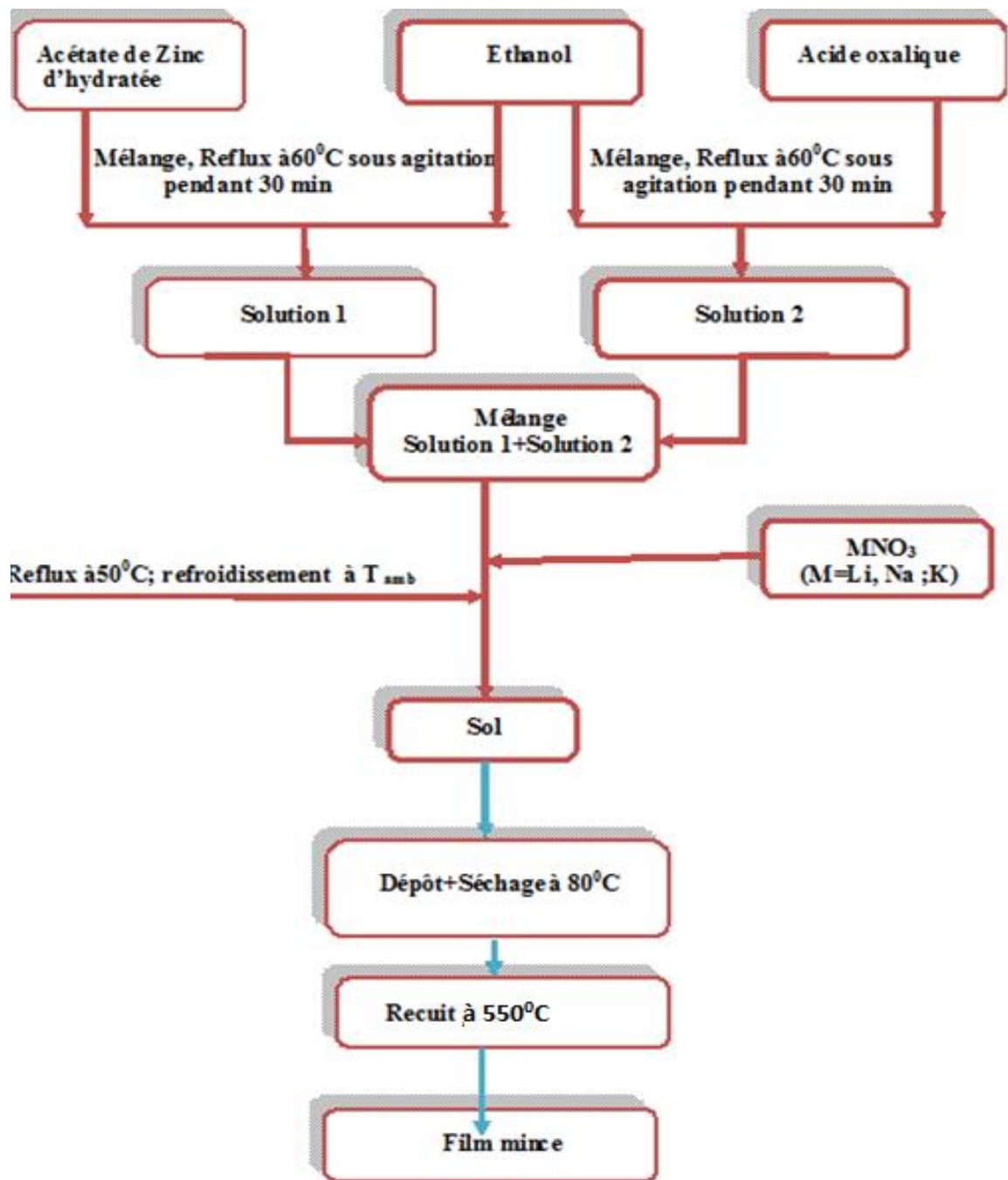


Figure III.2 : préparation de ZnO dopé par Li ;Na ,k

III.3. Préparations du sol

On commence tout d'abord par la préparation de deux solutions :

Chapitre III : Partie expérimentale

-1^{ère} solution : On verse d'abord, dans un bécher nettoyé avec de l'eau distillée et bien séché, 60 ml d'Ethanol (C_2H_5OH) à laquelle on ajoute 2.16g (0.01mol) d'acétate de zinc ($Zn(CH_3COO)_2$) (Figure III.1).

-2^{ème} solution : dans un deuxième bécher nettoyé avec l'eau distillée on dissout 2.52g (0.028mol) d'acide oxalique ($H_2C_2O_4$) dans 40 ml d'éthanol (C_2H_5OH). (Figure III.2).



Figure III.3 : solubilisation L'acétate de zinc.



Figure III.4: solubilisation l'acide oxalique

Après la dissolution totale de l'acétate de zinc et l'acide oxalique et que les deux solutions deviennent claires et homogènes, on les mélange, en ajoutant lentement la première solution à la deuxième solution. La solution obtenue ressemble à un gel fluide (Figure III.1.5) qui sera agité sur une plaque chauffante à la température $50^{\circ}C$ avec une vitesse d'agitation de 350tr/min pendant 1 heure 30 minutes (Figure III.4). La solution obtenue au bout de cette étape sera utilisée pour faire les dépôts des couches minces.



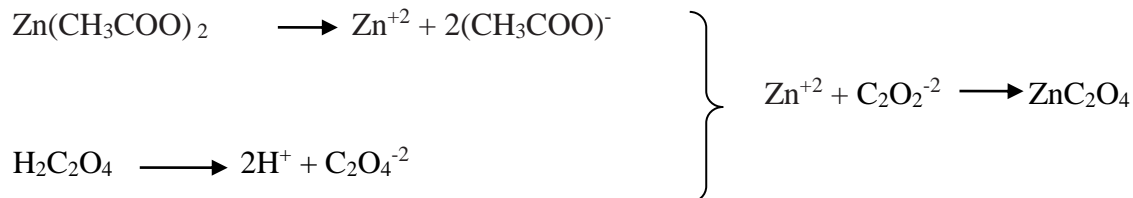
Figure III.5 : mélange des deux solutions



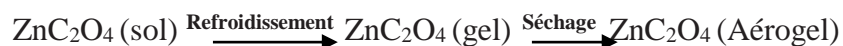
Figure III.6 : formation de gel.

Le mécanisme réactionnel envisagé au cours de cette synthèse est le suivant :

➤ **Préparation du sol**



➤ **Formation du gel**



Le traitement thermique du xérogel conduit à la formation de la poudre de l'oxyde de zinc



Dans les cas de la préparation des couches minces d'oxyde de zinc dopé, des solutions de nitrates alcalines ont été préparées et ajoutées au mélange des deux solutions précédentes. Le tableau suivant résume toutes les quantités des nitrates alcalines dissoutes dans 100ml d'eau distillée, utilisées pour préparer l'oxyde de zinc avec les différents taux de dopage.

Dans 100ml d'eau distillée	Masse (g) LiNO ₃	Masse (g) NaNO ₃	Masse (g) KNO ₃
10%	0.069	0.085	0.101
8%	0.0552	0.068	0.0808
6%	0.041	0.051	0.0606
4%	0.027	0.034	0.0404
2%	0.013	0.017	0.0202

Le Tableau III.1. : Les quantités des solutions alcalines dopantes

III.4. Dépôt des couches minces :

1. Préparation des substrats :

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

Les substrats de verre ont été nettoyés come suit :

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- Nettoyage avec trichloréthylène pendant 15 min.
- Nettoyage avec le méthanol pendant 15 min.
- Nettoyage avec l'acétone pendant 15 min.
- Rinçage avec l'eau distillée pendant 15 min.

Et enfin, séchage avec un papier optique.

2. Dip-coating

Le dépôt s'effectue à l'aide d'un dip-coater (figure III.7). La technique dip-coating (trempage-tirage) consiste simplement à plonger le substrat dans la solution et le retirer dans des conditions contrôlées pour obtenir une couche d'épaisseur régulière. Ce qui permet de déposer des couches à différentes vitesses de tirage du substrat. Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux [1]



Figure III.1.7: dip- coater .

3. Traitement thermique :

Un traitement thermique est nécessaire pour obtenir les couches minces du matériau souhaité car les propriétés physiques en dépendent. Il s'effectue en deux étapes à savoir le séchage et le recuit et apparition de défaut du matériau sur la surface [2].

a/ Séchage des couches minces de ZnO :

Le séchage des couches minces est une étape très importante et très délicate car elle correspond à l'évaporation des solvants, c'est donc l'une des causes qui rend la réalisation d'un matériau solide difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau [3].

Cette étape tournoie pendant 20min à $T=80^{\circ}\text{C}$



Figure III.8 : étuve de séchage.

b/ Recuit des couches minces :

Le recuit des couches minces a une importance primordiale car il permet d'éliminer les espèces organiques présentes dans la solution de départ le développement et la formation du matériau ainsi que densification le matériau car après séchage, les groupements alkyles (-OR) sont toujours présents dans le film. Il permet également la fermeture des pores. Comme, il peuvent la cristallisation du matériau. Or tous ces changements sont à l'origine du bouleversement de l'équilibre mécanique conduisant à la création de contraintes [4] Nos échantillons ont été recuits à 550°C pendant 20 min.



Figure III.9 : Four de recuit

Références bibliographiques

- [1] Chelouche Salim Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS mémoire magister université Ferhat Abbas – SETIF(2012).
- [2] Jijoy. P. Mathew, George Varghese, Jacob Mathew Chin. Phys. B, Vol. 21 No.7, 078104, 2012
- [3] Bouchenak Khelladi Nesrine Etude et Réalisation par voie Sol- Gel de couches minces de ZnO et nanostructures (ZnO / verres) pour l'optique et l'optoélectronique Université Abou - Bekr Belkaid de TLEMCEM
- [4] Messaouda Bekkouché, Mémoire de Master Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO purs et dopés en Bi par voie Sol-gel, Université Med Khider Biskra Année Universitaire 2013-2014.

Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus de cette étude, concernant l'élaboration des couche mince d'oxyde de zinc (ZnO) non dopé et dopé par L, K et Na par la méthode chimique sol-gel.

Les résultats de cette étude sont obtenus en utilisant les méthodes de caractérisations suivantes : l'infrarouge a transformation de Fourier (IRTF) pour déterminer la nature des différentes liaisons présentes dans les couches minces et sur les propriétés optiques analysées par transmission et propriété électrique par impédance.

IV.1. Résultat spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR):

Les spectres Infrarouge des films minces d'oxyde de zinc pur et dopé par lithium, sodium et potassium à 6% et 10% sont représentés sur les figures (IV.1 à IV.3) respectivement.

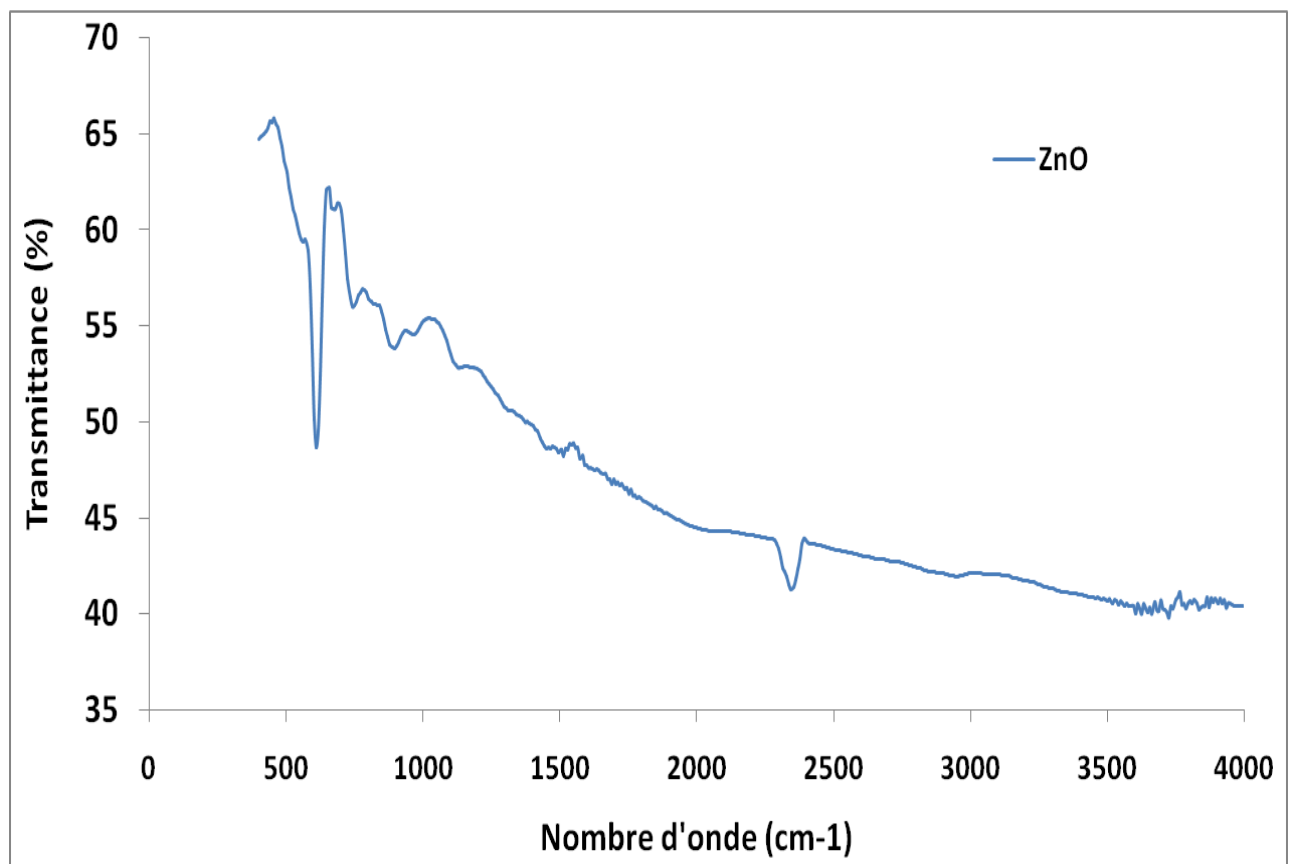


Figure IV.1: Spectres d'absorption infrarouge (FTIR) de ZnO non dopé.

Chapitre IV : Résultat et discussion

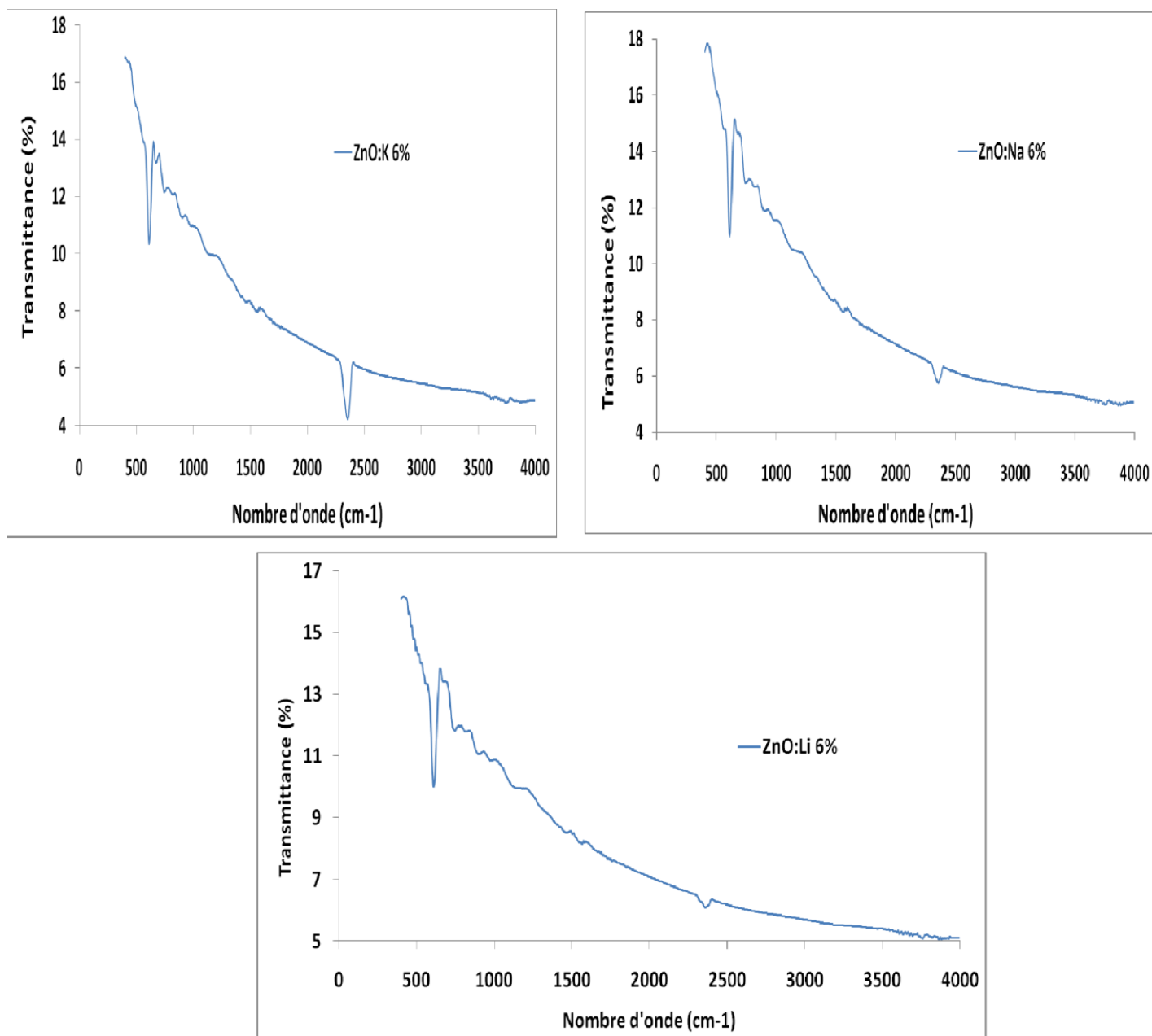


Figure IV-2: Spectres d'absorption infrarouge (FTIR) de ZnO dopé Na, K, Li avec taux du dopage 6%

Chapitre IV : Résultat et discussion

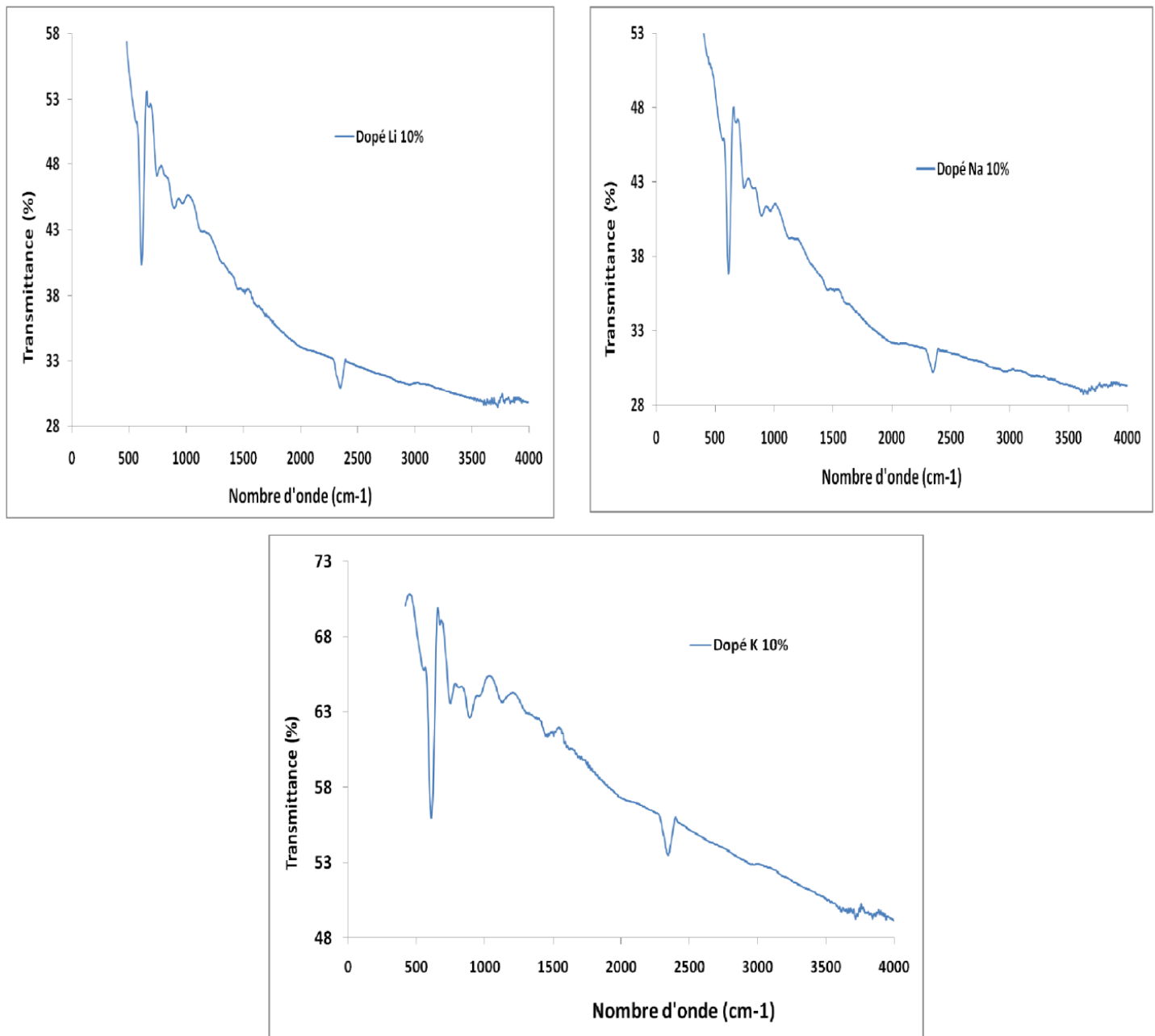


Figure IV.3: Spectres d'absorption infrarouge de ZnO dopé Na, K, Li à 10%.

Sur l'ensemble, ces spectres se ressemblent de façon parfaite ce qui indique que le protocole est correct et reproductif. Ainsi, on observe un pic d'absorption plus ou moins intense à 574 cm^{-1} qui confirme la synthèse de ZnO parce qu'il s'agit de la bande d'absorption caractéristique de vibration d'élongation Zn-O. Le pic apparaissant vers 2356.31 cm^{-1} peut

Chapitre IV : Résultat et discussion

être attribué à la fréquence de vibration de la liaison C=O en qui est celle de dioxyde de carbone (CO₂) présent dans l'air[1].

Un petit pic apparaît aux alentours de **1637 cm⁻¹** qui correspondent aux vibrations de déformation des molécules d'eau (H-O-H) liées par des ponts H. Pour tous les échantillons de l'étude, nous avons remarqué que le recuit sous vide à 550°C, réduit de manière significative les impuretés comme les carboxylate et l'hydroxyle dans tous les échantillons.

IV.2 Etudes des propriétés optiques:

a/ Comportement dans l'ultra violet et le visible:

La transmission optique est une propriété très importante pour les couches minces. Les propriétés optiques des films de ZnO pur et ZnO dopé avec une seule couche ont été déterminées à partir de la mesure de transmittance dans la gamme de 200-900 nm. Sur les figures (IV.4, IV.5 et IV.6) nous avons rapporté les spectres de transmission relatifs à des couches minces des composés ZnO dopé Lithium, ZnO dopé sodium et ZnO dopé potassium avec des taux de dopage de 2, 4, 6, 8 et 10%.

La transmission optique pour l'ensemble des couches minces, évaluée dans la région du visible avoisine 90%. On peut voir que la transmission des films de ZnO non-dopés et dopés est toujours au-dessus de 80% et que la transmission des films dopés est au-dessus de ceux non-dopés. La transmission de tous ces échantillons montre bien que le ZnO peut être utilisé comme fenêtre optique dans des dispositifs optoélectroniques.

Nous observons, que les spectres de couches minces de ZnO élaborées dans les conditions citées précédemment, montrent une excellente transparence dans le domaine visible avec une transmission moyenne de l'ordre de 90%. Vu les spectres au-dessus le taux du dopage influe considérablement sur la transmission des films. D'autre part, vu que nos films sont épais, en réalité dans cette région de forte transmission on devrait obtenir des franges d'interférences. Ces franges sont dues à la réflexion multiple sur les deux interfaces du film [2,3]. L'absence de ces franges d'interférences dans nos échantillons est due à la rugosité de la surface libre de nos échantillons. Cette rugosité cause la diffusion de la lumière au lieu de la réflexion sur l'interface.

Chapitre IV : Résultat et discussion

Alors pour $\lambda < 340\text{nm}$, nous observons une forte absorption, Cette région correspond à l'absorption fondamentale. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande.

La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap optique des films. Il est aussi possible de déduire à partir du profil de la décroissance de la transmission dans cette région, la nature du semi-conducteur s'il est direct ou indirect. Quand la décroissance est abrupte le semi-conducteur est dit à gap direct [4,5].

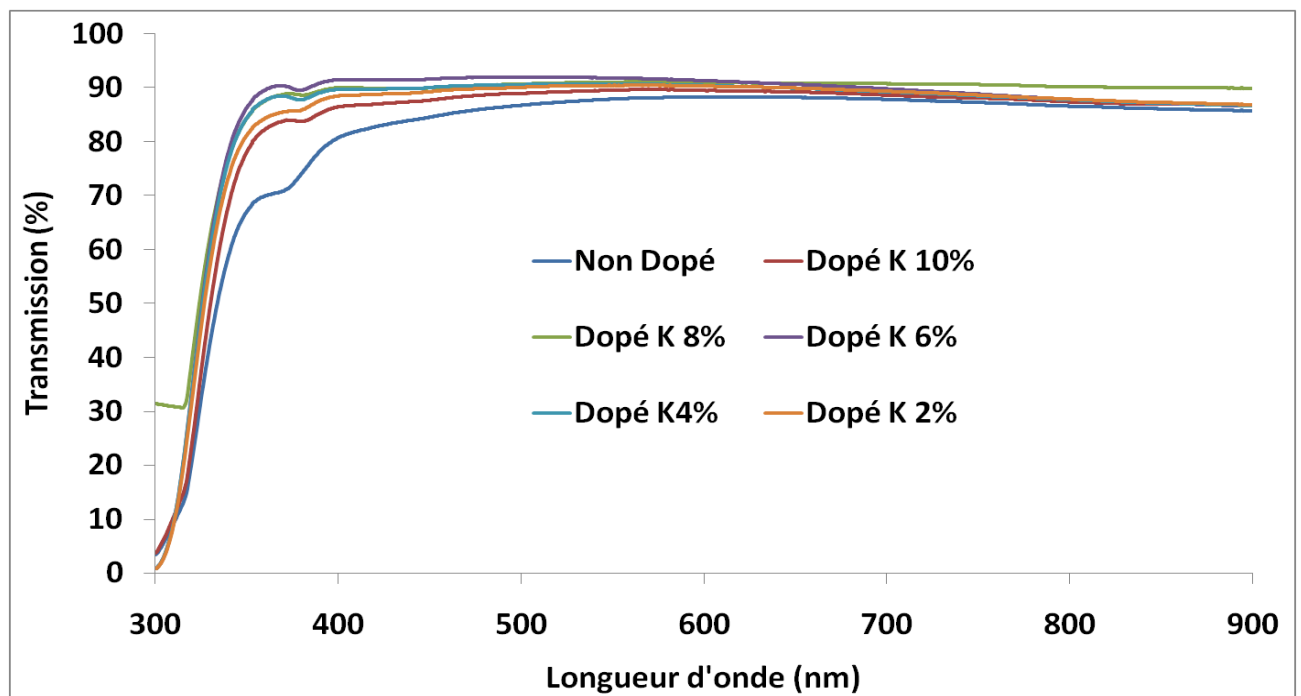


Figure IV.4 spectre de transmission de UV visible de ZnO non dopé et dopé par K(10% ,8% ,6%,4%,2%).

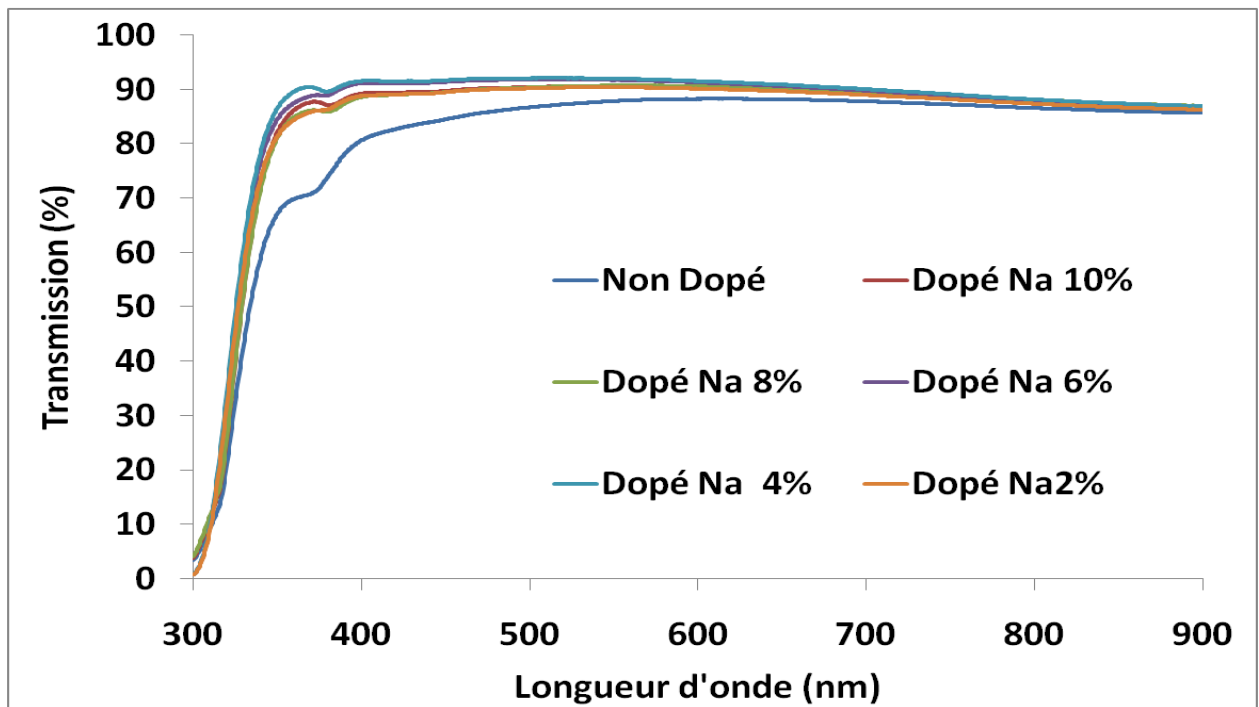


Figure IV .5 : spectre de transmission d'UV visible de ZnO de ZnO non dopé et dopé par Na (10% ,8% ,6%,4%,2%).

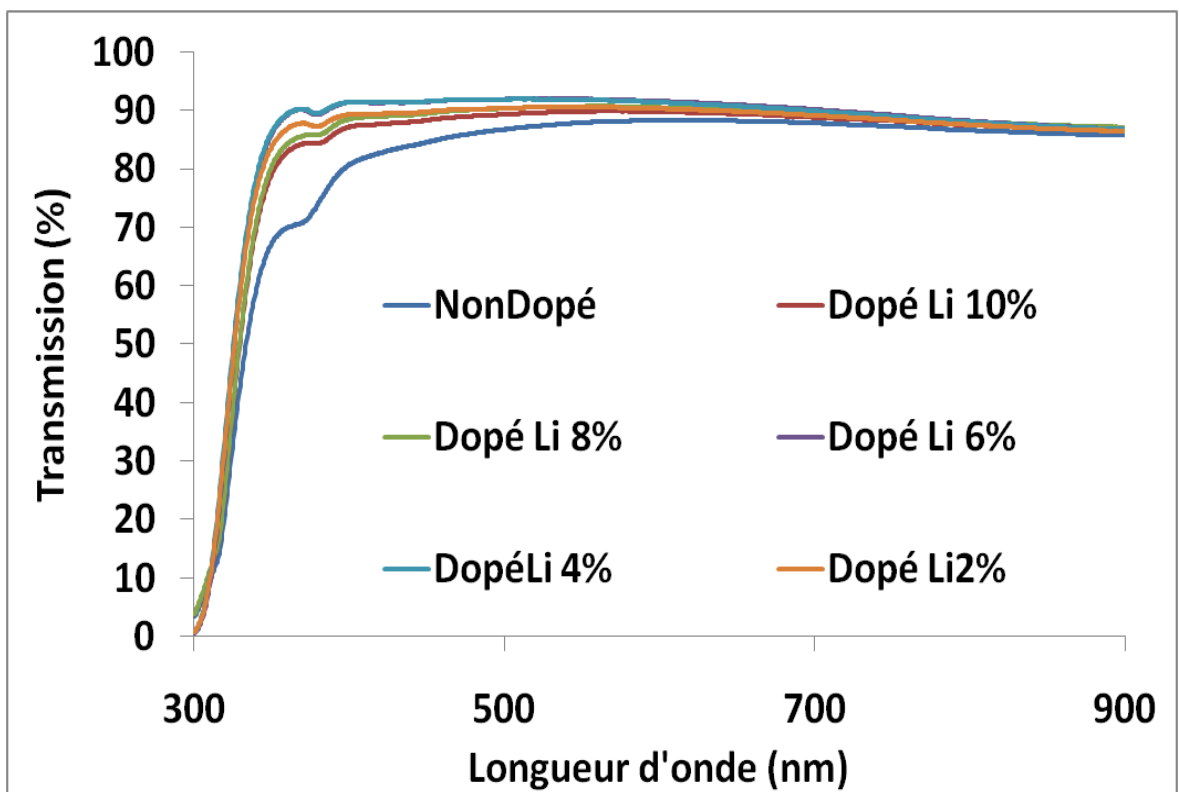


Figure IV.6 : spectre de transmission d'UV visible de ZnO de ZnO non dopé et dopé par Li (10% ,8% ,6%,4%,2%).

b/ Influence de la multiplicité des couches:

Les figures (IV.7 à IV.8) présentent les spectres de transmission des films minces d'oxyde de zinc dopé à 10% par lithium, sodium et potassium réalisées en deux et trois couches. Qui ont subi un séchage, pendant 20 minutes à une température de 80°C et un recuit à la température de 550°C. Les spectres de transmission ont la même allure. Il apparaît clairement que les couches minces de ZnO sont relativement transparentes pour le rayonnement visible et proche UV. En effet, pour les longueurs d'onde qui sont situées entre 340 et 800nm, la valeur de la transmission varie de 80 à 90%.

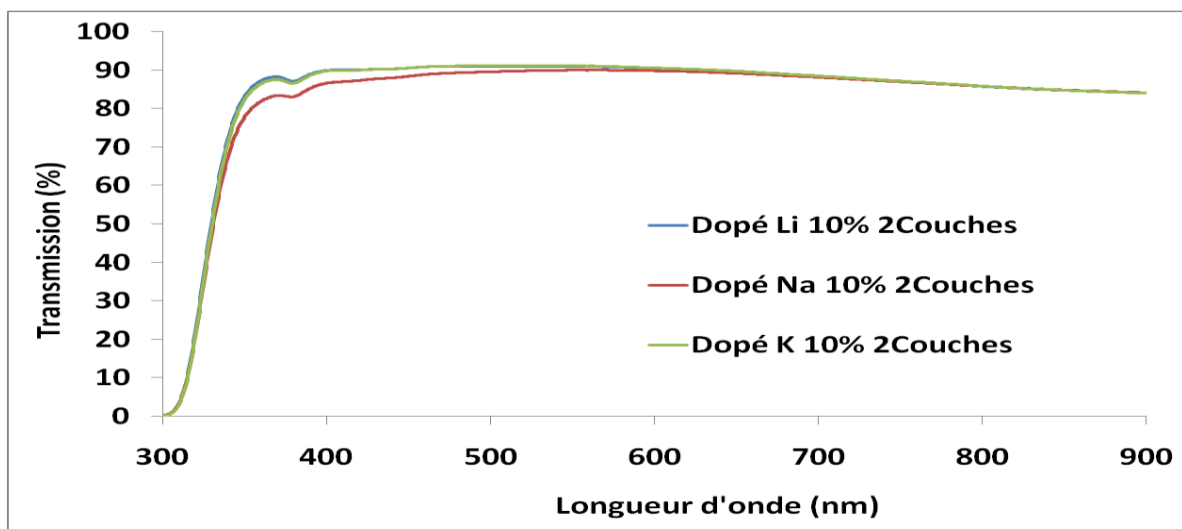


Figure IV.7 spectre de transmission d'UV visible deuxième couche de ZnO dopé par Li, Na et K avec taux du dopage 10%.

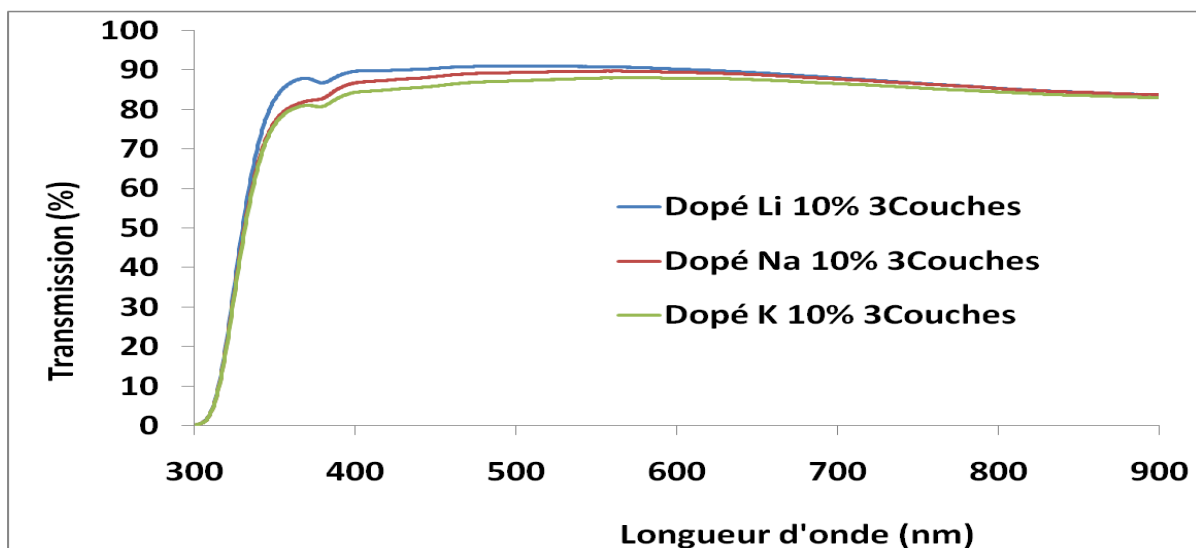


Figure IV.8 spectre de transmission d'UV visible troisième Couche de ZnO dopé par Li, Na et K avec taux de dopage 10%.

Chapitre IV : Résultat et discussion

c) Détermination du gap optique :

A partir d'un spectre de la transmission dans le domaine UV-Visible, on peut rapidement déterminer le gap optique. Pour un gap direct tel que celui du ZnO, le coefficient d'absorption (α) s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante :

$$(\text{DO})^2 = \log\left(\frac{100}{T}\right) \quad (\text{IV.1})$$

Tel que : $(\text{DO})^2 = (\alpha h\nu)^2$

Ou :

α : coefficient d'absorption.

h : constant de Planck ($h=6.62 \cdot 10^{-34}$).

ν : fréquence.

T : transmission.

Ainsi, si l'on trace $(\text{DO})^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E=h\nu$ et que l'on continue la partie linéaire de $(\text{DO})^2$ jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $(\text{DO})^2=0$), on obtient la valeur de E_g , (figure.7).

La figure IV.9 et le tableau IV.1 représentent la variation du gap optique de films minces ZnO en fonction du taux de dopage. D'après les résultats présentés sur la figure (IV.9) et cette regroupés dans le tableau (IV.1), nous remarquons que l'énergie de bande interdite diminue avec l'augmentation du taux de dopage pour les trois éléments de dopant. Nous avons aussi enregistré des valeurs.

Au même taux de dopage dans le cas du sodium et potassium à l'exception du lithium dont les échantillons ont des énergies plus faibles que l'autre.

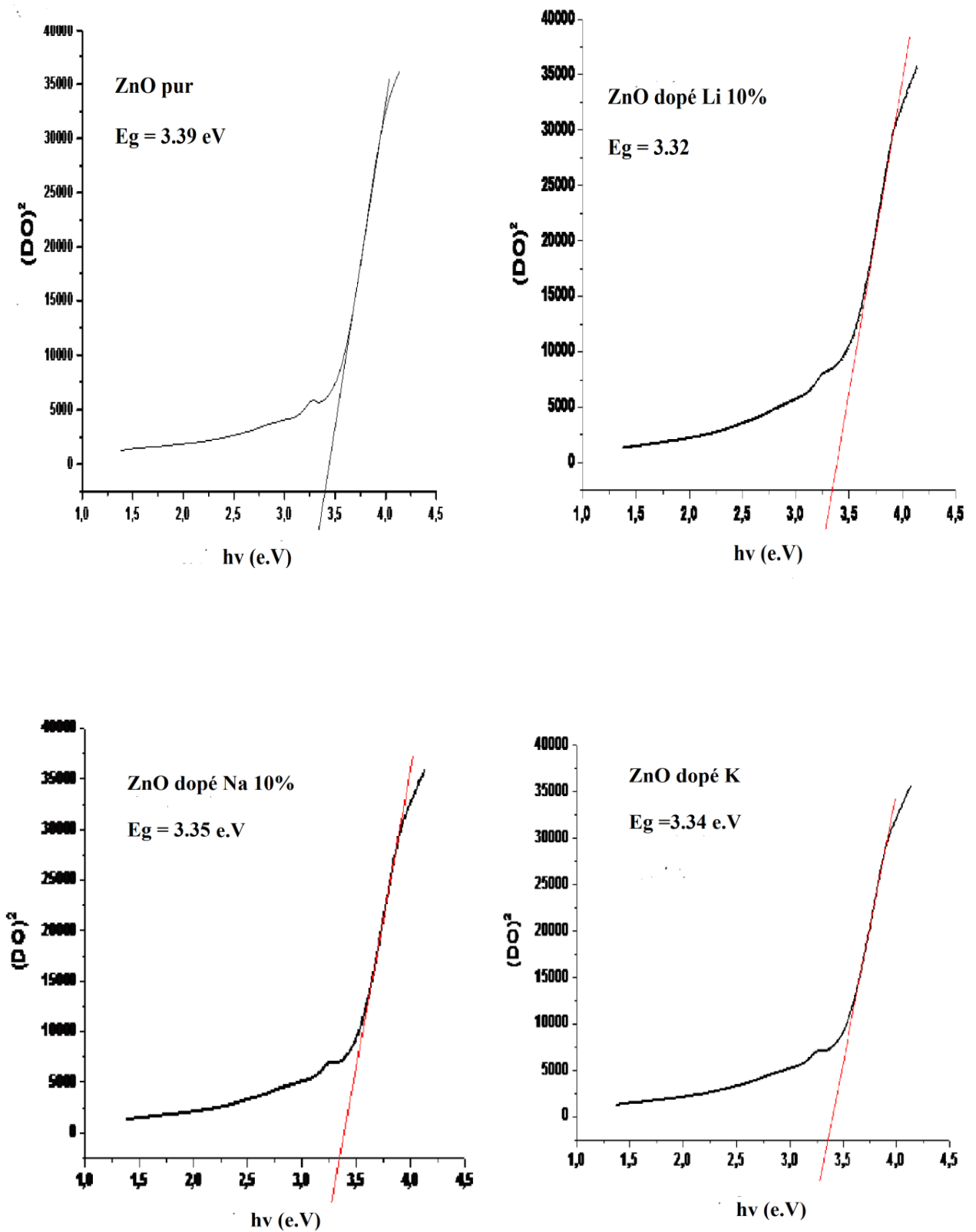


Figure IV.9 : : Détermination de l'énergie de la bande interdite

Chapitre IV : Résultat et discussion

Taux de dopage	Eg (ev)				
	0%	4%	6%	8%	10%
Li	3.39	3.37	3.36	3.34	3.32
Na	3.39	3.38	3.37	3.36	3.35
K	3.39	3.38	3.37	3.36	3.35

Tableau IV.1 : Variation du gap optique des films minces ZnO en fonction du taux de dopages.

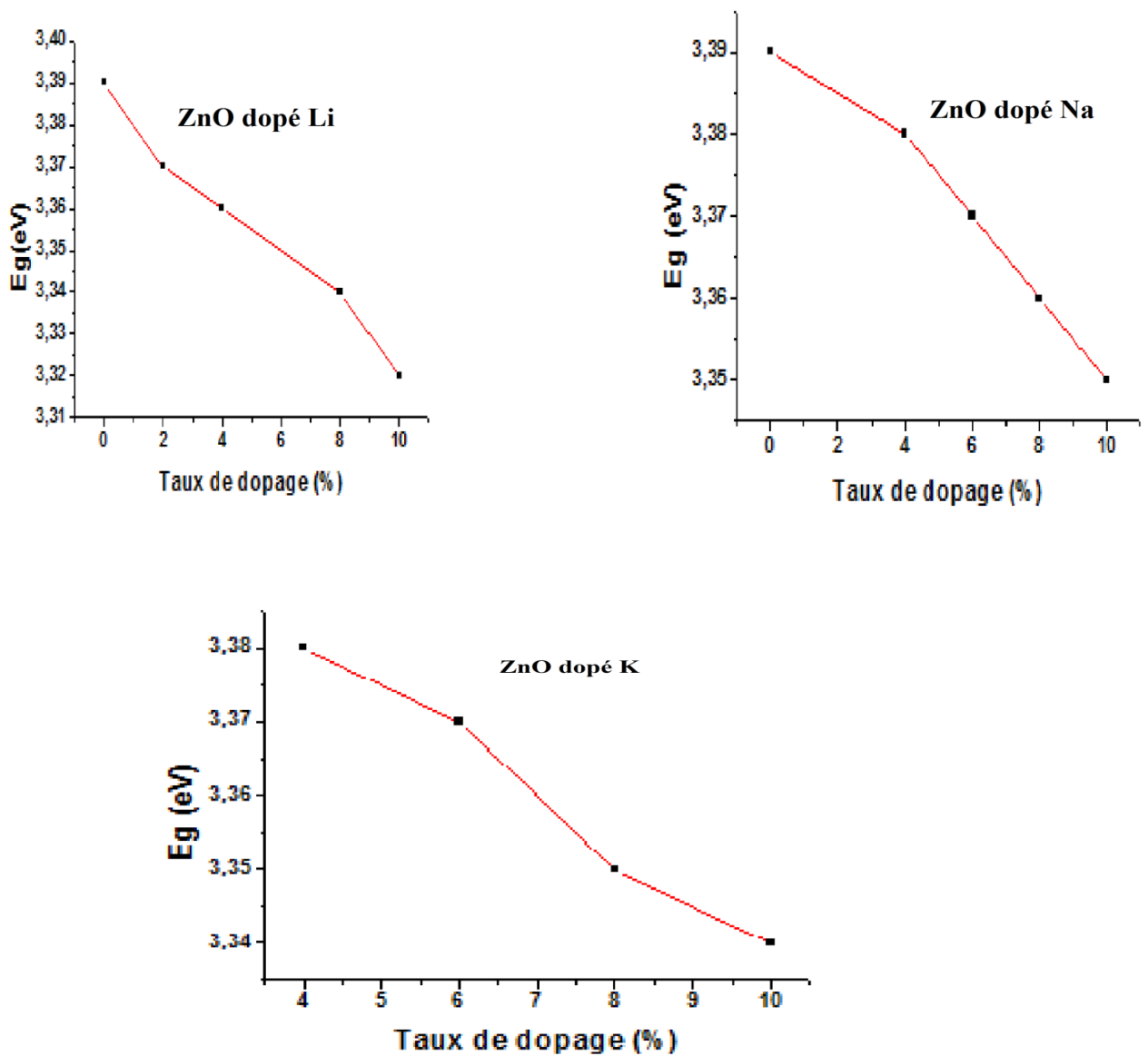


Figure IV. 10: Variation du gap optique de ZnO en fonction du taux de dopages.

Chapitre IV : Résultat et discussion

La diminution des valeurs des gaps optiques des couches minces ZnO dopées au Li, Na et k est une conséquence de l'effet ces dopent sur la matrice de l'oxyde de Zinc. Elle est causée principalement par l'augmentation de la concentration des électrons libres dans les couches minces.

IV.3.Caractérisation Electrique :

Le calcul de la conductivité électrique σ dépend de la résistivité R_l de la couche intrinsèque, ainsi que les paramètres géométriques, tel que la distance inter-électrodes L , l'épaisseur d et la section W de la couche conductrice. La conductivité reliée à ces paramètres par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{R} * \frac{L}{S} = \frac{1}{R} * \frac{L}{W*d} \quad (\text{IV.2})$$

Ou : $S=W.d$

Les figures IV.9 représentent les courbes $I(V)$ pour les couches minces obtenues par la technique trempage-tirage pour différents dopage en potassium et lithium et recuites à 550°C pendant 20 min. La mesure de la pente de la caractéristique courant-tension conduit à la valeur de la résistance à partir de la loi d'ohm [6]

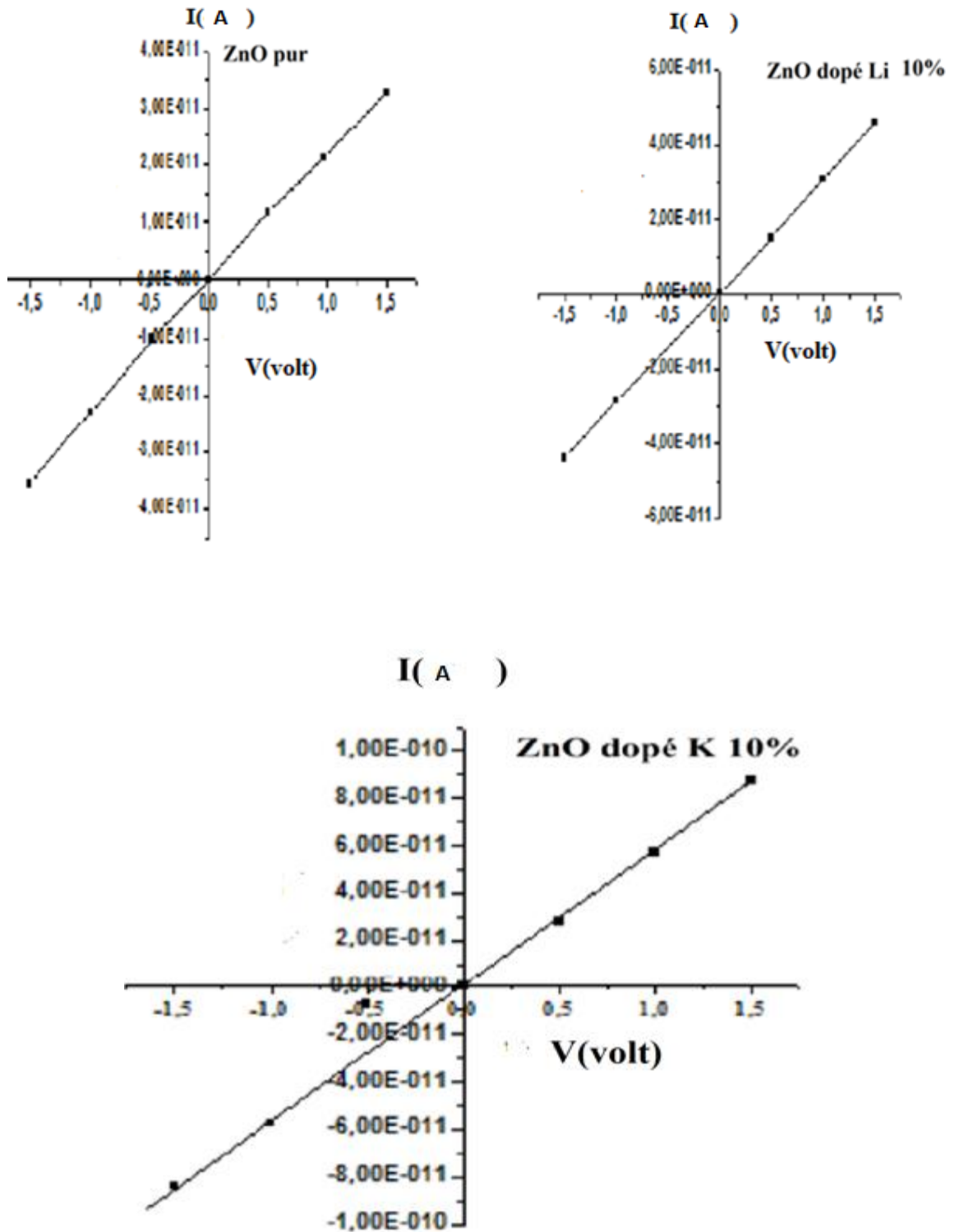


Figure IV .11 : les courbe $I=f(v)$

Chapitre IV : Résultat et discussion

Par courbe obtenu de la figure .IV.10 correspondent à une augmentation de la conductivité électrique des couches de ZnO dopé potassium en e fonction de taux de dopage.

Cette augmentation de la conductivité avec l'augmentation au taux de dopage est due l'augmentation du nombre des porteurs de charge (électron) provenant des ions donneurs K^{+2} incorporés dans les cations de Zn^{+4} [7].

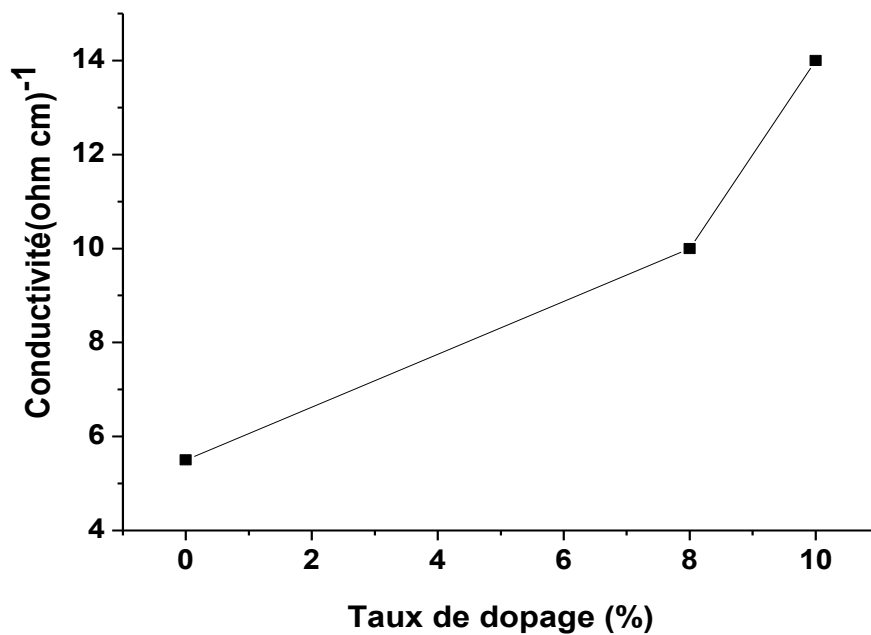


Figure. IV.12 : La conductivité en fonction de taux de dopage pour ZnO dopé K.

La figure. IV.11 montre l'évolution de la conductivité électrique des films ZnO dopé Li en fonction du taux de dopage (Li).on observe que la conductivité des échantillons diminue avec l'accroissement du pourcentage, cette diminution peut être du de la diminution dans la mobilité des porteurs de charge qui provoque par la diminution de la taille des grains qui provoque aussi l'augmentation de la diffusion des porteurs de charge par les joints de grains.

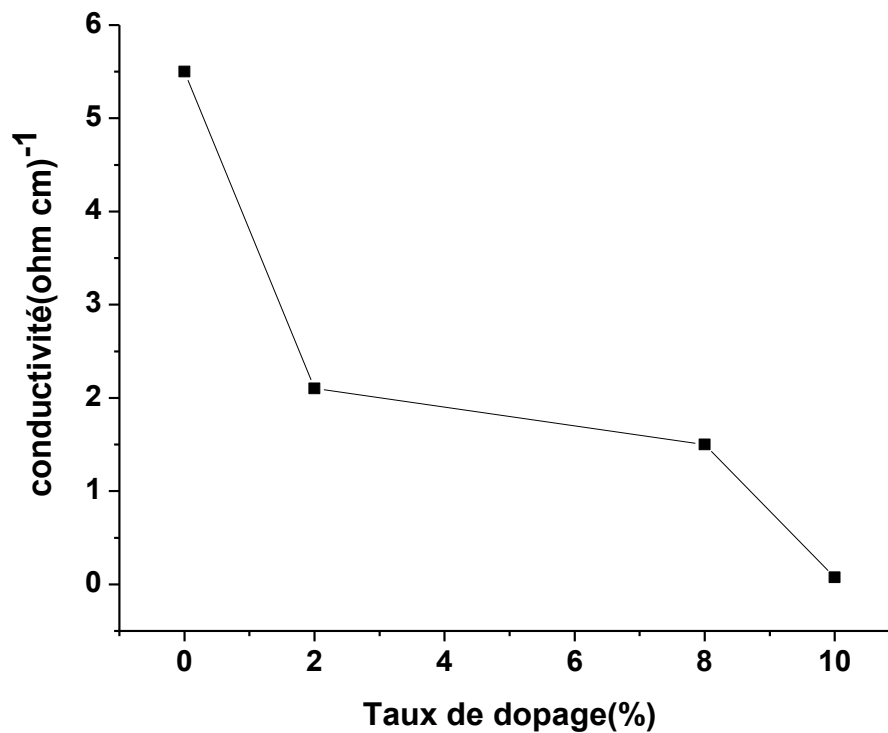


Figure. IV.13 : Conductivité en fonction de taux de dopage pour ZnO dopé Li.

IV.4.Spectroscopie d'impédance :

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode-électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Le circuit ainsi obtenu est un circuit composé d'une résistance et d'une capacité branchée en parallèle.

Les figures. IV.12 sont la représentation de Nyquist des couches minces d'oxyde de zinc non dopé et dopé en potassium dont la fréquence varie de 75 KHz à 30 MHz sous une température ambiante de 20°C.

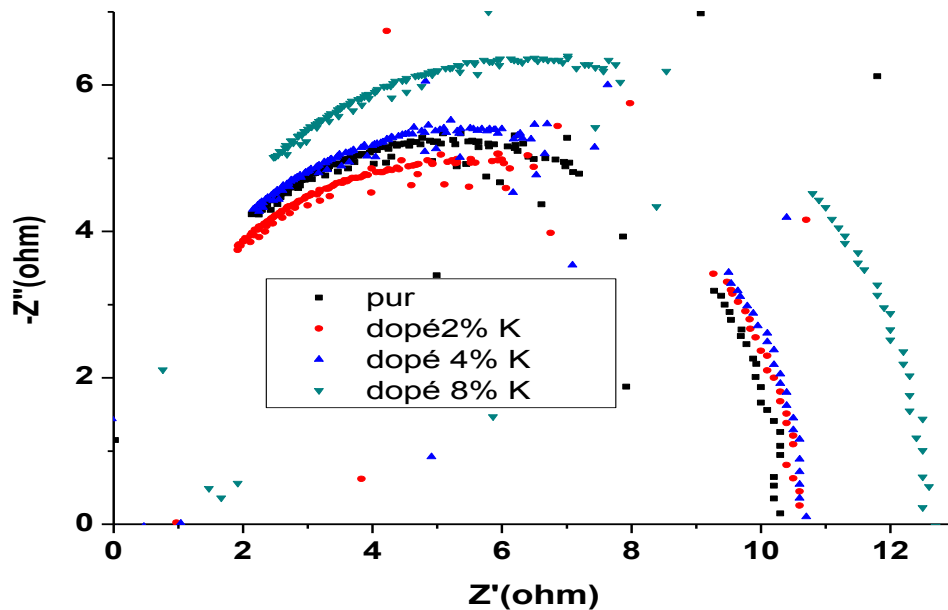


Figure. IV.14 : Spectres d'impédance complexe des films d'oxyde de Zinc non dopé et dopés (2% ,4%, et 8%) en Potassium.

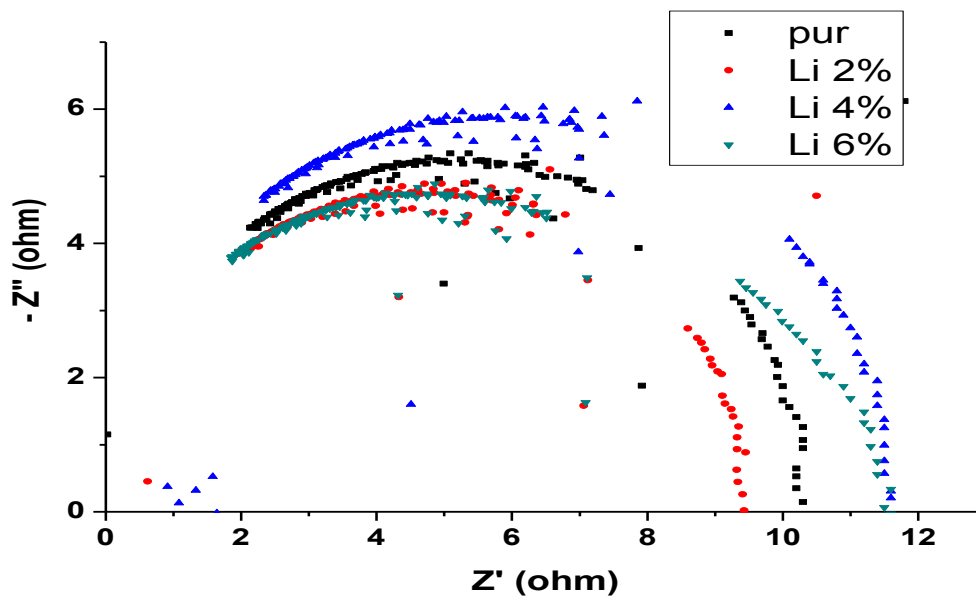


Figure. IV.15 : Spectres d'impédance complexe des films d'oxyde de Zinc non dopé et dopé (2% ,4%, et 6%) en Lithium

L'interprétation de ces résultats se refaire aux mécanismes de conduction dans les films d'oxyde de zinc non dopé et dopés 2%, 4% et 8% en potassium et les films dopés 2%, 4% et 6%. Deux mécanismes de conduction sont présent en même temps, la conduction à travers les grains et la conduction à travers les joints de grains [8].

Chapitre IV : Résultat et discussion

L'équation ci-dessous nous permet de déduire la valeur de la capacité de la couche d'oxyde de zinc pour différents dopages en potassium et lithium :

$$C_P = \frac{1}{2\pi f_c R_p}$$

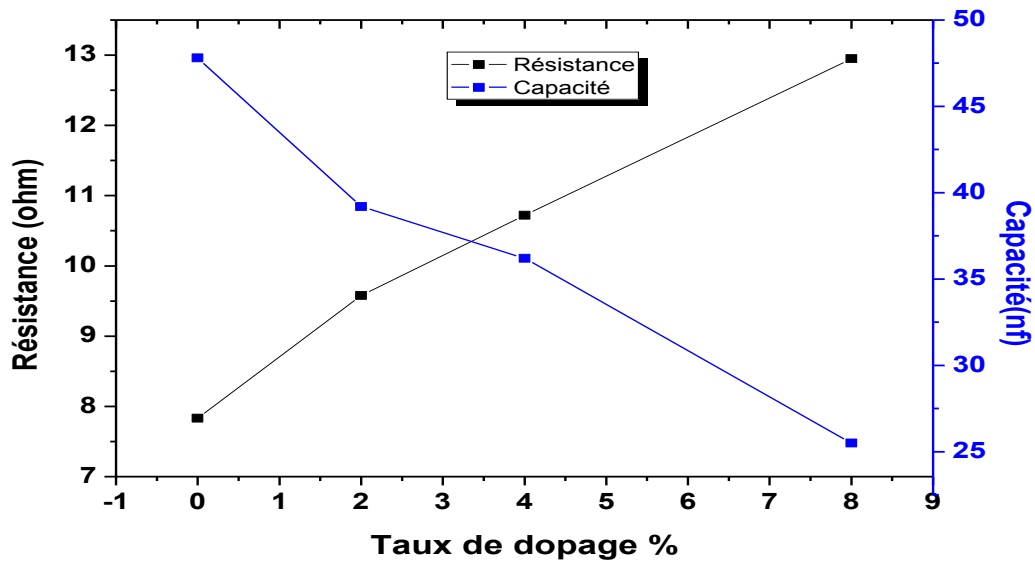
Où: $f_c \rightarrow$ fréquence de coupure.

Le tableau. IV.2 représente la variation de la résistance et de la capacité en fonction du taux de dopage en potassium et en lithium.

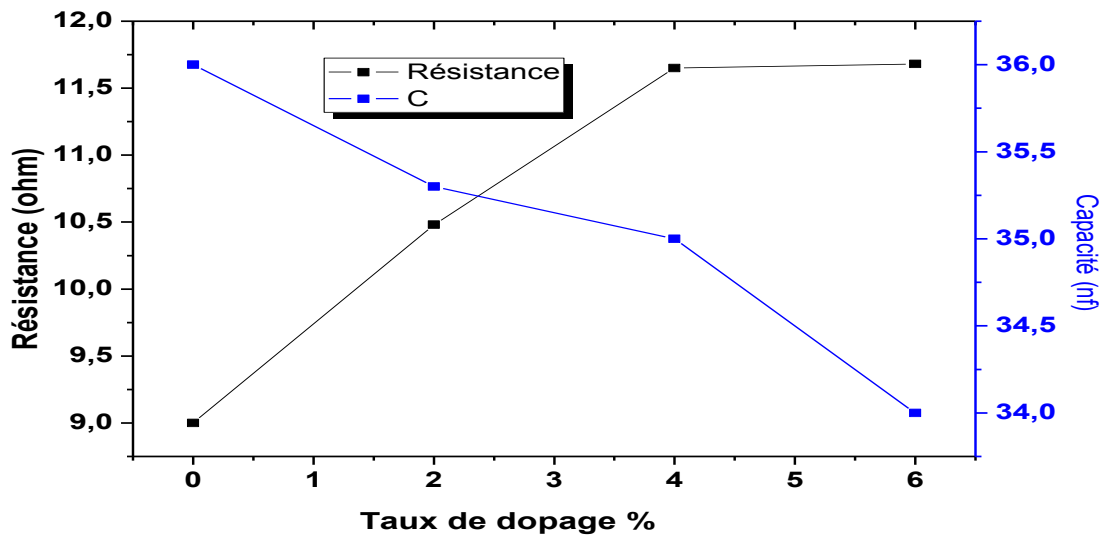
	Taux du dopage	R(Ω)	f (KHz)	C (nF)
ZnO pur	0%	7.83	455	44.8
ZnO dopé par Li	2%	9.48	475	39.53
	4%	11.65	390	35
	6%	11.66	455	30
ZnO pur	0%	7.83	455	44.8
ZnO dopé par K	2%	9.58	395	39.2
	4%	10.72	410	36.2
	8%	12.95	495	25.5

Tableau. IV.2 Variation de la résistance et de la capacité en fonction du taux de dopage en potassium et en lithium.

Les figures (IV.16, IV.17) sont caractéristiques d'un circuit $R_p.C_p$ en parallèle, où C_p est la capacité de la couche et R_p sa résistance en fonction du taux de dopage en K et en Li.



La figure. IV.16 : Variation de la résistance et la capacité des couches minces d'oxyde de Zinc en fonction de taux de dopage en K.



. La figure. IV.17 : Variation de la résistance et la capacité des couches minces d'oxyde de zinc en fonction de taux de dopage en Li.

A partir du tableau. IV.2 et des figures (IV.16, IV.17), on remarque que la résistance (R_p) augmente tout en augmentant le taux de dopage en Lithium et atteint une valeur de 11.66 Ω pour un taux de dopage de 6%, par contre la capacité diminue de 4.48 nF à 3 nF pour le même dopage 6% en Li. La variation de cette capacité est liée avec la formation des lacunes d'oxygène, cela est dû à la substitution de Zn^{4+} par les ions Li^{3+} ou Li^{2+} à la surface des grains.

Chapitre IV : Résultat et discussion

De même pour le dopage en potassium, la valeur de la résistance (R_p) augmente de 7.83Ω jusqu'à 12.95Ω pour un taux de dopage de 8% et la capacité (C_p) diminue tout en augmentant le taux de dopage en Potassium et atteint une valeur de 2.55 nF . La variation de ce dernier est liée aussi avec la formation des lacunes d'oxygène, cela est dû à la substitution de Zn^{4+} par les ions K^{3+} ou K^{2+} à la surface des grains.

a) Effet du nombre de couches :

Les figures (IV.17-IV.18) représentent les cercles de Nyquist de l'oxyde de zinc dopé 10% en Na, Li et K d'une couche de deux couches et de 3 couches recuites à une température de 550°C .

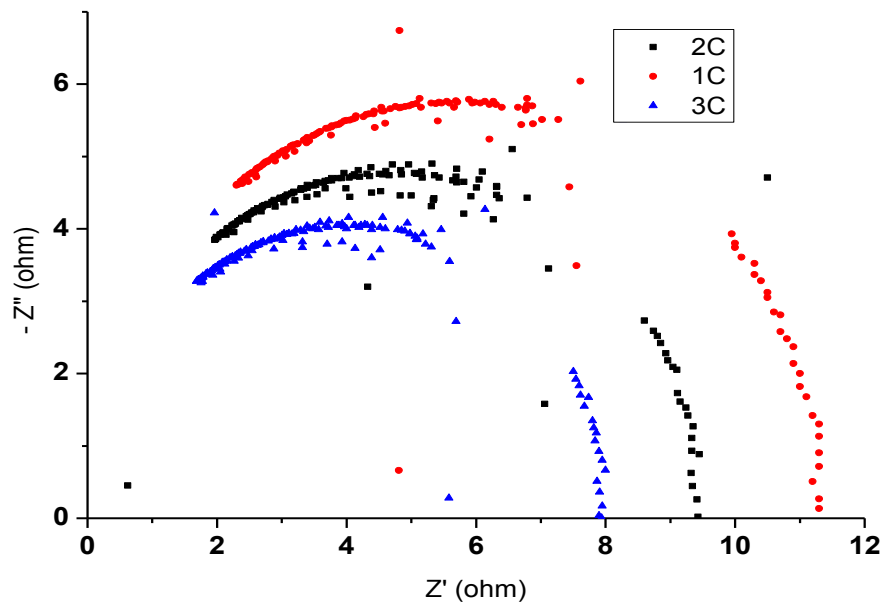


Figure. IV.18: Spectres d'impédance complexe des films d'oxyde de Zinc dopé 10% en Lithium .

ZnO dopé Li (10%)	R (Ω)	f (KHz)	C (nF)
1 couche	11.3	575	24.4
2 couches	9.72	575	28.4
3 couches	9.42	555	30.4

Tableau IV.3 : Variation de R et C en fonction de multicouche de ZnO dopé Li.

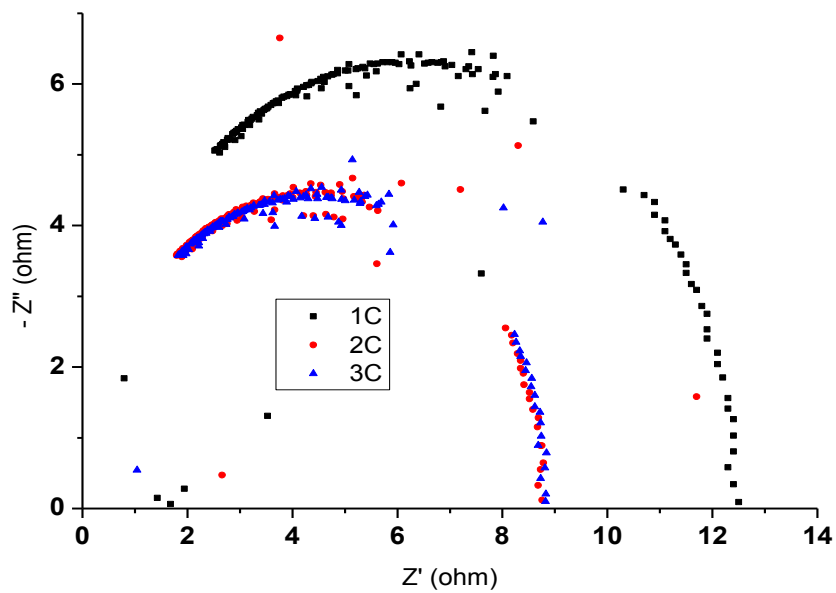


Figure. IV.19: Spectres d'impédance complexe des films d'oxyde de Zinc dopé 10% en Na pour différents nombres de couche.

ZnO dopéNa (10%)	R (Ω)	f (KHz)	C (nF)
1 couche	12.54	456	27.8
2 couches	8.79	555	32.
3 couches	8.79	551.5	32.8

Tableau IV.4 : Variation de R et C en fonction de multicouche de ZnO dopé Na.

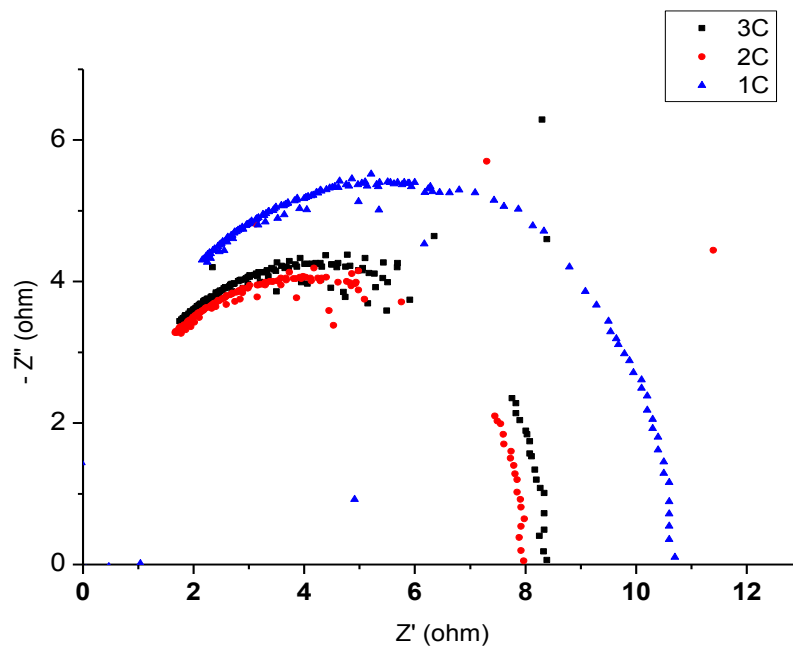


Figure. IV.20: Spectres d'impédance complexe des films d'oxyde de Zinc dopé 10% en Potassium pour différents nombres de couche recuit à 550°C.

ZnO dopé K (10%)	R (Ω)	f (KHz)	C (nF)
1 couche	10.72	460	32.2
2 couches	8.37	455	41.7
3 couches	7.94	455	44.05

Tableau IV.5 : Variation de R et C en fonction de multicouche de ZnO dopé K

Chapitre IV : Résultat et discussion

D'après ces figures, on remarque que le circuit équivalent pour les échantillons est un circuit RC en parallèle. Pour cela, on peut dire que le type de circuit n'est pas influencé par le nombre de couches.

D'après ces dernières, on constate aussi que lorsqu'on augmente le nombre des couches, la résistance R_p diminue (partie réelle), cela est dû à l'augmentation de l'épaisseur de la couche (superposition des couches) tout en augmentant le nombre de couches.

Chapitre IV : Résultat et discussion

Reference bibliographies

- [1] . S. Jurablu, M. Farahmandjou, and T. P. Firoozabadi ; ol-Gel Synthesis of Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticles: Study of Structural and Optical Properties ; Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran 26(3): 281 - 285(2015).
- [2]K. F. Konan, B. Hartiti, B. AKA, A. Ridah, K. Dakhsi, Y. Arba et P. Thevenin ; Propriétés structurales et optiques de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) texturées (002) par voie sol-gel via spin-coating ; Afrique Science 06(1) (2010) 29 – 37.
- [3]Khalid Dakhsi, Bouchaib Hartiti, Samira ElefarrassL, Hervé Tchognia, Mohamed Ebn Touhami et Philippe Thevenin. Étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO dopées Al déposées par Spray Pyrolysis ; Afrique SCIENCE 10(3) (2014) 22 – 27.
- [4]Daranfad Ouarda, Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique, Mémoire de magister.
- [5]Attallah Mourad, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium obtenues par voie sol-gel, Mémoire de magister, 2010.
- [6] P.Gastalo,these doctorant, université de Grenoble(1999).
- [7]x y.Li,H.J.Wang,H.Xia,Z.y.xiong,J Wang,B.C ,yang,optics communicatios 2009,287,247.
- [8]. L. Beaunier, I. Epelboin, J. C. Lestrade and H. Takenouti : Etude électrochimique et par microscopie électronique a balayage, du Fer recouvert de peinture. Surface Technology, 4(3), 237–254, 1976.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude concerne l'étude des matériaux nanométriques sous forme de couches minces. Le choix de la technique de synthèse ainsi que le dopage sont souvent derrière l'amélioration des propriétés des semi-conducteurs.

Cette étude s'articule autour de deux grands volets : l'un consiste à l'élaboration de films minces d'oxyde de zinc pur et dopé par les métaux alcalins avec différents taux de dopage, l'autre concerne la caractérisation de ces échantillons par les techniques DRX, UV-visible, L'infrarouge, l'impédance complexe et I-V.

Par l'incorporation des métaux alcalins nous avons remarqué une modification de certaines caractéristiques.

Les spectres de transmission des couches minces d'oxyde de zinc montrent que les films minces d'oxyde de zinc sont transparents dans le visible.

Les énergies des bandes interdites diminuent avec l'augmentation du taux de dopage, alors que la conductivité des échantillons diminue avec l'augmentation du taux de dopage.

Enfin ce travail reste inachevé puisque d'autres travaux sont en perspective pour mieux améliorer la qualité des couches minces élaborées.