

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITÉ IBN KHALDOUN DE TIARET.**



**FACULTÉ DES SCIENCES APPLIQUÉES**  
**DÉPARTEMENT DE GÉNIE ÉLECTRIQUE**



**THÈSE**

Présentée par :

**Mr. KHALI Aboukacem**

En vue de l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT (L.M.D)**

Spécialité : Énergies Renouvelables

Option : Physique des Matériaux

**THÈME**

---

Elaboration des couches minces de  $ZrO_2$  préparées par la  
technique Dip – coating

---

*Soutenu le 01/07/2018 devant le Jury composé de :*

Président	Mr : DEHBI Abdelkader	Pr	Université Ibn Khaldoun TIARET
Examineur	Mr : ADNANE Mohamed	Pr	Université l'Université USMB ORAN
Examineur	Mr : KADARI Ahmed	MCA	Université Ibn Khaldoun TIARET
Examineur	Mr: ZERROUKI Mliloud	MCA	Université Ibn Khaldoun TIARET
Directeur de Thèse	Mr : BENRABAH Bedhiaf	Pr	Université Ibn Khaldoun TIARET
Co- Directeur de Thèse	Mr : BOUAZA Amar	Pr	Université Ibn Khaldoun TIARET

2017 - 2018

## *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail particulièrement à ceux qui m'ont appris le sens de la vie, m'ont encouragé, m'ont soutenu durant mes études : mon très cher père et ma chère et douce mère.*

*A ma femme*

*A mon fils Nouh Abdelmoughithe Yacine*

*A mon frère Abdoussamed Ibrahim*

*A mes Sœurs*

*A ma chère grand-mère*

*A toute la famille **KHIALI***

*A toute la famille **MELIANI***

*A toute la famille **HALLIL***

*A toute la famille **BOUTICHE***

*A mes amis ABDELMALE KHAROUBI, HAKIM BENGUERGOUR  
AMINE BOUZID, ABDELKADER AMMARI , MED BECHRIF, MED  
BECHOHRA, TOUFIK JAAFRI , MUSTAPHA TABAN, TOUFIK MAIZIA,  
OUAHEB ALLAL , KRIM MED , MELIANI MED.*

*A tous les enseignants et les étudiants de la faculté des sciences appliquées et la faculté des sciences de la matière, Université d'Ibn Khaldoun Tiaret.*

*Et à tous ceux qui de près ou de loin m'ont aidé.*

## REMERCIEMENTS

*Je tien à remercier ALLAH le tout-puissant de m'avoir donné le courage, l'énergie, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.*

*Je souhaiterais en premier lieu remercier et exprimer toute ma gratitude à mon directeur de thèse Monsieur **BENRABAH Bedhief** Professeur à la Faculté des Sciences de la matière de l'Université Ibn Khaldoun -Tiaret .Je n'oublierai pas de lui témoigner toute ma reconnaissance pour sa disponibilité et ses conseils toujours remarquables, ainsi que pour sa haute compétence, pour son savoir faire, son expérience certaine, qui m'ont été d'un apport inégale.*

*J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur **BOUAZA Amar** Professeur à la Faculté des Sciences de la matière de l'Université Ibn Khaldoun - Tiaret, Co- Directeur de ces travaux, pour ses recommandations, ses encouragements, son dynamisme pour les orientations et les précieux conseils et surtout pour sa patience, et ses compétences scientifiques qui m'ont permis de mener à bien cette étude .*

*Je n'omettrais pas de remercier également Monsieur **DEHBI Abdelkader** Professeur à la Faculté des Sciences de la matière de l'Université Ibn Khaldoun -Tiaret de me faire l'honneur de présider mon jury de thèse.*

*Je suis très reconnaissant également à Monsieur **ADNANE Mohamed** Professeur à l'Université USMB-ORAN pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail en acceptant de siéger dans ce jury.*

*Je présente mes plus sincères remerciements à Monsieur **KADARI Ahmed** Maitre de conférence classe A, à la Faculté des Sciences de la matière de l'Université Ibn Khaldoun - Tiaret, qui a accepté de participer à ce jury en tant qu'examinateur et qui n'a pas ménagé son temps afin de lire ce travail avec attention.*

*Je m'adresserais aussi à **Mr ZERROUKI** Maitre de conférence classe A, à la Faculté des Sciences appliquées de l'Université Ibn Khaldoun - Tiaret pour son dévouement et son abnégation et ce pour le remercier.*

*J'en ferais de même, spécialement et très chaleureusement à Monsieur **Ammari Abdelkader** maitre de conférence classe B, à la Faculté des Sciences de la matière de l'Université Ibn Khaldoun Tiaret, pour son amitié, son soutien, pour son aide indispensable et les formidables moments que nous avons passés ensemble.*

*Je présente mes plus sincères remerciements à Monsieur Pr **BELFEDHAL Cheikh**, responsable de Doctorat « Energies Renouvelables et à Monsieur **ALLAOUI Tayeb**, Professeur et Directeur du laboratoire de génie énergétique et de génie informatique de l'Université Ibn Khaldoun - Tiaret.*

*Je ne saurais aussi occulter mes sincères remerciements envers Monsieur **BENHEBAL Hadj** Maitre de Conférence classe A, à l'Université Ibn Khaldoun Tiaret qui a fait preuve d'un dévouement irréprochable pour que je puisse réaliser cet ouvrage, ainsi que Monsieur le Professeur **BELARBI El-habib** Directeur de laboratoire synthèse et catalyse de l'Université Ibn Khaldoun - Tiaret qui nous a facilité la tâche pour effectuer des mesures au sein de son laboratoire.*

*J'associe à tous ces remerciements, à l'ensemble du personnel de Hall technologie de l'Université Ibn Khaldoun - Tiaret pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée pour la réalisation du dispositif « Dip-Coating ».*

*Enfin, je ne pourrais terminer sans avoir une pensée pour toutes les personnes, qui ont contribué de près ou de loin, directement ou indirectement à l'aboutissement de ce travail. Je les remercie toutes, particulièrement ma famille pour son soutien sans faille durant toutes ces années, tous mes amis et les personnes de l'Université de Tiaret pour leur contribution à créer une ambiance de travail agréable.*

## Sommaire

<i>Dédicaces</i> .....	2
<i>Remerciements</i> .....	2
Liste des figures .....	9
Liste des tableaux .....	12
Liste des symboles .....	13
Introduction générale.....	14
<b>Chapitre I: Propriétés Physico-chimiques du Dioxyde de Zirconium</b>	
I.1. Introduction.....	17
I.2. Historique .....	17
I.4. Le zirconium pur.....	18
I.5. Système Zr-O .....	19
I.6. Diffusion de l'oxygène dans le zirconium .....	20
I.7. Structure cristalline .....	20
I.7.1. Phase cubique .....	21
I.7.2. Phase quadratique.....	22
I.7.3. Phase monoclinique.....	24
I.8. Les propriétés de ZrO <sub>2</sub> .....	25
I.8.1. Propriétés structurales .....	25
I.8.2. Propriétés thermiques .....	26
I.8.3. Propriétés optiques .....	26
I.8.4. Propriétés mécaniques.....	26
I.8.5. Propriétés électrique .....	27
I.8.6. Propriétés de diffusion .....	28
I.9. Applications d'oxyde de zirconium .....	29
I.9.2. Les applications optiques .....	29
I.9.3. Les applications thermiques .....	29

I.9.4. Les applications sanitaires.....	29
I.9.5. D'autre Applications .....	29
I.10. Conclusion.....	30

## **Chapitre II : Généralités sur le Procédé Sol-gel**

II.1. Introduction .....	37
II.2. Le procédé sol-gel .....	37
II.2.1. Historique.....	37
II.2.2. Sol-gel.....	37
II.3. Mécanisme réactionnel du procédé sol-gel.....	40
II.3.1. Réactions mises en jeu .....	40
II.3.2. Mise en forme .....	40
II.4. Paramètres influençant la cinétique des réactions .....	41
II.4.1. La température .....	41
II.4.2. Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration .....	42
II.4.3. Le solvant .....	42
II.4.4. Le pH du sol (choix du catalyseur) .....	42
II.4.5. Influence de séchage .....	43
a) Xérogel.....	43
b) Aérogel .....	44
II.5. Les avantages et les inconvénients de la méthode sol-gel .....	44
II.6. Généralités sur les couches minces .....	45
II.6.1. Définition .....	45
II.6.2. Historique.....	45
II.7. Techniques de dépôt des couches minces.....	47
II.7.1. Procédé de Dip-coating.....	48
II.7.2. Spray-pyrolyse .....	49
II.7.3. Centrifugation « Spin-coating » .....	50
II.7.4. Dépôt par ablation laser .....	51
II.7.5. Pulvérisation cathodique (sputtering) .....	51
II.7.6. Evaporation sous vide .....	52

II.7.7. Enduction laminaire .....	53
II.7.8. Aérosol-gel.....	53
II.7.9. Technique de dépôt CVD.....	54
II.8. Applications des couches minces .....	55
II.9. Conclusion.....	56

### **Chapitre III : Elaboration des couches minces de ZrO<sub>2</sub>**

III.1. Introduction .....	64
III.2. Procédure expérimental.....	64
III.2.1. Préparation de la solution de trempage.....	64
III.2.2. Détermination de la quantité du zirconium et des dopants (Ni, Sn) : .....	64
a) Détermination de la masse du zirconium.....	64
b) Détermination de la masse des dopants .....	65
Exemple de calcul pour le dopant en nickel Ni (1%) .....	65
Exemple de calcul pour le dopant en étain Sn (20 %) .....	66
III.2.3. Protocole d'élaboration N° 01 .....	67
III.2.4. Protocole d'élaboration N° 02.....	68
III.2.5. Choix et préparation des substrats .....	69
III.2.5.1. Les substrats de verre.....	69
III.2.6. Procédure de nettoyage des substrats.....	69
III.2.7. Dépôt des couches minces par « Dip-caoting ».....	70
III.2.7.1. Dispositif de technique « Dip-caoting »	
III.2.7.2. Paramètres de dépôt .....	71
III.2.8. Traitement thermique .....	75
a) Séchage des films minces .....	75
b) Recuit des films minces .....	76
III.3. Techniques de caractérisation .....	76
III.3.1 Spectrométrie UV-Visible .....	76
III.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	78
III.3.2.1.Principe de la spectroscopie IR.....	79
III.3.2.2.FTIR de nos échantillons .....	79

III.3.3. Diffraction des rayons X.....	81
III.3.4. Spectroscopie d'impédance complexe (SI).....	83
III.3.4.1. Représentation théorique de l'impédance complexe .....	83
III.3.4.2. Représentation graphique de l'impédance coplexe.....	84
III.3.5. Microscope électronique à balayage (MEB) .....	85
III.3.6. Microscope à force atomique (AFM) .....	87
III.3.7. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	88
III.4. Conclusion.....	89

## **Chapitre IV : Résultats et Discussion**

IV.1. Introduction.....	94
IV.2. Résultats et discussion oxyde de zirconium dopé étain .....	94
IV.2.1. Propriétés morphologiques .....	94
IV.2.2. Propriétés structurales .....	96
IV.2.2.1. Calcul de la taille des grains .....	97
IV.2.3. Propriétés thermiques .....	98
IV.2.4. Spectroscopie Infrarouge.....	99
IV.2.5. Propriétés optiques .....	100
IV.3. Résultats et discussion oxyde de zirconium dopé nickel .....	106
IV.3.1. Analyses structurales .....	106
IV.3.1.1. Détermination de la taille des grains.....	107
IV.3.2. Propriétés optiques .....	108
IV.3.3. Spectroscopie Infrarouge.....	111
IV.4. Conclusion .....	114
Conclusion générale .....	118
Références Bibliographiques.....	120



## Liste des figures

Figure I.1: Diagramme de phase pression-température de la zircone massive pure. ....	18
Figure I.2: Diagramme d'équilibre Zr-O.....	19
Figure I.3: Transformations allotropiques des cristaux de $ZrO_2$ au cours du réchauffement et du refroidissement .....	21
Figure I.4.a: Structure cubique de la zircone cubique à haute température.....	22
Figure I.4.b: Structure fluorine $CaF_2$ .....	22
Figure I.5: Deux représentations de la structure de zircone quadratique: faces centrées(a); et centré (b). ...	23
Figure I.6: (a) Structure monoclinique de la zircone et (b) sa projection sur le plan (a,c). ....	24
Figure I.7: Variation des paramètres structuraux de $ZrO_2$ en fonction de la température. ....	25
Figure I.8: Conductivité de la zircone ( $ZrO_2$ ) tétragonale en fonction de la pression d'oxygène.....	27
Figure I.9: Relation entre la pression d'oxygène et la conductivité totale de la zircone ( $ZrO_2$ ) monoclinique à 990 °C.....	28
Figure II.1: Mécanisme réactionnel des procédés Sol-gel à base d'alkoxydes métalliques.....	38
Figure II.2: Transition sol-gel et ses produits.....	41
Figure II.3: Différents assemblages possibles des amas.....	43
Figure II.4: Représentation schématique de la transition sol-gel et obtention du xérogel.....	44
Figure II.5: Techniques de dépôt des couches minces .....	47
Figure II.6: Schéma du dispositif de dépôt par Dip-coating.....	48
Figure II.7: Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait). ....	49
Figure II.8 : Montage expérimental du système de spray pyrolyse.....	50
Figure II.9: Etapes de dépôt par la technique spin-coating. $\omega$ est la vitesse de la rotation du substrat .	51
Figure II.10: Schéma de principe de la technique PLD.....	51
Figure II.11: Schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode [104].....	52
Figure II.12: (a) Schéma de principe de l'évaporation, (b) les procédés de chauffage évaporation sous vide.....	52
Figure II.13: Dépôt de couches minces par induction laminaire .....	53
Figure II.14: Dépôt de couches minces : Aérosol-gel .....	54
Figure II.15: Principe de dépôt CVD .....	55

Figure III.1: Protocole d'élaboration des couches minces d'oxyde de Zirconium dopé étain .....	67
Figure III.2: Protocole d'élaboration des couches minces d'oxyde de Zirconium dopé nickel .....	68
Figure.III.3: Bain à ultrason utilisé.....	70
Figure III.4: Dispositif de dépôt des couches minces par dip-coating réalisé au sein de notre laboratoire ..	71
Figure III.5: Schéma de la formation de la couche par la méthode du trempage- tirage. Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément .....	73
Figure III.6: Différentes étapes de la formation d'une couche mince par la méthode trempage-tirage «Dip coating» .....	74
Figure III.7: Influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces.....	75
Figure III.8: Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage. ....	76
Figure III.9: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible. ....	77
Figure III.10: Spectromètre UV-Visible SHIMADZU 1650 PC.....	78
Figure III.11: Principaux composants d'un spectromètre FTIR en mode de transmission. ....	80
Figure III.12: Spectrométrie infrarouge. ....	80
Figure III.13: Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l. ....	82
Figure III.14: Diffractomètre de type Brunkers Axs Advanced. ....	83
Figure III.15: Schéma d'une fonction de transfert. ....	83
Figure III.16: Représentation de Nyquist. ....	85
Figure III.17: Principe de fonctionnement du Microscope électronique à balayage (MEB) .....	86
Figure III.18: Principe de fonctionnement du Microscope à force atomique (AFM). ....	87
Figure III.19: Schéma de la cellule de four Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) .....	88
Figure IV.1: Images AFM des échantillons et section d'une coupe transversale SEM du film ZrO <sub>2</sub> non dopé. ....	95
Figure IV.2: Profil de rugosité de surface du film ZrO <sub>2</sub> non dopé. ....	95
Figure IV.3 : Diffraction des Rayons X (DRX) de nano-cristaux de ZrO <sub>2</sub> non dopé et dopés étain ...	97
Figure IV.4: Thermogrammes DSC de xérogels ZrO <sub>2</sub> non dopé et dopés étain.....	98
Figure IV.5: Spectres FTIR des films ZrO <sub>2</sub> non dopé et dopés étain .....	99
Figure IV.6: Spectres UV-Visible des films ZrO <sub>2</sub> non dopé et dopés étain .....	101

Figure IV.7: Tracés de $T_{auc}$ des films $ZrO_2$ non dopé et dopés étain.....	101
Figure IV.8: Variation du gap optique des films minces $ZrO_2:Sn$ en fonction du taux de dopage. ....	103
Figure IV.9: Diagrammes de Nyquist des films de $ZrO_2$ dopés étain. ....	104
Figure IV.10: Variation de $R_p$ et $C_p$ en fonction du taux de dopage en Sn.....	105
Figure IV.11: Dépendance en température de la conductivité en courant alternatif du $ZrO_2$ dopés 10% étain .....	106
Figure IV.12: Spectres de transmission des films d'oxyde de zirconium $ZrO_2$ non dopé et dopés nickel. ....	109
Figure IV.13: Evolution de $(DO)^2$ en fonction de $h\nu$ des films $ZrO_2$ pour différents dopages. ....	109
Figure IV.14: Evolution du gap optique en fonction de taux de dopage des films de $ZrO_2$ .....	110
Figure IV.15: Variation de l'indice de réfraction et de la porosité en fonction du taux de dopage ....	111
Figure IV.16: Spectres infrarouges des couches minces de l'oxyde de zirconium non dopé et dopés nickel. ....	112
Figure IV.17: Spectres d'impédance complexe des films d'oxyde de zirconium $ZrO_2$ non dopé et dopés nickel.....	113

## Liste des tableaux

Tableau I.1: Coefficients de diffusion apparents de l'oxygène dans le zirconium. ....	20
Tableau I.2: Positions des atomes de la zircone dans les différentes phases.....	25
Tableau III.1: Calcul des quantités de nickel pour différents dopages.....	65
Tableau III.2: Calcul des quantités de l'étain pour différents dopages. ....	66
Tableau IV.1: Propriétés structurales des couches minces de $ZrO_2:Sn$ .....	98
Tableau IV.2: Gap optique, indice de réfraction et porosité des films $ZrO_2$ non dopé et dopés étain	102
Tableau IV.3: Valeurs de $f_{max}$ , $R_p$ et $C_p$ des films $ZrO_2$ non dopé et dopés étain .....	104
Tableau IV.4: Propriétés structurales des couches minces $ZrO_2:Ni$ .....	108
Tableau IV.5: Valeurs du gap optique des films d'oxyde de Zirconium $ZrO_2$ pour différents dopages. .....	111
Tableau IV.6: Valeurs de $f_{max}$ , $R_p$ et $C_p$ en fonction du taux de dopage. ....	113

## Liste des symboles

$E_g$	Gap optique.
$n_c$	Indice de cœur de fibre.
$n_g$	Indice de la gaine.
$A$	Constante.
$\eta$	Viscosité de la solution.
$\rho$	Densité du sol.
$\omega$	Vitesse de rotation du substrat.
$e$	Taux d'évaporation.
$v_0$	Vitesse de tirage.
$g$	Constante de gravité égale à 0.8.
$\theta$	Angle de mouillage.
$\gamma$	Tension superficielle du sol.
$r$	Rayon des pores.
$d$	Distance inter-réticulaire séparant deux plans de même famille (h, k, l).
$\lambda$	Longueur d'onde du rayonnement diffracté.
$n$	Nombre entier.
$\theta$	Déphasage.
$Z_r$	Partie réelle.
$Z_i$	Partie imaginaire.
$B$	Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction.
$\theta$	Angle de diffraction.
$h$	Constante de Planck.
$m$	Masse effective.
$n$	Concentration des électrons libres.

## Introduction générale

La communauté scientifique définit un film mince comme une couche ayant une épaisseur allant de quelques fractions de nanomètres à quelques micromètres. La technologie des couches minces constitue un élément clé dans le développement des nouveaux matériaux caractérisés par des propriétés inaccessibles et différentes de celles du matériau massif.

La science et la technologie des films minces jouent un rôle primordial dans le développement de nombreuses applications de la vie quotidienne. Quelques exemples d'exploitation sont répertoriés selon leurs fonctionnalités telles que la décoration (métallisation des surfaces), électriques (isolants, semi-conducteurs), mécaniques (résistance à la friction et l'usure), chimiques (protection contre les attaques acides), optiques (communication, anti-réflexion, photovoltaïque), ... En effet, elle constitue une solution permettant la minimisation de l'utilisation excessive de matériaux toxiques puisque la quantité déposée est limitée seulement à la surface du substrat et économise de manière générale la consommation de l'énergie nécessaire à sa production.

Le procédé sol-gel est apparu comme une technique de choix pour la préparation des céramiques et depuis une dizaine d'années, on assiste à un développement très important de cette technique. Cette méthode est une technique de synthèse chimique de matériaux par voie douce. Par rapport aux techniques conventionnelles, cette méthode se réalise à basse température, en phase liquide (assurant une bonne homogénéité) et conduit à des matériaux très purs. Elle fait appel à des précurseurs moléculaires de type alcoxydes ou à des sels métalliques. Ce procédé permet aussi de faire varier la porosité des matrices et de les obtenir sous formes de films minces. En effet depuis plusieurs années, le procédé sol-gel est de plus en plus appliqué à la réalisation de capteurs à fibres optiques et donne des résultats satisfaisants.

Les films minces de zircone sont d'un intérêt considérable en raison de leurs propriétés spécifiques pour des applications industrielles. Parmi elles, on peut citer la faible conductivité électrique ( $2 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ) [1], la bonne inertie chimique [2], l'excellente perméabilité [3], la bonne résistance au choc thermique [4] et la meilleure biocompatibilité [5].

Le dépôt des films de zircone peut être réalisé en utilisant une grande variété de technologies. Sachant que certaines propriétés d'utilisation et caractéristiques des films tels

que l'homogénéité du dépôt, l'adhérence du dépôt au substrat, la vitesse élevée de dépôt ne sont pas forcément toutes accessibles pour un certain nombre des technologies de dépôts.

Dans notre travail expérimental, on va utiliser une méthode appelée dip-coating, qui permet de déposer un film mince du sol sur substrat de pyrex et de silicium, avant que la gélification n'ait lieu. Après un ou plusieurs traitements thermiques, le film densifié constitue un guide d'onde optique. On peut, en adoptant le traitement thermique, déposer de nombreuses couches et d'obtenir des guides d'épaisseur importantes.

Cette thèse comporte quatre chapitres :

- ✓ Dans le premier chapitre, nous présentons les propriétés physico- chimiques du dioxyde de zirconium.
- ✓ Le deuxième chapitre est consacré aux généralités sur les procédés sol-gel.
- ✓ Le troisième chapitre présente l'élaboration des films d'oxyde de zirconium par la technique trempage-retrait « Dip-coating ».
- ✓ Enfin le quatrième chapitre sera consacré à la procédure expérimentale d'élaboration et aux techniques de caractérisation, ainsi que les résultats obtenus et leurs discussions.

**CHAPITRE I:**  
**Propriétés Physico-chimiques du Dioxyde de**  
**Zirconium**



### I.1. Introduction

Les oxydes binaires ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,...) ou ternaires (de type  $\text{ABO}_3$ ,  $\text{AB}_2\text{O}_7$ , ...) se distinguent par une richesse des propriétés physiques, mécaniques et thermiques intéressantes, lesquelles peuvent être employées dans de nombreuses applications d'ingénierie. Ces nombreux matériaux oxydes ont été utilisés intensivement sous forme de couches minces (typiquement quelques centaines de nanomètres à quelques microns), très minces (quelques dizaines de nanomètres) ou épaisses (plusieurs dizaines ou centaines de microns) selon l'application recherchée [6].

### I.2. Historique [7]

Le zirconium (Zr) est un élément chimique de la colonne IV et de la période cinq de la classification périodique des éléments, leur configuration électronique est  $[\text{Zr}] 5s^2 4d^2$ , son numéro atomique est 40 et sa masse atomique est  $91.224 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Il appartient aux métaux de transition et il a un état d'oxydation principal (+4) et cinq isotopes naturels ( $90\text{Zr}$ ,  $91\text{Zr}$ ,  $92\text{Zr}$ ,  $94\text{Zr}$  et  $96\text{Zr}$ ), dont  $90\text{Zr}$  est le plus abondant à 51,5% de la masse totale. La température de fusion de Zr est de  $1855^\circ\text{C}$  et la température d'ébullition est de  $4371^\circ\text{C}$ .

Le nom du métal zirconium, de l'arabe Zargon (de couleur dorée), vient lui-même de deux mots persans Zar (or) et Gun (couleur)[8],[9]. On remarquera qu'un abus de langage fait fréquemment employer les mots oxyde de zircon en lieu et place de dioxyde de zirconium. Les américains le nomment zirconia [9,10].

Le dioxyde métallique ( $\text{ZrO}_2$ ), a été identifié en 1789 par le chimiste Allemand Martin Heinrich Klaproth et il a été isolé par le chimiste suédois Jöns Jacob Berzelius en 1824. La Baddeleyite est un minerai rare, découvert en 1892 au Sri Lanka par Joseph Baddeley. Ses principaux gisements se trouvent en Afrique du sud mais, sa rareté sous cette forme fait que les quantités produites ne suffisent pas à couvrir la demande. On exploite donc le sable zirconifère d'Australie, constitué à 67 % de silicate de zirconium [9].

La première application biomédicale rapportée de Zr était en 1969 par Helmer et Driskell; Cependant, Christel (1989) a d'abord utilisé Zr pour fabriquer la rotule pour le remplacement total de la hanche [11]. Le Zirconium n'est jamais trouvé comme un métal indigène dans la nature. Il fait partie des roches ignées mélangées à d'autres éléments tels que le fer, le titane et l'oxyde de silicium. La principale source de Zr est le zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) que l'on trouve principalement en Australie, en Afrique du Sud, au Brésil, en Inde, en Russie et

aux États-Unis. Le Zirconium est également présent dans de nombreuses autres espèces minérales, y compris la baddeleyite [12].

### I.3. Structure de la zirconite

En fonction des conditions de température et de pression, la zirconite peut adopter plusieurs arrangements cristallins (Figure I.1) [13-15].

Le diagramme de phase montré dans la figure I.1 issu de travaux d'Ohtaka *et al* [15,16] résume les changements de phase structuraux pour la zirconite pure et stœchiométrique. Ce diagramme nous montre que la zirconite est susceptible de présenter 4 types de symétrie : cubique ( $Fm3m$ ), quadratique ( $2P_4/nmc$ ), orthorhombique ( $Pbca$  et  $Pnam$ ) et monoclinique ( $1P_2/c$ ).

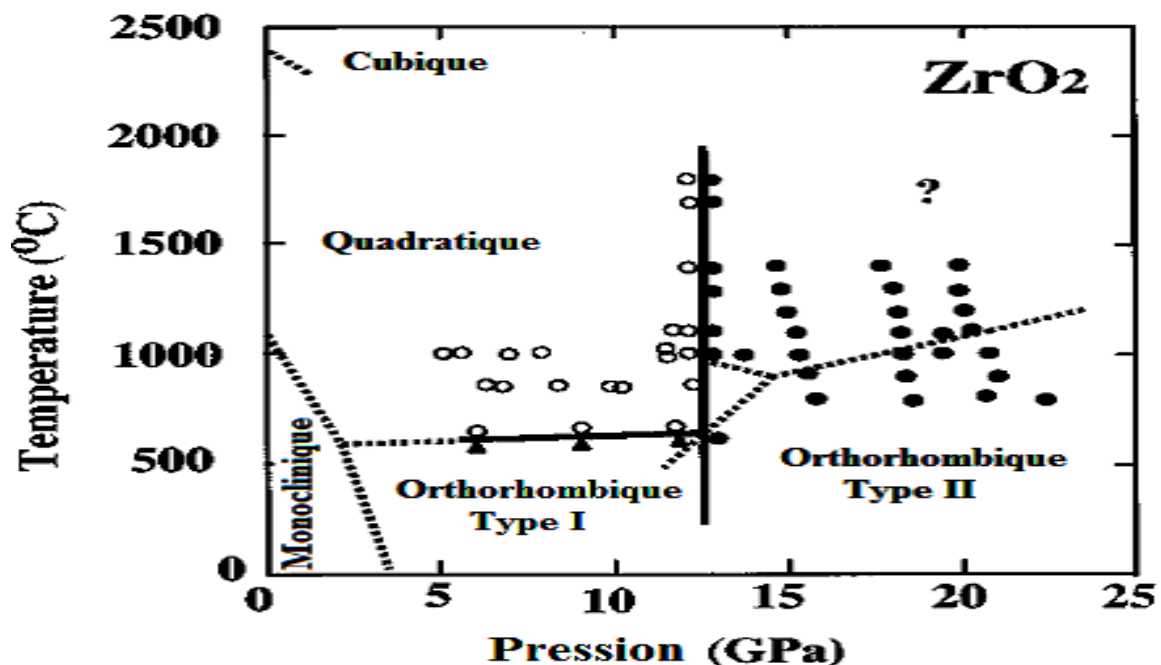


Figure I.1: Diagramme de phase pression-température de la zirconite massive pure [15,16].

### I.4. Le zirconium pur

A température ambiante et jusqu'à 863°C, le zirconium présente une structure cristalline hexagonale compacte appelée phase  $\alpha$ -Zr. Le rapport de paramètres de maille de cette structure ( $c/a = 1.593$ , avec  $a = 0.323$  nm et  $c = 0.515$  nm, d'après la fiche JCPDS 5-0665) est inférieur à la valeur théorique ( $c/a = 1.633$ ) d'un métal de structure hexagonale compacte. Cela est une caractéristique particulière de ce matériau qui appartient au groupe IV de la classification périodique des éléments. Au-delà de 863°C, le zirconium subit une transformation allotropique vers une structure cubique centrée appelée  $\beta$ -Zr (paramètre de maille de 0.354 d'après la fiche JCPDS 8-378). A ces deux variétés allotropiques stables à

pression atmosphérique s'ajoute une troisième forme cristalline à haute pression appelée  $\omega$ -Zr. Son système cristallin est de structure hexagonale ( $c/a = 0.627$ , avec  $a = 0.504\text{nm}$  et  $c = 0.314\text{ nm}$ , d'après la fiche JCPDS 26-1399). La transformation allotropique  $\alpha$ -Zr  $\Rightarrow$   $\beta$ -Zr peut avoir lieu à température ambiante sous une pression supérieure à 2.2 GPa (Levin et al. 1975). La température de fusion du zirconium est de 1850°C [17].

### I.5. Système Zr-O

Le diagramme de phase du système binaire Zr-O présenté dans la Figure I.2 montre qu'une grande quantité d'oxygène peut être dissoute en position interstitielle dans la phase  $\alpha$ -Zr (jusqu'à ~29% à 500°C) et qu'un seul oxyde de zirconium est stable à la pression atmosphérique : la zircone  $\text{ZrO}_2$ . En solution solide, les atomes d'oxygène occupent de manière aléatoire les sites octaédriques de la phase  $\alpha$ -Zr. D'autres phases ( $\alpha'$ Zr et  $\alpha''$ Zr) résultant du réarrangement ordonné des atomes d'oxygène dans les sites octaédriques du réseau apparaissent à des fortes teneurs en oxygène et à des températures inférieures à 970°C [17,18].

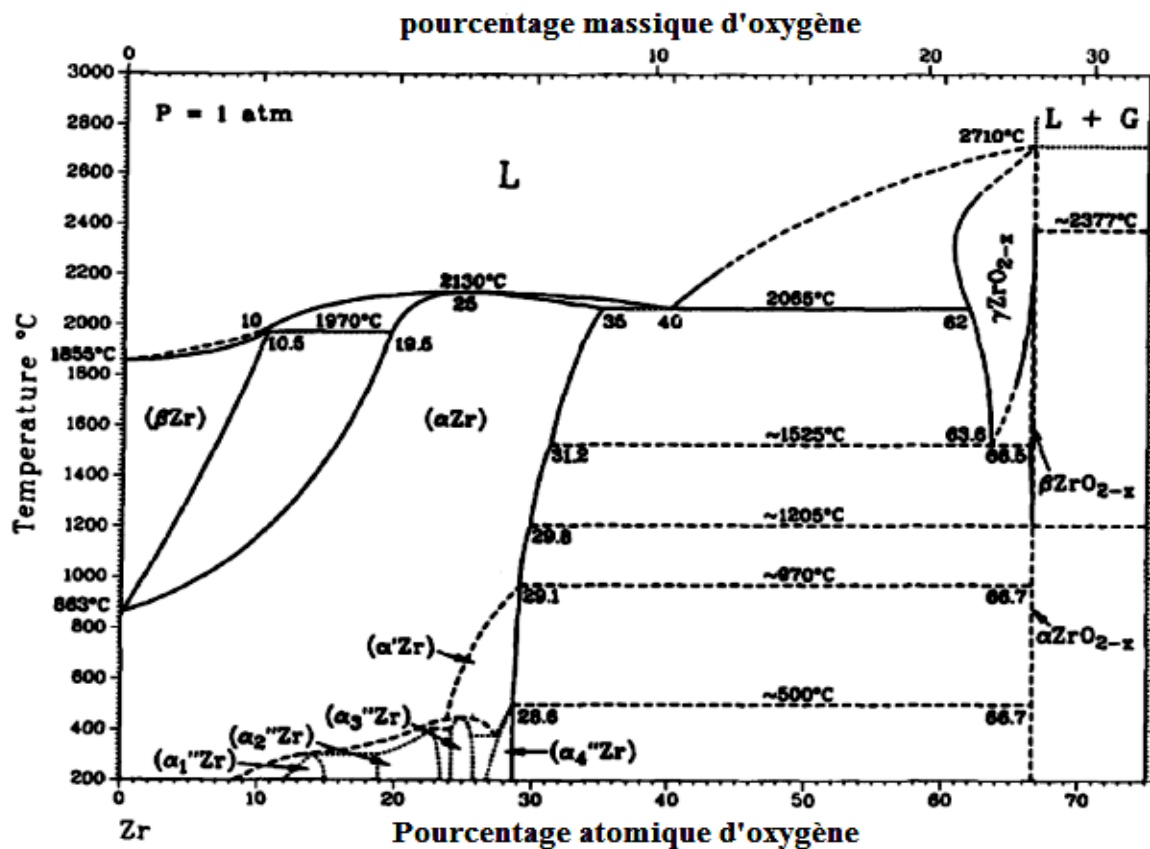


Figure I.2: Diagramme d'équilibre Zr-O [18].

### I.6. Diffusion de l'oxygène dans le zirconium

De nombreuses études ont porté sur la diffusion de l'oxygène dans le zirconium, qu'il soit sous forme pure [19-22] ou alliée [23,24]. D'une manière générale, les diverses expérimentations mises à profit dans ce sens peuvent être divisées en deux catégories, suivant que le gradient de diffusion de l'oxygène est analysé suite à l'oxydation des éprouvettes ou bien à la dissolution d'une couche d'oxyde préalablement formée à leur surface. Le tableau I.1 présenté ci-dessous rassemble de manière non-exhaustive quelques travaux réalisés sur le Zircaloy-4, l'alliage Zr-1Nb et le Zirconium pur [25].

Matériau	$D_a$ (cm <sup>2</sup> /s)	T (°C)	Méthode	$D_a$ à 360°C (cm <sup>2</sup> /s)	$D_a$ à 500°C (cm <sup>2</sup> /s)	Auteur(s)
$\alpha$ -Zr	$0,0661 \cdot \exp\left(-\frac{183920}{RT}\right)$	[290-650]	frottement interne	$4,4 \cdot 10^{-17}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$	[Ritchie, 1977]
$\alpha$ -Zr	$0,107 \cdot \exp\left(-\frac{190499}{RT}\right)$	[550-650]	oxydation	$2,1 \cdot 10^{-17}$ (*)	$1,4 \cdot 10^{-14}$ (*)	[Quataert, 1970]
Zy-4	$4,604 \cdot \exp\left(-\frac{214440}{RT}\right)$	[973-1523]	Oxydation/dissolution	$9,3 \cdot 10^{-18}$ (*)	$1,5 \cdot 10^{-14}$ (*)	[Ma, 2008]
Zr-1Nb	$0,172 \cdot \exp\left(-\frac{187470}{RT}\right)$	[300-450]	dissolution	$5,8 \cdot 10^{-17}$	$3,7 \cdot 10^{-14}$ (*)	[Zhang, 2002]
$\alpha$ -Zr selon [0001]	$4,14 \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(-\frac{199100}{RT}\right)$	[300-500]	oxydation	$1,5 \cdot 10^{-18}$	$1,5 \cdot 10^{-15}$	[Flinn, 1993]
$\alpha$ -Zr selon [0001]	$0,115 \cdot \exp\left(-\frac{186103}{RT}\right)$	[200-500]	oxydation	$5,1 \cdot 10^{-17}$	$3,1 \cdot 10^{-14}$	[Li, 1995]
$\alpha$ -Zr selon [10 $\bar{1}$ 0]	$1,07 \cdot \exp\left(-\frac{193346}{RT}\right)$	[200-500]	oxydation	$1,2 \cdot 10^{-16}$	$9,2 \cdot 10^{-14}$	[Li, 1995]

Tableau I.1: Coefficients de diffusion apparents de l'oxygène dans le zirconium [25].

La constante R est exprimée en  $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ .

Les valeurs notées (\*) sont des estimations faites à partir d'une extrapolation des expressions proposées.

### I.7. Structure cristalline [16,26]

La zircone existe à pression atmosphérique sous trois variétés polymorphiques, les phases: monoclinique, tétragonale et cubique (figure I.1 [14] et I.3 [9,27] (dans le sens d'augmentation de température) :

- ✓ monoclinique ( $T < 1200^\circ\text{C}$ ): groupe d'espace  $1P_2/c$ .
- ✓ quadratique ( $1200^\circ\text{C} < T < 2377^\circ\text{C}$ ): groupe d'espace  $2P_4/nmc$ .
- ✓ cubique ( $2377^\circ\text{C} < T < 2710^\circ\text{C}$ ): groupe d'espace  $Fm3m$ .

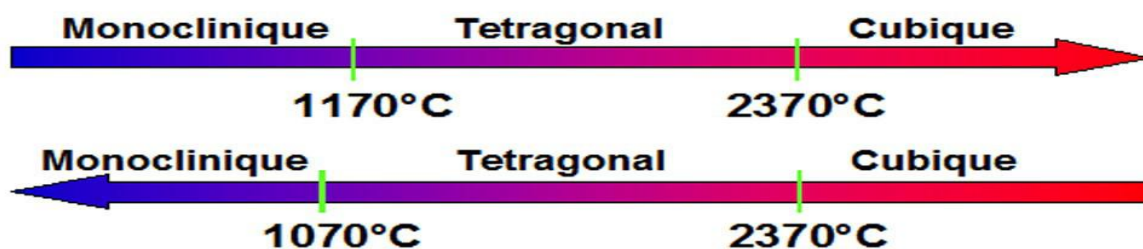


Figure I.3: Transformations allotropiques des cristaux de  $ZrO_2$  au cours du réchauffement et du refroidissement[9,27]

Cristallographiquement, ces trois structures sont proches les unes des autres. La phase cubique est une structure type fluorine  $CaF_2$  [11,28], et deux autres peuvent être considérées comme des distorsions de la maille de cette phase [16,29] du fait d'un déplacement des atomes, plus important dans le cas de la zircone monoclinique que celui de la zircone quadratique.

### I.7.1. Phase cubique

La zircone cubique (c- $ZrO_2$ ) stœchiométrique existe, à pression ambiante, de  $2377^\circ C$  jusqu'au point de fusion à  $2710^\circ C$ . La maille de la zircone cubique, représentée dans la figure I.4.a, est une structure type fluorine [16,28] (figure I.4.b) qui appartient au groupe de symétrie  $Fm\bar{3}m$ . Les paramètres de la maille déterminé par diffraction de rayons X sont:  $a = b = c = a_c = 5,117 \text{ \AA}$  et  $\beta = 90^\circ$  [16,30]. La maille primitive de la zircone cubique contient une unité formulaire, c'est-à-dire un atome de zirconium (sur le site 4a) et deux atomes d'oxygène (sur le site 8c). Les coordonnées résumées des atomes dans cette phase sont données dans le tableau I.2.

A partir du diagramme de phase température-composition (figure I.1) donné par H. Paker, nous notons que la phase cubique peut s'étendre dans une large gamme de composition d'oxygène de  $Zr_2O_3$  à  $ZrO_2$ . La non-stœchiométrie d'oxygène peut stabiliser la phase cubique à une température ( $\sim 1525^\circ C$ ) bien en dessous de la stabilité du composé stœchiométrique ( $2377^\circ C$ ). D'après P. Kountouros et G. Petzow [16,31], la présence de lacunes en atomes d'oxygène dans le réseau est la cause de ce phénomène et la stabilisation chimique apparaît quand un oxyde de valence différente s'allie avec la zircone. Cette coalition est la cause de l'apparition de sites vacants d'atomes d'oxygène. La raison invoquée par la stabilisation en présence de lacunes est la suivante: dans la phase monoclinique stable à température ambiante. L'atome de zirconium est en coordinence 7, tandis que dans la phase cubique et quadratique, il est en coordinence 8. Notons que le rayon ionique d'ion d'oxygène  $O^{2-}$  ( $1,4 \text{ \AA}$ ) est deux fois plus grand que celui d'ion de zirconium  $Zr^{4+}$  ( $0,8 \text{ \AA}$ ). La large concentration de

lacunes en oxygène permet aux atomes d'oxygène dans le réseau de bouger facilement. Cela facilite, pour les atomes de zirconium, le passage d'une coordinence 7 à une coordinence 8, approchant ainsi la structure de haute symétrie.

Figure I.4.a: Structure cubique de la Zircone cubique à haute température [16,28].

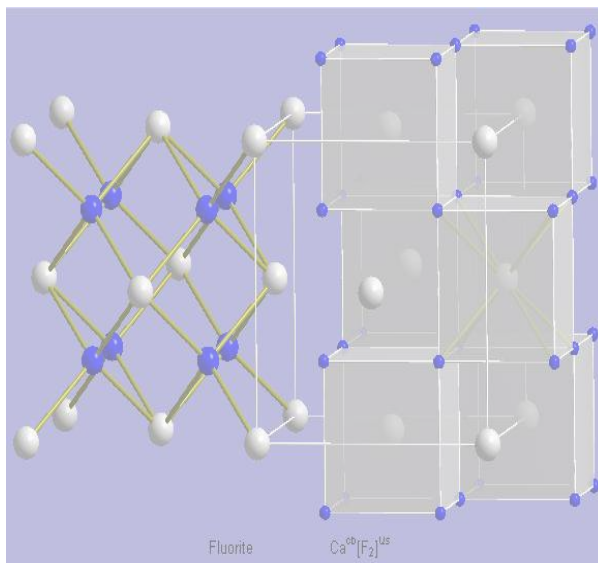
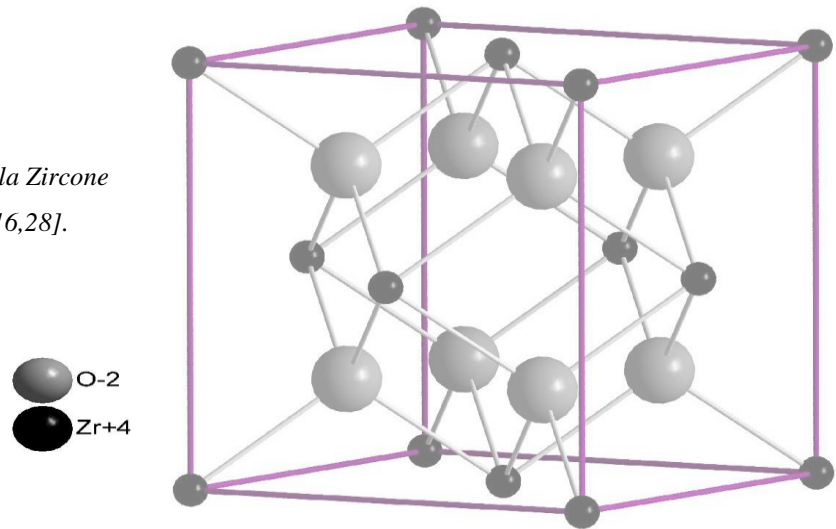


Figure I.4.b: Structure fluorine  $CaF_2$  [16,28]



### I.7.2. Phase quadratique

Lorsque la température décroît en dessous de  $2377^{\circ}C$ , la symétrie de la zircone devient quadratique sans variation de volume notable. La structure de cette phase stable jusqu'à  $1200^{\circ}C$  (à pression atmosphérique) correspond à une faible distorsion par rapport à la zircone cubique.



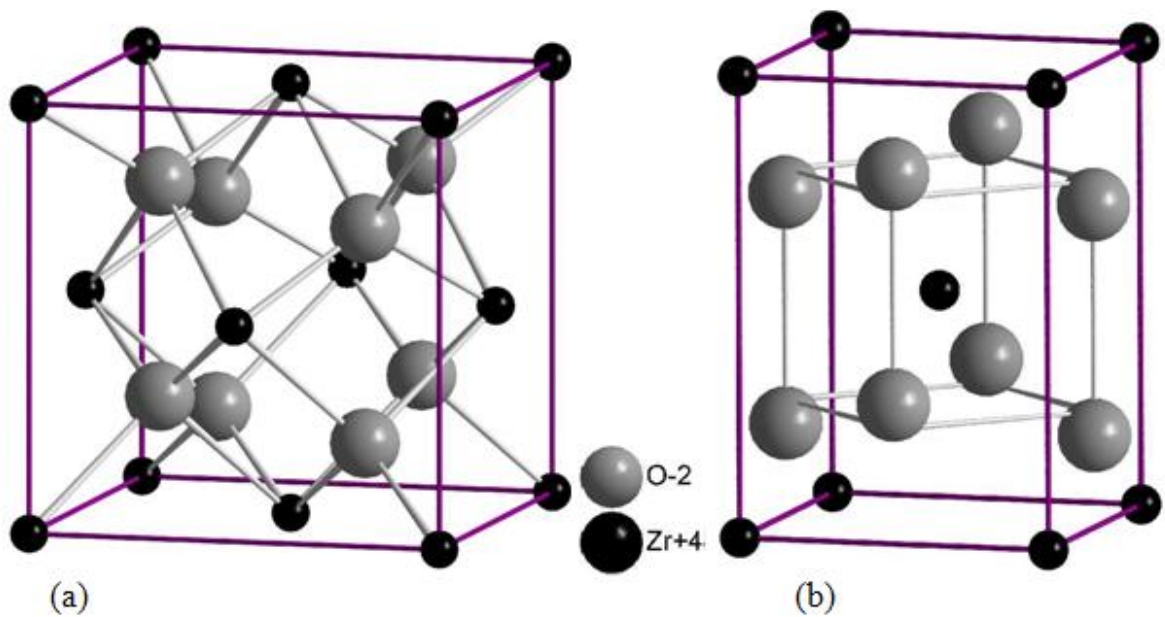


Figure I.5: Deux représentations de la structure de zircone quadratique: faces centrées(a) ; centré (b) [16].

Au cours de la transformation, les colonnes d'oxygène se traduisent alternativement vers le bas et vers le haut suivant la direction  $\langle 001 \rangle$  (axe  $c$ ) d'un intervalle de  $\delta = 0,051c$ . Ceci a pour effet de promouvoir 8 atomes oxygènes voisins de l'atome Zr de façon que ces 8 oxygènes entourent les atomes Zr en deux tétraèdres s'interpénétrant. Sur les figure I.5, nous observons les colonnes d'oxygène consécutives se traduisant alternativement le long de l'axe  $c$  en deux sens opposés. Ce mouvement des atomes d'oxygène s'est accompagné d'une distorsion quadratique. Le contact O-O conduit à une contraction des paramètres  $a$  et  $b$  et une augmentation de  $c$ . On observe que :  $c = 1,022a_c$ .

La maille de la zircone quadratique (q-ZrO<sub>2</sub>) contient deux unités formulaires dont deux atomes de zirconium se placent sur les sites 2a et quatre atomes d'oxygène se placent sur les sites 4d. Dans la pratique, il y a deux façons de représenter la structure de q-ZrO<sub>2</sub>. Certains auteurs utilisent une analogie avec la structure faces centrées (fc) de fluorine (CaF<sub>2</sub>) (figure I.5a), tandis que les autres prennent la maille centrée (c) conventionnelle (figure I.5b). Les paramètres de ces deux descriptions sont reliés de façon suivante :  $a_{fc} = b_{fc} = a_c\sqrt{2}$  et  $c_{fc} = c_c$  où  $a_c = b_c = 5,074$  et  $c_c = 5,188$  [16,32].

## I.7.3. Phase monoclinique

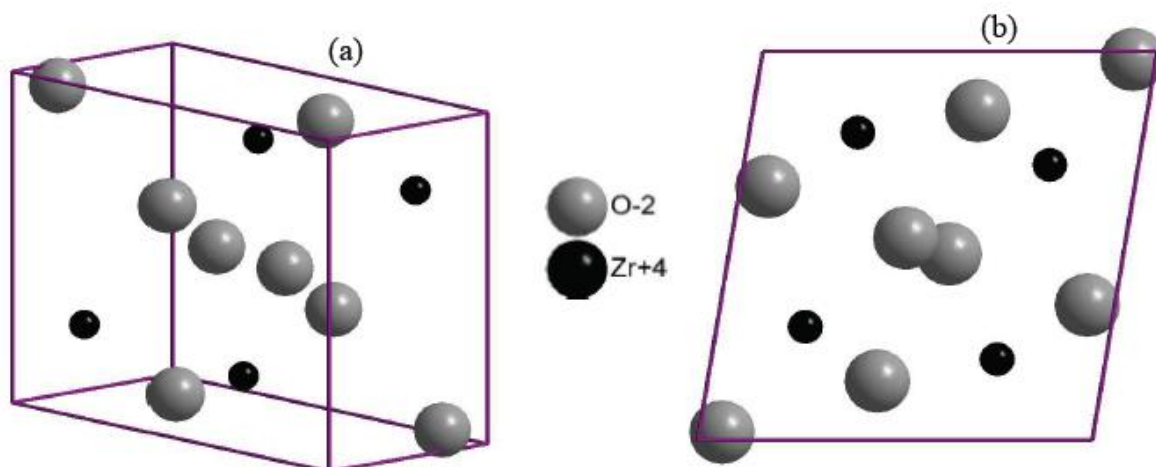


Figure I.6: (a) Structure monoclinique de la zirconite et (b) sa projection sur le plan (a,c) [16,33].

Lorsque la température est inférieure à 900°C, la zirconite quadratique se transforme totalement en zirconite monoclinique (m-ZrO<sub>2</sub>). La transformation de q-ZrO<sub>2</sub> vers m-ZrO<sub>2</sub> (q→m) correspond à une augmentation de l'angle  $\beta$  d'une valeur de 9° environ et d'une diminution volumique approximative de 3,5% [16,33]. La zirconite monoclinique appartient au groupe d'espace  $P2_1/c$  [16,33]. La maille de la zirconite est représentée dans la figure 1.6, elle contient 4 unités formulaires dont 4 atomes de zirconium et 8 atomes d'oxygène sont tous sur les sites 4e. Les paramètres de la maille et les coordonnées des atomes de la zirconite sont donnés dans le tableau I.2.

Le processus de transformation monoclinique  $\leftrightarrow$  quadratique (m  $\leftrightarrow$  q) est réversible, il s'étale dans une gamme de température assez large. Cependant, Subarao [34] a montré qu'il existait une très forte hystérésis d'environ 300°C [33,34] dans la transformation inverse q→m par rapport à la transformation directe m → q. La transformation directe m→q commence à 1000°C et se termine à 1200°C, domaine au sein duquel les deux phases peuvent coexister [34]. Tandis que la transformation inverse commence à 900°C et se termine vers 700°C. Dans les deux sens, la température de transformation est très affectée par la stœchiométrie, la pureté de ZrO<sub>2</sub>, l'effet de taille de cristallites, l'effet de contraintes de compression...etc. Pour cette raison, d'une étude à l'autre, et suivant l'atmosphère considérée, l'intervalle de transition de phase peut varier.



## I.8. Les propriétés de ZrO<sub>2</sub>

### I.8.1. Propriétés structurales

Signalons en outre quelques propriétés structurales spécifiques de m-ZrO<sub>2</sub> [16] :

1) La dilatation est très anisotrope (figure I.7) ;

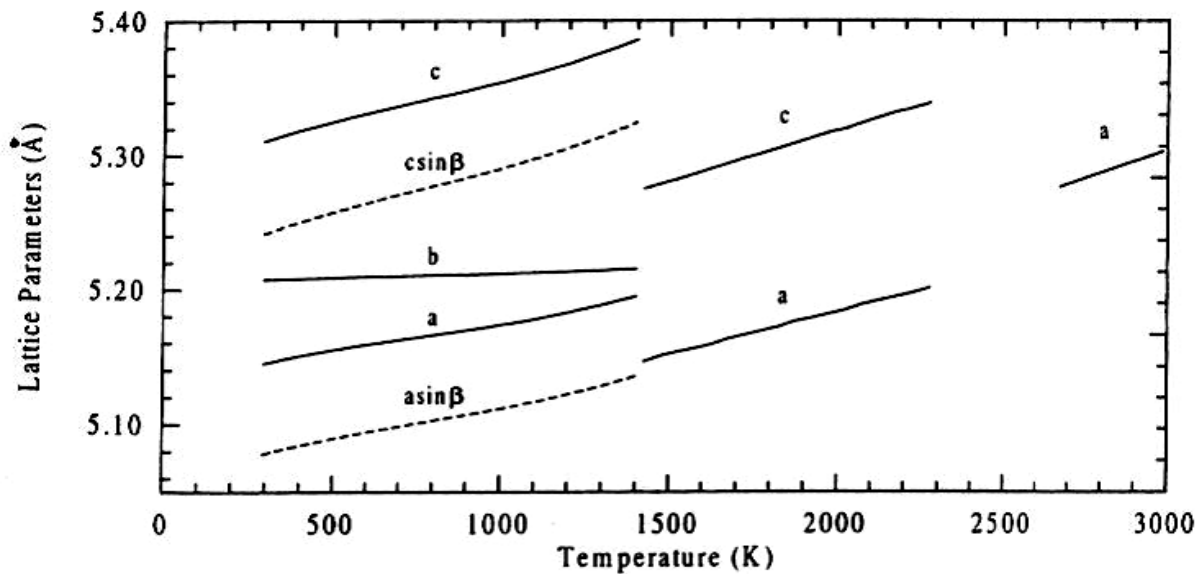


Figure I.7: Variation des paramètres structuraux de ZrO<sub>2</sub> en fonction de la température [16].

2) Le paramètre  $c$  de la maille monoclinique change nettement avec l'augmentation de la température tandis que le paramètre  $b$  reste quasiment inchangé et le paramètre  $a$  reste très près d'une valeur moyenne. Le tableau I.2 ci-dessous résume les caractéristiques structurales de la zircone suivant la phase considérée :

Phase	Paramètres de maille (Å)				Positions des atomes				Groupe d'espace
	$a$	$b$	$c$	$\beta$	atomes	$x$	$y$	$z$	
Cubique	5,117	5,117	5,117	90°	Zr	0	0	0	$Fm\bar{3}m$
					O	0,25	0,25	0,25	
Quadratique	3,594	3,594	5,182	90°	Zr <sub>1</sub>	0	0	0	$P4_1/nmc$
					Zr <sub>2</sub>	0,5	0,5	0,5	
					O <sub>1</sub>	0	0,5	0,193	
					O <sub>2</sub>	0,5	0	0,807	
					O <sub>3</sub>	0	0,5	0,693	
					O <sub>4</sub>	0,5	0	0,307	
Monoclinique	5,1507	5,2028	5,3156	99,194	Zr	0,2754	0,0395	0,2083	$P2_1/c$
					O <sub>1</sub>	0,070	0,3317	0,3477	
					O <sub>1</sub>	0,4416	0,7569	0,4792	

Tableau I.2: Positions des atomes de la zircone dans les différentes phases [16].

### I.8.2. Propriétés thermiques

Le coefficient de dilatation thermique de la zircone ( $ZrO_2$ ) à différentes directions cristallographiques est  $a : 7,16 \times 10^{-6} \text{ mK}^{-1}\text{m}^{-1}$  ;  $b : 2,16 \times 10^{-6} \text{ mK}^{-1}\text{m}^{-1}$  ;  $c : 1,26 \times 10^{-6} \text{ mK}^{-1}\text{m}^{-1}$  pour la phase monoclinique, et  $a : 10,8 \times 10^{-6} \text{ mK}^{-1}\text{m}^{-1}$  ;  $b : 13,7 \times 10^{-6} \text{ mK}^{-1}\text{m}^{-1}$  pour la phase tétragonale [35]. La zircone ( $ZrO_2$ ) stabilisée dans les revêtements de barrière thermique (TCB) est omniprésente, elle se trouve dans les doublures de combustion, les sections de transition, les aubes de turbine, et les pales de rotor [36]. Son utilisation permet une augmentation de 200 K de la température de fonctionnement du moteur, ce qui entraîne un rendement beaucoup plus élevé [37], grâce à sa faible conductivité thermique ( $1.675 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  à 100 °C et  $2.094 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  à 1300 °C [38]). D'ailleurs la valeur du coefficient de dilatation thermique de la zircone ( $ZrO_2$ ) massive polycristalline tétragonale est  $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [38], similaire à des alliages ferreux.

### I.8.3. Propriétés optiques

L'oxyde de zirconium est largement étudié en vue d'applications dans le domaine de la photonique en raison de leur bonne transparence et de leur indice de réfraction élevé (supérieur à 2 dans les phases denses). Outre leur bonne stabilité chimique et photochimique, ils sont intéressants pour leurs propriétés optiques. Sous forme de couches minces, l'oxyde de zirconium est un très bon candidat pour la réalisation de guides d'onde optiques [39].

### I.8.4. Propriétés mécaniques

La détermination des caractéristiques mécaniques de la zircone ( $ZrO_2$ ) tétragonale et cubique pures est extrêmement difficile à cause des températures très élevées pour de telles mesures. Par conséquent, seule la zircone ( $ZrO_2$ ) monoclinique a été étudiée de façon complète dans sa forme pure. Les propriétés de la zircone ( $ZrO_2$ ) tétragonale et cubique ont été déterminées pour de nombreuses zircons stabilisées à une température ambiante par ajout d'éléments rares. Le module d'Young de la zircone ( $ZrO_2$ ) de structure monoclinique est autour de 150 - 200 GPa [40,41], alors que celui de la zircone ( $ZrO_2$ ) tétragonale est plus élevée, 220 GPa (non-dopé, nanocristalline) [40]. Le module d'Young de la zircone ( $ZrO_2$ ) cubique est compris entre 171 et 288 GPa [41]. La dureté de la zircone ( $ZrO_2$ ) est d'environ 9.2 GPa pour les échantillons monocliniques avec une densité > 98 % [42], 11 GPa pour  $ZrO_2$  dopé par yttrium (1,5 mol % yttrium) [42] et d'environ 15 GPa pour un dopage plus important de l'yttrium [43].

La zircone HIP et TZP ont des propriétés mécaniques qui sont évaluées par la résistance initiale, la résistance à la propagation des fissures, la stabilité à long terme et la résistance à la corrosion [9].

### I.8.5. Propriétés électriques

Dans le domaine de la micro-électronique, la zircone ( $ZrO_2$ ) est le matériau candidat pour des applications haut- $\kappa$  en raison de sa constante diélectrique élevée ( $\epsilon > 20$ ) et sa grande largeur de bande (band gap  $E_g > 5$  eV) [44-46]. La zircone ( $ZrO_2$ ) cubique dopée avec des oxydes tels que CaO et  $Y_2O_3$  est le matériau pour de nombreuses applications à haute température en raison de sa conductivité ionique extrêmement élevée à des hautes températures [47].

La conductivité de  $ZrO_2$  tétragonale et monoclinique dépend de la pression d'oxygène [48-50]. La zircone (tétragonale et monoclinique) est un conducteur mixte ionique et électronique ; sa conductivité varie en fonction de la température et de pression d'oxygène. La conductivité de la zircone ( $ZrO_2$ ) tétragonale a une grande contribution ionique (figure I.8) [49]. Quand à la zircone ( $ZrO_2$ ) monoclinique, à basses pressions, elle présente un caractère de type n, tandis qu'à des pressions plus élevées, elle présente un caractère de type p (figure I.9).

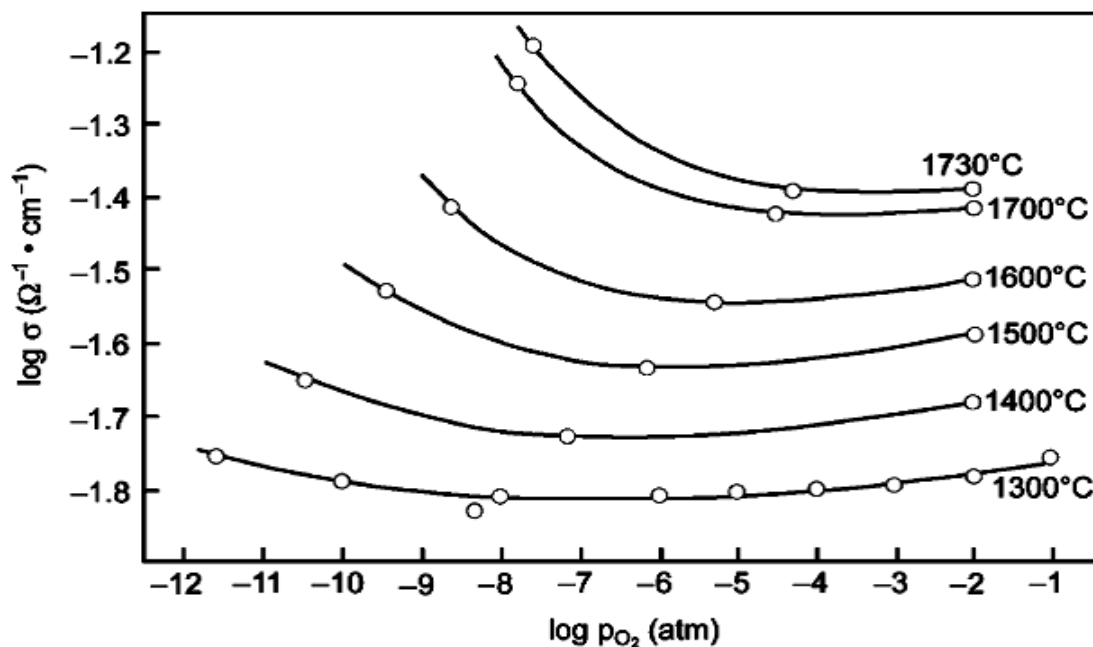


Figure I.8: Conductivité de la zircone ( $ZrO_2$ ) tétragonale en fonction de la pression d'oxygène [49].

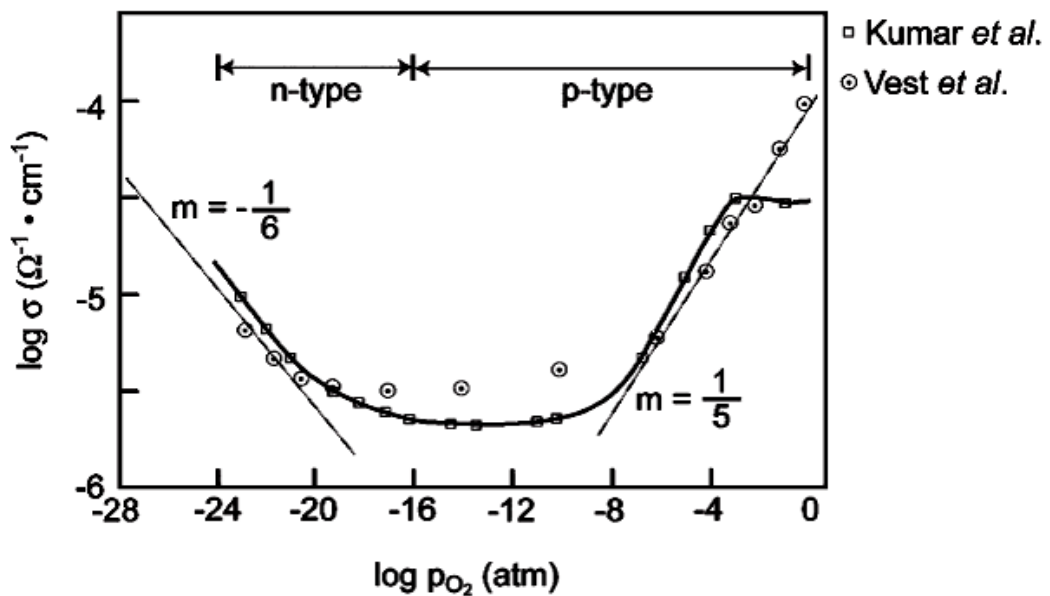


Figure I.9: Relation entre la pression d'oxygène et la conductivité totale de la zircone ( $\text{ZrO}_2$ ) monoclinique à 990 °C,[50].

### I.8.6. Propriétés de diffusion

La zircone ( $\text{ZrO}_2$ ) dopée, avec environ 8 mole (%)  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , est utilisée comme électrolyte dans les piles à combustible à oxyde solide. La deuxième utilisation connue de  $\text{ZrO}_2$  stabilisée est dans les capteurs d'oxygène. La très haute conductivité ionique de  $\text{ZrO}_2$  dopée est utilisée dans ces types de dispositifs. Les propriétés de diffusion de  $\text{ZrO}_2$  sont étroitement liées à la conductivité ionique, à la structure de  $\text{ZrO}_2$  (phase) et à la composition (type et pourcentage du dopant). Les coefficients d'autodiffusion d'oxygène dans  $\text{ZrO}_2$  pure (monoclinique) à 300 et 700 Torr sont donnés par les équations suivantes [41] :

$$P = 300 \text{ Tor} : D = 9.73 * 10^{-3} \exp \left\{ -\frac{56 \pm 2.4 \text{ cal/mol}}{RT} \right\}$$

$$P = 700 \text{ Tor} : D = 2.34 * 10^{-2} \exp \left\{ -\frac{45300 \pm 1200 \text{ cal/mol}}{RT} \right\}$$

### **I.9. Applications d'oxyde de Zirconium [6]**

Parmi ces matériaux oxydes, la communauté scientifique s'intéresse plus particulièrement à la zircone ( $ZrO_2$ ) qui est un candidat de choix pour diverses applications technologiques telles que:

#### **I.9.1. Les applications électroniques**

La zircone est considérée comme un bon matériau d'isolation électrique, il était impliqué dans la fabrication des transistors CMOS (complementary-metal-oxide-semiconductor) [51], des nouvelles générations de mémoires de stockage non volatile [52,53] et des condensateurs de stockage [54].

#### **I.9.2. Les applications optiques**

Les verres d'oxyde de zirconium sont largement étudiés en vue d'applications dans le domaine de la photonique en raison de leur bonne transparence (environ 42%) et de leur indice de réfraction élevé (de l'ordre de 2,12) [6,39], la zircone est l'élément de base pour concevoir des miroirs en laser ainsi que pour intervenir dans des appareillages d'infrarouge, aussi oxyde de Zirconium est un très bon candidat pour la réalisation de guides d'onde optiques [39].

#### **I.9.3. Les applications thermiques**

La zircone souvent dopée est utilisée comme barrière thermique (TBC's) afin de limiter le transfert thermique et augmenter la performance des turbines à gaz en assurant une protection des pièces métalliques [55].

#### **I.9.4. Les applications sanitaires**

La zircone est, aujourd'hui, un support de choix en dentisterie esthétique ainsi que pour certaines restaurations prothétiques du fait de sa bonne biocompatibilité [56].

#### **I.9.5. D'autres Applications**

Les domaines d'applications de la zircone ( $ZrO_2$ ) sont très diversifiés, puisque la zircone ( $ZrO_2$ ) présente un grand intérêt en industrie aéronautique, nucléaire et aussi dans le domaine de la micro-électronique. La zircone ( $ZrO_2$ ) en poudre sert par exemple comme catalyseur ou support de catalyseur dans des procédés tels que la synthèse de gaz par vaporeformage [57]. La zircone ( $ZrO_2$ ) est utilisée également comme élément dans les piles

à combustibles [58], ou comme barrière thermique pour les matériaux à haute température [59].

### **I.10. Conclusion**

Dans ce chapitre, on a donné une synthèse bibliographique détaillée consacrée à la présentation des propriétés physico-chimiques du matériau ( $ZrO_2$ ) qui est considéré comme l'un des plus intéressants semi-conducteurs du fait de ses propriétés, ses caractéristiques et ses applications dans l'industrie.

### Bibliographie

- [1] Fouquier R, « Pourquoi je m'accroche à la zircone », *Tech Dent*, n° 260 -261, p. p.115-122, 2008.
- [2] M. Levichkova, V. Mankov, N. Starbov, D. Karashanova, B. Mednikarov, et K. Starbova, « Structure and properties of nanosized electron beam deposited zirconia thin films », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 141, n° 1, p. 70 -77, juin 2001.
- [3] Laborde G, Margossian P, « Restaurations céramocéramiques », *EMC Elsevier Masson SAS Paris*, vol. Odontologie, C-15, p. 23 -272, 2007.
- [4] S. Ogawa, A. Takeda, M. Oguchi, K. Tanaka, T. Inomata, et M. Kogoma, « Zirconia coating on amorphous magnetic powder by atmospheric pressure glow plasma », *Thin Solid Films*, vol. 386, n° 2, p. 213 -216, mai 2001.
- [5] R. Rampon, « Elaboration et optimisation d'électrolytes pour piles à combustible de type SOFC », PhD Thesis, Thèse, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2007.
- [6] M. Jouili, « Caractérisations mécaniques et microstructurales des films de zircone obtenus par MOCVD et Sol-Gel », phd thesis, Université Paris Sud - Paris XI, 2011.
- [7] A. Marinis *et al.*, « Fracture toughness of yttria-stabilized zirconia sintered in conventional and microwave ovens », *J. Prosthet. Dent.*, vol. 109, n° 3, p. 165 -171, mars 2013.
- [8] J. Buijs, « Zircone un matériau méconnu », *Strat. Prothétique*, vol. 3, n° 1, p. 39 -42, 2003.
- [9] M. Helfer, *Étude des matériaux de reconstruction prothétique odontologique en salive artificielle*. Université de Lorraine, 2012.
- [10] FERRARI J-L., SADOUN M, « Classification des céramiques dentaires », *Cah Prothèse*, n° 89, p. 17 -25, 1995.
- [11] C. Piconi et G. Maccauro, « Zirconia as a ceramic biomaterial », *Biomaterials*, vol. 20, n° 1, p. 1 -25, janv. 1999.
- [12] M. Hisbergues, S. Vendeville, et P. Vendeville, « Zirconia: Established facts and perspectives for a biomaterial in dental implantology », *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.*, vol. 88B, n° 2, p. 519 -529, févr. 2009.
- [13] J. M. Leger, P. E. Tomaszewski, A. Atouf, et A. S. Pereira, « Pressure-induced structural phase transitions in zirconia under high pressure », *Phys. Rev. B*, vol. 47, n° 21, p. 14075, 1993.

- [14] C. M. Leroy, « EuIII doped TiO<sub>2</sub> or ZrO<sub>2</sub> mesoporous films : from the study of the EuIII ions location to the study of the correlations between luminescence and the surface reactivity », Theses, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2009.
- [15] O. Ohtaka, H. Fukui, T. Kunisada, T. Fujisawa, K. Funakoshi, W. Utsumi, T. Irifune, K. Kuroda, and T. Kikegawa « Phase relations and equations of state of ZrO<sub>2</sub> under high temperature and high pressure » *Phys. Rev. B* 63, 174108, 2001.
- [16] Lê Đức Huy, « Contribution à l'étude structurale et vibrationnelle de couches minces de zircon ZrO<sub>2</sub> déposées sur alliage Zy-4 », PhD Thesis, Université du Maine, 2004.
- [17] I. Idarraga Trujillo, Etude des mécanismes de dégradation sous air à haute température des gaines de combustible nucléaire en alliage de zirconium. Grenoble, 2011.
- [18] J. P. Abriata, J. Garces, et R. Versaci, « The O- Zr (Oxygen-Zirconium) system », *Bull. Alloy Phase Diagr.*, vol. 7, n° 2, p. 116–124, 1986.
- [19] I. G. Ritchie et A. Atrens, « The diffusion of oxygen in alpha-zirconium », *J. Nucl. Mater.*, vol. 67, n° 3, p. 254–264, 1977.
- [20] B. J. Flinn, C.-S. Zhang, et P. R. Norton, « Oxygen diffusion along the [0001] axis in Zr (0001) », *Phys. Rev. B*, vol. 47, n° 24, p. 16499, 1993.
- [21] B. Li, A. R. Allnatt, C.-S. Zhang, et P. R. Norton, « Model and theory for the determination of diffusion coefficients by Auger electron spectroscopy measurements and an application to oxygen diffusion along the [0001] and [101̄=0] axes in single crystal zirconium », *Surf. Sci.*, vol. 330, n° 3, p. 276–288, 1995.
- [22] D. Quataert et F. Coen-Porisini, « Utilization of the ion analyser for the study of oxygen diffusion in solids and its application to zirconium », *J. Nucl. Mater.*, vol. 36, n° 1, p. 20–28, 1970.
- [23] X. Ma, C. Toffolon-Masclat, T. Guilbert, D. Hamon, et J. C. Brachet, « Oxidation kinetics and oxygen diffusion in low-tin Zircaloy-4 up to 1523 K », *J. Nucl. Mater.*, vol. 377, n° 2, p. 359–369, 2008.
- [24] C. Zhang et P. R. Norton, « The dissolution of oxide on α-Zr (1% Nb) and β-Zr (20% Nb) alloys », *J. Nucl. Mater.*, vol. 300, n° 1, p. 7–14, 2002.
- [25] C. Bisor-Melloul, « Compréhension des mécanismes de prise d'hydrogène des alliages de zirconium en situation de corrosion en conditions REP: impact des hydrures sur la corrosion du Zircaloy-4 », PhD Thesis, Evry-Val d'Essonne, 2010.



- [26] H. Bensouyad, « Elaboration et caractérisation des couches minces nanostructurées d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) dopées et non dopées avec le  $\text{ZrO}_2$  et le  $\text{ZnO}$ , obtenues par voie sol-gel. » Thèse de doctorat, Université Mentouri – Constantine, 2011.
- [27] J. Dejou, « Les céramiques », *Dispon. Sur Httpcampus Cerimes Frodontologie enseignement chap17 site html cours Pdf*, 2010.
- [28] R. W. G. Wyckoff, « Cristal Structures », *Intersci. Publ.*, p. 71, 1963.
- [29] E. H. Kisi et C. J. Howard, « Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation », in *Key Engineering Materials*, 1998, vol. 153, p. 1–36.
- [30] S. P. Terblanche, « Thermal-expansion coefficients of yttria-stabilized cubic zirconias », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 22, n° 3, p. 283–284, 1989.
- [31] P. Kountouros et G. Petzow, « Science and Technology of Zirconia V, S. P. S. Badwal », *Technomic Publ. USA*, p. p.30, 1993.
- [32] C. Gibert, « Influence de l'irradiation et de la présence de lithium sur la nature cristallographique de la zircone dans le cadre de l'étude de la corrosion du zircaloy 4 en milieu réacteur à eau pressurisée », PhD Thesis, Châtenay-Malabry, Ecole centrale de Paris, 1998.
- [33] H. Boysen, F. Frey, et T. Vogt, « Neutron powder investigation of the tetragonal to monoclinic phase transformation in undoped zirconia », *Acta Crystallogr. B*, vol. 47, n° 6, p. 881–886, 1991.
- [34] E. C. Subbarao, H. S. Maiti, et K. K. Srivastava, « Martensitic transformation in zirconia », *Phys. Status Solidi A*, vol. 21, n° 1, p. 9–40, 1974.
- [35] D. Simeone, G. Baldinozzi, D. Gosset, M. Dutheil, A. Bulou, T. Hansen, *Phys Rev B*, n° 67, p. 064110, 2003.
- [36] Z. Chen, « Relation microstructure et propriété mécanique des films de  $\text{ZrO}_2$  obtenus par MOCVD », PhD Thesis, Paris 11, 2011.
- [37] D. W. Richerson, *Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design*. CRC press, 2005.
- [38] J. Park, « Bioceramics », *Springer N. Y.*, 2008.
- [39] G. E. Sylvia Turrell1, « Microstructure et propriétés optiques de films minces de  $\text{ZrO}_2$  élaborés par voie sol-gel ».

- [40] O. Bernard, A.M. Huntz, M. Andrieux, W. Seiler, V. Ji, S. Poissonnet « Synthesis, structure, microstructure and mechanical characteristics of MOCVD deposited zirconia films » *J. Applied Surface Science*, Vol 253, n° 10, P 4626-4640, 2007.
- [41] J. F. Shackelford et R. H. Doremus, « Ceramic and glass materials », *JF Shackelford RH Doremus*, 2008.
- [42] A Bravo-Leon, Y Morikawa, M Kawahara, MJ Mayo « Fracture toughness of nanocrystalline tetragonal zirconia with low yttria content, *J. Acta Materialia*, Vol 50, n° 18, P 4555-4562, 2002.
- [43] T. Sakuma, Y.-I. Yoshizawa, et H. Suto, « The microstructure and mechanical properties of yttria-stabilized zirconia prepared by arc-melting », *J. Mater. Sci.*, vol. 20, n° 7, p. 2399-2407, juill. 1985.
- [44] C. Zhao *et al.*, « In situ crystallisation in ZrO<sub>2</sub> thin films during high temperature X-ray diffraction », *Microelectron. Reliab.*, vol. 41, n° 7, p. 995-998, juill. 2001.
- [45] « Electrical properties of ZrO<sub>2</sub> gate dielectric on SiGe: Applied Physics Letters: Vol 76, No 4 ».
- [46] M. Morita, H. Fukumoto, T. Imura, Y. Osaka, et M. Ichihara, « Growth of crystalline zirconium dioxide films on silicon », *J. Appl. Phys.*, vol. 58, n° 6, p. 2407-2409, 1985.
- [47] J. D. Comins, P. E. Ngoepe, et C. R. A. Catlow, « Brillouin-scattering and computer-simulation studies of fast-ion conductors: a review », *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 86, n° 8, p. 1183-1192, 1990.
- [48] R. W. Vest et N. M. Tallan, « Electrical properties and defect structure of zirconia: II, tetragonal phase and inversion », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 48, n° 9, p. 472-475, 1965.
- [49] R. W. Vest et N. M. Tallan, « Electrical Properties and Defect Structure of Zirconia: II, Tetragonal Phase and Inversion », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 48, n° 9, p. 472-475, sept. 1965.
- [50] « Electrical Properties and Defect Structure of Zirconia: I, Monoclinic Phase - VEST - 1964, Journal of the American Ceramic Society - Wiley Online Library ».
- [51] Z. B. Zhao, J. Hershberger, S. M. Yalisove, et J. C. Bilello, « Determination of residual stress in thin films: a comparative study of X-ray topography versus laser curvature method », *Thin Solid Films*, vol. 415, n° 1, p. 21-31, août 2002.
- [52] E.-T. Kim et S.-G. Yoon, « Characterization of zirconium dioxide film formed by plasma enhanced metal-organic chemical vapor deposition », *Thin Solid Films*, vol. 227, n° 1, p. 7-12, mai 1993.

- [53] N. K. Masuda Y, « Surface morphology control of zirconia thin films prepared using novel photochromic molecules », *Thin Solid Films*, n° 516, p. p.2635–2638, 2007.
- [54] A. Lubig, C. Buchal, D. Guggi, C. L. Jia, et B. Stritzker, « Epitaxial growth of monoclinic and cubic ZrO<sub>2</sub> on Si(100) without prior removal of the native SiO<sub>2</sub> », *Thin Solid Films*, vol. 217, n° 1, p. 125-128, sept. 1992.
- [55] G. Bertrand et R. Mévrel, « Zirconia coatings realized by microwave plasma-enhanced chemical vapordeposition », *Thin Solid Films*, vol. 292, n° 1, p. 241-246, janv. 1997.
- [56] I. Denry et J. R. Kelly, « State of the art of zirconia for dental applications », *Dent. Mater.*, vol. 24, n° 3, p. 299-307, mars 2008.
- [57] A. Methivier et M. Pijolat, « Thermal stability of zirconia as a catalyst support: kinetics and modelling », *J. Catal.*, vol. 139, n° 2, p. 329–337, 1993.
- [58] R. J. Gorte et J. M. Vohs, « Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons », *J. Catal.*, vol. 216, n° 1, p. 477-486, 2003.
- [59] P. Vinvenzini, *Ind. Ceram*, n° 10, p. 113, 1990.

# **Chapitre II :**

## **Généralités sur le Procédé Sol-gel**

### II.1. Introduction

Les oxydes semi-conducteurs en couche mince envahissent de plus en plus le monde en raison de l'extraordinaire apport qu'ils procurent et la possibilité d'utiliser des matériaux en dimensionnalités nanométriques dont l'intérêt majeur réside dans la modification de leurs propriétés d'origine par des effets de confinement quantique. Dans ce contexte, une recherche vaste a été développée pour l'utilisation de semi-conducteurs de taille nanométrique. Sous forme de couches minces, ces derniers ont permis l'intégration de milliers de composants conduisant ainsi à la miniaturisation des dispositifs utilisés dans des applications technologiques tel que les diodes électroluminescentes, les dispositifs laser et les cellules photovoltaïques [60-62].

### II.2. Le procédé sol-gel

#### II.2.1. Historique

Le procédé sol-gel est la spécialité historique du LCMCP (Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris), il s'agit d'une technique qui permet de réaliser des réseaux de silice (ou autres oxydes métalliques) par polycondensation à partir de précurseurs moléculaires ou de sels en solution [63].

C'est le chimiste français Ebelmen [63,64] (ancien élève de l'école polytechnique et de l'école des mines) qui observa en premier en 1845 la formation d'un gel transparent suite à l'hydrolyse d'esters dans l'acide silicique ( $\text{Si(OH)}_4$  également connu comme étant le tétrahydroxysilane). Le procédé fut ensuite développé principalement par Geffcken et Berger [63,65] de la société Schott à la fin des années 1930 notamment avec le dip-coating (méthode de dépôt explicité plus loin). Après l'élaboration et l'étude d'oxydes simples comme  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{TiO}_2$  notamment par H. Schroeder [63],[66,67] jusque dans les années 60, suit le développement des oxydes à multi-composants notamment grâce à Dislich [63],[68,69] comme les aluminosilicates ou borosilicates par exemple. Cette méthode sol-gel permet une mise en forme facilitée [70,71] et variée (monolithe, films, fibres...etc).

#### II.2.2. Sol-gel

La chimie « sol-gel » s'est imposée comme une technique privilégiée par rapport à celles, beaucoup plus lourdes et coûteuses, de mise en forme des matériaux naturels (le matériau brut devant être broyé, porté à haute température puis mis en forme, sans compter les nombreuses étapes de purification). Si le principe en est radicalement différent, le précurseur

étant à l'état moléculaire, il permet cependant d'élaborer toutes formes de matériaux à base d'atomes métalliques tels que le silicium, le titane, l'aluminium, le zirconium...ect. Le procédé est une forme de chimie douce, c'est-à-dire que les synthèses sont en général réalisées à température ambiante et sous pression atmosphérique à partir de réactifs peu toxiques.

Selon la nature chimique des précurseurs utilisés, on distingue la voie purement inorganique impliquant des sels métalliques (sous forme de nitrates ou de chlorures) et la voie métallo organique, à base d'alkoxydes métalliques, cette seconde méthode étant celle qui nous intéresse plus particulièrement. Ces alkoxydes sont des molécules de formule générale  $M(OR)_n$  où  $M$  désigne un atome métallique et  $OR$  un groupe alkoxy. La réaction de conversion de ces précurseurs en un réseau macromoléculaire procède en deux étapes.

D'abord, l'hydrolyse totale ou partielle des groupes alkoxy  $M-OR$  en groupes hydroxyl  $MOH$  puis la polycondensation des groupes  $M-OH$  entre eux pour former des oligomères puis des macrochaînes, cette dernière pouvant elle-même s'opérer selon deux mécanismes. En effet, soit des liaisons chimiques  $M-O-M$  (métal-oxygène-métal, appelée liaison siloxane dans le cas du silicium) peuvent être formées selon une réaction d'oxolation, soit des pseudo complexes  $(M-(OH)_2-M)$  sont générés, l'un des doublets des atomes d'oxygène pontant partiellement un atome de métal adjacent. Dans ce dernier cas, on parle d'une réaction d'olation dans laquelle le centre métallique n'est pas totalement coordonné [72].

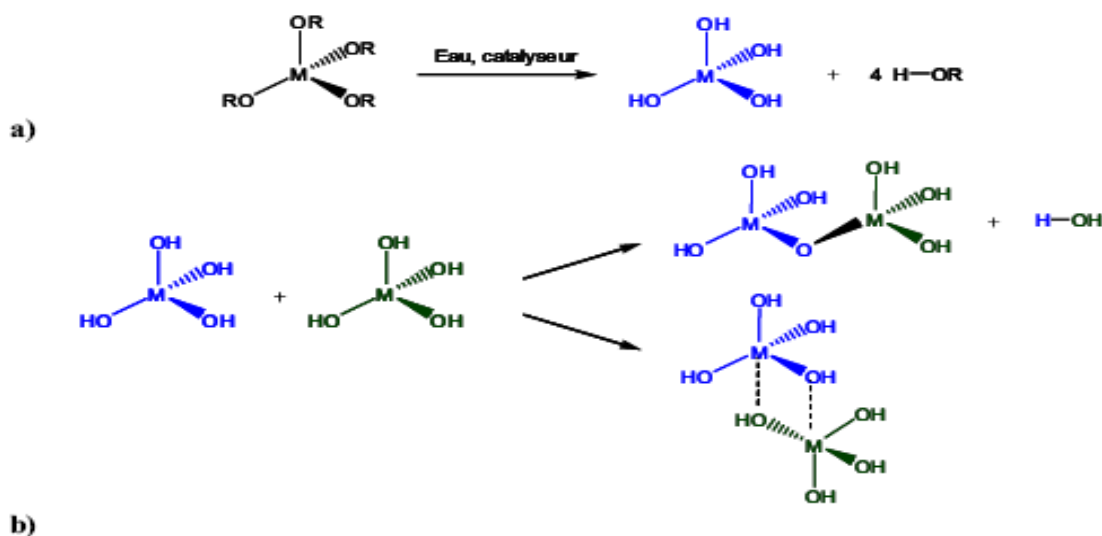


Figure II.1: Mécanisme réactionnel des procédés Sol-gel à base d'alkoxydes métalliques [72]

a) Réaction d'hydrolyse en présence d'un catalyseur

b) Réaction de condensation par oxolation (avec formation d'eau) et olation

Les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation sont fortement dépendantes des caractéristiques physico-chimiques des précurseurs, qu'il s'agisse, par exemple, du caractère électrophile du métal ou de la longueur de la chaîne alkyle R. Ainsi, le silicium est peu électrophile et ses alkoxydes sont très faiblement réactifs, d'où la nécessité d'utiliser un catalyseur. Pour le titane (Ti) et le zirconium (Zr), en revanche, les vitesses de réactions sont très grandes car ces deux atomes possèdent des nombres moyens de coordination sous la formes d'oxydes (6 et 7 respectivement) supérieurs à leur degré d'oxydation (+IV). Ceci reflète leur capacité à augmenter leur nombre de coordination et par conséquent à créer des liaisons chimiques beaucoup plus rapidement.

L'utilisation d'un additif est dans ces cas-là nécessaire afin de ralentir et donc contrôler la réaction. Dans les premiers instants du processus d'hydrolyse-condensation, les petits oligomères formés ne sont pas encore visibles au niveau macroscopique (ils sont de dimension typiquement inférieure à 10 nm) et ils se comportent comme des objets individuels qui ont leur propre mode de croissance. Ils sont en suspension dans un milieu liquide et le système est alors appelé « sol ». Puis, au cours de la croissance, ces objets atteignent une taille critique pour laquelle ils se retrouvent quasiment au contact de leur plus proche voisin, cette situation correspondant au « point de gel ». Au-delà de cette limite, les réactions de polycondensation peuvent se produire entre deux objets initialement distincts. Comme le phénomène se passe simultanément et de manière isotrope, on obtient un matériau tridimensionnel, gonflé par le solvant et le reste des réactifs, à l'échelle du réacteur: c'est le «gel».

Selon le stade auquel on s'arrête et le type de traitement que l'on applique ultérieurement au système, on peut alors obtenir diverses formes de matériaux. Par extrusion du gel à l'état humide, on fabrique des fibres alors que la déposition d'une fine couche sur un substrat solide, selon divers procédés, permet d'obtenir des dépôts d'épaisseur contrôlée. Différents modes de séchage du gel peuvent également être envisagés : si celui-ci n'est pas contrôlé, le matériau va perdre sa cohésion, d'où l'obtention d'une poudre, alors que par un séchage lent, on favorise une contraction homothétique du gel qui diminue en taille mais préserve sa morphologie macroscopique et sa structure interne. On a alors affaire à un xérogel, matériau peu poreux qu'il est ensuite possible de fritter pour obtenir des céramiques denses. Si l'on se place dans des conditions supercritiques, analogues à celles d'une lyophilisation, on peut

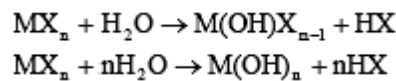
évaporer le solvant et les réactifs sans modifier les dimensions du gel et obtenir un aérogel, structure très poreuse et à grande surface spécifique.

### II.3. Mécanisme réactionnel du procédé sol-gel

#### II.3.1. Réactions mises en jeu

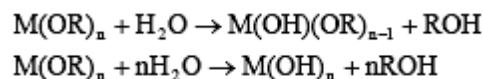
Les réactions mises en jeu pour l'élaboration du réseau inorganique du précurseur métallique sont l'hydrolyse et la condensation [73-76]. La réaction d'hydrolyse est la suivante:

❖ Si le précurseur est un sel MX :



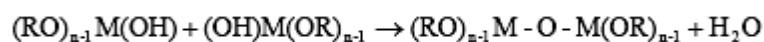
Où M est le cation métallique et X le contre-ion associé (X = Cl<sup>-</sup>, NO<sup>3-</sup>, F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>...)

❖ Si le précurseur est un alcoxyde M(OR)<sub>n</sub> :

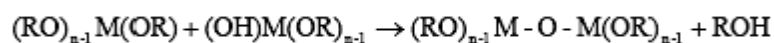


Où R est un groupement alkyle.

Ces réactions génèrent la formation sur le métal de groupements hydroxyles qui sont fortement réactifs et peuvent condenser selon :



Où



Les réactions sont généralement effectuées en présence d'un catalyseur (acide ou basique) qui, combiné aux conditions chimiques (pH, teneur en eau, concentration...), permet le contrôle des réactions de formation du réseau inorganique. Le milieu réactionnel étant une solution, l'homogénéité du futur produit est assurée au niveau moléculaire dès les premières étapes de la synthèse. Suite à la condensation, la solution évolue vers la formation d'un système de plus grande complexité moléculaire emprisonnant le solvant, c'est-à-dire un gel.

#### II.3.2. Mise en forme

Si le procédé sol-gel permet d'obtenir des matériaux de grande pureté et de grande homogénéité à compositions variées, la voie liquide d'élaboration autorise également une mise en forme très diversifiée. A partir d'une même solution, le matériau final peut prendre



des aspects aussi différents que des matériaux massifs (monolithes de verres ou céramiques), des poudres, des fibres, des gels poreux (xérogels) ou des membranes, et bien entendu des films ou couches minces, en fonction du mode d'évaporation du solvant (Figure II-2).

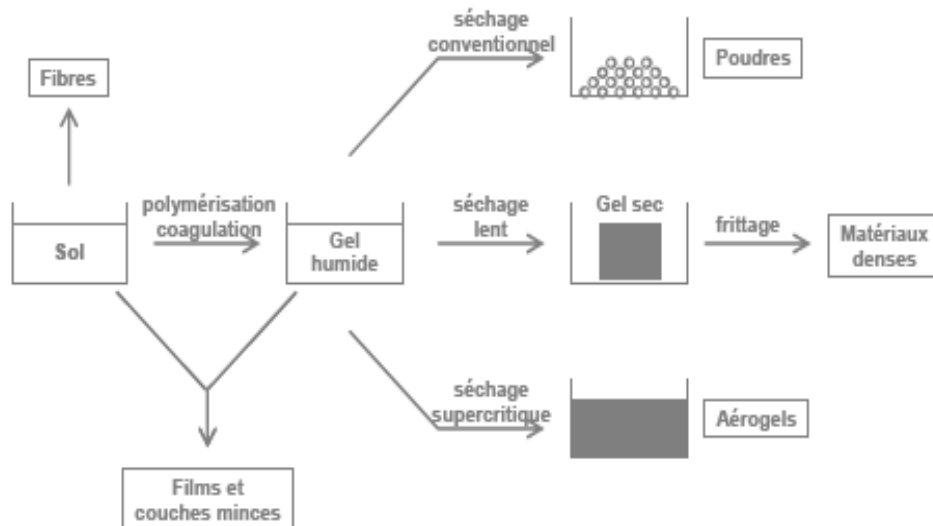


Figure II.2: Transition sol-gel et ses produits [76].

### II.4. Paramètres influençant la cinétique des réactions

Dans le cas des précurseurs alcoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions, et par conséquent, détermine déjà ses propriétés à venir. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit). Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction, et par suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration [77].

#### II.4.1. La température

C'est un paramètre qui intervient presque dans toutes les réactions chimiques. Ou, dans la transition sol-gel, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, l'élévation de la température rend les réactions plus rapides [78-80].

### II.4.2. Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration [81,82]

Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation ; en effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions.

### II.4.3. Le solvant [81,83]

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

### II.4.4. Le pH du sol (choix du catalyseur) [81,84]

Etant donné les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions ; en effet, les ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction : le cation  $H_3O^+$ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR par  $OH^-$  (hydrolyse), tandis que l'anion  $OH^-$ , attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation). En résumé, on peut dire qu'un milieu acide favorise l'hydrolyse, alors qu'un milieu basique accélère la condensation. polymériques suivant le type de catalyse. Une catalyse acide, favorisant l'hydrolyse, conduit à la formation d'amas longitudinaux; au contraire, une augmentation de la condensation générée par une catalyse basique, mène à des amas caractérisés par une forme sphérique. La catalyse agit donc directement sur la forme du matériau élaboré. Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité du matériau final, ce qui conditionnera partiellement les propriétés physiques.

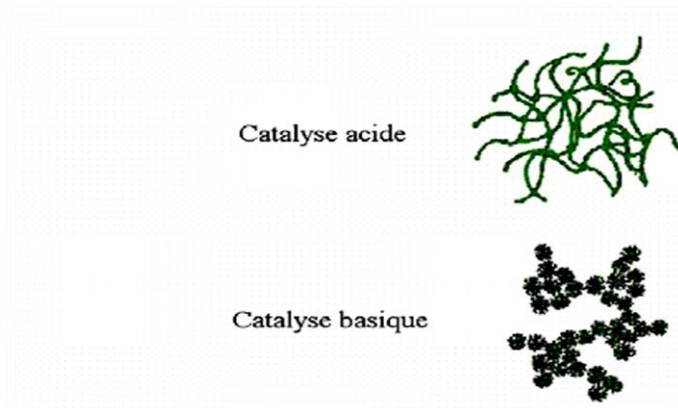


Figure II.3: Différents assemblages possibles des amas [81].

### II.4.5. Influence de séchage

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

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

#### a) Xérogel

C'est un séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%. L'évaporation du solvant permet la formation d'un Xérogel [76] 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.

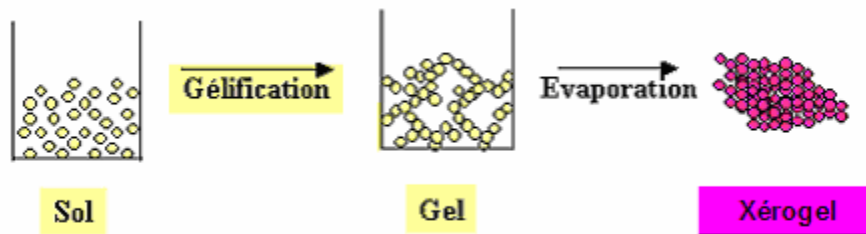


Figure II .4: Représentation schématique de la transition sol-gel et obtention du xérogel [76].

### b) Aérogel

C'est un 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 exceptionnelles. Le passage du " sol " au " gel ", dont la viscosité peut être contrôlée, permet également la réalisation des fibres et des films sur divers supports par trempage ou vaporisation.

### II.5. Les avantages et les inconvénients de la méthode sol-gel [85,86]

On peut noter quelques inconvénients de la technique sol-gel tel [77] :

- ✓ le coût de certains précurseurs.
- ✓ les nombreux critères chimiques à contrôler (notamment les quantités relatives alcoxyde/eau/solvant) qui gouvernent la structure finale du matériau.
- ✓ laissant apparaître une certaine complexité sous l'apparente simplicité de mise en œuvre du procédé.
- ✓ La maîtrise des réactions chimiques et des traitements thermiques se complique de plus en plus lorsqu'on élabore des composés ternaires.

Parmi les principaux avantages du procédé sol-gel on peut citer [85,87] :

- ✓ Le travail à basse température.
- ✓ La pureté du matériau obtenu, grâce à la pureté du précurseur et l'élimination des résidus organiques.
- ✓ Simplicité des équipements et facilité de mise en œuvre du matériau .

- ✓ Mise en œuvre simplifiée des matériaux. En effet, la viscosité élevée du gel permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.
- ✓ Les nombreuses textures réalisables (poudres, fibres, monolithes et couches minces).
- ✓ Faible coût énergétique ; les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles.
- ✓ 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.
- ✓ Facilité de dopage en grande quantité (de l'ordre de 10 %) d'une matrice d'oxyde pour en faire des émetteurs optiques. Ce dopage est applicable aussi bien aux ions [88], aux nanocristaux, qu'aux colorants organiques [89].

### **II.6. Généralités sur les couches minces**

#### **II.6.1. Définition**

Une couche mince d'un matériau donné, est par définition un empilement d'atomes déposés sur une surface appelée substrat et dont l'une des dimensions à savoir l'épaisseur est fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres [60].

#### **II.6.2. Historique**

Les couches minces sont utilisées depuis bien longtemps dans des domaines aussi variés que l'optique, la mécanique, l'électronique...etc. Celles-ci servaient de couches réfléchives dans la fabrication des miroirs, de couches antireflets, dans la verrerie, comme couches abrasives ou protectrices ou encore comme couches conductrices dans les dispositifs électriques. Au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle, le développement de l'électronique dévoila de nouveaux horizons et apporta à la technologie des couches minces un intérêt majeur. De là sont apparus les circuits intégrés qui utilisent des matériaux en couches minces au lieu des matériaux habituels à l'état massif ce qui constitua un pas vertigineux vers la minimisation des dispositifs.

En effet, vers la fin des années cinquante, les couches minces ont été extrêmement utilisées essentiellement dans la réalisation des dispositifs électroniques, ensuite au début des années

soixante, Weimer a proposé les premiers transistors à films minces (TFTs) à base de CdS [90], néanmoins leur instabilité a constitué un obstacle à leur utilisation industrielle.

Vers le milieu des années soixante, d'autres domaines d'application des couches minces sont apparus, comme les SAWs (onde acoustique de surface). Les ondes acoustiques ont été utilisées durant plusieurs années en électronique, notamment dans les résonateurs à quartz. En 1965, le premier dispositif à ondes acoustiques de surface a été réalisé [91]. Une grande variété de couches minces fut ensuite développée. A cette époque, un matériau a révolutionné la microélectronique, le silicium amorphe (a-Si). Ce semi conducteur est à ce jour un matériau clé dans beaucoup de domaine de l'électronique, la photonique et l'optoélectronique. L'intérêt porté aux énergies renouvelables et à leur exploitation lui conféra une place privilégiée, pas seulement dans la recherche mais aussi dans l'industrie par l'apparition des premières cellules solaires en couches minces de silicium amorphe permettant ainsi la conversion énergie solaire-électricité. A savoir que la première cellule en silicium a été réalisée en 1954 et avait un rendement de 4.5% [92].

Au milieu des années quatre vingt, la technologie du silicium amorphe s'est encore développée en matière de qualité, des LEDs (diode électroluminescente) à base de a-Si ont été réalisées et ont trouvées leurs applications dans le marché des téléviseurs à cristaux liquide à base de a-Si TFT.

Aujourd'hui, le développement technologique qui été concentré au part avant à près de 99% sur l'utilisation du Silicium comme matériau de base pour l'industrie photovoltaïque [93], est allé encore plus loin en exploitant d'autres matériaux comme les oxydes en couches minces et plus particulièrement les oxydes de semi conducteurs comme  $ZrO_2$ .

II.7. Techniques de dépôt des couches minces

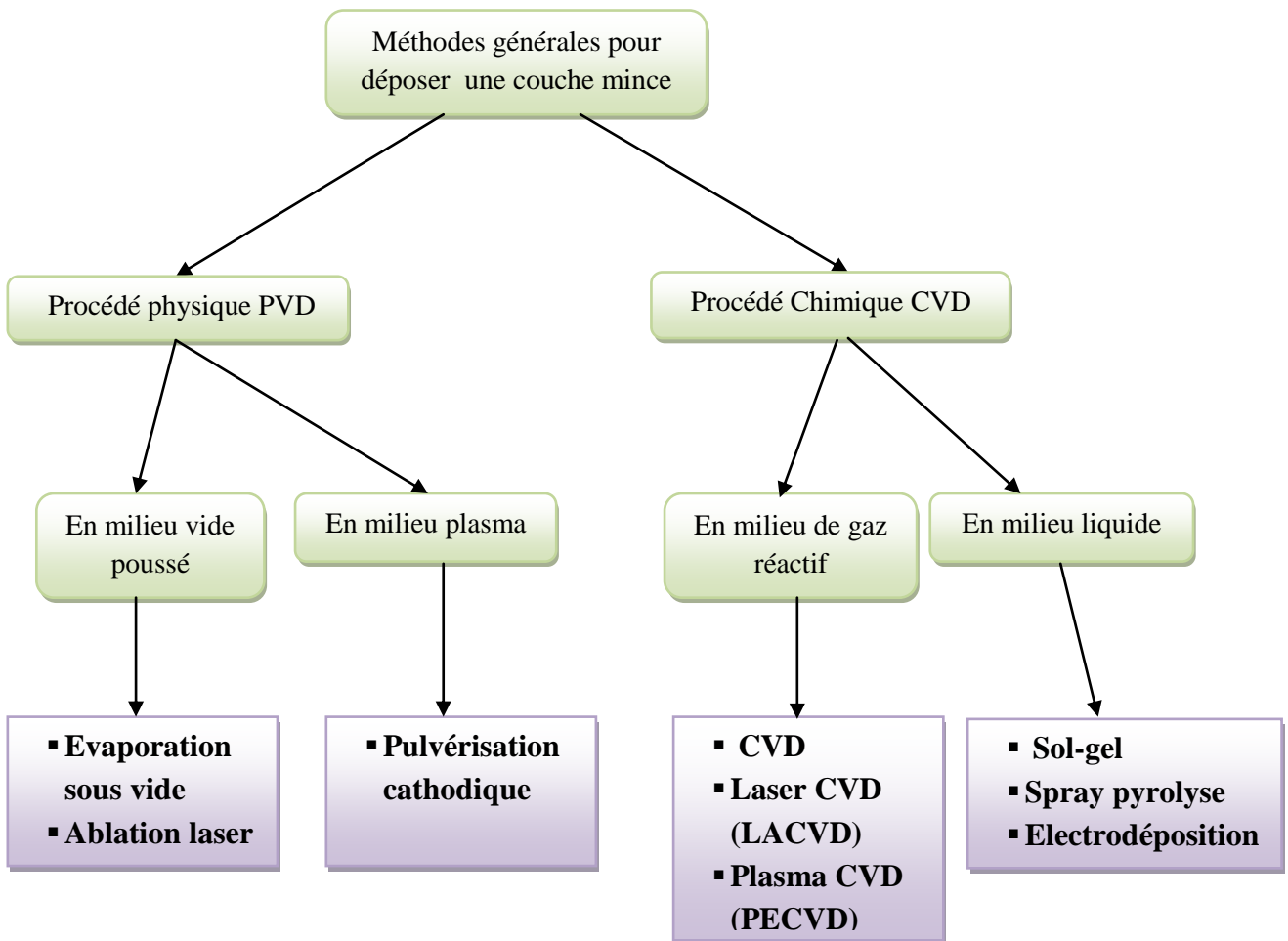


Figure II.5: Techniques de dépôt des couches minces

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt figure II.5.

Les méthodes physiques incluent le dépôt physique en phase vapeur dite "PVD" (Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, l'évaporation thermique, et la pulvérisation Cathodique "Sputtering". Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en phase liquide. Les méthodes en phase gazeuse sont : le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) [94] et l'épitaixie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE) [95], tandis que les méthodes de spray pyrolyse [96], sol-gel [97], spin-coating [98] et Dip-coating [99,100] emploient des solutions comme précurseurs.

**II.7.1. Procédé de Dip-coating**

Le dépôt des films à partir des solutions suscitées se fait par la méthode de Dip-coating, à l'aide d'un système de tirage vertical à vitesse réglable. Les fibres optiques préparées sont plongées dans la solution parfaitement transparente. Quelques secondes de repos sont observées afin de stabiliser la solution et éviter la formation de traces sur l'échantillon, essentiellement dues à la présence de petites vagues. La fibre étant liée au dispositif de translation verticale est tirée à vitesse constante. Pour éviter les effets néfastes dus à la convection de l'air, le dispositif est protégé de l'environnement externe par une enceinte isolante (figure II.6). La température et l'humidité du milieu expérimental sont dûment contrôlées [101].

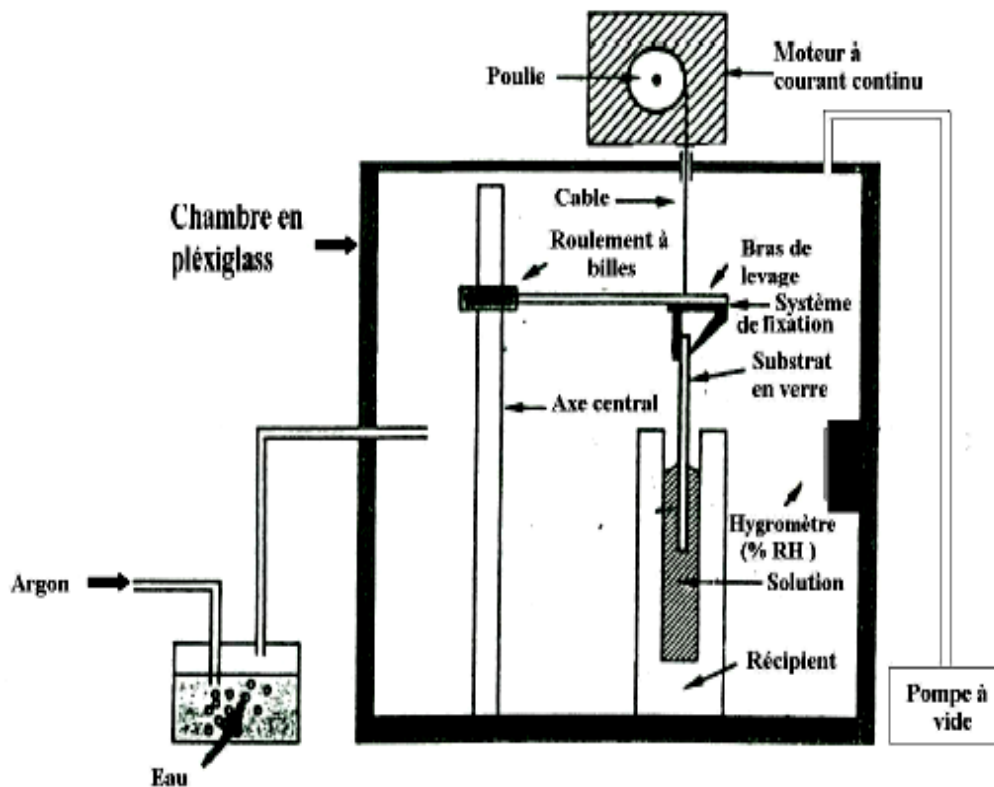


Figure II.6: Schéma du dispositif de dépôt par Dip-coating [77].

Son principe est illustré sur la figure II.7. Il consiste à immerger le substrat dans le sol et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir une couche d'épaisseur régulière. En effet, lors du retrait le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat sera recouvert d'une couche uniforme [26], [99,102].



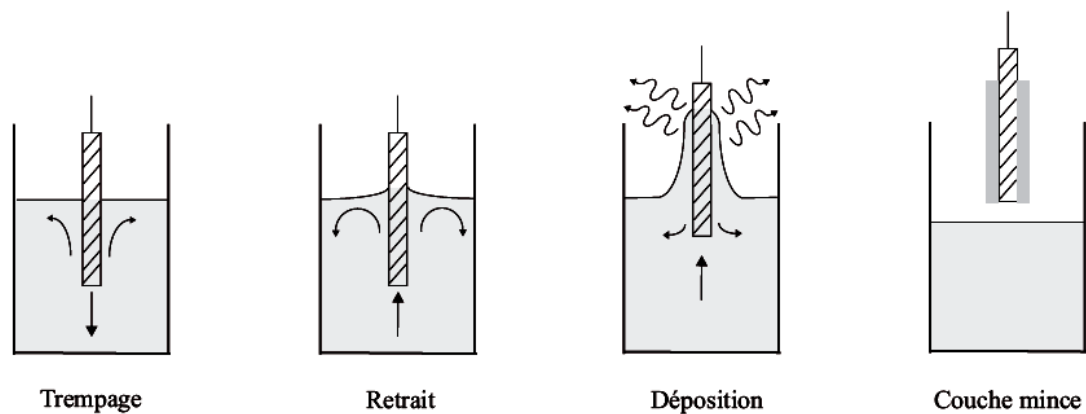


Figure II.7: Différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait) [26].

Dans les conditions de température et d'humidité maintenues, respectivement, entre 22°C et 24°C, et un taux d'humidité entre 26% et 27%, les dépôts obtenus sont transparents et homogènes [101].

### II.7.2. Spray-pyrolyse

La technique de spray-pyrolyse consiste à entraîner un aérosol, créé à partir d'une solution chimique contenant les précurseurs, sur un substrat chaud [103].

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [104-107]. L'expérience peut être réalisée à l'air [108], et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr. Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse [109], dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat. Ces phénomènes ont, comme conséquences, des changements de la taille et de la composition de gouttelette, ce qui compose la réaction des précurseurs [110].

Les changements que les gouttelettes subissent, après formation, peuvent être récapitulés comme suit [111] :

- (a) changements de la température, dû au gradient de la température entre le bec (atomiseur) et la surface du substrat ;
- (b) changements de la vitesse, en raison de l'effet aérodynamique;
- (c) changements de la taille et de la composition provoqués par évaporation.

Le point auquel ces transformations (changements) ont lieu dépend de la géométrie de l'équipement, de la nature du gaz vecteur et de son écoulement, de la solution et finalement, du profil de la température entre le bec et le substrat.

La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit:

- (1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne.
- (2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat.

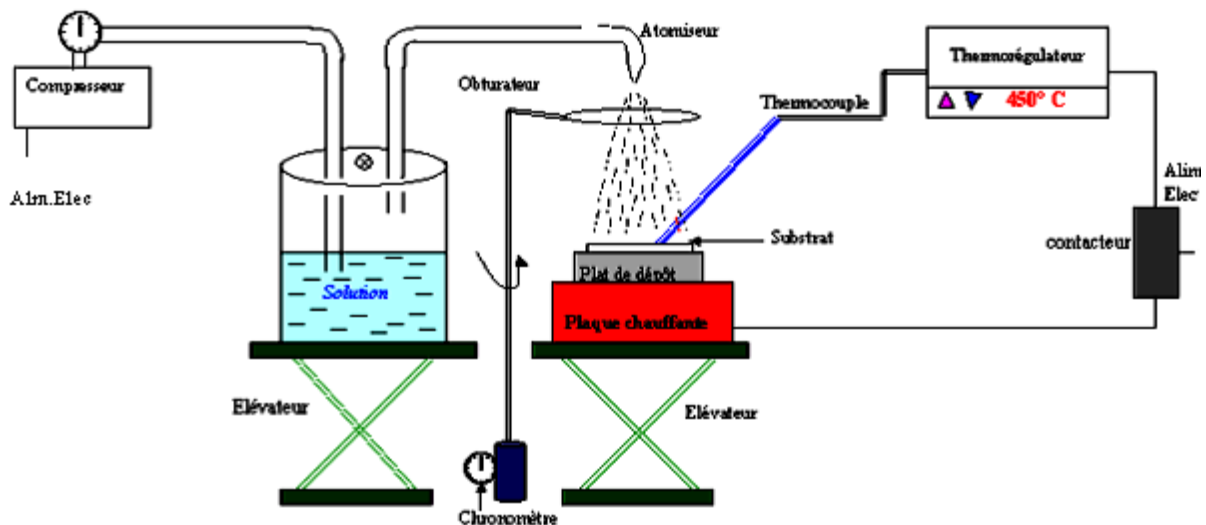


Figure II.8: Montage expérimental du système de spray pyrolyse [104].

### II.7.3. Centrifugation « Spin-coating »

La technique «spin-coating» [26,112] consiste à réaliser, par centrifugation, une couche mince à partir d'une solution déposée en excès sur un substrat. La préparation d'une couche passe donc par quatre phases essentielles :

- ✓ Le dépôt de la solution sur le substrat.
- ✓ L'accélération : c'est le début de la rotation, cette étape provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat.
- ✓ La rotation uniforme : cette phase permet l'éjection de l'excès du sol sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur de la couche de façon uniforme.
- ✓ L'évaporation : durant cette étape, le substrat tourne toujours à une vitesse constante et l'évaporation des solvants les plus volatils est dominante ce qui diminue l'épaisseur du couche déposé.

Les étapes de dépôt d'une couche mince sont schématisées sur la figure II.8

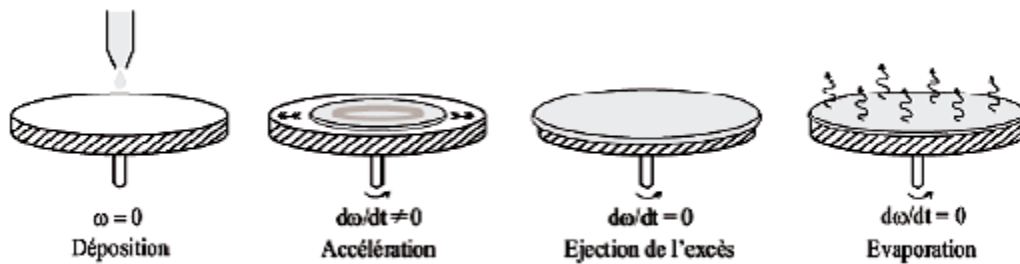


Figure II.9: Etapes de dépôt par la technique spin-coating;  $\omega$  est la vitesse de la rotation du substrat [26].

#### II.7.4. Dépôt par ablation laser

L'ablation laser (*Pulsed Laser Deposition*, PLD) est une technique de dépôt qui utilise un faisceau laser impulsionnel. Le faisceau est focalisé sur une cible placée dans une enceinte sous ultra-vide. Les impulsions lasers permettent la vaporisation de matériaux sous forme de plasma. Le panache de matière ainsi éjectée perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis-à-vis pour former un revêtement [113-116]. Les avantages de la PLD sont multiples. C'est un procédé de laboratoire permettant le dépôt d'une multitude de matériaux allant des semi-conducteurs aux matériaux polymères [117].

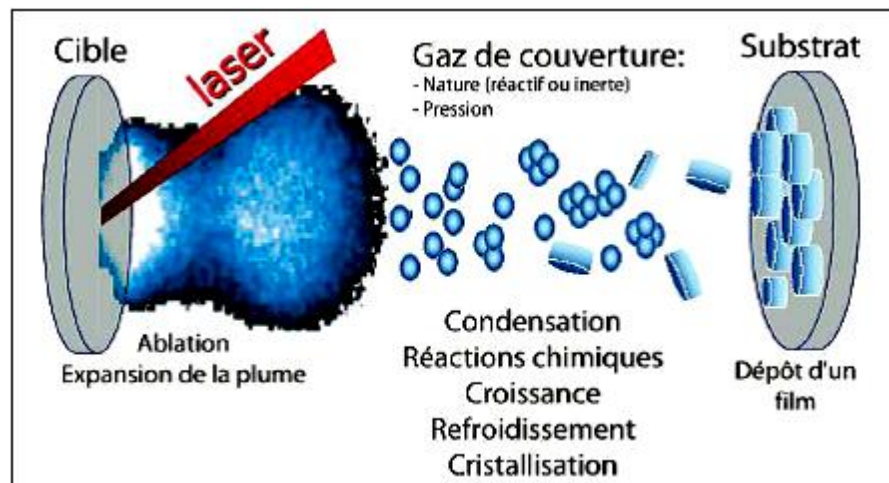


Figure II.10: Schéma de principe de la technique PLD [118].

#### II.7.5. Pulvérisation cathodique (sputtering)

La pulvérisation cathodique (sputtering) ; Cette technique peut être utilisée pour le dépôt de matériaux conducteurs ou isolants. Dans le cas d'un conducteur, on injecte, entre deux plaques polarisées en continu, un gaz qui va s'ioniser et pulvériser le matériau placé sur la cathode (décharge continue DC). Les atomes éjectés vont se déposer sur l'anode où est placé

le substrat à recouvrir. Dans le cas d'un échantillon isolant, la décharge sera créée en alternatif (radio fréquence RF). La pulvérisation conduit à la formation de films assez homogènes par rapport à d'autres méthodes comme la CVD et la pyrolyse. La pulvérisation cathodique a l'avantage par rapport à l'évaporation réactive de permettre un meilleur contrôle, à la fois des produits de départ et des conditions de dépôt [79,80],[119].

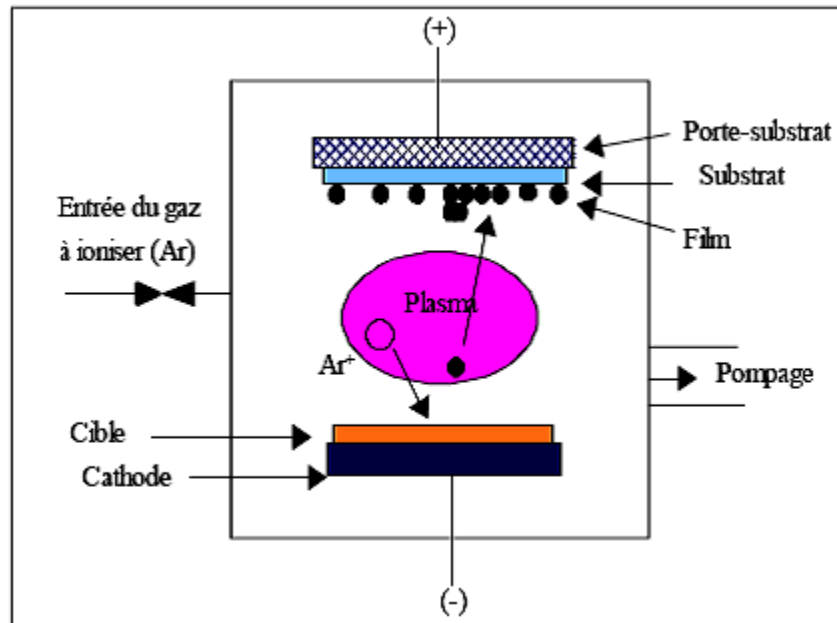


Figure II.11: Schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode [104].

### II.7.6. Evaporation sous vide

La vapeur du matériau à déposer est obtenue en chauffant ce dernier, par différents procédés: le four à résistance ou à effet Joule; induction; bombardement électronique (figure II.12) et faisceau laser.

En évaporation, la vitesse de dépôt dépend essentiellement de la pression de vapeur du matériau à évaporer c'est pour ça que le processus de dépôt s'effectue sous un vide secondaire ( en général  $10^{-3}$  à  $10^{-5}$  mBar) [120].

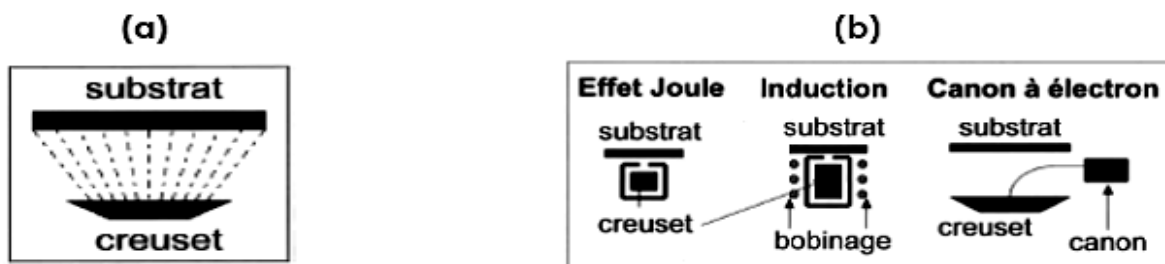


Figure II.12: (a) Schéma de principe de l'évaporation, (b) les procédés de chauffage en évaporation sous vide [120].

Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est nécessaire d'imprimer au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser des dépôts homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur. Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes [121]. Les principaux problèmes rencontrés généralement lors d'une évaporation sont:

- la dissociation des oxydes
- la réaction des matériaux à évaporer avec ceux avec lesquels ils sont en contact
- les dégazages, la décomposition et les micro-explosions des matériaux à évaporer
- la difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ.

L'évaporation reste parfois une méthode particulièrement appréciée car on élabore ainsi des matériaux purs et d'autant plus purs que la pression est faible, ce qui est le cas pour le procédé d'épitaxie par jets moléculaires [122,123]. Cependant elle ne convient pas à la fabrication de films hors équilibre thermodynamique.

### II.7.7. Enduction laminaire

le substrat est défilé sur un rouleau dont la moitié baigne dans la solution [81,124]. Ce procédé permet de traiter de grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans le domaine industriel.

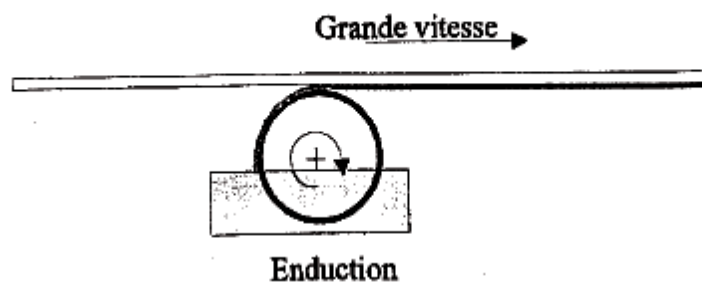


Figure II.13: Dépôt de couches minces par enduction laminaire [81].

### II.7.8. Aérosol-gel

Ce procédé consiste à générer un brouillard de solution et de l'amener jusqu'au substrat où il se dépose [125]. Cette technique offre des possibilités particulières très intéressantes,

principalement lorsque le substrat possède des surfaces complexes. Cependant son utilisation est difficile pour des grandes surfaces.

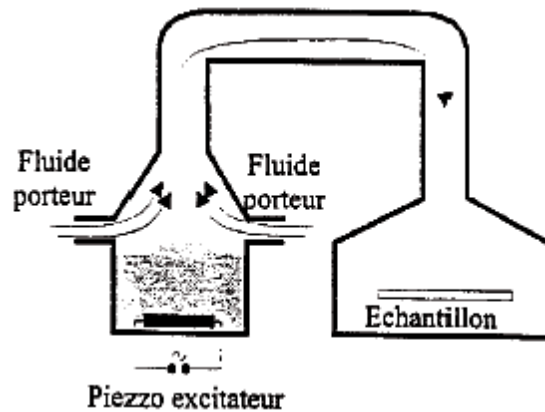


Figure.II.14: Dépôt de couches minces : Aérosol-gel [81].

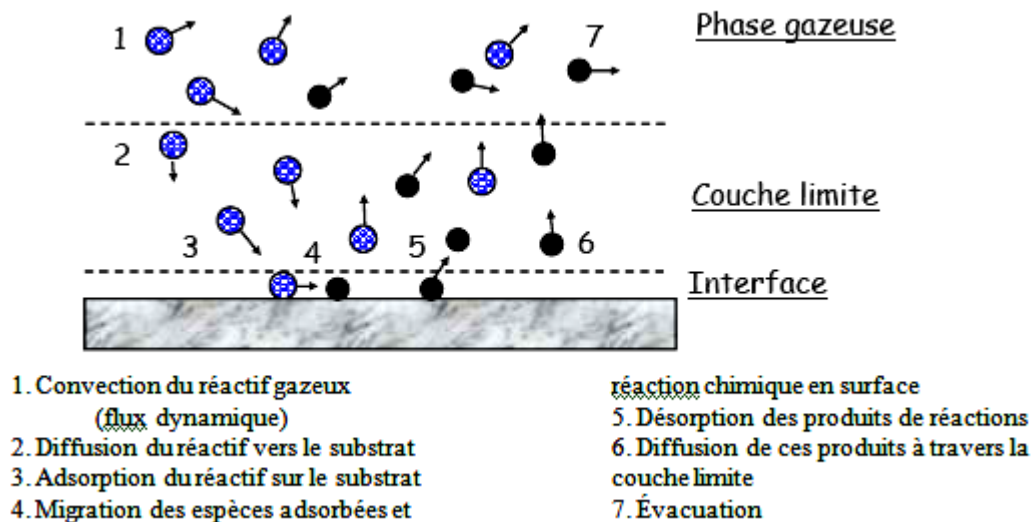
### II.7.9. Technique de dépôt CVD

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) repose sur le principe d'une réaction chimique (réduction, oxydation, pyrolyse,...) durant laquelle les molécules réactives, nommés précurseurs, se transforment sur une surface donnée (un substrat) en un matériau solide ou une poudre associés à des gaz produits [Seshan2002]. De manière générale, dans un procédé CVD, les précurseurs, à température ambiante, peuvent se trouver sous forme gazeuse, liquides ou solides. Les techniques CVD détaillées ci-dessous précisent les particularités de chacune d'entre elles [6].

- ✓ LPCVD: il s'agit de la CVD à basse pression (pression inférieure à la pression atmosphérique), d'où la tendance à réduire les réactions en phase gazeuse et d'améliorer l'uniformité du dépôt sur le substrat [126].
- ✓ Plasma-Enhanced CVD (PECVD): un procédé CVD qui utilise un plasma pour générer des espèces beaucoup plus réactives et par suite améliorer le taux de la réaction chimique des précurseurs et ainsi obtenir un dépôt à plus basse température que le procédé LPCVD [126].
- ✓ Photon Assisted CVD (PACVD): cette méthode repose sur le phénomène d'absorption d'un rayonnement photonique qui entraîne la décomposition thermique du précurseur à travers la rupture d'une ou plusieurs liaisons entre les molécules sources et les ligands. De fait, la température du substrat peut être abaissée puisque l'apport

thermique nécessaire est moindre et les dépôts sont donc réalisés à basses températures [126].

- ✓ **Laser Induced CVD (LICVD):** Suite à l'application d'un faisceau laser sur les molécules du gaz réactif (précurseur), des ruptures de liaisons et réactions chimiques auront lieu en produisant des radicaux libres et des ions qui seront transportés, sous l'effet d'un champ électrique, sur le substrat non chauffé (température ambiante) [127]. Cette méthode permet d'atteindre un taux de croissance élevé [128].
- ✓ **Metal-Organic CVD (MOCVD):** C'est une variante de la technique classique CVD, qui a été ainsi nommée en raison de l'utilisation plus spécifiquement de précurseurs organométalliques [126] plutôt que des précurseurs hydrures ou organiques.



*Figure II.15: Principe de dépôt CVD*

### II.8. Applications des couches minces

Au cours du XX<sup>ème</sup> siècle, les applications plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants [129,130] :

- ✓ **Microélectronique:** elle s'est développée à partir des années 1960 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les trouver sous types de couches passivantes (contact électronique), jonction PN, diode transistor, piézoélectricité, laser, lampes LED, supraconducteurs, ... etc.
- ✓ **Optique :** tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces,

comme les couches antireflet dans les cellules solaires, traitement antireflet des objectifs d'appareil photo, photodetection, affichage des écrans plats, applications ophtalmiques, guides optiques (contrôles d'énergie architecture, véhicules, conversion d'énergie...).

- ✓ **Mécanique:** revêtements tribologiques (lubrification sèche, résistances à l'usure, l'érosion, l'abrasion, barrières de diffusion) microsystèmes...
- ✓ **Chimie:** les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion), capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices.
- ✓ **Thermique:** l'utilisation d'une couche barrière thermique(TBC) diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne).
- ✓ **Biologie:** micro capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles...
- ✓ **Micro et nanotechnologies:** capteurs mécaniques et chimiques, micro fluidique, actionneurs, détecteurs, optique adaptative, nano photonique...
- ✓ **Magnétique:** stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs...
- ✓ **Décoration:** montres, lunettes, bijoux, équipements de maison...

### II.9. Conclusion

Dans ce deuxième chapitre, nous présentons une étude générale sur les couches minces et les mécanismes mis en jeu dans le procédé sol gel, ainsi la présentation du principe de fonctionnement pour quelques dispositifs de dépôts et les différentes applications des films minces.



### Bibliographie

- [60] H. Benelmadjat, « Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés », PhD Thesis, Thèse de Doctorat, Université Constantine, 2011.
- [61] N. A. Hill et K. B. Whaley, « Two-particle calculation of excitonic effects in semiconductor nanocrystals », *Chem. Phys.*, vol. 210, n° 1, p. 117-133, oct. 1996.
- [62] V. G. Solovyev *et al.*, « Modification of the spontaneous emission of CdTe nanocrystals in TiO<sub>2</sub> inverted opals », *J. Appl. Phys.*, vol. 94, n° 2, p. 1205-1210, juin 2003.
- [63] G. Sraïki, « Développement par voie Sol-Gel de méthodes d'assemblage de cristaux à optique non linéaire pour applications laser », PhD Thesis, Paris 6, 2015.
- [64] J. Ebelmen, *Ann*, n° 57, p. 319, 1846.
- [65] W. Geffcken, E. Berger, « Jenaer Glaswerk Schott & Gen, Jena », *Dtsch Reichspatent*, n° 736, p. 411, 1939.
- [66] H. Schroeder, « Properties and applications of oxide layers deposited on glass from organic solutions », *Opt. Acta* 9, n° 3, p. 249, 1962.
- [67] H. Schroeder, *Phys Thin Films*, p. 87, 1969.
- [68] H. Dislich, P. Hinz, R. Kaufmann, « Jenaer Glaswerk Schott & Gen, Mainz, FRG. », *FRG Pat.*, n° 191, p. 19 41, 1969.
- [69] H. Dislich, « New Routes to Multicomponent Oxide Glasses », *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 10, n° 6, p. 363-370, juin 1971.
- [70] H. Dislich, « Sol-Gel 1984 → 2004 (?) », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 73, n° 1, p. 599-612, août 1985.
- [71] H. Dislich, « Glassy and crystalline systems from gels: Chemical basis and technical application », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 57, n° 3, p. 371-388, sept. 1983.
- [72] S. Reculosa, « Synthèse de matériaux d'architecture contrôlée à base de silice colloïdale », phdthesis, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2004.
- [73] G. Ehrhart, « Élaboration et caractérisation de films vitreux nanostructurés par voie sol-gel. Mise en évidence du transfert d'énergie entre les nanoparticules semi-conductrices de CdS ou de ZnS et les ions Eu<sup>3+</sup> », phdthesis, Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2006.

- [74] « Procédé sol - gel : la chimie douce au service de l'optique ».
- [75] T. T. Phan, « Elaboration et caractérisation électrochimique de revêtements sol- gel hybrides pour la protection d'un acier au carbone contre la corrosion », PhD Thesis, Lille 1, 2015.
- [76] C. Viazzi, « Elaboration par le procédé sol-gel de revêtements de zircone yttrée sur substrats métalliques pour l'application barrière thermique », PhD Thesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2007.
- [77] Benrabah Bedhiaf, « Etude des propriétés physico-chimiques des couches de SnO<sub>2</sub> préparées par la technique "dip-coating" », USTO ORAN, 2009.
- [78] Pierre Roy « Les matériaux sol-gels pour l'électronique », *J. L'Actualité Chimique*, n°255, p 79-82, 2002.
- [79] T. KACEL, « Couches minces de SnO<sub>2</sub> nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations », PhD Thesis, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, 2007.
- [80] K. Tawous, « Couches minces de SnO<sub>2</sub> nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leur cristallisation », PhD Thesis, 2018.
- [81] S. Rabaste, « Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel: applications aux ions terre rare d'Eu<sup>3+</sup> et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe », PhD Thesis, Université Claude Bernard-Lyon I, 2003.
- [82] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, « Chemical modification of alkoxide precursors », *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol 100, n° 1-3, P 65-76, 1988.
- [83] D. Gallagher and T.A. Ring, « Sol-gel processing of ceramic films », *Chimia*, n° 43, p. 298, 1989.
- [84] E.J.A. Pope and J.D. Machenzie, *J Non-Cristal. Solids*, n° 87, p. 185, 1986.
- [85] M. Ayadi, « Elaborations et caractérisations de couches minces d'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) obtenues par la méthode Sol-Gel ».
- [86] B. Darracq *et al.*, « Novel photorefractive sol-gel materials », *Opt. Mater.*, vol. 9, n° 1, p. 265-270, janv. 1998.
- [87] K. ABDELMALEK, « Développement de surfaces à base de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) par spray pyrolyse pour une application aux cellules solaires », PhD Thesis, Université Ibn Khaldoun de Tiaret, 2016.

- [88] A. Bahtat, M. Bouderbala, M. Bahtat, M. Bouazaoui, J. Mugnier, et M. Druetta, « Structural characterisation of Er<sup>3+</sup> doped sol-gel TiO<sub>2</sub> planar optical waveguides », *Thin Solid Films*, vol. 323, n° 1, p. 59-62, juin 1998.
- [89] J. J. Pérez-Bueno *et al.*, « Organic-inorganic system of two-dimensional quantum wells prepared by the dye incorporation into sol-gel glass », *Microelectron. Eng.*, vol. 51-52, p. 667-675, mai 2000.
- [90] P. K. Weimer, « The TFT A New Thin-Film Transistor », *Proc. IRE*, vol. 50, n° 6, p. 1462-1469, juin 1962.
- [91] R. M. White et F. W. Voltmer, « Direct piezoelectric coupling to surface elastic waves », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 7, n° 12, p. 314-316, déc. 1965.
- [92] D. M. Chapin, C. S. Fuller, et G. L. Pearson, « A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power », *J. Appl. Phys.*, vol. 25, n° 5, p. 676-677, mai 1954.
- [93] M. Gavand, L. Mayet and A. Laugier, *Inst Phys ConfSer*, n° n° 74, Ch 6, p. 469-473, 1984.
- [94] Y. Natsume, H. Sakata, et T. Hirayama, « Low-temperature electrical conductivity and optical absorption edge of ZnO films prepared by chemical vapour deposition », *Phys. Status Solidi A*, vol. 148, n° 2, p. 485-495, avr. 1995.
- [95] T. Suntola, « Atomic layer epitaxy », *Thin Solid Films*, vol. 216, n° 1, p. 84-89, août 1992.
- [96] D. Perednis et L. J. Gauckler, « Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis », *J. Electroceramics*, vol. 14, n° 2, p. 103-111, mars 2005.
- [97] K. Srinivasa Rao, S. V. Ranga Nayakulu, M. Chaitanya Varma, G. S. V. R. K. Choudary, et K. H. Rao, « Controlled phase evolution and the occurrence of single domain CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by PVA assisted sol-gel method », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 451, p. 602-608, avr. 2018.
- [98] M. B. Tahir, S. Hajra, N. R. Khalid, M. Rizwan, et G. N. Watto, « Development of Sol Gel Derived Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Thin Films via Indigenous Spin Coating Method », *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 28, n° 1, p. 1-8, janv. 2018.
- [99] C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd, et C. S. Ashley, « Fundamentals of sol-gel dip coating », *Thin Solid Films*, vol. 201, n° 1, p. 97-108, juin 1991.

- [100] R. A. Rani, S. A. Ghafar, A. S. Zoolfakar, et M. Rusop, « Growth of ZnO nanorods on glass substrate deposited using dip coating method », *AIP Conf. Proc.*, vol. 1963, n° 1, p. 020072, mai 2018.
- [101] N. E. Demagh, S. Chettouh, et A. Guessoum, « Etude et caractérisation des dépôts de couches minces par sol-gel sur le cœur des fibres optiques », 2013.
- [102] S. Zhao *et al.*, « Highly selective NO<sub>2</sub> sensor based on p-type nanocrystalline NiO thin films prepared by sol-gel dip coating », *Ceram. Int.*, vol. 44, n° 1, p. 753-759, janv. 2018.
- [103] V. Froger, « Couches minces de chalcogénures de zinc déposées par spray-CVD assisté par rayonnement infrarouge pour des applications photovoltaïques », phd thesis, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2012.
- [104] S. RAHMANE, « LABORATION ET CHARACTERISATION DE COUCHES MINCES PAR SPRAY PYROLYSE ET PULVERISATION MAGNETRON », PhD Thesis, Université Mohamed Khider Biskra, 2008.
- [105] F. Caillaud, A. Smith, et J.-F. Baumard, « Additives content in ZnO films prepared by spray pyrolysis », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 9, n° 6, p. 447- 452, janv. 1992.
- [106] I. W. Lenggoro, T. Hata, F. Iskandar, M. M. Lunden, et K. Okuyama, « An experimental and modeling investigation of particle production by spray pyrolysis using a laminar flow aerosol reactor », *J. Mater. Res.*, vol. 15, n° 3, p. 733-743, mars 2000.
- [107] I. W. Lenggoro, Y. C. Kang, T. Komiya, K. Okuyama, et N. Tohge, « Formation of Submicron Copper Sulfide Particles Using Spray Pyrolysis Method », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 37, n° 3A, p. L288, mars 1998.
- [108] D. Vaufrey, « Réalisation d'OLED à émission par la surface: optimisation de structures ITO/semiconducteurs organiques », PhD Thesis, Ecully, Ecole centrale de Lyon, 2003.
- [109] M. Robles, J. Tagüena-Martínez, et J. A. del Río, « Effective conductivity of chemically deposited ZnO thin films », *Thin Solid Films*, vol. 293, n° 1, p. 320- 326, janv. 1997.
- [110] I. W. Lenggoro, K. Okuyama, J. Fernández de la Mora, et N. Tohge, « PREPARATION OF ZnS NANOPARTICLES BY ELECTROSPRAY PYROLYSIS », *J. Aerosol Sci.*, vol. 31, n° 1, p. 121-136, janv. 2000.
- [111] B. Correa-Lozano, C. Comninellis, et A. de Battisti, « Préparation of SnO<sub>2</sub> films by the spray pyrolysis technique », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 26, n° 1, p. 83-89, janv. 1996.

- [112] C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, P. R. Shunkand, C. S. Ashley, *J CeramSoc Jpn.*, n° 99, p. 862, 1991.
- [113] O. Trabelsi, *Etude des matériaux hybrides organiques-inorganiques élaborés par le procédé sol-gel*. Reims, 2011.
- [114] D. Rats *et al.*, « Characterization of diamond films deposited on titanium and its alloys », *Thin Solid Films*, vol. 270, n° 1, p. 177-183, déc. 1995.
- [115] S. Rey *et al.*, « Thermal stability of amorphous carbon films deposited by pulsed laser ablation », *Appl. Phys. A*, vol. 71, n° 4, p. 433-439, oct. 2000.
- [116] Q. Wei, J. Sankar, et J. Narayan, « Structure and properties of novel functional diamond-like carbon coatings produced by laser ablation », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 146-147, p. 250-257, sept. 2001.
- [117] D.B. Chrisey and G.K. Hubler, « Pulsed laser deposition of thin films », *John Wiley Sons Inc*, p. 613, 1994.
- [118] F. Kermiche, « Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique », 2015.
- [119] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, et C. S. Ashley, « Review of sol-gel thin film formation », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 147-148, p. 424-436, janv. 1992.
- [120] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, et K. Matsubara, « Growth of high-quality epitaxial ZnO films on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> », *J. Cryst. Growth*, vol. 201, p. 627-632, 1999.
- [121] « Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates: Applied Physics Letters: Vol 79, No 7 ».
- [122] A. Dal Corso, M. Posternak, R. Resta, et A. Baldereschi, « Ab initio study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO », *Phys. Rev. B*, vol. 50, n° 15, p. 10715-10721, oct. 1994.
- [123] F. M. Hossain *et al.*, « Modeling and simulation of polycrystalline ZnO thin-film transistors », *J. Appl. Phys.*, vol. 94, n° 12, p. 7768-7777, déc. 2003.
- [124] P. Gastaldo, *Fiabilisation d'un procédé de dépôt de couches minces par voie sol-gel pour des applications d'amplification optique*. Grenoble INPG, 1999.
- [125] P. Marage, M. Langlet, et J. C. Joubert, « A new route for the deposition of SiO<sub>2</sub> sol-gel coatings », *Thin Solid Films*, vol. 238, n° 2, p. 218-227, févr. 1994.

- [126] K. L. Choy, « Chemical vapour deposition of coatings », *Prog. Mater. Sci.*, vol. 48, n° 2, p. 57-170, janv. 2003.
- [127] E. Halary, G. Benvenuti, F. Wagner, et P. Hoffmann, « Light induced chemical vapour deposition of titanium oxide thin films at room temperature », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 154-155, p. 146-151, févr. 2000.
- [128] W.-X. Wang, S.-H. Liu, Y. Zhang, Y.-B. Mei, et K.-X. Chen, « Influence of preparation parameters on the particle size of nanosized silicon », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 225, n° 1, p. 137-141, juill. 1996.
- [129] S. Guitouni, « Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray », 2005.
- [130] A. Mennad, « Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications », *Rev. Energ. Renouvelables*, vol. 18, n° 4, p. 713-719, 2015.

## **CHAPITRE III :**

### **Elaboration des couches minces de $\text{ZrO}_2$**

### III.1. Introduction

Dans ce chapitre on a élaborée des couches minces de  $ZrO_2$  non dopé et dopés à l'étain et au nickel qui ont été préparées par la méthode sol-gel et déposées selon le procédé dip-coating sur des substrats en verre (pyrex) et en silicium.

### III.2. Procédure expérimental

#### III.2.1. Préparation de la solution de trempage

La solution conduisant au dépôt de couches minces de  $ZrO_2$  à été préparée à partir de précurseur de propoxyde de zirconium à 70% produit par ALDRICH:  $(Zr(OCH(CH_3)))_4$ , auquel on ajoute un volume d'isopropanol ( $CH_3CHOHCH_3$ ) permettant de diluer le composé précédent pendant quelque minutes puis on ajoute l'acétylacétone ( $C_3H_8O_2$ ), ce mélange a été remué sur un agitateur pendant une heure.

Son premier dopage en (pourcentage atomique) avec l'élément de l'étain ( 1%, 3%, 10% et 20%) est préparé au moyen d'un précurseur adéquat de  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  à 99% d'une quantité précise auquel on ajoute de l'isopropanol chauffé à une température de  $60^\circ C$  pendant une heure. On mélange les deux solutions et on les chauffe pendant une heure, on obtient la solution de  $ZrO_2: Sn$ .

Pour un deuxième dopage avec l'élément du nickel, on a utilisé un autre précurseur adéquat : le nitrate de nickel  $N_2NiO_6 \cdot 6H_2O$  et on a suivie les mêmes étapes précédentes et en fin on obtient la solution  $ZrO_2: Ni$ .

#### III.1.2.2. Détermination de la quantité du Zirconium et des dopants (Ni, Sn)

##### a) Détermination de la masse du Zirconium

Puisque le propoxyde de zirconium est une solution, on a utilisé un volume  $V= 5ml$  de densité  $d= 1,044$ .

$$\text{On a : } d = \frac{\rho}{\rho} \Rightarrow \frac{m/V}{\rho} \Rightarrow m = d \cdot \rho \cdot V \Rightarrow m = 1,044 \cdot 10^3 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 5,22 \text{ g}$$

$$M\{Zr(OCH(CH_3)_2)_4\} = 327,57 \text{ g/mol} \longrightarrow m\{Zr(OCH(CH_3)_2)_4\} = 5,22 \text{ g}$$

$$M(Zr) = 91,224 \text{ g/mol} \longrightarrow m(Zr) = x$$

$$M(ZrO_2) = 123,224 \text{ g/mol} \longrightarrow m(ZrO_2) = x'$$



$$\Rightarrow x = m(Zr) = \frac{5,22 \times 91,224}{327,57} ; \text{ D'où: } m(Zr) = 1,4537g$$

D'où la concentration  $C = 70\%$ , donc la masse pure devient  $m(Zr) = 1,4537 \cdot 0,7 = 1,0175 g$

$$\Rightarrow x' = m(ZrO_2) = \frac{5,22 \times 123,224}{327,57} \text{ D'où: } m(ZrO_2) = 1,9636g$$

**b) Détermination de la masse des dopants**

On a :  $D(\%) = \text{le rapport molaire} = \frac{\text{Nombre de moles (Ni)}}{\text{Nombre de moles (Zr)}}$

**Exemple de calcul pour le dopant en nickel Ni (1%)**

$M(N_2NiO_6 \cdot 6H_2O) = 290,8 g/mol$

$$D\% = \frac{\frac{m_{Ni}}{290,8}}{\frac{m_{Zr}}{327,5}} \Rightarrow 1\% = \frac{m_{Ni}/290,8}{1,0175/327,57} \Rightarrow m_{Ni} = 0,01 \frac{1,0175 * 290,8}{327,57}$$

$$\Rightarrow m_{Ni} = 0,009g$$

Dopages (%)	Quantités de $Zr(OCH(CH_3)_2)_4$ (g)	Quantités de $N_2NiO_6 \cdot 6H_2O$ (g)
Non dopé	1,0175	/
1	1,0175	0,0090
3	1,0175	0,0270
10	1,0175	0,0903
20	1,0175	0,1806

Tableau III.1: Calcul des quantités de nickel pour différents dopages

**Exemple de calcul pour le dopant en étain Sn (20 %)**

M(SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O)=225,6 g /mol

$$D\% = \frac{\frac{m_{Sn}}{225,6}}{\frac{m_{Zr}}{327,5}} \Rightarrow 20\% = \frac{m_{Sn}/225,6}{1,0175/327,57} \Rightarrow m_{Sn} = 0.2 \frac{1,0175 * 225,6}{327,57}$$

$$\Rightarrow m_{Sn} = 0.1401g$$

Dopages (%)	Quantités de Zr(OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (g)	Quantités de SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (g)
Non dopé	1,0175	/
1	1,0175	0,0070
3	1,0175	0,0210
10	1,0175	0,0700
20	1,0175	0,1400

Tableau III.2: Calcul des quantités de l'étain pour différents dopages.

III.2.3. Protocole d'élaboration N° 01

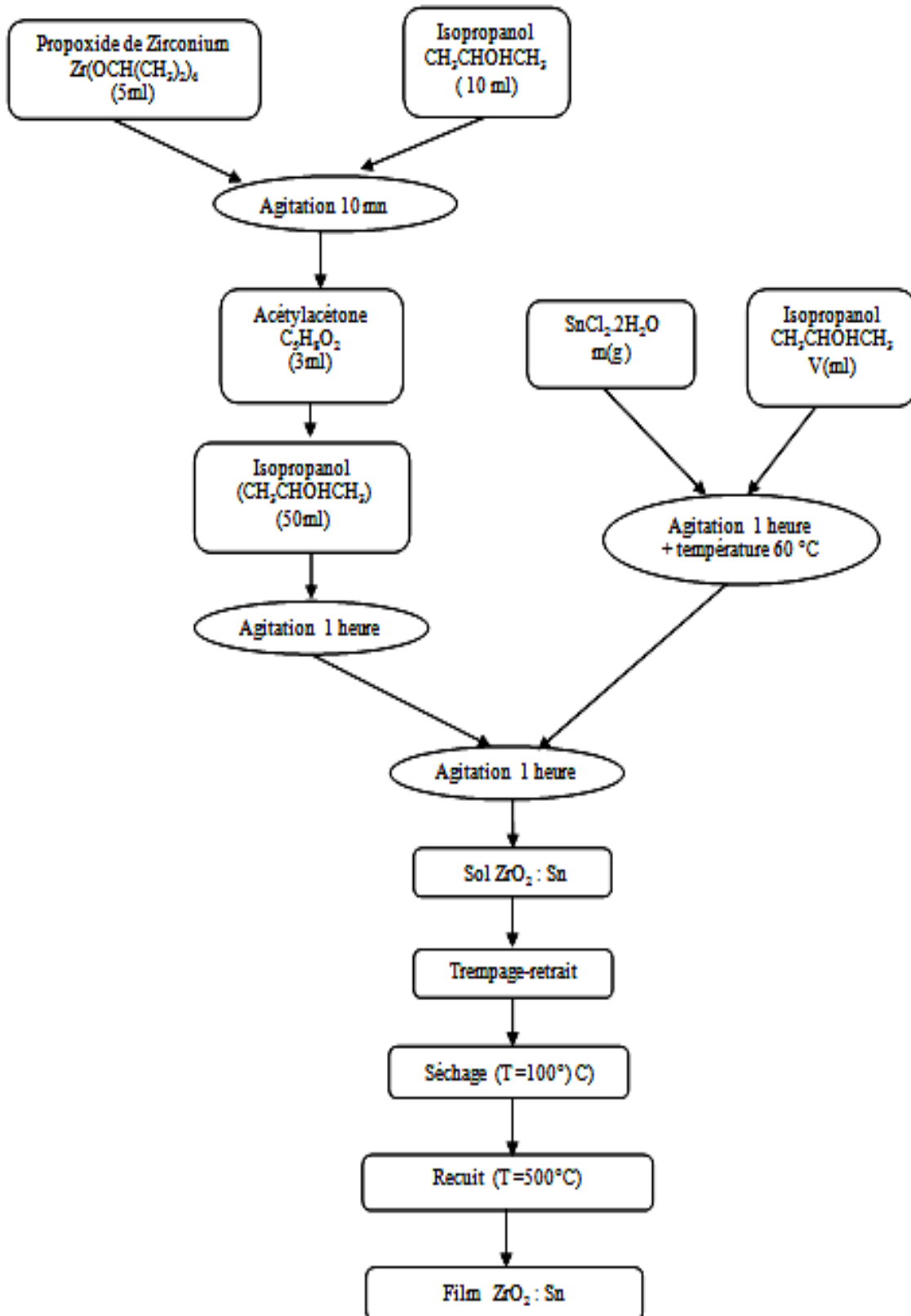


Figure III.1: Protocole d'élaboration des couches minces d'oxyde de Zirconium  $ZrO_2$  dopé étain

III.2.4. Protocole d'élaboration N° 02

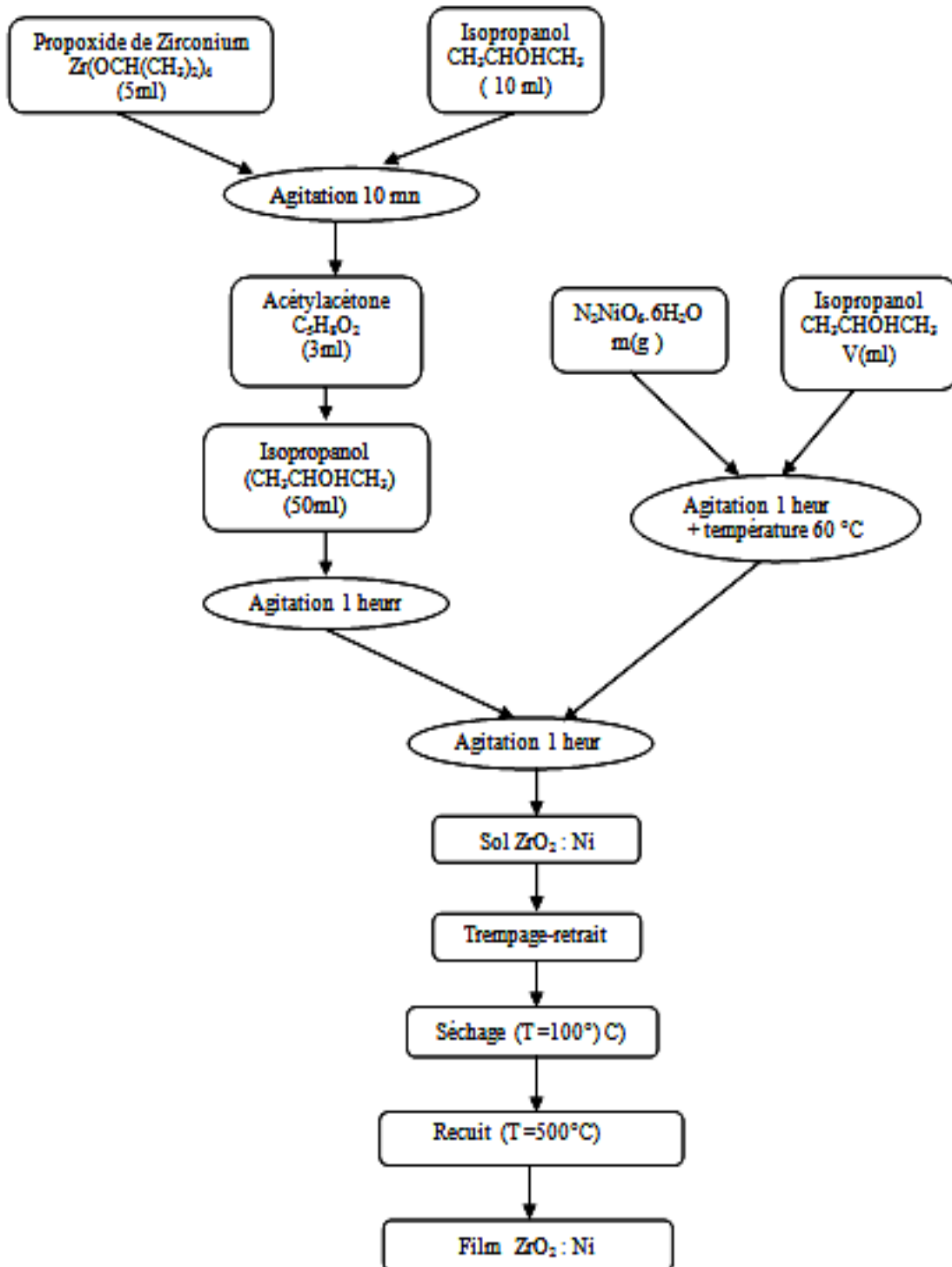


Figure III.2: Protocole d'élaboration des couches minces d'oxyde de Zirconium  $ZrO_2$  dopé nickel

### III.2.5. Choix et préparation des substrats

#### III.2.5.1. Les substrats de verre

Tout d'abord, l'indice de réfraction du substrat doit être plus faible que celui de la couche mince élaborée pour assurer la condition de guidage, c'est pour ça on a utilisé les substrats qui sont des lames rectangulaires de verre industriel de pyrex et qui possèdent un indice de réfraction de l'ordre de 1,472 à une longueur d'onde de 633 nm [131]; leurs dimensions sont (70X25X1) mm ,ainsi ces substrats s'adaptent bien pour la caractérisation optique des couches minces et ils résistent à la chaleur jusqu'à la température de 600 °C, car ses coefficients de dilatation thermique sont très faibles.

#### III.2.5.2. Les substrats de silicium

Les substrats de silicium sont adaptés pour la caractérisation optique dans le domaine de l'infrarouge ou l'indice optique de ce type de substrat est légèrement plus faible que le pyrex, il est de 1.457, toujours à une longueur d'onde de 632.8 nm, ces substrats permettent d'effectuer des recuits à des températures élevées supérieurs à 650°C. D'autre part la résistivité élevée et l'épaisseur relativement sont importantes et indispensables pour éviter respectivement l'adsorption due aux porteurs libres et les effets d'interférence

### III.2.6. Procédure de nettoyage des substrats

La qualité du dépôt dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, à l'œil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante). Pour effectuer l'étude des couches minces, nous avons utilisé des substrats en verre, et en silicium .Il est indispensable de passer ces derniers au nettoyage car leurs caractérisations sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

- ✓ Immersion des substrats dans un bain savonneux sous ultrasons pendant 15 à 20 minutes.
- ✓ Rinçage à l'acétone aussi pendant 15 à 20 min pour éliminer les défauts macroscopiques de surface.

- ✓ Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'Ultrason afin de dissoudre les corps gras en surface du verre.
- ✓ Rinçage à l'eau distillée, afin d'évacuer l'éthanol (dans un bain d'eau distillée à l'Ultrason figure III.3).
- ✓ Séchage avec de l'air sec à l'aide d'un séchoir pour ne pas laisser de traces mineras.



Figure.III.3: Bain à ultrason utilisé.

### III.2.7. Dépôt des couches minces par « Dip-caoting »

Dans cette partie, nous présentons la technique employée durant ce travail de thèse avec le dispositif de trempage qui à été réaliser par notre équipe (figure III.2). En plus de la facilité à la mettre en œuvre, elle a la particularité de permettre des dépôts en couches minces sur les deux faces du substrat.

#### III.2.7.1. Dispositif de technique « Dip-caoting »

Cet appareil (figure III.4) est constitue de:

- Un générateur de tension pour alimenter le moteur et régler vitesse.
- Un moteur à courant contenu pour tourner la tige.
- La tige tourne à l'intérieur de bras de levage.
- Bras de levage qui monte et descend.

- Porte substrat lié au bras.
- Récipient de solution.
- Appareil de mesure de la température et d'humidité.
- Enceinte en plexiglas pour protéger le dispositif.



Figure III.4: Dispositif de dépôt des couches minces par dip-coating réalisé au sein du laboratoire Génie Physique –Tiaret.

### III.2.7.2. Paramètres de dépôt

#### a) Les paramètres à contrôler

Plusieurs éléments peuvent influencer la structure du dépôt, où dans le cadre d'une première approche, nous nous sommes intéressés à deux paramètres parmi les plus importants pour obtenir un dépôt :

- 1) La température doit être au voisinage de la température ambiante, entre  $24\text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$  au cours de la préparation des solutions et aux dépôts des couches minces.
- 2) L'humidité doit être inférieure ou égale à  $40\%$ .

### b) D'autres paramètres

- ✓ Pression atmosphérique.
- ✓ Vitesse constante  $V = 80$  mm/min.
- ✓ Solution, Verre pyrex et silicium
- ✓ Temps d'émersion :  $t = 2$  min.
- ✓ Temps de suspension :  $t = 5$  min.

### III.2.7.3 Le dépôt

L'échantillon est soigneusement disposé au-dessus de la solution. Il est fixé par une pincette et descend à une vitesse constante (80mm/min) ; une fois le substrat immergé dans la solution préparée qui se trouve dans le récipient, on le laisse pendant 2 minutes pour stabiliser et homogénéiser la solution, après on le remonte avec la même vitesse de trempage. La stabilité de la solution est primordiale pour éviter la formation des vagues sur l'échantillon, ces traces qui sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes.

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 (figure III.5).

Nous laissons notre échantillon immobile pendant (5min) hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils. La figure III.6 illustre les différentes étapes de la formation d'une couche mince par trempage-retrait.

Les changements structuraux du film déposé produit par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires [132] sont tous des phénomènes physico-chimiques qui sont simultanés (figure III.5).



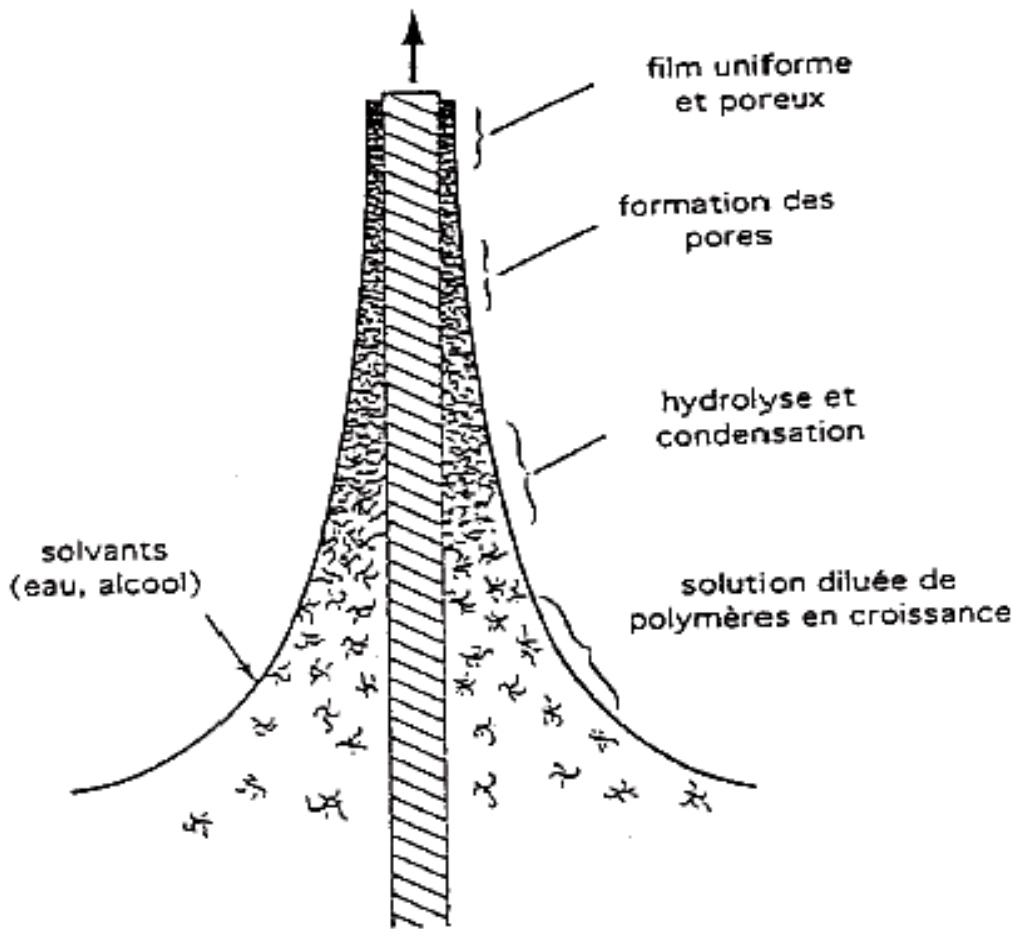


Figure III.5: Schéma de la formation de la couche par la méthode du trempage-tirage. Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément [99].

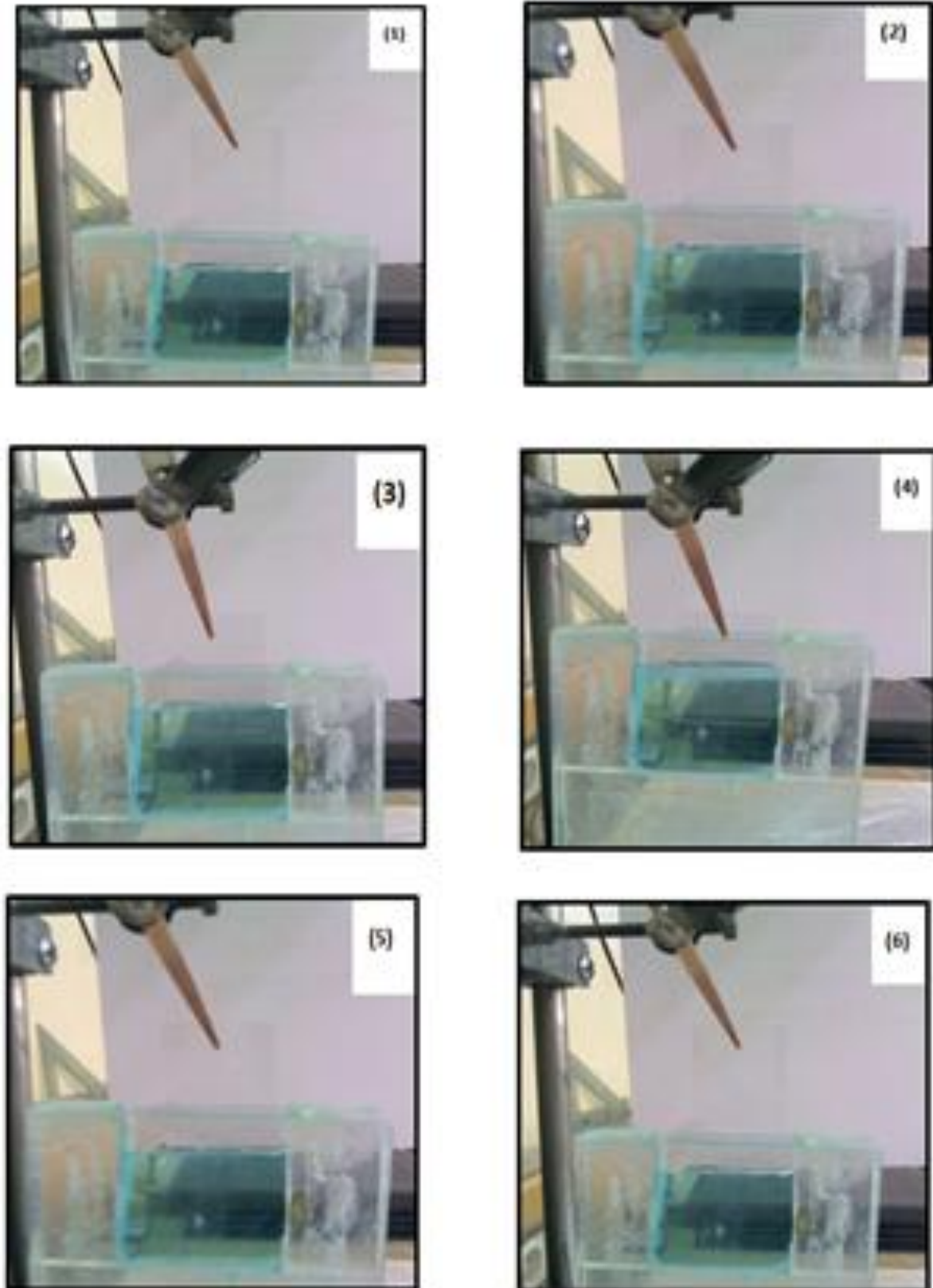


Figure III.6: Différentes étapes de la formation d'une couche mince par la méthode trempage- tirage  
«Dip-coating»

(1): retrait, (2),(3): immersions, (4): temps de repos 2min, (5): tirage, (6) : temps de repos 5min.

### III.2.8. Traitement thermique

Après l'étape de dépôt et de la formation des gels sur les substrats, il y a deux opérations très importantes pour la densification des couches minces obtenues qui sont le séchage et le recuit, où notre séchage s'effectue à la température  $100^\circ C$  pendant 15 min pour éliminer la quasi-totalité des solvants, ensuite le gel subit un traitement de recuit qui est destiné à le transformer en un film dense.

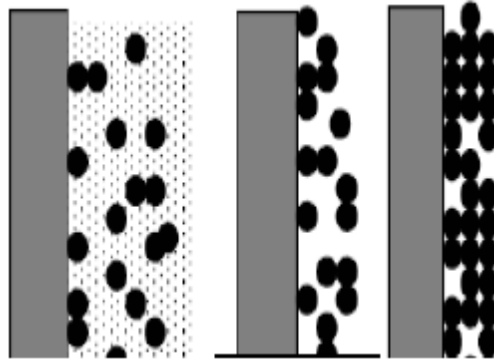


Figure III.7: Influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces [133,134].

#### a) Séchage des films minces

Le séchage du film déposé permet la réalisation de matériaux de qualité où il 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 [135]. Ces forces entraînent des pressions très élevées, estimées de l'ordre de 50 MPa et induisent des contraintes mécaniques importantes dans le matériau pouvant mener à une dégradation irréversible de la qualité du film déposé [134]. De plus, la taille des pores va diminuer lors du séchage, certains peuvent se refermer complètement. Si ces pores se referment avant la fin du processus d'évaporation, des craquelures apparaîtront [135].

Les forces capillaires sont données par la relation :

$$C_p = \frac{2\gamma \cos\alpha}{r} \quad (\text{III. 1})$$

où  $\alpha$  : est l'angle de mouillage.

$\gamma$  : la tension superficielle du solution.

$r$  : le rayon des pores.

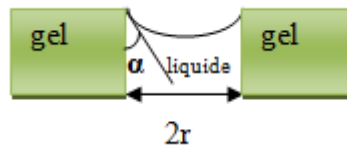


Figure III.8: Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage [136].

### b) Recuit des films minces

Le traitement du recuit est indépendant de la phase de séchage, cette dernière est primordiale dans la formation du matériau.

On peut obtenir le matériau désiré à l'aide du recuit où il sert à éliminer des espèces organiques présentes dans la solution de départ et aussi les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) qui sont présents après le séchage et ainsi la densification du matériau [132,133].

Le recuit de nos échantillons sont traités à une température de  $500^{\circ}C$  dans un four bien nettoyé.

Lors du recuit, la fermeture des pores va s'accélérer où la contraction du matériau s'accompagne d'une réduction du volume. Celle-ci s'opère dans le plan de la couche mince mais, également dans son épaisseur. L'autre source de contrainte provenant des recuits est la différence de coefficient 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 qui est 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 et leurs applications [133].

### III.3. Techniques de caractérisation

Nous présenterons les principales techniques de caractérisations auxquelles nous avons eu recours pour l'analyse structurale, morphologique, optique, électrique et électrochimique de nos échantillons.

#### III.3.1. Spectrométrie UV-Visible

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm - 1400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions

électroniques. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide. Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde [137].

Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Il peut aussi être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde, le spectre est alors indépendant de la concentration du soluté qui absorbe. Cette technique est complémentaire de la spectroscopie de fluorescence qui mesure l'intensité lumineuse émise par un échantillon quand il est éclairé à une longueur d'onde où il absorbe. La fluorescence met en jeu des transitions depuis l'état excité jusqu'à l'état fondamental alors que la spectroscopie d'absorption traite des transitions entre état fondamental et état excité [137,138].

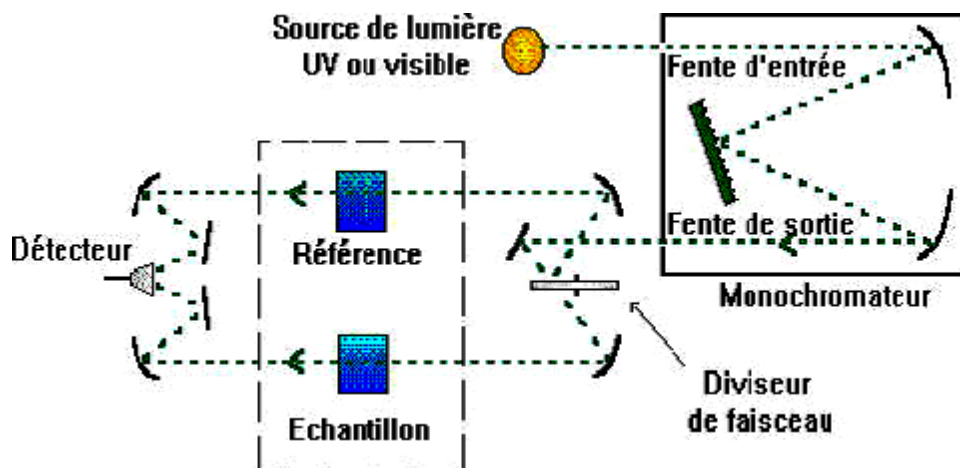


Figure III.9 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [137].

La qualité optique des couches minces de  $ZrO_2$  dopée et non dopées déposées sur substrats vitreux transparent, ainsi que l'épaisseur de ces couches, ont été étudiées par spectrométrie UV-Visible en transmission. La spectrométrie UV-Visible permet la quantification des interactions entre un rayonnement électromagnétique et la matière dans une gamme d'excitation lumineuse s'étendant du proche UV (longueur d'onde supérieure à 200 nm) au proche infrarouge (longueur d'onde inférieure à 1100 nm). Dans cette gamme spectrale, l'adsorption du rayonnement par la matière entraîne la transition d'électrons depuis une orbitale moléculaire vers une autre d'énergie supérieure. Ces transitions électroniques se traduisent par des modifications de la lumière transmise et réfléchi par le matériau, lesquelles

sont notamment responsables de la couleur des objets. Dans le cas de matériaux déposés en couches minces sur substrats transparents, la lumière transmise et réfléchiée sera aussi modulée en intensité par des phénomènes interférentiels liés aux réflexions multiples aux interfaces couche/support et couche/air. La position et l'amplitude des franges d'interférences résultantes étant caractéristiques de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des couches minces analysées, elles permettent la détermination de ces grandeurs. En exploitant ces courbes. Il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'adsorption, la largeur de la bande interdite, l'indice de réfraction et la porosité. Tout au long de cette étude, les spectres d'UV-Visible de nos échantillons sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UV 1650PC).



Figure III.10: Spectromètre UV-Visible SHIMADZU 1650 PC.

### III.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge (FTIR) est une méthode d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet de caractériser de manière qualitative les dépôts effectués par plasma sur un substrat peu absorbant (cas du silicium cristallin intrinsèque ou peu dopé). Elle permet d'accéder directement à l'information moléculaire et à la nature chimique du matériau analysé, et par conséquent, de corréler les propriétés physiques du film déposé aux conditions d'élaboration [139].

La technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé et permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructive. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tous types d'échantillons, quel que soit leur état physique [140].

### III.3.2.1. Principe de la spectroscopie IR

Lorsque l'énergie (la longueur d'onde) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibrations des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau [139].

### III.3.2.2. FTIR de nos échantillons

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier FTIR, nous a permis d'analyser les propriétés chimiques de nos couches minces. Cette Technique spectrométrique est basée sur l'interaction entre un rayonnement infrarouge et le matériau à analyser. Dans le cas présent, les spectres ont été analysés dans une gamme spectrale s'étendant de  $2,5\mu\text{m}$  ( $3000\text{ cm}^{-1}$ ) à  $40\mu\text{m}$  ( $400\text{ cm}^{-1}$ ). L'énergie des photons émis dans cette gamme n'est pas suffisante pour produire des transitions électroniques au sein des matériaux, mais elle peut induire l'excitation des liaisons chimiques entre les atomes. Ainsi, les photons infrarouges incidents seront absorbés lorsque l'énergie qu'ils véhiculent correspond à l'énergie d'excitation d'une liaison atomique du matériau, laquelle est fonction de l'environnement chimique des liaisons, de la masse des atomes mis en jeu ainsi que de la nature des liaisons figure III.11. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de



modes d'excitation permettant d'identifier les liaisons chimiques caractéristiques du matériau. Ces modes d'excitation peuvent être calculés à l'aide de la « théorie des groupes » et sont aussi répertoriés dans des tables, facilitant ainsi l'identification des liaisons chimiques.

Dans le cas présent, les mesures ont été réalisées en mode transmission. La mesure par FTIR en transmission consiste à relever l'intensité lumineuse transmise en fonction de la position du miroir mobile, dont le déplacement de faible amplitude est mesuré au moyen d'un faisceau laser.

On utilise un spectromètre IR à transformée de Fourier de type GENESIS II DTGS, piloté par ordinateur pour obtenir des spectres de vibration infrarouge, qui caractérisent les échantillons. Les traitements des spectres se font à l'aide du logiciel EZ-OMNIC (figure II.12).

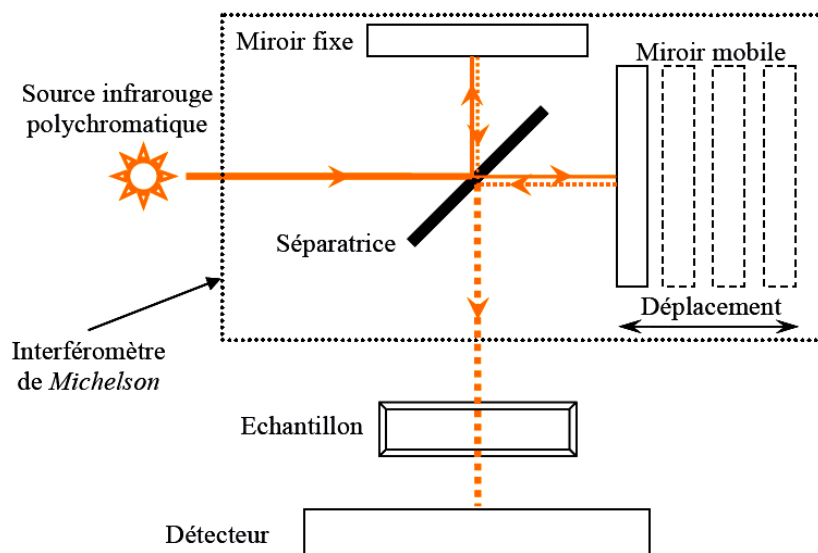


Figure III.11: Principaux composants d'un spectromètre FTIR en mode de transmission [139].

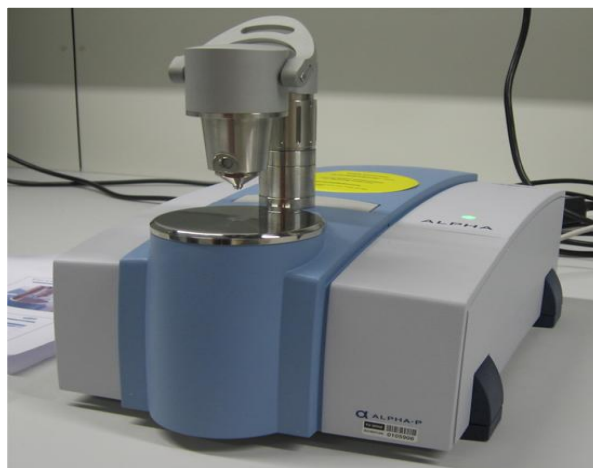


Figure III.12: Spectrométrie infrarouge [139].



### III.3.3. Diffraction des rayons X

La diffraction est une technique dont l'utilisation va de la simple identification des cristaux jusqu'à la détermination de leur structure atomique. Elle permet non seulement d'accéder à des paramètres structuraux (arrangement des atomes, paramètres de maille...) mais fournit également des informations sur la microstructure de l'échantillon (taille et forme des domaines cohérents). Pour étudier des systèmes cristallisés, les rayons X sont les plus employés car leur longueur d'onde est proche de 1 Å, ce qui correspond à l'ordre de grandeur des distances interatomiques dans la matière condensée [141].

Bien que la détermination des structures cristallines se fasse préférentiellement à partir de monocristaux, l'étude de matériaux composites et finement divisés peut se faire à partir d'une poudre. De façon simplifiée, les informations contenues dans un diffractogramme de poudre proviennent des angles auxquels sont observés les pics de diffraction, de leur intensité et de leur largeur. La position des pics de diffraction est déterminée par la loi de Bragg [142] :

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

avec :

$d_{hkl}$  : distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

$\theta$  : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

$n$  : ordre de la réflexion.

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

Cette loi relie la position du pic repéré par  $\theta$  à la longueur d'onde  $\lambda$  de rayonnement incident et à la distance  $d_{hkl}$  inter-réticulaire pour la famille de plans (hkl). Cette position est uniquement déterminée par les paramètres de maille.

L'intensité  $I_{hkl}$  diffractée par les plans (hkl), intégrée pour une poudre orientée aléatoirement s'exprime par [143] :

$$I_{hkl} = \frac{1}{2\mu V^2} K m_{hkl} J_{hkl} L_p(\theta_{hkl}) |F_{hkl}|^2 \quad (\text{III.3})$$

avec :

- ✓  $\mu$  : coefficient d'absorption linéaire du cristal,
- ✓  $V$  : volume de la maille,

- ✓  $K$  : constante instrumentale,
- ✓  $m_{hkl}$  : multiplicité de la raie,
- ✓  $J_{hkl}$  : facteur d'orientation préférentielle,
- ✓  $L_p(hkl)$  : facteur de Lorentz-polarisation
- ✓  $F_{hkl}$  : facteur de structure.

Le principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié à certains angles (figure III.13).

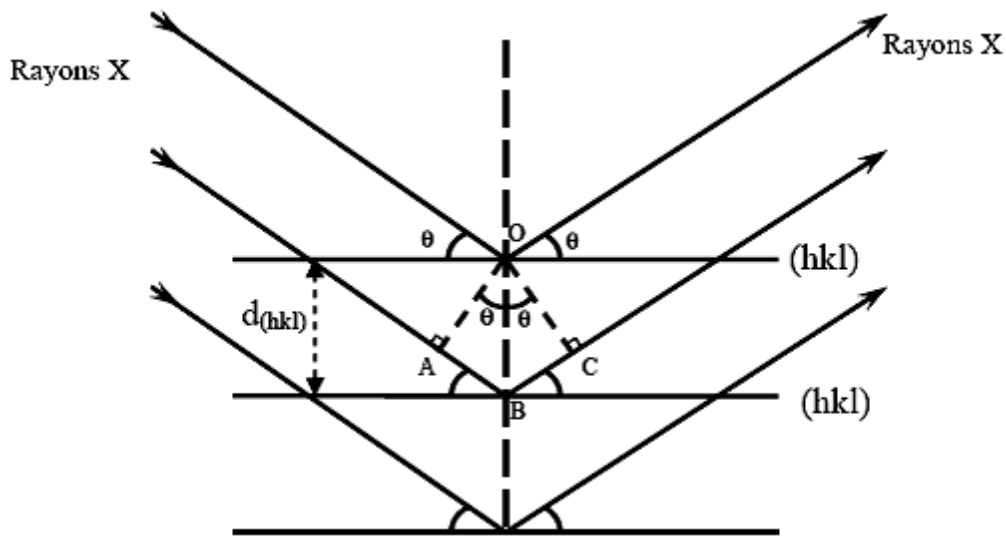


Figure III.13: Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices  $h, k$  et  $l$  [142].

Donc, si nous connaissons la longueur d'onde du faisceau de rayons X, nous allons pouvoir, à partir de la mesure de l'angle  $\theta$ , déterminer les distances inter réticulaires  $d(hkl)$  caractéristiques du matériau. L'identification des phases et des structures cristallines de l'échantillon peut être effectuée par simple comparaison des spectres enregistrés avec les bases de données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials) [144].

Alors que les analyses des couches minces ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Brunkers Axs Advenced figure III.14. Les spectres de diffraction des rayons X ont été enregistrés avec une anticathode de cuivre ( $I = 30$  mA et  $V = 40$  KV) en utilisant la radiation  $K\alpha$  du cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 1,5406$  Å. Le balayage a été fait entre  $20^\circ < 2\theta < 65^\circ$ , avec un angle d'incidence  $\theta = 0.5^\circ$  et un pas de déplacement de  $10^\circ$  avec un temps de 0.6s.

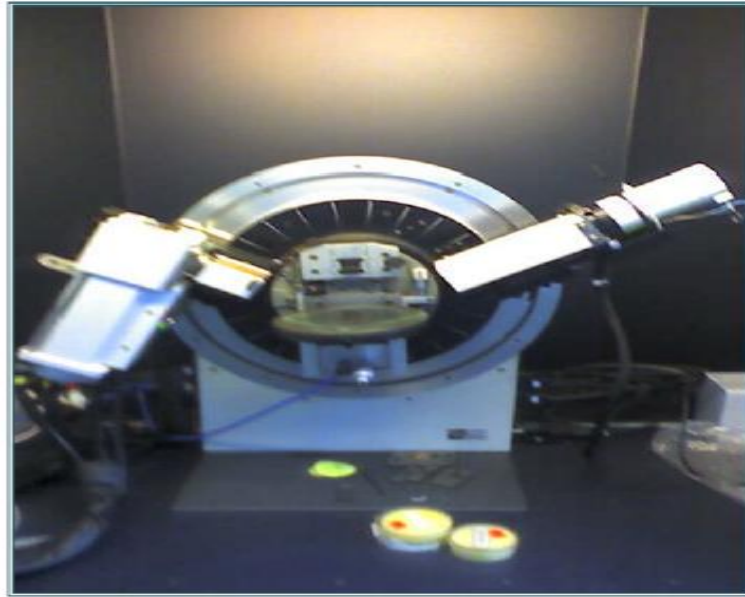


Figure III.14: Diffractomètre de type Brunkers Axs Advenced [144].

### III.3.4. Spectroscopie d'impédance complexe (SI)

#### III.3.4.1. Représentation théorique de l'impédance complexe

La Spectroscopie d'Impédance (SI) est une technique puissante pour étudier les propriétés électriques des systèmes électrochimiques [145]. 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).

La SI repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié [146]. 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 III.15). 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  $y(t)$  [147].

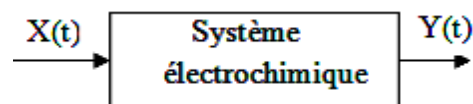


Figure III.15: Schéma d'une fonction de transfert [147].

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  $\theta$  [146]. L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe  $Z(\omega)$  résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{III.4})$$

$\Delta E(\omega)$  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:

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{-j\theta\omega} \quad (\text{III.5})$$

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + j Z_j(\omega) = |Z| \cos \theta + j |Z| \sin \theta \quad (\text{III.6})$$

Avec  $j = \sqrt{-1}$ ,  $\|Z\|$  étant le module de l'impédance,  $\theta$  le déphasage,  $Z_r$  la partie réelle,  $Z_j$  la partie imaginaire.

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

$$|Z| = \sqrt{(Z_r^2 + Z_j^2)} \quad (\text{III.7})$$

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

$$\theta = \tan^{-1} \frac{Z_j}{Z_r} \quad (\text{III.8})$$

L'admittance  $Y$  est définie comme l'inverse de l'impédance ( $Y=1/Z$ ).

### III.3.4.2. Représentation graphique de l'impédance complexe

Il existe deux représentations des données d'impédance électrochimique [147,148]:

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  $R_t$  (domaine basse fréquence).

- La capacité  $C = 1/2\pi f_{\max}R_t$

2. La représentation de Bode comprend deux graphiques où le module de l'impédance  $|Z|$  et la phase  $\theta$  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 [144]. 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.

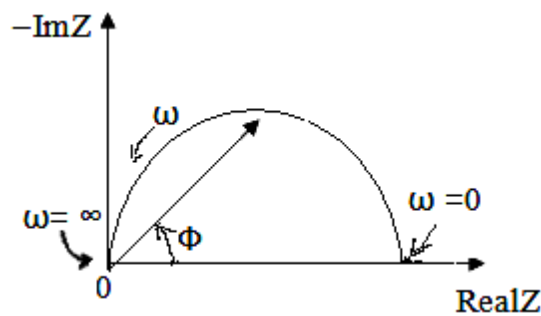


Figure III.16: Représentation de Nyquist [144].

### III.3.5. Microscope électronique à balayage (MEB)

Un microscope électronique est un type de microscope qui utilise un faisceau d'électrons pour illuminer un échantillon et en créer une image très agrandie. Les microscopes électroniques ont un plus grand pouvoir de résolution que les microscopes optiques qui utilisent des rayonnements électromagnétiques et peuvent obtenir des grossissements beaucoup plus élevés allant jusqu'à 2 millions de fois, alors que les meilleurs microscopes optiques sont limités à un grossissement de 2000 fois [149,150]. On trouve deux types principaux de microscope électronique : microscope électronique en transmission (MET) utilisant des électrons qui sont transmis à travers un échantillon, tandis que les microscopes électroniques à balayage (MEB) utilisent des électrons qui rebondissent sur la surface de l'échantillon [151,152]. Le MET a été exploité plus largement à l'examen de la structure interne des cellules. En revanche, le MEB est utilisé principalement pour examiner les surfaces d'objets. Notons que les échantillons biologiques observés dans les deux types de microscope électronique nécessitent un traitement préalable afin d'aboutir à un échantillon approprié [149].

La microscopie électronique à balayage (MEB) a également été utilisée pour l'observation des structures de film copolymères à blocs [153,154]. Cette méthode est basée sur l'interaction électrons-matière. Un faisceau d'électrons est projeté sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électronique. L'intensité de ce signal électronique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact (qui détermine le rendement en électrons secondaires) et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée [155] (figure III.17).

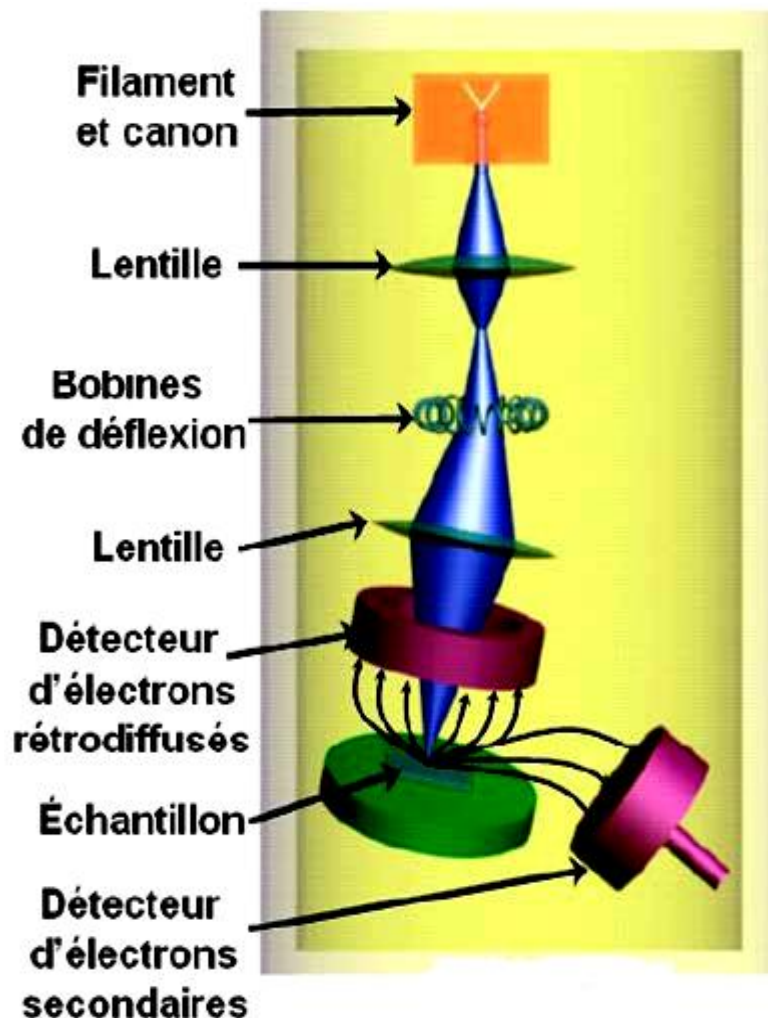


Figure III.17: Principe de fonctionnement du MEB [156].

Malheureusement, les microscopes électroniques présentent une série de désavantages : ils sont extrêmement coûteux et les échantillons doivent être complètement secs, il est donc impossible d'observer des spécimens vivants ; la préparation des échantillons est souvent complexe...etc.

### III.3.6. Microscope à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscope) est un type de microscope à sonde locale permettant de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon. Inventé en 1985, par G.Binning, F.Quate et C. Gerber, ce type de microscope est essentiellement basé sur l'analyse d'un objet point par point au moyen d'un balayage via une sonde locale, assimilable à une pointe effilée. Ce mode d'observation permet alors, de réaliser la cartographie locale de grandeurs physiques caractéristiques de l'objet sondé (rigidité, capacité, résistivité, ...) mais également de travailler dans des environnements particuliers tels que des milieux sous vide, liquides ou ambiants [157]. La microscopie à force atomique (AFM) est donc une technique qui constitue une plate-forme polyvalente pour l'imagerie (et même la manipulation) de cellules vivantes jusqu'à la molécule unique, ce qui permet de répondre à des questions pertinentes dans les domaines clés de la biologie cellulaire, y compris l'adhésion cellulaire et la signalisation, la division cellulaire, la pathogenèse microbienne ... [158].

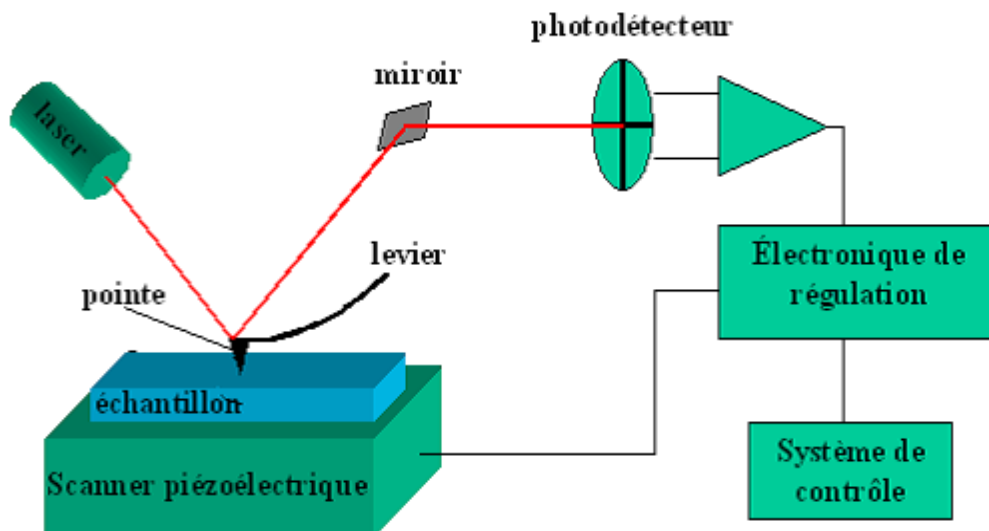


Figure III.18: Principe de fonctionnement de l'AFM [155].

Par rapport au microscope électronique à balayage, la microscopie à force atomique présente de nombreux avantages. Elle offre une véritable vision de surface en trois dimensions. En même temps, l'AFM ne nécessite aucun traitement particulier des échantillons (certaines techniques MEB utilisent des traitements à base de cuivre ou de carbone, qui provoque des dommages irréversibles). De plus, alors que les analyse MEB doivent être exécutées dans des conditions de vide poussé, le microscope à force atomique peut opérer sous pression atmosphérique et même en environnement liquide, et ce sans compromis sur les résultats. L'AFM peut de plus être utilisée pour étudier des cellules, des bactéries ou molécules biologiques, ou même de tissus biologiques [149].

Les inconvénients de l'AFM (conséquence de la forte résolution de cette technique) sont qu'il fournit une image de faible dimension (quelques centaines de  $\mu m^2$  typiquement), qu'il est assez lent pour effectuer cette acquisition et que beaucoup de phénomènes influencent la réponse de la sonde (cela nécessite une maîtrise parfaite de la technique)[149].

### III.3.7. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

C'est une méthode d'analyse thermique qui a pour but de mettre en évidence les transformations qui affectent la structure des matériaux et alliages, lorsque l'on fait varier leur température [159] à l'aide d'un calorimètre qui est composé d'une cellule de mesure à une seule cavité avec deux plateformes de thermocouples [160].

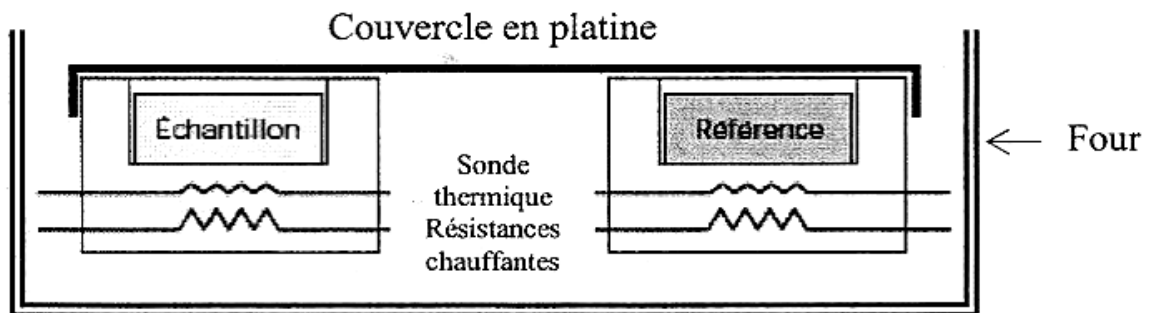


Figure III.19: Schéma de la cellule de four DSC [160].

A chaque transformation est associée une variation de l'enthalpie ; le matériau dégage ou absorbe une énergie, en principe une différence  $\Delta T$  de deux températures, celle du matériau à étudier et celle d'une référence qui ne présente pas d'anomalie dans le domaine de température considéré.



Les progrès actuels de la transformation ont permis qu'on peut transformer ce  $\Delta T$  en une différence de flux thermiques entre l'échantillon et la référence, ce qui permet de passer de l'analyse thermique différentielle (ATD) à l'analyse calorimétrique différentielle (DSC). Les deux méthodes se distinguent l'une de l'autre, au cours des transformations opérées dans le matériau ou l'alliage par :

- ✓ Une différence de température entre l'échantillon et une substance inerte (référence) "ATD".
- ✓ Des flux thermiques "DSC".

La chaleur échangée au cours de la transformation est définie comme suit[160]:

$$Q = m.C_p.\Delta T \quad (\text{III.9})$$

avec :

- Q : quantité de chaleur échangée (J) ;
- $\Delta T$  : différence de température (K) ;
- $C_p$  ; capacité thermique massique ( $J.K^{-1}.g^{-1}$ ) ;
- m : masse de l'échantillon (g) .

Pendant une réaction enregistrée par DSC on distingue deux genres de pics :

- ✓ Un pic exothermique (formation d'une phase) au-dessus de la ligne de base.
- ✓ Un pic endothermique (dissolution d'une phase) en-dessous de la ligne de base.

Le logiciel associé à l'appareillage nous fournit la température de chaque pic et le résultat du calcul de l'aire formée par le pic avec la ligne de base du thermogramme :

$$\Delta C_p = f(T) , \text{ soit } \Delta H = \int C_p.dT \quad (\text{III.10})$$

### III.4. Conclusion

L'élaboration de nos échantillons de  $ZrO_2$  pur et dopés en étain et en nickel a été faite par la méthode sol-gel (dip-coating) sur des substrats en verre (pyrex), et en silicium. Nous avons présentés les différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser nos échantillons.

### Bibliographie

- [131] F. Choueikani, « Étude des potentialités de couches minces sol-gel dopées par des nanoparticules magnétiques pour la réalisation de composants magnéto-optiques intégrés », PhD Thesis, Université Jean Monnet-Saint-Etienne, 2008.
- [132] C.J. Brinker, A.J. Hurd and K.J. Ward et Machenzie and Ulrich, « Fundamentals of Sol-gel thin films formation », *Wiley N. Y.*, 1988.
- [133] Souad LAGHRIB, « Synthèse des films minces de :  $SnO_2$ ,  $SnO_2$ : In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation », UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF.
- [134] L.C. Klein, « Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes », *Noyes Publ. N. J.*
- [135] A. S. Barnard, P. Zapol, et L. A. Curtiss, « Modeling the Morphology and Phase Stability of  $TiO_2$  Nanocrystals in Water », *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 1, n° 1, p. 107-116, janv. 2005.
- [136] 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.
- [137] S. HAMRI, « Etude thermophysique de la diffusion de molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques. », PhD Thesis, 2014.
- [138] Skoog, et. al., « Principles of Instrumental Analysis, 6th ed », *Thomson BrooksCole*, n° 169, p. 173, 2007.
- [139] F. Bouanaka, « Spectroscopie d'émission optique (SEO) par analyseur optique muticanaux d'un plasma basse pression », 2008.
- [140] L. Martinez *et al.*, « Cross-linking of chitosan and chitosan/poly(ethylene oxide) beads: A theoretical treatment », *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, vol. 67, n° 2, p. 339-348, sept. 2007.
- [141] A. Juhin, *Propriétés électroniques et structurales du chrome en impureté dans les cristaux : approche expérimentale et théorique*. Paris 6, 2008.
- [142] K. Laurent, « Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques ( $Bi_2O_3$  et  $ZnO$ ) synthétisés par voie électrochimique », phd thesis, Université Paris-Est, 2008.
- [143] R. L. Snyder et D. L. Bish, « Quantitative analysis », *Rev. Mineral. Geochem.*, vol. 20, n° 1, p. 101-144, janv. 1989.

- [144] D. Zalouk, « Elaboration et caractérisation électronique et électrochimique des oxydes formés thermiquement sur quelques matériaux passivables (Titane, Aluminium, Acier inoxydable et Cuivre) », PhD Thesis, 2010.
- [145] I. Sadli, « Modélisation par Impédance d'une Pile à Combustible PEM pour Utilisation en Electronique de Puissance' », *Natl. Polytech. Inst. Lorraine INPL*, 2006.
- [146] J.-B. Jorcin, « Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la de lamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu », phd, 2007.
- [147] S. Joly Marcelin, « Etude de la corrosion caverneuse d'un acier inoxydable martensitique : utilisation d'une cellule à couche mince », phd, 2012.
- [148] R. Mueller, L. Mädler, et S. E. Pratsinis, « Nanoparticle synthesis at high production rates by flame spray pyrolysis », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 58, n° 10, p. 1969-1976, mai 2003.
- [149] T. Chen, « Développement de biocapteurs hyperfréquences microfluidiques pour la spectroscopie diélectrique non-invasive de la cellule unique: applications en cancérologie », PhD Thesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2012.
- [150] R. Erni, M. D. Rossell, C. Kisielowski, et U. Dahmen, « Atomic-Resolution Imaging with a Sub-50-pm Electron Probe », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, n° 9, p. 096101, mars 2009.
- [151] « The Transmission Electron Microscope ».
- [152] D. McMullan, « Scanning Electron Microscopy, 1928–1965 ». 51st Annual Meeting of the Microscopy Society of America. Cincinnati;OH, 1993.
- [153] C. T. Black et K. W. Guarini, « Structural evolution of cylindrical-phase diblock copolymer thin films », *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 42, n° 8, p. 1970-1975, avr. 2004.
- [154] C. Harrison *et al.*, « Reducing Substrate Pinning of Block Copolymer Microdomains with a Buffer Layer of Polymer Brushes », *Macromolecules*, vol. 33, n° 3, p. 857-865, févr. 2000.
- [155] T. H. Nguyen, « Films minces de copolymères à blocs pour la réalisation de gabarits à porosité contrôlée », phdthesis, Université d'Orléans, 2012.
- [156] T. Nychporuk, *Nouvelles morphologies du silicium nanostructuré issues de l'anodisation électrochimiques : élaboration, propriétés physico-chimiques et applications*. Lyon, INSA, 2006.
- [157] G. Binnig, C. F. Quate, et C. Gerber, « Atomic Force Microscope », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, n° 9, p. 930-933, mars 1986.

- [158] D. J. Müller et Y. F. Dufrêne, « Atomic force microscopy: a nanoscopic window on the cell surface », *Trends Cell Biol.*, vol. 21, n° 8, p. 461-469, août 2011.
- [159] M. Attallah, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium obtenues par voie sol gel », 2010.
- [160] S. M. H. Sajjadi, « Étude des extractions de composés organiques à l'aide de liquides ioniques et nanoparticules d'oxydes de métaux », PhD Thesis, Université de Lorraine, 2013.

# **CHAPITRE IV :**

## **Résultats et Discussions**

### IV.1. Introduction

A travers ce chapitre, nous allons essayer de présenter et commenter les résultats obtenus grâce à l'utilisation des diverses techniques de caractérisation dont le principe générale et la description ont été rapportés d'une manière détaillée au cours du chapitre qui vient d'être examiné. Ceci va pouvoir nous amener à considérer un certain nombre de propriétés des couches minces de dioxyde de zirconium  $ZrO_2$ , élaborées par la voie sol-gel et déposées au moyen de la technique dite «dip-coating». Afin de pouvoir étudier l'influence du dopant choisi, à savoir les deux éléments (nickel, étain), sur les propriétés structurales et optiques des couches minces élaborées nous avons choisi d'exposer et de commenter les résultats obtenus pour les couches minces non-dopées, qui vont certainement nous servir comme références, et aussi d'apprécier l'effet de l'ajout de nickel et d'étain sur les propriétés de ces couches minces.

### IV.2. Résultats et discussions «oxyde de Zirconium dopé étain»

#### IV.2.1. Propriétés morphologiques

La figure IV.1 montre la morphologie de surface des échantillons. Les films présentent un aspect homogène sans fissure dans toutes les zones balayées et semblent être déposés de manière homogène sur le substrat sans micro-fissures. La rugosité moyenne ( $R_a$ ) et la rugosité quadratique moyenne ( $R_{RMS}$ ) sont respectivement de 4,63 et 5,35 nm. Le profil de rugosité (figure IV.2) montre que la morphologie de surface est granulaire à grande échelle sur plusieurs micromètres, fournissant ainsi un grand rapport surface / volume. Les images AFM ont également révélé la présence de nano-îlots, qui sont censés être des précipités formés dans la solution en raison de la prévention possible de la diffusion par répulsion d'autres ions positifs, et de plus, pendant le recuit. De plus, l'image SEM confirme la surface granulaire des films, ce qui présente un grand intérêt pour les applications.

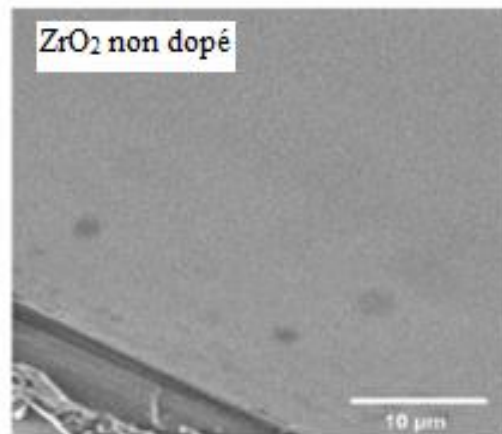
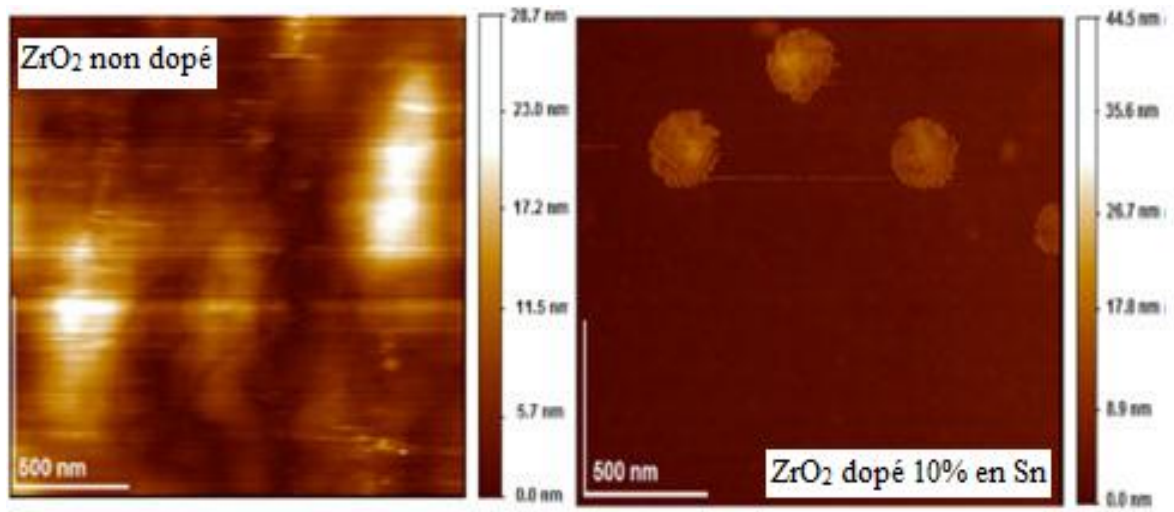


Figure IV.1: Images AFM des échantillons et section d'une coupe transversale SEM du film  $ZrO_2$  non dopé.

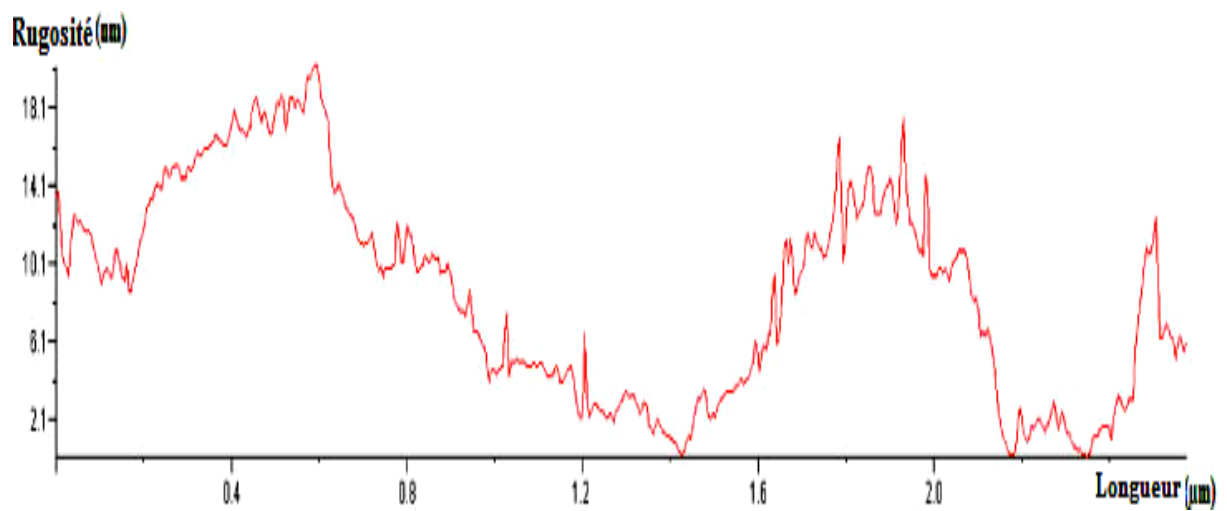


Figure IV.2: Profil à AFM du film  $ZrO_2$  non dopé.

### IV.2.2. Propriétés structurales

La figure IV.3 montre les diagrammes de diffraction des rayons X d'échantillons de  $ZrO_2$  purs et dopés en Sn recuits à 500 °C pendant 15 min. Les angles de Bragg observés à 30.2°, 35.2°, 50.3° et 60.7° correspondent aux plans (111), (200), (220) et (311) respectivement, de la structure tétragonale de l'oxyde de zirconium [161-164]. Les tailles moyennes des grains sont calculées à l'intensité demi-maximale en utilisant la formule de Debye-Scherrer [165]:

$$D = 0.9\lambda / B \cos(\theta) \quad (IV.1)$$

Où : D : la taille des grains.

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement incident ( $\lambda_{Cu-K\alpha} = 1,541874 \text{ \AA}$ ).

B : la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction FWHM.

$\theta$  : l'angle de Bragg.

Le tableau IV.1 résume les paramètres structuraux. Dans le processus de dopage, la substitution des ions  $Zr^{4+}$  par les ions  $Sn^{2+}$  ou  $Sn^{4+}$  pour lesquels les rayons ioniques sont respectivement de 72, 112 ou 83 pm a pour effet d'augmenter les paramètres du réseau, donc la taille des grains augmente pour un faible dopage (1% et 3%) et diminue pour des concentrations de dopage plus élevées (10 et 20%). Ceci indique qu'un niveau de dopage Sn bas favorise la croissance des cristaux. En revanche, une plus grande quantité de dopage en Sn stoppe l'augmentation de la taille des grains. Les réflexions de Bragg observées à 26.6°, 34.4° et 51.7° sont attribuées aux plans (110), (101) et (211) de la structure tétragonale de  $SnO_2$  [166,167]. Cela peut être dû à la proximité du rayon ionique et des électronégativités de  $Zr^{4+}$  = ions  $Sn^{4+}$ , ce qui conduit à la formation de la phase  $SnO_2$ .



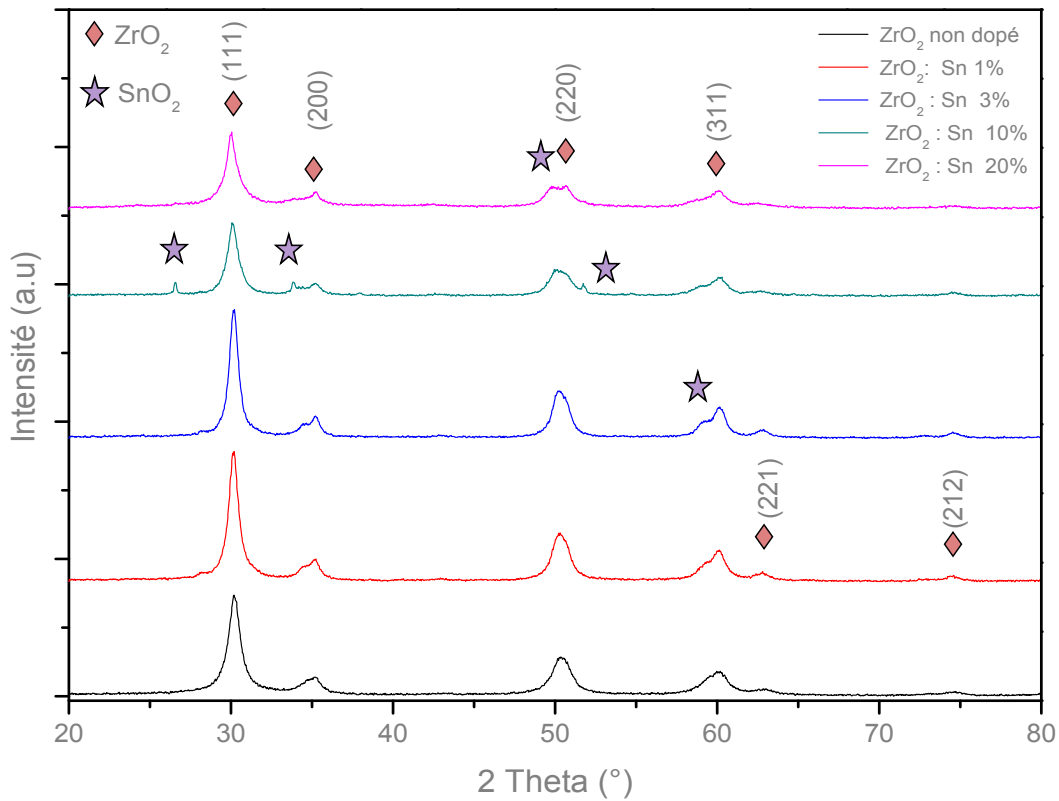


Figure IV.3: DRX de nano-cristaux de  $ZrO_2$  dopés étain

#### IV.2.2.1. Calcul de la taille des grains

La taille des grains se calcule en utilisant la relation de Scherrer (IV.1) ou on prend un exemple de calcul pour  $ZrO_2$  : Sn à 3% .

$$\text{On a : } 2\theta = 30.1789^\circ \Rightarrow \theta = 15.089$$

$$\begin{cases} 17\text{cm} \rightarrow 80^\circ \\ 0.27\text{cm} \rightarrow x \end{cases} \Rightarrow x = \frac{0.27 \times 80^\circ}{17} = 1.3026, \text{ alors : } \theta = 0.6513^\circ \Rightarrow B = 0.01136\text{rd}$$

$$\text{Application numérique pour l'équation : } D = 0.9\lambda / B \cos(\theta)$$

$$D = \frac{0.9 \times 1.5418}{0.01136 \cos(15.089)} \quad \text{On trouve : } D = 126.49\text{\AA}$$

Le tableau IV.1 ci-dessous récapitule les diamètres moyens, les paramètres de maille et les tailles des grains moyens pour différents dopages en Sn.

Film	$(hkl)$	$2\theta$ (°)	FWHM (°)	$d_{hkl}$ (Å)	Paramètres de mailles (Å)		D (Å)
					a = b	c	
ZrO <sub>2</sub> non dopé	(111)	30.2107	0.8637	2.9576	5.1225	2.9372	95.39
ZrO <sub>2</sub> : Sn 1%	(111)	30.1635	0.7120	2.9613	5.1289	2.9403	115.72
ZrO <sub>2</sub> : Sn 3%	(111)	30.1789	0.6513	2.9595	5.1258	2.9345	126.49
ZrO <sub>2</sub> : Sn 10%	(111)	30.1173	0.8057	2.9670	5.1388	2.9385	102.23
ZrO <sub>2</sub> : Sn 20%	(111)	30.0350	0.8551	2.9708	5.1454	2.9308	96.31

Tableau IV.1: Propriétés structurales des couches minces de ZrO<sub>2</sub>:Sn

### IV.2.3. Propriétés thermiques

La figure IV.4 montre les courbes d'analyse thermique différentielle des poudres de ZrO<sub>2</sub> non dopé et dopé Sn à 1%, 3%, 10% et 20%. Ces courbes montrent deux singularités:

- Des pics endothermiques correspondant à l'évaporation de l'eau, qui vont de 50 à 130 °C pour les non dopés et le 1, 3 et 10% , de 70 à 100 °C pour l'échantillon dopé à 20%.
- Des pics exothermiques dans la gamme 500-540 °C pour les échantillons non dopés et 1%, et dans la gamme de 475-525, 480-520 et 530-550 °C pour les échantillons de ZrO<sub>2</sub> dopés à 3, 10 et 20%, respectivement. Ces pics correspondent à la cristallisation de l'oxyde de zirconium [168]. Le pic exothermique intense apparaissant à 540 °C est lié à la formation de SnO<sub>2</sub> [169,170].

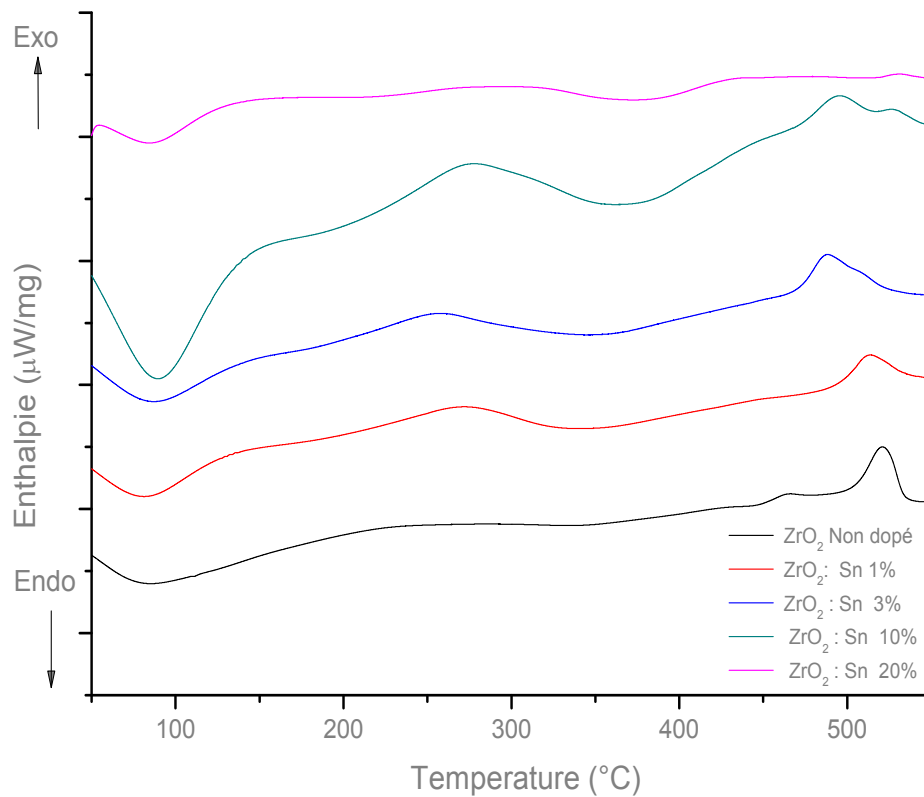


Figure IV.4: Thermogrammes DSC de xérogels ZrO<sub>2</sub> dopés étain

#### IV.2.4 : Spectroscopie Infrarouge

La figure IV.5 montre les spectres de transmission infrarouge FTIR des échantillons d'oxyde de ZrO<sub>2</sub> non dopé et dopé 1%, 3%, 10% et 20% en Sn déposés par la technique dip-coating sur des substrats en silicium et recuit à 500 °C.

Le large pic à 612 cm<sup>-1</sup> est attribué au mode de vibration Zr-O. Les bandes à 736 et 889 cm<sup>-1</sup> sont affectées respectivement au mode asymétrique O-Zr-O et à la vibration des groupes Zr-OH [171-173]. Les bandes de l'ordre de 1432-2224 cm<sup>-1</sup> sont probablement dues au résidus organiques qui restent après le recuit [174,175]. Le pic à 2343 cm<sup>-1</sup> est attribué à la vibration du CO<sub>2</sub> absorbé de l'air ambiant [176].

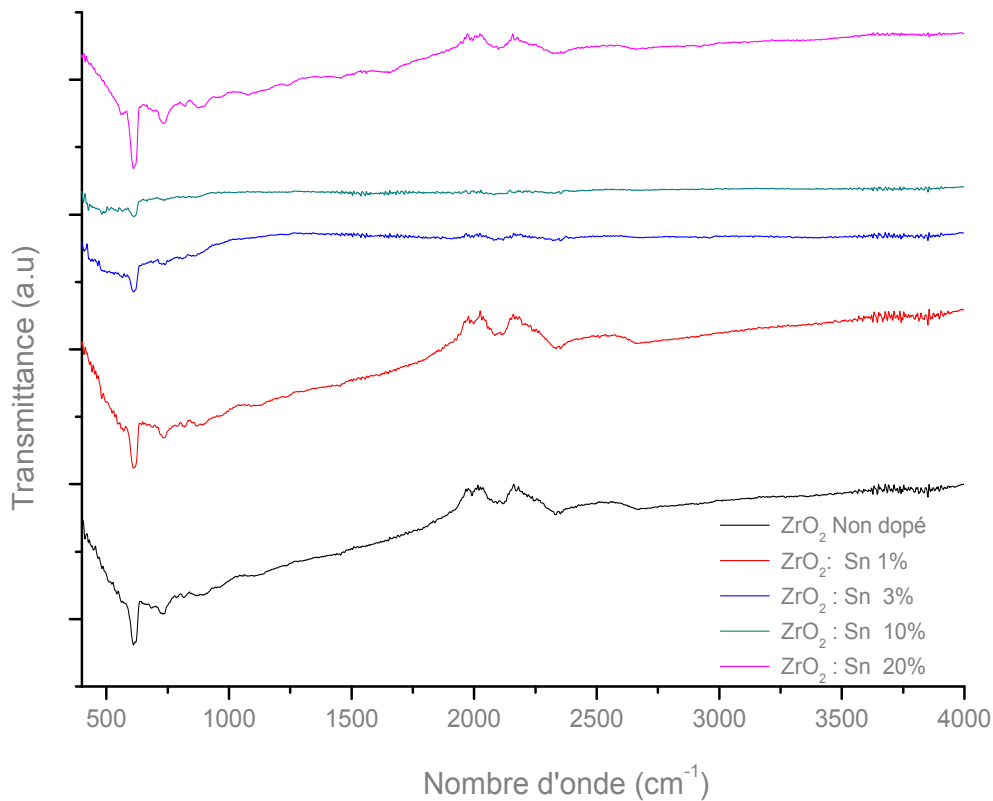


Figure IV.5: Spectres FTIR des films  $ZrO_2$  dopés étain

#### IV.2.5. Propriétés optiques

La figure IV.6 montre les spectres de transmission des films de  $ZrO_2$  dopés en Sn. Les spectres de transmission ont une forme générale caractérisée par la présence de deux régions distinctes. La première région 400-900 nm, montre une transmittance élevée avec une transmission moyenne de plus de 60%. On remarque que la transmission augmente avec le taux de dopage en Sn. Ces résultats indiquent que les films préparés dans ces conditions sont homogènes et ont des surfaces lisses. Dans la seconde région 300-400 nm, la transmittance diminue en raison de l'absorption par les transitions électroniques inter-bandes. Cette région de forte absorption est exploitée pour déterminer la bande interdite ( $E_g$ ) en utilisant la formule Tauc [177] :

$$(\alpha h\nu)^m = A (h\nu - E_g) \quad (IV.2)$$

Où : A est une constante,  $h\nu$  est l'énergie des photons et  $m = 2$  pour la transition électronique directe autorisée.

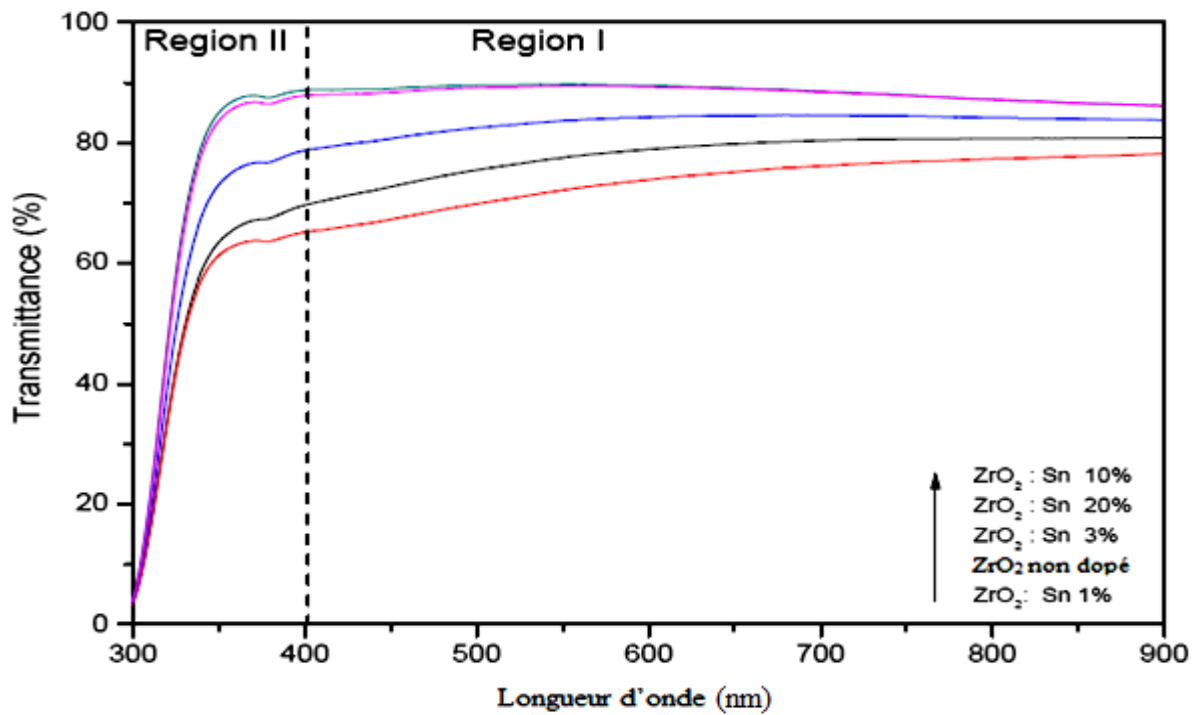


Figure IV.6: Spectres UV-Visible des films  $ZrO_2$  dopés étain.

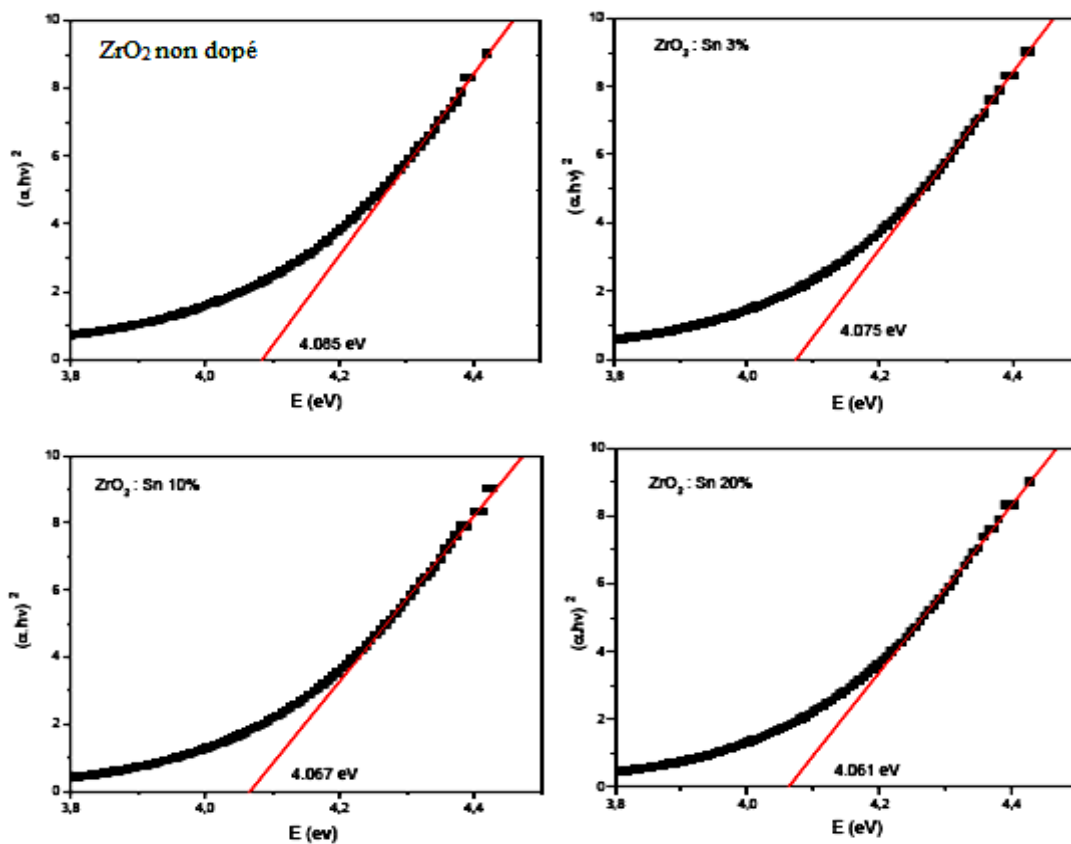


Figure IV.7: Tracés de Tauc des films  $ZrO_2$  dopés étain.

L'intensité optique  $(OD)^2 = (\alpha hv)^2$  est définie comme étant le log (100/T) ou T est le taux de transmission et elle est proportionnelle au coefficient d'absorption.

Si on porte alors sur un graphe  $(OD)^2$  en fonction de  $(hv)$  on obtient une droite dont l'intersection avec l'axe des abscisses permet de déterminer la largeur de la bande interdite ou le gap optique du semi-conducteur.

Les valeurs du gap optique sont déterminées pour chaque échantillon en traçant  $(\alpha hv)^2$  en fonction de  $(hv)$  (figure IV.9) et en extrapolant jusqu'à  $(\alpha hv)^2 = 0$  [178,179].

L'indice de réfraction des films ( $n$ ) a été calculé en utilisant la relation suivante [180] :

$$n^4 \cdot E_g = K \quad (IV.3)$$

Où :  $E_g$  est le gap optique et K une constante ( $K \sim 100$ ) .

La porosité (P%) des films a été déduite de la formule:

$$P = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1}\right) \times 100(\%) \quad (IV.4)$$

Où :  $n$  est l'indice de réfraction du film et  $n_d$  est l'indice de réfraction de la matrice à pores libres ( $n_d = 2,52$ ) [181].

Le tableau IV.2 résume les valeurs calculées du gap optique, de l'indice de réfraction et de la porosité des échantillons. Ces résultats montrent que l'augmentation de la concentration en dopant Sn conduit à une augmentation de l'indice de réfraction et à une diminution de la porosité du film, ce qui peut être justifié par la cristallisation et la densification du matériau [182,185]. Les valeurs des films diminuent légèrement avec l'augmentation du taux de dopage en Sn (Tableau IV.2); ceci est principalement dû aux distorsions provoquées dans le réseau de masse par le dopage comme discuté ci-dessus.

Film	Gap optique (eV)	Indice de refraction ( $n$ )	Porosité P (%)
ZrO <sub>2</sub> non dope	4.085	2.1535	32.01
ZrO <sub>2</sub> : Sn 1%	4.077	2.1550	31.88
ZrO <sub>2</sub> : Sn 3%	4.075	2.1554	31.85
ZrO <sub>2</sub> : Sn 10%	4.067	2.1570	31.73
ZrO <sub>2</sub> : Sn 20%	4.061	2.1580	31.65

Tableau IV.2: Gap optique, indice de réfraction et porosité des films ZrO<sub>2</sub> dopés étain

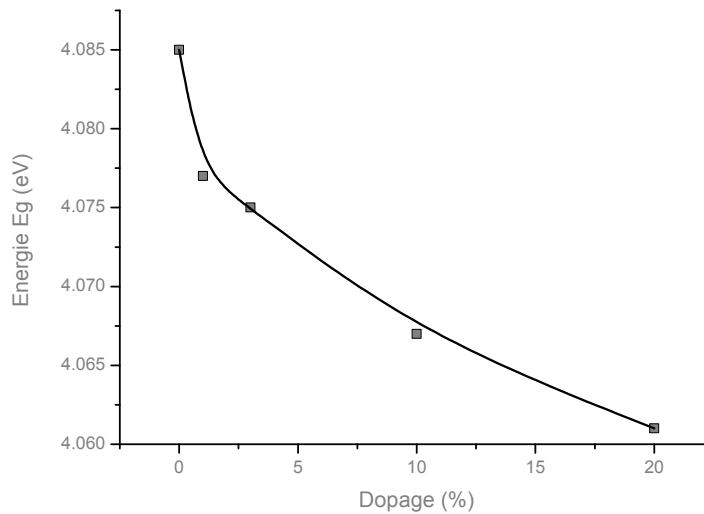


Figure IV.8: Variation du gap optique des films minces  $ZrO_2:Sn$  en fonction du taux de dopage.

La figure IV.8 représente la variation du gap optique des films minces  $ZrO_2$  non dopé et dopés 1%, 3%, 10% et 20% en étain. A partir de 3% du taux de dopage, le gap optique diminue lors de l'augmentation du taux de dopage, cela est due essentiellement aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction d'impuretés (dopage) et à l'augmentation de la concentration des électrons libres. Ceci est, éventuellement, le résultat de l'occupation des sites interstitiels par les atomes de dopant, car ces derniers sont les principaux donneurs natifs dans les films de  $ZrO_2$ .

#### IV.2.6. Propriétés électriques

La spectroscopie d'impédance (IS) est une méthode utile pour caractériser les propriétés électriques des matériaux et de leurs interfaces. La figure IV.9 est la représentation de Nyquist des couches minces d'oxyde de zirconium  $ZrO_2$  non dopé et dopé en Etain dont la fréquence varie de 75 KHz à 1 MHz sous une température ambiante de 25°C. Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. La logique physique du système indique que les processus simultanés sont branchés en parallèle.

L'interprétation de ces résultats se réfère au mécanisme de conduction dans les films d'oxyde d'étain non dopé et dopé en étain. Deux mécanismes de conduction sont présent simultanément, la conduction à travers les grains et la conduction à travers les joints de grains [186]. La taille des grains est augmentée sous l'effet du dopage, ce qui entraîne moins de

joints de grains dans l'échantillon. Ainsi, l'effet de la barrière de Coulomb entre les grains adjacents devient plus dominant par rapport à la contribution des grains dans la conduction [187]. Les diagrammes de Nyquist suggèrent que le circuit équivalent est un parallèle  $R_p C_p$ , où  $C_p$  est la capacité de la couche et  $R_p$  la résistance correspondante. La capacité des échantillons d'oxyde de zirconium dopé en Sn a été déterminée à partir de l'équation suivante:

$$C_p = \frac{1}{2\pi f_0 R_p} \quad (IV.5)$$

où  $f_0$  est la fréquence du champ externe appliqué au sommet de l'arc de cercle. La résistance  $R_p$  a été déterminée par l'intersection du tracé de Nyquist avec l'axe réel. Le tableau IV.3 reprend les valeurs de  $f_0$ ,  $R_p$  et  $C_p$  pour différentes concentrations de dopage en Sn. La résistance diminue pour atteindre une valeur de  $51\Omega$  lorsque le niveau de dopage est porté à 20% tandis que la capacité augmente jusqu'à atteindre  $4,89\text{ nF}$  pour le même dopage.

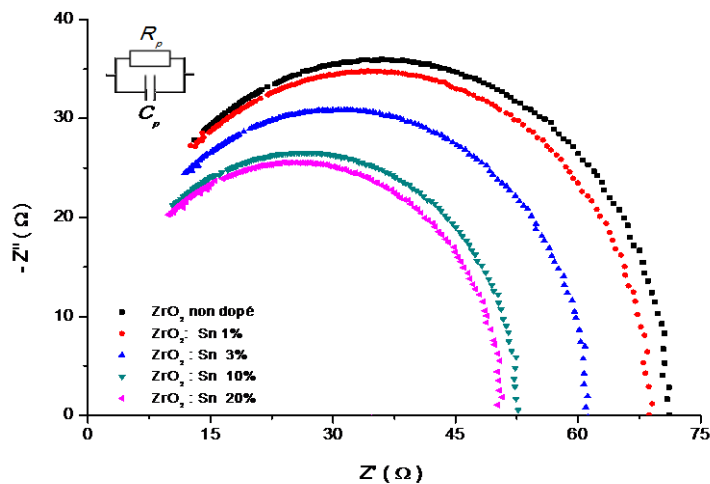


Figure IV.9: Diagrammes de Nyquist des films de  $ZrO_2$  dopés étain.

Film	$f_0$ (KHz)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$C_p$ (nF)
$ZrO_2$ non dopé	500	71	4.10
$ZrO_2$ :Sn 1%	505	69.31	4.20
$ZrO_2$ :Sn 3%	505	61.5	4.62
$ZrO_2$ :Sn 10%	515	52.9	4.71
$ZrO_2$ :Sn 20%	495	51	4.89

Tableau IV.3: Valeurs de  $f_0$ ,  $R_p$  et  $C_p$  des films  $ZrO_2$  dopés étain.



La figure IV.10 montre la variation de la résistance et de la capacité du  $ZrO_2$  dopé au Sn en fonction de la concentration de Sn. La variation de la capacité est due à la formation de lacunes d'oxygène induites par la substitution des ions  $Zr^{4+}$  par les ions  $Sn^{4+}$  ou  $Sn^{2+}$  sur les surfaces des grains. La forte concentration de lacunes d'oxygène forme des chemins continus pour les porteurs de charge à travers la couche d'oxyde [188], ce qui explique la conductivité accrue de la couche.

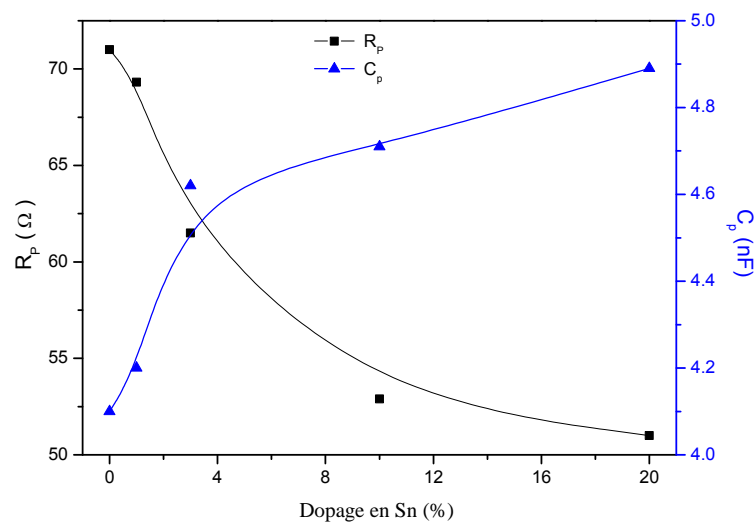


Figure IV.10 : Variation de  $R_p$  et  $C_p$  en fonction du taux de dopage en Sn.

La figure IV.11 représente le tracé de dépendance à la température de la conductivité en courant alternatif de 10% de  $ZrO_2$  dopé au Sn. Le log de courbe  $\sigma_{ac}$  vs  $1000 = T$ , montre deux régions distinctes de conduction, indiquant des mécanismes de semi-conduction différents. La première région de 298-378 °K correspond à la conductivité extrinsèque, dans laquelle la conduction augmente linéairement avec l'élévation de la température suivant la loi d'Arrhenius ;  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma / kT)$ . L'énergie d'activation est de 37,75 meV.

La deuxième région de 378-480 °K, correspond à la conductivité intrinsèque, l'énergie d'activation s'est avérée être de 408 meV. Ainsi, la conduction électrique est activée thermiquement et elle est dominée par le saut de porteurs de charge entre des états formés par des lacunes d'oxygène et/ou des atomes interstitiels [189].

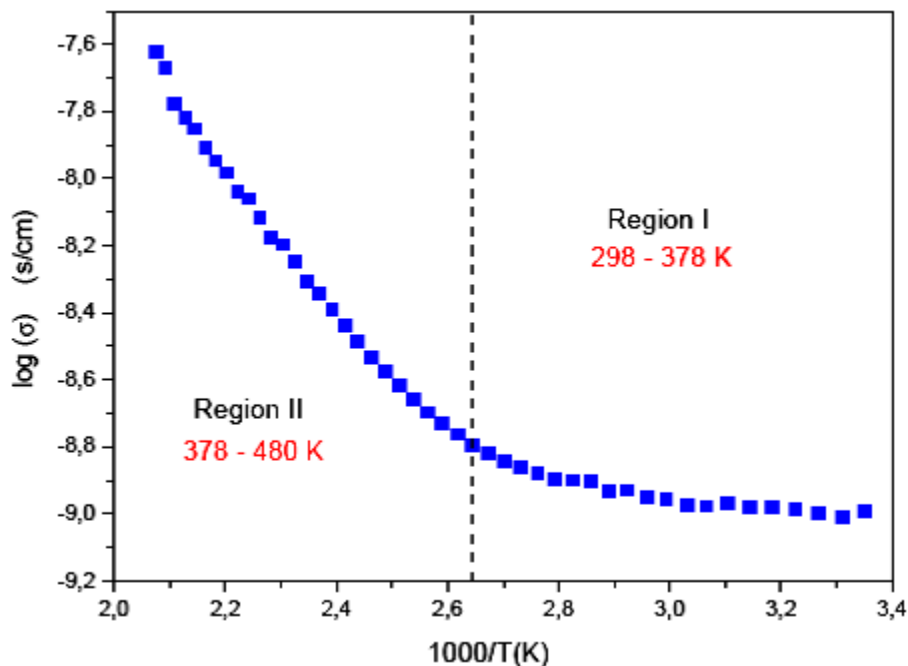


Figure IV.11: Dépendance en température de la conductivité en courant alternatif du  $ZrO_2$  dopés 10% étain.

### IV.3. Résultats et discussion «oxyde de Zirconium dopé nickel»

#### IV.3.1. Analyses structurales

Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre de marque XRD-D8 Advance AXS Bruker à l'université de Senia-Oran.

Le balayage a été fait pas à pas, entre  $20^\circ$  et  $60^\circ$ . Les spectres de diffraction des rayons X ont été très réagie avec une anticathode de cuivre ( $I=30mA$  et  $V=40KV$ ) en utilisant la radiation  $K_\alpha$  de longueur  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ .

La figure IV.12 montre le diffractogramme de poudre de  $ZrO_2$  non dopé et dopé 1% , 3% 10%, 20% en Nickel, recuit à  $500^\circ C$  pendant 1 heure, ce spectre confirme toutes les caractéristiques structurales de  $ZrO_2$ . Le diffractogramme montre les angles de diffraction caractéristiques à  $30.2^\circ$ ,  $35.5^\circ$ ,  $50.5^\circ$  et  $60^\circ$ , qui correspondent aux plans (111), (200), (220) et (311) de la phase tetragonale de l'oxyde de zirconium [161-164].

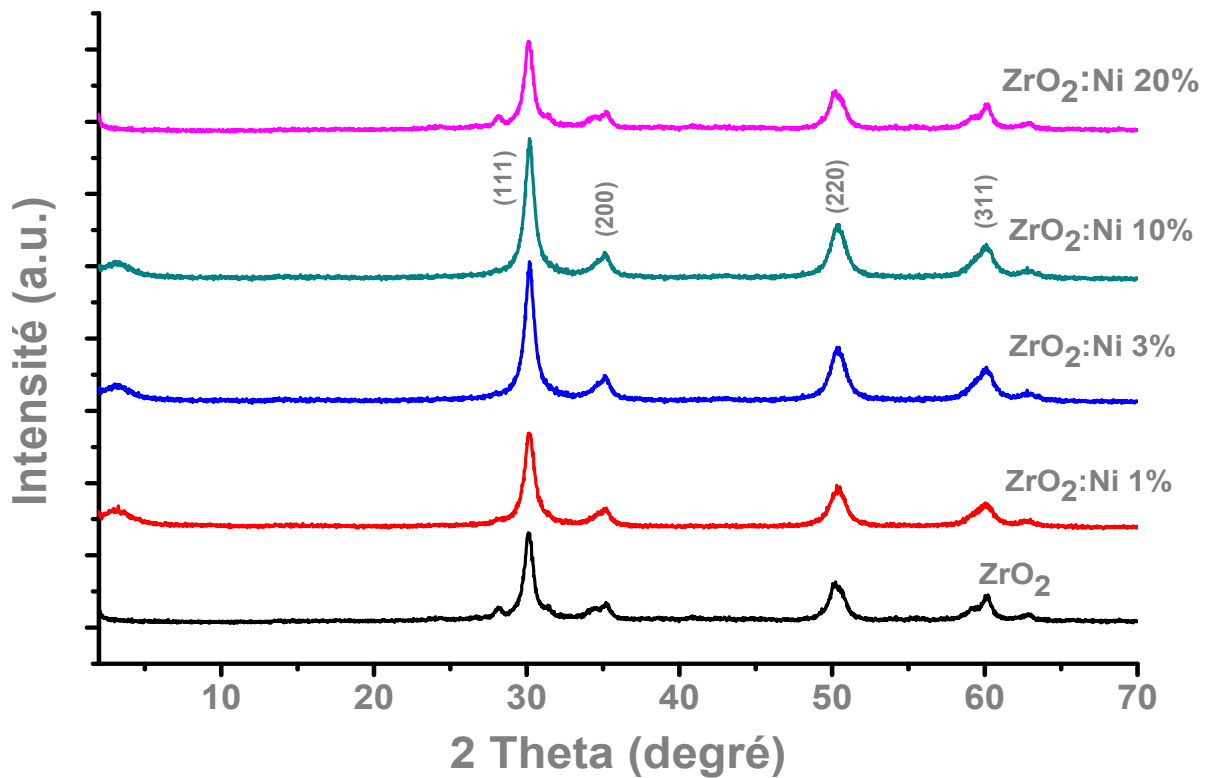


Figure IV.12: Spectres de diffractogramme de poudre de  $ZrO_2$  non dopé et dopé Nickel.

#### IV.3.1.1. Détermination de la taille des grains

La taille des grains dans une couche se calcule par la même relation (IV.1).

##### Exemple de calcul pour $ZrO_2:Ni$

$$2\theta = 30^\circ \rightarrow \theta = 15^\circ .$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 13.8\text{cm} \rightarrow 66^\circ \\ 0.16\text{cm} \rightarrow x \end{array} \right. \Rightarrow x = \frac{0.16 \times 66}{13.8} ; \quad x = 0.765^\circ$$

$$\text{Alor: } \theta = 0.382^\circ \Rightarrow \beta = 0.006674 \text{ rd}$$

$$\text{La taille des gains est donnée par la relation suivante: } D = \frac{0.9 \times 1.5406}{0.006674 \times \cos(15)}$$

$$\Rightarrow D = 215.08 \text{ \AA}$$

Le tableau IV.4 ci-dessous récapitule les diamètres moyens, les paramètres de maille et les tailles des grains moyens pour différents dopages en Ni :

Film	$(hkl)$	$2\theta$ (°)	FWHM (°)	$d_{hkl}$ (Å)	Paramètres de mailles (Å)		D (Å)
					a = b	c	
ZrO <sub>2</sub> non dopé	(111)	30.2107	0.8637	2.9576	5.1225	2.9372	95.39
ZrO <sub>2</sub> : Ni 1%	(111)	30.1629	0.4065	2.9584	5.1217	2.9390	202.49
ZrO <sub>2</sub> : Ni 3%	(111)	30.0098	0.382	2.9555	5.1291	2.9367	215.08
ZrO <sub>2</sub> : Ni 10%	(111)	30.1144	0.3805	2.9592	5.1348	2.9291	216.26
ZrO <sub>2</sub> : Ni 20%	(111)	30.0050	0.3586	2.9713	5.1447	2.9311	229.41

Tableau IV.4: Propriétés structurales des couches minces ZrO<sub>2</sub>:Ni

### IV.3.2. Propriétés optiques

L'oxyde de zirconium présente des propriétés optiques intéressantes en raison de ses nombreuses applications technologiques. On rappelle à cet effet que les principales grandeurs optiques sont le coefficient de transmission, le gap optique et l'indice de réfraction. La présente étude porte essentiellement sur des couches déposées sur des substrats de pyrex en considérant l'influence du dopage en nickel.

La transmission optique dans le domaine spectral UV-Visible constitue une caractéristique importante permettant d'évaluer la qualité des couches déposées, elle doit être maximale dans le visible. La transmittance  $T$  étant définie comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente. Les courbes  $T(\lambda)$  ainsi obtenues sont appelées spectres de transmittance.

Une région de forte transparence pour l'ensemble des films pour une large gamme de longueur d'onde allant de 350 et 800 nm, la valeur de la transmittance est de l'ordre de 50 à 90% suivant le type d'échantillon.

Les propriétés optiques des films minces de ZrO<sub>2</sub> non dopé et dopés en Nickel élaborés par la technique Dip-coating ont été déterminées à partir de la mesure de transmission dans la gamme de 300-900 nm.

Les spectres de transmission dans UV-Visible en fonction de la longueur d'onde de cinq échantillons à différents taux de dopages (0%, 1%, 3%, 10% et 20%) sont présentés sur la figure IV.12.

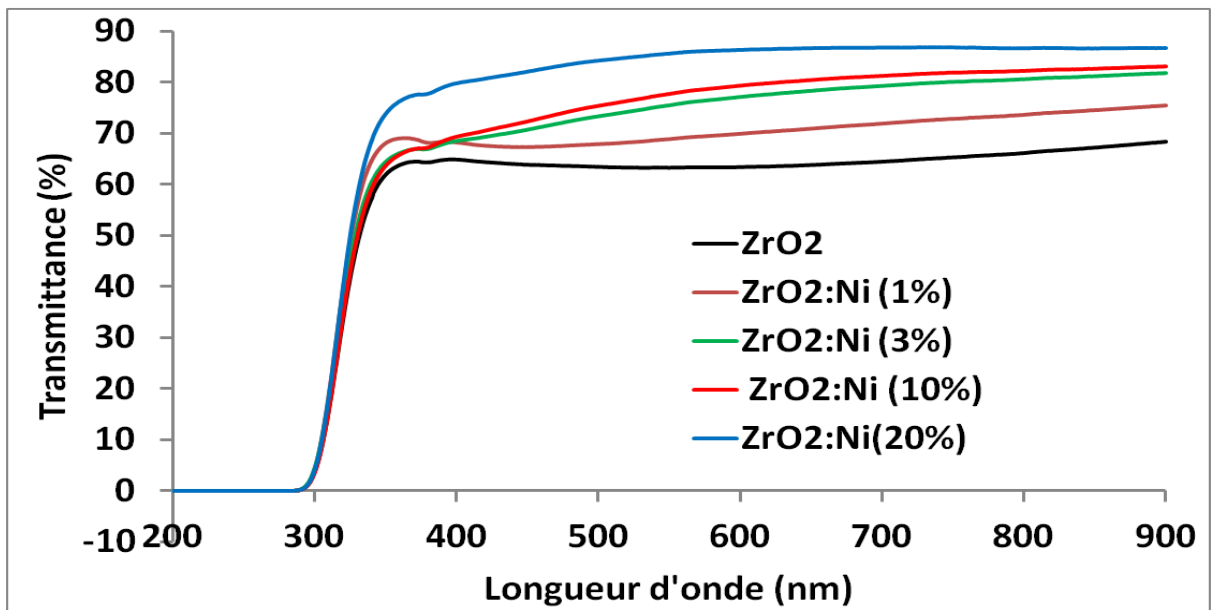


Figure IV.12: Spectres de transmission des films d'oxyde de zirconium  $ZrO_2$  non dopé et dopés nickel.

Le taux de transmission dans le visible varie de 66% pour un taux de dopage 1%, 3%, et 10%, à 88% pour un dopage de 20%. Tous les spectres indiquent une bonne transmittance (transparence) dans le domaine du visible.

Le gap optique ( $E_g$ ) de ces échantillons peut être obtenue en traçant la courbe  $\alpha$  en fonction de  $h\nu$ , en extrapolant la portion droite de la ligne à l'axe de l'énergie [190]. La figure suivante montre la variation de la densité optique en fonction de l'énergie pour l'échantillon  $ZrO_2$  non dopé et dopés 1%, 3%, 10% et 20% nickel.

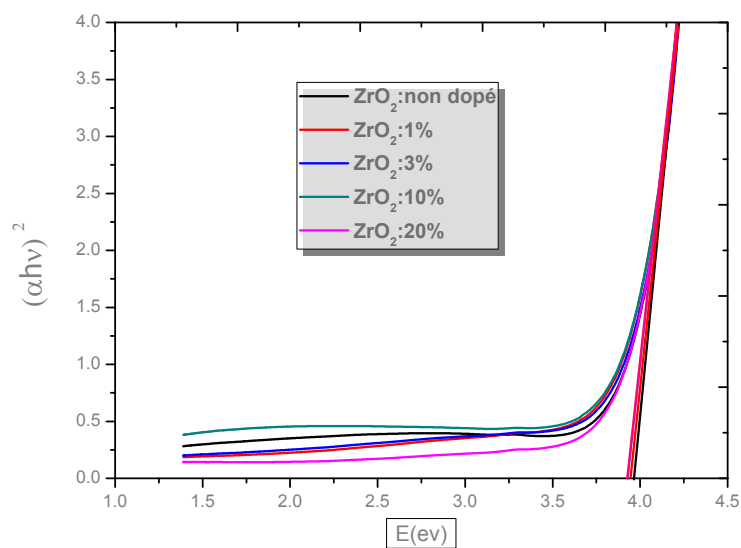


Figure IV.13: Evolution de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  des films  $ZrO_2$  pour différents dopages.

Les valeurs obtenues vont de 3.99 eV pour le non dopé à 3.92 eV pour le film dopé 20% en nickel figure IV.14.

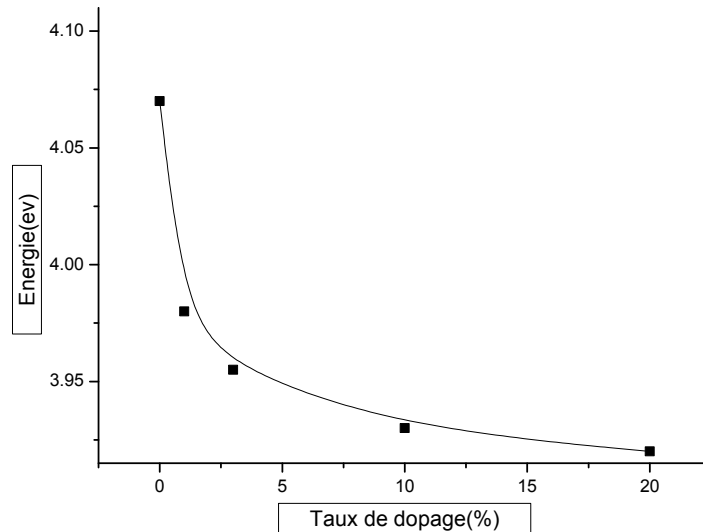


Figure IV.14: Evolution du gap optique en fonction de taux de dopage des films de  $ZrO_2$ .

La figure IV.14 représente la variation du gap optique en fonction du taux de dopage en Ni. D'après cette courbe, le gap optique diminue avec l'augmentation du dopage de 3.99 eV pour le film non dopé à 3.92 pour 20%, cela est dû probablement aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction d'impuretés et à l'augmentation de la concentration des électrons libres.

La figure IV.15 montre les résultats pour l'indice de réfraction ( $n$ ) et la porosité ( $p$ ) en fonction du taux de dopage. on constate que l'indice de réfraction des couches minces d'oxyde de zirconium dopé au nickel augmente en fonction de l'augmentation du dopage d'une part, et que d'autre part la porosité diminue avec le taux de dopage. Ceci est probablement liés à la cristallisation du matériau, l'élimination des pores et la densification du film associé ainsi que l'élimination des composés organique.

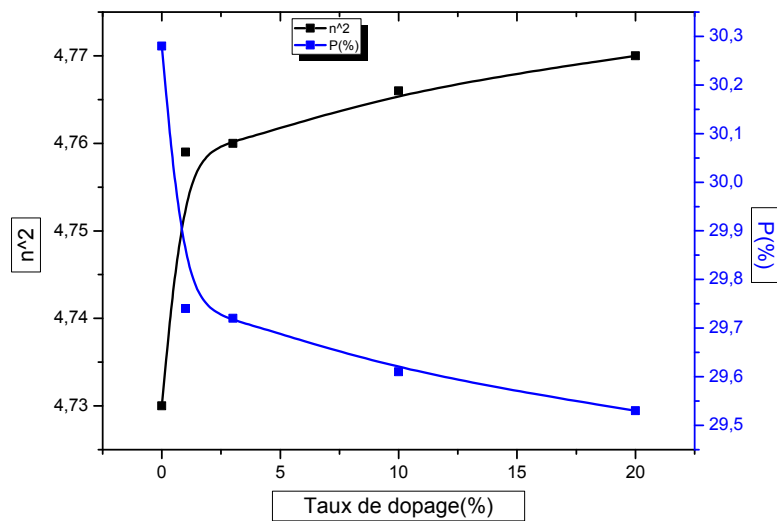


Figure IV.15: Variation de l'indice de réfraction et de la porosité en fonction du taux de dopage

Le tableau IV.5 suivant résume les valeurs calculées du gap optique, de l'indice de réfraction et de la porosité des échantillons. Ces résultats montrent que l'augmentation de la concentration en dopant Sn conduit à une augmentation de l'indice de réfraction et à une diminution de la porosité du film.

Film	Gap optique (eV)	Indice de refraction ( <i>n</i> )	Porosité P (%)
ZrO <sub>2</sub> non dopé	3.99	2.174	30.28
ZrO <sub>2</sub> : Ni 1%	3.98	2.181	29.74
ZrO <sub>2</sub> : Ni 3%	3.95	2.182	29.72
ZrO <sub>2</sub> : Ni 10%	3.93	2.183	29.61
ZrO <sub>2</sub> : Ni 20%	3.92	2.184	29.53

Tableau IV.5: Valeurs du gap optique des films d'oxyde de Zirconium ZrO<sub>2</sub> pour différents dopages.

### IV.3.3. Spectroscopie Infrarouge

La plupart des fréquences de vibration des liaisons chimiques se trouvent dans le domaine infra rouge (IR) du rayonnement électromagnétique. Ainsi si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura une absorption de l'énergie incidente a chaque fois que la fréquence de celle-ci sera égale a une des fréquences de vibration de la liaison.

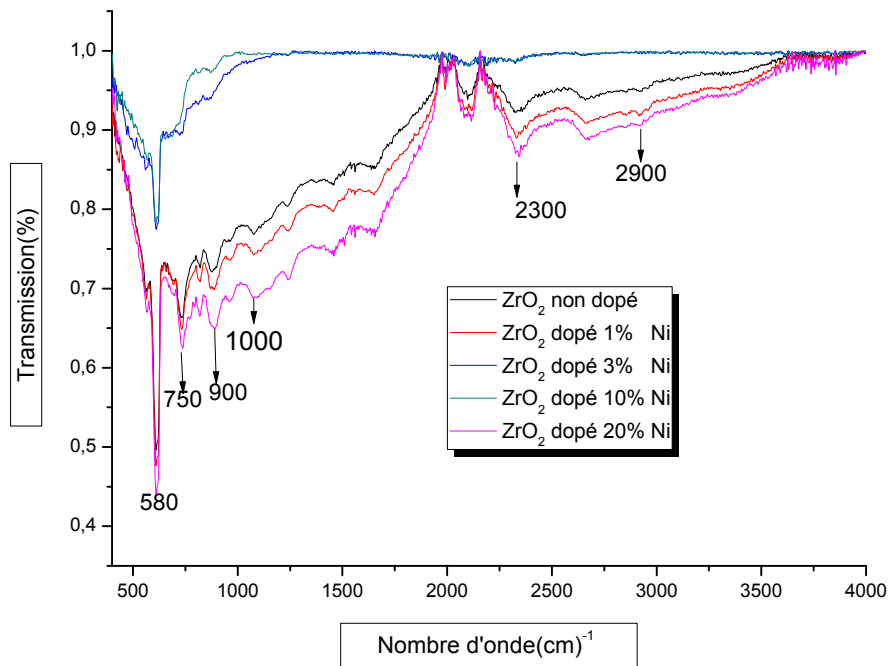


Figure IV.16: Spectres infrarouges des couches minces de l'oxyde de zirconium non dopé et dopés nickel.

Cette figure montre les spectres de transmission infrarouge des échantillons d'oxyde de zirconium non dopé et dopé 1%, 3%, 10%, 20% en Ni déposés par la technique dip-coating sur des substrats en silicium et recuit à 500°C.

- ✓ Le pic d'absorption à 580 cm<sup>-1</sup> est attribué au mode de vibration stretching des liaisons Zr-O [171].
- ✓ La bande 750 cm<sup>-1</sup> est attribuée au mode de vibration stretching des liaisons asymétrique O-Zr-O [163].
- ✓ La bande 900 cm<sup>-1</sup> est affectée au groupe Zr-OH.
- ✓ La bande 1000 cm<sup>-1</sup> correspond sans doute aux pics d'absorption des groupes métal hydroxyle Ni-O [164].
- ✓ La bande à 2300 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration du CO<sub>2</sub> absorbé de l'air ambiant.
- ✓ La bande à 2900 cm<sup>-1</sup> correspond à des liaisons O-H.

#### IV.3.4. Propriétés électriques

Les mesures d'impédances complexes ont été faites au sein du laboratoire de synthèse et catalyse, Université Ibn-Khaldoun de Tiaret. Les différents processus se découlent à l'interface électrode-électrolyte et peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Le circuit ainsi obtenu est un circuit parallèle (R<sub>P</sub> C<sub>P</sub>). L'interprétation



de ces résultats se réfère au mécanisme de conduction dans les films d'oxyde de zirconium non dopé et dopé en nickel. Deux mécanismes de conduction sont présents simultanément : la conduction à travers les grains et la conduction à travers les joints de grains.

La figure IV.17 ci-dessous est la présentation de Nyquist des couches minces d'oxyde de zirconium  $ZrO_2$  non dopé et dopé(1%, 3%, 10% et 20%) en nickel, dont la fréquence varie de 75KHz à 1MHz sous une température ambiante de 20°C.

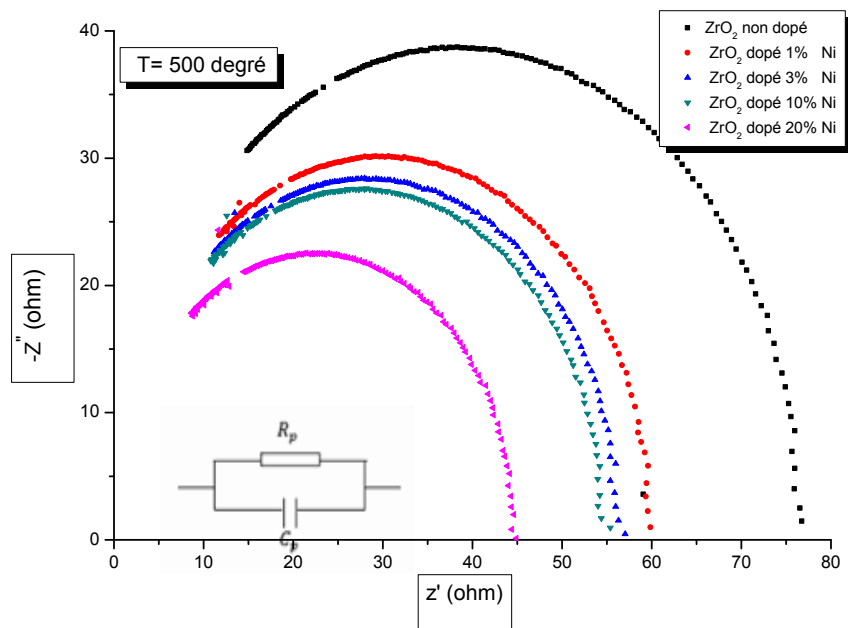


Figure IV.17: Spectres d'impédance complexe des films d'oxyde de Zirconium  $ZrO_2$  non dopé et dopés nickel.

La figure IV.17 est caractéristique d'un circuit  $R_p C_p$  parallèle, où  $C_p$  est la capacité et  $R_p$  la résistance. A partir de la même équation (IV.5), on peut déterminer la valeur de la capacité de la couche d'oxyde de zirconium pour différents dopages.

Le tableau ci-dessous représente les valeurs de  $f_c$ ,  $R_p$  et  $C_p$  en fonction du dopage en Nickel

Film	$f_0$ (KHz)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$C_p$ (nF)
$ZrO_2$ non dopé	500	71	4.10
$ZrO_2$ :Ni 1%	540	59.98	4.91
$ZrO_2$ :Ni 3%	515	57.05	5.41
$ZrO_2$ :Ni 10%	505	55.09	5.72
$ZrO_2$ :Ni 20%	520	44.58	6.86

Tableau IV.6: Valeurs de  $f_0$ ,  $R_p$  et  $C_p$  en fonction du taux de dopage.

D'après le tableau, on constate que la résistance  $R_p$  diminue avec l'augmentation du taux de dopage et atteint une valeur de  $44.58\Omega$  pour un taux de dopage de 20% et la capacité augmente pour atteindre une valeur de 6.8 nF pour le même dopage en nickel. La variation de cette capacité est liée avec la formation des lacunes d'oxygène due à la substitution de  $Zr^{3+}$  par les ions  $Ni^+$  à la surface des grains.

### **IV.4. Conclusion**

Ce travail a été consacré à l'effet du dopage par étain (Sn) et Nickel (Ni) sur les propriétés structurales, optiques, thermique et électriques de couches minces de  $ZrO_2$ , recuites à une température de 500 °C. Pour cela, nous avons utilisé plusieurs méthodes expérimentales d'investigations, dont la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie de transmission optique (UV-Visible et Infrarouge IR), la micro-calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la spectroscopie d'impédance complexe (SIC) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

**Bibliographies**

- [161] G. Duan, C. Zhang, A. Li, X. Yang, L. Lu, et X. Wang, « Preparation and Characterization of Mesoporous Zirconia Made by Using a Poly (methyl methacrylate) Template », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 3, n° 3, p. 118, mars 2008.
- [162] « Zirconia Nanoparticles Made in Spray Flames at High Production Rates - Mueller - 2004 - Journal of the American Ceramic Society - Wiley Online Library ».
- [163] T. Masui, T. Ozaki, K. Machida, et G. Adachi, « Preparation of ceria–zirconia sub-catalysts for automotive exhaust cleaning », *J. Alloys Compd.*, vol. 303-304, p. 49-55, mai 2000.
- [164] W. J. Stark et S. E. Pratsinis, « Aerosol flame reactors for manufacture of nanoparticles », *Powder Technol.*, vol. 126, n° 2, p. 103-108, juill. 2002.
- [165] M. A. Aegelter, M. Menning, P. Muller, et H. Schmidi, « Revêtements fonctionnels déposés sur les verres par des techniques Sol-Gel, functional coating obtained on glass by Sol-Gel process », *Rev Verre*, n° 6, 2000.
- [166] O. Lupan, L. Chow, G. Chai, A. Schulte, S. Park, et H. Heinrich, « A rapid hydrothermal synthesis of rutile SnO<sub>2</sub> nanowires », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 157, n° 1, p. 101-104, févr. 2009.
- [167] R. C. Abruzzi, B. A. Dedavid, M. J. R. Pires, R. C. Abruzzi, B. A. Dedavid, et M. J. R. Pires, « Characterization of tin dioxide nanoparticles synthesized by oxidation », *Cerâmica*, vol. 61, n° 359, p. 328-333, sept. 2015.
- [168] E. Torres-García, A. Peláiz-Barranco, C. Vázquez-Ramos, et G. A. Fuentes, « Thermal and structural characterization of the ZrO<sub>2</sub>-x(OH)<sub>2</sub> to ZrO<sub>2</sub> transition », *J. Mater. Res.*, vol. 16, n° 8, p. 2209-2212, août 2001.
- [169] K. N. Yu, Y. Xiong, Y. Liu, et C. Xiong, « Microstructural change of nano- SnO<sub>2</sub> grain assemblages with the annealing temperature », *Phys. Rev. B*, vol. 55, n° 4, p. 2666-2671, janv. 1997.
- [170] Y.-W. Hsu, K.-H. Yang, K.-M. Chang, S.-W. Yeh, et M.-C. Wang, « Synthesis and crystallization behavior of 3mol% yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystals (3Y-TZP) nanosized powders prepared using a simple co-precipitation process », *J. Alloys Compd.*, vol. 509, n° 24, p. 6864-6870, juin 2011.
- [171] M. Agarwal, M. R. de Guire, et A. H. Heuer, « Synthesis of ZrO<sub>2</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Doped ZrO<sub>2</sub> Thin Films Using Self-Assembled Monolayers », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, n° 12, p. 2967-2981, déc. 1997.

- [172] D. W. Liu, C. H. Perry, et R. P. Ingel, « Infrared spectra in nonstoichiometric yttria-stabilized zirconia mixed crystals at elevated temperatures », *J. Appl. Phys.*, vol. 64, n° 3, p. 1413-1417, août 1988.
- [173] S. W. Lee et R. A. Condrate, « The infrared and Raman spectra of ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses prepared by a sol-gel process », *J. Mater. Sci.*, vol. 23, n° 8, p. 2951-2959, août 1988.
- [174] G. B. Deacon et R. J. Phillips, « Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination », *Coord. Chem. Rev.*, vol. 33, n° 3, p. 227-250, oct. 1980.
- [175] K. Izumi, M. Murakami, T. Deguchi, A. Morita, N. Tohge, et T. Minami, « Zirconia Coating on Stainless Steel Sheets from Organozirconium Compounds », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 72, n° 8, p. 1465-1468, août 1989.
- [176] J. Jouhannaud, J. Rossignol, et D. Stuerger, « Rapid synthesis of tin (IV) oxide nanoparticles by microwave induced thermohydrolysis », *J. Solid State Chem.*, vol. 181, n° 6, p. 1439-1444, juin 2008.
- [177] I. Saadeddin *et al.*, « Synthesis and characterization of single- and co-doped SnO<sub>2</sub> thin films for optoelectronic applications », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, n° 12, p. 5240-5249, avr. 2007.
- [178] A. A. El-Amin, A. M. Badr, et F. Abdel-Wahaab, « Optical Properties and Determination of Thermal Transformation Parameters for High Reflectance Thin Films », *Turk. J. Phys.*, vol. 31, n° 6, p. 331-340, 2008.
- [179] Y. F. You *et al.*, « Structural characterization and optical property of TiO<sub>2</sub> powders prepared by the sol-gel method », *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 6, p. 8659-8666, juill. 2014.
- [180] J. Singh, *Optical Properties of Condensed Matter and Applications*. John Wiley & Sons, 2006.
- [181] Y. Lan, Y. Lu, et Z. Ren, « Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications », *Nano Energy*, vol. 2, n° 5, p. 1031-1045, sept. 2013.
- [182] H. Zhang et J. F. Banfield, « Size Dependence of the Kinetic Rate Constant for Phase Transformation in TiO<sub>2</sub> Nanoparticles », *Chem. Mater.*, vol. 17, n° 13, p. 3421-3425, juin 2005.
- [183] « Anatase to rutile transformation in sol-gel titania by modification of precursor - Science Direct ».
- [184] X. Ding et X. Liu, « Grain growth enhanced by anatase-to-rutile transformation in gel-derived nanocrystalline titania powders », *J. Alloys Compd.*, vol. 248, n° 1, p. 143-145, févr. 1997.

- [185] U. Diebold, « The surface science of titanium dioxide », *Surf. Sci. Rep.*, vol. 48, n° 5, p. 53-229, janv. 2003.
- [186] R. B. Vasil'ev, S. G. Dorofeev, M. N. Rummyantseva, L. I. Ryabova, et A. M. Gas'kov, « Impedance spectroscopy of ultrafine-grain SnO<sub>2</sub> ceramics with a variable grain size », *Semiconductors*, vol. 40, n° 1, p. 104-107, janv. 2006.
- [187] B. Benrabah, A. Bouaza, A. Kadari, et M. A. Maaref, « Impedance studies of Sb doped SnO<sub>2</sub> thin film prepared by sol gel process », *Superlattices Microstruct.*, vol. 50, n° 6, p. 591-600, déc. 2011.
- [188] B. Chen, J. Sha, X. Ye, Z. Jiao, et L. Zhang, « Dielectrical behavior of nanostructured  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with different annealed temperatures », *Sci. China Ser. Math.*, vol. 42, n° 5, p. 510, mai 1999.
- [189] A. Ammari, B. Bellal, N. Zebbar, B. Benrabah, et M. Trari, « Thermal-frequency dependence study of the sub-band localized states effect in Sb-doped SnO<sub>2</sub> based sol-gel thin films », *Thin Solid Films*, vol. 632, p. 66-72, juin 2017.
- [190] S. Mahanty, S. Roy, et S. Sen, « Effect of Sn doping on the structural and optical properties of sol-gel TiO<sub>2</sub> thin films », *J. Cryst. Growth*, vol. 261, n° 1, p. 77-81, janv. 2004.

## Conclusion générale

Le présent travail a permis tout d'abord d'ajuster les paramètres d'élaboration par voie sol-gel de trempage-tirage (dip-coating) d'oxyde de zirconium non dopés et dopés afin d'obtenir des couches de  $ZrO_2$  : Sn et Ni homogènes.

Le taux d'humidité relative dans l'enceinte de trempage-tirage des substrats, est apparu comme un paramètre très important pour l'état des films. Il a été estimé dans nos expériences à 40%.

Les couches minces d'oxyde de zirconium sont essentielles dans la conception des cellules photovoltaïques. La maîtrise de l'élaboration de ces couches est donc un pas important pour la conception, puis la réalisation de ses cellules solaires.

Il existe des méthodes variées pour réaliser des dépôts d'oxyde de zirconium dopé à l'étain et au nickel ; la méthode utilisée dans ce travail était la technique Sol-gel « Dip-coating ».

Cette technique a été développée durant la dernière décennie pour déposer plusieurs composés. Cette méthode possède plusieurs avantages comme : possibilité d'utiliser des précurseurs de très haute pureté, bonne homogénéité des surfaces et du dopage obtenus, facilité de déposer sur des substrats de différentes formes, control de l'épaisseur des couches et un faible cout de fabrication.

Ce travail a été consacré à l'effet du dopage par Sn et Ni sur les propriétés structurales, optiques, thermique et électriques de couches minces de  $ZrO_2$ , recuites à une température de 500 °C. Pour cela, nous avons utilisé plusieurs méthodes expérimentales d'investigations, dont la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie de transmission optique (UV-Visible et Infrarouge), la calorimétrie différentielles à balayage et la spectroscopie d'impédance complexe. Notre étude fait ressortir les résultats suivants : Les couches déposées  $ZrO_2$  non dopé et dopés à l'étain et au nickel ont montré des phases tétraogonales qui correspondent aux plans (111), (200), (220) et (311). En outre, pour le forte dopage, la phase  $SnO_2$  s'est principalement formée en raison de la proximité des rayons ioniques. Les couches obtenues montrent une bonne transmission de l'ordre de 62 à 90% dans le visible et le gap optique ( $E_g$ ) varie de 4,085 à 4,061 eV pour  $ZrO_2$ :Sn et de 3,99 à 3,92 eV pour  $ZrO_2$ :Ni. Les spectres infrarouges obtenus pour différents dopages Sn présentent les bandes

612  $\text{cm}^{-1}$  - 736  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent à la liaison Zr-O et O-Zr-O respectivement. L'analyse thermique différentielle (DSC) montre des pics endothermiques correspondant à l'évaporation de l'eau et des pics exothermiques correspondant à la cristallisation de l'oxyde de zirconium. La spectroscopie d'impédance complexe indique que l'effet des joints de grains est dominant dans le mécanisme de conduction. On constate aussi que le schéma équivalent des films de  $\text{ZrO}_2$  pour chaque dopage est un circuit RC en parallèle. La conductivité électrique du matériau trouvée suit une loi d'Arrhenius, à savoir le comportement d'un semi-conducteur avec deux énergies d'activation.

Ce travail est loin d'être terminé, des caractérisations de SEM, de XPS, de  $I = f(V)$ , du MET, de la mesure de l'indice de réfraction, de la spectroscopie Raman et de la technique Mössbauer sont envisagées dans un prochain travail dans le cadre de la recherche au niveau de notre laboratoire.

## Références Bibliographiques

- [1] Fouquier R, « Pourquoi je m'accroche à la zircone », *Tech Dent*, n° 260 -261, p. p.115-122, 2008.
- [2] M. Levichkova, V. Mankov, N. Starbov, D. Karashanova, B. Mednikarov, et K. Starbova, « Structure and properties of nanosized electron beam deposited zirconia thin films », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 141, n° 1, p. 70 -77, juin 2001.
- [3] Laborde G, Margossian P, « Restaurations céramocéramiques », *EMC Elsevier Masson SAS Paris*, vol. Odontologie, C-15, p. 23 -272, 2007.
- [4] S. Ogawa, A. Takeda, M. Oguchi, K. Tanaka, T. Inomata, et M. Kogoma, « Zirconia coating on amorphous magnetic powder by atmospheric pressure glow plasma », *Thin Solid Films*, vol. 386, n° 2, p. 213 -216, mai 2001.
- [5] R. Rampon, « Elaboration et optimisation d'électrolytes pour piles à combustible de type SOFC », PhD Thesis, Thèse, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2007.
- [6] M. Jouili, « Caractérisations mécaniques et microstructurales des films de zircone obtenus par MOCVD et Sol-Gel », phd thesis, Université Paris Sud - Paris XI, 2011.
- [7] A. Marinis *et al.*, « Fracture toughness of yttria-stabilized zirconia sintered in conventional and microwave ovens », *J. Prosthet. Dent.*, vol. 109, n° 3, p. 165 -171, mars 2013.
- [8] J. Buijs, « Zircone un matériau méconnu », *Strat. Prothétique*, vol. 3, n° 1, p. 39 -42, 2003.
- [9] M. Helfer, *Étude des matériaux de reconstruction prothétique odontologique en salive artificielle*. Université de Lorraine, 2012.
- [10] FERRARI J-L., SADOUN M, « Classification des céramiques dentaires », *Cah Prothèse*, n° 89, p. 17 -25, 1995.
- [11] C. Piconi et G. Maccauro, « Zirconia as a ceramic biomaterial », *Biomaterials*, vol. 20, n° 1, p. 1 -25, janv. 1999.
- [12] M. Hisbergues, S. Vendeville, et P. Vendeville, « Zirconia: Established facts and perspectives for a biomaterial in dental implantology », *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.*, vol. 88B, n° 2, p. 519 -529, févr. 2009.
- [13] J. M. Leger, P. E. Tomaszewski, A. Atouf, et A. S. Pereira, « Pressure-induced structural phase transitions in zirconia under high pressure », *Phys. Rev. B*, vol. 47, n° 21, p. 14075, 1993.
- [14] C. M. Leroy, « EuIII dopé TiO<sub>2</sub> or ZrO<sub>2</sub> mesoporeux films : from the study of the EuIII ions location to the study of the correlations between luminescence and the surface reactivity », Theses, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2009.



- [15] O. Ohtaka, H. Fukui, T. Kunisada, T. Fujisawa, K. Funakoshi, W. Utsumi, T. Irifune, K. Kuroda, and T. Kikegawa « Phase relations and equations of state of  $ZrO_2$  under high temperature and high pressure » *Phys. Rev. B* 63, 174108, 2001.
- [16] Lê Đức Huy, « Contribution à l'étude structurale et vibrationnelle de couches minces de zircon  $ZrO_2$  déposées sur alliage Zy-4 », PhD Thesis, Université du Maine, 2004.
- [17] I. Idarraga Trujillo, *Etude des mécanismes de dégradation sous air à haute température des gaines de combustible nucléaire en alliage de zirconium*. Grenoble, 2011.
- [18] J. P. Abriata, J. Garces, et R. Versaci, « The O- Zr (Oxygen-Zirconium) system », *Bull. Alloy Phase Diagr.*, vol. 7, n° 2, p. 116–124, 1986.
- [19] I. G. Ritchie et A. Atrens, « The diffusion of oxygen in alpha-zirconium », *J. Nucl. Mater.*, vol. 67, n° 3, p. 254–264, 1977.
- [20] B. J. Flinn, C.-S. Zhang, et P. R. Norton, « Oxygen diffusion along the [0001] axis in Zr (0001) », *Phys. Rev. B*, vol. 47, n° 24, p. 16499, 1993.
- [21] B. Li, A. R. Allnatt, C.-S. Zhang, et P. R. Norton, « Model and theory for the determination of diffusion coefficients by Auger electron spectroscopy measurements and an application to oxygen diffusion along the [0001] and [101] axes in single crystal zirconium », *Surf. Sci.*, vol. 330, n° 3, p. 276–288, 1995.
- [22] D. Quataert et F. Coen-Porisini, « Utilization of the ion analyser for the study of oxygen diffusion in solids and its application to zirconium », *J. Nucl. Mater.*, vol. 36, n° 1, p. 20–28, 1970.
- [23] X. Ma, C. Toffolon-Masclat, T. Guilbert, D. Hamon, et J. C. Brachet, « Oxidation kinetics and oxygen diffusion in low-tin Zircaloy-4 up to 1523 K », *J. Nucl. Mater.*, vol. 377, n° 2, p. 359–369, 2008.
- [24] C. Zhang et P. R. Norton, « The dissolution of oxide on  $\alpha$ -Zr (1% Nb) and  $\beta$ -Zr (20% Nb) alloys », *J. Nucl. Mater.*, vol. 300, n° 1, p. 7–14, 2002.
- [25] C. Bisor-Melloul, « Compréhension des mécanismes de prise d'hydrogène des alliages de zirconium en situation de corrosion en conditions REP: impact des hydrures sur la corrosion du Zircaloy-4 », PhD Thesis, Evry-Val d'Essonne, 2010.
- [26] H. Bensouyad, « Elaboration et caractérisation des couches minces nanostructurées d'oxyde de titane ( $TiO_2$ ) dopées et non dopées avec le  $ZrO_2$  et le  $ZnO$ , obtenues par voie sol-gel. » Thèse de doctorat, Université Mentouri – Constantine, 2011.
- [27] J. Dejou, « Les céramiques », *Dispon. Sur Httpcampus Cerimes Frodontologie enseignement chap17 site html cours Pdf*, 2010.

- [28] R. W. G. Wyckoff, « Cristal Structures », *Intersci. Publ.*, p. 71, 1963.
- [29] E. H. Kisi et C. J. Howard, « Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation », in *Key Engineering Materials*, 1998, vol. 153, p. 1–36.
- [30] S. P. Terblanche, « Thermal-expansion coefficients of yttria-stabilized cubic zirconias », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 22, n° 3, p. 283–284, 1989.
- [31] P. Kountouros et G. Petzow, « Science and Technology of Zirconia V, S. P. S. Badwal », *Technomic Publ. USA*, p. p.30, 1993.
- [32] C. Gibert, « Influence de l’irradiation et de la présence de lithium sur la nature cristallographique de la zircone dans le cadre de l’étude de la corrosion du zircaloy 4 en milieu réacteur à eau pressurisée », PhD Thesis, Châtenay-Malabry, Ecole centrale de Paris, 1998.
- [33] H. Boysen, F. Frey, et T. Vogt, « Neutron powder investigation of the tetragonal to monoclinic phase transformation in undoped zirconia », *Acta Crystallogr. B*, vol. 47, n° 6, p. 881–886, 1991.
- [34] E. C. Subbarao, H. S. Maiti, et K. K. Srivastava, « Martensitic transformation in zirconia », *Phys. Status Solidi A*, vol. 21, n° 1, p. 9–40, 1974.
- [35] D.Simeone, G.Baldinozzi, D.Gosset, M.Dutheil, A.Bulou, T.Hansen, *Phys Rev B*, n° 67, p. 064110, 2003.
- [36] Z. Chen, « Relation microstructure et propriété mécanique des films de ZrO<sub>2</sub> obtenus par MOCVD », PhD Thesis, Paris 11, 2011.
- [37] D. W. Richerson, *Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design*. CRC press, 2005.
- [38] J.Park, « Bioceramics », *Springer N. Y.*, 2008.
- [39] G. E. Sylvia Turrell1, « Microstructure et propriétés optiques de films minces de ZrO<sub>2</sub> élaborés par voie sol-gel ».
- [40] O.Bernard, A.M.Huntz, M.Andrieux, W.Seiler, V.Ji, S.Poissonnet « Synthesis, structure, microstructure and mechanical characteristics of MOCVD deposited zirconia films » *J.Applied Surface Science*, Vol 253, n° 10, P 4626-4640, 2007.
- [41] J. F. Shackelford et R. H. Doremus, « Ceramic and glass materials », *JF Shackelford RH Doremus*, 2008.
- [42] A Bravo-Leon, Y Morikawa, M Kawahara, MJ Mayo « Fracture toughness of nanocrystalline tetragonal zirconia with low yttria content, *J.Acta Materialia*, Vol 50, n° 18, P 4555-4562, 2002.

- [43] T. Sakuma, Y.-I. Yoshizawa, et H. Suto, « The microstructure and mechanical properties of yttria-stabilized zirconia prepared by arc-melting », *J. Mater. Sci.*, vol. 20, n° 7, p. 2399-2407, juill. 1985.
- [44] C. Zhao *et al.*, « In situ crystallisation in ZrO<sub>2</sub> thin films during high temperature X-ray diffraction », *Microelectron. Reliab.*, vol. 41, n° 7, p. 995-998, juill. 2001.
- [45] « Electrical properties of ZrO<sub>2</sub> gate dielectric on SiGe: Applied Physics Letters: Vol 76, No 4 ».
- [46] M. Morita, H. Fukumoto, T. Imura, Y. Osaka, et M. Ichihara, « Growth of crystalline zirconium dioxide films on silicon », *J. Appl. Phys.*, vol. 58, n° 6, p. 2407–2409, 1985.
- [47] J. D. Comins, P. E. Ngoepe, et C. R. A. Catlow, « Brillouin-scattering and computer-simulation studies of fast-ion conductors: a review », *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 86, n° 8, p. 1183–1192, 1990.
- [48] R. W. Vest et N. M. Tallan, « Electrical properties and defect structure of zirconia: II, tetragonal phase and inversion », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 48, n° 9, p. 472–475, 1965.
- [49] R. W. Vest et N. M. Tallan, « Electrical Properties and Defect Structure of Zirconia: II, Tetragonal Phase and Inversion », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 48, n° 9, p. 472- 475, sept. 1965.
- [50] « Electrical Properties and Defect Structure of Zirconia: I, Monoclinic Phase - VEST - 1964, Journal of the American Ceramic Society - Wiley Online Library ».
- [51] Z. B. Zhao, J. Hershberger, S. M. Yalisove, et J. C. Bilello, « Determination of residual stress in thin films: a comparative study of X-ray topography versus laser curvature method », *Thin Solid Films*, vol. 415, n° 1, p. 21-31, août 2002.
- [52] E.-T. Kim et S.-G. Yoon, « Characterization of zirconium dioxide film formed by plasma enhanced metal-organic chemical vapor deposition », *Thin Solid Films*, vol. 227, n° 1, p. 7-12, mai 1993.
- [53] N. K. Masuda Y, « Surface morphology control of zirconia thin films prepared using novel photochromic molecules », *Thin Solid Films*, n° 516, p. p.2635–2638, 2007.
- [54] A. Lubig, C. Buchal, D. Guggi, C. L. Jia, et B. Stritzker, « Epitaxial growth of monoclinic and cubic ZrO<sub>2</sub> on Si(100) without prior removal of the native SiO<sub>2</sub> », *Thin Solid Films*, vol. 217, n° 1, p. 125-128, sept. 1992.
- [55] G. Bertrand et R. Mévrel, « Zirconia coatings realized by microwave plasma-enhanced chemical vapordeposition », *Thin Solid Films*, vol. 292, n° 1, p. 241-246, janv. 1997.

- [56] I. Denry et J. R. Kelly, « State of the art of zirconia for dental applications », *Dent. Mater.*, vol. 24, n° 3, p. 299-307, mars 2008.
- [57] A. Methivier et M. Pijolat, « Thermal stability of zirconia as a catalyst support: kinetics and modelling », *J. Catal.*, vol. 139, n° 2, p. 329–337, 1993.
- [58] R. J. Gorte et J. M. Vohs, « Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons », *J. Catal.*, vol. 216, n° 1, p. 477-486, mai 2003.
- [59] P. Vinvenzini, *Ind. Ceram*, n° 10, p. 113, 1990.
- [60] H. Benelmadjat, « Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés », PhD Thesis, Thèse de Doctorat, Université Constantine, 2011.
- [61] N. A. Hill et K. B. Whaley, « Two-particle calculation of excitonic effects in semiconductor nanocrystals », *Chem. Phys.*, vol. 210, n° 1, p. 117-133, oct. 1996.
- [62] V. G. Solovyev *et al.*, « Modification of the spontaneous emission of CdTe nanocrystals in TiO<sub>2</sub> inverted opals », *J. Appl. Phys.*, vol. 94, n° 2, p. 1205-1210, juin 2003.
- [63] G. Sraïki, « Développement par voie Sol-Gel de méthodes d'assemblage de cristaux à optique non linéaire pour applications laser », PhD Thesis, Paris 6, 2015.
- [64] J. Ebelmen, *Ann*, n° 57, p. 319, 1846.
- [65] W. Geffcken, E. Berger, « Jenaer Glaswerk Schott & Gen, Jena », *Dtsch Reichspatent*, n° 736, p. 411, 1939.
- [66] H. Schroeder, « Properties and applications of oxide layers deposited on glass from organic solutions », *Opt. Acta* 9, n° 3, p. 249, 1962.
- [67] H. Schroeder, *Phys Thin Films*, p. 87, 1969.
- [68] H. Dislich, P. Hinz, R. Kaufmann, « Jenaer Glaswerk Schott & Gen, Mainz, FRG. », *FRG Pat.*, n° 191, p. 19 41, 1969.
- [69] H. Dislich, « New Routes to Multicomponent Oxide Glasses », *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 10, n° 6, p. 363-370, juin 1971.
- [70] H. Dislich, « Sol-Gel 1984 → 2004 (?) », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 73, n° 1, p. 599-612, août 1985.
- [71] H. Dislich, « Glassy and crystalline systems from gels: Chemical basis and technical application », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 57, n° 3, p. 371-388, sept. 1983.

- [72] S. Reculosa, « Synthèse de matériaux d'architecture contrôlée à base de silice colloïdale », phdthesis, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2004.
- [73] G. Ehrhart, « Élaboration et caractérisation de films vitreux nanostructurés par voie sol-gel. Mise en évidence du transfert d'énergie entre les nanoparticules semi-conductrices de CdS ou de ZnS et les ions  $\text{Eu}^{3+}$  », phdthesis, Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2006.
- [74] « Procédé sol - gel : la chimie douce au service de l'optique ».
- [75] T. T. Phan, « Elaboration et caractérisation électrochimique de revêtements sol- gel hybrides pour la protection d'un acier au carbone contre la corrosion », PhD Thesis, Lille 1, 2015.
- [76] C. Viazzi, « Elaboration par le procédé sol-gel de revêtements de zircone yttrée sur substrats métalliques pour l'application barrière thermique », PhD Thesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2007.
- [77] Benrabah Bedhiaf, « Etude des propriétés physico-chimiques des couches de  $\text{SnO}_2$  préparées par la technique "dip-coating" », USTO ORAN, 2009.
- [78] Pierre Roy « Les matériaux sol-gels pour l'électronique », *J. L'Actualité Chimique*, n°255, p 79-82, 2002.
- [79] T. KACEL, « Couches minces de  $\text{SnO}_2$  nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations », PhD Thesis, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, 2007.
- [80] K. Tawous, « Couches minces de  $\text{SnO}_2$  nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leur cristallisation », PhD Thesis, 2018.
- [81] S. Rabaste, « Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel: applications aux ions terre rare d' $\text{Eu}^{3+}$  et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe », PhD Thesis, Université Claude Bernard-Lyon I, 2003.
- [82] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, « Chemical modification of alkoxide precursors », *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol 100, n° 1-3, P 65-76, 1988.
- [83] D. Gallagher and T.A. Ring, « Sol-gel processing of ceramic films », *Chimia*, n° 43, p. 298, 1989.
- [84] E.J.A. Pope and J.D. Machenzie, *J Non-Crystal. Solids*, n° 87, p. 185, 1986.
- [85] M. Ayadi, « Elaborations et caractérisations de couches minces d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) obtenues par la méthode Sol-Gel ».
- [86] B. Darracq *et al.*, « Novel photorefractive sol-gel materials », *Opt. Mater.*, vol. 9, n° 1, p. 265-270, janv. 1998.

- [87] K. ABDELMALEK, « Développement de surfaces à base de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) par spray pyrolyse pour une application aux cellules solaires », PhD Thesis, Université Ibn Khaldoun de Tiaret, 2016.
- [88] A. Bahtat, M. Bouderbala, M. Bahtat, M. Bouazaoui, J. Mugnier, et M. Druetta, « Structural characterisation of Er<sup>3+</sup> doped sol-gel TiO<sub>2</sub> planar optical waveguides », *Thin Solid Films*, vol. 323, n° 1, p. 59-62, juin 1998.
- [89] J. J. Pérez-Bueno *et al.*, « Organic-inorganic system of two-dimensional quantum wells prepared by the dye incorporation into sol-gel glass », *Microelectron. Eng.*, vol. 51-52, p. 667-675, mai 2000.
- [90] P. K. Weimer, « The TFT A New Thin-Film Transistor », *Proc. IRE*, vol. 50, n° 6, p. 1462-1469, juin 1962.
- [91] R. M. White et F. W. Voltmer, « Direct piezoelectric coupling to surface elastic waves », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 7, n° 12, p. 314-316, déc. 1965.
- [92] D. M. Chapin, C. S. Fuller, et G. L. Pearson, « A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power », *J. Appl. Phys.*, vol. 25, n° 5, p. 676-677, mai 1954.
- [93] M. Gavand, L. Mayet and A. Laugier, *Inst Phys ConfSer*, n° n° 74, Ch 6, p. 469-473, 1984.
- [94] Y. Natsume, H. Sakata, et T. Hirayama, « Low-temperature electrical conductivity and optical absorption edge of ZnO films prepared by chemical vapour deposition », *Phys. Status Solidi A*, vol. 148, n° 2, p. 485-495, avr. 1995.
- [95] T. Suntola, « Atomic layer epitaxy », *Thin Solid Films*, vol. 216, n° 1, p. 84-89, août 1992.
- [96] D. Perednis et L. J. Gauckler, « Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis », *J. Electroceramics*, vol. 14, n° 2, p. 103-111, mars 2005.
- [97] K. Srinivasa Rao, S. V. Ranga Nayakulu, M. Chaitanya Varma, G. S. V. R. K. Choudary, et K. H. Rao, « Controlled phase evolution and the occurrence of single domain CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by PVA assisted sol-gel method », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 451, p. 602-608, avr. 2018.
- [98] M. B. Tahir, S. Hajra, N. R. Khalid, M. Rizwan, et G. N. Watto, « Development of Sol Gel Derived Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Thin Films via Indigenous Spin Coating Method », *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 28, n° 1, p. 1-8, janv. 2018.

- [99] C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd, et C. S. Ashley, « Fundamentals of sol-gel dip coating », *Thin Solid Films*, vol. 201, n° 1, p. 97- 108, juin 1991.
- [100] R. A. Rani, S. A. Ghafar, A. S. Zoolfakar, et M. Rusop, « Growth of ZnO nanorods on glass substrate deposited using dip coating method », *AIP Conf. Proc.*, vol. 1963, n° 1, p. 020072, mai 2018.
- [101] N. E. Demagh, S. Chettouh, et A. Guessoum, « Etude et caractérisation des dépôts de couches minces par sol-gel sur le cœur des fibres optiques », 2013.
- [102] S. Zhao *et al.*, « Highly selective NO<sub>2</sub> sensor based on p-type nanocrystalline NiO thin films prepared by sol-gel dip coating », *Ceram. Int.*, vol. 44, n° 1, p. 753-759, janv. 2018.
- [103] V. Froger, « Couches minces de chalcogénures de zinc déposées par spray-CVD assisté par rayonnement infrarouge pour des applications photovoltaïques », phd thesis, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2012.
- [104] S. RAHMANE, « LABORATION ET CHARACTERISATION DE COUCHES MINCES PAR SPRAY PYROLYSE ET PULVERISATION MAGNETRON », PhD Thesis, Université Mohamed Khider Biskra, 2008.
- [105] F. Caillaud, A. Smith, et J.-F. Baumard, « Additives content in ZnO films prepared by spray pyrolysis », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 9, n° 6, p. 447- 452, janv. 1992.
- [106] I. W. Lenggoro, T. Hata, F. Iskandar, M. M. Lunden, et K. Okuyama, « An experimental and modeling investigation of particle production by spray pyrolysis using a laminar flow aerosol reactor », *J. Mater. Res.*, vol. 15, n° 3, p. 733-743, mars 2000.
- [107] I. W. Lenggoro, Y. C. Kang, T. Komiya, K. Okuyama, et N. Tohge, « Formation of Submicron Copper Sulfide Particles Using Spray Pyrolysis Method », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 37, n° 3A, p. L288, mars 1998.
- [108] D. Vaufrey, « Réalisation d'OLED à émission par la surface: optimisation de structures ITO/semiconducteurs organiques », PhD Thesis, Ecully, Ecole centrale de Lyon, 2003.
- [109] M. Robles, J. Tagüena-Martínez, et J. A. del Río, « Effective conductivity of chemically deposited ZnO thin films », *Thin Solid Films*, vol. 293, n° 1, p. 320- 326, janv. 1997.
- [110] I. W. Lenggoro, K. Okuyama, J. Fernández de la Mora, et N. Tohge, « PREPARATION OF ZnS NANOPARTICLES BY ELECTROSPRAY PYROLYSIS », *J. Aerosol Sci.*, vol. 31, n° 1, p. 121-136, janv. 2000.
- [111] B. Correa-Lozano, C. Comninellis, et A. de Battisti, « Préparation of SnO<sub>2</sub> films by the spray pyrolysis technique », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 26, n° 1, p. 83-89, janv. 1996.

- [112] C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, P. R. Shunkand, C. S. Ashley, *J CeramSoc Jpn.*, n° 99, p. 862, 1991.
- [113] O. Trabelsi, *Etude des matériaux hybrides organiques-inorganiques élaborés par le procédé sol-gel*. Reims, 2011.
- [114] D. Rats *et al.*, « Characterization of diamond films deposited on titanium and its alloys », *Thin Solid Films*, vol. 270, n° 1, p. 177-183, déc. 1995.
- [115] S. Rey *et al.*, « Thermal stability of amorphous carbon films deposited by pulsed laser ablation », *Appl. Phys. A*, vol. 71, n° 4, p. 433-439, oct. 2000.
- [116] Q. Wei, J. Sankar, et J. Narayan, « Structure and properties of novel functional diamond-like carbon coatings produced by laser ablation », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 146-147, p. 250-257, sept. 2001.
- [117] D.B. Chrisey and G.K. Hubler, « Pulsed laser deposition of thin films », *John Wiley Sons Inc*, p. 613, 1994.
- [118] F. Kermiche, « Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique », 2015.
- [119] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, et C. S. Ashley, « Review of sol-gel thin film formation », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 147-148, p. 424-436, janv. 1992.
- [120] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, et K. Matsubara, « Growth of high-quality epitaxial ZnO films on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> », *J. Cryst. Growth*, vol. 201, p. 627-632, 1999.
- [121] « Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates: Applied Physics Letters: Vol 79, No 7 ».
- [122] A. Dal Corso, M. Posternak, R. Resta, et A. Baldereschi, « Ab initio study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO », *Phys. Rev. B*, vol. 50, n° 15, p. 10715-10721, oct. 1994.
- [123] F. M. Hossain *et al.*, « Modeling and simulation of polycrystalline ZnO thin-film transistors », *J. Appl. Phys.*, vol. 94, n° 12, p. 7768-7777, déc. 2003.
- [124] P. Gastaldo, *Fiabilisation d'un procédé de dépôt de couches minces par voie sol-gel pour des applications d'amplification optique*. Grenoble INPG, 1999.
- [125] P. Marage, M. Langlet, et J. C. Joubert, « A new route for the deposition of SiO<sub>2</sub> sol-gel coatings », *Thin Solid Films*, vol. 238, n° 2, p. 218- 227, févr. 1994.
- [126] K. L. Choy, « Chemical vapour deposition of coatings », *Prog. Mater. Sci.*, vol. 48, n° 2, p. 57-170, janv. 2003.



- [127] E. Halary, G. Benvenuti, F. Wagner, et P. Hoffmann, « Light induced chemical vapour deposition of titanium oxide thin films at room temperature », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 154-155, p. 146-151, févr. 2000.
- [128] W.-X. Wang, S.-H. Liu, Y. Zhang, Y.-B. Mei, et K.-X. Chen, « Influence of preparation parameters on the particle size of nanosized silicon », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 225, n° 1, p. 137-141, juill. 1996.
- [129] S. Guitouni, « Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray », 2005.
- [130] A. Mennad, « Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications », *Rev. Energ. Renouvelables*, vol. 18, n° 4, p. 713–719, 2015.
- [131] F. Choueikani, « Étude des potentialités de couches minces sol-gel dopées par des nanoparticules magnétiques pour la réalisation de composants magnéto-optiques intégrés », PhD Thesis, Université Jean Monnet-Saint-Etienne, 2008.
- [132] C.J. Brinker, A.J. Hurd and K.J. Ward et Machenzie and Ulrich, « Fundamentals of Sol-gel thin films formation », *Wiley N. Y.*, 1988.
- [133] Souad LAGHRIB, « Synthèse des films minces de : SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>: In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation », UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF.
- [134] L.C. Klein, « Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes », *Noyes Publ. N. J.*
- [135] A. S. Barnard, P. Zapol, et L. A. Curtiss, « Modeling the Morphology and Phase Stability of TiO<sub>2</sub> Nanocrystals in Water », *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 1, n° 1, p. 107-116, janv. 2005.
- [136] 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.
- [137] S. HAMRI, « Etude thermophysique de la diffusion de molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques. », PhD Thesis, 2014.
- [138] Skoog, et. al., « Principles of Instrumental Analysis, 6th ed », *Thomson BrooksCole*, n° 169, p. 173, 2007.
- [139] F. Bouanaka, « Spectroscopie d'émission optique (SEO) par analyseur optique muticanaux d'un plasma basse pression », 2008.
- [140] L. Martinez *et al.*, « Cross-linking of chitosan and chitosan/poly(ethylene oxide) beads: A theoretical treatment », *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, vol. 67, n° 2, p. 339-348, sept. 2007.

- [141] A. Juhin, *Propriétés électroniques et structurales du chrome en impureté dans les cristaux : approche expérimentale et théorique*. Paris 6, 2008.
- [142] K. Laurent, « Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques (d-----Bi-2O<sub>3</sub> et ZnO) synthétisés par voie électrochimique », phd thesis, Université Paris-Est, 2008.
- [143] R. L. Snyder et D. L. Bish, « Quantitative analysis », *Rev. Mineral. Geochem.*, vol. 20, n° 1, p. 101-144, janv. 1989.
- [144] D. Zalouk, « Elaboration et caractérisation électronique et électrochimique des oxydes formés thermiquement sur quelques matériaux passivables (Titane, Aluminium, Acier inoxydable et Cuivre) », PhD Thesis, 2010.
- [145] I. Sadli, « Modélisation par Impédance d'une Pile à Combustible PEM pour Utilisation en Electronique de Puissance' », *Natl. Polytech. Inst. Lorraine INPL*, 2006.
- [146] J.-B. Jorcin, « Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu », phd, 2007.
- [147] S. Joly Marcelin, « Etude de la corrosion caverneuse d'un acier inoxydable martensitique : utilisation d'une cellule à couche mince », phd, 2012.
- [148] R. Mueller, L. Mädler, et S. E. Pratsinis, « Nanoparticle synthesis at high production rates by flame spray pyrolysis », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 58, n° 10, p. 1969-1976, mai 2003.
- [149] T. Chen, « Développement de biocapteurs hyperfréquences microfluidiques pour la spectroscopie diélectrique non-invasive de la cellule unique: applications en cancérologie », PhD Thesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2012.
- [150] R. Erni, M. D. Rossell, C. Kisielowski, et U. Dahmen, « Atomic-Resolution Imaging with a Sub-50-pm Electron Probe », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, n° 9, p. 096101, mars 2009.
- [151] « The Transmission Electron Microscope ».
- [152] D. McMullan, « Scanning Electron Microscopy, 1928–1965 ». 51st Annual Meeting of the Microscopy Society of America. Cincinnati;OH, 1993.
- [153] C. T. Black et K. W. Guarini, « Structural evolution of cylindrical-phase diblock copolymer thin films », *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 42, n° 8, p. 1970-1975, avr. 2004.
- [154] C. Harrison *et al.*, « Reducing Substrate Pinning of Block Copolymer Microdomains with a Buffer Layer of Polymer Brushes », *Macromolecules*, vol. 33, n° 3, p. 857-865, févr. 2000.

- [155] T. H. Nguyen, « Films minces de copolymères à blocs pour la réalisation de gabarits à porosité contrôlée », phdthesis, Université d'Orléans, 2012.
- [156] T. Nychporuk, *Nouvelles morphologies du silicium nanostructuré issues de l'anodisation électrochimiques : élaboration, propriétés physico-chimiques et applications*. Lyon, INSA, 2006.
- [157] G. Binnig, C. F. Quate, et C. Gerber, « Atomic Force Microscope », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, n° 9, p. 930-933, mars 1986.
- [158] D. J. Müller et Y. F. Dufrêne, « Atomic force microscopy: a nanoscopic window on the cell surface », *Trends Cell Biol.*, vol. 21, n° 8, p. 461-469, août 2011.
- [159] M. Attallah, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium obtenues par voie sol gel », 2010.
- [160] S. M. H. Sajjadi, « Étude des extractions de composés organiques à l'aide de liquides ioniques et nanoparticules d'oxydes de métaux », PhD Thesis, Université de Lorraine, 2013.
- [161] G. Duan, C. Zhang, A. Li, X. Yang, L. Lu, et X. Wang, « Preparation and Characterization of Mesoporous Zirconia Made by Using a Poly (methyl methacrylate) Template », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 3, n° 3, p. 118, mars 2008.
- [162] « Zirconia Nanoparticles Made in Spray Flames at High Production Rates - Mueller - 2004 - Journal of the American Ceramic Society - Wiley Online Library ».
- [163] T. Masui, T. Ozaki, K. Machida, et G. Adachi, « Preparation of ceria–zirconia sub-catalysts for automotive exhaust cleaning », *J. Alloys Compd.*, vol. 303-304, p. 49-55, mai 2000.
- [164] W. J. Stark et S. E. Pratsinis, « Aerosol flame reactors for manufacture of nanoparticles », *Powder Technol.*, vol. 126, n° 2, p. 103-108, juill. 2002.
- [165] M. A. Aegelter, M. Menning, P. Muller, et H. Schmid, « Revêtements fonctionnels déposés sur les verres par des techniques Sol-Gel, functional coating obtained on glass by Sol-Gel process », *Rev Verre*, n° 6, 2000.
- [166] O. Lupan, L. Chow, G. Chai, A. Schulte, S. Park, et H. Heinrich, « A rapid hydrothermal synthesis of rutile SnO<sub>2</sub> nanowires », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 157, n° 1, p. 101-104, févr. 2009.
- [167] R. C. Abruzzi, B. A. Dedavid, M. J. R. Pires, R. C. Abruzzi, B. A. Dedavid, et M. J. R. Pires, « Characterization of tin dioxide nanoparticles synthesized by oxidation », *Cerâmica*, vol. 61, n° 359, p. 328-333, sept. 2015.

- [168] E. Torres-García, A. Peláiz-Barranco, C. Vázquez-Ramos, et G. A. Fuentes, « Thermal and structural characterization of the  $ZrO_{2-x}(OH)_2$  to  $ZrO_2$  transition », *J. Mater. Res.*, vol. 16, n° 8, p. 2209-2212, août 2001.
- [169] K. N. Yu, Y. Xiong, Y. Liu, et C. Xiong, « Microstructural change of nano-  $SnO_2$  grain assemblages with the annealing temperature », *Phys. Rev. B*, vol. 55, n° 4, p. 2666-2671, janv. 1997.
- [170] Y.-W. Hsu, K.-H. Yang, K.-M. Chang, S.-W. Yeh, et M.-C. Wang, « Synthesis and crystallization behavior of 3mol% yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystals (3Y-TZP) nanosized powders prepared using a simple co-precipitation process », *J. Alloys Compd.*, vol. 509, n° 24, p. 6864-6870, juin 2011.
- [171] M. Agarwal, M. R. de Guire, et A. H. Heuer, « Synthesis of  $ZrO_2$  and  $Y_2O_3$ -Doped  $ZrO_2$  Thin Films Using Self-Assembled Monolayers », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, n° 12, p. 2967-2981, déc. 1997.
- [172] D. W. Liu, C. H. Perry, et R. P. Ingel, « Infrared spectra in nonstoichiometric yttria-stabilized zirconia mixed crystals at elevated temperatures », *J. Appl. Phys.*, vol. 64, n° 3, p. 1413-1417, août 1988.
- [173] S. W. Lee et R. A. Condrate, « The infrared and Raman spectra of  $ZrO_2$ - $SiO_2$  glasses prepared by a sol-gel process », *J. Mater. Sci.*, vol. 23, n° 8, p. 2951-2959, août 1988.
- [174] G. B. Deacon et R. J. Phillips, « Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and the type of carboxylate coordination », *Coord. Chem. Rev.*, vol. 33, n° 3, p. 227-250, oct. 1980.
- [175] K. Izumi, M. Murakami, T. Deguchi, A. Morita, N. Tohge, et T. Minami, « Zirconia Coating on Stainless Steel Sheets from Organozirconium Compounds », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 72, n° 8, p. 1465-1468, août 1989.
- [176] J. Jouhannaud, J. Rossignol, et D. Stuerger, « Rapid synthesis of tin (IV) oxide nanoparticles by microwave induced thermohydrolysis », *J. Solid State Chem.*, vol. 181, n° 6, p. 1439-1444, juin 2008.
- [177] I. Saadeddin *et al.*, « Synthesis and characterization of single- and co-doped  $SnO_2$  thin films for optoelectronic applications », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, n° 12, p. 5240-5249, avr. 2007.
- [178] A. A. El-Amin, A. M. Badr, et F. Abdel-Wahaab, « Optical Properties and Determination of Thermal Transformation Parameters for High Reflectance Thin Films », *Turk. J. Phys.*, vol. 31, n° 6, p. 331-340, 2008.

- [179] Y. F. You *et al.*, « Structural characterization and optical property of TiO<sub>2</sub> powders prepared by the sol–gel method », *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 6, p. 8659-8666, juill. 2014.
- [180] J. Singh, *Optical Properties of Condensed Matter and Applications*. John Wiley & Sons, 2006.
- [181] Y. Lan, Y. Lu, et Z. Ren, « Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications », *Nano Energy*, vol. 2, n° 5, p. 1031-1045, sept. 2013.
- [182] H. Zhang et J. F. Banfield, « Size Dependence of the Kinetic Rate Constant for Phase Transformation in TiO<sub>2</sub> Nanoparticles », *Chem. Mater.*, vol. 17, n° 13, p. 3421-3425, juin 2005.
- [183] « Anatase to rutile transformation in sol-gel titania by modification of precursor - Science Direct ».
- [184] X. Ding et X. Liu, « Grain growth enhanced by anatase-to-rutile transformation in gel-derived nanocrystalline titania powders », *J. Alloys Compd.*, vol. 248, n° 1, p. 143-145, févr. 1997.
- [185] U. Diebold, « The surface science of titanium dioxide », *Surf. Sci. Rep.*, vol. 48, n° 5, p. 53-229, janv. 2003.
- [186] R. B. Vasil'ev, S. G. Dorofeev, M. N. Rumyantseva, L. I. Ryabova, et A. M. Gas'kov, « Impedance spectroscopy of ultrafine-grain SnO<sub>2</sub> ceramics with a variable grain size », *Semiconductors*, vol. 40, n° 1, p. 104-107, janv. 2006.
- [187] B. Benrabah, A. Bouaza, A. Kadari, et M. A. Maaref, « Impedance studies of Sb doped SnO<sub>2</sub> thin film prepared by sol gel process », *Superlattices Microstruct.*, vol. 50, n° 6, p. 591-600, déc. 2011.
- [188] B. Chen, J. Sha, X. Ye, Z. Jiao, et L. Zhang, « Dielectrical behavior of nanostructured  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with different annealed temperatures », *Sci. China Ser. Math.*, vol. 42, n° 5, p. 510, mai 1999.
- [189] A. Ammari, B. Bellal, N. Zebbar, B. Benrabah, et M. Trari, « Thermal-frequency dependence study of the sub-band localized states effect in Sb-doped SnO<sub>2</sub> based sol-gel thin films », *Thin Solid Films*, vol. 632, p. 66-72, juin 2017.
- [190] S. Mahanty, S. Roy, et S. Sen, « Effect of Sn doping on the structural and optical properties of sol–gel TiO<sub>2</sub> thin films », *J. Cryst. Growth*, vol. 261, n° 1, p. 77-81, janv. 2004.

## الملخص

في هذه الدراسة يتم تحضير أغشية رقيقة من ثنائي أكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  غير المطعمة والمطعمة بكل من القصدير Sn والنيكل Ni بتقنية هلام - سائل (sol-gel) وبطريقة الترسيب بالغمر (Dip-coating) فوق صفائح زجاجية من نوع بيركس (pyrex) وكذلك من السيلسيوم. من خلال تحليل حيود الأشعة السينية للشرائح، تبين أنها ذات بنية بلورية رباعي وجوه هرمي Tetragonale مع توجه مفضل وفق الإنعكاس (111). كما أن متوسط حجم الحبيبات للعينات يتراوح بين 9.53 و 12.64 نانومتر لأكسيد الزركونيوم المطعم بالقصدير ومن 9.53 إلى 22.9 نانومتر لأكسيد الزركونيوم المطعم بالنيكل. التحليل الحراري أفضى إلى ظهور ذروة ماصة للحرارة من 84 إلى 90 درجة مئوية وذروة ناشرة للحرارة من 489 إلى 531 درجة مئوية. التحليل الطيفي الضوئي للأشعة تحت الحمراء (FTIR) يمثل أشرطة متموقعة عند  $612cm^{-1}$  و  $736cm^{-1}$  والتي تنسب على التوالي إلى وضع التمدد والاهتزازات غير المتماثلة للروابط O-Zr-O و Zr-O. كما أظهرت لنا النتائج المتحصل عليها أن هذه الأغشية تمتاز بنفاذية عالية في المجال المرئي تتجاوز 60 % و فجوة طاقة ( $E_g$ ) تتراوح بين 3,99 eV و 3,92 eV. فيما يخص الممانعة المركبة أثبتت لنا التحاليل للشرائح الرقيقة أنها توافق دائرة  $R_p C_p$  بالتوازي، حيث  $C_p$  هي سعة الطبقة و  $R_p$  هي مقاومتها. الناقلية الكهربائية تخضع لقانون Arrhenius لطاقتي تنشيط.

**الكلمات المفتاحية:** هلام- سائل، أكسيد الزركونيوم، المطعم النيكل، المطعم القصدير، فجوة طاقة، التحليل الطيفي للمقاومة.

## Résumé

Des films de  $ZrO_2$  non dopé et dopé au Sn et au Ni ont été préparés en utilisant le procédé Sol-gel et déposés selon la technique dip-coating. Les diffractogrammes de diffraction des rayons X montrent une structure tétragonale avec une orientation préférentielle selon la réflexion (111). La taille moyenne des grains des échantillons varie de 9,53 à 12,64 nm pour  $ZrO_2:Sn$  et de 9,53 à 22,9 nm pour  $ZrO_2:Ni$ . L'analyse thermique a donnée des pics endothermiques de l'ordre de 84 à 90 °C et des pics exothermiques de l'ordre de 489 à 531°C. Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) représentaient des bandes situées à 612 et 736cm<sup>-1</sup>, qui sont respectivement attribuées au mode d'étirement et aux vibrations asymétriques des liaisons Zr-O et O-Zr-O. Tous les films ont présenté une transmittance élevée dans la plage visible supérieure à 60% et la bande interdite (gap optique  $E_g$ ) diminue de 4,085 à 4,061 eV pour  $ZrO_2:Sn$  et varie de 3,99 à 3,92 eV pour  $ZrO_2:Ni$ . Les mesures d'impédance montrent que le circuit équivalent des échantillons est un  $R_p C_p$  où  $C_p$  est la capacité de la couche et  $R_p$  sa résistance. La conductivité électrique suit la loi d'Arrhenius avec deux énergies d'activation.

**Mots clés :** Sol-gel,  $ZrO_2$ , Dopants (Sn, Ni), Gap optique, Spectroscopie d'impédance

## Abstract

Films of Sn-doped  $ZrO_2$  and Ni-doped  $ZrO_2$  were prepared using the sol-gel based dip-coating technique. The X-ray diffraction patterns showed a tetragonal structure with a preferential orientation along the (111) plane. The average grain size of the samples varies from 9.53 to 12.64 nm for Sn-doped  $ZrO_2$  and from 9.53 to 22.9 nm for Ni-doped  $ZrO_2$ . Thermal analysis revealed endothermic peaks in the range 84–90 °C and exothermic peaks appearing in the range 489–531 °C. Fourier transform infrared (FTIR) spectra depicted bands located at 612 and 736cm<sup>-1</sup>, which are attributed to stretching mode and asymmetric vibrations of Zr–O and O–Zr–O bonds respectively. All films exhibited high transmittance in the visible range above 60% and the optical band gap ( $E_g$ ) decreases from 4.085 to 4.061 eV for Ni-doped  $ZrO_2$  and from 3,99 to 3,92 eV for Ni-doped  $ZrO_2$ . The impedance measurements show that the equivalent circuit of the samples is an  $R_p C_p$  where  $C_p$  is the capacitance of the layer and  $R_p$  its resistance. The electrical conductivity was found to follows an Arrhenius law with two activation energies.

**Keywords:** Sol-gel,  $ZrO_2$ , Sn-doped, Ni-doped, Optical band gap, Impedance spectroscopy.

