

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Présenté par :

M^{elle} Mokrane Setti

M^{elle} Larbi Keltoum

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique

Spécialité : Technologie et physique des couches minces nano structurées

Sujet :

Etude des propriétés optiques et électriques d'oxyde de zirconium dopé Nickel (Ni), élaborée par la voie sol gel.

Soutenu le : 04 juin 2015

Devant le jury :

- | | | | |
|---|--------------------------------|------------|---------------------|
| • | M BENMEDJADI Abdelkader | MCA | Président |
| • | M MOUMENE Taqiyeddine | MAB | Examineur |
| • | M BENRABAH Bedhiaf | MCA | Encadreur |
| • | M BENHEBAL Hadj | MCA | Co-Encadreur |

DÉDICACE

Grâce à dieu le tout puissant, qui m'a donné la volonté, et qui m'a éclairé vers le bon chemin, que nul ne peut se faire sans son désir. Je dédie ce travail :

 *A mes chers parents*

 *A toute ma famille*

 *A tous mes amis*

Vous resterez toujours dans mon cœur

À Tous ceux et celles qui m'ont aidé et encouragé

Pour tous les bons moments passés ensemble qui

Ont rendu ce mémoire tellement plus agréable.

Remerciements

Nous remercions ALLAH le Tout-puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

*Nous souhaiterions tout d'abord remercier et exprimer toute nos gratitude à notre encadreur Monsieur **BENRABAH Bedhiaf** et Co-encadreur Monsieur **BENHEBEL Hadj**. On tient à leur témoigner toutes nos reconnaissances pour sa disponibilité et leurs conseils toujours avisés, ainsi que pour leur haute compétence.*

*Nous tirons tout d'abord à exprimer nos remerciements aux membres du jury, qui ont accepté d'évaluer ce travail **Mr. BENMEDJADI Abdelkader** et à **Mr. MOUMENE Taqiyeddine**.*

*Nous tirons également à remercier **A.AMMARI, A.KHAROUBI, B.KHIALI, K.DJAKHDANE, A.BOUZID, M.MAAMRI** pour leur façon très particulière de 'motiver' et 'remonter le moral'. Leurs remarques et commentaires nous ont beaucoup apprises.*

Nos remerciements s'adressent à toutes les personnes, qui ont contribuées de près ou de loin, directement ou indirectement à l'aboutissement de ce travail, on les remercie tous, particulièrement nos familles et tous nos amis.

Enfin, nous ne pourrons terminer ces remerciements sans une pensée à l'ensemble de nos enseignants du département de Physique.

Setti et Keltoum

LISTE DES FIGURES

Liste des figures :

I.1	Classification des procédés de dépôt des couches minces.....	2
I.2	Les possibilités de la voie chimique Sol-gel.....	4
I.3	Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin.....	5
I.4	Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte.....	9
I.5	Cette figure montre les différents assemblages possibles des amas	10
I.6	Dépôt de couches minces par le procédé de spin-coating	13
I.7	Dépôt de couches minces par Meniscus-Coating ou l'enduction laminaire.....	13
I.8	Dépôt de couches minces : les étapes de la méthode de trempage.....	17
I.9	Le liquide déposé sur le substrat.....	17
I.10	Aspect physique du dépôt du film par "dip-coating".....	18
I.11	Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des Couches minces.....	19
I.12	Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.....	20
II.1	Zirconium pure.....	28
II.2	Diagramme de phase pression – température de la Zirconium massive pure.....	29
II.3	Conductivité de la zircone (ZrO ₂) tétragonale en fonction de la Pression d'oxygène.....	30
II.4	Relation entre la pression d'oxygène et la conductivité totale de la zircone (ZrO ₂) monoclinique à 990 °C	31
II.5	Le diagramme des phases structurales pour la zircone pure et stœchiométrique.....	32
II.6.a	Structure cubique de la Zircone cubique à haute température.....	33
II.6.b	Structure fluorine CaF ₂	33

II.7	Diagramme de phase zirconium-oxygène à pression ambiante.....	34
II.8	Deux représentations de la structure de zircone quadratique : faces centrées (a) ; et centre (b).....	34
II.9	(a) Structure monoclinique de la zircone et (b) sa projection sur le plan (a, c).....	35
II.10	Transformation quadratique- monoclinique de la zircon.....	37
II.11	Variation des paramètres structuraux de ZrO_2 en fonction de la température.....	38
III.1	Protocole d'élaboration des couches minces d'oxyde de Zirconium ZrO_2 : Ni.....	41
III.2	Le bain à ultrason utilisé.....	44
III.3	Dispositif de dépôt des couches minces par dip-coating (conception et mise au Point au laboratoire).....	45
III.4	Les différentes étapes de la formation d'une couche mince par la méthode trempage- tirage « Dip-caoting ».....	46
III.5	Spectromètre d'UV-Visible SHIMADZU 1650 PC.....	48
III.6	Principaux composants d'un spectromètre FTIR en mode transmission.....	49
III.7	Spectrométrie infrarouge.....	50
III.8	Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l	51
III.9	diffractomètre de type Brunkers Axs Advenced.....	52
III.10	Schéma d'une fonction de transfert.....	52
III.11	Représentation de Nyquist.....	54

IV.1 Spectre de diffractogramme de poudre de ZrO_2 dopé 3% en Nickel, recuit à 600°C pendant 1 heure.....	56
IV.2 Spectres de transmission des films d'oxyde de zirconium ZrO_2 non dopé et dopés (1%, 3%, 10% et 20) en Nickel et recuits à 500 °C.....	59
IV.3 Spectres de Transmission des films multicouches d'oxyde de Zirconium ZrO_2 non dopé	60
IV.4 Spectres de Transmission des films multi couches d'oxyde de Zirconium ZrO_2 dopé 10% Ni.....	60
IV.5 Spectres de Transmission des films de ZrO_2 : dopé 10% Ni pour différents températures de recuit	62
IV.6 Spectres de Transmission des films de ZrO_2 : dopé 20% Ni pour différents Températures de recuit	62
IV.7 Evolution de $(DO)^2$ en fonction de $h\nu$ des films d'oxyde de Zirconium ZrO_2 pour différents dopages.....	63
IV.8 Evolution de l'énergie de gap en fonction de taux de dopage des films d'oxyde de Zirconium ZrO_2	64
IV.9 La variation de l'indice de réfraction et la porosité en fonction du taux de dopage..	65
IV.10 Spectres infrarouges des couches minces de l'oxyde de zirconium non dopé et dopé (1%, 3%, 10% et 20%) Ni.....	66
IV.11 Spectres d'impédance complexe des films d'oxyde de Zirconium ZrO_2 non dopé et dopés (1% ,3%,10% et 20%) en Nickel.....	68

IV.12 Spectres d'impédance complexe des films d'oxyde de Zirconium ZrO₂ dopé 3% en Nickel pour différents nombre de couche recuit à 400°C.....	69
IV. 13 Spectres d'impédance complexe des films d'oxyde de Zirconium ZrO₂ dopé 3% en Nickel pour différents nombre de couche recuit à 450°C.....	70
IV. 14 Spectres d'impédance complexe des films d'oxyde de Zirconium ZrO₂ dopé 3% en Nickel pour différents nombre de couches à température de recuit 500°C.....	71
IV. 15 Spectres d'impédance complexe des films d'oxyde de Zirconium ZrO₂ (1 couche) dopé 3% en Nickel pour différents températures de recuit.....	72
IV. 16 Spectres d'impédance complexe des films d'oxyde de Zirconium ZrO₂ dopé 3% en Nickel pour différents températures de recuit.....	73
IV. 17 Spectres d'impédance complexe des films d'oxyde de Zirconium ZrO₂ dopé 3% en Nickel pour différents températures de recuit.....	74

LISTE DES TABLEAUX

Liste des tableaux :

II.1	Positions des atomes de la zircone dans les différentes phases.....	37
III.1	quantités d'oxyde de zirconium et de nitrate de nickel.....	42
IV.1	Propriété structurales des couches mince de ZrO ₂ : Ni.....	57
IV.2	Valeurs du gap optique des films d'oxyde de Zirconium ZrO ₂ pour différents dopages.	64
IV.3	l'indice de réfraction et la porosité des films d'oxyde de zirconium non dopé et dopé (1%, 3%, 10% et 20%).....	66
IV.4	les valeurs de f_c , R_P et C_P en fonction du taux de dopage.....	68
IV.5	les valeurs de f_c , R_P et C_P en fonction du nombre de couches à température de recuit 400°C.....	69
IV.6	les valeurs de f_c , R_P et C_P en fonction du nombre de couches à température de recuit 450°C.....	70
IV.7	les valeurs de f_c , R_P et C_P en fonction du nombre de couches à température de recuit 500°C.....	71
IV.8	les valeurs de f_c , R_P et C_P en fonction de la température de recuit de première couche de ZrO ₂	72
IV.9	les valeurs de f_c , R_P et C_P en fonction de la température de recuit de deuxièmes couches de ZrO ₂	73
IV.10	les valeurs de f_c , R_P et C_P en fonction de la température de recuit de troisièmes couches de ZrO ₂	74

LISTE DES SYMBOLES

Liste des symboles :

σ : conductivité électrique.

q : Charge de l'électron.

ε : Constante diélectrique du matériau.

n : Concentration des électrons dans ZrO_2 .

K_B : Constante de Boltzmann.

T : Température.

T_c : Température critique.

P_c : Pression critique.

M : Atome métallique.

n : Nombre de coordination.

R : Radical alcyle.

P : forces capillaires.

θ_m : Angle de mouillage.

γ : Tension superficielle.

r : Rayon des pores.

E_g : Largeur de la bande interdite.

h : Constante de Planck ($h=6.63 \times 10^{-34} J \cdot s$).

c : vitesse de la lumière ($c=3 \times 10^8 m/s$).

a, b, c : Paramètres du réseau cristallin.

n_s : Indice de réfraction du substrat.

n_c : Indice de réfraction de la couche.

T_{max} : Transmission maximale.

T_{min} : Transmission minimale.

e : Épaisseur de la couche.

a_{hv} : Coefficient d'absorption.

ν : Fréquence d'absorption.

T : Transmission.

R : Coefficient de réflexion.

V : Tension électrique.

I : Courant électrique.

ρ : Résistivité.

h : Epaisseur.

η : Viscosité de la solution.

V_0 : Vitesse de tirage du substrat.

ρ : Densité de la solution.

G : Constante de gravité.

ρ_m : Résistivité moyenne.

d : Distance.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

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.

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.

Ce mémoire comporte quatre chapitres :

- ❖ Tout d'abord, le premier chapitre présente les mécanismes mis en jeu dans le procédé sol gel.
- ❖ Dans le deuxième, nous présentons les propriétés optiques, électrique et structurale de l'oxyde de zirconium.
- ❖ Le troisième présente l'élaboration des films de zircone par la technique trempage retrait « Dip-coating ».

- ❖ Enfin le dernier chapitre sera consacré à la procédure expérimentale d'élaboration et aux techniques de caractérisation, ainsi que les résultats obtenus et leurs discussions.

Objectif :

Les objectifs recherchés dans nos travaux de mémoire concernant l'élaboration des films de l'oxyde de zirconium dopé au Nickel, épaisses, denses et homogènes par l'optimisation des procédés de fabrication Sol-gel. L'objectif de ce travail est de :

- Synthétiser la solution et réaliser des dépôts des couches minces par voie sol-gel.
- Elaborations des échantillons par la technique « Dip-coating » permet d'étudier les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZrO_2 non dopées et dopées en Nickel (1%, 3%, 10% et 20%).
- Nous avons étudié l'influence du taux de dopage, du traitement thermique et du nombre de trempages.

CHAPITRE I

LA METHODE SOL-GEL

Sommaire

I.1- Généralités sur les couches minces.....	1
I.2- Techniques de dépôt des couches minces	1
I.3 - La méthode Sol-gel	2
I.3.1. La Chimie du procédé Sol-gel	5
I.3.2. Etape Physico-Chimique.....	6
I.3.2.1. Solution à base d'un précurseur inorganique	6
I.3.2.2. Solution à base d'un précurseur organique.....	7
I.3.2.2.1. La réaction d'hydrolyse.....	7
I.3.2.2.2. La réaction de condensation	7
I.3.3. La transition Sol-gel.....	8
I.3.4. Paramètres influençant la cinétique des réactions	9
I.3.5. Influence de Séchage	11
I.3.6. Différentes méthodes de dépôt de couches minces par voie Sol-gel	12
I.3.7. Séchage et traitements thermiques	18
I.3.7.1. Le séchage des couches minces.....	19
I.3.7.2. Le traitement thermique des couches minces	20
I.3.8. Etapes de formation et croissance d'une couche mince	21
I.4. L'influence de différents paramètres sur les couches minces	22
I.5. Paramètres influant sur la microstructure de la couche	23
I.6. Avantages et inconvénients de la synthèse Sol-gel	24

Dans ce chapitre nous commencerons dans un premier temps par quelques données générales sur les couches minces, puis nous décrirons ensuite les techniques utilisées pour leurs synthèses. Nous exposerons, de manière détaillée l'élaboration des couches minces en solution par la voie Sol-gel.

I.1 - Généralités sur les couches minces:

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du μm , ce qui confère à la couche la quasi-bidimensionnelle, ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [6]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [6].

I.2- 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 I.1.

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) [7] et l'épitanie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE) [8], tandis que les méthodes de Spray pyrolyse [9-10], Sol-gel [11-12], Spin-coating [13] et Dip-coating [14] emploient des solutions comme précurseurs.

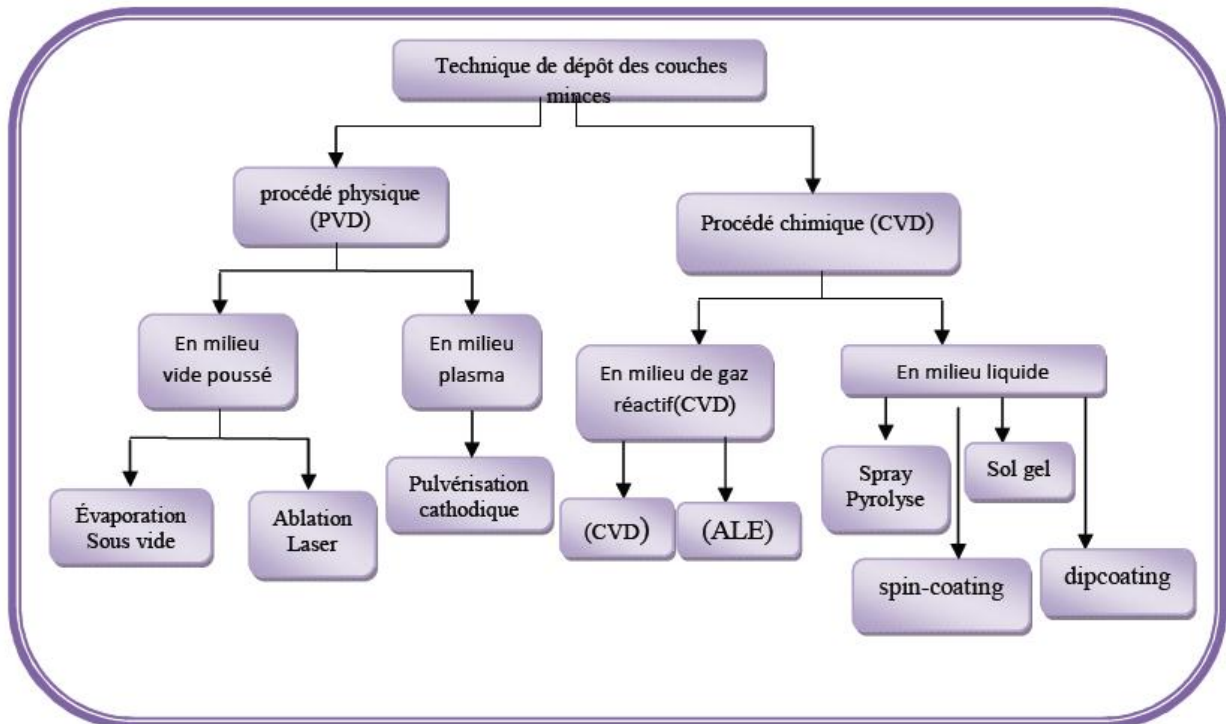


Figure I.1 : Classification des procédés de dépôt des couches minces [15].

I.3 - La méthode sol-gel :

Depuis l'antiquité, le verre était fabriqué par la fusion d'un sable de silice auquel on ajoute des fondants tels que : la soude, la potasse et la chaux. La fusion pâteuse d'un tel mélange ou gel, permet de le travailler à façon : coulage de verre plat, moulage de motifs à trois dimensions et soufflage de verre creux. Ces dernières décennies ont vu l'émergence d'une nouvelle voie d'élaboration, qui permet d'obtenir du verre sans passer par la fusion. Cette nouvelle technique de synthèse est connue sous le nom de méthode Sol-gel. En effet, ce nouveau procédé permet l'élaboration du verre par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution. Cette technique a ainsi offert aux verriers la possibilité de développer des méthodes d'élaboration originales, particulièrement performantes pour les dépôts de revêtements.

Historiquement, la première synthèse par ce procédé d'un verre de silice a été décrite par un chimiste français, J.J. Ebelmen. Selon ses observations, sous l'action d'une atmosphère humide un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide transparente qui n'est autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus limpide. Le procédé Sol-gel

était né. Cependant, il a fallu attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière [16].

L'idée de base du procédé Sol-gel ; qui est l'abréviation de Solution-gélification ; consiste à hydrolyser grâce à l'humidité de l'air un précurseur de la solution, afin d'obtenir un sol (suspension de petites macromolécules de taille inférieure à 10 nm). Le gel (solide amorphe élastoplastique, formé par un réseau réticulé tridimensionnel) est obtenu par polymérisation du sol. Un prétraitement thermique de séchage à une température voisine de 100 °C, suivi d'un recuit thermique à une température appropriée, permet de densifier ce gel conduisant ainsi à un matériau solide.

De nos jours, les procédés de synthèse par voie Sol-gel désignent un nouveau type d'élaboration de matériaux en solution à partir de précurseurs moléculaires. Plus précisément, on appelle procédé Sol-gel, tout procédé qui permet d'élaborer un solide à partir d'une solution en utilisant un sol ou bien un gel dans l'étape intermédiaire.

Le premier brevet Sol-gel a été déposé en 1939 en Allemagne par Schott Glaswerke pour la réalisation de rétroviseurs d'automobiles. Plusieurs autres brevets ont suivi pour la production d'autres produits, en particulier des revêtements permettant d'accroître le contraste optique des écrans cathodiques. L'intérêt scientifique a été beaucoup plus tardif et le premier congrès international « Glass and Glass céramiques from Gels » ne s'est tenu qu'en 1981 à Padoue [16].

Depuis, les progrès ont été rapides et le procédé Sol-gel s'est étendu à d'autres domaines : les céramiques, les matériaux hybrides ou organominéraux et même depuis peu aux biomatériaux [17].

L'originalité du procédé Sol-gel réside dans l'obtention en solution et à basse température c'est donc de la chimie douce ; d'un solide ou d'une poudre de structure généralement amorphe qui fournit un matériau amorphe ou cristallin par recuit thermique ultérieur. Cette méthode permet notamment, l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres) figure I.2 .Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique [18-19], l'électronique [20] et les biomatériaux [17].

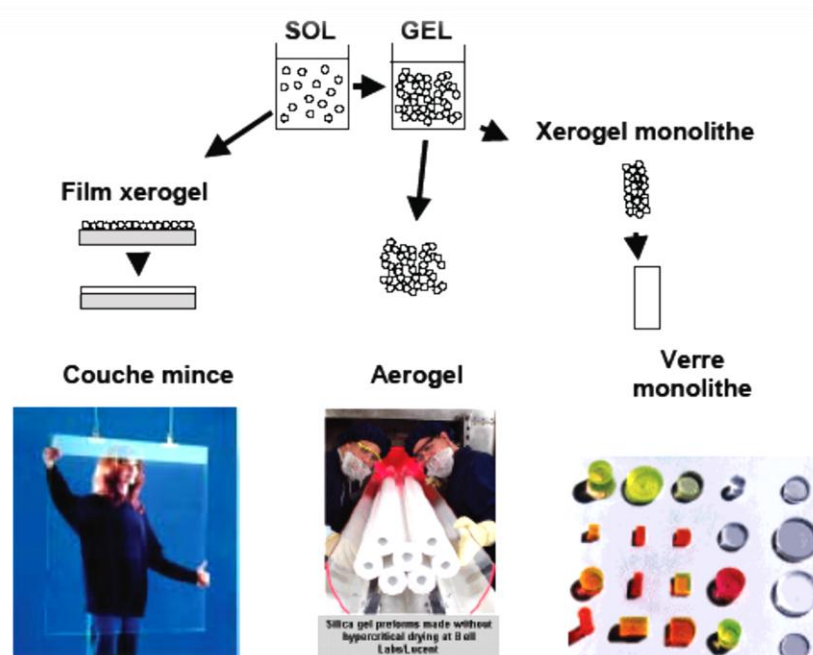


Figure I.2 : Les possibilités de la voie chimique Sol-gel.

Parmi les principaux facteurs qui contrôlent ce processus, nous pouvons citer : le taux d'humidité et la température de la salle de préparation, le pH de la solution, la nature du catalyseur, la concentration de la solution de dépôt.

De manière synoptique, nous pouvons dire que le processus Sol-gel se fait en quatre grandes étapes :

1. Etape physico-chimique où prédominent les paramètres chimiques, c'est en fait l'étape de préparation de la solution de dépôt.
2. Etape de dépôt des couches minces, où les paramètres physico-chimiques jouent un rôle important. C'est à cette étape que se forme la couche mince de gel.
3. Etape de séchage, où la température joue un rôle fondamental. C'est à cette étape que se forme la couche mince de xérogel amorphe.
4. Etape de densification où les paramètres physiques et mécaniques influent grandement sur les performances de la couche finale. Dans cette étape de traitements thermiques, se forme le matériau cristallin et acquiert ses propriétés finales.

I.3.1. La Chimie du procédé Sol–gel :

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la synthèse de matériaux, le procédé sol–gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films, avec des performances optiques élevées [21]. Lors d’une synthèse par voie sol–gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ ‘‘le sol’’ polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d’oxydes ‘‘le gel’’. Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d’éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique sous différentes formes : monolithes, poudres ou films selon l’application envisagée. Les différentes étapes qui interviennent dans la synthèse sol–gel sont schématisées sur la figure I.3.

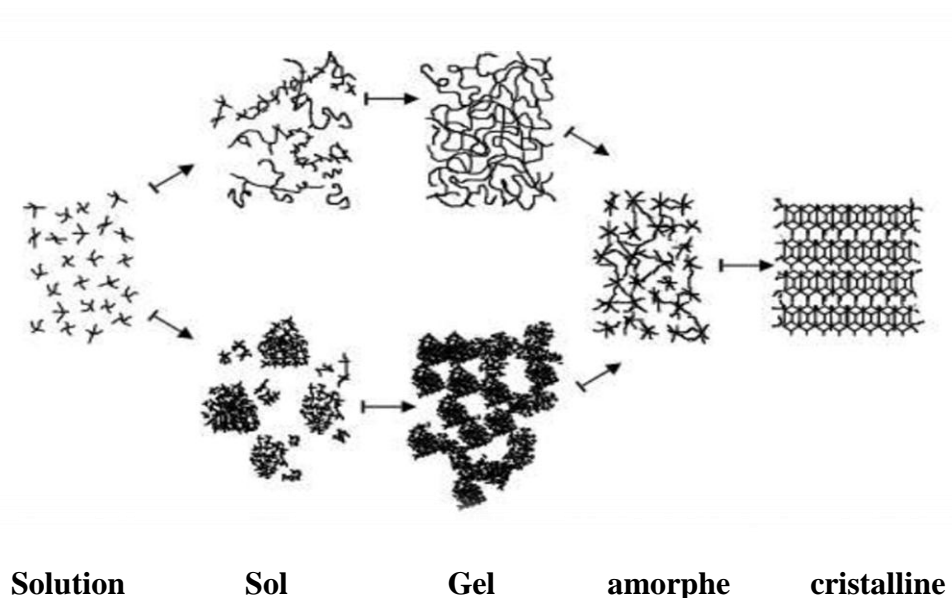


Figure I.3: Schéma de principe de la synthèse sol–gel d’un oxyde cristallin [22].

Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs, citons la très grande pureté et l’homogénéité des solutions liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l’échelle moléculaire en solution, les contrôles de la porosité des matériaux et de la taille des nano–particules. Les traitements thermiques requis à basses températures ainsi que la synthèse de matériaux inaccessibles par d’autres techniques. Notons cependant que ce procédé génère un rétrécissement du matériau lors du traitement thermique et nécessite l’utilisation de certains précurseurs relativement coûteux.

La solution élaborée par voie sol-gel permet de réaliser des films par différentes méthodes (Dip-coating, Spin-coating,...). Des matériaux massifs peuvent également être préparés par voie sol-gel lors de l'évaporation rapide du solvant. Enfin, le sol peut aussi réagir avec de l'eau dans un procédé d'émulsion et séchage pour former des poudres.

Il est possible d'obtenir des matériaux hautement poreux dans lesquels le réseau solide du gel est maintenu après le séchage. Selon les conditions de mise en œuvre (en masse, dépôt de films...) et de traitement (chimique, physique, thermique...), des matériaux de formes (matériaux massifs, couches minces, fibres, poudres) et de structures (denses, méso poreux, ultra poreux) très variées peuvent être préparés. La grande diversité des matériaux obtenus par voie sol-gel fait que ces matériaux sont utilisés dans de nombreuses applications.

I.3.2. Etape Physico-Chimique :

Les processus sol-gel utilisent comme précurseurs des composés aussi bien minéraux qu'organiques. La synthèse, le comportement réactionnel et les propriétés physiques des alcoxydes ont été largement étudiés [23-24]. Selon que le précurseur soit inorganique ou organométallique, on utilise l'une des méthodes de préparation des solutions décrite ci-dessous.

I.3.2.1. Solution à base d'un précurseur inorganique :

On utilise une solution aqueuse d'un sel minéral. Dans cette solution, les cations M^{+z} sont captés par des molécules polaires H_2O . Une liaison $(M-OH)^{+(z-1)}$ se forme lorsqu'un électron d'une orbitale saturée est transféré vers une orbitale de plus basse énergie et non saturée. Ceci se traduit en fait par les deux réactions partielles suivantes :



Nous avons que selon les réactions susmentionnées qu'en milieu acide, par augmentation du PH de la solution, il peut se former un des deux types de ligands suivants:

- Ligand hydroxo : $[M-(OH)]^{+(z-1)}$.
- Un ligand Oxo : $[M=O]^{+(z-2)}$.

Les réactions de condensation impliquant les ligands hydroxo $[M-(OH)]^{+(z-1)}$ conduisent à la formation des liaisons (M-OH-M) ou (M-O-M). Notons cependant, que des solutions colloïdales et des gels stables peuvent être obtenus en gardant le PH constant. Cette voie est sur tout utilisée dans les procédés industriels de fabrication des poudres.

I.3.2.2. Solution à base d'un précurseur organique :

Les précurseurs organiques les plus utilisés sont des alcoxydes métalliques de formule générique $M(OR)_z$ où M désigne un métal de valence Z et R un radical d'une chaîne alkyle (C_nH_{2n+1}). Les alcoxydes métalliques doivent être d'une grande pureté et présente une solubilité élevée dans une grande variété de solvants. Cette condition de grande solubilité ne peut généralement être réalisée que dans des solvants organiques [25].

Le principal avantage de l'utilisation des précurseurs organiques, est de permettre un mélange moléculaire homogène et intime de différents précurseurs afin de produire des verres et des céramiques à plusieurs composants. La réaction chimique comprend deux étapes: l'hydrolyse et la condensation.

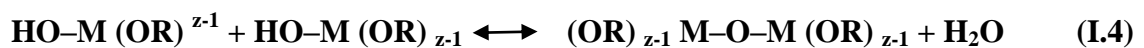
I.3.2.2.1. La réaction d'hydrolyse :

C'est une réaction chimique où un groupement hydroxyle $(OH)^-$ se lie à une molécule $M(OR)_z$ de l'alcoxyde métallique pour former une liaison $HO-M(OR)_{z-1}$.



I.3.2.2.2. La réaction de condensation :

Durant cette phase, les groupements actifs $HO-M(OR)_{z-1}$ générés au cours de la réaction d'hydrolyse réagissent soit entre eux en donnant une molécule d'eau, soit avec une molécule de l'alcoxyde $M(OR)_z$ en donnant une molécule d'alcool, formant ainsi une liaison $M(OR)_{z-1}-O-M(OR)_{z-1}$ selon les réactions :



Dans la majorité des alcoxydes métalliques, les réactions d'hydrolyse mènent rapidement à la condensation des particules d'oxydes et d'hydroxydes insolubles, ce qui fait que la solution

ne peut pas être utilisée pour déposer des couches minces. Pour éviter cette condensation des solutions non hydrolysées, l'hydrolyse se produit soit grâce à l'atmosphère humidifiée ou soit en y ajoutant l'eau sous la forme d'une solution alcoolique.

Le précurseur utilisé dans cette méthode est un alcoxyde métallique : TEOS (tetra-éthylortho-silicate) $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ par réaction d'hydrolyse et de condensation, le précurseur dissout dans un alcool, est d'abord hydrolysé et ensuite condensé pour produire des polymères inorganiques contenant des liaisons Si–O–Si.

I.3.3. La transition sol–gel :

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui se rassemblent par condensation et forment des amas.

Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est à dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie: c'est le point de transition sol–gel.

A partir de cet instant, l'amas infini appelé «fraction gel» continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique en phase gel G (ou module de coulomb) [26].

L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, sont ainsi présentées schématiquement sur la figure I.4, en fonction du temps: à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées [27]. Leurs éliminations se fait par l'évaporation.

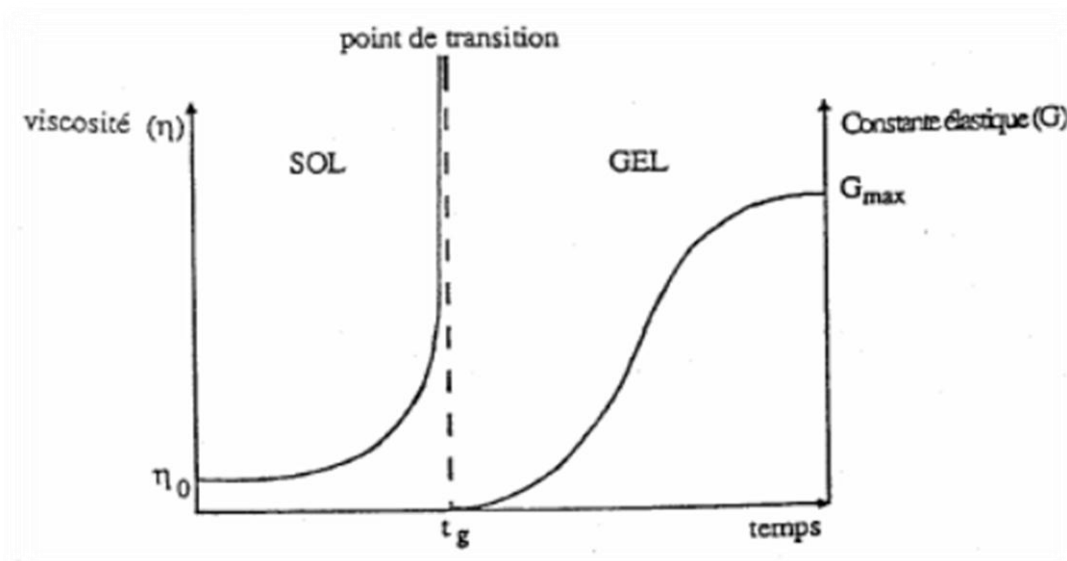


Figure I.4 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte [27].

I.3.4. Paramètres influençant la cinétique des réactions :

Comme toutes réactions chimiques, la transition sol-gel est sensible à son environnement, tel la température ou l'humidité, qui peut ainsi suivant sa nature, modifier la cinétique des réactions mises en jeux.

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 :

- ❖ **La température :** C'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.
- ❖ **Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration [28]:** 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.

- ❖ **Le solvant [29] :** 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.
- ❖ **Le pH du sol (choix du catalyseur) [30] :** 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.

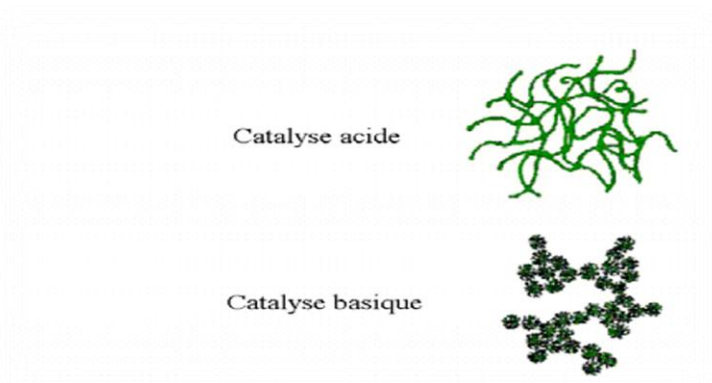


Figure I.5 : Cette figure montre les différents assemblages possibles des amas.

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.

I.3.5. 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 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.

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.

I.3.6. Différentes méthodes de dépôt de couches minces par voie Sol-gel :

Le procédé sol-gel est une méthode bien adaptée à la préparation des films minces (des quelques nanomètres à plusieurs centaines des nanomètres). Parmi les méthodes de dépôt des films sol-gel, seules trois méthodes permettent de réaliser des films d'épaisseur contrôlée. Les techniques utilisées sont le "spin-coating", le "dip-coating" et le "meniscus-coating". Cette dernière est moins connue et permet le dépôt de couches sur des substrats plats de taille industrielle [31].

a) Spin-coating ou centrifugation :

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Elle a l'avantage d'être facilement mise en oeuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm² mais la porosité des couches obtenues est considérablement plus élevée.

Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, qui sont schématisées sur la figure. I.6 :

1. Le dépôt de la solution.
2. Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.
3. La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
4. L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé. En contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de calculer l'épaisseur du film déposé : Meyerhofer [32] a publié un modèle tenant en compte les paramètres entrant en jeu lors du dépôt : l'épaisseur (h) est alors donnée par la relation suivante :

$$h=c \left(\frac{3 \eta e}{2 \rho \omega^2} \right)^{1/3} \quad (\text{I.6})$$

Avec :

c : une constante

e : la vitesse d'évaporation,

η : la viscosité de la solution.

ω : la vitesse de rotation.

ρ : la densité de la solution.

Il est alors possible pour une solution dont la viscosité est connue, de maîtriser l'épaisseur des films en fixant la vitesse de rotation.

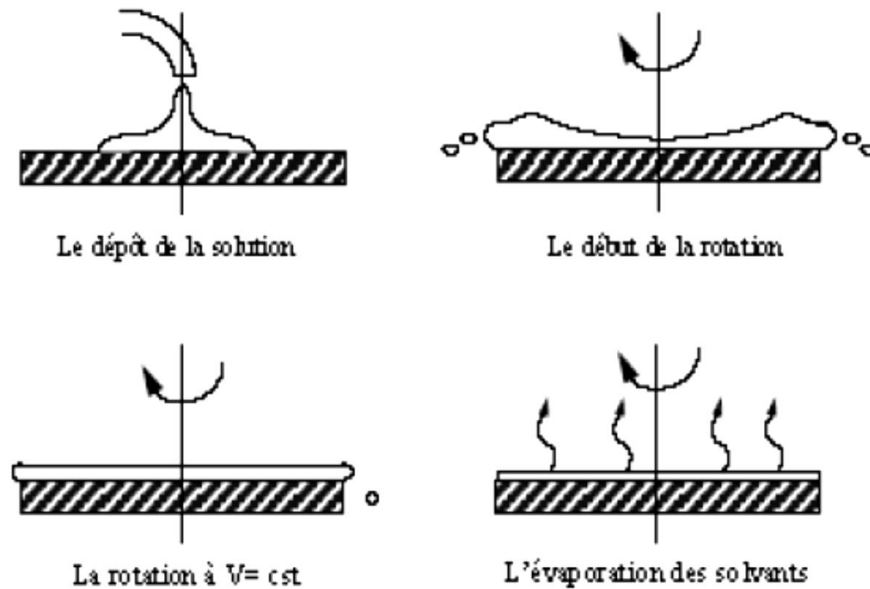


Figure. I.6: Dépôt de couches minces par le procédé de spin-coating [32].

b) Meniscus-coating ou enduction mammaire :

On fait défiler le substrat sur un rouleau dont la moitié baigne dans la solution [33] figure.I.7. Ce procédé permet de traiter des grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans l'industrie.

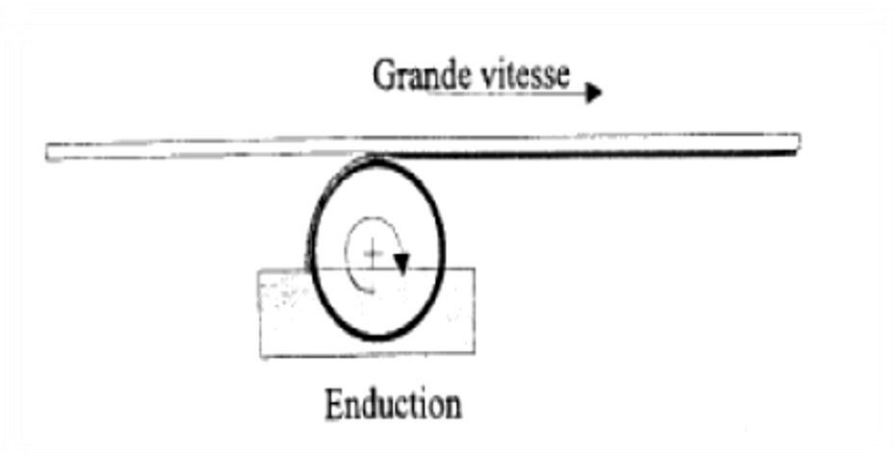


Figure.I.7 : Dépôt de couches minces par Meniscus-Coating ou l'enduction laminaire [33].

c) Dip-coating ou méthode de trempage-retrait :

La technique qu'on a utilisé dans ce travail est appelée méthode de trempage-retrait ou "dip-coating". Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs soulignons la haute qualité optique, le contrôle de la composition et de la microstructure du matériau utilisé dans des applications diverses. Parmi celles-ci, citons les couches optiques et protectrices [34], les cellules solaires [35], les systèmes photo-catalytiques [36], les systèmes électrochromes [37], les capteurs [38] et les guides d'onde [39].

Le procédé sol-gel offre la possibilité d'introduire des dopants (ZrO_2 , ZnO, Cds ...) sous la forme de composés solubles de type organométallique ou de sels inorganiques, et ceci d'une manière très homogène sans phénomène d'agrégation [40]. Elle demande moins d'équipement et elle est donc moins coûteuse.

Les températures généralement utilisées dans ce procédé sont plus basses que celles utilisées dans les méthodes classiques [41].

Le procédé sol-gel permet le dépôt de films de composition et d'épaisseurs différentes, et permet aussi l'utilisation de substrats de nature diverse de taille et de géométrie complexe (Al, Verre, ITO et saphir ...). La haute pureté des matériaux élaborés par ce procédé vient du fait que la synthèse n'utilise pas d'étape de broyage et de pressage de poudre.

La réalisation des films s'effectue en quatre étapes :

- a) Préparation de la solution de dépôt.
- b) Le choix et la préparation des substrats.
- c) Le dépôt du film par "dip-coating".
- d) Le séchage et le traitement thermique.

Chacune de ces étapes est décrite ci-dessous :

- **Préparation de la solution :**

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution.

- **Choix et préparation des substrats :**

Le choix des substrats est dicté par les propriétés physico-chimiques des couples substrat / sol et substrat / matériau à déposer. Pour le premier couple, il faut bien entendu que l'adhésion du sol liquide sur le substrat soit bonne. Pour le second couple, la première caractéristique à vérifier correspond au fait que la composition chimique du substrat ne doit pas entraîner la contamination du film mince déposé par diffusion d'espèces chimiques au cours des recuits. Suivant l'étude que l'on veut poursuivre après le dépôt, l'indice optique du substrat peut avoir son importance. Par exemple, les mesures d'optique guidée imposent que l'indice du substrat doit être plus faible que celui de la couche mince élaborée. Le coefficient de dilatation thermique du substrat peut jouer un rôle important lors des recuits nécessaires à la densification du matériau.

a) Les lames de verre :

Ces substrats sont couramment utilisés pour les essais préliminaires vu leur faible coût. Leur indice de réfraction est de 1,513 pour une longueur d'onde de 632.8 nm. Cependant, leur utilisation est limitée par la température de ramollissement de ce type de verre qui est de 500°C.

b) Les lames de pyrex :

Les lames de pyrex sont les substrats transparents les plus utilisés. Le pyrex est un verre borosilicaté, et sa température de ramollissement se situe vers 650°C. Son indice optique est plus faible que celui des lames de verre puisqu'il est de 1,472 à une longueur d'onde de 632.8 nm.

c) Les lames de silice pure :

Elles seront utilisées pour des recuits supérieurs à 650°C puisque leur température de fusion est de 1200°C. 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.

d) Le silicium polycristallin :

Ces substrats présentent un excellent état de surface et de plus, ils permettent d'effectuer des recuits à des températures aussi élevées que la silice pure. Ces substrats sont complètement opaques dans le domaine visible, et leur emploi complique parfois la caractérisation optique de la couche mince déposée dans ce domaine de longueur d'onde.

- **Dépôt des films :**

Cette méthode figure.I.8 consiste à tremper le substrat dans la solution et à le retirer à une vitesse constante. Ce système permet de réaliser des films de haute qualité comme en atteste les nombreux travaux effectués au Laboratoire de Céramiques de Constantine [42].

Le dispositif utilisé est composé d'un béccher contenant la solution à déposer; le câble relié à un moteur est utilisé pour introduire le substrat dans la solution et le retirer à une vitesse constante.

La bonne qualité des dépôts dépend de la régularité du moteur et de la stabilité du béccher car l'ensemble doit être dépourvu de toute vibration de façon à ce que la surface de la solution reste immobile durant le dépôt.

La plus légère perturbation pendant cette étape va provoquer des stries horizontales sur le film liées à des micro-vagues au niveau du liquide.

Le liquide déposé sur le substrat subit une évolution rapide représentée sur la figure. I.9 les précurseurs sont tout d'abord concentrés à la surface du support par drainage et évaporation des solvants ce qui a pour conséquence de les rapprocher les uns des autres et d'augmenter les cinétiques de polymérisation. Il y a ainsi formation d'un réseau tridimensionnel de chaînes polymériques rempli de solvant qui sera éliminé par séchage du dépôt [43].

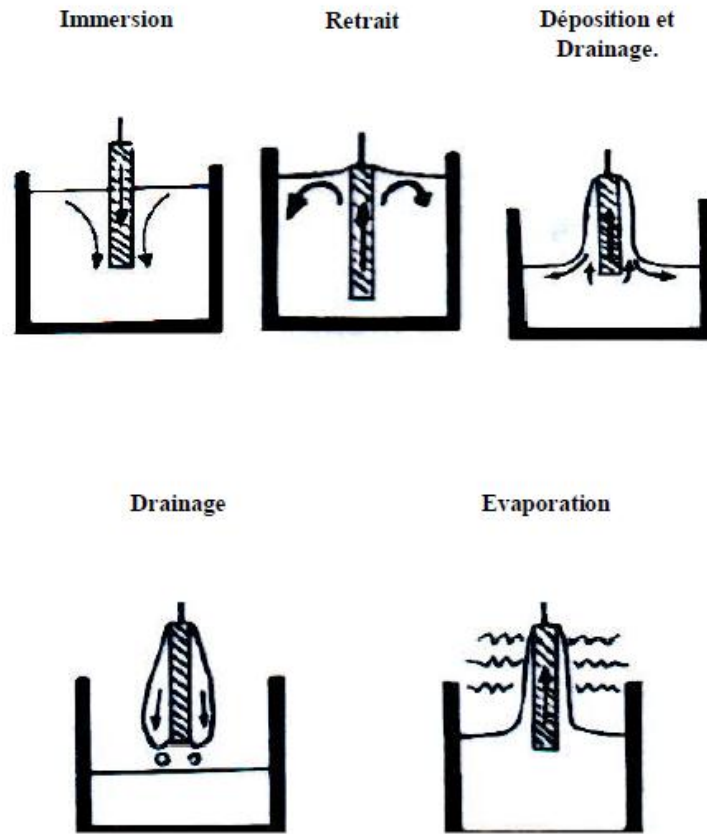


Figure. I.8 : Dépôt de couches minces : les étapes de la méthode de trempage.

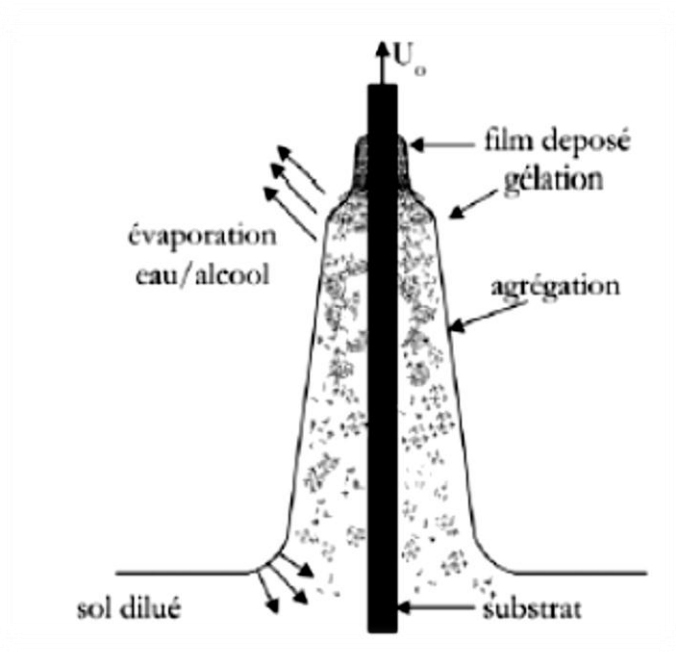


Figure. I.9 : Le liquide déposé sur le substrat [44].

La physique du procédé de “dip-coating” a été largement étudiée par Brinker et Scherer [45]. La figure.I.10 en rappelle les principaux aspects.

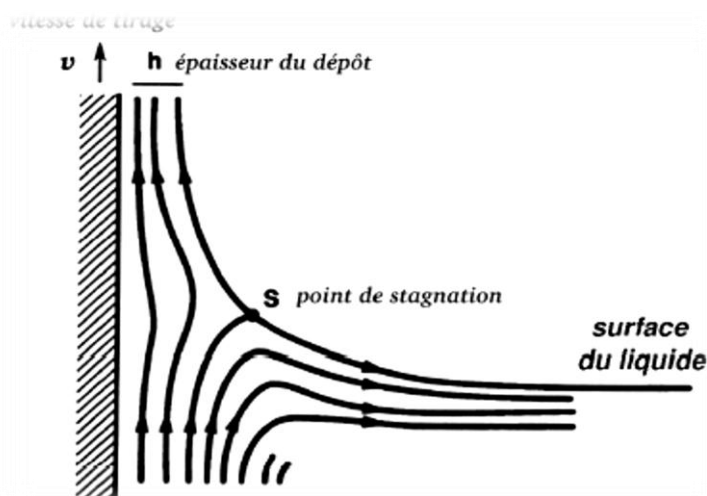


Figure. I.10 : Aspect physique du dépôt du film par “dip-coating” [45].

Lors de son retrait, le substrat entraîne une partie du sol sous forme d’un film fluide qui se scinde en deux à l’approche du ménisque. La partie située au voisinage immédiat du substrat l’accompagne dans son ascension, tandis que l’autre retourne dans le récipient. L’intersection du ménisque avec la surface séparant les deux parties définit une ligne de stagnation traduisant l’équilibre entre l’entraînement visqueux et la gravitation. La position de cette ligne détermine l’épaisseur du film déposé.

I.3.7. Séchage et traitements thermiques :

Cette étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le traitement thermique ou recuit figure. I.11.

Le séchage s’effectue à la température 100 °C pendant 15mn, il a pour but d’éliminer la quasi-totalité du solvant. Après le séchage, le gel subit un traitement thermique de recuit destiné à le transformer en un film céramique dense.

Ces deux opérations nécessaires à l’obtention de couches minces de bonne qualité, changent les propriétés structurales des matériaux utilisés ; c’est pourquoi une étude approfondie de ces opérations a été réalisée, afin d’obtenir les meilleures structures possibles.

Si le séchage se réalise à une température fixe pour un solvant donné, les recuits sont réalisés sur une large gamme de température et de durées de maintien variables.

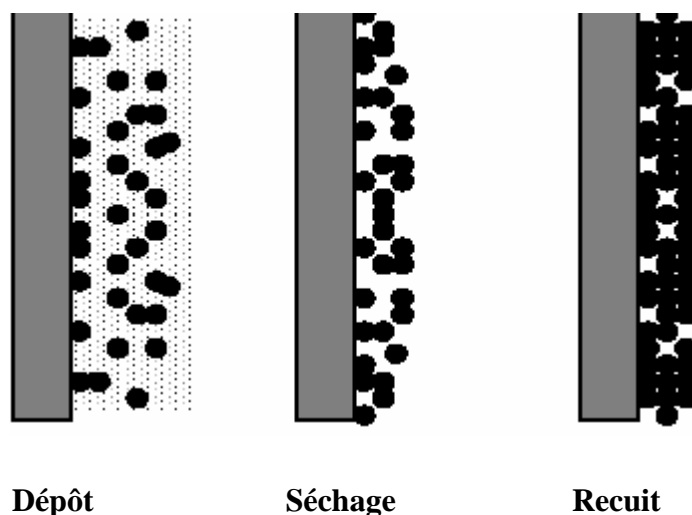


Figure. I.11 : Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.

I.3.7.1. Le séchage des couches minces :

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation des propriétés des matériaux; elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un glissement de la structure provenant des forces capillaires C_p induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores, comme l'illustre la figure.I.12, où les forces capillaires sont données par la relation suivante [46] :

$$C_p = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (\text{I.7})$$

θ : est l'angle de mouillage

γ : la tension superficielle du sol

r : le rayon des pores.

Sachant que la taille des pores est faible (généralement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les couches minces), ces forces capillaires entraînent des pressions très élevées, estimées de l'ordre de 50 MPa [47], même pour des sols ayant une faible tension de surface. Ces très fortes pressions induisent des contraintes mécaniques importantes dans le matériau pouvant mener à une dégradation irréversible de la qualité du film déposé.

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

craquelures apparaîtront. Pour l'élaboration de nos couches, nous avons procédé à des séchages à une température de 100 °C et pendant un maintien de 30 min.

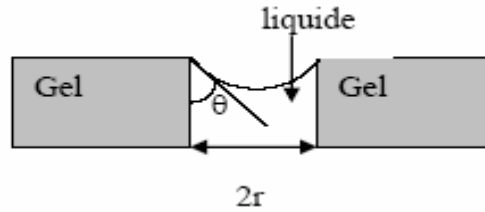


Figure. I.12 : Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.

I.3.7.2. Le traitement thermique des couches minces :

Le traitement thermique, ou recuit, est séparé de la phase de séchage. Cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C. Dans la suite du texte et pour cette gamme de températures, on parlera de recuits conventionnels. Pour des températures supérieures, ces recuits seront appelés recuits à hautes températures. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit. La seconde caractéristique du recuit est la contraction du matériau. Comme le séchage, ce phénomène est responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé. La fermeture des pores va s'accélérer lors du recuit ; cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume. Celle-ci s'opère dans le plan de la couche mince mais également dans l'épaisseur. L'autre source de contrainte provenant des recuits est le possible différence de coefficients de dilatation thermique entre le matériau déposé sous forme de couche mince et le substrat. Le substrat, beaucoup plus épais que la couche, va alors imposer sa déformation à la couche mince, celle-ci étant fixée au substrat. Des failles ou des craquelures destructives peuvent apparaître afin de relaxer le film. De tels défauts peuvent rendre les échantillons inutilisables pour leurs études ou leurs applications.

I.3.8. Etapes de formation et croissance d'une couche mince :

Il y a toujours trois étapes dans la formation d'un dépôt en couche mince :

- 1) Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer.
- 2) Transport de ces espèces de la source vers le substrat.
- 3) Dépôt et croissance de la couche sur le substrat.

Ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou être superposées selon le processus suivi [48].

Dans le cas de dépôt en phase vapeur, la formation et la croissance des films élaborés par condensation à partir d'une phase gazeuse ou liquide, se décompose principalement en quatre étapes :

a) La condensation :

Près de la surface du substrat, la phase gazeuse attirée par les moments dipolaires et quadripolaires des atomes de surface, se condense. Les atomes sont alors physisorbés (d'atomes) et peuvent être soit désorbés et retourner à la phase gazeuse, soit interagir avec d'autres adatoms pour former un îlot stable chimisorbé.

Dans une approche purement cinématique où on ne tient pas compte de l'affinité chimique de la surface et des molécules de gaz, l'atome qui vient frapper la surface a une énergie cinétique incidente E_i (avant le choc) et E_{ac} (après le choc).

Le choc peut être élastique ($E_i = E_{ac}$) ou inélastique ($E_{ac} < E_i$).

Si après le choc, l'énergie E_{ac} est supérieure à l'énergie de désorption, l'atome sera réfléchi par la surface ; dans le cas contraire, on aura adsorption de l'atome sur la surface.

b) La nucléation :

Les îlots formés se développent par collisions avec des adatoms à la surface du substrat. En atteignant leur taille critique correspondant à une énergie libre maximale, les îlots absorbent d'autres adatoms et les îlots sous-critiques. C'est la nucléation.

c) La coalescence :

Une première étape de coalescence correspond à la croissance des îlots stables par absorption des plus petits par les plus gros. Cette étape se distingue d'une deuxième étape plus rapide de coalescence à grande échelle où les îlots, ayant atteint une densité critique s'aplatissent pour augmenter leur surface de couverture et se joindre les uns aux autres.

Si la probabilité pour que tous les îlots sur le substrat soient de même orientation est faible, la coalescence produit un dépôt polycristallin, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe [49].

d) La croissance :

Une fois la coalescence des îlots terminée, l'apport de matière permet aux couches de se développer en épaisseur après un lent remplissage des canaux vides. La croissance peut être bidimensionnelle ou tridimensionnelle suivant les valeurs relatives des énergies d'interaction atome-atome du film et atome du film-atome du substrat.

I.4. L'influence de différents paramètres sur les couches minces :

Au cours de la déposition, il y a une compétition entre six forces qui régissent l'épaisseur de la couche [50].

- Résistance de la viscosité.
- Force de gravité.
- Force résultante des tensions superficielles.
- Force d'inertie des couches frontières du liquide arrivant à la région de déposition.
- Gradient des tensions superficielles.
- Pression de disjonction ou de conjonction (importante pour des couches dont l'épaisseur est inférieure à un micron).

Dans la théorie précédente, l'influence de l'évaporation est négligée. En réalité, la couche s'amincit due à l'évaporation en sortant du bain de déposition. Cet amincissement augmente la concentration du sol.

D'autre part, il y a aussi l'influence des espèces inorganiques entraînées dans la couche. Ces espèces se concentrent par évaporation en sortant du bain. Elles se concentrent encore durant la dernière étape du processus de déposition grâce à la force capillaire C_p causée par le recul du ménisque vapeur-liquide à l'intérieur du pore [51].

Durant la déposition, la forme du profil du fluide entraîné varie très peu grâce à la présence de la phase condensée, pourtant en dessus du point de stagnation, tous les éléments de la couche se meuvent vers le haut de sorte que toutes les espèces inorganiques entraînées qui dépassent le point de stagnation s'incorporent dans la couche finale déposée.

I.5. Paramètres influant sur la microstructure de la couche :

On remarque que la structure de la couche finale dépendra de la compétition entre les processus tendant à rendre compacte la structure, processus tels que l'évaporation et la pression capillaire, et ceux tendant à la rendre rigide, tels que les réactions de condensation et le processus d'agrégation. Il est difficile de rendre compacte une structure déjà devenue rigide.

L'hydrolyse requiert suffisamment d'eau pour qu'elle se produise avec les groupes alkyl de l'alcoxyde. La quantité d'eau nécessaire à l'hydrolyse a une influence non seulement sur la solution mais aussi sur la nature de l'oxyde obtenu. Parfois, aucune réaction de condensation n'a lieu en présence d'un excès d'eau.

En général, la conséquence de cet excès est un enrichissement de l'eau aux environs de la ligne de séchage dû à l'évaporation préférentielle et au flux causé par le gradient des tensions superficielles. Cet enrichissement cause une augmentation correspondante dans la pression capillaire durant la dernière période de séchage lorsque le ménisque liquide-vapeur recule à l'intérieur de la couche.

Une élévation de la vitesse de retrait mène à l'augmentation de l'épaisseur de la couche déposée. Du fait que l'évaporation a lieu à la surface extérieure de la couche, plus une couche est épaisse, plus le temps de séchage, le temps de vieillissement ainsi que le temps pour ordonner les sols répulsifs est long.

Une autre conséquence est de faire apparaître une force de cisaillement aux environs de la ligne de séchage qui aligne les particules mutuellement répulsives dans les plans à empilement maximum orientés parallèlement à la surface du substrat.

Un temps de séchage plus long favorise le processus de réarrangement des particules répulsives tandis que, pour des sols réactifs, il cause le raidissement de la structure, menant à une structure plus poreuse. Dans les deux cas, la vitesse de retrait peut être mise à profit pour ajuster la porosité de la couche déposée.

On a également observé, pour toutes les particules répulsives, une augmentation monotone de l'indice de réfraction lorsque la vitesse de retrait augmente, tandis que, pour les sols réactifs on obtient le contraire [52].

I.6. Avantages et inconvénients de la synthèse sol-gel :

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

Ingénierie de matériaux innovants :

❖ Le procédé sol-gel rend possible la réaction de précurseurs métalliques entre eux pour générer des matériaux nouveaux multi composants inaccessibles par d'autres voies. L'utilisation de précurseurs liquides volatils permet d'atteindre des matériaux de grande pureté. Ainsi, ces composites permettent d'accéder à des propriétés optiques (indice de réfraction) et mécaniques modulables. A titre d'exemple relativement exotique, un gel massif de $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ a été préparé avec succès pour minimiser le coefficient d'expansion thermique [53].

- ✓ Plus spécifiquement, comme nous le verrons dans le travail de mémoire, les conditions de chimie douce permettent l'introduction de groupements organiques fonctionnels pour fabriquer des matériaux hybrides. Selon sa nature, le groupement organique joue le rôle de modificateur ou de formateur [54]. Si la partie organique est un modificateur, il confère à la silice des propriétés particulières (optiques, électriques, chimiques, etc.), tandis que s'il joue le rôle de formateur, le groupement est alors polymérisable et une double réticulation a lieu entre partie organique et minérale. Un avantage majeur de cette association organique-inorganique est la possibilité d'associer la souplesse des polymères à la résistance du verre.
- ✓ Les nombreux paramètres de synthèses sur lesquels il est possible d'agir pour la structure permettent par exemple d'obtenir des matériaux très poreux (jusqu'à 90% de porosité)

❖ Facilité de mise en forme :

- ✓ L'élaboration de matériau à basse température et à pression atmosphérique permet de réduire potentiellement les coûts de fabrication.
- ✓ Le procédé sol-gel permet d'élaborer les matériaux sous diverses formes (massif, fibre, poudre ou couches.). La mise en forme se fait à partir d'une solution, les couches minces pourront être déposées sur une grande variété de substrats.

Les inconvénients de la technique :

- ✓ Le mode opératoire est difficilement reproductible tant le nombre de paramètres à contrôler est important : humidité et température ambiantes, vieillissement des précurseurs, pureté des précurseurs, etc. Les alcoxydes de métaux de transition réagissent violemment à l'humidité et ont tendance à précipiter en surface des flacons au bout de plusieurs utilisations. En conséquence, ils doivent être manipulés avec précaution. L'utilisation de verrerie « jetable » et le travail en environnement contrôlé permet de stabiliser certains paramètres, mais influe sur le coût du procédé.
- ✓ La densification du matériau est une étape délicate qui peut entraîner la formation de fissures [55]. L'épaisseur des couches [56,57], la nature du séchage (thermique ou UV) [58], la densité de puissance dans le cas de l'UV ou la rampe de température choisie pour la voie thermique, etc. sont des paramètres à étudier pour optimiser le procédé. Le retrait du matériau lors du séchage est également un paramètre compliqué à prendre en compte pour certaines applications.
- ✓ Le procédé peut être relativement long si l'on prend en compte le vieillissement du sol et certains modes de séchage thermiques (cas des matériaux massifs ou des couches épaisses). La durée de vie de certaines solutions élaborées par voie sol-gel est parfois très courte.

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

- ✓ Les applications chimiques qui reprennent les synthèses de poudres, de catalyseurs, de membranes,
- ✓ Les applications optiques qui incluent des revêtements ophtalmiques, des synthèses de fibres optiques,
- ✓ Les applications biochimiques qui comprennent la formulation de médicaments, le développement de nouveaux traitements, des formulations cosmétiques, des tissus

osseux artificiels, la dentisterie. Ces applications, bien que peu nombreuses sur le marché, sont promises à un développement important. Elles nécessiteront cependant les contraintes de productions les plus sévères.

- ✓ Les applications de « structure » pour fabrication de verres, de céramiques, d'isolants, de matériaux réfractaires ou composites, de fibres, d'abrasifs et de revêtements représentent la majorité des applications dans le monde.

CHAPITRE II

LES PROPRIETES D'OXYDE DE ZIRCONIUM

Sommaire

II.1. Le Zirconium	27
II.2. Propriétés de l'oxyde de Zirconium ZrO_2	28
II.2.1. Propriétés mécaniques	28
II.2.2. Propriétés thermiques.....	29
II.2.3. Propriétés électrique.....	29
II.2.4. Propriétés de diffusion	31
II.3. Structures cristallographiques de ZrO_2	31
II.3.1. Phase cubique	32
II.3.2. Phase quadratique	34
II.3.3. Phase monoclinique	35
II.4 .Les applications de ZrO_2	38
II.4.1 Des applications électroniques.....	38
II.4.2 Des applications optiques	38
II.4.3. Des applications thermiques	39
II.4.4. Des applications sanitaires	39

II.1. Le Zirconium :

Le zirconium est un élément de la colonne IV et de la période cinq de la classification périodique des éléments. La configuration électronique du zirconium est $[\text{Zr}] 5s^2 4d^2$, l'état d'oxydation le plus fréquent : 4, l'électronégativité: 1.33. Qui comprend aussi du Ti et Hf. L'élément à un numéro atomique de 40, une masse atomique de 91, un état d'oxydation principal (+4) et cinq isotopes naturels (90Zr, 91Zr, 92Zr, 94Zr et 96Zr), dont 90Zr est le plus abondant à 51,5% de la masse totale. [58]. Le zirconium est un élément très abondant dans la croûte terrestre, à hauteur de 0,028 %, principalement sous forme de zircon (ZrSiO_4) et dioxyde de zirconium (ZrO_2) il est notamment trois fois plus abondant que le cuivre.

Son principal minerai, le zircon ZrSiO_4 se présente quelquefois sous forme d'une pierre précieuse, l'hyacinthe, a pression atmosphérique.

Zirconium peut exister sous deux variétés allotropiques : en-dessous de 863 °C, la variété α de structure hexagonale compacte ; au-dessus de cette température, la variété β de structure cubique centrée.

Le zirconium c'est un métal de transition, de densité 6,45, de dureté 5, solide à température ambiante, d'aspect blanc argenté.

L'obtention de poudres de zirconium peut se faire à partir de trois procédés :

- ❖ La réduction par le calcium donne des poudres impures et grossières utilisées en pyrotechnique.
- ❖ On obtient une poudre de bonne qualité par attaque chimique aux acides forts du composé zirconium magnésium produit lors de la métallurgie extractive. Sa sphéricité, sa pureté équivalente à celle des éponges et son faible diamètre (10 μm) permettent une utilisation en métallurgie des poudres. Ce produit sert également de combustible pour les fusées.
- ❖ Le procédé HDH (Hydrogénation-déshydrogénation) utilise la grande réactivité du zirconium vis-à-vis de l'hydrogène. La fragilisation du métal charge en hydrogène permet un broyage à la taille de poudre souhaitée.

On évacue ensuite l'hydrogène par chauffage sous vide à haute température.

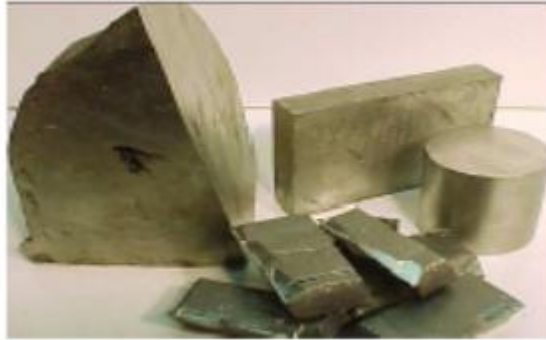


Figure II.1: Zirconium pure.

Les oxydes binaires (Al_2O_3 , ZrO_2 , ...) ou ternaires (de type ABO_3 , AB_2O_7 ,...) se distinguent par une richesse des propriétés physiques, mécaniques et thermiques intéressantes, les quelles 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 à quelques microns), très minces (quelques dizaines de nanomètres) ou épaisses (plusieurs dizaines ou centaines de microns) selon l'application recherchée.

II.2. Propriétés de l'oxyde de Zirconium ZrO_2 :

II.2.1. 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 [59,60], alors que celui de la zircone (ZrO_2) tétragonale est plus élevée, 220 GPa (non-dopé, nanocristalline) [95]. Le module d'Young de la zircone (ZrO_2) cubique est compris entre 171 et 288 GPa [64]. La dureté de la zircone (ZrO_2) est d'environ 9.2 GPa pour les échantillons monocliniques avec une densité > 98 % [61], 11 GPa pour ZrO_2 dopé par yttrium (1,5 mol % yttrium) [61] et d'environ 15 GPa pour un dopage plus important d'yttrium [62].

II.2.2. 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 [63].

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. Son utilisation permet une augmentation de 200 K de la température de fonctionnement du moteur, ce qui entraîne un rendement beaucoup plus élevé [63], grâce à sa faible conductivité thermique ($1.675 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ et $2.094 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ à $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ [64]). D'ailleurs la valeur du coefficient de dilatation thermique de la zircone (ZrO_2) massive polycristalline tétragonale est $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [64], similaire à des alliages ferreux.

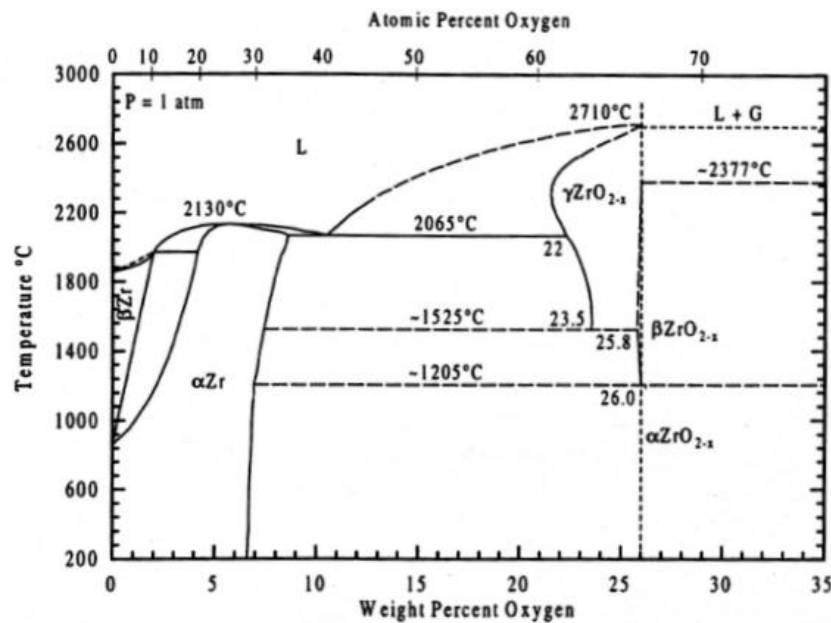


Figure II. 2: Diagramme de phase pression – température de la zircone massive pure.

II.2.3. Propriétés électrique :

Dans le domaine de la micro-électronique, la zircone (ZrO_2) est le matériau candidat pour des applications haut- κ en raison de sa constante diélectrique élevée ($\epsilon > 20$) et sa grande largeur de bande (band gap $E_g > 5 \text{ eV}$) [65, 66, 67]. 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 [68].

La conductivité de ZrO_2 tétragonale et monoclinique dépend de la pression d'oxygène [69, 70, 71]. Et 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 à une grande contribution ionique [59] figure II-3. 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 II-4. figure II-3 Conductivité de la zircone (ZrO_2) tétragonale en fonction de la pression d'oxygène [59] La conductivité de la zircone (ZrO_2) tétragonale à une grande contribution ionique [59] figure II-3. Quant 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 II-4.

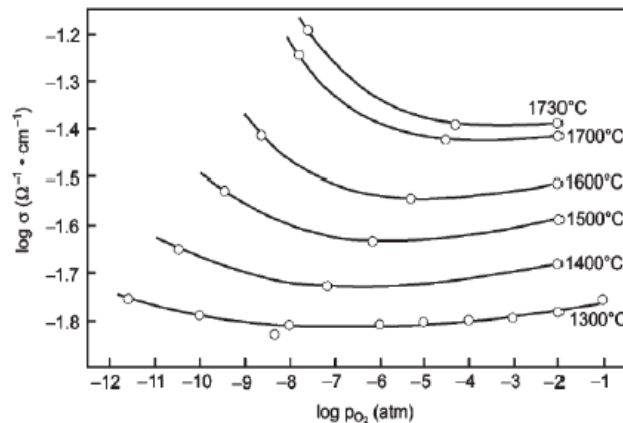


Figure II.3 : Conductivité de la zircone (ZrO_2) tétragonale en fonction de la pression d'oxygène [74].

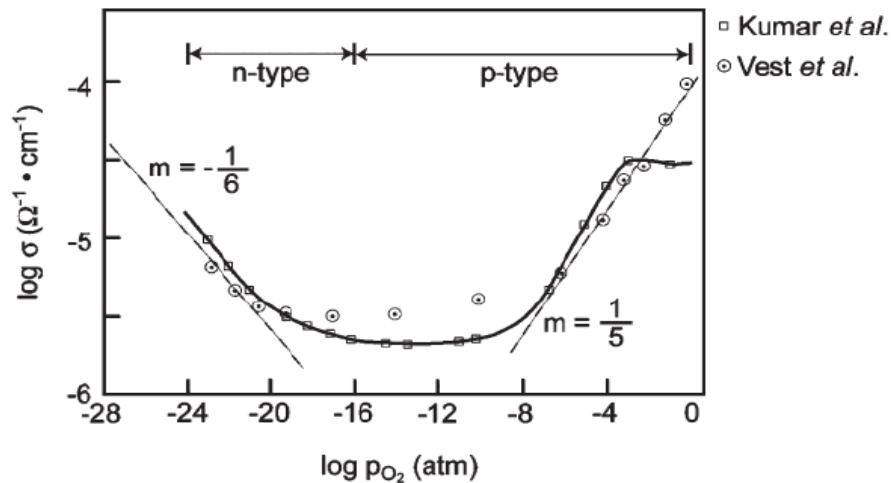


Figure II.4: Relation entre la pression d'oxygène et la conductivité totale de la zircone (ZrO_2) monoclinique à 990 °C [70,71].

II.2.4. Propriétés de diffusion :

La zircone (ZrO_2) dopée, avec environ 8 mol % Y_2O_3 , est utilisée comme électrolyte dans les piles à combustible à oxyde solide. La deuxième utilisation connue de ZrO_2 stabilisée est dans les capteurs d'oxygène. La très haute conductivité ionique de ZrO_2 dopée est utilisée dans ces types de dispositifs. Les propriétés de diffusion de ZrO_2 sont étroitement liées à la conductivité ionique, à la structure de ZrO_2 (phase) et à la composition (type et pourcentage du dopant).

II.3. Structures cristallographiques de ZrO_2 :

Le diagramme de phase montre dans la figure II.5 issu de travaux d'Ohtaka et al. [72] résume les changements de phase structuraux pour la zircone pure et stœchiométrique. Ce diagramme nous montre que la zircone est susceptible de présenter 4 types de symétrie : cubique; quadratique; orthorhombique et monoclinique.

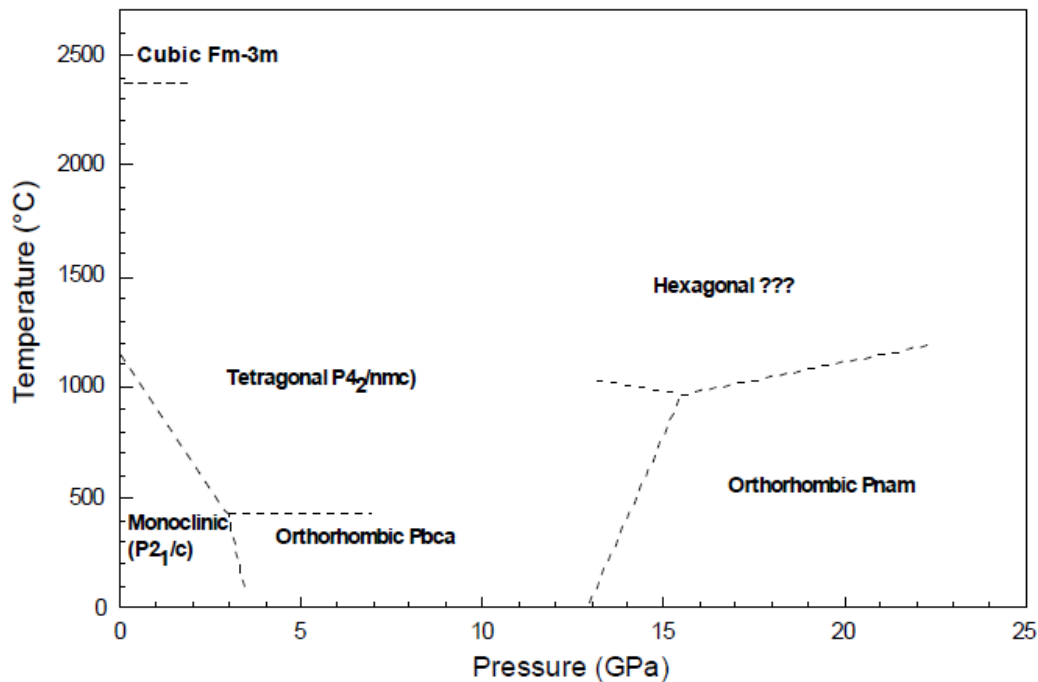


Figure II.5: Le diagramme des phases structurales pour la zircone pure et stœchiométrique.

Nous n'allons présenter brièvement que les trois structures à pression atmosphérique (dans le sens d'augmentation de température) :

- monoclinique ($T < 1200^{\circ}\text{C}$).
- quadratique ($1200^{\circ}\text{C} < T < 2377^{\circ}\text{C}$).
- cubique ($2377^{\circ}\text{C} < T < 2710^{\circ}\text{C}$).

Cristallographiquement, ces trois structures sont proches les unes des autres. La phase cubique est une structure type fluorine CaF_2 [73], et deux autres peuvent être considérées comme des distorsions de la maille de cette phase [74] du fait d'un déplacement des atomes, plus important dans le cas de la zircone monoclinique que celui de la zircone quadratique.

II.4.1. Phase cubique:

La zircone cubique ($c\text{-ZrO}_2$) stœchiométrique existe, à pression ambiante, de 2377°C jusqu'au point de fusion à 2710°C . La maille de la zircone cubique, représentée dans la figure II.6.a, est une structure type fluorine [74], La figure II.6.b qui appartient au groupe de symétrie (dans les tables internationales de cristallographie).

Les paramètres de la maille déterminés par diffraction de rayons X sont :

$a = b = c = a_c \approx 5,117 \text{ \AA}$ et $b = 90^\circ$ [75]. 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 II.1. A partir du diagramme de phase température-composition figure II.5 donne 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 a une température ($\sim 1525^\circ\text{C}$) bien en dessous de la stabilité du composé stœchiométrique (2377°C). D'après P. Kountouros et G. Petzow [76], la présence de lacunes en atomes d'oxygène dans le réseau est la cause de ce phénomène et la stabilisation chimique apparait 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 a 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 a une coordinence 8, approchant ainsi la structure de haute symétrie.

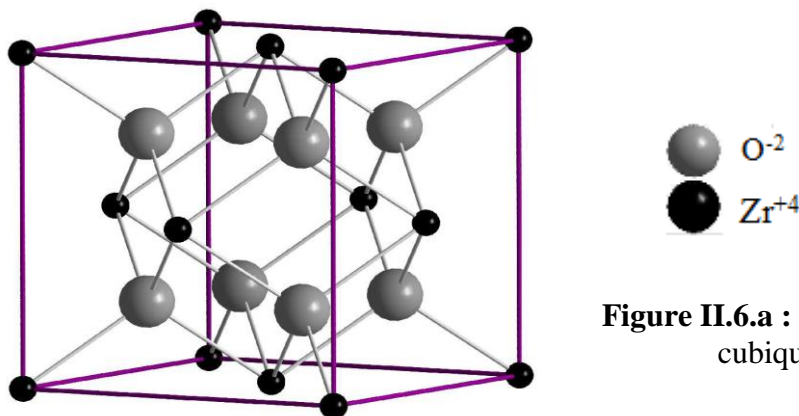


Figure II.6.a : Structure cubique de la Zircone cubique à haute température.

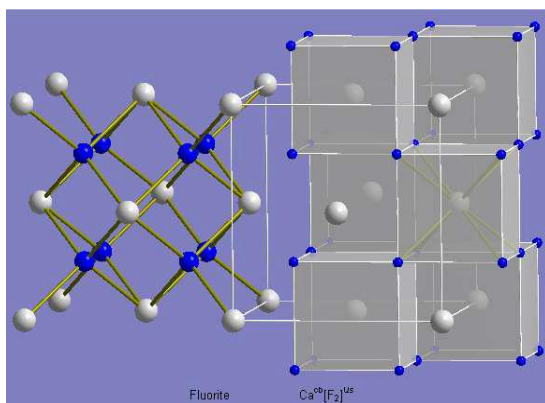


Figure II.6.b: Structure fluorine CaF_2 .

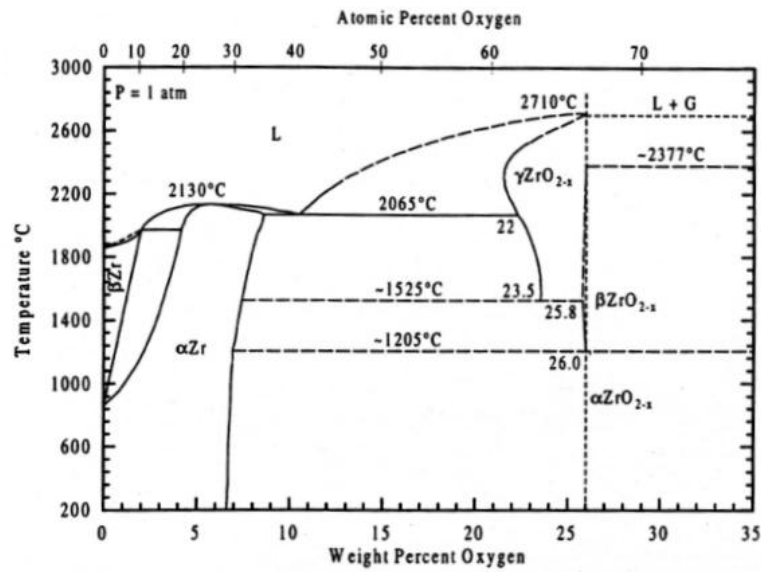


Figure II.7 : Diagramme de phase zirconium-oxygène à pression ambiante [77].

II.4.2. Phase quadratique:

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

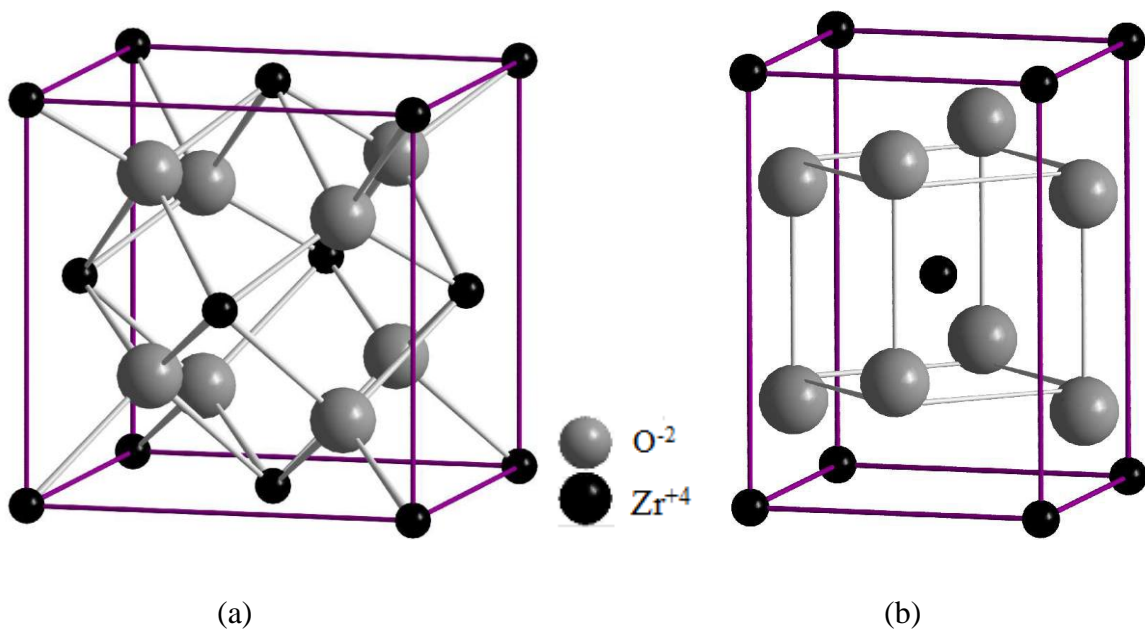


Figure II.8: Deux représentations de la structure de zircone quadratique : faces centrées (a) et centre (b).

Au cours de la transformation, les colonnes d'oxygène se tradatent alternativement vers le bas et vers le haut suivant la direction $\langle 001 \rangle$ (axe c) d'un intervalle de $\delta \approx 0,051c$. 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 la figure II.8, nous observons les colonnes d'oxygène consécutives se tradatent alternativement le long de l'axe c en deux sens opposes. 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 : $c = 1,022 a_c$.

La maille de la zircone quadratique (q-ZrO₂) 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-ZrO₂. Certains auteurs utilisent une analogie avec la structure faces centrées (fc) de fluorine (CaF₂) figure II.8.a, tandis que les autres prennent la maille centrée (c) conventionnelle figure II.8.b. Les paramètres de ces deux descriptions sont reliés de façon suivante :

$$a_{fc} = b_{fc} = a\sqrt{2} \text{ et } c_{fc} = c_c \text{ ou } a_c = b_c = 5,074 \text{ et } c_c = 5,188 \text{ [78].}$$

II.4.3. Phase monoclinique:

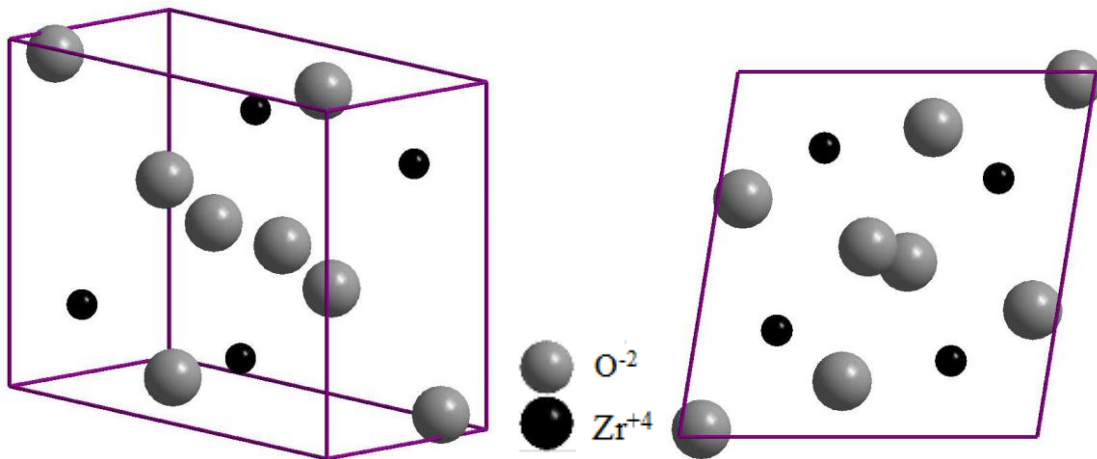


Figure II.9 : (a) Structure monoclinique de la zircone et (b) sa projection sur le plan (a, c).

Lorsque la température est inférieure à 900°C, la zircone quadratique se transforme totalement en zircone monoclinique (m-ZrO₂). La transformation de q-ZrO₂ vers m-ZrO₂ (q → m) correspond à une augmentation de l'angle β d'une valeur de 9° environ et d'une diminution volumique approximative de 3,5% [78]. La zircone monoclinique appartient au groupe d'espace P2₁/c [80]. La maille de la zircone est représentée dans la figure II.9, 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 zircone sont donnés dans le tableau II.1. Le processus de transformation monoclinique ↔ quadratique (m ↔ q) est réversible, il s'étale dans une gamme de température assez large. Cependant, Subarao [79] a montré qu'il existait une très forte hystérésis d'environ 300°C [79 et 80] dans la transformation inverse q → m par rapport à la transformation directe m → q figure II.10. La transformation directe m → q commence à 1000°C et se termine à 1200°C, domaine au sein duquel les deux phases peuvent coexister [79]. 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 ZrO₂, 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. Signalons en outre quelques propriétés structurales spécifiques de m-ZrO₂ :

- 1) La dilatation est très anisotrope figure.II.11.
- 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.

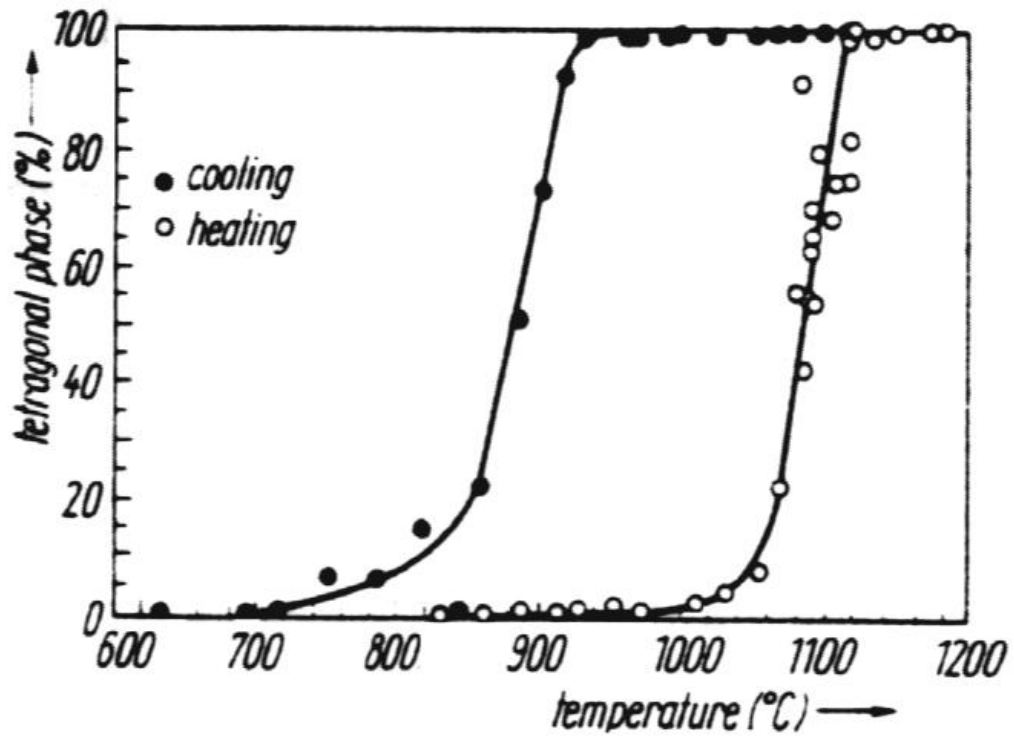


Figure II.11 : Transformation quadratique- monoclinique de la zircone [79].

Le tableau II.1 et la figure II.12 résument les caractéristiques structurales de la zircone suivant la phase considérée.

Phase	Paramètres de maille (Å)				Positions des atomes				Groupe d'espace
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β	atomes	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	
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 ₁	0	0	0	$P4_2/nmc$
					Zr ₂	0,5	0,5	0,5	
					O ₁	0	0,5	0,193	
					O ₂	0,5	0	0,807	
					O ₃	0	0,5	0,693	
					O ₄	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 ₁	0,070	0,3317	0,3477	
					O ₁	0,4416	0,7569	0,4792	

Tableau II.1 : Positions des atomes de la zircone dans les différentes phases.

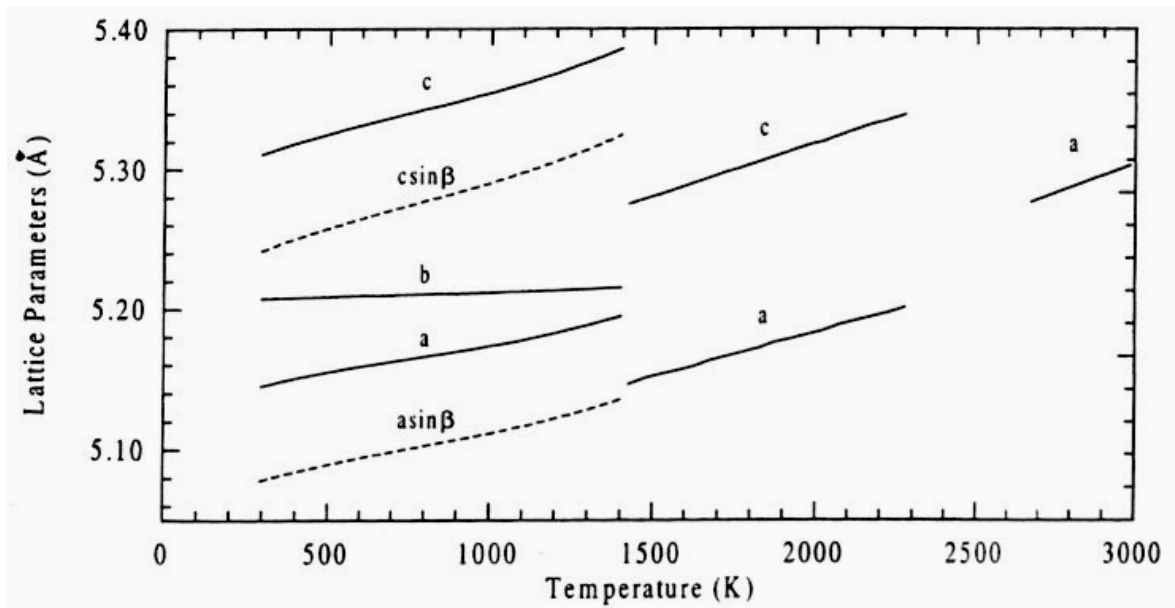


Figure.II.12 : Variation des paramètres structuraux de ZrO_2 en fonction de la température.

II.5 .Les applications de ZrO_2 :

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 :

II.5.1 Des 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-Semi conductor) [81], des nouvelles générations de mémoires de stockage non volatile [82,83] et des condensateurs de stockage [84].

II.5.2 Des applications optiques :

En raison de son indice de réfraction élevé (de l'ordre de 2,12) et sa transparence élevée (environ 42%), la zircone est l'élément de base pour concevoir des miroirs en laser [85] ainsi que pour intervenir dans des appareillages d'infrarouge [86].

II.5.3. Des 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 [87].

II.5.4. Des 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 [88].

CHAPITRE III

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Sommaire

III.1. Préparation de la solution de trempage	40
III.1.1 Protocole	41
III.1.2 Choix et préparation des substrats	43
III.1.2.1. Les substrats de verre	43
III.1.2.2. Les substrats de silicium.....	43
III.1.2.3. Procédure de nettoyage des substrats	43
III.2. Dépôt des couches minces par « Dip-coating ».....	44
III.2.1. Paramètre de dépôt	44
III.2.2. Dispositif de technique « Dip-coating »	45
III.2.3. Séchage et recuit	47
III.3. Les techniques de caractérisation.....	47
III.3.1. Spectrométrie UV-Visible	47
III.3.2. Spectroscopie de infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	48
III.3.3. Diffraction des rayons X.....	50
III.3.4. La Spectroscopie d'impédance complexe	52

Introduction :

Nous présentons dans ce chapitre toutes les démarches expérimentales qu'on a suivies afin de réaliser nos échantillons par voie sol-gel dans une procédure aussi reproductible que possible. Les incertitudes dans certains des paramètres ont été réduites au minimum aussi reproductible que possible, ceci inclus le nettoyage des substrats, la préparation des solutions, les températures de recuits, séchage et le temps de recuit.

Les résultats porteront sur l'identification des échantillons par l'analyse DRX. L'étude des propriétés optiques a été faite à partir des spectres de transmission UV-visible et infrarouge FTIR. Les propriétés électriques ont été étudiées en mesurant la résistance et la capacité par la spectroscopie d'impédance complexe.

III.1.Préparation de la solution de trempage :

La solution conduisant au dépôt des couches minces de ZrO_2 a été préparée à partir du précurseur de propoxyde de Zirconium à 70% $Zr(C_{12}H_{28}O_4)$ et de l'isopropanol $CH_3CHOHCH_3$ afin de diluer le composé précédent dans l'acétylacétone $C_5H_8O_2$ pour stabiliser le propoxyde de zirconium en le complexant. Et enfin, on verse du l'isopropanol $CH_3CHOHCH_3$ dans la solution pour obtenir un sol moins visqueux. Cette solution est transparente de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse. Pour doper la solution (en pourcentage atomique) avec l'élément du nickel (0%,1%, 3%, 10%,20%) on a utilisé un précurseur adéquat : Le nitrate de nickel $N_2NiO_6 \cdot 6 H_2O$.

Une procédure monocouche et multicouches a été adoptée afin d'obtenir un dépôt final (1couche, 3 couches). Après le dépôt de chaque monocouche, l'échantillon a été séché à $100^\circ C$ pendant 15min. Le dépôt multicouche final préparé sur des lames de verres en pyrex a été traité pendant 1heure à une température comprise entre $100^\circ C$ et $500^\circ C$, aux différents taux de dopage en nickel (Ni) ; 0%, 1%, 3%, 10% et 20%.

III.1.1 Protocole :

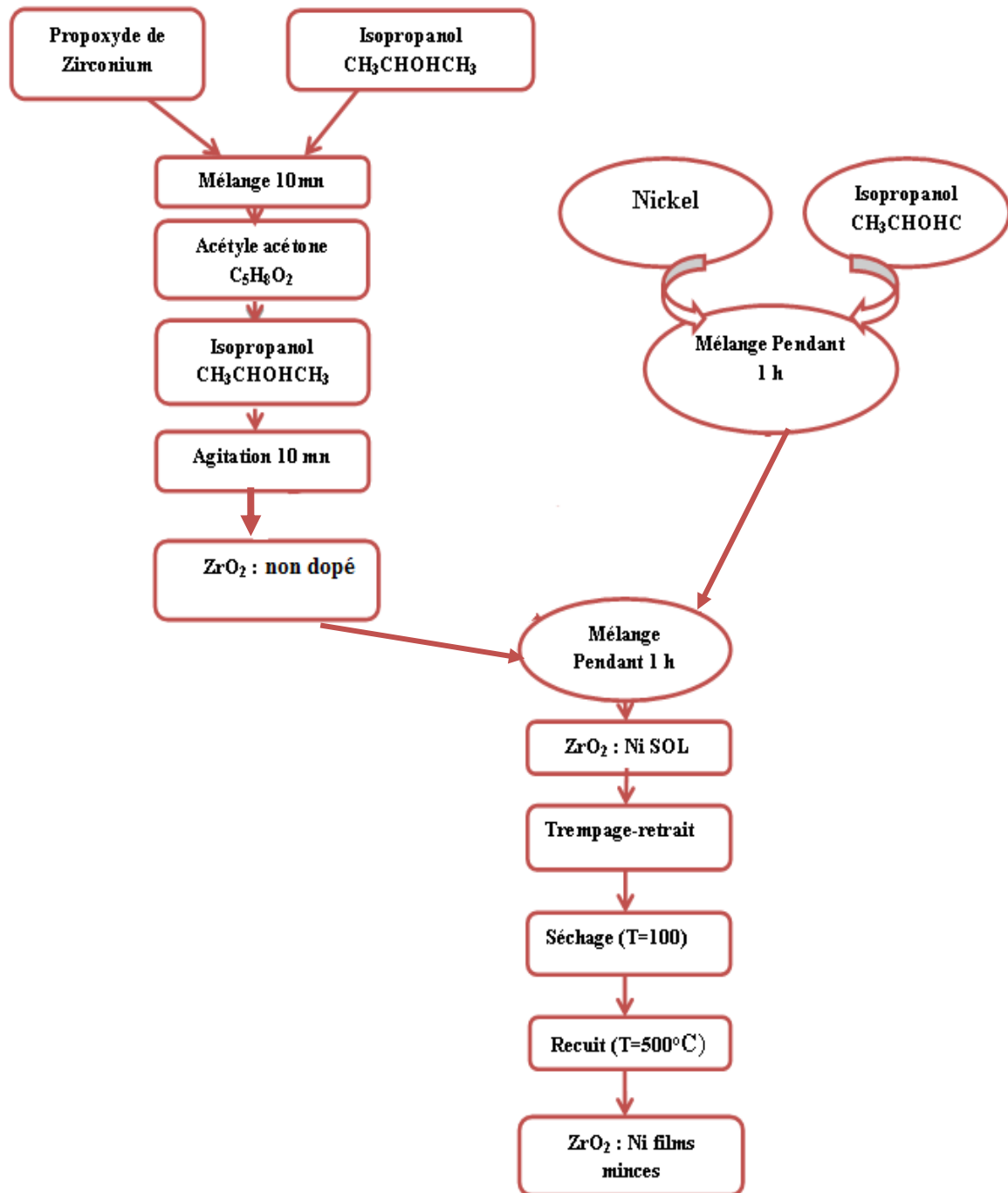


Figure III.1 : Protocole d'élaboration des couches minces d'oxyde de Zirconium $ZrO_2 : Ni$

Détermination des quantités de ZrO₂ et Ni :

$$M (\text{Zr C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4) = 327.57 \text{ g /mol}$$

$$M (\text{N}_2 \text{NiO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 290.8 \text{ g /mol}$$

$$V=100\text{ml}, C=0.1\text{mol/L}$$

Dopage : $D(\%) = \text{le rapport molaire} = \frac{\text{Nombre des moles(Ni)}}{\text{Nombre des moles(Zr)}}$

$m_1 =$ la masse de (Zr).

$m_2 =$ la masse de (Ni).

$$m_1 = C.V.M \tag{III.1}$$

Ou : C'est la concentration de la solution, V le volume de la M la masse molaire.

AN : $m_1 = 0.1 \times 01 \times 327.57 = 3.275\text{g}$.

Exemple de calcul pour ZrO₂ : Ni (3%) :

$$D\% = \frac{\frac{m_2}{290.8}}{\frac{m_1}{327.5}} = 1\% \Rightarrow \frac{m_2/290.8}{3.275/327.57} = \frac{m_2}{3.414} \tag{III.2}$$

$$\Rightarrow \boxed{m_2 = 0.029 \text{ g}}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Zr} \longrightarrow 3.275\text{g} \\ \text{Ni} \longrightarrow 0.029\text{g} \end{array} \right.$$

Dopage(%) en Nickel	Non dopé	1	3	10	20
zirconium Zr(g)	3.275				
Nickel Ni (g)	0	0.029	0.087	0.29	0.581

Tableau III.1: Les quantités d'oxyde de zirconium et de nitrate de nickel.

III.1.2 Choix et préparation des substrats :**III.1.2.1. Les substrats de verre :**

Les substrats sont des lames de verre industriel; dont l'indice de réfraction est de 1,513 pour une longueur d'onde de 632,8 nm. Cependant leur utilisation est limitée, car leur température de ramollissement est de 500 °C. D'autre part, ces substrats s'adaptent bien pour la caractérisation optique des couches minces. Les lames de verre ont les dimensions suivantes : 13 x 38 x 0,1 mm.

III.1.2.2. Les substrats de silicium :

Les substrats de silicium sont adaptés pour la caractérisation optique dans le domaine de l'infrarouge, ou une résistivité élevée et une épaisseur relativement importante sont indispensables pour éviter, respectivement, l'adsorption due aux porteurs libres et les effets d'interférence.

III.1.2.3. 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 est très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

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

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- Immersion dans un bain savonneux sous ultrasons pendant 20 minutes.
- Rinçage à l'acétone pendant 20 min.
- Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'Ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat en suite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à l'Ultrason figure III.2.
- Nettoyage et séchage à l'aide d'un séchoir et au papier Josephson.



Figure.III.2 : Le bain à ultrason utilisé.

III.2. Dépôt des couches minces par « Dip-coating » :

Dans cette partie, nous présentons la technique permettant l'élaboration des couches minces, ainsi que les différentes méthodes de caractérisation de leurs propriétés. Le dépôt des couches minces de ZrO_2 sur un substrat de verre, de silicium par la voie sol-gel est réalisé grâce à un dispositif de trempage conçu et réalisé par notre équipe figure III.3.

III.2.1 Paramètre de dépôt :

- Pression, Humidité atmosphérique.
- Température ambiante.
- Vitesse $V= 50$ mm/min.
- Temps de trempage et de tirage : $t = 2$ min.
- Temps de suspension : $t = 5$ min.

III.2.2. Dispositif de technique « Dip-coating » :

L'échantillon est soigneusement disposé au-dessus de la solution. Il est fixé par une pincette et descend à une vitesse constante (50mm/min) ; une fois le substrat immergé dans la solution, on le laisse (2 min) pour stabiliser et homogénéiser la solution. Nous remontons l'échantillon à une vitesse constante. La stabilité de la solution est primordiale pour éviter la formation des traces sur l'échantillon, traces qui sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes. Nous laissons notre échantillon immobile pendant (5min) hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils.

La figure III.4 illustre les différentes étapes de la formation d'une couche mince par trempage-retrait.



Figure III.3: Dispositif de dépôt des couches minces par dip-coating (conception et mise au point au laboratoire).

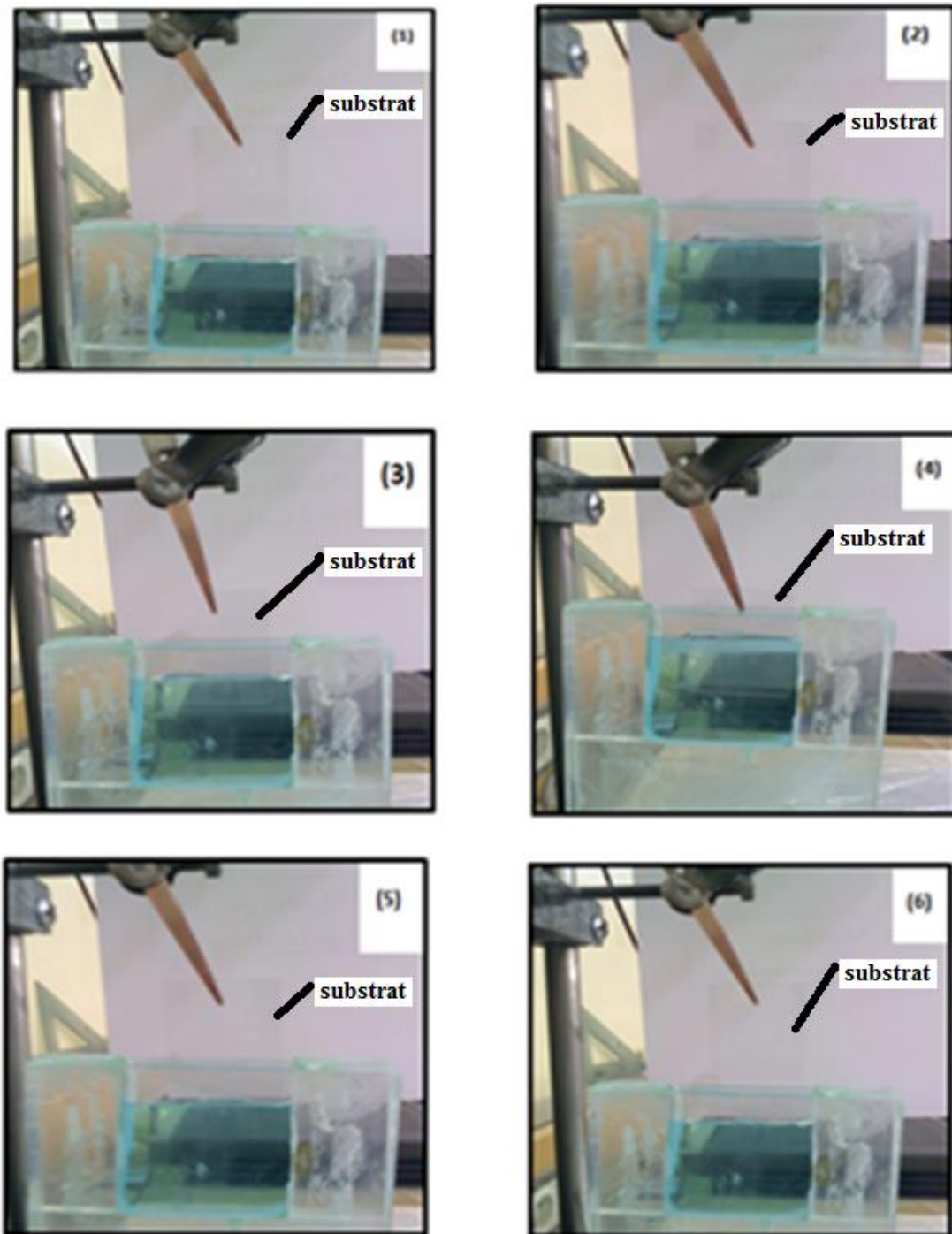


Figure III.4 : Les différentes étapes de la formation d'une couche mince par la méthode trempage- tirage « Dip-coating ».

III.3.3.Séchage et recuit :

L'évaporation du solvant oblige les précurseurs à se rapprocher les uns des autres, augmentant ainsi la taille des espèces jusqu'à la constitution d'un réseau tridimensionnel de chaînes polymérique (transition sol-gel) comprenant des pores remplis du liquide dit de synérèse : solvant...etc.

Les films de gel d'oxyde, suspendu verticalement sur des portes échantillons, étaient séchés à 100°C dans un four pendant 15 min.

Le recuit des couches minces se fait pour différentes température (400°C, 450°C et 500°C), avec un pas de 100°C, pendant 30 min.

III.4.Les techniques de caractérisation :**III.4.1. Spectrométrie UV-Visible :**

La qualité optique des couches minces de ZrO₂ 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 entraine 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 réfléchié 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 réfléchié 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.5 : Spectromètre de UV-Visible SHIMADZU 1650 PC.

III.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR, Fourier Transforme Infra-Red) 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 cm^{-1}) à $40\mu\text{m}$ (400 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.6. 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.

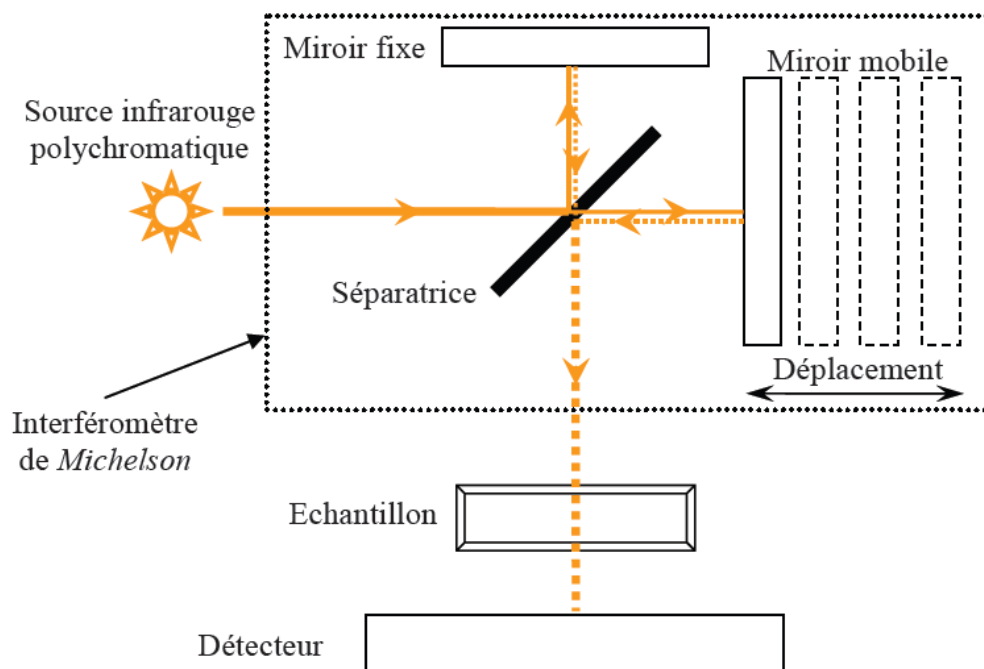


Figure III.6 : Principaux composants d'un spectromètre FTIR en mode transmission.

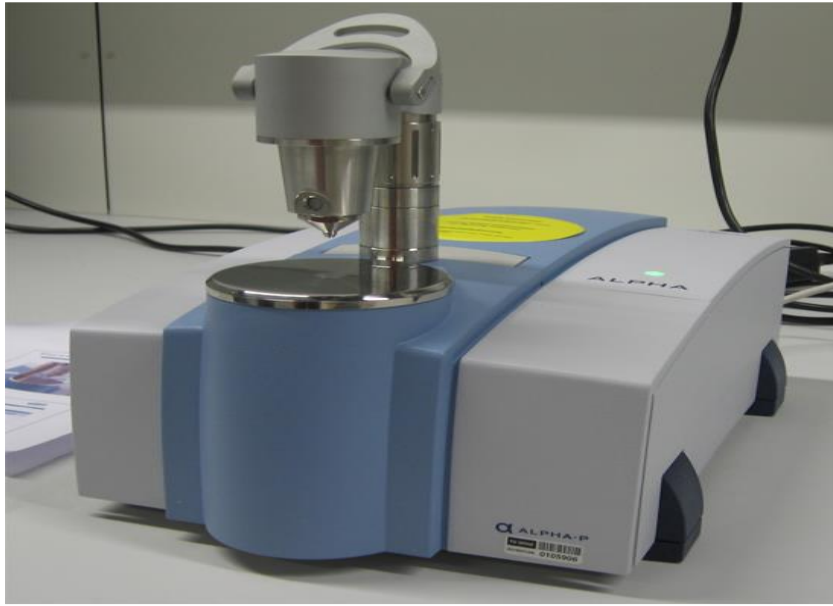


Figure III.7: Spectrométrie infrarouge.

III.4.3. Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X (DRX) permet d'accéder à de nombreuses informations contenues dans l'arrangement des atomes au sein d'un matériau cristallisé. Le type d'arrangement géométrique 3D (réseau) et les distances entre atomes (taille de la maille en Å) constituent schématiquement une carte d'identité "unique" pour chaque composé [89]. Le principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié à certains angles (voir Figure III.8).

La diffraction a lieu lorsque la relation de Bragg est vérifiée [90] :

$$2 d \times \sin \theta = n \lambda \quad (\text{III.3})$$

Avec :

d (hkl) : distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : ordre de la réflexion.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

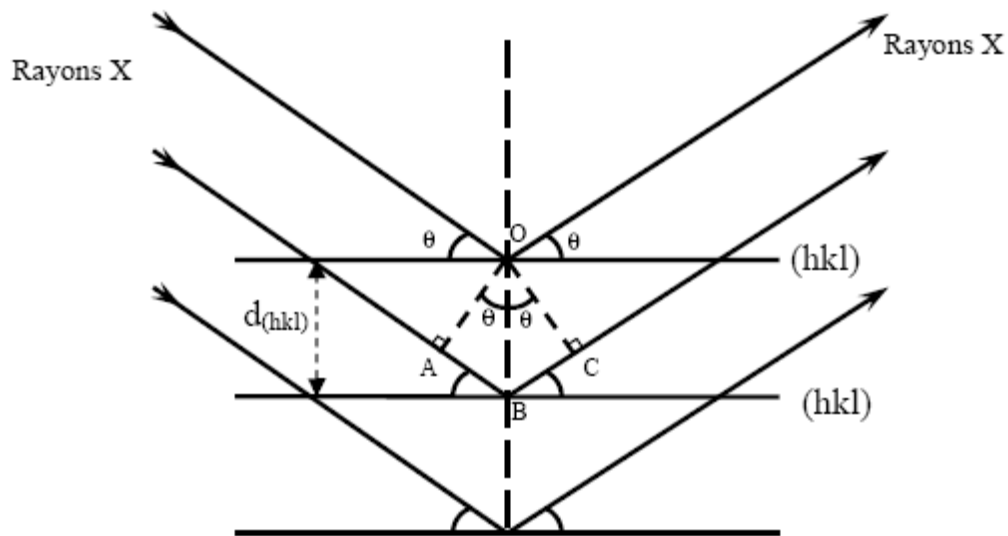


Figure III.8: Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l [91].

Donc, si nous connaissons la longueur d'onde du faisceau de rayons X, nous allons pouvoir, à partir de la mesure de l'angle θ , déterminer les distances interréticulaires $d(hkl)$ 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) [92].

Alors que les analyses des couches minces ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre **Brunkers Axs Advenced** figure III.9. Les spectres de diffraction des rayons X ont été enregistrés avec une anticathode de cuivre ($I = 30 \text{ mA}$ et $V = 40 \text{ KV}$) en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Le balayage a été fait entre $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$, avec un angle d'incidence $\theta = 0.5^\circ$ et un pas de déplacement de 10° avec un temps de 0.6s.



Figure III.9: Diffractomètre de type Brunkers Axs Advenced.

III.4.4. La spectroscopie d'impédance (SI) :

La spectroscopie d'impédance (SI) est une technique puissante pour étudier les propriétés électriques des systèmes électrochimiques [93]. 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 [94]. 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.10). 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 $y(t)$ [95].

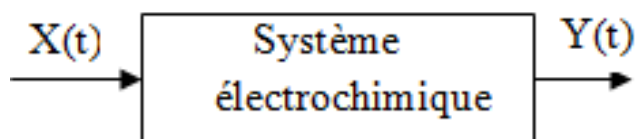


Figure III. 10: Schéma d'une fonction de transfert.

Classiquement, la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme $x(t) = A \sin(\omega t)$ et la réponse du système est $y(t) = B \sin(\omega t + \theta)$ avec une fréquence f , une pulsation $\omega = 2\pi f$ et un déphasage θ [96]. L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

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

$\Delta E(\omega)$ 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:

$$\mathbf{Z}(\omega) = |\mathbf{Z}(\omega)| e^{-i\phi\omega} \quad \text{(III.5)}$$

$$\mathbf{Z}(\omega) = \mathbf{Z}_r(\omega) + j \mathbf{Z}_j(\omega) = |\mathbf{Z}| \cos \phi + j |\mathbf{Z}| \sin \phi \quad \text{(III.6)}$$

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

Le module de l'impédance $|\mathbf{Z}|$, peut être exprimé comme suit:

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

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

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

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

III.3.2. Représentation graphique de l'impédance :

Il existe deux représentations des données d'impédance électrochimique [95,97] :

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 θ sont tracés en fonction du logarithme de la fréquence. Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires [92]. 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.

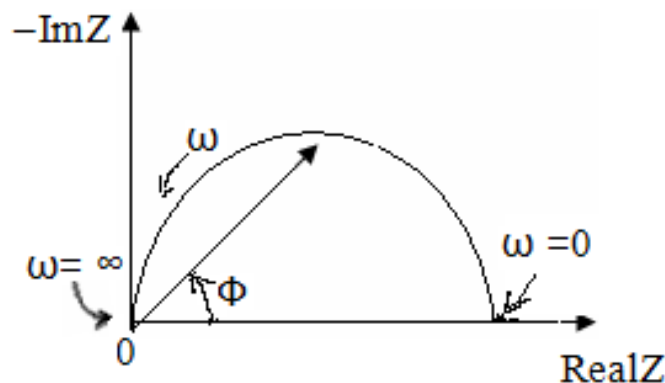


Figure III.11: Représentation de Nyquist.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

Sommaire

IV.1. Analyses structurales	55
IV.1.1. Diffraction des rayons X.....	55
IV.1.2. Détermination de la taille des grains	56
IV.2. Propriétés optiques	58
IV.2. 1. Spectroscopie UV-Visible	58
IV.2.1.1. Spectres de transmission	58
IV.2.1.2. Détermination du gap optique des films de ZrO ₂	63
IV.2.1.3. Détermination de l'indice de réfraction et la porosité.....	65
IV.2.2. Spectroscopie Infra-Rouge	67
IV.3. Propriétés électriques	68
IV.3.1. Spectroscopie d'impédance complexe	68

Dans 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 est la description, ont été rapportées 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 l'élément nickel, sur les propriétés structurales et optiques sur 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 ceux dopées qui permettre à leur, et sans aucun doute d'apprécier l'effet de l'ajout de nickel sur les propriétés de ces couches minces. De même, l'étude de l'effet de l'épaisseur des couches minces n'a été rendue possible que grâce à la multiplicité des couches déposées.

Enfin, l'impact du traitement thermique a été pris en compte par des recuits à différentes températures.

IV.1. Analyses structurales :

IV.1.1. Diffraction des rayons X :

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

Le balayage a été fait pas à pas, entre 20° et 60° . 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_α de longueur $\lambda = 1.5406$ Å

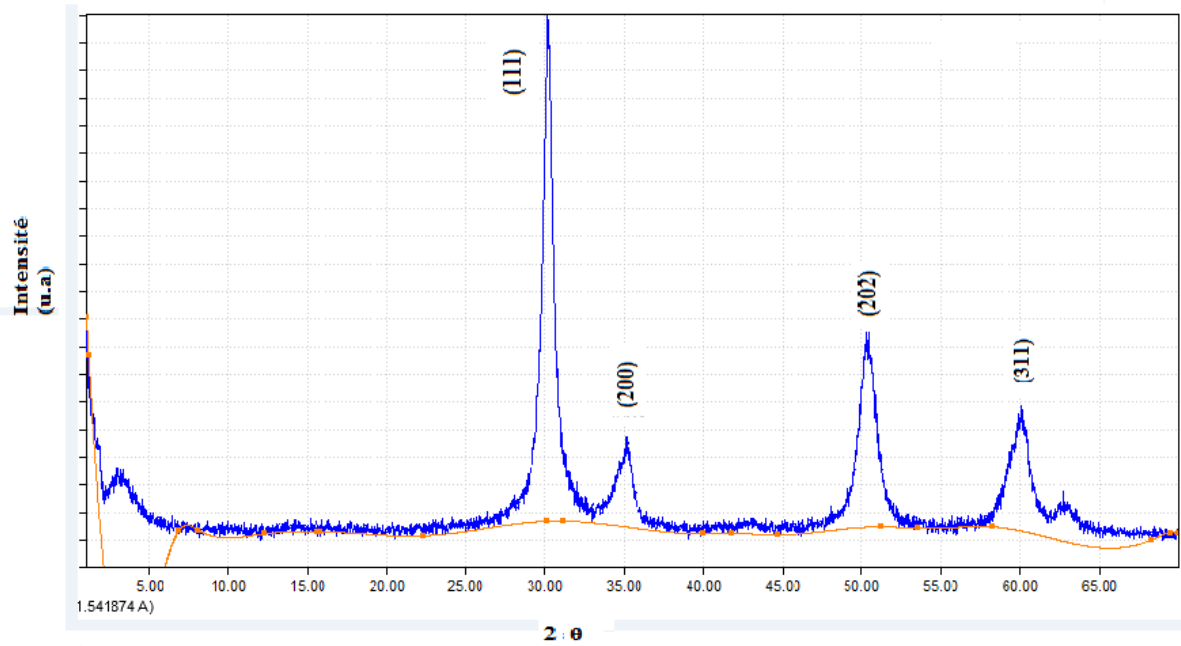


Figure IV.1: Spectre de diffractogramme de poudre de ZrO₂ dopé 3% en Nickel, recuit à 600°C pendant 1 heure.

La figure IV.1 montre le diffractogramme de poudre de ZrO₂ dopé 3% en nickel, recuit à 600°C pendant 1 heure, ce spectre confirme toutes les caractéristiques structurales de ZrO₂.

La phase cubique représentée sur le diffractogramme montre les angles de diffraction caractéristiques à 30.2°, 35.5°, 50.5° et 60°, qui correspondent aux (111), (200), (202) et (311) de la phase cubique de l'oxyde de zirconium [98].

IV.1.2. Détermination de la taille des grains :

La taille des grains dans une couche se calcule par la relation Scherrer [99].

$$\tau = \frac{0.9\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \tag{IV.1}$$

Ou :

K= 0.9 facteur de correction de la largeur à mi-hauteur.

λ :La longueur d'onde du rayonnement incident (λ-Cu K_α=1.5406 Å°).

β: La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction.

θ : L'angle de diffraction.

Calcule de la taille des grains :

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

$$\left\{ \begin{array}{l} 11\text{cm} \rightarrow 45^\circ \\ 0.2\text{cm} \rightarrow x \end{array} \right. \Rightarrow \begin{array}{l} x = \frac{0.2 \times 45}{11} \\ x = 0.82^\circ \end{array}$$

$$\text{Alor: } \theta = 0.41^\circ \Rightarrow \beta = 0.00715 \text{ rd}$$

La taille des gains est donnée par la relation suivante:

$$\tau = \frac{0.9 \times 1.5406}{0.00715 \times \cos(15)}$$

$$\tau = 200.76 \text{ nm}$$

Films	Indice de Miller (h k l)	d-Spacing	2 θ	paramètre de maille a (Å)	Taille des grains(Å)
ZrO ₂ : 3% Ni	(111)	2.955	30	5.1291	200.76

Tableaux IV.1 : Propriété structurales des couches mince de ZrO₂ dopé 3% Ni.

IV.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 60 à 90% suivant le type d'échantillon.

IV.2. 1. Spectroscopie UV-Visible :

Les mesures de transmission en fonction de la longueur d'onde λ ont été effectuées au sein du laboratoire de recherche génie physique, université Ibn khaldoun - Tiaret.

L'appareil qu'on a utilisé dans ce travail est un spectrophotomètre UV-visible de marque (SHIMADZU 1650 PC) à doubles faisceaux. Les échantillons ont été soumis à un rayonnement de longueur d'onde comprise entre 300 nm et 900 nm.

IV.2.1.1. Spectres de transmission :

Les propriétés optiques des films minces de ZrO_2 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.

➤ Effet du dopage :

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.2.

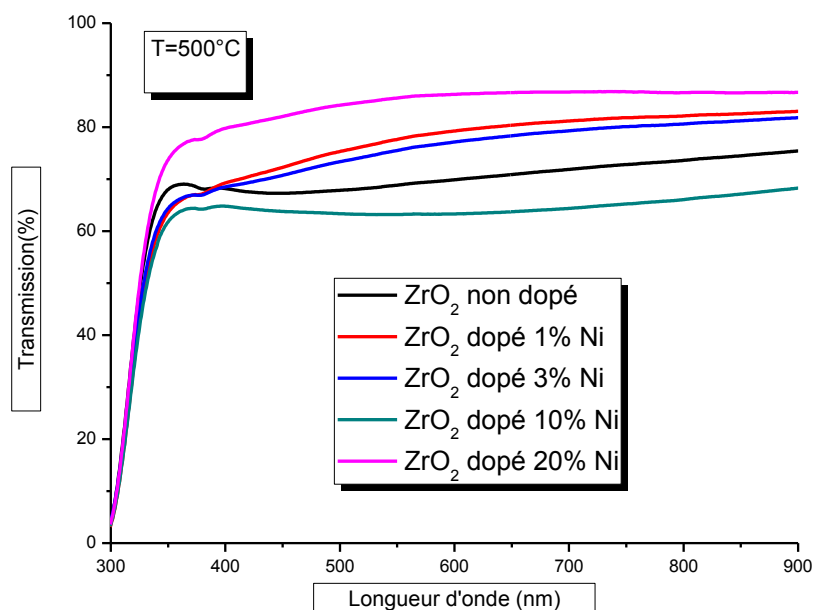


Figure IV.2 : Spectres de transmission des films d'oxyde de zirconium ZrO_2 non dopé et dopés (1%, 3%, 10% et 20%) en Nickel et recuits à 500 °C.

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

➤ **Effet du nombre de couches :**

L'élaboration de multicouches en utilisant la technique Dip-coating se fait par le procédé suivant : trempage-tirage, séchage à 100°C en 3 fois après on le soumit à un recuit de 500°C.

Les figures (IV.3 et IV.4) montres les spectres de transmission des couches minces de ZrO_2 en fonction de la longueur d'onde dans la gamme de 300 à 800 nm. Les spectres représentent les films élaborés pour différentes couches (1, 2, 3 couches) et à une température de recuit de 500°C. Les spectres de transmittance sont liés à deux paramètres, l'épaisseur et la température qui influent sur les propriétés optiques des couches minces d'oxyde de zirconium.

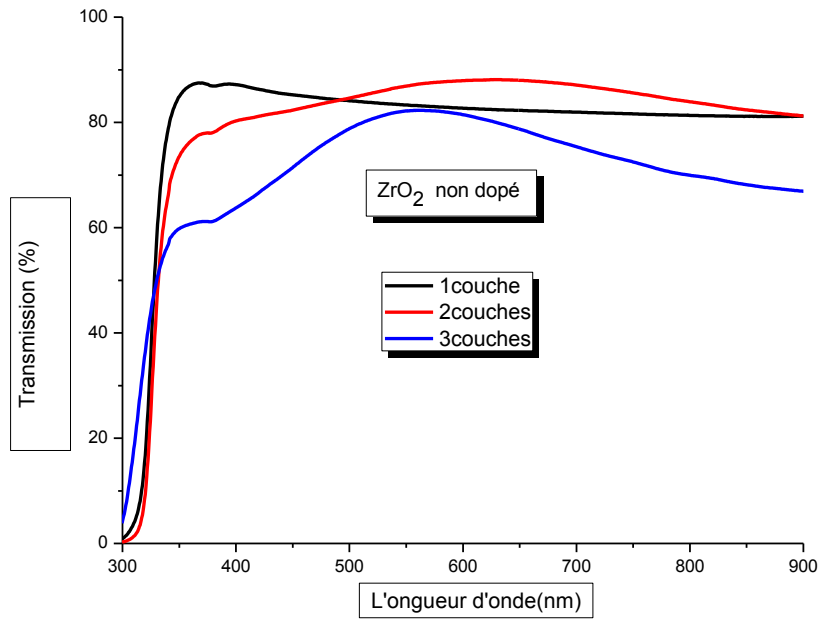


Figure IV.3: Spectres de Transmission des films multicouches d'oxyde de Zirconium ZrO_2 non dopé.

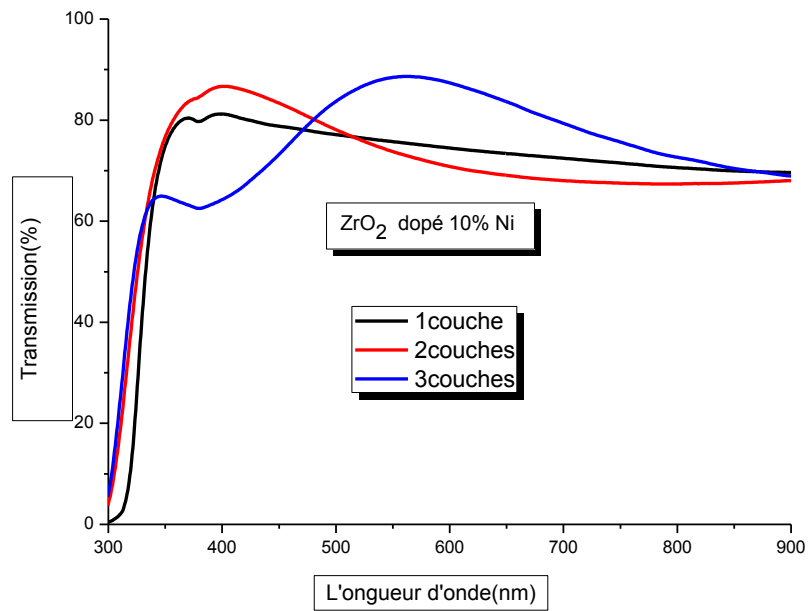


Figure IV.4 : Spectres de Transmission des films multi couches d'oxyde de Zirconium ZrO_2 dopé 10% Ni.

Dans le domaine visible, la transmission diminue quand le nombre de couches augmente, les ondulations sont observées dans le domaine de l’ultra-violet et elles sont de plus en plus intenses selon le nombre de couches.

Les spectres montrent que les films minces d’oxyde de zirconium non dopé et dopé 10% Ni sont transparents dans le visible et opaque dans l’ultra-violet l’augmentation de l’épaisseur, c’est-à-dire le nombre de trempage (nombre de couches) conduit à l’apparition d’un effet d’interférence montrent que ces franges sont dues à l’interférence des longueurs d’onde lumineuses et à l’augmentation des propriétés optogéométriques des couches minces [100-101].

Lorsqu’on trempe le substrat plusieurs fois dans la solution, nous observons que l’amplitude des spectres qui apparaissent dans l’intervalle de longueur d’onde 300-900 nm, diminuent tout en augmente le nombre de couches. Cela est dû à l’augmentant de l’épaisseur des couches minces de ZrO₂ dopé 10% en Nickel, et les amplitudes sont d’autant plus intenses dans le cas de superposition des couches (épaisseurs).

- **Détermination de l’épaisseur de la couche ZrO₂ : Ni (10%)**

$$e = \frac{\lambda_1 \times \lambda_2}{2n(\lambda_1 - \lambda_2)} \tag{IV.2}$$

λ_1 et λ_2 : Les longueurs d’ondes de deux maxima consécutifs.

n : Indice de réfraction de la couche pour les longueurs d’ondes λ_1 et λ_2 .

$\lambda_1 = 379\text{nm}$, $\lambda_2 = 563\text{nm}$, $n = 2.18\text{nm}$.

$$e = \frac{379 \times 563}{2 \times 2.18 \times (379 - 563)}$$

e = 265.97 nm

➤ **Effet de la température de recuit :**

Les spectres de transmission des films pour différents températures de recuit sont des échantillons ZrO_2 dopé 10% et 20% en Nickel présentés sur les figures suivantes :

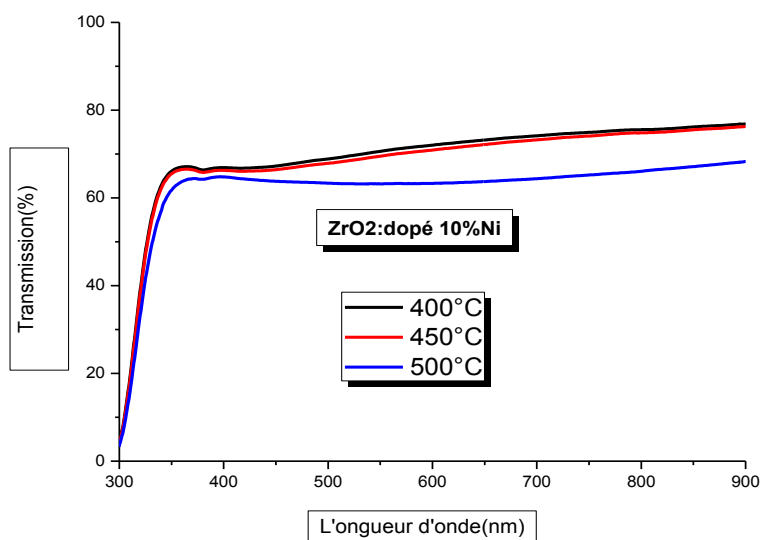


Figure IV.5 : Spectres de transmission des films de ZrO_2 : dopé 10% en Ni pour différentes températures de recuit.

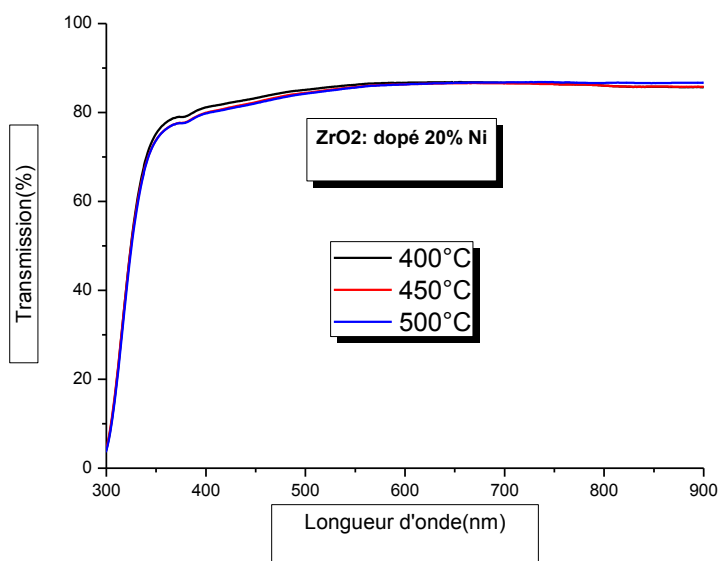


Figure IV.6 : Spectres de Transmission des films de ZrO_2 : dopé 20% Ni pour différentes températures de recuit.

Les figures IV.5 et IV.6 montres les spectres de transmission des couches minces de ZrO₂ dopé 10% et 20% en Nickel en fonction de la longueur d'onde dans la gamme de 300 à 900nm. Les spectres représentent les films élaborés à différentes températures (400°C, 450°C et 500°C).

Nous notons que la température de recuits influe sur l'accroissement de la transmission et elle contribue aussi au grossissement de la cristallinité des nanoparticules ainsi qu'à l'homogénéité structural [102]. La diminution de la transmission en fonction de la température est peut être dû à la porosité considérable dans les films séchés comparée à celle des films densifiés.

IV.2.1.2.Détermination du gap optique des films de ZrO₂ :

La transition d'un électron excité de la bande de valence à la bande de conduction qui correspond à l'absorption peut être utilisée pour déterminer l'énergie de la bande d'un semi-conducteur. Pour des matériaux cristallins, le coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie du photon $h\nu$, dans le cas d'une transition directe, s'exprime de la manière suivante :

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

Ou : A^* est une constante dépendant du matériau considéré.

L'intensité optique (OD)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 $h\nu$ 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. Le gap optique (E_g) de ces échantillons peut être obtenue en traçant la courbe α en fonction de $h\nu$, en extrapolant la portion droit de la ligne à l'axe de l'énergie. [103]

La figure suivante montre la variation de la densité optique en fonction de l'énergie pour l'échantillon du ZrO₂ non dopé et dopé (1%, 3%, 10% et 20%).

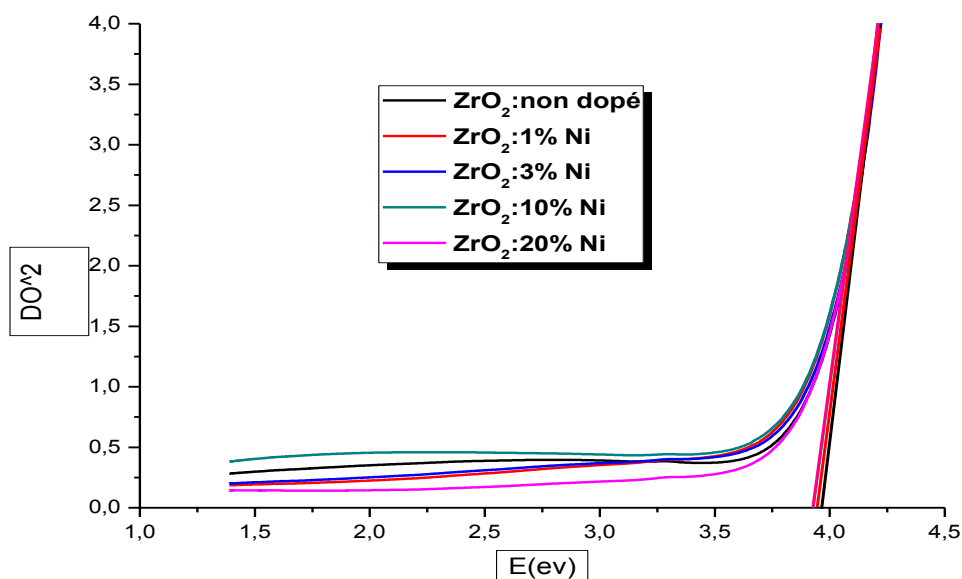


Figure IV.7 : Evolution de $(DO)^2$ en fonction de $h\nu$ des films d'oxyde de Zirconium ZrO_2 pour différents dopages.

- Les valeurs obtenues vont de 3.97 eV pour le non dopé à 3.92 eV pour le film dopé 20% en Nickel figure IV.8.

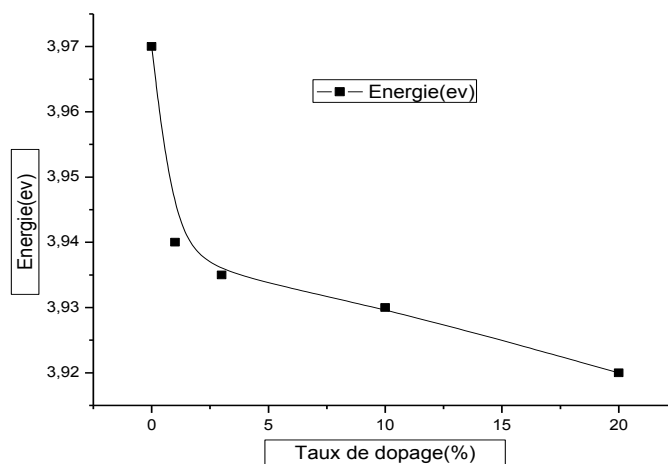


Figure IV.8 : Evolution de l'énergie de gap en fonction de taux de dopage des films d'oxyde de Zirconium ZrO_2 .

La figure IV.8 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 3.97eV pour

le film non dopé à 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.

Dopage(%)	0	1	3	10	20
Gap optique (eV)	3.97	3.94	3.935	3.9308	3.92

Tableau. IV.2 : Valeurs du gap optique des films d'oxyde de Zirconium ZrO_2 pour différents dopages en Nickel.

IV.2.1.3.Détermination de l'indice de réfraction et de la porosité :

- La région de faible absorption permet de déterminer l'indice de réfraction de la couche par la formule suivant :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = 1 - \sqrt{\frac{Eg}{20}} \tag{IV.4}$$

n : L'indice de réfraction.

Eg : L'énergie de gap.

- La porosité (P) des films est déterminée à partir de la valeur de l'indice de réfraction calculé. Elle est calculée à partir de l'expression suivante :

$$\text{Porosité} = \left(1 - \frac{n^2-1}{n_d^2-1}\right) \times 100(\%) \tag{IV.5}$$

Où

n_d : est l'indice de réfraction sans pores (**n_d=2,52**).

n : est l'indice de réfraction des couches minces poreuses.

La figure IV.9 montre l'évolution de l'indice de réfraction et la porosité en fonction du taux de dopage.

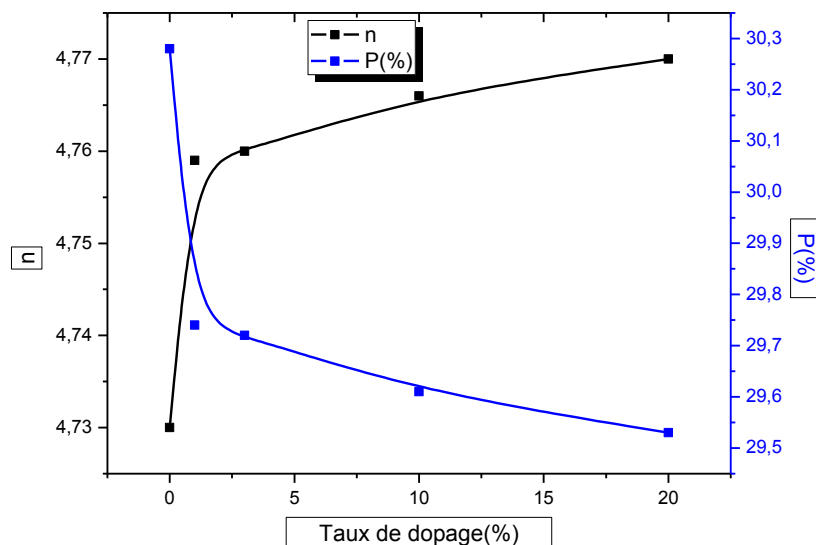


Figure IV.9 : La variation de l'indice de réfraction et la porosité en fonction du taux de dopage.

Dopage(%)	Indice de réfraction (n)	La porosité p (%)
0	2.174	30.28
1	2.181	29.74
3	2.182	29.72
10	2.183	29.61
20	2.184	29.53

Tableau IV.3 : Les valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité des films d'oxyde de zirconium non dopé et dopé (1%, 3%, 10% et 20%).

Le tableau IV.3 montre les résultats pour l'indice de réfraction (n) et la porosité (p). on constate que l'indice de réfraction des couches minces d'oxyde de zirconium dopé au nickel augment 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.

IV.2.2. Spectroscopie Infra-Rouge :

La plus part 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 à chaque fois que la fréquence de celle-ci sera égale à une des fréquences de vibration de la liaison.

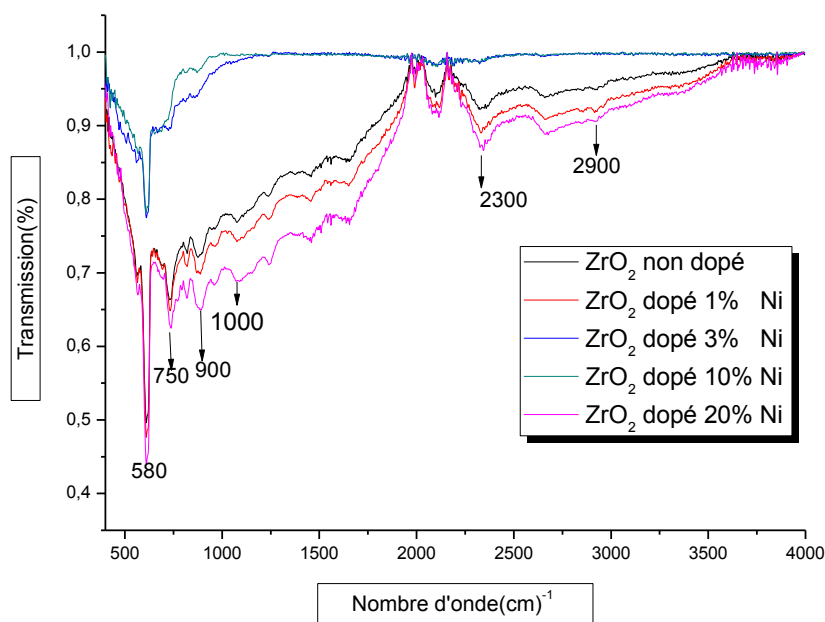


Figure IV.10: Spectres infrarouges des couches minces de l'oxyde de zirconium non dopé et dopé (1%, 3%, 10% et 20%) en Ni.

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 recuits à 500°C.

- Le pic d'absorption à 580 cm^{-1} est attribué au mode de vibration stretching des liaisons Zr-O ou Zr=O. [104].
- Les bandes 750 cm^{-1} et 900 cm^{-1} sont attribuées au mode de vibration stretching des liaisons Zr -O. [105].
- La bande de déformation de la liaison C=O peut être observée à 1100 cm^{-1} .
- Les bandes 1000 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} correspondant sans doute aux pics d'absorption des groupes métal hydroxyle Zr-O ou Ni-O. [106].
- La bande à 2300 cm^{-1} peut être attribuée à l'eau (H_2O) absorbée après dépôt.

- Les bandes à 2150 cm^{-1} et 2900 cm^{-1} correspondent à des liaisons O-H.

IV.3. Propriétés électriques :

IV.3.1. Spectroscopie d'impédance complexe :

Les mesures d'impédances complexes ont été faites au sein de laboratoire de synthèse et catalyse, Université Ibn Khaldoun Tiaret. Les différents processus se découle à l'interface électrode-électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Le circuit ainsi obtenu est un circuit parallèle (R_p C_p). 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 présent simultanément la conduction à travers les grains et la conduction à travers les joints de grains.

➤ Effet de dopage :

Cette figure est la présentation de Nyquist des couches minces d'oxyde de zirconium non dopé et dopé(1%, 3%, 10% et 20%) en nickel, dont la fréquence varie de 75KHz à 30MHz sous une température ambiante de 20°C .

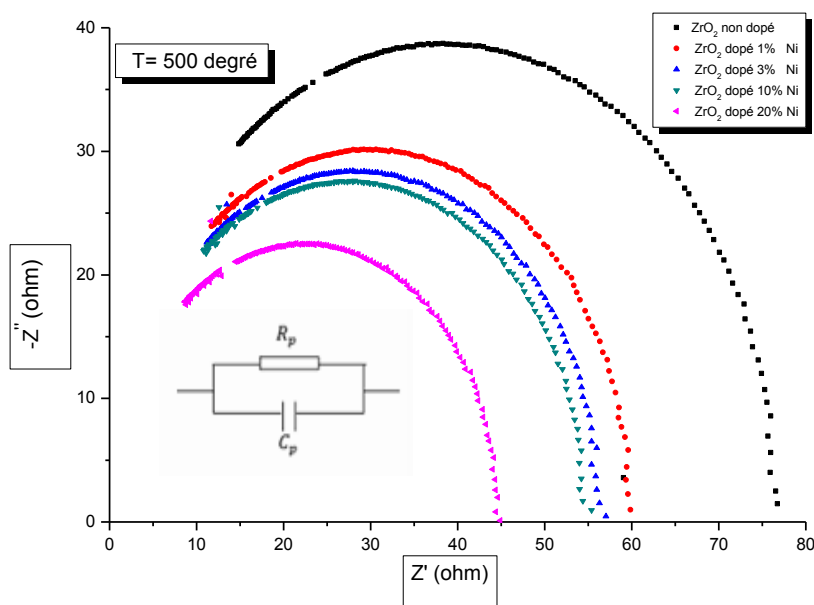


Figure IV.11: Spectres d'impédance complexe des films d'oxyde de Zirconium ZrO₂ non dopé et dopés (1% ,3%,10% et 20%) en Nickel.

La figure est caractéristique d'un circuit $R_P C_P$ parallèle, ou C_P est la capacité et R_P sa résistance. A partir de l'équation (IV.6), on peut déterminer la valeur de la capacité de la couche d'oxyde de zirconium pour différents dopages.

$$C_P = \frac{1}{2\pi f_c R_P} \tag{IV.6}$$

f_c : Fréquence de coupure(KHz)

Ce tableau représente les valeurs de f_c , R_P et C en fonction du dopage en Nickel.

Film	f_c (KHz)	R_P (Ω)	c_p (nF)
ZrO ₂ : non dopé	505	76.84	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.4 : Les valeurs de f_c , 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 Ω pour un taux de dopage de 4.1 nF à 6.86 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.

➤ **Effet du nombre de couches :**

Les figures IV (12, 13 et14) représentent les diagrammes de Nyquist de l'oxyde de zirconium non dopé d'une couche, de deux couches et de 3 couches en fonction de la température (400°C, 450°C et 500°C).

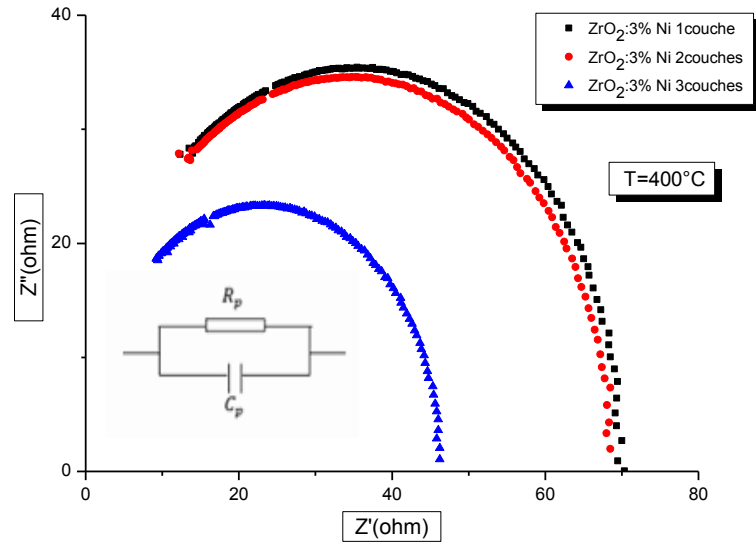


Figure IV. 12: Spectres d’impédance complexe des films d’oxyde de Zirconium ZrO_2 dopé 3% en Nickel pour différents nombre de couche recuit à $400^\circ C$.

Nombre des couches	f_c (KHz)	$R_p(\Omega)$	$C_p(nF)$
1 couche	500	69.58	4.57
2 couches	500	68.39	4.65
3 couches	510	46.31	6.74

Tableau IV.5: Les valeurs de f_c , R_p et C_p en fonction du nombre de couche à une température de recuit de $400^\circ C$.

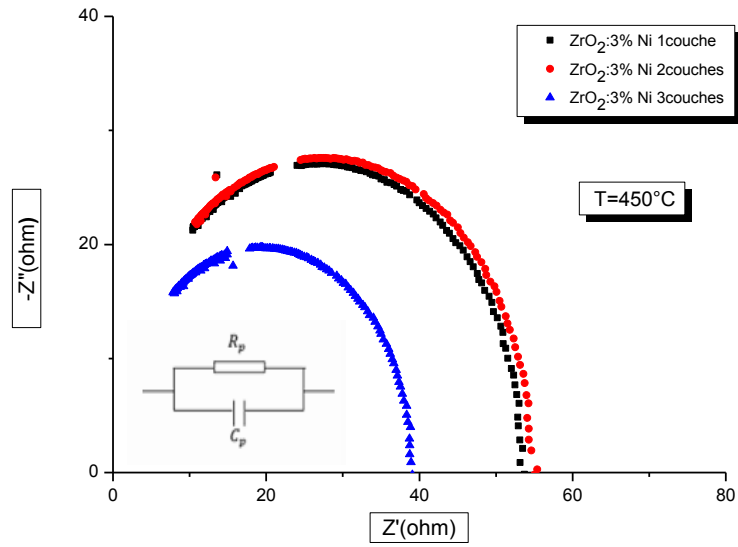


Figure IV. 13 : Spectres d’impédance complexe des films d’oxyde de Zirconium ZrO_2 dopé 3% en Nickel pour différents nombre de couche recuit à 450°C .

Nombre des couches	f_c (KHz)	$R_p(\Omega)$	$C_p(\text{nF})$
1 couche	505	53.31	5.91
2 couches	510	55.30	5.64
3 couches	520	38.83	7.88

Tableau IV.6 : Les valeurs de f_c , R_p et C_p en fonction du nombre de couches ($T=450^\circ\text{C}$).

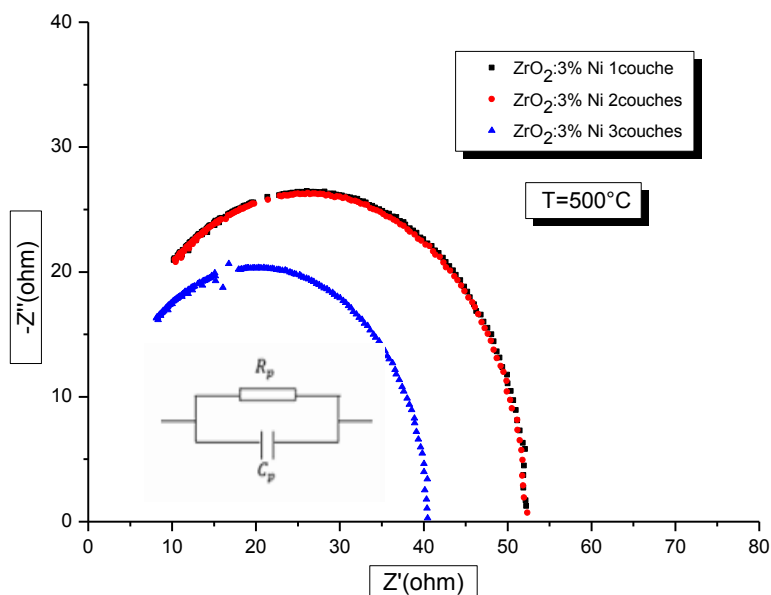


Figure IV. 14: Spectres d’impédance complexe des films d’oxyde de Zirconium ZrO_2 dopé 3% en Nickel pour différents nombre de couches à température de recuit $500^\circ C$.

Nombre des couches	f_c (KHz)	$R_p(\Omega)$	$C_p(nF)$
1 couche	510	52.07	5.99
2 couches	530	52.35	5.73
3 couches	500	40.37	7.89

Tableau IV.7 : Les valeurs de f_c , R_p et C_p en fonction du nombre de couches($T=500^\circ C$).

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

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

➤ **Effet de la température de recuit :**

Les figures IV (15, 16 et 17) représente les diagrammes de Nyquist de l'oxyde de zirconium non dopé d'une couche, de deux couches et de 3 couches en fonction de La température (400°C, 450°C et 500°C).

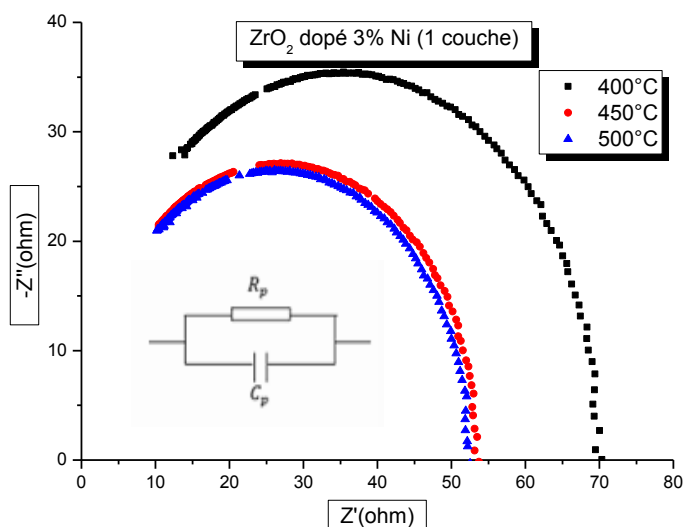


Figure IV. 15 : Spectres d'impédance complexe des films d'oxyde de Zirconium ZrO_2 (1 couche) dopé 3% en Nickel pour différentes températures de recuit.

Temperatures	f_c (KHz)	R_p (Ω)	C_p (nF)
400°C	500	69.58	4.57
450°C	505	53.31	5.91
500°C	510	52.07	5.99

Tableau IV.8 : Les valeurs de f_c , R_p et C_p en fonction de la température de recuit (400°C, 450°C et 500°C).

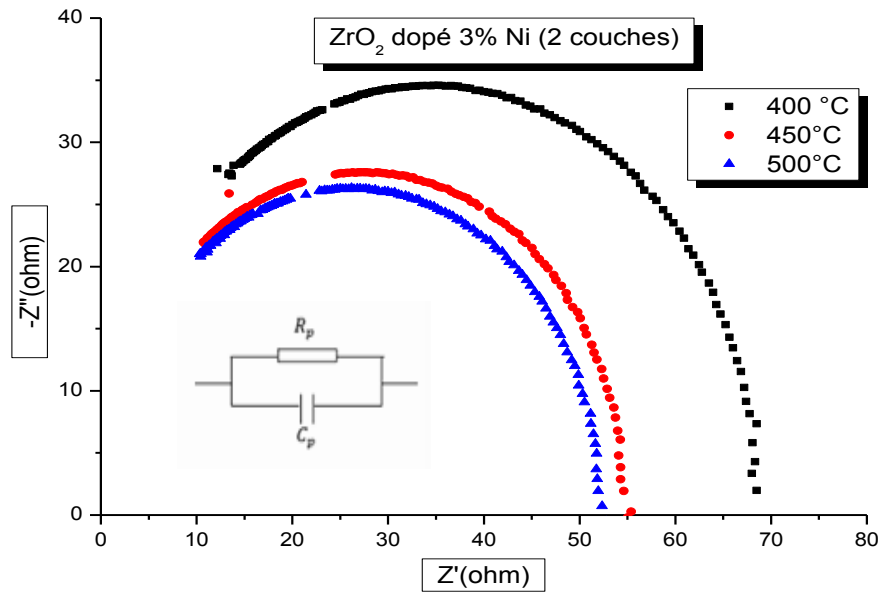


Figure IV. 16 : Spectres d’impédance complexe des films d’oxyde de Zirconium ZrO_2 dopé 3% en Nickel pour différents températures de recuit.

Temperatures	f_c (KHz)	$R_p(\Omega)$	$C_p(nF)$
400°C	500	68.39	4.65
450°C	510	55.30	5.64
500°C	530	52.35	5.73

Tableau IV.9 : Les valeurs de f_c , R_p et C_p en fonction de la température de recuit (400°C, 450°C et 500°C).

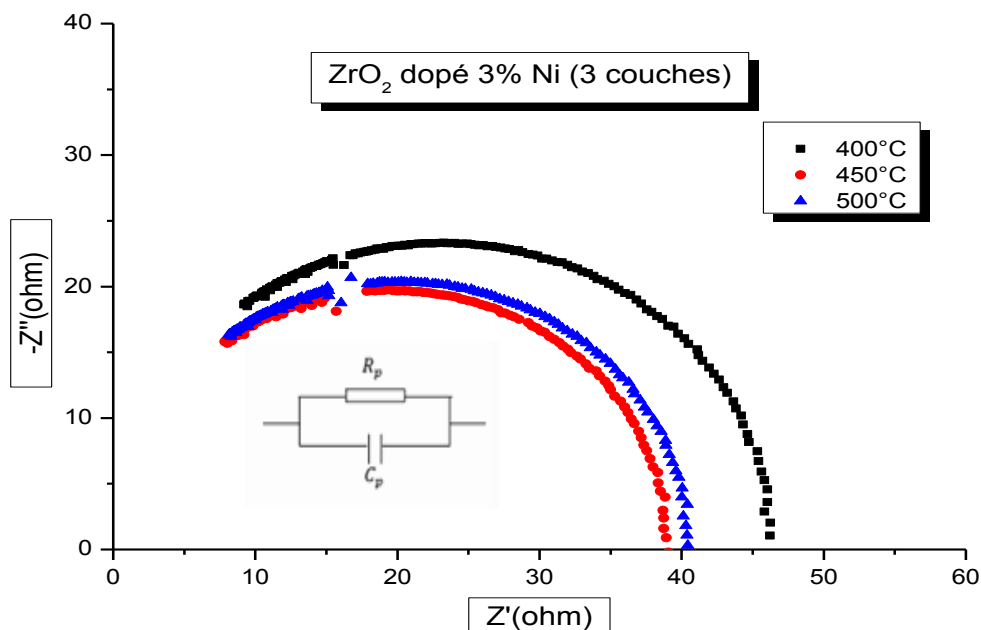


Figure IV. 17 : Spectres d’impédance complexe des films d’oxyde de Zirconium ZrO₂ dopé 3% en Nickel pour différents températures de recuit.

Temperature	f _c (KHz)	R _p (Ω)	C _p (nF)
400°C	500	68.39	4.65
450°C	510	55.30	5.64
500°C	530	52.35	5.73

Tableau IV.10 : Les valeurs de f_c, R_p et C_p en fonction de la température de recuit (400°C, 450°C et 500°C).

D’après ces résultats, on constate que lors qu’on augmente la température, la résistance R_p diminue, ceci peut être expliqué par la réduction (diminution) de la taille des grains avec la température. En effet les nano matériaux constitués de grains de tailles nanométriques qui introduisent plus de joints de grains dans les échantillons.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les couches minces de ZrO_2 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 ces cellules solaires.

Il existe des méthodes variées pour réaliser des dépôts d'oxyde de zirconium dopé au nickel, parmi les méthodes qu'on a utilisé dans ce travail, la technique sol-gel

« Dip-coating ».

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

Afin d'obtenir un maximum d'informations sur nos échantillons, plusieurs caractérisations ont été effectuées. Structuralement, les couches ont été analysées par DRX, alors que les caractérisations optiques et électriques ont été faites par UV-Visible, Infra-rouge et Spectroscopie d'impédance complexe.

Notre étude fait ressortir les résultats suivants : la poudre de ZrO_2 dopé 3% au nickel après cristallisation a montré une orientation préférentielle selon la direction (111), les couches obtenus montrent une forte transmission de l'ordre de 66% à 88% qui sont attribuées au mode de vibration stretching des liaisons Zr-O, la bande de déformation de la liaison 750 cm^{-1} et 900 cm^{-1} qui est observée à 1100 cm^{-1} et les bandes 1000 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} correspondent aux pics d'absorption des groupes métal-hydroxyl Zr-O ou Ni-O, 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 ZrO_2 pour chaque dopage est un circuit RC en parallèle.

A partir de ces résultats, on conclut que le dopage par Ni permet d'obtenir des couches minces de ZrO_2 avec des propriétés structurales et optiques très intéressantes faisant de ces couches une bonne alternative pour des applications en optoélectronique telle que les LED et lasers.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail est loin d'être terminé, des caractérisations de spectroscopie Raman, de MEB, d'AFM, d'Ellipsométrie et de DSC sont envisagées dans un prochain travail dans le cadre de la recherche au sein du laboratoire de Génie Physique.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

Bibliographie :

- [1] Fouquier R., Pourquoi je m'accroche à la zircone, Tech. Dent., 260-261, p.115122, 2008.
- [2] Levichkova M., Mankov V., Starbov N., Karashanova D., Mednikarov B. And Starbov K., Structure and properties of nanosized electron beam Deposited zirconia thin films, Surf. Coat. Tech., 141 (1), p.70-77, 2001.
- [3] Margossian P., and Laborde G., Restaurations céramocéramiques, EMC, 23-272-C-15.
- [4] Ogawa. S., Zirconia coating on amorphous magnetic powder by atmospheric pressure glow plasma, Thin Solid Films, 386(2), p.213-216, 2001.
- [5] Rampon R., Thèse du doctorat, Univ. Techn. de Belfort-Montélibard, 2007.
- [6] T. Ait Ahcene « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc Diffusion de l'argent et de Manganèse », mémoire de magister, Université de Constantine, (1992).
- [7] Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama and H.J. Yanagita, Phys. Status Solidi a, 148, 485 (1995).
- [8] T. Suntola, Thin Solid Films 1, 216, 84 (1992).
- [9] J. Aronovich, A. Ortiz, and R.H. Bube and J. Vac. Sci. Technol., 16, 994 (1979).
- [10] D. Perednis, and L.J. Gauckler, J. of Electroceramics, 14, 103 (2005).
- [11] C.J. Brinker, G.C. Frye, K.J. Ward, and C.S. Ashley, J. Non -Cryst. Solids, 121, 1- 3, 294 (1994).
- [12] D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, K. Ip, S.J. Pearton, MF, materials today, (2004).
- [13] C.C. Chen, M.M. Nasrallah, and H.U. Anderson, J. Electrochem. Soc. 12, 140, 3555 (2003).
- [14] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, and C.S. Ashley, Thin Solid Films, 1, 201, 97, (1991).

- [15] S. Hariech « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », mémoire de magister, université constantine, (2009).
- [16] Les procédés sol-gel, revue du verre, Vol 6, N° 5, Octobre (2000).
- [17] J. Zhang, b. Li, z. Wang, g. Cheng and s. Dong, *analytica chimica acta*, p388, 71, (1999).
- [18] J.p. Boilot, f. Chaput, l. Malier, a. Brun, y. Levy et j.p. Galaup, *images de la Physique*, Presse Universitaire de France, (1998).
- [19] B. Darracq, f. Chaput, k. Lahlil, j.p. Boilot, y. Levy, v. Alain, l. Ventelon and m. Blancharddesce, *optical materials*, Vol 9, p265, (1998).
- [20] D.b. Wolfe, j.c. Love, k.e. Paul, m.l. Chabinye and g.m whitesides, *appl. Phys. Lett*, p12, 80, (2002).
- [21] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Progress in Solid State Chemistry*.p 18, 259, (1988).
- [22] G. Westin, *Chemical Communications*, Universite Stockholm. Vol 4 (1994).
- [23] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, D.P. Gaur, *Metal alkoxyds*, Academic press, London (1978).
- [24] R.C. Mehrotra, *J. of Non-Cristal. Solids*. Vol 1,p 100, (1988).
- [25] D. Gallagher, T.A. Ring, *Sol-gel processing of ceramics films*, *Chimia*. p 43, 298, (1989).
- [26] M. Bathat, *Thèse de doctorat*, Université Claude Bernard Lyon. Vol. 1 (1992).
- [27] T. Gacoin, L. Malier, J.P. Boilot, *J. Mater. Chem*. p7, 859, (1997).
- [28] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau : *J. of Non-Cristalline Solids*, 65 (1988) 100.
- [29] D. Gallagher and T.A. Ring: *Sol-gel processing of ceramic films*, *Chimia* 43, 298 (1989)

- [30] E.J.A. Pope and J.D. Machenzie : *J. of Non-Cristalline Solids* 87, 185 (1986)
- [31] L.C. Klein, *Sol-gel Optics: Processing and applications*, Kluwer academic publishers, London (1994).
- [32] D. Meyerhofer, *J. of Appl. Phys.* 49 (1978) 3993.
- [33] P. Gastaldo, *Thèse de doctorat*, Grenoble (1999).
- [34] O. Sanctis, L. Gomez, *J. Non-Crystal. Solids.* 121 (1990) 338.
- [35] K. Hara, T. Hariguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Arakawa, *Sol. Energy. Mater.* 70 (2001) 151.
- [36] J. Yu, X. Zhao, Q. Zhao, *Mater. Chem. Phys.* 69 (2001) 25.
- [37] C. Natarajan, G. Nogami, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1547.
- [38] G. Yi, M. Sayer, *Ceram. Bull.* 7 (1991) 1173.
- [39] M. Ferrari, R. Campostrini, G. Carturan, M. Montagna, *Phys. Magazine.* 65 (1992) 251.
- [40] F. Lequèvre, *Thèse PhD*, Université Claude Bernard Lyon I (2001).
- [45] G. Yi, M. Sayer, *Ceram. Bull.* 7 (1991) 1173.
- [46] D. Adnane, *Mémoire de Magister*, Université de Constantine (2005).
- [47] M. Bahtat, J. Mugnier, L. Lou, C. Bovier, J. Serughetti, M. Genet, *J. Optics.* 23 (1992) 215.
- [48] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, New York, Academic Press 1990.
- [49] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, New York, Academic Press 1990.
- [50] H. Kominami, S.Y. Murakami, J.I. Kato and B.J. Ohtani, *Phys.Chem. B*, 106 (2002) 10501

- [51] S. Rabaste, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon I (2001).
- [52] L. L. Hench and D. R. Ulrich, Science of Ceramic Chemical Processing, édité par L. L. Hench, D. R. Ulrich., John Wiley, New York, Chap.24, p.224, 1986
- [53] C. Gallet, Y. Bertaud, M. Lerbs, M. Kermarrec, C. Zeller, « La lettre de l'agence Rhône-Alpes pour la maîtrise des matériaux »
- [54] H. Kozuka, M. Kajimura, T. Hirano and K. Katamaya, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 19 (2000) 205.
- [55] A. Mehner, W. Datchary, N. Bleil and H.-W. Zoch, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 36 (2005) 25.
- [56] B.Y. Ahn, S.I. Seok, S.I. Hong, J.S. Oh, H.K. Jung, W.J. Chung, Optical Materials, 28(2006) 374.
- [57] O. Bernard, A.M. Huntz, M. Andrieux, W. Seiler, V. Ji, S. Poissonnet, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 4626.
- [58] J.F. Shackelford, R.H. Doremus, Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing, New York: Springer-Verlag (2008)
- [59] A. Bravo-Leon, Y. Morikawa, M. Kawahara, M.J. Mayo, Acta. Mater. 50 (2002) 4555.
- [60] T. Sakuma, Y.I. Yoshizawa, H. Suto, J. Mater. Sci. 20 (1985) 2399.
- [61] D. Simeone, G. Baldinozzi, D. Gosset, M. Dutheil, A. Bulou, T. Hansen, Phys. Rev. B. 67 (2003) 064110.
- [62] D.W. Richerson, Modern Ceramic Engineering Properties, Processing and Use in Design, Taylor and Francis Group, Boca Raton, (2006).
- [63] J. Park, Bioceramics, Springer, New York, (2008).
- [64] C. Zhao, G. Roebben, H. Bender, T. Young, S. Haukka, M. Houssa, M. Naili, S. De Gendt, M. Heyns, O. Van Der Biest, Microelectronics Reliability. 41 (2001) 995.

- [65] T.Ngai, W.J.Qi, R.Sharma, J.Fretwell, X.Chen, J.C.Lee, S.Banerjee, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 502.
- [66] M.Morita, H.Fukumoto, T.Imura, Y.Osaka, M.Ichihara, *J. Appl. Phys.* 58 (1985) 2407.
- [67] J.D.Comins, P.E.Ngoepe, C.R.A.Catlow, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990) 1183.
- [68] R.W.Vest, N.M.Tallan, *J. Am. Ceram. Soc.* 48 (1965) 472.
- [69] A.Kumar, D.Rajdev, D.L.Douglass, *J. Am. Ceram. Soc.* 55 (1972) 439.
- [70] R.W.Vest, N.M.Tallan, and W.C. Tripp *J. Am. Ceram. Soc.* 47 (1964) 635.
- [71] O. Ohtaka, T. Yamanaka, T. Yagi, « New high-pressure and -temperature phase of ZrO₂ above 1000 °C at 20 GPa » *Physical Review B*, 49 (1994), p. 9295.
- [72] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Interscience Publishers, (1963), p. 71.
- [73] E. H. Kisi, C. J. Howard, « Crystal structure of Zirconia phases and their interrelation » *Key Engineering Material*, 153-154 (1998), p. 1.
- [74] S.P.Tereblanche. *Journal Applied Crystallography*, 22 (1989), p. 283.
- [75] P. Kountouros et G. Petzow, *Science and Technology of Zirconia V*, S. P. S. Badwal, M. J. Banister, R. H. J. Hannink, Technomic Publishing, USA, (1993), p. 30.
- [76] L. Gosmain, C. Valot, D. Ciosmak and O. Sicardy, « Study of stress effects in the oxidation of Zircaloy-4 », *Solid State Ionics*, 141-142 (2001), p. 633
- [77] C. Gibert, « Influence de l'irradiation et de la présence de lithium sur la nature cristallographique de la zirconie dans le cadre de l'étude de la corrosion du zircalloy – 4 en milieu réacteur à eau pressurisée », Thèse de Doctorat de l'Ecole Centrale de Paris, France (1998).
- [78] E.C. Subbarao, H.S. Maiti and K.K. Srivastava, « Martensitic transformation in zirconia », *Physica Status Solidi*, (1974), p. 9.
- [79] H. Boysen, F. Frey and T. Vogt, *Acta Crystallography B*, 47 (1991), p. 881

- [80] Zhao C., Rohbhen G., Heyns M., and Van Der Biest O., *Engineering Materials*, 206-213, p.1285-1288, 2002.
- [81] Nishizawa K., Miki T., Fukaya H., and Masuda Y., Surface morphology control of zirconia thin films prepared using novel photochromic molecules, *Thin Solid Films*, 516, p.2635–2638, 2007.
- [82] Kim E.T., and Yoon S.G., Characterization of zirconium dioxide film formed by Plasma enhanced metal-organic chemical vapour deposition, *Thin Solid Films*, 227, p.7- 12,
- [83] Lubig A., Buchal C., and Gugg D., Epitaxial growth of monoclinic and cubic ZrO₂ on Si(100) without prior removal of the native SiO₂, *Thin Solid Films*, 217, p.125-128, 1992.
- [84] Torres-Huerta A.M., Dominguez-Crespo M.A., Ramirez-Meneses E., and Vargas-Garcia J.R., MOCVD of zirconium oxide thin films: Synthesis and characterization, *Appl. Surf.Sci.*, 255, p.4792–4795, 2009
- [85] Shorrocks N.M. , Poter S.G., Whatmore R.W. , Parsons A.D., Gooding J.N.and Pedder D.J., Uncooled infrared thermal detector arrays, *Proc. SPIE*, 1320, p.88-94,1990.
- [86] Bertrand G., and Mévrel R., Zirconia coatings realized by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*, 292, p.241-246, 1997.
- [87] Denry I., and Kelly J.R., State of the art of zirconia for dental applications, *Dental Materials*, 24, p.299-307, 2008.
- [88] M. Lavabre, « Electronique de puissance » D.E.S Physique, 1996.
- [89] F. Forest, « Alimentations à découpage, convertisseurs à résonance », Université de Strasbourg, 2009.
- [90] K. Laurent, thèse de Doctorat, « Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques (d-Bi₂O₃ et ZnO) synthétisés par voie électrochimique » Université Paris-Est, 2008.

- [91] M. Chappey, « composant semi -conducteur : réalisation fonctionnement caractéristiques», Dunod, 1969.
- [92] Dj. Zalouk, mémoire de Magister, « Elaboration et caractérisation électronique et électrochimique des oxydes formés thermiquement sur quelques matériaux passivables (Titane, Aluminium, Acier inoxydable et Cuivre)» Université M'Hamed Bougara, 2010
- [93] S. Idris, thèse de Doctorat, «modélisation par impédance d'une pile à combustible PEM pour utilisation en électronique de puissance », INPL, 2006
- [94] J. Jean-Baptiste, thèse de Doctorat, « Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la de lamination des peintures et de la corrosion des alliages Al- Cu » Institut national polytechnique de Toulouse, 2007.
- [95] S. Joly-marcelin, thèse de Doctorat, « étude de la corrosion caverneuse d'un acier inoxydable martensitique : utilisation d'une cellule a couche mince », université de Toulouse, 2012.
- [96] Guorong Duan, Chunxiang Zhang, Aimei Li, Xujie Yang, Lude Lu, Xin Wang, *Nanoscale Res Lett* (2008) Pp118–122.
- [97] R. Mueller, L. Madler, S.E. Pratsinis, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 1976–1989.
- [98] B. D. CULLITY, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., London, 1978, p. 99.
- [99] D.J. Kim, S.H. Hahn, S.H. Oh, E.J. Kim, *J. Mater. Lett.* 57 (2002) 355.
- [100] Boule, Z. Oudjedi, R. Guinebretiere, B. Soulestin, A. Dager, *Ceramic nanocomposites obtained by sol-gel coating of submicron powders. Acta Materialia*, 49 (2001) 811.

- [101] M.M.Abdel-Aziz.j.s.yahia.L.A.wahab.M.Fadel.M.A.Afif.Applied surface science 252(2006) p.8163
- [102] Lixiang MAI, Chunming HUANG, Dawei WANG, Zhiguang ZHANG, Yinyue WANG, “Effect of C doping on the structural and optical properties of sol–gel TiO₂ thin films ’ Applied Surface Science 255 (2009) 9285–9289.
- [103] S. MAHANTY, S. ROY, Suchitra SEN, “Effect of Sn doping on the structural and optical properties of sol–gel TiO thin films’’, Journal of Crystal Growth 261 (2004)77-81.
- [104] Agarwal, M.; De Guire, M.R.; Heuer, A. H. J. Am. Ceramic.Soc. 1997, 80, 2967.
- [105] T. Masui, T. Ozaki, K. Machida, G. Adachi, J. Alloys Compd. 303–304 (2000) 49–55.
- [106] W.J. Stark, S.E. Pratsinis, Powder Technol. 126 (2002) 103–108.

ملخص

تم تحضير الشرائح الرقيقة لثاني أكسيد الزركونيوم فوق مساند من الزجاج باستعمال طريقة سائل-جامد. تمت دراسة الخصائص البنيوية، الضوئية والكهربائية من خلال التغيير في عامل الحرارة، وعامل عدد الطبقات وذلك باستعمال محرف الأشعة السينية، (المجهر الإلكتروني الماسح البنفسجية والمرئية). الشرائح الرقيقة لثاني أكسيد الزركونيوم تكون شفافة في المجال المرئي ومعتمدة في المجال فوق البنفسجي ومن جهة أخرى فان شدة الانبعاث وطاقة النطاق الممنوع يتناقصان مع الرفع في المعالجة الحرارية. قيم قرينة الانكسار وكثافة الحشو تتزايد مع الرفع في درجة الحرارة بالتوازي مع ذلك فان نسبة الفجوات تتناقص .

الكلمات المفتاحية : سائل- جامد، المعالجة الحرارية، قرينة الانكسار، طاقة النطاق الممنوع، المطياف الاهليجي.

Résumé :

Les Oxydes Transparents Conducteurs en couches minces d'une manière générale et les films d'oxyde de zirconium en particulier ont des applications potentielles dans de nombreux domaines, essentiellement lorsque l'on a besoin simultanément d'une bonne transparence dans le visible et d'une bonne conductivité électrique. La méthode de tirage sol-gel a été choisie pour élaborer les films de ZrO_2 .

Dans ce travail, nous avons préparé des couches minces de ZrO_2 non dopé et dopées 1%, 3%, 10% et 20% en nickel. La caractérisation des échantillons de ZrO_2 dopés au Nickel (Ni), est réalisée en utilisant, La diffraction des rayons X, la spectrophotométrie (Ultra-violet-visible), l'infrarouge et la spectroscopie d'impédance complexe.

La transmittance varie de 66 % à 88 % et le gap optique (E_g) varie de 3.97 à 3.92 eV. Dans la spectroscopie d'impédance complexe, on obtient un circuit $R_p C_p$ parallèle, où C_p est la capacité de la couche et R_p sa résistance pour chaque dopage en Ni à partir du diagramme de Niquist, on constate aussi que la résistance R_p diminue en augmentant le taux de dopage en Nickel, par contre la capacité C_p augmente tout en augmentant le taux de dopage.

Les résultats expérimentaux trouvés sont acceptables et ont permis de vérifier que les films minces de ZrO_2 sont relativement homogènes et de bonnes qualités.

Mots clés : Sol - gel, Dopage en nickel, Gap optique, Oxyde de zirconium (ZrO_2),

Semi- conducteur.
