

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE UNIVERSITÉ KASDI MERBAH -OUARGLA-
FACULTÉ DES MATHÉMATIQUES ET DES SCIENCES DE LA MATIÈRE
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE



Mémoire de Master académique
Domaine : Sciences de la matière
Spécialité : Physique des rayonnements
Présenté Par :
ALILI RAYHANA

Thème

Etude des propriétés structurales, morphologiques et optiques
des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) élaborées par le
procédé Sol-Gel

Soutenue publiquement le 19 juin 2023

Devant le jury :

BOUANANE Rabah	MCA	Univ.Ouargla	Président
BOURAOUI Hazem	MCA	Univ.Ouargla	Examineur
KHODJA Sebti	MCA	Univ.Ouargla	Encadreur
ATOUI Mohamed	MCA	Univ.Ouargla	Co-Encadreur

Année Universitaire : 2022/2023

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier Allah le tout puissant qui m'a donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail.

Un grand remerciement à mon Encadreur Monsieur KHODJA Sebti , maitre de conférences à l'université de Ouargla qui a accepté de m'encadrer et de m'avoir encouragée dans cette étude. Il a été disponible tout le temps en répondant à toutes mes attentes et questionnements , merci pour la confiance qu'il m'a accordée. Je le remercie très sincèrement. Je remercie également mon Co-encadreur Monsieur ATOUI Mohamed de m'avoir permis de bénéficier de ces fructueux conseils et de m'initier aux travaux de recherches.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur BOUANANE Rabah maître assistant à l'université de Ouargla d'avoir accepté sans hésitation d'être le président de jury et à Monsieur ATOUI Mohamed maître de conférences à l'université de Ouargla de m'avoir honoré de sa présence en sa qualité d'examineur.

Merci à l'ensemble de mes enseignants sans oublier personne d'avoir participer à ma formation durant le cursus d'enseignement et d'etre disponibles tout au long des années d'étude.

Merci aussi à tous mes collègues de leur soutien exceptionnel durant notre le cursus de formation universitaire, particulièrement ceux de la spécialité " **Physique des rayonnements** ".

Dédicace

Je dédie ce travail :

*À mes chers parents qui ont toujours été la grande source
d'inspiration et qui étaient derrière tous mes efforts et réalisations.*

À mes frères et ma sœur d'être toujours mes meilleurs supporters

À tous les membres de ma grande famille ainsi que mes amies

À tous les étudiants des sciences de la matière

.Et à tous ceux qui m'ont soutenu.

ملخص

يتضمن عملنا هذا دراسة تجريبية حول انجاز وتمييز أغشية رقيقة لأوكسيد الزنك (ZnO) النانومترية التي حضرت بتقنية السول-جل (Sol-gel) باستعمال طريقة غمر-سحب (Dip-coating). وقد تم بحث تأثير مختلف قيم النسبة المولية لأحادي ايثانولمين على ايثانوات الزنك (r = MEA /ZnAc) ، r = 0.5 ، على كل من البنية المجهرية، مورفولوجية السطح، النفاذية الضوئية. ولهذا الغرض أجريت الفحوصات التقنية باستعمال حيود الأشعة السينية، المجهرية الالكترونية للمسح، مقياس أطيايف الأشعة من الأشعة فوق البنفسجية إلى المرئية. حيث بينت نتائج حيود الأشعة السينية ان الأغشية الرقيقة لأوكسيد الزنك (ZnO) متعددة التبلور، ذات بنية سداسية باتجاه مفضل وفق المحور-c (002) وهذا كلما ازدادت قيمة النسبة المولية. كما كشفت البيانات المجهرية (MEB) أن المورفولوجية الأغشية تتعلق كذلك بهذه النسبة. و أظهرت ايضا تحليلات مقياس مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Visible)، أن الأغشية النانومترية الناتجة شفافة في المجال المرئي بنفاذية متوسطة تتراوح بين 70 الى 90 % التي تعد نتيجة مهمة في التطبيقات الكهروضوئية.

كلمات مفتاحية: أغشية رقيقة ، ZnO ، تقنية السول-جل ، نسبة المستقر، الخواص الضوئية ، تطبيقات الكهروضوئية.

Résumé

Notre travail a comme objectif, une étude expérimentale sur la synthèse et caractérisation de couches minces nanostructurées d'oxydes de zinc (ZnO) élaborées par le procédé sol-gel utilisant la technique du trempage-retrait (dip-coating). Les effets de différents rapports molaires du monoéthanolamine (MEA) sur l'acétate de zinc (ZnAc) ($r = \text{MEA} / \text{ZnAc} : r = 0.5, 1.5, 1.0$, et 2.0) sur la microstructure, la morphologie de surface, la transmittance optique, l'émission et les propriétés de guidage optique de couches minces ont été étudiés. Les différentes caractérisations ont été effectuées par la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage, la spectrophotométrie UV-Visible, .Les résultats de la DRX montrent que les couches minces de ZnO sont polycristallines de structure würtzite hexagonale et démontrent une orientation préférentielle selon l'axe-c de direction (002) lorsque le rapport molaire augmente. Les micrographies MEB ont révélé également que la morphologie des films dépend du rapport molaire stabilisant. Par ailleurs, les analyses par la spectrophotométrie UV-Visible ont montré que toutes les nanostructures sont transparentes avec une transmittance moyenne allant de 70 à 90% dans la région visible. Cette demeure un résultat intéressant pour les applications optoélectroniques.

Mots clés : Couches minces de ZnO, Procédé sol-gel, Rapport stabilisant, Propriétés optiques Applications optoélectroniques .

Abstract

We report an experimental study on the synthesis and characterization of sol-gel zinc oxide (ZnO) nano-structured thin films. The effects of different monoethanolamine (MEA) to zinc acetate (ZnAc) molar ratios ($r = 0.5, 1.0, 1.5$ and 2.0) on the microstructure, surface morphology, optical transmittance, emission properties were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electronic microscopy (SEM), UV-Visible spectrophotometry,. XRD spectra have shown that all the thin films are polycrystalline würtzite hexagonal structure and exhibit higher c-axis preferred orientation (002) as stabilizer molar ratio increases. SEM micrographs have revealed that morphology depend on stabilizer molar ratio. The UV–Vis spectrophotometry analyses have shown that all the thin films were transparent in the visible region with an average transmittance ranging from 70% to 90%. This result remains interesting for optical electronic applications.

KEYWORDS: ZnO thin films, Sol–gel process, Stabilizer ratio, Optical properties, Optical applications

Table des matières

Pages

ملخص.....	III
Résumé.....	IV
Abstract.....	V
Table de matières.....	VI
Liste des figures.....	IX
Liste des tableaux.....	VI
Liste des abréviations et symboles.....	XVII

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I. Généralités sur ZnO

I.1	Introduction.....	5
I.2	Propriétés cristallographiques de ZnO.....	5
I.3	Propriétés semi-conductrices.....	9
I.3.1	Introduction.....	9
I.4	Propriétés optiques.....	9
I.4.1	Dépendance entre le gap et la taille des grains de ZnO.....	9
I.5	Propriétés luminescentes.....	10
I.6	Propriétés électriques.....	11
I.7	Propriétés chimiques.....	11
I.8	Propriétés catalytiques.....	11
I.9	Applications de l'oxyde de zinc.....	12
I.9.1	Varistances.....	12
I.9.2	Capteurs de gaz.....	12
I.9.3	Protection UV.....	13
I.9.4	Diodes électroluminescentes (LED).....	13
I.9.5	Cellules solaires organiques.....	14
I.9.6	Nano générateur d'électricité.....	15
I.10	Notions générales sur les couches minces.....	16
I.1.1	Dépôt des couches minces par voie physique.....	17
I.1.1.1	Dépôt par évaporation thermique.....	17

I.1.1.2	Dépôt par évaporation réactive	17
I.1.1.3	Dépôt par évaporation réactive activée	18
I.11.4	Evaporation sous atmosphère inerte	19
I.11.5	Dépôt par évaporation au canon à électrons	19
I.11.6	Dépôt par pulvérisation (Sputtering)	20
I.11.7	Dépôt par pulvérisation cathodique diode en courant continu (DC)	20
I.11.8	Dépôt par pulvérisation cathodique radio fréquence (RF)	21
I.11.9	Dépôt par pulvérisation cathodique magnétron	22
I.11.10	Dépôt par pulvérisation cathodique réactive	22
I.11.11	Dépôt épitaxial par jet moléculaire (MBE)	23
I.11.12	Dépôt par faisceau laser (ablation laser)	23
I.12	Dépôt des couches minces par voie chimique	24
I.12.1	Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	24
I.12.2	Dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma (PECVD)	25
I.12.3	Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD)	25
I.12.4	Dépôt chimique en phase vapeur à source organométallique (MOCVD)	25
I.12.5	Dépôt par spray pyrolyse	26
I.12.6	Dépôt par électrodéposition	26
I.12.7	Dépôt en bain chimique (CBD)	27
I.12.8	Dépôt par le procédé sol-gel	27
I.1.3	Conclusion	28

Chapitre II . Techniques Expérimentales et de Caractérisation

II.1	Introduction	30
II.2	Le procédé sol-gel	30
II.2.1	Aperçu historique	30
II.2.2	Notions générales sur le procédé sol-gel	30
II.2.3	Description du procédé sol-gel	32
II.2.4	Les méthodes de dépôt des couches minces par voie sol-gel	36
II.3	Elaboration des échantillons de ZnO par le procédé sol-gel avec la technique trempage-retrait (dip-coating)	37
II.3.1	Introduction	37
II.3.2	Identification des produits utilisés	37

II.3.3	Protocole d'élaboration	39
II.4	Techniques de caractérisation	43
II.4.1	Diffraction des rayons X (DRX)	43
II.4.2	Microscopie électronique à balayage	46
II.4.3	Spectrophotométrie UV-Vis-IR	49
II.5	Conclusion	51

Chapitre. III Résultats et discussion

III.1.	Introduction	53
III.2.	Caractérisations structurales et morphologiques	53
III.2.1	Caractérisations structurales	53
III.2.2	Calcul de la taille de la cristallite	54
III.2.3	Caractérisations morphologiques	55
III.3.	Caractérisations optiques	57
III.3.1	Transmittance optique des films minces de ZnO	57
III.3.2	Absorption optique	57
III.3.	Conclusion	59
	Conclusion Générale	61
	Références	63

Liste des Figures

	Pages
Figure I. 1. Structures cristallines de ZnO ; (a) rocksalt, (b) zinc blende et (c) würtzite	6
Figure I. 2. Représentation schématique d'une structure würtzite de ZnO avec a et c les constantes du réseau	6
Figure I. 3. Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de ZnO stœchiométrique.....	8
Figure I. 4. Spectres d'absorption pour des suspensions colloïdales montrant le déplacement vers le rouge associé à l'augmentation des tailles de particules	10
Figure I. 5. Schéma de principe d'un capteur de gaz	13
Figure I.6. Cellule de LED basée sur une couche de ZnO.....	14
Figure I. 7. Cellule solaire organique préparée par la méthode sol-gel.....	14
Figure I. 8. Nanogénérateur de courant électrique à base de nanofils de ZnO	15
Figure I. 9. Méthodes usuelles de dépôt de couches minces	16
Figure I.10. Dépôt par évaporation thermique	17
Figure I.11. Dépôt par évaporation réactive activée.....	19
Figure I.12. Montage expérimental de la méthode de l'évaporation du canon à électrons.....	20
Figure I.13. Dépôt par pulvérisation cathodique.....	21
Figure I.14. Dépôt par pulvérisation cathodique RF.....	21
Figure I.15. Dispositif magnétron.....	22
Figure I.16. Dépôt par pulvérisation cathodique réactive.....	23
Figure I.17. Schéma du bâti d'ablation laser.....	24
Figure I.18. Processus fondamentaux du CVD	24
Figure I.19. Schéma de la technique du spray pyrolyse	26
Figure II.1. Différents matériaux du procédé sol-gel.....	32
Figure II.2. Mécanisme réactionnel de l'hydrolyse.....	34
Figure II.3. Mécanisme réactionnel de la condensation d'ozonation.....	34
Figure II.4. Mécanisme réactionnel de la condensation alcoxylation.....	35
Figure II.5. Schéma de l'équilibre chimique prenant place dans la solution initiale hydrolyse et condensation stimulées par la température.....	35
Figure II.6. Principe du trempage-retrait (dip-coating)	36
Figure II.7. Principe de l'étalement à la tournette (spin-coating)	37

.....

Figure II.8. Processus de préparation des couches minces de ZnO.....	40
Figure II.9. Dip-Coater KSV.....	42
Figure II. 10. Traitement thermique des échantillons	43
Figure II. 11. Principe de fonctionnement du diffractomètre.....	44
Figure II. 12. Principe de la diffraction de rayons X	45
Figure II. 13. Diffractomètre Panalytic X'PERT	45
Figure II. 14. Profilomètre de type Alpha-step IQ (KLA TENCOR).....	46
Figure II. 15. Illustration d'une interaction particulaire (électrons/échantillon).....	47
Figure II.16. Volume d'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon (poire de diffusion).....	47
Figure. II. 17. Microscopie électronique à balayage : (a) Principe de fonctionnement d'un MEB (b) Microscope électronique à balayage à haute résolution (Système Raith PIONEER)	48
Figure.II.18. Représentation schématique du montage d'un spectrophotomètre UV- Visible.....	50
Figure III. 1. Diffractogrammes de la diffraction des rayons X de couches minces de ZnO Déposées avec différents rapport molaires	53
Figure III. 2. Taille des cristallites de couches minces de ZnO déposées avec différents rapports molaires.....	55
Figure III. 3. Micrographies MEB de couches minces de ZnO déposées avec différents rapports molaires (a) $r = 0,5$; (b) $r = 1,0$; (c) $r = 1,5$ et (d) $r = 2,0$	56
Figure III.4. . Spectres de transmittance de couches minces de Zeno déposées avec différents rapports molaires	57
Figure III.5. . Spectres de l'absorption optique des couches minces de ZnO déposées avec différents rapports molaires	58

Liste des Tableaux

	Pages
Tableau I. 1. Paramètres physico-chimiques usuels de ZnO.....	8
Tableau I. 2. Référence des données de la DRX pour ZnO de la structure würtzite.....	9
Tableau II. 1. Volume du stabilisant en fonction du rapport r.....	41

Listes des abréviations et symboles

ZnO : Oxyde de zinc.

GPa : Giga pascal (10^9 Pa).

JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

D : Taille de la cristallite.

δ : Largeur à mi-hauteur (FWHM).

λ : Longueur d'onde.

Ra : Rayon anionique.

Rc : Rayon cationique.

Å : Angstrom(10^{-10} m).

eV : Electron Volts.

UV : Ultraviolet.

E_g : Energie de la bande interdite (gap).

LED : Diodes Electroluminescentes (Light emitting diods).

DC : Courant continu (Direct current).

RF : Radio fréquence

MBE : Epitaxie par jet moléculaire (Epitaxial beam molecular).

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur (Chemical vapor deposition).

PECVD : Dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma (Plasma enhanced chemical vapor deposition).

LPCVD : Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (Low pressure chemical vapor deposition).

MOCVD : Dépôt chimique en phase vapeur à source organométallique (Metal-organic chemical vapor deposition).

CBD : Dépôt en bain chimique (Chemical bath deposition).

Sol-gel : Solution-gélification.

DRX : Diffraction des rayons X.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

UV-Vis-IR : Ultraviolet-visible-infrarouge.

d : Epaisseur du film.

ω : Vitesse angulaire.

ZnAc : Acétate de zinc dihydraté.

MEA : Monoéthanolamine.

DEA : Diéthanolamine.

TEA : Triéthanolamine

pH : Potentiel en hydrogène.

M(ZnAc) : Masse molaire de l'Acétate de Zinc dihydraté.

C (mol/L) : Concentration du sol.

T : Transmittance d'un milieu.

A : Absorbance d'un milieu.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

L'optoélectronique occupe une place particulière dans la société contemporaine. Ses multiples vertus ont un rôle considérable sur la vie quotidienne. A cet effet, la communauté scientifique s'est encore intéressée et de plus en plus aux applications des nanomatériaux. Ces nanostructures aux propriétés remarquables, notamment physiques connaissent un intérêt majeur. Leurs propriétés sont souvent plus intéressantes que celles des matériaux classiques de même composition. D'autre part, il y a eu un impact scientifique et technologique en utilisant certains nanomatériaux en particulier les semi-conducteurs de la famille II-VI comme les oxydes métalliques par exemple. De plus, le nombre important d'interfaces entre les cristallines de taille réduite confère à ces nanomatériaux dont l'oxyde de zinc (ZnO) en est un, des propriétés physico-chimiques particulières [1].

Ainsi, l'oxyde de zinc est aujourd'hui considéré comme attractif dans de nombreux domaines tels que les cosmétiques, pharmaceutiques, plastiques, fabrications de batteries, équipements électriques, textiles etc. Par rapport à sa structure cristallographique, particulièrement la würtzite en raison de sa stabilité thermodynamique, le ZnO est le plus convoité parmi les autres oxydes. En effet, les propriétés structurales et optiques très intéressantes de ZnO font de lui un candidat privilégié pour différentes applications visées notamment dans la production des dispositifs de type diodes électroluminescentes (LED) [2] et détecteurs de gaz chimiques et biologiques [3].

D'autre part, ZnO sous forme de couches minces présente une large bande interdite (3.37 eV) et une forte énergie de liaison excitonique (60 meV) à température ambiante [4]. En plus de ses caractéristiques intrinsèques citées, l'oxyde de zinc est un composé abondant, non toxique et bio-compatibilité. Toutes ces considérations, font l'objet ces dernières années de plusieurs travaux scientifiques et académiques relatifs au matériau ZnO [5]. Dans ce contexte, les méthodes de dépôt de couches minces utilisées telles que : l'évaporation sous vide et pulvérisation cathodique, électrodéposition, ablation laser, Co-évaporation, pulvérisation chimique réactive (spray pyrolysis), dépôt chimique en phase vapeur (CVD), (MOCVD) le dépôt par plasma (PECVD), méthode hydrothermique, dépôt par épitaxie par faisceau moléculaire (MBE) et dépôt chimique liquide (chemical bath deposition) sont à la mesure de l'effort.

Il est connu que ces techniques de dépôt nécessitent un appareillage sophistiqué et coûteux. La méthode sol-gel quant à elle, offre beaucoup d'avantages de fabrication comparables aux méthodes de dépôt citées auparavant, à savoir l'utilisation d'un matériel disponible et moins onéreux, capacité à opérer en pression atmosphérique et à basse température, contrôle facile des paramètres de fabrication, compatibilité avec de large surface de déposition [6]. Ces arguments, nous ont amené à privilégier le procédé sol-gel comme méthode de dépôt de nos couches minces.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet du rapport molaire r ($r = \text{MEA} / \text{ZnAc}$) sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques de couches minces de ZnO élaborées par le procédé sol-gel, utilisant la technique du trempage-retrait (dip-coating). Notons que, des paramètres d'élaboration requis ont été définis pour avoir des couches minces présentant l'orientation préférentielle selon l'axe-c, une meilleure transmittance. Les résultats ont été obtenus par des méthodes de caractérisation les plus populaires utilisées généralement en sciences de matériaux.

Le manuscrit est scindé en trois chapitres :

Le premier chapitre présente une étude bibliographique comportant des généralités sur le matériau ZnO en particulier ses propriétés et certaines de ses applications.

Le deuxième chapitre aborde les techniques expérimentales et de caractérisation méthodes de couches minces en mettant l'accent particulièrement sur les fondements du procédé sol-gel, auquel nous lui accordons un intérêt particulier car il s'agit de la méthode adoptée dans notre travail utilisée. De plus, une description des équipements inhérents aux techniques de caractérisation utilisées seront également présentés. Nous commençons par la diffraction des rayons X (DRX) qui reste un moyen efficace servant à l'analyse de la structure cristalline et les phases éventuelles qui apparaissent, les microscopies électronique à balayage (MEB) pour l'évaluation de la morphologie de surface des échantillons et les mesures par la spectrophotométrie UV/ Vis / NIR pour fournir les valeurs de la transmission.

Dans le troisième chapitre, les différents résultats obtenus à partir des techniques de caractérisation décrites précédemment seront discutés de façon détaillée.

Le manuscrit s'achève ainsi par une conclusion générale dans laquelle nous reprenons brièvement les principaux travaux réalisés dans cette mémoire. De plus, des interprétations de certains résultats obtenus, leurs impacts et des perspectives pour une continuité future de ce travail seront également présentés.

CHAPITRE I :
GÉNÉRALITÉS SUR L'OXYDE DE
ZINC(ZnO)

CHAPITRE I :

GÉNÉRALITÉS SUR L'OXYDE DE ZINC

I.1 Introduction :

L'oxyde de zinc a été largement étudié et ce depuis 1935 [7]. Il est connu à l'état naturel sous le nom de zincite découvert par Bruce Franklin en 1810. Il peut aussi être synthétisé sous forme massive. Il avait également pendant de nombreuses années, plusieurs applications dans les domaines de l'industrie chimique, pharmaceutique et cosmétique [8]. Il est largement employé en médecine où ses propriétés antibactériennes sont reconnues [9]. De plus, les cristaux d'oxydes de zinc se présentent sous de nombreuses formes (aiguilles, paillettes...). Par ailleurs, ZnO est un semi-conducteur à large bande interdite. Sa couleur varie suivant les impuretés qu'il contient et en fonction de son écart à la stœchiométrie [10]. A l'état poudre, l'oxyde de zinc est inodore, de couleur blanc cassé à jaune pâle. Il est ni combustible ni explosif en cas d'incendie et il est également inerte envers le corps humain [11]. Par contre, en cas d'inhalation d'une grande quantité, il peut provoquer des problèmes de respiration. D'autre part et sur le plan technologique, l'état nanométrique de ce matériau suscite un fort intérêt depuis deux décennies où ses propriétés biologiques, chimiques, mécaniques, magnétiques, piézoélectriques, électroniques, et particulièrement optiques à cette échelle, justifient cet intérêt, tant du point de vue fondamental qu'applicatif

I.2 Propriétés cristallographiques de ZnO :

La majorité des composés binaires semi-conducteurs du groupe II-VI cristallisent dans la structure cubique, blende où bien la structure hexagonale würtzite où chaque anion est entouré par quatre cations aux coins d'un tétraèdre et vice versa. ZnO est un semi-conducteur du groupe II-VI. L'oxyde de zinc possède trois formes allotropiques telles que illustrées par la figure I-1 dont : la structure würtzite (B4) phase hexagonale qui appartient à la classe de symétrie $6mm$, la phase blende (B3) cubique et la phase RockSalt (B1) cubique.

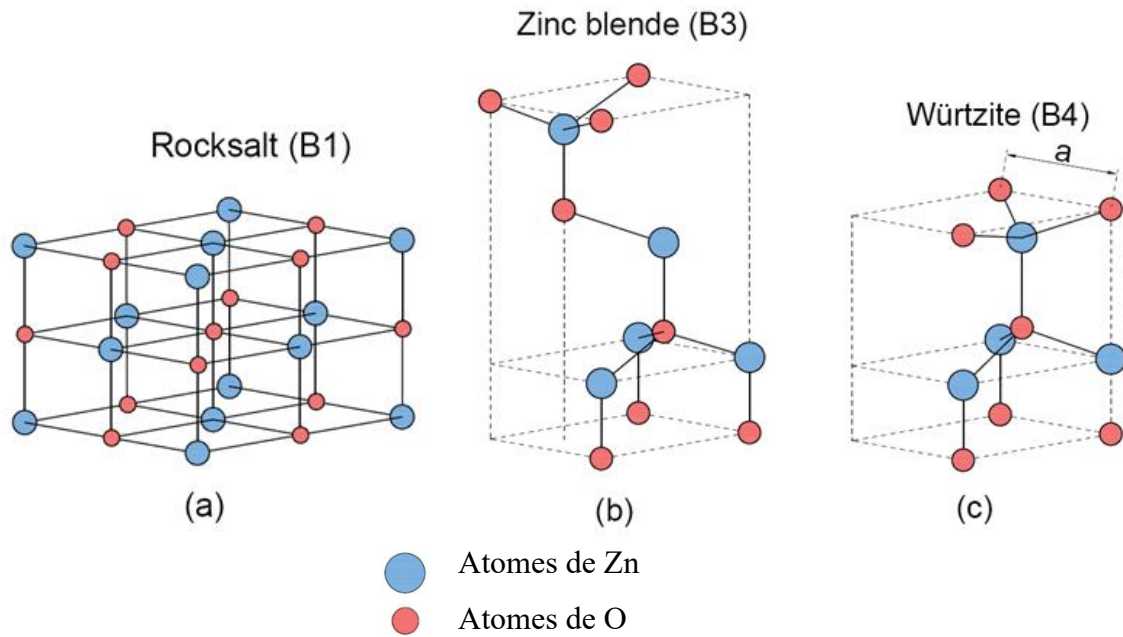


Figure I. 1 : Structures cristallines de ZnO : (a) rocksalt, (b) zinc blende et (c) würtzite [12].

La structure cristalline de l'oxyde de zinc, est similaire à celles du groupe (II-IV), c'est à dire la structure hexagonale compacte (würtzite). Dans des conditions ambiantes, la phase thermodynamiquement stable est la forme würtzite. La structure blende de ZnO peut être stabilisée seulement par la croissance sur des substrats cubiques. Par contre la structure RockSalt (ayant même structure que le chlorure de sodium NaCl) peut être obtenue lors d'une montée en pression voire aux alentours de 9GPa [13]. D'autre part, la structure hexagonale correspondante à la figure I.1 a comme paramètres de maille : $a = 0.3250$ nm et $c = 0.5207$ nm reportés par JCPDS card (No. 36-1451) [14].

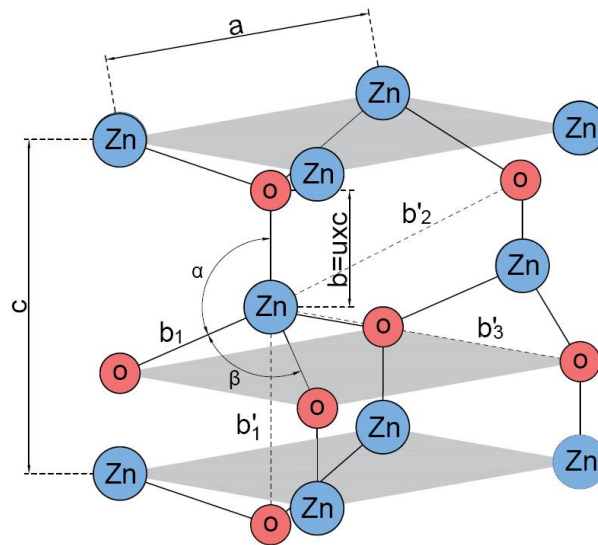


Figure I. 2. Représentation schématique d'une structure würtzite de ZnO avec les constantes du réseau a et c [12].

Le paramètre u exprime la distance entre les plus proches voisins qui est égale à b divisé c (0,375 dans le cristal idéal), les angles α et β sont égaux à $109,47^\circ$ dans le cristal idéal. Dans la structure hexagonale würtzite de ZnO les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions suivantes : Zn : (0, 0, 0) ; (1/3, 2/3, 1/2) ; O : (0, 0, 3/8) ; (1/3, 2/3, 7/8).

$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{4}{3a^2}\right)(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{I. 1})$$

$$a = \sqrt{\frac{1}{3}} \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (\text{I. 2})$$

La distance d séparant les plans réticulaires d'indices (h k l) est donnée par l'expression ci-dessus [15]. Quant aux constantes du réseau a et c de ZnO, elles peuvent être calculées par les formules suivantes [16].

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (\text{I. 3})$$

D'autre part, la condition de stabilité de cette structure (hexagonale compacte) qui implique une structure tétraédrique est donnée par la relation suivante :

$$0,2 < \frac{R_a}{R_c} < 0,4 \quad (\text{I. 4})$$

Où R_a et R_c désignent respectivement les rayons de l'anion et du cation.

Le tableau I. 1 reporte certains paramètres physico-chimiques du réseau de la structure würtzite.

Tableau I. 1. Paramètres physico-chimiques usuels de ZnO.

Structure	Hexagonale, würtzite, (B4)
Rayon covalent pour une coordination tétraédrique	Zn neutre : 1,31Å, O : 0,66Å (Pauling) [20]
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Zn ²⁺ : 0,70Å, O : 1,32Å (Pauling) Zn ²⁺ : 0,74Å, O ²⁻ : 1,24Å (Shannon) [21] Zn ²⁺ : 0,60 Å O ²⁻ : 1,38 Å (Shannon)
Densité du ZnO	$\delta = 5,675$
Constante diélectrique	k = 8,5
Dureté	4-5 (Echelle de Moh)
Point de fusion	1975 \pm 25°C

Le diffractogramme des rayons X de la figure I. 3 a été indexé par la fiche ASTM de ZnO (JCPDS : 36-1451) et dont les différentes valeurs cristallographiques sont reportées dans le tableau I. 2

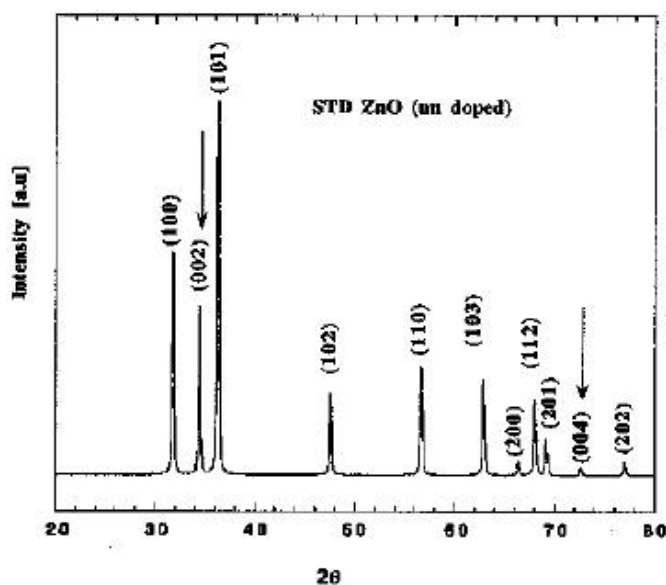


Figure I. 3. Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de ZnO stœchiométrique [17].

Tableau I. 2. Référence des données de la DRX du ZnO de la structure würtzite [18]

2 θ (°)	Ordre du pic	d(Å)	Intensité normalisée	h k l
31,7694	1	2,814300	57	1 0 0
34,4211	2	2,603320	44	0 0 2
36,2521	3	2,475920	100	1 0 1
47,5376	4	1,911140	23	1 0 2
56,6015	5	1,624720	32	1 1 0
62,8626	6	1,477120	29	1 0 3
66,3783	7	1,407150	4	2 0 0
67,9608	8	1,378180	23	1 1 2
69,0981	9	1,358250	11	2 0 1

I.3 Propriétés semi-conductrices :

I.3.1 Introduction :

Les matériaux sont classifiés en trois groupes ; conducteurs, semi-conducteurs et isolants et ce selon leurs conductivités. Les conducteurs ont la plus haute conductivité avec une valeur de 10^7 (Ωm)⁻¹. Quant aux isolants, ils ont la plus basse conductivité électrique 10^{-10} (Ωm)⁻¹. Les semi-conducteurs ont une conductivité électrique comprise entre 10^{-6} et 10^4 (Ωm)⁻¹[19].

L'oxyde de zinc appartient à la famille des semi-conducteurs binaires qui sont composés de deux atomes dont la somme d'électrons de valence est égale à huit. ZnO est un semi-conducteur à gap direct c'est à dire l'émission ou l'absorption d'un photon est possible au niveau de la bande interdite.

I.4 Propriétés optiques :

I.4.1 Absorption de ZnO :

La figure I. 4 montre les spectres d'absorption des colloïdes de ZnO. Le pic excitonique s'est trouvé être déplacé vers le bleu avec une décroissance de la taille de particule de 370 vers 350 nm et de 395 nm dans le cas de ZnO massif, ceci est attribué à l'effet de confinement [20]. E. G. Goh et al [21] ont étudié l'effet de l'absorption UV sur la taille des particules des nanoparticules

d'oxyde de zinc. Les résultats montrent que l'absorbance augmente avec l'augmentation de la taille des particules de 15 à 40 nm. Cependant, ces particules deviennent opaques lorsqu'elles dépassent 70 nm. D'autre part, les couches minces d'oxyde de zinc sont transparentes dans la gamme du visible dont l'indice de réfraction varie de 1,90 et 2,20 [22] et elles absorbent dans l'UV vers 380 nm.

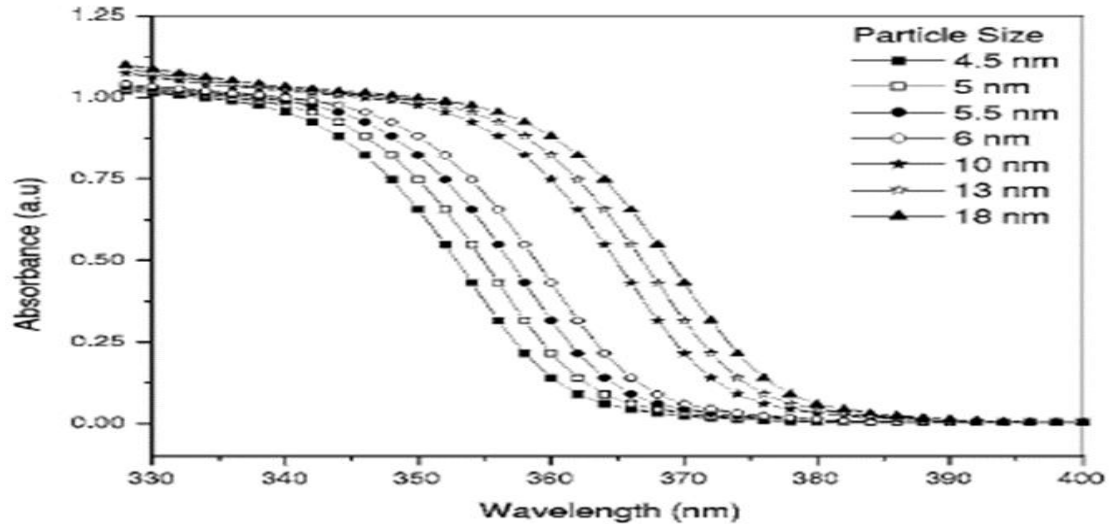


Figure I. 4. Spectres d'absorption pour des suspensions colloïdales montrant le déplacement vers le rouge associé à l'augmentation des tailles de particules [23].

I.5 Propriétés luminescentes :

Sous l'action de faisceaux d'électrons, ZnO émet dans l'UV (390nm). En présence d'une faible quantité de zinc en position interstitielle, la luminescence devient verte. Lorsque la concentration en zinc interstitiel augmente, elle passe du bleu-vert au rouge. L'ensemble des travaux effectués sur la photoluminescence et les propriétés photoconductrices conclut à l'existence de quatre types de défauts dans le réseau :

- ❖ Atomes de zinc en position interstitielle
- ❖ Déformation du réseau à cause des contraintes de surface
- ❖ Substitution d'un atome d'oxygène ou de zinc par un atome de plus faible taille
- ❖ Substitution d'un atome d'oxygène ou de zinc par un atome de taille supérieure.

L'oxyde est photoconducteur lorsqu'il est excité par un rayonnement de longueur d'onde suffisante, de l'ordre de 700nm [22]. Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons ; ce phénomène correspond à de la luminescence.

En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm).

I.6 Propriétés électriques :

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur, piézoélectrique et photoconducteur. Sa conductivité électrique est due aux défauts intrinsèques et extrinsèques. La conductivité de ZnO pur est produite par ces défauts comme l'excès de zinc à la position interstitielle et le manque d'oxydation. L'absorption de l'oxygène (O₂) quant à elle diminue la conductivité électrique. La conductivité électrique varie en fonction de la concentration d'impuretés. Sa grande bande interdite le rapproche du comportement électrique d'un isolant. Lorsque le ZnO est dopé, les propriétés électriques sont améliorées grâce aux défauts extrinsèques [22].

I.7 Propriétés chimiques :

La réactivité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation que d'une modification du réseau cristallin [24]. Trois domaines de températures correspondent à des propriétés chimiques différentes :

- ✚ Au-dessus de 1000°C les défauts du réseau peuvent diffuser de la surface vers l'intérieur du cristal. ainsi les différentes réactions chimiques peuvent atteindre leur équilibre thermodynamique.
- ✚ De 600°C à 1000°C, les défauts restent localisés à la surface et seules les réactions superficielles sont réversibles.
- ✚ En dessous de 600°C, l'activité chimique de l'oxyde de zinc est figée.

L'oxyde de zinc est soluble dans la plupart des acides minéraux et se dissout également dans les bases pour donner des ions zincates Zn(OH)₄²⁻. Il reste insoluble dans l'ammoniac liquide et dans l'anhydre sulfureux liquide [22].

I.8 Propriétés catalytiques :

Les semi-conducteurs en général, sont d'excellents catalyseurs de réactions d'oxydation, de déshydrogénation et de désulfuration. L'oxyde de zinc est un catalyseur photochimique dans de nombreuses réactions [26]. Il est utilisé en tant que piège et capteur chimique de certains gaz comme H₂S, CO₂, H₂ et CH₄ [27]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique dans l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la

réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [28], ou encore l'oxydation des phénols [29]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [26].

I.9 Applications de l'oxyde de zinc(ZnO) :

Grâce à ses multiples propriétés physicochimiques très intéressantes, exaltées lors de diverses caractérisations et études, l'oxyde de zinc nanostructuré est devenu incontestablement le matériau le plus convoité et ce pratiquement dans tous les domaines. Nous vous proposons à présent certaines de ses applications les plus populaires.

I.9.1 Varistances :

La varistance, ou varistor, est un abrégé de Variable resistor est un dispositif semi-conducteur en céramique polycristalline, possédant une microstructure et une composition particulière [30]. Les varistances les plus connues et les plus répandues sont constituées d'oxyde de zinc (ZnO). La varistance est un composant dont la résistance varie avec la tension appliquée. Elle est utilisée pour la protection contre les surtensions. Elle se place entre l'alimentation et l'installation électrique d'une maison. Par exemple, lors d'une surtension, quand le courant est multiplié par 10^7 , la tension n'est multipliée que par 1,8 [31].

I.9.2 Capteurs de gaz :

En pratique, il y a plusieurs techniques d'application de ZnO comme capteurs. Dans notre cas, nous nous intéressons aux capteurs de gaz. En effet les oxydes métalliques entre autres ZnO [32] sont des semi-conducteurs à large gap dont la conductivité électrique dépend fortement de la nature de certains gaz [33]. En effet, en présence de gaz comme par exemple le CO, H₂, C₂H₅OH, O₂ et hydrocarbures, les propriétés électriques des matériaux se modifient. La présence d'un gaz réducteur comme H₂ entraîne une augmentation de la conductivité de l'oxyde métallique alors que la présence d'un gaz oxydant comme l'oxygène et d'autres vapeurs entraîne un comportement inverse [34]. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou aux joints de grains de celui-ci. La connexion électrique d'assemblées de nanoparticules de ZnO présente un intérêt dans de nombreux domaines.

L'élaboration de capteurs photosensibles dans l'ultraviolet, de capteurs chimiques [36] (en raison de la conductivité de la forte sensibilité du ZnO à différents gaz), ou de lasers [25] émettent dans l'ultraviolet. D'autre part, La figure I.5 illustre une utilisation des capteurs chimiques qui sont généralement des systèmes simples constitués d'une couche sensible permettant la

reconnaissance du gaz avec lequel elle interagit et d'un système détecteur transformant l'interaction chimique en un signal électrique, optique ou autre .Souvent, les deux fonctions sont intimement liées. Ce type de capteurs de gaz à base de ZnO peut servir pour la détection du dioxyde d'azote [36] ou du monoxyde de carbone [35].

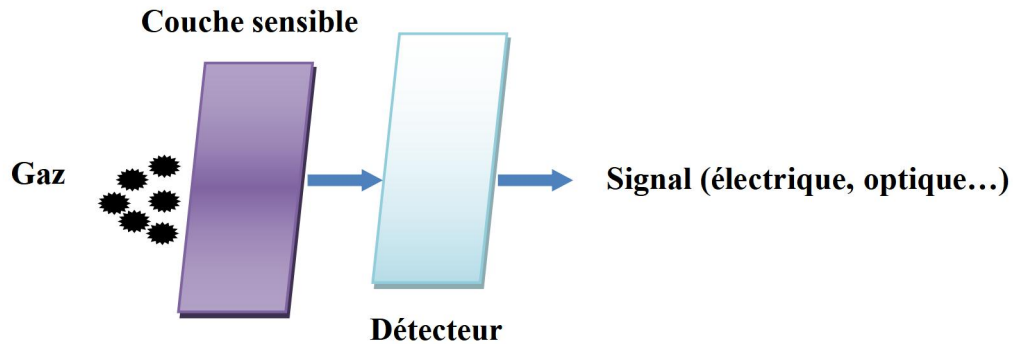


Figure I.5. Schéma de principe d'un capteur de gaz.

I.9.3 Protection UV :

La lumière du soleil se compose de trois types de rayonnement UV : UV-A (320-400 nanomètre), UV-B (290-320 nanomètre), et UV-C (250-290 nanomètre). Le rayonnement d'UV-A représente 95% de tout le rayonnement de la lumière du soleil lequel est considéré le plus dangereux parce qu'il peut pénétrer profondément dans la peau [37]. D'autre part, le ZnO possède la particularité d'absorber le rayonnement ultraviolet tout en étant transparent à la lumière visible. Grâce à cette aptitude à absorber la lumière UV, il demeure un candidat de choix dans la fabrication des crèmes solaires. Il est également utilisé comme couche de protection anti UV dans les vitrages intelligents. Par ailleurs, la performance des nanoparticules de ZnO comme absorbeurs peut être efficacement transférée pour la fabrication des matériaux pour des applications en surface du coton ou du polyester.

Généralement ces résultats peuvent être exploités pour la protection du corps humain contre les radiations solaires particulièrement les UV [38]. Des films de ZnO pour la détection des UV ont été synthétisés par la voie sol-gel. Il a été cru que ces films peuvent être utilisés dans les applications comme photodétecteur de la radiation ultraviolette [39]. De plus, il a été montré que des couches minces de ZnO sont des électrochromes [40] car elles possèdent la capacité de modifier la couleur de manière réversible sous l'application d'une tension électrique.

I.9.4 Diodes électroluminescentes (LED) :

L'oxyde de zinc est un candidat intéressant dans le domaine des diodes électroluminescentes (LED) (figure I.6), à cause de sa valeur de gap de 367 nm qui se situe dans l'UV et permettrait l'obtention de diodes émettant dans le spectre UV. Grâce à l'énergie de son premier exciton de 60 meV, valeur bien supérieure à l'agitation thermique à 25°C qui est de 20 meV. La possibilité de doper le ZnO par d'autres éléments tels que Mg par exemple permet d'améliorer la valeur du band-gap [41] et ainsi obtenir des lasers ou des diodes avec des valeurs de band-gap prédéfinies.

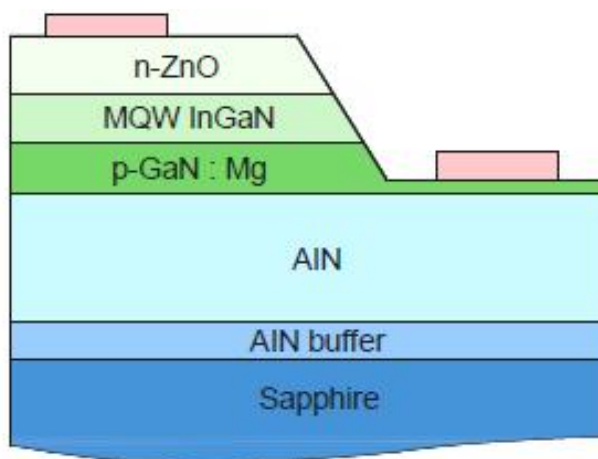


Figure I. 6. Cellule de LED basée sur une couche de ZnO.

I.9.5 Cellules solaires organiques : [42]

Le domaine du photovoltaïque est aujourd'hui en plein essor. L'oxyde de zinc est aussi envisagé comme matériau support dans les cellules solaires. Une surface nanostructurée de ZnO comme support peut augmenter la surface effective de la cellule et d'en améliorer le rendement. A cet effet, l'oxyde de zinc et grâce à sa haute transmission optique dans le visible particulièrement, il est employé comme oxyde transparent conducteur dans les cellules solaires. Il permet un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et il possède également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photogénérées. La figure I. 7 représente une cellule solaire organique dont une couche mince de ZnO synthétisée par le procédé sol-gel est utilisée comme oxyde transparent conducteur.

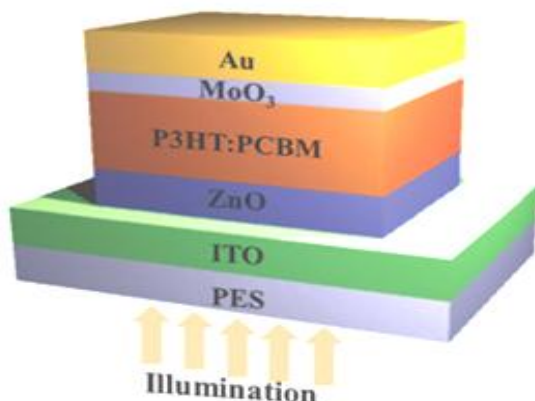


Figure I. 7. Cellule solaire organique préparée par la méthode sol-gel [42].

I.9.6 Nano générateur d'électricité :

Une application des nanofils de ZnO est la transformation de l'énergie mécanique en énergie électrique en se servant de leurs propriétés piézoélectriques. En effet, lors de l'effet piézoélectrique, de l'énergie est générée par le mouvement de surfaces organisées en nanofils ZnO [43]. D'autre part, la possibilité de fabriquer des structures ferromagnétiques à température ambiante pourrait ouvrir la voie à de nouveaux systèmes électroniques basés sur le spin magnétique, comme applications des transistors à effet de champs magnétique [44]. Les propriétés piézoélectriques des nanofils de ZnO sont aussi exploitées dans le cas des nano générateurs de courant piézoélectriques (figure I. 8), et ceci par la conversion de l'énergie mécanique en énergie électrique, grâce à la déformation facile de ces nanofils.

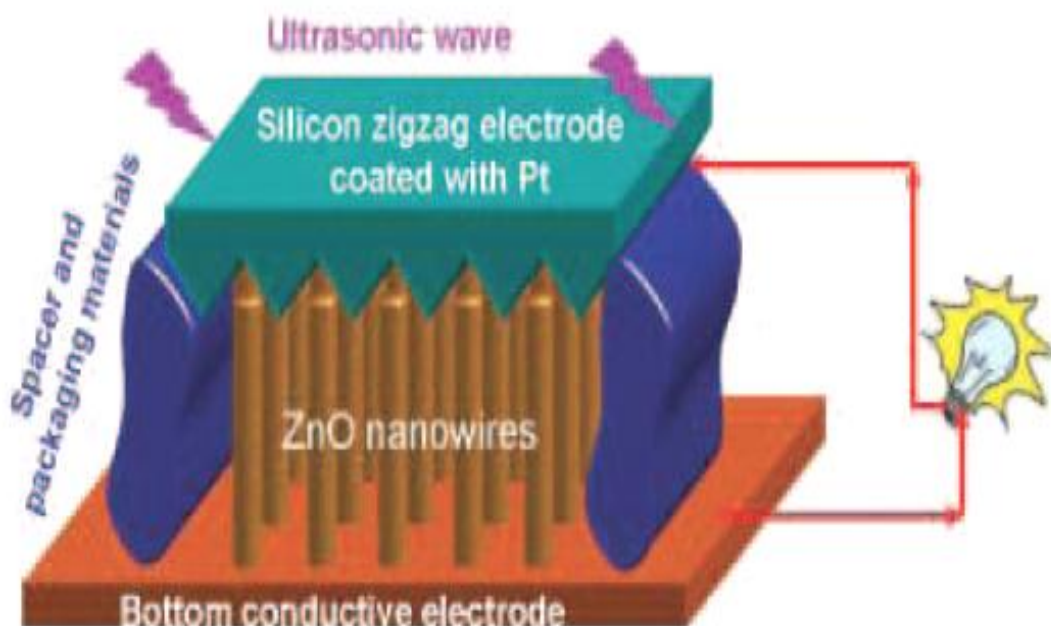


Figure I.8. Nanogénérateur de courant électrique à base de nanofils de ZnO [43].

I.10 Notions générales sur les couches minces :

Une couche mince est un film fin dont l'épaisseur a été fortement réduite allant de quelques nanomètres à quelques micromètres. Elle se dépose sur d'autres matériaux appelés substrats lesquels sont choisis selon les exigences du dépôt et qui peuvent être dans la plupart du temps du verre, quartz, silicium et aluminium. L'intérêt des couches minces provient de la particularité des propriétés physico-chimiques acquises par le matériau selon cette structure notamment sa faible épaisseur [46].

Le processus de croissance d'une couche mince se résume en trois grandes étapes :

- Production des espèces ioniques, moléculaires ou atomiques du matériau à déposer sur un substrat.
- Transport des espèces sous environnement gazeux ou inerte.
- Condensation des espèces pour former un dépôt solide.

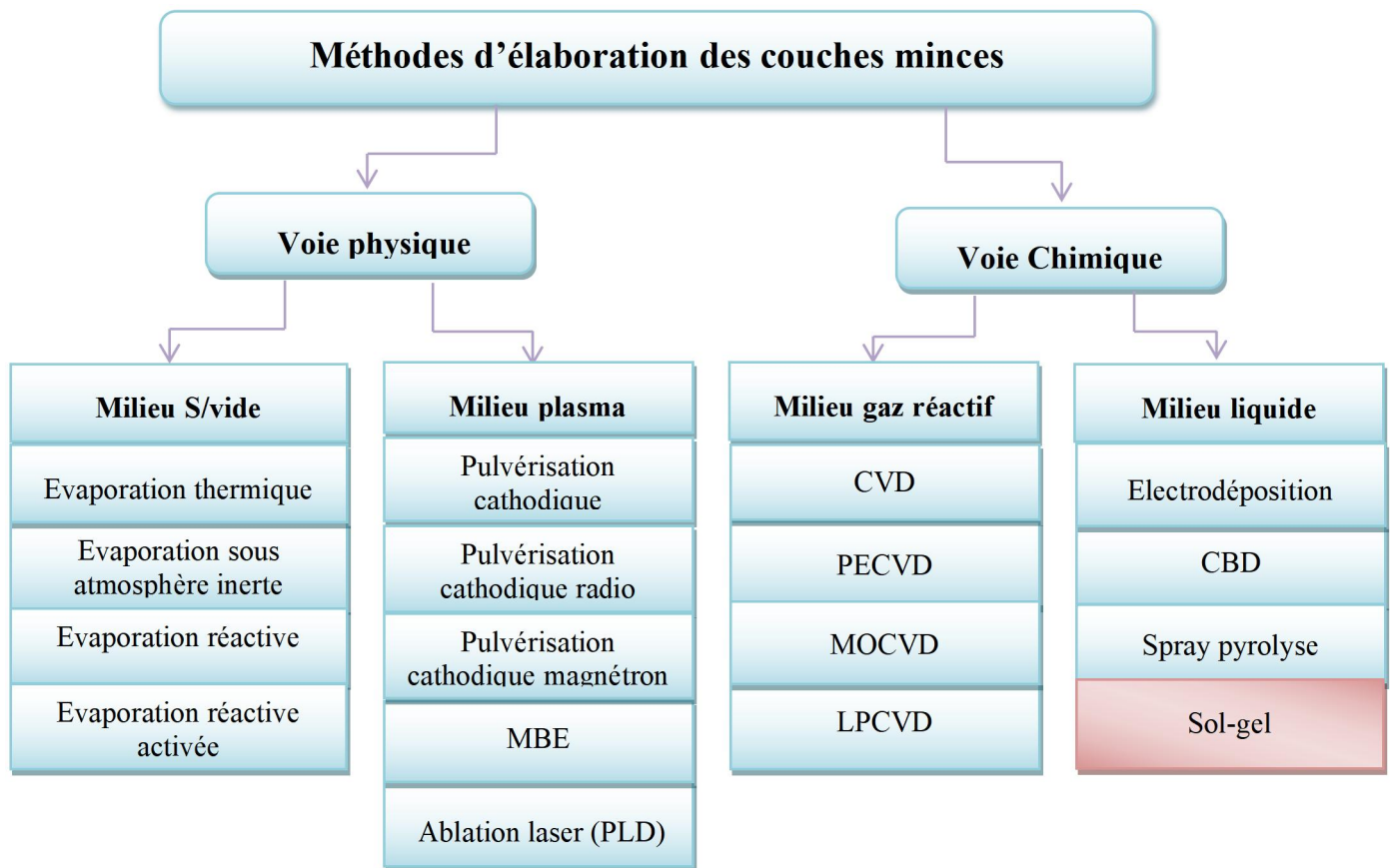


Figure I.9. Méthodes usuelles de dépôt de couches mince

D'autre part, les principales méthodes utilisées dans la fabrication des composants électroniques font appel à des techniques physiques de dépôt. Notons que durant ces deux dernières décennies certaines méthodes chimiques ont démontré une efficacité équivalente [47] à celle des méthodes physiques et tendent à les remplacer parmi lesquelles nous trouverons le procédé sol-gel. La figure I.9 illustre les principales méthodes permettant d'obtenir des dépôts en couches minces sous forme amorphe ou polycristalline.

Dans ce qui suit, nous allons décrire succinctement certaines techniques de dépôts notamment les plus populaires et dont la plupart ont été utilisées pour produire des couches minces de ZnO.

I.11 Dépôt des couches minces par voie physique :

Le dépôt par voie physique peut se réaliser sous vide ou dans un milieu plasma. Cette voie comprend plusieurs méthodes de dépôt dont :

I.11.1 Dépôt par évaporation thermique :

L'évaporation thermique illustrée par la figure I.10 est l'une des techniques en phase vapeur la plus utilisée. Elle consiste à chauffer par effet Joule un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur un substrat. Lorsque la température de liquéfaction est atteinte, la pression de vapeur du matériau peut transférer vers le substrat. Rappelons que la masse du matériau à déposer est contenue dans un creuset en Tungstène.

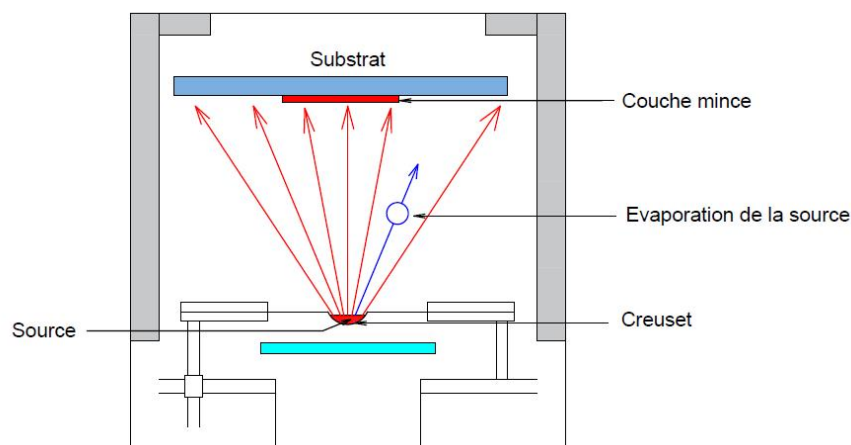


Figure I.10. Dépôt par évaporation thermique [48].

I.11.2 Dépôt par évaporation réactive : [49]

Cette technique permet de déposer un composé lorsque sa rareté, sa température de décomposition et ou sa pression de vapeur ne permettent pas de réaliser le dépôt par évaporation directe d'une part. De l'autre part, pour pallier à la perte de l'élément le plus volatil surtout si

celui-ci est un gaz .Alors pour conserver la stœchiométrie, nous devons compenser cette perte par l'évaporation réactive c'est-à-dire l'injection de l'élément perdu sous forme de gaz réactif dans l'enceinte d'évaporation. La réaction de formation du composé à partir du matériau de la source et du gaz réactif peut se produire en trois endroits :

- Sur la source par l'évaporation du composé
- En phase vapeur par la condensation du composé
- A la surface du dépôt en formation

La possibilité de réaliser un tel dépôt dépend de critères thermodynamiques (stabilité du composé à la température du substrat et à la pression utilisée) et de critères cinétiques.

I.11.3 Dépôt par évaporation réactive activée [50]

L'évaporation permet l'obtention des couches minces à une vitesse de dépôt élevée, sauf qu'elle produise des couches non stœchiométriques (mais cela dépend toutefois du matériau), présentant une faible adhésion sur le substrat et nécessitant une densité de puissance importante pour produire la phase gazeuse des matériaux ayant un point de fusion très élevé.

En revanche, le développement de l'évaporation réactive activée a permis de pallier ces inconvénients. Dans cette technique la phase vapeur est produite grâce à un faisceau d'électrons et la réactivité est accélérée par la présence d'un plasma réactif. D'autre part, la vitesse de dépôt du composé est souvent limitée par la cinétique de sa réaction de formation. L'effet attendu est l'activation de la phase vapeur, c'est-à-dire, l'accroissement de la réactivité de la vapeur et du gaz par création d'espèces actives, tels que :

- Atomes ou molécules ionisés
- Atomes ou molécules dans un état électronique excité
- Molécules excitées en vibration
- Atomes ou radicaux libres

Produisant divers matériaux entre autres les oxydes avec une excellente pureté [51]. La figure I. 11 montre un montage de production de couches minces de ZnO par la méthode d'évaporation réactive activée.

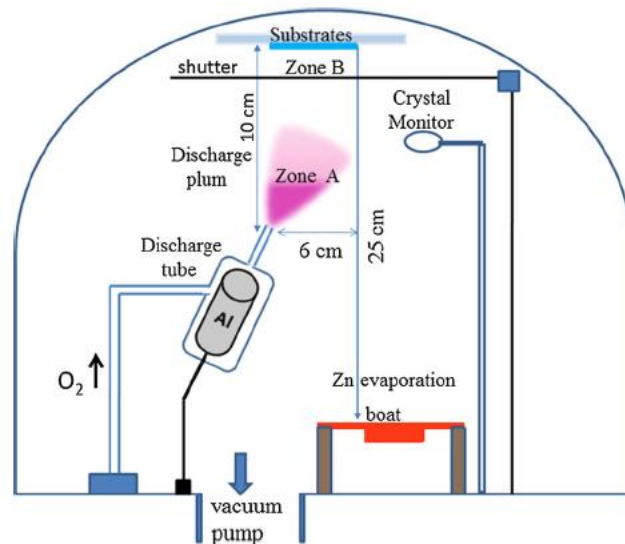


Figure I.11. Dépôt par évaporation réactive activée [52].

I.11.4 Evaporation sous atmosphère inerte : [53]

Ce procédé consiste à introduire dans une enceinte un gaz inerte, généralement l'argon, sous une pression comprise entre 10^{-3} et 10^{-1} Torr. La redistribution des directions des molécules de vapeur par suites des collisions avec les atomes du gaz inerte permet, sous certaines conditions, d'améliorer le pouvoir couvrant, c'est-à-dire l'homogénéité de l'épaisseur du dépôt, grâce au revêtement des fonds des trous et autres surfaces ne voyant pas la source. La condensation préférentielle de la vapeur au voisinage de la source (diminution du rendement de l'opération), ainsi que la porosité parfois importante des dépôts condensés à pression élevée, sont de sérieux inconvénients qui réduisent l'intérêt de ce procédé.

I.11.5 Dépôt par évaporation au canon à électrons : [54]

Dans cette méthode, un canon d'électrons est utilisé pour l'évaporation. Il consiste à chauffer un filament pour l'émission d'électron. Un faisceau d'électron est accéléré par le biais d'un potentiel de 5 à 10kV et focalisé sur le matériau à évaporer (figure I.12). Les électrons perdent presque toutes leurs énergies cinétiques en chaleur. La température du matériau évaporant peut s'élever par le bombardement des électrons au lieu de la chaleur de la résistance. La température du point de fusion de la cible pourrait atteindre 3000°C . A cette haute température, des taux d'évaporation extrêmement élevés atteignent les points de fusion les plus élevés des matériaux.

Notons que, les canons à électrons sont deux types, dans les deux le chemin du faisceau d'électrons est une ligne droite. D'autre part, la combinaison des champs électrostatique et

magnétique est utilisée pour focaliser le faisceau d'électrons sur la cible [55]. L'avantage de ce processus est qu'il offre un contrôle structural et morphologique des films, tandis que son inconvénient réside dans la dégradation du filament.

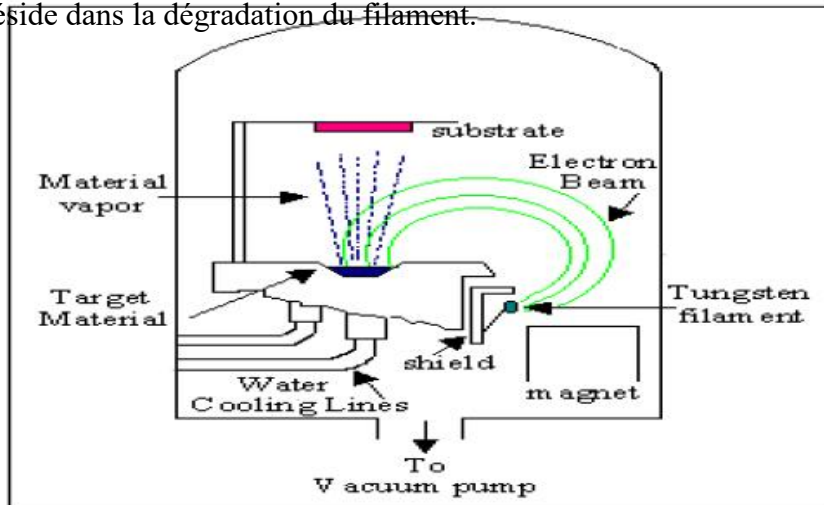


Figure. I.12 Montage expérimental de la méthode de l'évaporation du canon à électrons [55].

I.11.6 Dépôt par pulvérisation (Sputtering) :

La pulvérisation, c'est l'extraction sous vide des atomes du matériau cathode (cible) à déposer. Des ions généralement Ar^+ (atomes d'Argon ionisés ou plasma) accélérés par un potentiel électrique viennent bombarder la cathode, les atomes de cette dernière sont arrachés et vont se déposer sur le substrat. Le matériau à déposer se présente sous la forme d'une plaque, c'est la cible à pulvériser. La cible et le substrat sont introduits dans une enceinte sous vide. Il existe différentes techniques de pulvérisation : pulvérisation en courant continu (DC) ou à diode, pulvérisation radio fréquence, pulvérisation magnétron et pulvérisation réactive.

I.11.7 Dépôt par pulvérisation cathodique diode en courant continu (DC) : [56]

Le dispositif de pulvérisation cathodique en courant continu ou à diode (pulvérisation D.C) (figure I.13) est généralement utilisé pour des dépôts de couches métalliques ou semi-conductrices. Il est composé d'une enceinte à vide où règne une pression inférieure à 10^{-3} Torr, dans laquelle sont disposées deux électrodes planes, cathode et anode, distante de quelques centimètres. La tension appliquée au cours de la pulvérisation DC est une tension continue de l'ordre de 3 à 5 KV.

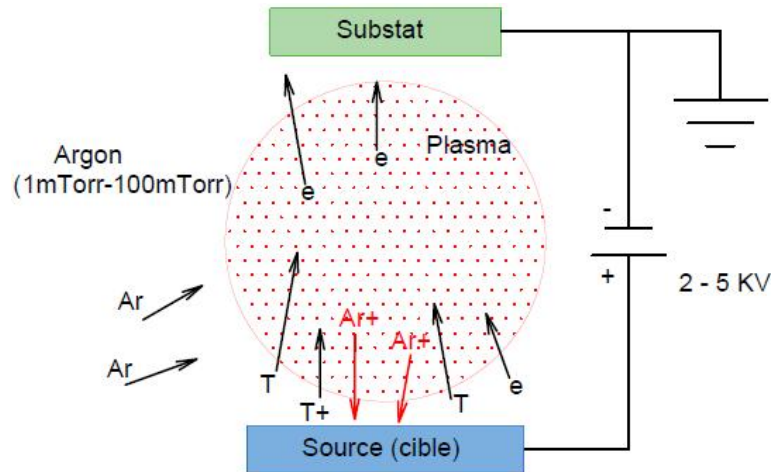


Figure I.13. Dépôt par pulvérisation cathodique.

I.11.8 Dépôt par pulvérisation cathodique radio fréquence (RF) : [57]

La pulvérisation cathodique radio fréquence a été créée comme moyen de dépôt des couches minces de matériaux isolants (figure I.14). Le problème rencontré dans le cas d'une cible isolante en pulvérisation DC, peut être évité en appliquant une tension alternative à fréquence élevée aux bornes des électrodes.

Lors de l'alternance négative les ions positifs sont attirés vers la cathode (cible), au cours de l'alternance positive ce sont les électrons qui vont être attirés à leur tour vers la cible, neutralisant ainsi la charge positive sur la cible qui est apparue au cours de la précédente alternance.

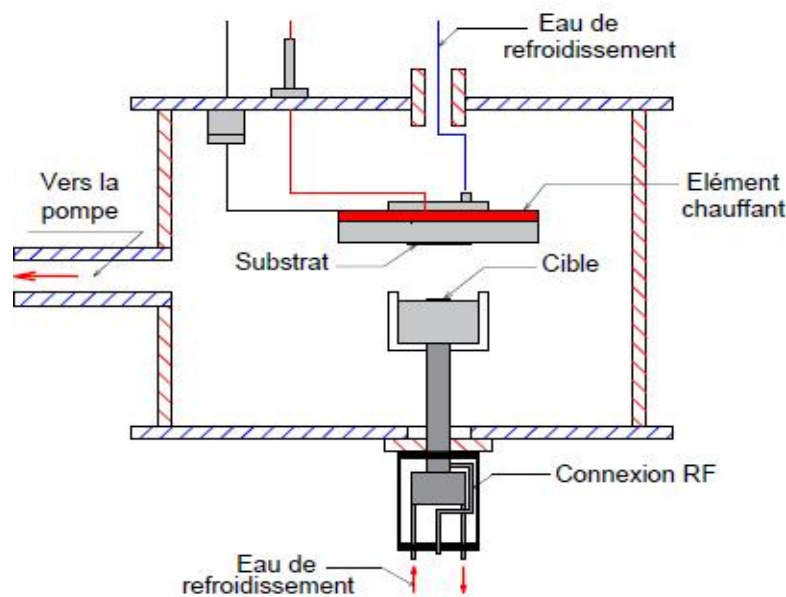


Figure I.14. Dépôt par pulvérisation cathodique RF.

I.11.9 Dépôt par pulvérisation cathodique magnétron : [58]

Le principe fondamental de la pulvérisation magnétron est l'ajout d'aimants permanents derrière la cathode (figure I. 15). L'intensité du champ magnétique de ces aimants, au voisinage de la cible et parallèlement à sa surface, est de quelques centaines de Gauss. Le procédé magnétron, par rapport à la pulvérisation diode, permet d'abaisser la pression.

Cette diminution de la pression de dépôt entraîne une large augmentation du libre parcours moyen des ions. Par conséquent, leur énergie se trouve considérablement accrue et résulte en une augmentation du rendement de pulvérisation. La combinaison des deux champs électrique \vec{E} et magnétique \vec{B} agit sur les électrons par l'intermédiaire de la force $\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B})$ de Lorentz. La probabilité d'ioniser les atomes du gaz est accrue. Le bombardement ionique de la cible dans cette zone s'intensifie alors considérablement, conduisant à une augmentation du rendement de pulvérisation.

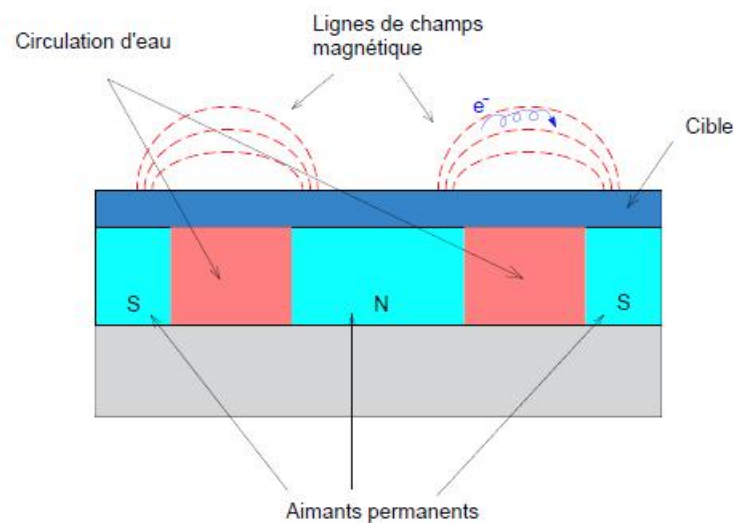


Figure I.15. Dispositif magnétron.

I.11.10 Dépôt par pulvérisation cathodique réactive : [45]

Dans la pulvérisation réactive les couches minces sont déposées sur des substrats par pulvérisation à partir des cibles métalliques en présence cette fois-ci d'un gaz réactif mélangé au gaz inerte de travail (Ar), qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés du matériau à déposer (figure I.16). Le gaz réactif peut être dans la plupart des temps un oxyde, nitrure, carbure et sulfure. Durant la pulvérisation réactive, le film résultant est soit une solution solide

d'alliage de cible métallique, un composé ou le mélange des deux lequel a été dopé avec l'élément réactif.

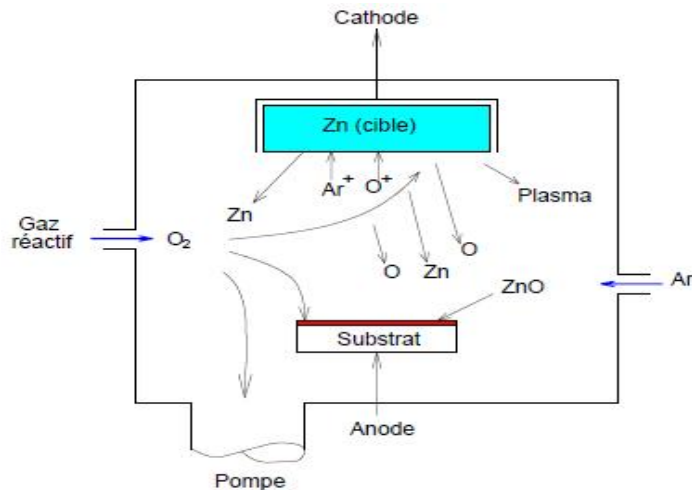


Figure I.16. Dépôt par pulvérisation cathodique réactive.

I.11.11 Dépôt épitaxial par jet moléculaire (MBE) [59]

Cette technique consiste à envoyer des molécules à la surface d'un substrat dans un vide très poussé afin d'éviter le choc ou la contamination sur le parcours. Le principe de la source est l'évaporation sous vide (cellule de Knudsen) par chauffage. Les sources d'évaporation peuvent être de nature et de dopages différents. Pour chaque élément évaporé, il faut adapter la puissance de chauffe des cellules et aussi du porte-substrat. Par le contrôle des cellules d'évaporation, on crée un jet de molécules en direction du substrat ; on peut ainsi réaliser couche par couche des structures très complexes. Cette opération est lente et ne concerne qu'un seul substrat à la fois. La vitesse de croissance est de l'ordre de 1nm par minute. Elle est donc très couteuse et ne concerne que des dispositifs à très forte valeur ajoutée.

I.11.12 Dépôt par faisceau laser (ablation laser) : [60]

La méthode consiste à diriger un faisceau laser intense pulsé focalisé sur le matériau à déposer. Au contact de la matière, ce faisceau va arracher les atomes qui vont se déposer sur le substrat. Ce dépôt s'effectue dans un environnement ultravide (figure.I.17). Notons que l'obtention des dépôts épitaxiaux dépende de la nature du substrat. De plus, la vitesse de croissance du matériau est contrôlée en comptant le nombre d'impulsions laser utilisées. Cette technique PLD (Pulsed Laser Deposition) est bien adaptée à la croissance d'oxydes ou de matériaux réfractaires et utilise des cibles de très petites dimensions, sur une surface de quelques

millimètres carrés. En fait, le processus d'ablation est plus complexe, puisqu'il se forme localement une plume de plasma et que les particules éjectées ne sont pas en équilibre thermodynamique. Néanmoins, elle présente un avantage considérable est de ne nécessiter aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte, c'est un avantage très significatif pour les dépôts effectués dans un environnement ultravide.

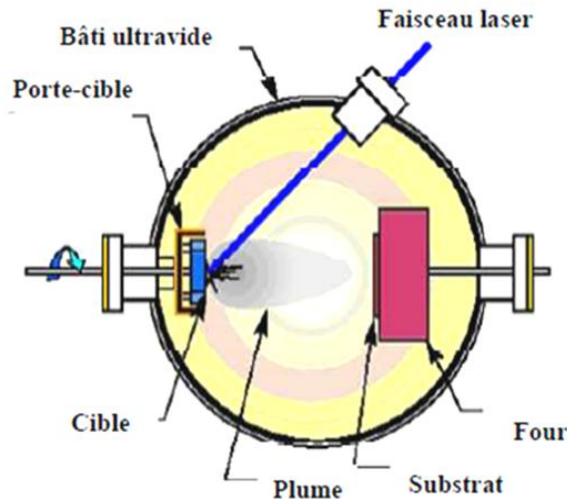


Figure I.17. Schéma du bâti d'ablation laser.

I.12 Dépôt des couches minces par voie chimique :

Le dépôt chimique peut se réaliser dans deux milieux différents :

- ❖ En milieu gazeux

I.12.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

La technique de CVD (Chemical Vapor Deposition) consiste à faire déposer des couches minces à partir de sources de gaz contenant les éléments précurseurs avec une épaisseur contrôlée, sur différents types de substrats. Les précurseurs gazeux utilisés pour le dépôt doivent être condensables en surface. Cette technique utilise la température pour activer la réaction des précurseurs pendant le dépôt. Elle s'effectue en général dans un four à une température variant de 800 à 1000 °C et dans lequel on introduit les espèces réactants.

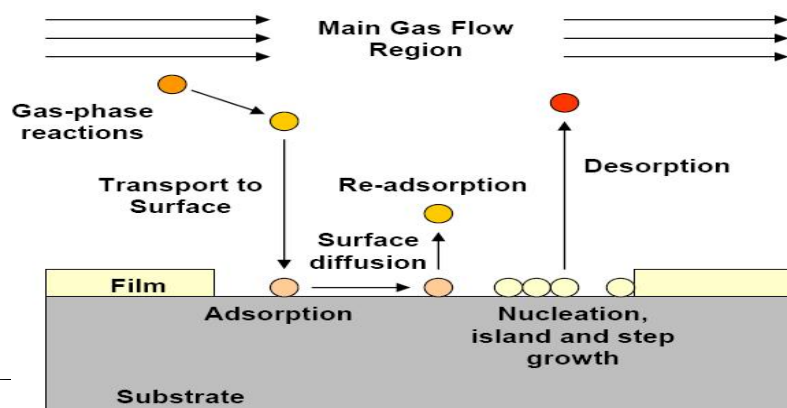


Figure I.18. Processus fondamentaux du CVD [61].

Dans le réacteur, les gaz se dissocient grâce à la température pour fournir le matériau désiré qui se dépose à la surface du substrat (figure I. 18). D'autre part, selon les valeurs de la pression de dépôt, on modifie la qualité des couches pour obtenir les propriétés physico-chimiques voulues.

I.12.2 Dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma (PECVD) : [62]

Cette technique est fondée sur la création d'espèces ou d'éléments à déposer à basse température grâce à l'apport d'énergie sous forme électromagnétique (source radiofréquence en général). Ce dépôt évite donc des passages à haute température qui peut entraîner une réorganisation des dopants par exemple. Afin d'améliorer la qualité du matériau des couches déposées, il est nécessaire de chauffer les substrats à quelques centaines de degrés. Cependant, les couches minces obtenues sont souvent contaminées par des gaz très réactifs issus de la réaction chimique.

Les avantages de ce procédé sont la facilité d'obtenir un assez grand nombre d'éléments ou de composés chimiques, et la bonne qualité des couches.

I.12.3 Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD) :

Dans cette technique, on réalise un dépôt chimique en phase vapeur à basse pression. Ce dépôt s'effectue normalement dans un four à des températures de l'ordre de 500 à 600 °C. On injecte alors les gaz qui réagissent et qui synthétisent le matériau à déposer. Pour ce type de dépôt les paramètres les plus importants sont la pression, la température et éventuellement le type de gaz dopant utilisé. A noter que certains paramètres de dépôt influent directement sur la morphologie du matériau et affectent par conséquent ses propriétés électriques

Dans le processus de déposition par LPCVD, la pression de contrôle est en dessous de 0,1Torr. Dans le cas de ZnO, LPCVD exige une basse température d'opération par rapport à celle de l'évaporation thermique, mais au-delà de 900°C. Elle a été utilisée dans la production d'une variété de nanostructures de ZnO [63].

I.12.4 Dépôt chimique en phase vapeur à source organométallique (MOCVD) :

Le dépôt par MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) est presque identique aux autres types de CVD. Elle consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact avec le substrat dans un très haut niveau de vide et une très haute température. Le montage comprend une partie pour distribuer le gaz, un saturateur pour obtenir le matériau organométallique sous forme gazeuse et un bâti qui comprend l'arrivée du gaz et un porte substrat pouvant se déplacer. Le chauffage du substrat est contrôlé et un système de pompage pour évacuer les gaz résiduels. . Elle est utilisée pour la synthèse de couches minces et des nanostructures.

❖ En milieu liquide

I.12.5 Dépôt par spray pyrolyse :[64]

Cette méthode consiste à utiliser une solution de précurseurs qui contiennent des éléments constituant le matériau à déposer (figure I.19). Elle permet de remédier aux problèmes rencontrés dans le procédé CVD. De plus, le spray pyrolyse permet ainsi d'augmenter le champ d'application des techniques de dépôt chimique en phase gazeuse. Le matériau source n'est pas utilisé sous forme vapeur mais en solution sous forme d'un fin brouillard. La solution est ensuite vaporisée puis projetée à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé L'aérosol peut être transporté à une température proche à celle de l'ambiante, jusqu'à la zone de la réaction.

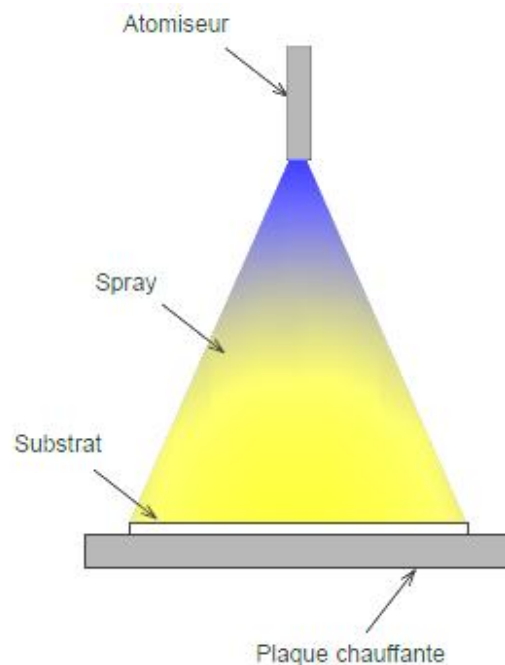


Figure I.19. Schéma de la technique du spray pyrolyse.

I.12.6 Dépôt par électrodéposition : [65]

L'électrodéposition est une technique de dépôt de couches minces en phase liquide basée sur les réactions d'oxydoréduction. Deux électrodes métalliques sont plongées dans une solution électrolytique, en appliquant un champ électrique externe à travers les électrodes, les ions du métal de la solution vont se déposer sur la cathode en produisant un film.

I.12.7 Dépôt en bain chimique (CBD) : [66]

Le dépôt en bain chimique (en anglais chemical bath deposition (CBD)) est une technique qui produit une structure solide en une seule immersion par le contrôle des cinétiques de formation du solide et ce sans changement des états d'oxydation des métaux.

Généralement un agent complexant est employé pour limiter l'hydrolyse de l'ion métallique et pour donner une certaine stabilité au bain. Elle est moins coûteuse, facile à réaliser et peut être employée pour des grandes surfaces. De plus, elle n'exige pas un équipement onéreux, uniquement des solutions et des composants montés sur des substrats. L'inconvénient de cette méthode est lié à la protection de l'environnement (solution déversée après chaque usage).

I.12.8 Dépôt par le procédé sol-gel :

Dans notre travail, nous avons synthétisé nos couches minces par une méthode d'élaboration qui a suscité l'intérêt du monde industriel, connue sous le nom de procédé sol-gel correspondant à l'abréviation « solution-gélification [67]. C'est une méthode chimique humide qui se réalise dans des conditions dites douces (proche de la température ambiante) et offrant beaucoup d'avantages dont les plus significatifs sont :

- Simple à mettre en œuvre moyennant un matériel pas cher et facile à conduire ;
- Maîtrise et contrôle facile des paramètres de dépôt ;
- Possibilité de produire de matériaux très purs et stœchiométriques ;
- Reproductibilité des dépôts.

D'autre part, cette technique permet l'élaboration de matériaux céramiques à partir de précurseurs moléculaires en solution. Cela consiste à former un réseau d'oxyde par polymérisation des précurseurs. L'ensemble des réactions de polymérisation s'effectue en solution à température ambiante. Il suffit en suite d'un traitement thermique à température modérée pour réaliser le séchage, la densification, et éventuellement la cristallisation.

Dans ce procédé d'élaboration, nous considérons que le solide obtenu est un véritable polymère formé d'une infinité d'entités élémentaires qui sont généralement des monomères ou des clusters. Un point essentiel du procédé sol-gel est la production de structures colloïdales (sol) ou poreuses (gel). Les propriétés de ces structures dépendent des changements physico-chimiques de surface.

I.13 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique sur l'oxyde de zinc (ZnO). Ainsi, nous avons décrit les différentes propriétés jugées pertinentes, afin de mieux comprendre ce matériau. Dans une première partie, nous avons présenté ses propriétés cristallographiques en rappelant ses paramètres usuels et certaines de ses propriétés semi-conductrices du matériau en particulier sa structure électronique de bandes ainsi que propriétés optiques, en mettant en évidence l'influence de la taille des grains sur le gap optique et par conséquent sur les phénomènes de luminescence, sachant bien que la structure granulaire est à l'origine de plusieurs phénomènes optiques en particulier.

Dans une deuxième partie, les différentes méthodes de dépôt de couches minces ont été décrites. Nous avons constaté que la majorité de ces méthodes ont été utilisées pour fabriquer de couches minces de ZnO. Ceci, nous a permis d'appréhender certains inconvénients et avantages de chaque méthode de dépôt pour d'éventuelles utilisations futures. Dans le chapitre suivant, nous reprenons le procédé sol-gel plus en détail, notamment la technique du trempage-retrait (dip-coating) avec laquelle nous avons élaboré nos dépôts

CHAPITRE II :
TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES
ET DE CARACTÉRISATION

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES ET DE CARACTÉRISATION

II.1 Introduction :

Ce deuxième chapitre, est structuré de la manière suivante : nous allons dans une première partie aborder le procédé sol-gel par présenter brièvement les connaissances de base du procédé, notamment les différents concepts y afférents. Ensuite, nous décrivons les deux méthodes de dépôt des couches minces associées au procédé sol-gel qui sont le trempage-retrait (dip-coating) et la centrifugation (spin-coating). Nous mettons l'accent sur la première, méthode avec laquelle nous avons réalisé nos couches minces. Les voies organique et inorganique du procédé et le protocole expérimental de l'élaboration des couches minces seront également présentés. Dans une deuxième partie, une description détaillée sera consacrée aux différentes techniques de caractérisation utilisées lesquelles vont nous permettre d'évaluer les différentes propriétés de couches minces préparées.

II.2 Le procédé sol-gel :

II. 2.1 Aperçu historique :

Les études sur les sols et les gels se faisaient pendant longtemps à des fins académiques. Dans les années soixante (1960), les sols et les gels étaient utilisés pour l'élaboration des céramiques, Il y avait également des travaux qui ont été faits sur la formation de matériaux de type silicates, argiles ou oxydes tels que ceux de Matijevic pour produire des particules colloïdales de taille et de forme contrôlées [68]. Depuis 1970, les recherches se sont développées dans le domaine des gels et colloïdes inorganiques et ont conduit à un nombre important d'applications, dont certaines ont atteint le monde industriel.

II.2.2 Notions générales sur le procédé sol-gel :

II.2.2.1 Définition d'une particule colloïdale :

Les particules colloïdales sont des macromolécules organiques ou minérales qui, placées dans l'eau, ne forment pas une solution, mais forment une suspension colloïdale ou encore qui ne passent pas à travers une membrane de dialyse. Les dimensions de ces particules en dispersion dans le sol sont comprises entre 20 à 2000 Å soit 10^3 à 10^9 atomes par particule [69].

II.2.2.2 Définition d'un sol :

Un sol est la dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. Les particules colloïdales sont des molécules de tailles suffisamment petites c'est pourquoi les forces nécessaires à leurs dispersions dans la solution ne soient pas surpassées par la gravitation.

II.2.2.3 Définitions d'un gel :

Un gel est composé d'au moins deux constituants qui sont le solvant fortement majoritaire, piégé par une petite quantité du second composé qui forme un réseau macroscopique tridimensionnel envahissant tout le volume réactionnel disponible. Le gel se comporte comme un solide mou et facile à déformer. L'interconnexion ou le maillage étant fin, il laisse passer la lumière.

D'autre part, un gel est dit physique si la cohésion est assurée par des interactions électrostatiques ou de forces de Van der Waals et que les liaisons entre les particules peuvent être rompues par action mécanique avec passage du gel au sol. Ce qui lui donne le caractère de réversibilité [70].

Par contre, il est dit chimique si la cohésion du système est assurée par des liaisons chimiques (covalentes, ioniques...). Il n'y a pas de réversibilité. En outre, le gel est dit colloïdal si le réseau solide est constitué de particules nanométriques. Il est polymérique si le réseau solide est constitué d'unités chimiques sub-colloïdales (macromolécules). Il existe différents types de gel dont :

Hydrogels : gels obtenus à partir d'une solution aqueuse

Alcogels : gels obtenus en milieu alcoolique

Xerogels : gels dont le solvant a été enlevé par évaporation à température ambiante

Aerogels : gels dont le solvant a été évacué dans des conditions hypercritiques dans un autoclave

II.2.2.4 Définition d'un précipité :

Un précipité est le résultat de la formation d'agglomérats séparés et denses dans des conditions où ils ne peuvent pas dispersés d'une manière stable au sein du liquide [69].

II.2.3 Description du procédé sol-gel :

II.2.3.1 Introduction :

On définit la méthode sol-gel comme étant une voie de synthèse de céramiques dans laquelle les étapes intermédiaires comportent un sol et/ou un gel [69]. Plus précisément, le processus chimique se résume par une croissance d'oxo-polymères en solution [71].

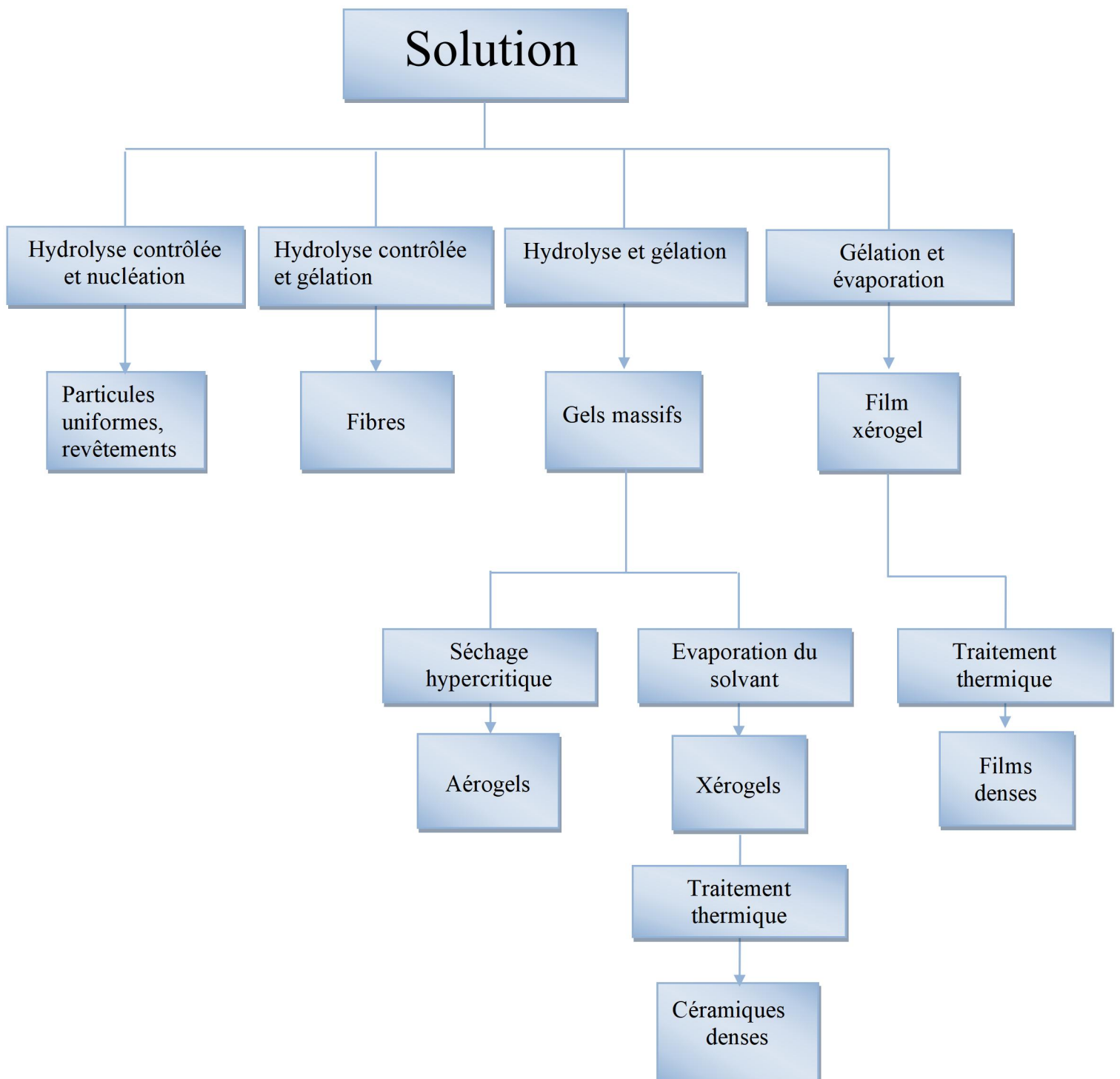


Figure II. 1. Différents matériaux du procédé sol-gel [69].

Lors de ce processus des conditions permettent d'assembler des polymères ou des architectures supramoléculaires organiques et des composés à base d'oxydes formant de nombreux solides minéraux. La figure. II. 1 montre les matériaux et leurs voies de synthèse obtenus par le procédé sol-gel (poudres, films, fibres et des pièces de forme standards : monolithes).

II.2.3.2 Les voies du procédé sol-gel :

Deux voies pour obtenir des polymères inorganiques selon la nature des précurseurs à savoir : les sels métalliques et les alcoxydes [71] ;

la voie inorganique (colloïdale ou aqueuse) [69]

La voie inorganique (appelée parfois méthode de précipitation) est à la base de nombreux procédés de fabrication industrielle de poudres. C'est la méthode privilégiée pour la synthèse des matériaux céramiques, elle comporte deux étapes :

- a) Variation du pH de la solution : la diminution de pH conduit à la formation d'espèces protonées (poudres) et l'augmentation du pH conduit à des espèces plus denses (films)
- b) Polycondensation avec élimination des molécules d'eau.

la voie organométallique (polymérique)

Cette voie est relativement coûteuse, mais permet un contrôle assez facile de la taille des grains. Les précurseurs moléculaires utilisés dans ce cas sont des composés organométalliques dont les alcoxydes de formule générale $M(OR)_n$ où M désigne un atome métallique de valence n et R un groupement alkyl ($R = C_nH_{2n+1}$) sont les plus utilisés. Dans cette voie, il y a hydrolyse et condensation en ajoutant de l'eau à la solution d'alcoxyde. Comme les alcoxydes et l'eau n'étant pas miscibles, les réactions se déroulent dans un solvant commun qui est en général l'alcool correspondant à ROH. Cette polymérisation inorganique fait intervenir deux types de réactions chimiques [72].

Une étape d'initiation que nous appelions hydrolyse et l'étape suivante ou étape de propagation que nous appelions condensation. Elles seront détaillées dans la prochaine séquence. Rappelons que c'est la voie (organométallique) que nous avons utilisée dans notre travail pour la synthèse de nos échantillons.

II.2.3.3 Réactions d'hydrolyse et de condensation :

Lors du mélange de différents ingrédients, un ensemble de réactions chimiques se déroulent :

- **Hydrolyse** : L'hydrolyse a pour but d'engendrer une fonction réactive et ce pour déclencher une attaque nucléophile de l'atome d'oxygène sur l'atome métallique, selon un processus montré par la figure II.2. Elle consiste à remplacer un groupement hydroxy ou un ligand hydroxyle (OH) par un groupement alcoxy (OR) :

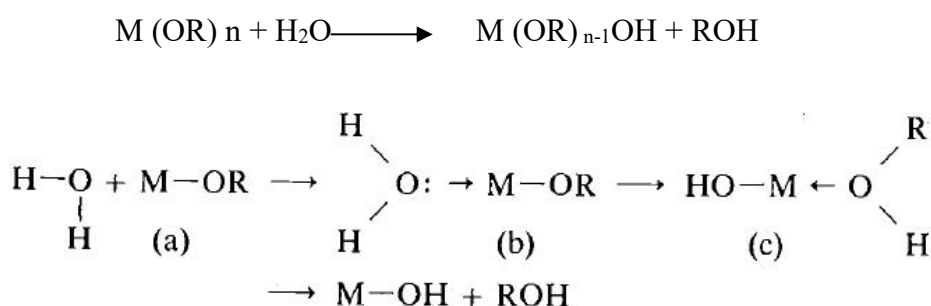


Figure II. 2 Mécanisme réactionnel de l'hydrolyse.

- **Condensation** : La condensation suit spontanément et conduit à la formation d'oxygènes pontants avec élimination d'une molécule d'eau ou d'alcool selon les conditions de la réaction. Elle peut se réaliser de différentes manières :

- ✓ Oxolation : elle se produit entre deux molécules au moins partiellement hydrolysées, et qui génère une molécule d'eau (la figure II. 3).

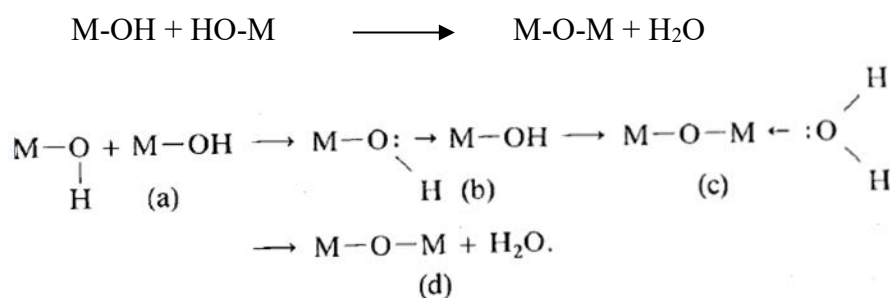
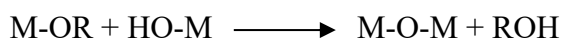


Figure II. 3. Mécanisme réactionnel de la condensation (d'oxolation).

- ✓ Alcoxolation : elle se produit entre une molécule non hydrolysée et une molécule au moins partiellement hydrolysée en générant une molécule d'alcool (figure II.4).



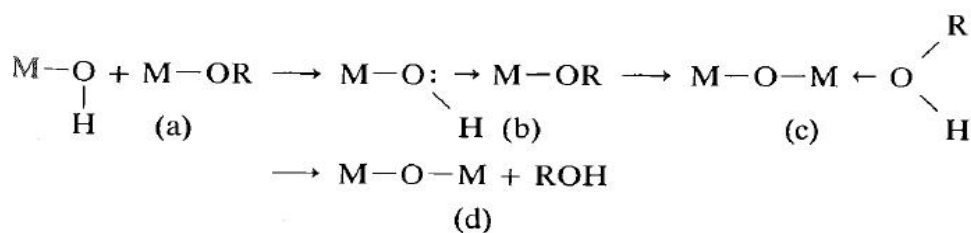


Figure II. 4. Mécanisme réactionnel de la condensation (alcoxolation).

A la fin de la réaction de la condensation, tous les atomes d'oxygène deviennent pontants et l'on forme un réseau d'oxyde MO_n . D'autre part, à partir de la cinétique des réactions d'hydrolyse-condensation, la catalyse acide ou basique modifie de façon sensible la morphologie des produits obtenus (poudres ou films). En milieu acide (pH faible), on favorise les réactions de condensation en bout de chaîne, et on forme des espèces peu ramifiées qui conduisent à des polymères linéaires, tandis qu'en milieu basique (pH fort) on favorise les réactions de condensation en milieu de chaîne et on forme des espèces très ramifiées qui conduisent à des particules colloïdales denses.

D'autre part, la précipitation des ions Zn^{2+} sous forme d'hydroxyde $\text{Zn}(\text{OH})_2$, est évitée grâce à l'existence du complexant. La complexation est assurée par le nucléophile associé à la MEA. La figure II. 5 illustre un mécanisme résumé sur le phénomène de complexation proposé par L. Znaidi et al. [73].

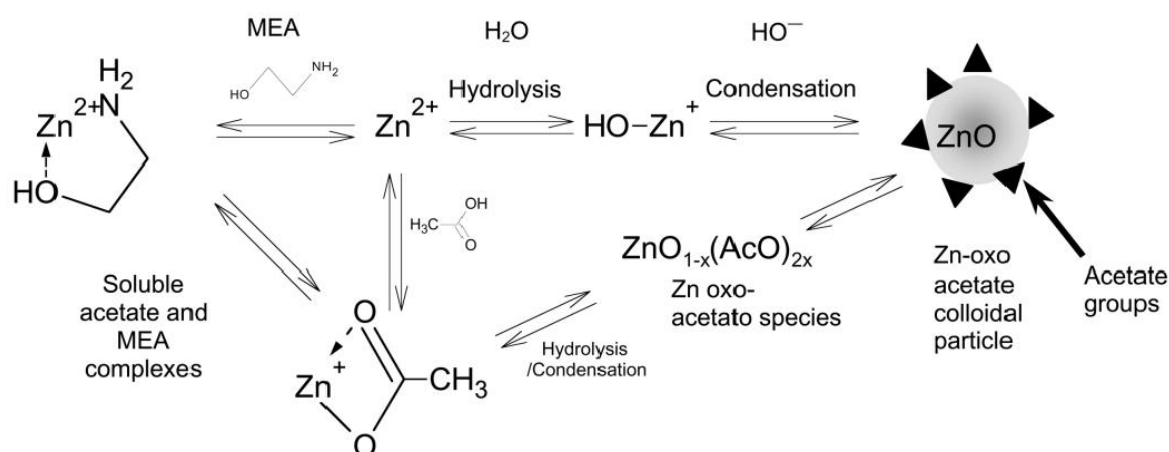


Figure II. 5. Schéma de l'équilibre chimique prenant place dans la solution initiale. Hydrolyse et condensation stimulées par la température [73].

Cette complexation peut être assurée par la concurrence des espèces nucléophiles à savoir l'ion nucléophile associé à la MEA ($\text{NH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2^-$), OH^- et CH_3COO^- produisant des composés

$Zn(C_2H_7ON)^{2+}$, $Zn(OH)^+$, et $Zn(CH_3COO)^+$ comme espèces intermédiaires et qui peuvent évoluer pour produire un amas primaire $Zn_4O(Ac)_6$ dont l'hydrolyse et la condensation progressives permettent la formation de ZnO [74].

II.2.4 Les méthodes de dépôt des couches minces par voie sol-gel :

II.2.4.1 Le trempage-retrait (dip-coating) :

Cette méthode consiste à immerger un substrat dans la solution ou le sol et à le retirer perpendiculairement à la surface du liquide, à vitesse constante entraînant ainsi une certaine quantité de solution (figure.II.6). L'épaisseur du film dépend de la quantité de matière entraînée lors du retrait substrat. La quantité de matière entraînée est fonction de la vitesse de retrait et de la viscosité de la solution

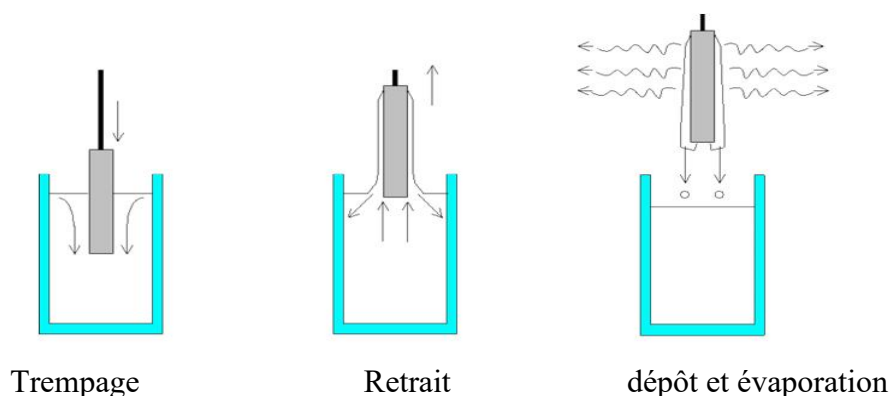


Figure. II. 6. Etapes du trempage-retrait (dip-coating) [75]

Lors du retrait du substrat, le liquide va s'écouler le long du substrat (drainage). A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux. Ce procédé va se diviser en (05) étapes : l'immersion, le début du tirage, le dépôt, l'écoulement par gravitation (drainage), et l'évaporation.

II.2.4.2 La centrifugation (spin-coating) :

Il s'agit d'un dépôt de centrifugation. Cette méthode permet de réaliser des couches homogènes et extrêmement minces. Après avoir monté un substrat sur le spin-coater et déposé dessus une petite quantité de la solution, celui-ci subit un mouvement de rotation, dont le but est d'avoir un étalement homogène de la solution (figure. II. 8). Le film ainsi formé s'amincit par écoulement centrifuge et évaporation. Trois paramètres sont contrôlés par cette méthode :

- La vitesse de rotation
- L'accélération

- Le temps de rotation

Cette méthode permet de synthétiser des couches homogènes et extrêmement minces. Elle passe par quatre phases : le dépôt, le spin-up, le spin-off et l'évaporation [75]. L'excès de liquide déposé sur le substrat (phase de dépôt) s'écoule radialement vers l'extérieur, sous l'effet de la force centrifuge, durant la phase de spin-up. Puis cet excès s'écoule sur le périmètre. Il est éjecté sous forme de gouttelettes ; c'est le spin-off.

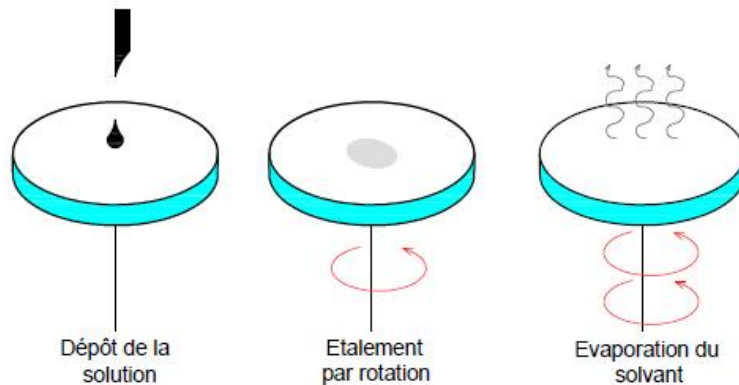


Figure. II.7. Les étapes spin-coating [75].

II.3 Elaboration des échantillons de ZnO par le procédé sol-gel avec la technique trempage-retrait (dip-coating) :

II.3.1 Introduction :

Dans le but d'étudier l'effet du rapport molaire r du stabilisant (MEA) sur le précurseur (ZnAc) ($r = [\text{MEA}] / [\text{ZnAc}]$) sur les différentes propriétés structurales, morphologiques, optiques et de guidage du matériau ZnO, et de vouloir également optimiser certains paramètres de dépôt en vue d'obtenir des films minces pour des applications optoélectroniques. Ainsi, nous avons procédé à la synthèse des couches minces de ZnO, dont les conditions et les produits utilisés seront décrits dans ce qui suit

II.3.2 Identification des produits utilisés :

II.3.2.1 Le précurseur :

Le précurseur que nous avons utilisé est un alcoxyde. Rappelons que les alcoxydes sont des matériaux chers mais qui sont les plus souvent utilisés dans le procédé sol-gel. Cependant, la préparation d'un sol stable à base de ce genre de précurseurs est difficile car ils sont très réactifs et moins stable dans l'air, ce qui crée des risques d'intoxication ou d'explosion. Dans notre travail, nous avons opté pour l'acétate de zinc dihydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) comme

précurseur vu son coût relativement faible. Il n'exige pas des précautions particulières et n'est pas toxique également.

Ce précurseur a été utilisé dans l'élaboration des couches minces de ZnO par différentes techniques telles que MOCVD [76], MBE [77], spray pyrolysis [78]. La décomposition thermique de l'acétate de zinc commence à 240°C [79], ce qui facilite le prétraitement à 300°C. Il est le plus employé comme précurseur dans la synthèse des couches minces par le procédé sol-gel [80].

II.3.2.2 Le solvant :

Selon une étude bibliographique, les solvants les plus populaires dans la réalisation des couches de ZnO sont le méthanol [80], l'éthanol [81] et l'isopropanol [82]. L'éthanol et le méthanol sont moins basiques que l'eau de pH près de 6. La pression de vapeur et la polarité sont les caractéristiques principales du solvant utilisé. Ces propriétés assurent l'homogénéisation des réactifs dans le milieu réactionnel, la quantité de nucléons formés et l'orientation préférentielle de la croissance des nucléons [83].

Leur point d'ébullition est inférieur à 200°C, température de début de cristallisation de couches de ZnO obtenues à partir de l'acétate de zinc [84]. La cristallisation peut ainsi avoir lieu après vaporisation totale du solvant. L'éthanol a été choisi, car il a une mouillabilité de surface plus importante et présente moins de risques par rapport au méthanol [85]. Il a été montré que l'utilisation de l'éthanol comme solvant favorise l'orientation des films de ZnO selon l'axe c [86]. Quant à l'isopropanol, il n'a pas été choisi car il semble qu'il perturbe la croissance des couches selon l'orientation préférentielle [87].

II.3.2.3 Le complexant (le stabilisant) :

Les agents complexants désignent des constituants chimiques capables de se lier à certains corps en les rendant inactifs. C'est le cas des groupes amines et/ou les groupes hydroxyles des alkanolamines vis-à-vis de Zn^{2+} dans les solutions d'acétate de zinc.

Les complexants ont la propriété d'inactiver les ions métalliques afin de les rendre une partie d'une structure cyclique [73]. Ils sont principalement utilisés dans la synthèse de couches minces de ZnO, et qui sont la monoéthanolamine (MEA) [83], la diéthylènetriamine (DEA) [88], la triéthanolamine (TEA) [89] l'acétylacétone [90] et l'acide acétique [91]. Dans notre travail, nous avons utilisé les alcolamines, connus pour complexer les ions métalliques [72]. Ils améliorent aussi la solubilité et la stabilité vis-à-vis de l'hydrolyse du précurseur [86], plus

particulièrement la MEA, peut agir de deux manières. Elle peut agir comme un élément complexant ou / et constituer un pont entre deux atomes de zinc.

Il a été observé que l'orientation préférentielle selon l'axe c, était favorisée en choisissant la monoéthanolamine (MEA) comme complexant plutôt que la diéthanolamine DEA [92].

Les films issus de la solution contenant la MEA, sont par contre transparents même lorsque le film est soumis à un traitement de 600°C.

II.3.2.4 Le substrat :

Les substrats utilisés dans la déposition sont des lames en verre de surfaces 26x26 mm². Ces dernières sont le matériau de base dans l'électronique intégrée [93]. Lors de la déposition de la première couche, le substrat est le matériau de base de dépôt. Pour les suivantes couches, c'est la couche intermédiaire qui joue le rôle de substrat. Ces substrats en verre sont transparents jusqu'à environ 320nm, ils permettent ainsi des mesures optiques (transmittance et PL) [94]. D'autre part, il a été rapporté que le verre permette d'obtenir des films orientés selon l'axe c [93], c'est pour cette raison, nous l'avons préféré dans cette synthèse.

II.3.3 Protocole d'élaboration :

La figure II. 8 montre l'ordre des étapes du processus expérimental de l'élaboration de couches minces de ZnO et ce à partir du mélange du précurseur acétate de zinc dihydraté (ZnAc), un solvant : l'éthanol (C₂H₅OH) et le monoéthanolamine (MEA) de formule C₂H₅NHOH. Ce dernier est ajouté pour faire dissoudre l'acétate de zinc (peu soluble dans l'éthanol) et empêcher la précipitation de Zn(OH)₂.

Après agitation du mélange pendant 60 minutes à 60°C, on obtient une solution transparente qui sera utilisée soit directement pour le dépôt, soit après un temps de vieillissement à une température bien définie. La méthode utilisée est le trempage-retrait (dip-coating). Les films obtenus subiront ensuite un séchage dans une étuve à 200°C pendant 15 minutes pour garantir l'évaporation des solvants. Cette procédure a été répétée 8 fois pour accroître l'épaisseur. Enfin, les couches minces obtenues seront recuites à 500°C pendant 2 heures pour une cristallisation complète. Toutes ces étapes seront finement détaillées dans la suite.

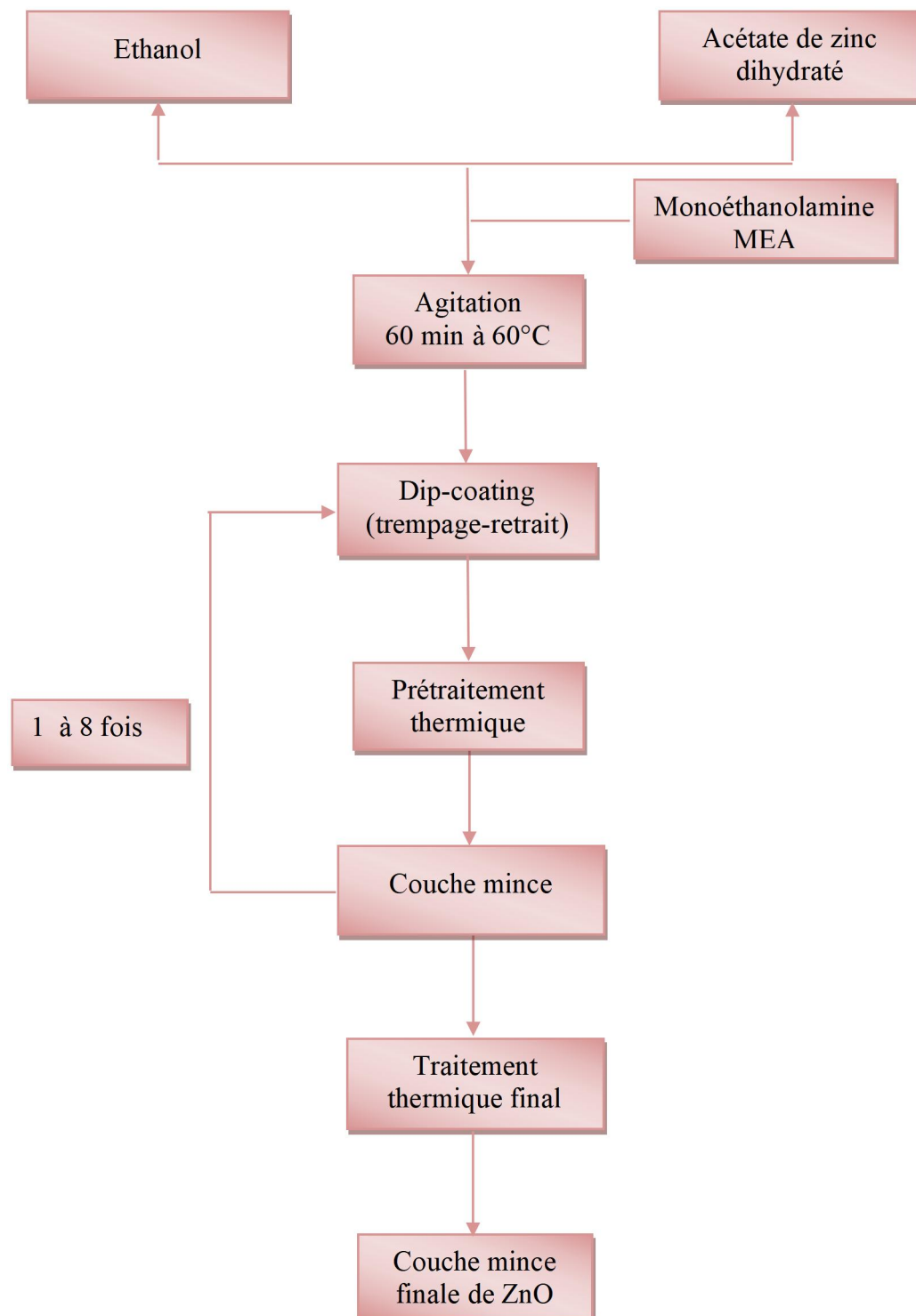


Figure II.8. Processus de préparation des couches minces de ZnO.

II.3.3.1 Préparation des solutions :

L'élaboration des couches minces par le procédé sol-gel commence par la préparation des différents sols. A cet effet, nous avons procédé à la préparation de quatre (04) solutions de rapports molaires ($r = [\text{MEA}] / [\text{ZnAc}]$) différents. Les valeurs du rapport molaire sont 0,5 ; 1,0 ; 1,5 et 2,0.

Lors de la préparation des solutions, nous avons fixé la concentration de l'acétate de zinc dihydraté (ZnAc) à la valeur 0,75M et nous avons fait varier la concentration du monoéthanolamine (MEA). Notons que, chaque solution doit contenir les trois ingrédients : le précurseur (ZnAc), le solvant qui est l'éthanol (et(OH)) et le stabilisant (MEA).

Au début, nous avons préparé des solutions d'acétate de zinc dihydraté de concentration 0,75 M et ce en prenant un volume de 20 ml d'éthanol absolu (de pureté 100 % de la firme BioChem) dans lequel nous avons ajouté une masse de 3, 2926 g du précurseur en poudre : Acétate de Zinc dihydraté de formule chimique : $(Zn(COOCH_3)_2, 2H_2O)$ (produit fourni par la firme Sigma – Aldrich de pureté 99%,). La masse du précurseur a été calculée en utilisant la relation (II.1) :

$$m(g) = M(g/mol) \times C(mol/L) \times V(L) \quad (II. 1)$$

Avec :

$M(ZnAc) = 219,51 \text{ g / mol}$, masse molaire de l'Acétate de Zinc dihydraté

$C = 0,75 \text{ mol/l}$, concentration de la solution souhaitée

$V = 20 \text{ ml} = 20 \times 10^{-3} \text{ l}$, volume du solvant (éthanol absolu)

Nous avons ensuite utilisé le monoéthanolamine (MEA de formule chimique C_2H_7ON de la firme Sigma-Aldrich) comme stabilisant. Rappelons que le monoéthanolamine (MEA) est un liquide, alors le volume à verser correspondant à chaque valeur du rapport se calcule à partir de la relation II. 2. Les volumes calculés sont reportés dans le tableau II.1.

$$r = \frac{[MEA]}{[ZnAC]} \quad (II. 2)$$

Tableau II. 1. Volume du stabilisant en fonction du rapport molaire r.

R	0,5	1,0	1,5	2,0
V(MEA) (ml)	0.45	0.90	1.35	1.80

Exemple de préparation d'une solution, nous prenons le cas $r = 0,5$

- Dissolution d'une masse de 3, 2926 g de ZnAc dans 20ml d'éthanol absolu sous agitation Magnétique à 60 °C jusqu'à apparition d'une coloration blanchâtre de la solution.

- Addition d'un volume de 0,45 ml de MEA à la solution du précurseur à l'aide d'une pipette (goutte à goutte), la solution devient limpide.

On laisse agiter pendant 1 heure pour bien homogénéiser la solution.

- Vieillessement des solutions pendant trois jours.

II.3.3.2 Etapes de nettoyage des substrats :

Pour s'assurer d'un dépôt uniforme, une adhérence meilleure et éviter l'arrachement, le décollement ou la contamination des films, il est indispensable d'enlever toutes les poussières et impuretés de la surface du substrat. Nous devons également prendre soin lors de la manipulation des substrats afin d'éviter les défauts de formes tels que les rayures et déformation du relief. A cet effet, les substrats (firme Esco-optics) utilisés ont été minutieusement nettoyés selon les étapes suivantes :

- Lavage à l'eau savonneuse, séchage avec un chiffon approprié en les frottant légèrement sans les ébavurer.
- Rinçage à l'eau dionisée.
- Immersion dans l'acide nitrique 4M pendant 1h.
- Rinçage avec l'acétone et l'isopropanol dans le bain ultrason pendant 5min
- Séchage avec l'azote dans une étuve à 100°C pour 1h.

II.3.3.3 Dépôt des couches minces par trempage-retrait :

Les couches minces ont été obtenues par trempage du substrat en verre soigneusement nettoyé dans la solution, puis retiré avec une vitesse constante de 15 mm/min. Les différentes séquences du dip-coater (KSV de l'industrie "KSV Instruments") (figure II.9) sont contrôlées par ordinateur.

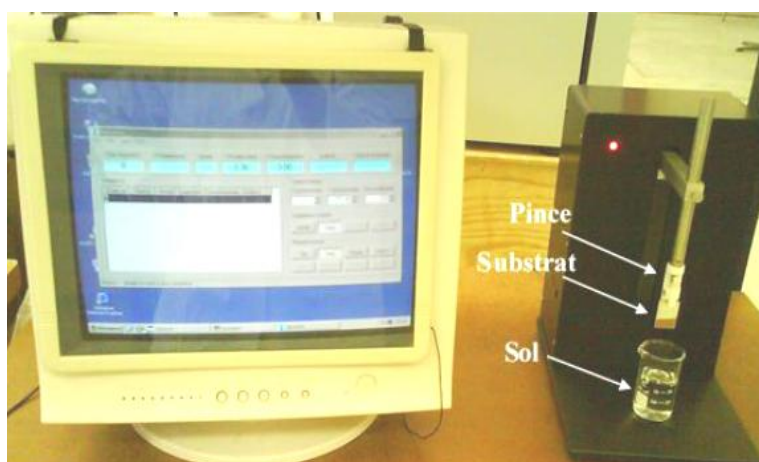


Figure II. 9. Dip-Coater KSV.

II.3.3.4 Traitements thermiques

Le traitement thermique est une étape très importante dans le procédé sol-gel. Il influe sur la cristallinité qui dépend de la température et du temps de recuit. Pour étudier l'effet du temps de recuit sur les différentes propriétés physicochimiques des couches minces élaborées, nous avons recuit nos couches minces à 500 °C pendant 2 heures avec un gradient de 5 °C/min. La figure II. 10 illustre les différentes étapes du traitement thermique selon le programme suivant :

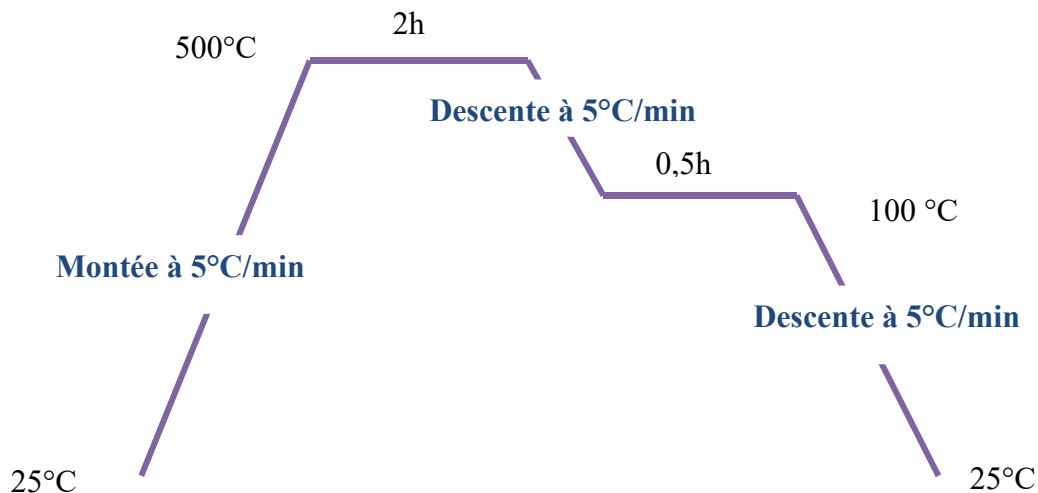


Figure II. 10. Traitement thermique des échantillons.

- Recuit (montée) de 25 à 500 °C avec une vitesse de 5°C/min, soit environ 1h 35min.
- Palier de 2h à 500 °C.
- Refroidissement (descente) à 100 °C avec une vitesse de 5 °C/min, soit environ 1h 20 min.
- Palier de 30 min à 100°C.
- Refroidissement (descente) à 25°C avec une vitesse de 5 °C, soit environ 15 min.

II.4 Techniques de caractérisation :

Les différentes techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de ce travail sont décrites ci-dessous :

II.4.1 Diffraction des rayons X (DRX) :

II.4.1.1 Principe de la DRX :

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques. Lorsqu'un faisceau de rayons X dit primaire frappe un solide ordonné, il interagit avec le nuage électronique de ses atomes par

diffusion élastique dont quelques rayons du faisceau seront diffractés par les plans hkl vérifiant les conditions de Bragg.

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse non destructive qui sert à l'identification et à la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide. Les spectres DRX d'un matériau sont obtenus au moyen d'un diffractomètre dont le principe est représenté sur la figure II. 11.

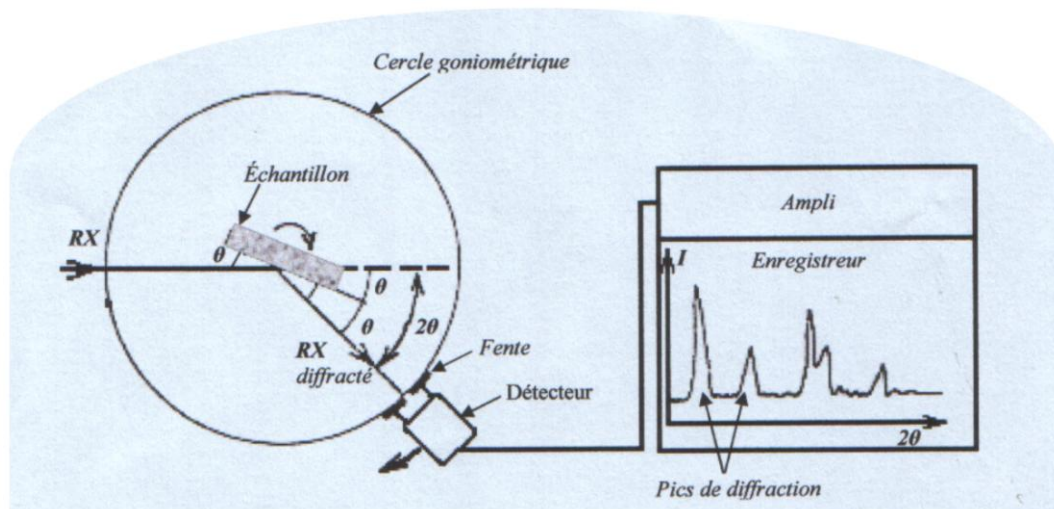


Figure II. 11. Principe de fonctionnement du diffractomètre.

II.4.1.2 Loi de Bragg :

Quand un faisceau incident de rayons X monochromatique bombarde un échantillon, il interagit avec le nuage électronique de ses atomes.

Si l'échantillon présente une structure cristalline, il peut y avoir un phénomène de diffraction (figure II.12). Alors les ondes diffractées seront en phase, on parle d'interférences constructives vérifiant la condition de Bragg donnée par la loi [95]

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II. 3})$$

d_{hkl} est la distance inter-réticulaire, θ est l'angle de Bragg, n est un nombre entier appelé ordre de diffraction et λ est la longueur d'onde des rayons X. La distance inter-réticulaire de la structure hexagonale würtzite est donnée par la formule suivante :

$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{4}{3a^2}\right)(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{II. 4})$$

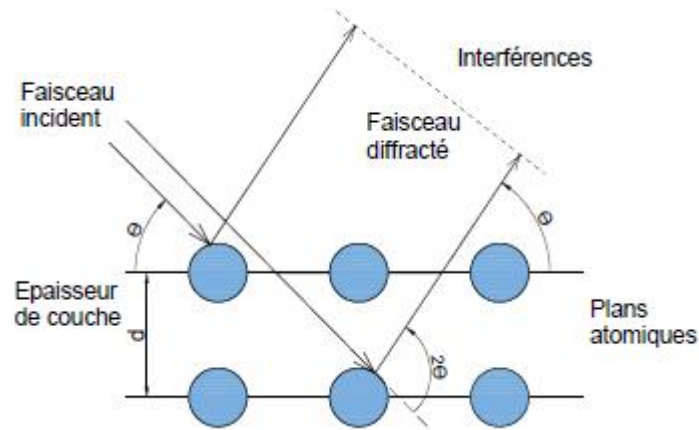


Figure II. 12. Principe de la diffraction de rayons X.

Dans notre travail, la structure des films de ZnO ainsi préparés a été étudiée en utilisant la diffraction des rayons X, à l'aide du diffractomètre PANalytical X'PERT illustré par la figure II. 13. Cet appareil est alimenté sous une tension de 40kV, d'une intensité de 30mA, utilisant la radiation Cu K α 1 ($\lambda = 1,54036\text{\AA}$) en incidence rasante ($\omega = 0,54^\circ$). L'intervalle angulaire 2θ choisi pour tous les échantillons est compris entre 5 et 100° avec un pas de 0.02° .



Figure II. 13. Diffractomètre PANalytical X'PERT.

Quant aux épaisseurs des couches minces de ZnO synthétisées, elles ont été mesurées par un profilomètre de marque KLA-Tencor, Alpha-Step IQ Surface Profiler (figure II. 14).

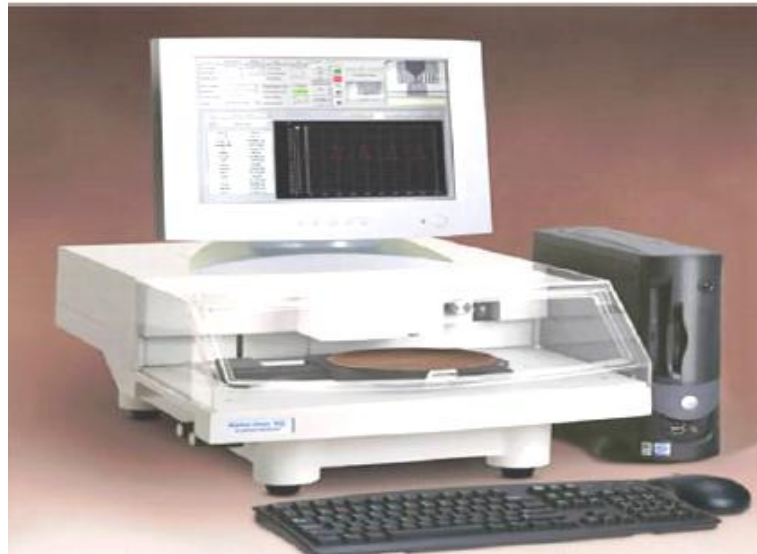


Figure II. 14. Profilomètre Alpha-Step IQ (KLA-Tencor).

II.4.2 Microscopie électronique à balayage :

II.4.2.1 Introduction :

La morphologie de surface des films minces de ZnO synthétisés a été analysée par microscopie électronique à balayage (MEB).

La microscopie électronique à balayage repose sur le même principe que la microscopie optique à la différence que le rayon incident est un faisceau d'électrons au lieu d'un rayon de lumière visible. La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir une image réfléchie agrandie jusqu'à 100 000 fois ou plus de l'échantillon.

II.4.2.2 Interaction du faisceau électronique avec l'échantillon :

Sous l'impact d'un faisceau d'électrons accélérés, les électrons rétrodiffusés et des électrons émis par l'échantillon sont recueillis par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé par le balayage de l'objet (figure II.15).

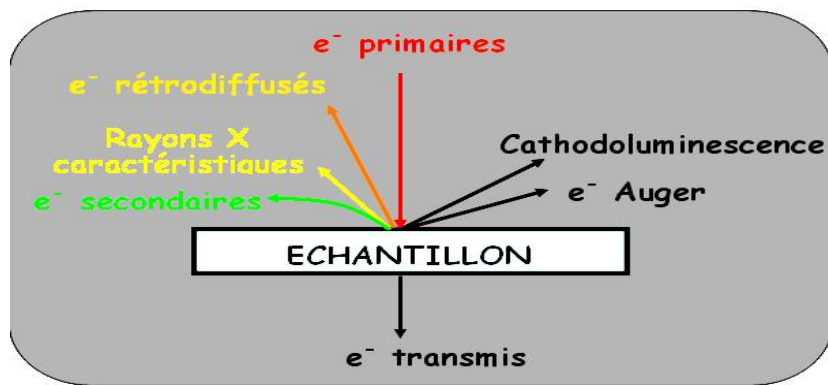


Figure II. 15. Illustration d'une interaction particulaire (électrons /échantillon).

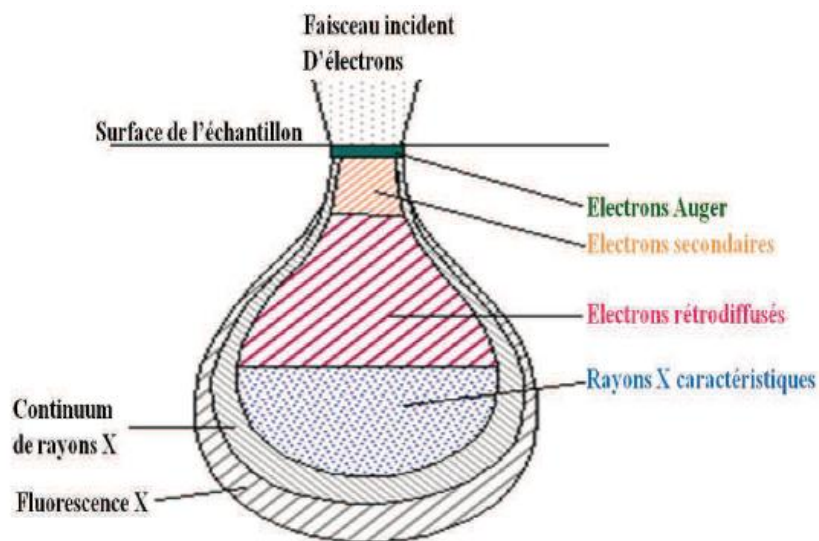


Figure II. 16. Volume d'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon (Poire de diffusion).

D'autre part, en pénétrant dans l'échantillon, le faisceau d'électron diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion) (figure II.16), d'une profondeur de $1\mu\text{m}$ dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les électrons et les rayonnements doivent atteindre la surface de l'échantillon.

II.4.2.3 Principe du microscope électronique à balayage :

Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage, consiste à explorer la surface d'un échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Le

microscope à balayage utilise un faisceau électronique très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon.

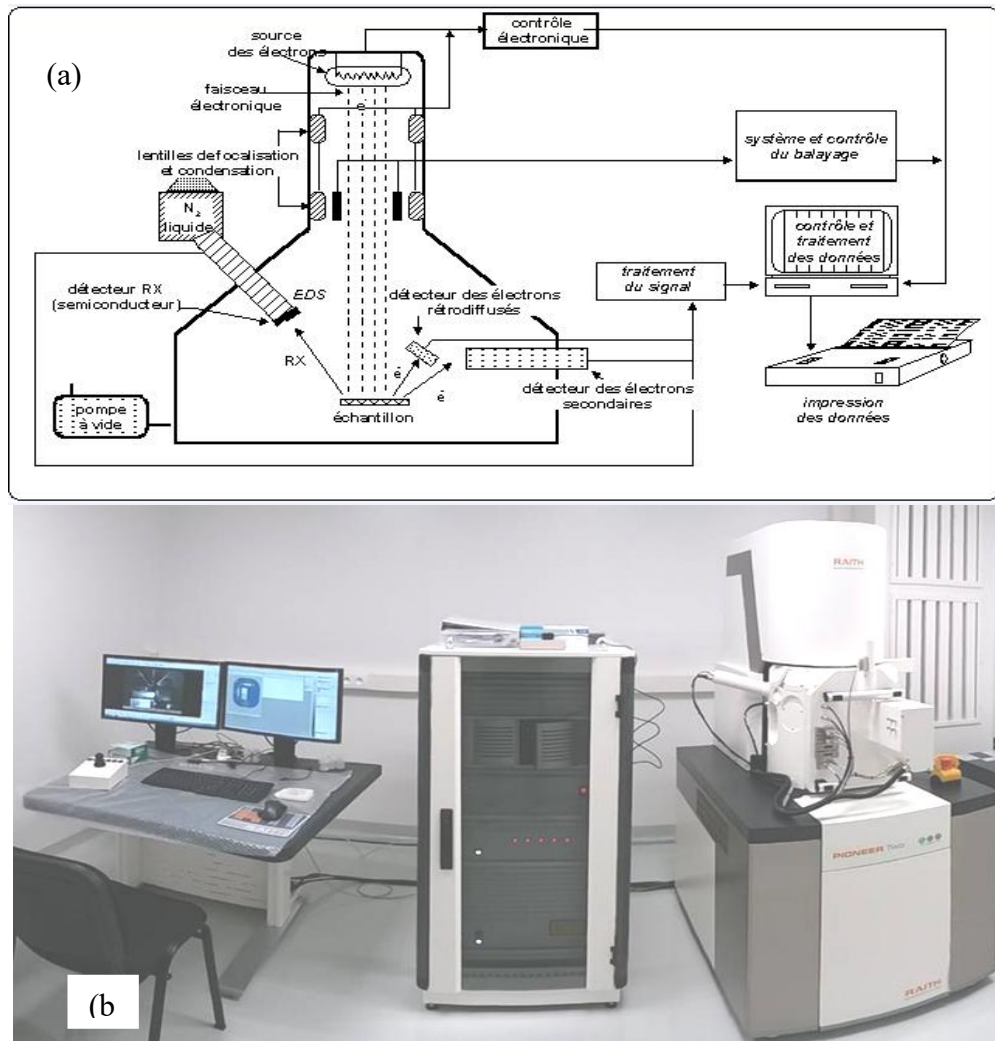


Figure. II. 17. Microscopie électronique à balayage : (a) Principe de fonctionnement d'un MEB (b) Microscope électronique à balayage à haute résolution (Système Raith PIONEER).

La résolution est fixée par la finesse du faisceau électronique de départ, estimée entre 1 à 7 nm. La figure II.17(a) illustre le principe de fonctionnement d'un microscope à balayage. Dans notre travail, le microscope électronique à balayage utilisé est le modèle Raith PIONEER de l'université Paris XIII, fonctionnant avec une tension de 3KV (figure II.17(b)).

II.4.3 Spectrophotométrie UV-Vis-IR :

II.4.3.1 Introduction :

La spectrophotométrie UV-Vis-IR est une technique de caractérisation optique qui repose sur l'interaction d'un rayonnement électromagnétique avec la matière dans un intervalle des longueurs d'onde allant de 200 à 1200 nm (de l'UV jusqu'au proche infrarouge). L'absorption du rayonnement engendre une transition électronique entre deux états d'énergies différentes c'est-à-dire, le passage d'un électron du niveau électronique à un autre niveau électronique d'énergie supérieure (niveau excité) sous l'effet du rayonnement.

II.4.3.2 Notions sur des concepts de spectrophotométrie :

Réflexion, transmission et absorption dépendent de la longueur d'onde de la radiation utilisée. Elles peuvent être mesurées par une radiation monochromatique ou par une certaine radiation polychromatique. Dans le dernier cas, la distribution spectrale doit être spécifiée. D'autre part, réflectance, transmittance et absorbance pouvaient également dépendre de la polarisation et de la distribution géométrique de la radiation incidente laquelle doit être aussi spécifiée.

- ✓ La transmittance (T) d'un milieu est définie par le rapport de la puissance de la radiation transmise sur la puissance de la radiation incidente
- ✓ L'absorbance (A) d'un milieu est définie par le rapport de puissance de la radiation absorbée sur la puissance de la radiation incidente.

Etant donné qu'elles sont définies comme des valeurs du rapport de leurs puissances de radiation, elles sont des valeurs sans unité. Les quantités de la transmittance (T) et de l'absorbance (A) sont utilisées pour décrire les propriétés optiques des matériaux. Elles dépendent de plusieurs paramètres tels que :

- L'épaisseur des échantillons
- Conditions de surface
- Angle d'incidence
- Température
- Composition spectrale de la radiation

- Effets de polarisation

II.4.3.3 Principe d'un spectrophotomètre

Lorsqu'un échantillon est exposé à des radiations lumineuses dans la région UV -Visible, il peut absorber une quantité spécifique de l'énergie lumineuse. Pour les matériaux semi-conducteurs cette énergie doit être supérieure ou égale à l'énergie du gap (bande interdite) du semi-conducteur en question.

Le dispositif est constitué de deux lampes permettant l'émission sur toute la gamme des longueurs d'ondes UV-Visible. L'une au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (UV) et une deuxième au tungstène qui émet des longueurs d'ondes de 400 à 800 nm (Visible). Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en le déplaçant (figure II. 18).

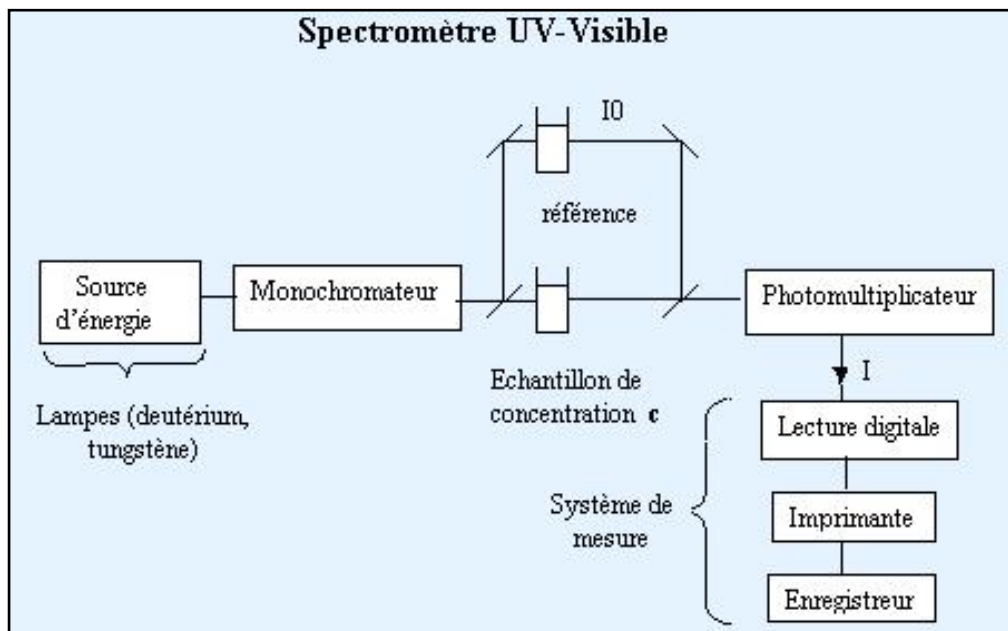


Figure II.18. Représentation schématique du montage d'un spectrophotomètre UV- Visible.

Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, le faisceau traverse l'échantillon et/ou la référence puis un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission.

Dans cette mémoire, l'analyse des propriétés de la transmission et de l'absorption optiques, a été effectuée à l'aide du spectrophotomètre Safas UVmc² UV-Vis-NIR opérant dans la gamme 300-1000 nm. Quant à la photoluminescence, elle a été effectuée à la température ambiante à l'aide d'un laser He – Cd émettant à 325nm.

II.5 Conclusion :

Dans ce chapitre, tous les concepts du procédé sol-gel ainsi que les produits chimiques utilisés pour la préparation des différentes solutions à savoir précurseurs, solvant et complexant ont été décrits. Toutes les étapes de fabrication de couches minces selon le protocole optimisé ont été aussi présentées. Les différentes techniques de caractérisation dans le cadre de ce travail ont été également exposées. Les résultats obtenus seront présentés et discutés de manière détaillée dans le chapitre suivant.

CHAPITRE III :

RÉSULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE III :

RÉSULTATS ET DISCUSSION

III.1 Introduction :

Ce chapitre est principalement consacré à l'effet du rapport molaire sur les caractéristiques des couches minces de ZnO élaborées par le procédé sol-gel utilisant la technique du trempage-retrait, à partir de solutions préparées avec différents rapports molaires stabilisants. A cet effet, nous avons utilisé les techniques de caractérisation pour l'évaluation des propriétés structurales, morphologiques et optiques. Les différents résultats seront détaillés dans ce qui suit.

III.2 Caractérisations structurales et morphologiques :

III.2.1 Caractérisations structurales :

Les diagrammes de diffraction des films minces de ZnO préparés à partir des solutions avec différents rapports molaires MEA sur ZnAc différents sont représentés sur la figure III. 1. Les pics de diffraction identifiés en utilisant les fiches ASTM de ZnO, indiquent que tous les films déposés ont une structure polycristalline würtzite hexagonale. Il est à noter que la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics observés démontre la formation des cristallites de faible taille.-

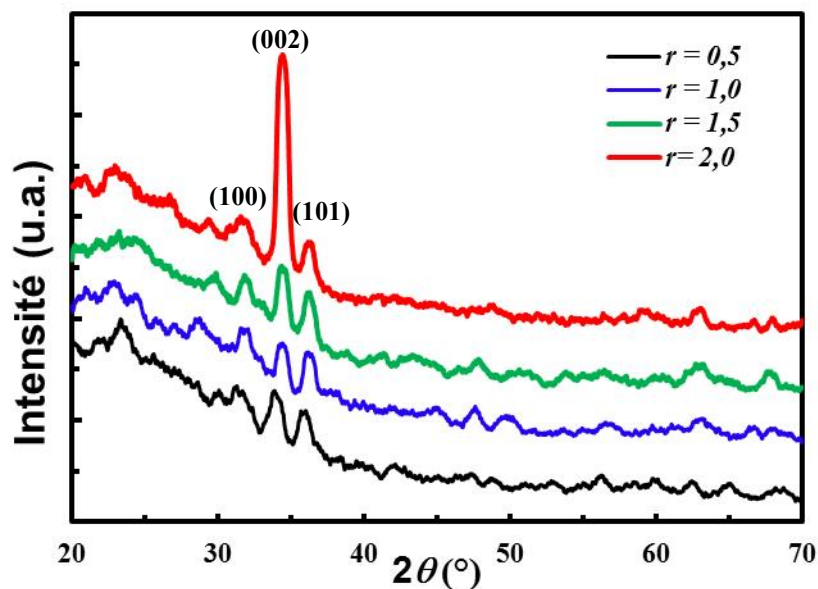


Figure III. 1. Diffractogrammes de la diffraction des rayons X de couches minces de ZnO déposées avec différents rapport molaires.

D'autre part, il est constaté du diffractogramme que l'intensité du pic (002) augmente avec l'augmentation du rapport molaire et démontre une croissance de l'orientation préférentielle selon la direction (002) perpendiculaire à la surface du substrat. Cette orientation préférentielle peut être expliquée par la dissolution de grandes quantités du MEA dans le sol. LOOLLO

De plus, il est bien connu que le rôle de l'agent complexant (tel que le MEA) est de faciliter la condensation de Zn^{2+} et favoriser la formation de ZnO grâce à la présence du groupement amine ($-NH_2$) lequel fait augmenter le pH de la solution. Puisque le plan (002) du ZnO a une énergie de surface minimum, l'existence d'une forte concentration du MEA est liée à un taux élevé de condensation des ions Zn^{2+} le long du plan (002) permettant une haute orientation selon l'axe c. L'amélioration préférentielle de l'orientation selon l'axe c, avec l'augmentation du rapport molaire a été aussi rapportée par Hosseini Vajargah et al [96] et Sagar et al [97].

Cependant, l'augmentation de l'intensité des pics de diffraction peut être attribuée à l'augmentation de l'épaisseur du film avec celle du rapport molaire MEA/ZnAc laquelle est confirmée par la mesure de l'épaisseur effectuée par la profilométrie mécanique de surface. L'épaisseur a été estimée de 195, 203,220 et 229 ± 1 nm pour les films déposés avec le rapport molaire stabilisant 0,5 ; 1,0 ; 1,5 et 2,0 respectivement. Il a été également rapporté que le pH du sol augmente avec l'augmentation de la concentration de MEA [98]. L'augmentation de l'épaisseur du film peut être aussi liée à l'augmentation du pH telle que rapporté par la littérature [99].

III.2.2 Calcul de la taille de la cristallite :

$$D = \frac{0,89\lambda}{\delta \cos\theta} \quad (\text{III. 1})$$

La taille de la cristallite (D) peut être estimée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction le plus intense (002), en utilisant la formule de Scherrer [100].

Où λ est la longueur d'onde du rayon X, δ est la largeur à mi-hauteur du pic DRX le plus intense et θ est l'angle de diffraction de Bragg.

L'analyse par la DRX révèle que la taille de la cristallite calculée varie de 12,4 à 17,6 nm. Comme montrée dans la figure III. 2, la taille de la cristallite diminue avec l'augmentation du rapport molaire stabilisant.

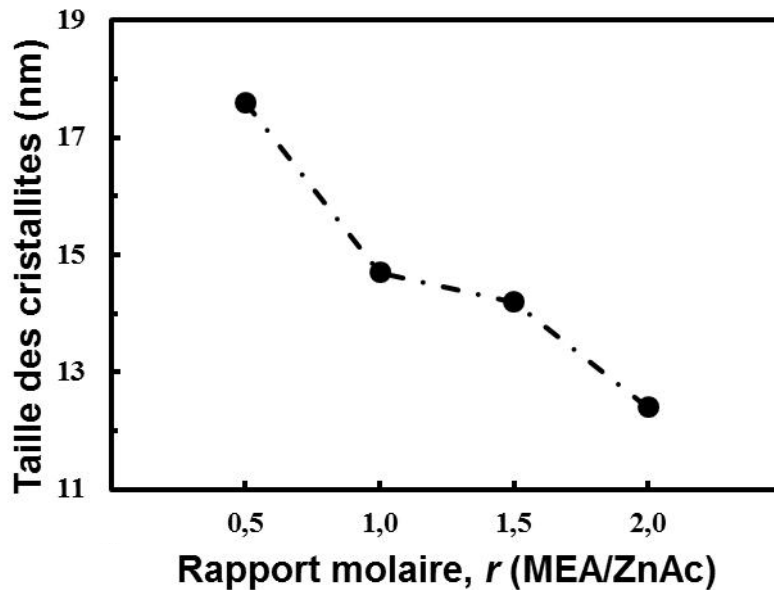


Figure III. 2. Variation de la taille des cristallites en fonction du rapport molaire.

III.2.3 Caractérisations morphologiques :

III.2.3.1 Caractérisations par la microscopie électronique à balayage (MEB) :

La morphologie des échantillons nanostructurés a été étudiée par la technique de la microscopie électronique à balayage (MEB). Les micrographies des films minces déposés à différents rapports molaires MEA/ZnAc sont illustrées par la figure III. 3. Les films montrent une morphologie uniforme et dense sur toute la surface. Elle est constituée d'une dispersion homogène de grains et d'agglomérations de grains de formes plus au moins sphériques.

Il est clair à partir de ces micrographies que la morphologie de surface des films minces de ZnO a été altérée par le rapport molaire stabilisant. Il a été également constaté que la taille des grains semble être affectée par l'augmentation de la concentration du MEA. Ainsi des particules fines et des agrégats de grains peuvent être observés. En outre, ces images indiquent également que la taille moyenne des grains de tous les échantillons diminue quand le rapport molaire augmente de 0,5 à 2,0. Ceci est en accord avec le travail antérieur reporté par Thongsuriwong et al [101]. Nous pouvons observer également la présence des pores dans les couches déposées à partir des solutions dont le rapport molaire MEA sur ZnAc est inférieur à 2,0.

Dans le cas du film déposé avec un rapport molaire de 2,0, nous constatons que la surface semble plus compacte. D'autre part, les micrographies MEB révèlent que les grains formants les films ZnO déposés avec un rapport molaire de 0,5 sont statistiquement plus gros que ceux des autres films. Cependant, les grains formant les films déposés avec $r = 1,0$ et $r = 1,5$ sont relativement petits. Nous pouvons expliquer ce comportement par le fait que quand une petite quantité du stabilisant est utilisée alors le nombre de molécules correspondant resterait insuffisant pour subir de larges interactions avec les espèces en croissance.

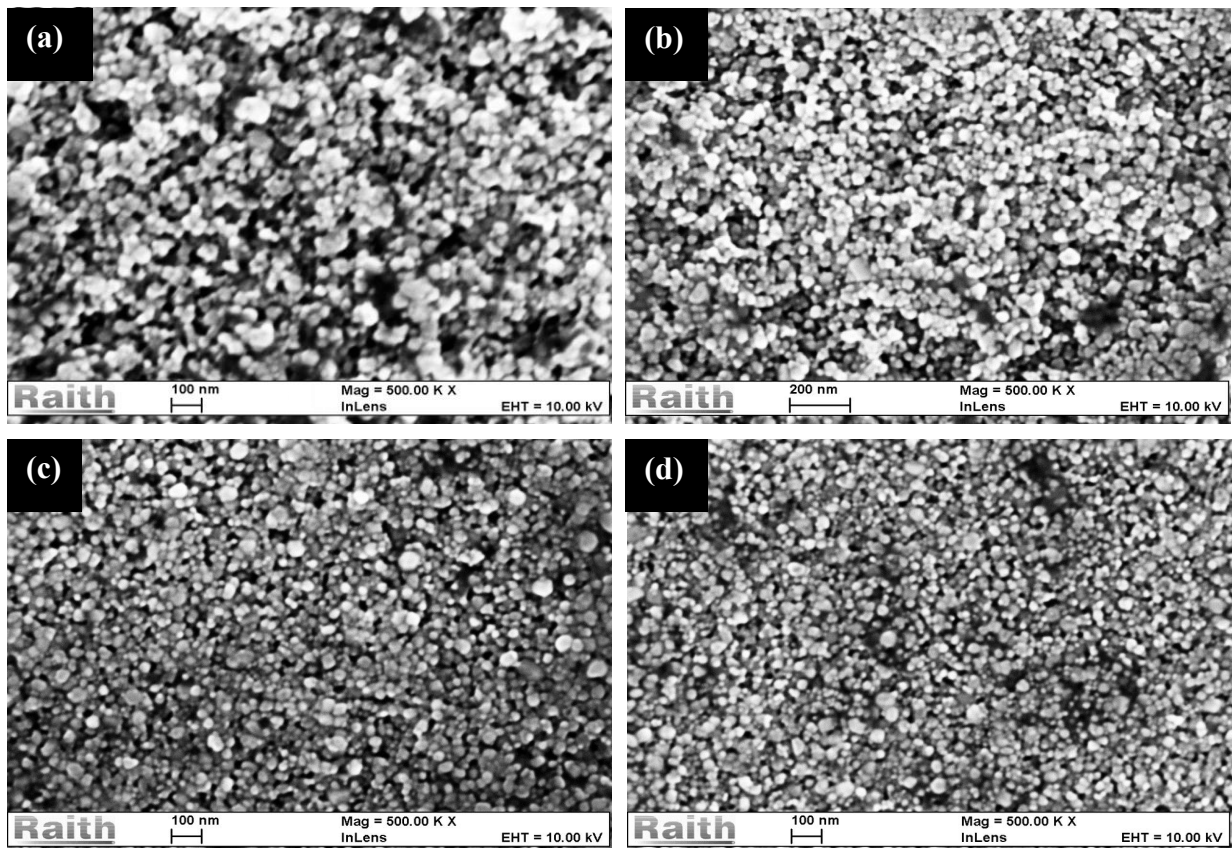


Figure III. 3. Micrographies MEB de couches minces de ZnO déposées avec différents rapports molaires (a) $r = 0,5$; (b) $r = 1,0$; (c) $r = 1,5$ et (d) $r = 2,0$

Par ailleurs, il est bien établi que le MEA empêche une croissance absolue des particules et évite également leur agrégation. Ceci dit, lorsque le rapport est inférieur à l'unité, les cristallites s'agglomèrent pour former des gros grains. Par contre, dans le cas, du rapport le plus haut ($r = 2,0$), nous constatons que le MEA a retardé le processus de condensation. Cependant, il favorise la formation de ZnO puisque la présence du groupement amine augmente le pH de la solution [97]. Il nous semble aussi que la condensation retardée résulte dans le développement de quelques larges cristallites car les nucleis ne sont pas formés au même temps.

A partir des diagrammes de diffraction X et les micrographies MEB, il est clairement constaté que les couches minces déposées sont formées de grains fins lesquels sont constitués de plusieurs cristallites agglomérées. Donc, les échantillons obtenus contiennent des joints de grains très développés et des surfaces libres. Ces défauts sont sensibles au rapport molaire stabilisant lequel peut affecter les propriétés des couches minces de ZnO. Il a été récemment démontré que les propriétés des couches minces de ZnO nanogranulées dépendent fortement de la présence de l'interphase et des joints de grains [101].

III.3 Caractérisations optiques :

III.3.1 Transmittance optique des films minces de ZnO :

La figure III.4 montre les spectres de transmittance UV-Vis-NIR des films de ZnO déposés avec différents rapports molaires. Nous remarquons que tous les films sont transparents avec une transmittance optique moyenne variant de 70 % à 90 % dans le domaine du visible. La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 388nm correspond à l'absorption dans ZnO due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction. Cependant, dans la région infrarouge, la transmittance optique moyenne des films déposés avec un rapport molaire de 2,0 démontre la plus faible transmittance comparée à celles des autres rapports. L'apparition du phénomène d'interférence peut être observée dans les films de ZnO déposés avec un rapport molaire plus grand que l'unité montrant une surface lisse et homogène.

L'interférence est prononcée pour les films déposés avec un rapport molaire de 2,0, indiquant une augmentation de l'épaisseur des films.

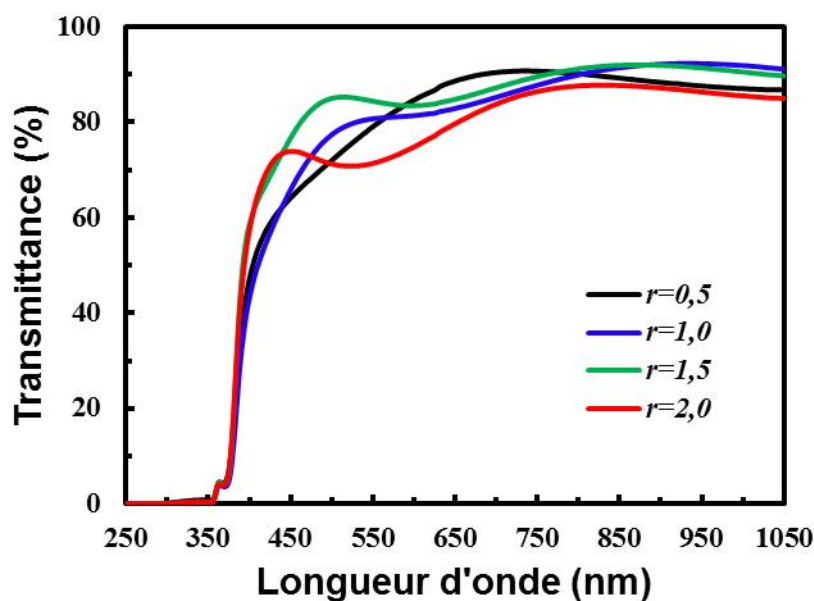


Figure III. 4. Spectres de transmittance de couches minces de ZnO déposées avec différents rapports molaires.

III.3.2 Absorption optique :

La figure III. 5 illustre les spectres d'absorption optique des films minces de ZnO déposés avec différents rapports molaires stabilisants. Il est clairement constaté que tous les films de ZnO montrent une absorption excitonique aux environ de 375nm. Il est également notable que tous films présentent un maximum d'absorption à 350 nm.

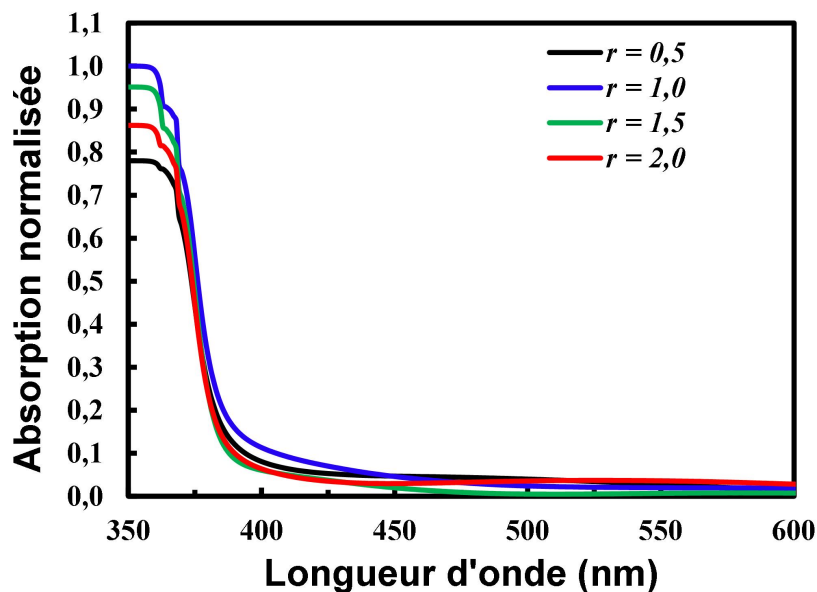


Figure III.5. Spectres de l'absorption optique de couches minces de ZnO déposées avec différents rapports molaires.

Cependant, l'intensité de ce maximum dépend du rapport molaire. Les films déposés avec un rapport molaire $r = 0,5$ montrent les plus faibles valeurs d'absorption et ceux déposés avec un rapport $r = 1,0$ démontrent les plus fortes valeurs. Nous pouvons également observer que l'absorption des couches déposées avec $r = 1,5$ est plus forte que celle préparées avec $r = 2,0$.

La dépendance de la taille du grain avec le rapport stabilisant est en bon accord avec les diagrammes de DRX et les micrographies MEB. Ainsi, les films déposés avec un rapport de 0,5 montre la plus faible absorption alors que les films préparés avec un rapport molaire de 1,0 ont révélé la plus forte absorption.

Dans ce chapitre, les résultats obtenus à partir des caractérisations structurales, morphologiques et optique des films de ZnO préparés avec différents rapports molaires ont été présentés. Les

analyses par la DRX ont montré que toutes les couches minces possèdent une structure polycristalline hexagonale würtzite d'orientation préférentielle l'axe-c (002) qui s'améliore lorsque le rapport molaire augmente. Les micrographies MEB, ont révélé que la morphologie de surface ont été influencées par le rapport molaire. Les résultats de la spectroscopie UV-Vis ont montré que toutes les couches minces sont transparentes dans le domaine du visible avec une transmittance moyenne variant de 70 à 90 %.

III.3 Conclusion :

Dans ce chapitre, les résultats obtenus à partir des caractérisations structurales, morphologiques et optique des films de ZnO préparés avec différents rapports molaires ont été présentés. Les analyses par la DRX ont montré que toutes les couches minces possèdent une structure polycristalline hexagonale würtzite d'orientation préférentielle l'axe-c (002) qui s'améliore lorsque le rapport molaire augmente. Les micrographies MEB ont révélé que la morphologie a été influencée par le rapport molaire. Les résultats de la spectroscopie UV-Vis ont montré que toutes les couches minces sont transparentes dans le domaine du visible avec une transmittance moyenne variant de 70 à 90 %.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons décrit le processus d'élaboration de couches minces par le procédé sol-gel en utilisant la technique du trempage-retrait. Les principaux paramètres de synthèse des sols et les conditions de dépôt ont été fixés et nous avons étudié l'effet du rapport molaire r ($r = \text{MEA} / \text{ZnAc}$) sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques de couches minces de ZnO.

La caractérisation structurale par la diffraction des rayons X (DRX) a montré que les couches minces de ZnO synthétisées sont d'une part polycristallines et d'autre part pour toutes les valeurs du rapport molaire de 0,5 à 2,0, elles présentent une structure würtzite hexagonale d'orientation préférentielle selon l'axe-c de plan (002) perpendiculaire au plan du substrat. Il est à noter également que l'intensité des pics de diffraction augmente avec l'augmentation du rapport molaire.

L'étude de la morphologie au moyen des microscopies électroniques à balayage (MEB) a révélé que les couches ont fait apparaître des surfaces uniformes et denses constituées de particules sphériques. Par contre, l'augmentation du rapport molaire a montré une influence plus marquée sur la densification, et la taille des grains.

L'analyse par la spectrophotométrie a montré que la transmission moyenne a été affectée par le rapport molaire dans le domaine du visible. Les films de ZnO présentent un maximum d'absorption à 350 nm. Ainsi, les films déposés avec un rapport molaire de 0,5 montrent la plus faible absorption alors que ceux déposés avec un rapport de 1,0 révèlent la plus forte absorption.

Par ailleurs, il a été observé que tous les spectres de la photoluminescence montrent une émission fine dans le domaine de l'UV et une émission large bande dans la région du visible. Il est aussi constaté que les intensités de ces émissions ont été altérées par le rapport molaire.

Le procédé sol-gel pionnier dans le domaine d'élaboration par voie chimique humide de couches minces nanostructurées, nous a fourni des échantillons bien structurés pour d'éventuelles applications en optoélectronique.

RÉFÉRENCES

Références

- [1] M. C. Roco, C. A. Mirkin, and M. C. Hersam, Nanotechnology research directions For societal needs in 2020, *J. Nano part. Res.* **10** (2011) 11051.
- [2] J. Bao et al., Broadband ZnO single-nanowire light-emitting diod, *Nano Lett.* **6** (2006) 1719.
- [3] S. Basu and A. Dutta, Room-temperature hydrogen sensors based on ZnO, *Mater Chem. Phys.* **47** (1997) 93.
- [4] J. Jie et al., Synthesis and characterization of aligned ZnO nanorods on porous aluminium oxide template, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 11976.
- [5] G. V. Lashkarev et al., Properties of zinc oxide at low and moderate temperatures, *Low Temp. Phys.* **37** (2011) 226.
- [6] M. Tazerout et al., Effects of sol concentration on structural, morphological and Optical waveguiding properties of sol-gel ZnO nanostructured thin films, *Eur. Phys. J Appl. Phys* **67** (2014) 10502.
- [7] C. W. Bunn, The lattice dimensions of zinc oxide, *Proc. Phys. Soc.* **47** (1935) 835.
- [8] D. Son et al., Synthesis and photoluminescence of Mn-doped zinc sulfide nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 101910.
- [9] Y. Xie et al., Antibacterial activity and mechanism of action of zinc oxide nanoparticles against campylobacter jejuni, *Appl. Environ. Microbiol.* **77** (2011) 2325.
- [10] C. Li et al., Stoichiometry control of ZnO thin film by adjusting working gas ratio ratio during radio frequency magnetron sputtering, *Journal of Materials* (2013).
- [11] M. D. Newman et al., The safety of nanosized particles in titanium dioxide and zinc oxide-based sunscreens, *J. Ameri. Acade. Dermat.* **61** (2009) 685.
- [12] Ü. Özgür et al., A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. App. Phys.* **98** (2005) 041301.
- [13] S. Desgreniers, High-density phases of ZnO, Structural and compressive parameters, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 14102.
- [14] C. Chen et al., Investigation of nano-sized ZnO particles abricated by various synthesis routes, *J. Ceram. Proc. Res.* **12** (2011) 420.
- [15] X. Wang, J. Sang and Z. L. Wang, Nanowires and nanobelt arrays of zinc oxide from synthesis to properties and to novel devices, *J. Mate. Chem.* **17** (2007) 711.
- [16] C. Suryanarayma and M. Grant Norton, X-ray diffraction : A practical approach (1998) 27.
- [17] S. FAÏ, L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires, Thèse de doctorat, Lausanne (2003).
- [18] H. Mc Murdie et al., Powder Diffraction, **1**(1986)76.
- [19] D. Doğu, The Photocatalytic activity of praseodymium doped titanium dioxide, Ph D Thesis, Ankara (2012).
- [20] L. V. Azaroff, Introduction to solids. McGraw-Hill, New York (1960) 371.
- [21] E. G. Goh, X. Xu and P.G. Mc Cormick, Effect of particle size on the UV absorbance of zinc oxide nanoparticles, *Scripta Materialia* **78** (2014) 49.
- [22] J. M. Ntep, Aspects fondamentaux de la croissance en solution et en phase vapeur de l'oxyde de zinc, in UFR., Paris (1998).
- [23] L. Irimpan et al., Size dependent fluorescence spectroscopy of nanocolloids of ZnO, *J. Appl. Phys.* **102** (2007) 063524.
- [24] Y. Natsume and H. Sakata, Zinc oxide films prepared by sol-gel spin coating, *Thin Solid films* **37** (2000) 30.

- [25] M. Addou et al., Structural, optical and electrical properties of undoped and indium doped zinc oxide prepared by spray pyrolysis, *J. Chim. Phys.* **96** (1999) 232.
- [26] H. Yoshiki, K. Hashimoto and A. Fujishima, Reaction mechanism of electroless metal deposition using ZnO thin film: process of catalyst formation, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 428.
- [27] G. Gordillo and C. Calderon, Effect of gas chemisorption on the properties of amorphous Fe₁₀Mn₇₀B₂₀ ultrafine powder, *Adv. Mat. Sci & Tech* **70** (1997) 223.
- [28] T. R. Rubin et al., *J. Am. Chem.* **57** (1953) 285.
- [29] M. Doré, B. Legube et N. Merlet, Oxydation des phénols en milieu aqueux, *Journal Français d'hydrologie*, **18** (1975) 53.
- [30] T. G. Wang et al., Electrical properties of Pr₆O₁₁-doped WO₃ capacitor-varistor ceramics, *Ceramics International* **36** (2010) 1063.
- [31] C. Pages. Etude du comportement en solution de nanoparticules d'oxyde de zinc Préparées par voie organométallique : étude du milieu réactionnel, chimie de surface et conditions d'organisation. Thèse de doctorat. Université Toulouse III- Paul Sabatier (2007).
- [32] M.C. Jeong et al., A universal approach to electrically connecting nanowire arrays using nanoparticles, application to a novel gas sensor, architecture, *Nanotechnology* **17** (2006) 526.
- [33] S. Bhasha et al., Synthesis and characterization of nanocrystalline zinc oxide thin films for ethanol vapor sensor, *J. Nanomed Nanotechnol* **6** (2015) 306
- [34] J. A. Rodriguez et al., Reaction of NO₂ with Zn and ZnO: Photoemission, XANES, and density functional studies on the formation of NO₃, *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 319.
- [35] J. X. Wang et al., Hydrothermally grown oriented ZnO nanorod arrays for gas sensing applications, *Nanotechnology*, **17** (2006) 4995.
- [36] Z. Fan et al., ZnO nanowire field-effect transistor and oxygen sensing property. *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 5923.
- [37] M. Vaseem, A. Umar and Y.B. Hahn, ZnO nanoparticles : growth, properties and applications, *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications* **5** (2010) 1.
- [38] S. Kathirvelu, L. D'Sousa and B. Dhurai, UV protection finishing of textiles using nanoparticles. *Indian Journal of Fibre and Textile research*, **24** (2009) 267.
- [39] K. L. Foo et al., Sol-gel derived ZnO nanoparticulate films for ultraviolet photodetector (UV) applications, *Opt. Inter. J. for Light and Electron Optics.* **124** (2013) 5373.
- [40] F. Ding, Z. Fu and Q. Qin, Electrochromic properties of ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2** (1999) 418.
- [41] A. Ohtomo et al., Mg_xZn_{1-x}O as a II-VI wide gap semiconductor alloy, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 2466.
- [42] H. J. Park et al., Inverted organic solar cells with ZnO thin films prepared by sol-gel method, *Nanoelectronics and Optoelectronics* **5** (2010) 1.
- [43] X. Wang et al., Direct-current nanogenerator driven by ultrasonic waves, *Science* **316** (2007) 102.
- [44] T. Dietl et al., Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors, *Science* **11** (2000) 287
- [45] O. Milton, *Materials science of thin films: Deposition and structure*, 2nd. edition. Elsevier, Inc. (2002).
- [46] J.F. Chang et al., The effects of thickness and operation temperature on ZnO:Al thin film CO gas sensor, *Sensors and Actuators B* **84** (2002) 258.
- [47] M. Heshmata, H. Abdizadeha and M. R. Golobostanfarda, Sonochemical assisted

- synthesis of ZnO nanostructured thin films prepared by sol-gel method, *Proc. Mater. Sci.* **11** (2015) 486.
- [48] J. A. Alvarado et al., Characterization of nanostructured ZnO thin films deposited through vacuum evaporation, *Beilstein J. Nanotechn.* **6** (2015) 971.
- [49] A. A. Ramírez, E. A. Ramírez and G. Gordillo, Properties of ZnO thin films prepared by reactive evaporation, *Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), IEEE* **42** (2015).
- [50] D. Yuvaraj, M. Sathyanarayanan and K. N. Rao, Deposition of ZnO nanostructured film at room temperature on glass substrates by activated reactive evaporation, *Appl. Nanosci.* **4** (2014) 801.
- [51] S. Chatterjee, Deposition methods, properties and metal cutting applications of ceramic films, *Key Eng. Mater.* **114** (1996) 67.
- [52] K. Kimoto et al., An electron microscope study on fine metal particles prepared by evaporation in argon gas at low pressure, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2** (1963).
- [53] P. A. Savale, Physical vapor deposition (pvd) methods for synthesis of thin films : a comparative study, *arch. appl. sci. res.* **8** (2016) 1.
- [54] D. C. Agarwal et al., Synthesis and characterization of ZnO thin film grown by electron beam Evaporation, *J. Appl. Phys.* **99** (2006) 123105.
- [55] T. Mahdaoui et al., Caractérisation de couches minces ZnO élaborées par pulvérisation cathodique, *Verres Céramiques & composites* **3** (2014) 24.
- [56] A. Kumar et al., Structural and optical characterization of ZnO nanocrystalline films deposited by sputtering, *Optical Materials* **29** (2007) 995.
- [57] S. Abdullahi, M. Momoh and K. U. Isah . Electrical and structural properties of radio frequency (RF) sputtered ZnO thin film at low substrate temperature, *Journal of Electrical Engineering* **2** (2014) 12.
- [58] W. Gao and Z. Li, ZnO thin films produced by magnetron sputtering, *Ceram. Inter.* **30** (2004) 1155.
- [59] M. Opel and al., Laser molecular beam epitaxy of ZnO thin films and heterostructures, *J. Phys. D: Appl. Phys* (2013).
- [60] J. L. H. Chau et al., Fabrication of ZnO thin films by femtosecond pulsed laser deposition, *Optics & Laser Technology* (2010) 1337.
- [61] Chen et al., ZnO thin films synthesized by chemical vapor deposition, *Applications and Technologies, Conference New York* (2010).
- [62] S. Kitova et al., Plasma enhanced chemical vapor deposition of thin ZnO layers on glass substrates. *Bulg. J. Phys.* **40** (2013) 361.
- [63] L. Ding et al., New generation transparent LPCVD ZnO electrodes for enhanced Photocurrent in micromorph solar cells and modules *IEEE Journal of Photovoltaics* **2** (2012).
- [64] G. S. Rathore, C. Sharma, Thin film fabrication using spray pyrolysis technique, *Inter. J. Res. In Advent Technology* **2** (2014).
- [65] F. F. Oliveira et al., Electrodeposition of ZnO thin film on conducting flexible substrates, *J. Mater. Sci.* (2016) 558.
- [66] T. O. Berestok et al., Structural properties of ZnO thin films obtained by chemical bath deposition technique, *J. Nano and Elect. Phys.* **5** (2013)1.
- [67] H. Schmidt, Considerations about the sol-gel process : from the classical sol-gel route to the advanced chemical nanotechnologies, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **40** (2006)
- [68] E. Matijevic, Monodispersed (hydrous oxides) –A fascinating field of colloidal science. *Acc. Chem. Res* **14** (1981) 22.
- [69] A. C. Pierre, Introduction aux procédés sol-gel, FORCERAM, ed. Septima. Paris

(1992).

- [70] N. Cygankiewick. Etude fondamentale de la transition sol-gel dans les systèmes d'oxydes mixtes : $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3-Na_2O$ et ZrO_2-SiO_2 , Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure de chimie, Montpellier France (1985).
- [71] C. Sanchez and F. Ribot, Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. *New J. Chem.* **18** (1994) 1007.
- [72] C. J. Brinker and G. W. Scherer, Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel, Processing, Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich (1990).
- [73] L . Znaidi et al ., Oriented ZnO thin films synthesis by sol-gel process for laser application. *Thin solid Films* **428** (2003) 257.
- [74] E. A. Meulenkamp, Synthesis and growth of ZnO nanoparticles, *J. Phys. Chem. Chemistry B* **102** (1998) 5566.
- [75] H. Schmidt and M. Mennig, Wet Coating, the sol-gel gateway, P.www.sol-gel.com, Technologies for Glass (2000).
- [76] J. S. Kim et al., Characterization of high quality c-axis oriented ZnO thin films grown by metal organic chemical vapour, *Thin Solid Films* (2016).
- [77] M. Opel et al , Laser molecular beam epitaxy of ZnO thin films and heterostructures, *J. of Phys. D: Appl. Phys.* **47** (2013).
- [78] C. Rameshkumar and R.Subalakshmi, Structural, optical and electrical properties of ZnO : Al thin films synthesized by low cost spray pyrolysis for optoelectronic applications. *J. Chem. Pharm. Res.* **7** (2015) 459.
- [79] M. H. Aslan et al., Preparation of c-axis-oriented zinc thin films, *Solar Energy Material and Solar Cells* **81** (2004) 543.
- [80] S. Kumar, F. Singh and A. Kapoor, Synthesis and characterization of nano-crystalline ZnO quantum dots via sol-gel route for dye-sensitized solar cells, *Inter. J. Recent Trends in Electrical and Electronics* **4** (2014) 25.
- [81] C. Amutha et al., Influence of concentration on structural and optical characteristics of nanocrystalline ZnO thin films synthesized by sol-gel dip coating method progress in Nanotechnology and Nanomaterials **3** (2014) 13.
- [82] A. Farooq and M. Kamran, Effect of sol concentration on structural and optical behavior of ZnO thin films prepared by sol-gel spin coating, *Inter. J. Phys. Appl. and Mathematics* **2** (2012) 6.
- [83] J. Zhang et al., Control of ZnO morphology via a simple solution route, *Chem Mater.* **14** (2002) 4172.
- [84] F. Cailland, A. Smith and J. F. Baumard, Deposition of ZnO films on polycrystalline alumina substrates by spray pyrolysis, *J. Eur. Ceram. Soc.* **6** (1990) 313.
- [85] Y. Kavanagh and D. C. Cameron, Zinc sulphide thin films produced by sulfidation of sol-gel deposited zinc oxide, *Thin Solid Films* **24** (2001) 398.
- [86] Y. Takahashi and Y. Matsuoka, Dip coating of TiO_2 films using a sol derived from $Ti(O-iPr)_4$ -diethanolamine H_2O $iPrOH$ system, *J. Matter. Sci.* **23** (1988) 2259.
- [87] Y. Takahashi et al., Photoconductivity of ultrathin zinc oxide films, *Jpn. J. App. Phys.* **33** (1994) 6611.
- [88] R. Razali et al., Solvothermal synthesis of microsphere ZnO nanostructures in DEA media, *Ceramics International* **37** (2011) 3657.
- [89] K. Y. Chong, N. Muti and S. R. Ramanan, Electricity and optical studies of ZnO: Ga thin films fabricated via sol-gel technique, *Thin Solid Films* **400** (2002) 142.
- [90] R. F. Silva and M. E. D. Zaniquelli, Morphology of nanometric size particulate aluminium zinc oxide films, *Colloids and surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects*, **198** (2002) 2826

- [91] A. K. Zak et al., Effects of annealing temperature on some structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a modified sol-gel combustion method. *Ceram. Inter.* **37** (2011) 393.
- [92] M. Ohyama et al., Preparation of ZnO films with preferential orientation by sol-gel method. *Journal of the ceramic society of Japan*, **104** (1996) 296.
- [93] K. S. Kim and W. Kim, Structural characterization of ZnO films grown on SiO₂ by the RF magnetron sputtering. *Physica B: Condensed Matter*, **334** (2003) 343.
- [94] Z. Li and W. Gao, ZnO thin films with DC and RF reactive sputtering, *Mater. Lett.* **58** (2004) 1363.
- [95] J. Barraud, *Principe de radiocristallographie*, Masson et Cie, France (1960).
- [96] P. H. Vajargah et al., Sol-gel derived ZnO thin films : effect of amino-additives, *Appl. Surf. Sci.* **285** (2013) 732743.
- [97] P. Sagar, P. K. Shishodia and R.M. Mehra, Influence of pH value on the quality of sol-gel derived ZnO films, *Appl. Surf. Sci.* **253** (2007) 5419.
- [98] K. Sivakumar, Influence of pH on ZnO nanocrystalline thin films prepared by sol-gel dip coating method, *Bull. Mater. Sci.* **35** (2012) 327.
- [99] G.R. Patil and B.N. Pawar, Effect of pH on the properties of ZnO thin films grown by chemical bath deposition, *Int. J. Sci. Res.* **2** (2013) 329.
- [100] K. Wolff and U. Hilleringmann, Inverter circuits on glass substrates based on ZnO nanoparticle thin-film transistors, *Solid-State Electron.* **67** (2012) 11.
- [101] B. Straumal, et al., Ferromagnetic behaviour of Fe-doped ZnO nanograined films *Beilstein J. Nanotechnol.* **4** (2013) 361.

