

UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA
Faculté des mathématiques et des sciences de la matière
Département de physique



Mémoire de
MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Science de la matière
Filière : Physique
Spécialité : Physique de Matériaux

Présenté par : Hamdat Selsabil

Thème

***Elaboration et caractérisation de couche mince
de ZnO par la méthode dip coating***

Soutenu publiquement :

Le /05/2016

Devant le jury :

Mr. R. GHERIANI	MCA	Président	UKM Ouargla
Mme. K. BELAKROUM	MCA	Encadreur/rapporteur	UKM Ouargla
Mr. O. BENTOUILA	MCB	Examineur	UKM Ouargla

Année Universitaire :2015/2016

Sommaire

Introduction	1
ChapitreI : les propriétés de L'oxyde de Zinc	
I.1Les Oxydes Transparents Conducteurs	3
I.2.L'oxyde de zinc	4
I.3.Applications de l'oxyde de Zinc	9
ChapitreII : Les méthodes d'élaboration et les techniques de caractérisations des couches minces de ZnO	
II.1. Notion sur les couches minces	11
II.2.Procédés de dépôt des couches minces	11
II.3.Méthode sol gel	12
II. 5.Méthodes de caractérisations	19
II.5.1Diffraction des rayons X	19
II.5.5.La spectroscopie μ -Raman	22
II.5.6. Spectroscopie UV-Visible	24
ChapitreIII : Résultats expérimentaux et discussions	
III. Les étapes expérimentales	26
III.2.Résultats	30

III.2.2. Diffraction des RX	30
III.2.3. μ -Raman	37
III.2.4.1.UV-Visible	40
III.2.5. Les constantes optiques	42
Conclusion générale	47
Références Bibliographiques		
Résumé		
Annexes		

Les oxydes transparents et conducteurs (Transparent Conductive Oxides : TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en photovoltaïque et en optoélectronique. La bande interdite est de nature directe, la valeur de sa largeur varie de 3.3 eV à 3.4 eV et une énergie de liaison excitonique de 60 meV. Nous avons choisi l'oxyde de zinc comme matériau de base. En effet, c'est un matériau relativement facile à déposer et surtout il se situe parmi les matériaux les plus intéressants du point de vue propriétés comparés aux autres matériaux [3,4].

Les différentes techniques de dépôt de couches minces sont : les méthodes d'évaporation, la pulvérisation, et le processus sol-gel. Ce dernier est reconnu comme étant l'une des méthodes d'élaboration de couches minces de ZnO la plus simple et parmi les plus performantes en terme de qualité de couches et de son moindre coût de revient.. La méthode sol-gel est très prometteuse dans l'élaboration des nanomatériaux d'oxydes métalliques (TiO₂, ZnO, ZrO₂...). Cependant, l'obtention de bonnes propriétés de ces nanomatériaux implique un bon contrôle de leurs tailles et structures.

L'objectif de notre travail est d'élaborer des couches minces d'oxyde de Zinc déposées par la technique de dip coating sur des substrats en verre en utilisant la technique sol-gel. L'optimisation de la qualité des films minces de ZnO par les études de l'influence des conditions opératoires sur les propriétés physiques des couches. Les propriétés physiques de ces films ont été étudiées en fonction des conditions expérimentales. Nous avons caractérisé nos films par la diffraction X et la spectroscopie Raman et l'UV.

Notre travail de mémoire est présenté dans un manuscrit structuré en trois parties : Le premier chapitre regroupe les résultats d'une recherche bibliographique mettant en évidence les principales propriétés de l'oxyde de zinc et une attention particulièrement réservée à son application en tant qu'oxyde transparent conducteur (TCO).

Le deuxième chapitre décrit : en premier lieu les techniques classiques utilisées pour la synthèse des couches minces, et en second lieu les techniques de caractérisation utilisé lors de la réalisation de notre travail. Où nous avons utilisées la diffraction des RX et la

Introduction

spectroscopie Raman pour l'analyse structurale des films minces, et la spectroscopie UV pour l'analyse optique.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats des propriétés structurales, et optiques de nos couches minces de ZnO, en fonction de la température recuit.

Enfin le manuscrit est terminé par une conclusion générale dans la quelle sera établi un bilan des travaux réalisés

*Chapitre I : les propriétés de
L'oxyde de Zinc et leurs
applications*

Chapitre I les propriétés de l'oxyde de Zinc et leurs applications

Le but de ce chapitre est de présenter le contexte général ainsi que les bases bibliographiques nécessaires à la compréhension de notre étude. Nous décrirons l'oxyde de zinc (ZnO), ses propriétés et ses applications.

I.1. Les Oxydes Transparents Conducteurs

Il existe une famille d'oxydes qui sont transparents, peuvent aussi devenir des conducteurs (type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stoechiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié [1]. On appelle ces oxydes, les oxydes transparents conducteurs (TCO) (transparent conductive oxide). Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), cette remarque est valable pour les TCO fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs.

De plus, le gap élevé des TCO (~ 3 - 4 eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à celle du gap, et les rend transparents à la lumière visible. Grâce à des technologies telles que : la triple jonction absorbant tout le spectre solaire peut atteindre des rendements de plus de 35 %. Des chercheurs à l'institut Fraunhofer des systèmes à Energie solaire ont obtenu l'un des plus hauts records : un rendement de 41.1 %. Leur système associe un concentrateur solaire de facteur 454 qui concentre la lumière sur une cellule multi-jonction de 5 mm² de surface. Les couches actives sont composées de la superposition de GaInP/GaInAs sur substrat de germanium. Depuis quelques décennies, l'industrie solaire est très active. En 2006, l'industrie photovoltaïque en Allemagne a réalisé un chiffre d'affaires de l'ordre de 4 milliards d'euros et emploie près de 40000 personnes. Les principaux TCO utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps le SnO₂ et l'ITO. Depuis les années 80, un troisième TCO est de plus en plus utilisé pour ces applications, c'est l'oxyde de zinc (ZnO) [2]. Ce dernier TCO constitue le point central de ce travail.

I.2 .L'oxyde de zinc

I.2.1.Généralités sur ZnO massif

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule ZnO , il est insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides et les alcools. Sa température de fusion est supérieure à 2250 K, sa densité est de 5675 Kg.m^{-3} , son enthalpie de formation est de $6.5 \times 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$ et son module de cisaillement est égal à 44 GPa. Comme la plupart des composés semi-conducteurs à large bande interdite, le ZnO a d'abord été étudié par la microélectronique ensuite a été utilisé aux domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. L'étude de ce matériau a réapparu depuis quelques années en raison de ses propriétés fondamentales attractives. La révolution des nanotechnologies lui a conféré une place maîtresse parmi les matériaux en course. L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à large bande interdite (3,37 eV à la température ambiante) et une importante énergie de liaison des excitons (60 meV) avec une conductivité naturelle de type n. Ces trois propriétés font de ZnO un bon candidat pour des applications technologiques telles que les diodes laser et les diodes émettrices de lumière (UV, violette et bleue). Aussi, le ZnO est un matériau piézoélectrique, il est transparent dans le visible, il possède une mobilité électrique élevée et une forte luminescence à la température ambiante [2].

I.2.2.Propriétés des couches minces de ZnO

Les couches minces de semi-conducteurs font actuellement l'objet d'un grand intérêt et suscitent de nombreuses recherches, vue leurs multiples champs d'applications. Plus particulièrement, les couches minces d'oxydes semi-conducteurs. Ces matériaux contribuent efficacement aux bouleversements technologiques responsables de la performance et de la minimisation des dispositifs électroniques et optoélectroniques. Parmi ces matériaux notant le dioxyde de titane (TiO_2), le dioxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde d'indium dopé étain (ITO) et l'oxyde de zinc (ZnO), ce dernier offre beaucoup d'avantages grâce à ses propriétés physiques très intéressantes. L'oxyde de zinc, est un matériau abondant sur terre et non toxique, il est également de faible cout contrairement à d'autres matériaux comme l'ITO et le TiO_2 .

Chapitre I les propriétés de l'oxyde de Zinc et leurs applications

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule ZnO . Il est très convoité de part ces propriétés intéressantes. Ces multiples avantages font de lui un matériau qui rivalise avec les autres oxydes régnant sur le marché de l'optoélectronique en films minces. C'est dans ce contexte que nous avons élaboré des couches de ZnO en essayant d'optimiser au maximum leur processus d'élaboration.

I.2.3. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type wurtzite, représentée dans la fig.I.1, avec les paramètres de maille suivants : $a = b = 3,25\text{\AA}$, $c = 5,12\text{\AA}$. Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace $P6_3mc$.

$\text{Zn} : (0, 0, 0) ; (1/3, 2/3, 1/2), (0, 0, \mu) ; (1/3, 2/3, \mu+1/2)$ avec $\mu = 0,375$ [2]. Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de $0,11\text{\AA}$, dans une direction parallèle à l'axe c . Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique.

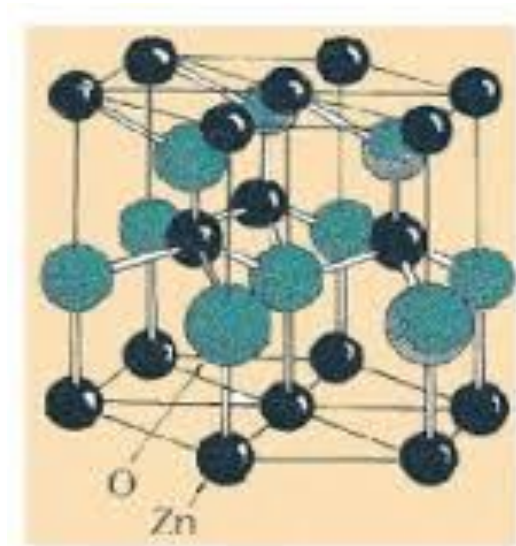


Fig.I.1 : Structure cristalline de l'oxyde de zinc.[2]

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau.I.1, on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, laissant des espaces

Chapitre I les propriétés de l'oxyde de Zinc et leurs applications

vides de rayon 0,95. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces, c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide. Les cristaux d'oxyde de zinc se présentent sous de nombreuses formes, en particulier en aiguilles longues ou courtes de section hexagonale, et en paillettes.

Tableau .I.1 : Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO

Liaison covalente	Zn neutre : 1,31 Å	O neutre : 0,66 Å
Liaison ionique	Zn²⁺ : 0,70 Å Zn²⁺ : 0,78 Å Zn²⁺ : 0,60 Å	O²⁻ : 1,32 Å (Pauling) O²⁻ : 1,24 Å (Goldsmith) O²⁻ : 1,38 Å (Shannon)

I.2.4. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des couches minces dépendent fortement de la méthode d'élaboration, la qualité des couches, le traitement thermique appliqué, le type et la concentration du dopant. Le ZnO fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultra violets. L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction est égal à 2. Sous forme de couche mince, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction du ZnO en couche mince varie entre 1,9 et 2,2 [3]. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4\text{eV}$) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. Ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de luminescence ont été observées. Elles vont du proche UV ($\lambda = 350\text{ nm}$), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de $\lambda = 550\text{ nm}$). La luminescence visible est dû aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds (niveaux virtuels entre la bande de conduction et la bande de valence), tels que les interstitiels de zinc, les lacunes d'oxygène et des impuretés introduites par dopage [3].

I.2.5. Propriétés électriques

La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs libres (électrons). La forte concentration en électrons est attribuée à l'écart par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure). Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Srikant et Clarke [4] annoncent que le gap d'énergie du ZnO à la température ambiante est de 3,3 eV, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3,15 eV explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement 3,2 eV) est souvent rapportée [4]. Ainsi, le gap à température ambiante du ZnO est compris entre 3,2 et 3,3 eV. Une conductivité élevée ($> 5.10^3 \Omega^{-1}.cm^{-1}$) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 $cm^2/V.S$. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de $\sim 200 cm^2/V.S$. La fig.I.2, illustre l'allure de la structure de bande de la structure ZnO.

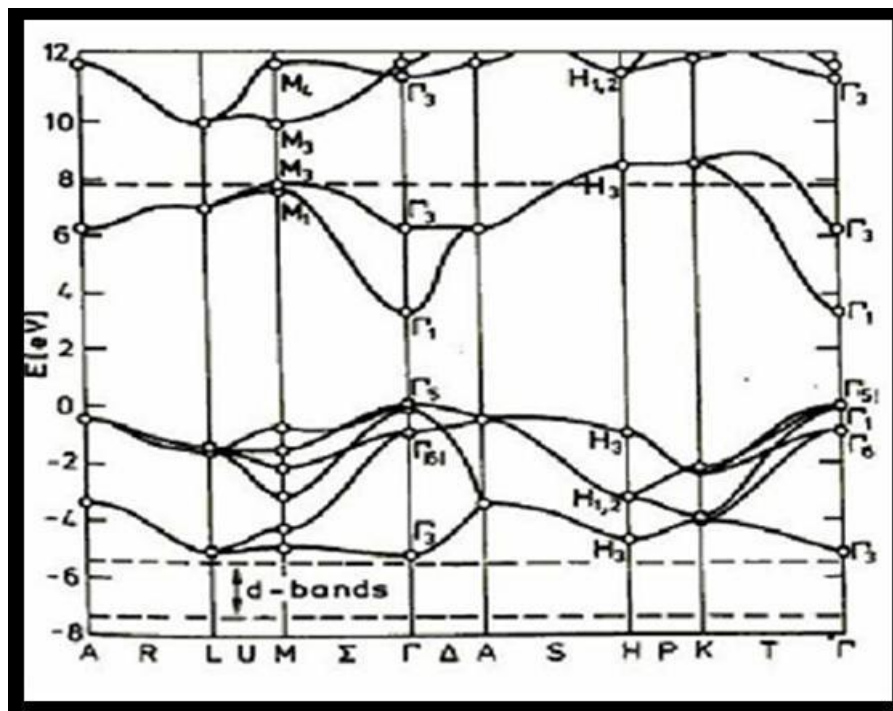


Fig.I.2: Structure de bande de ZnO[5]

Chapitre I les propriétés de l'oxyde de Zinc et leurs applications

Dans cette structure il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc. Cette figure indique que c'est un semi-conducteur à gap direct, vu que le minimum de la bande de conduction, et le maximum de la bande de valence, sont situés au même point Γ . Quant à ses propriétés de conduction, le ZnO stœchiométrique est isolant mais il devient de genre un semi-conducteur de type n, suite à la présence de défauts systématiques comme les lacunes d'oxygène, et les atomes de zinc en position interstitielle. Le gap à température ambiante de ZnO peut avoir une valeur de 3.37 eV [5].

I.2.6. Propriétés magnétiques

Les couches minces de ZnO dopées avec des métaux de transition, sont actuellement très étudiées dans le cadre des recherches sur les propriétés magnétiques des matériaux appelés “ Semi-conducteurs magnétiques dilués ” (DMS) [6]. En particulier, le but est d'obtenir un DMS ferromagnétique avec une température de Curie supérieure à l'ambiante. Les principaux dopants susceptibles d'améliorer les propriétés magnétiques du ZnO sont les métaux de transitions. Il a été montré que la plupart des métaux de transition peuvent être insérés dans la matrice de ZnO avec des teneurs importantes (5 à 40 % suivant l'ion inséré). Par exemple, l'incorporation du cobalt (Co) dans la matrice du ZnO par ablation laser, a montré un couplage ferromagnétique faible avec une température de Curie proche de l'ambiante alors que pour des couches dopées en magnésium (Mn), un couplage antiferromagnétique fort a été mis en évidence.

I.2.7. Propriétés catalytiques

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [7]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Les couches minces de ZnO ont également été utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre. Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour des applications comme catalyseurs ou capteurs avec de bonnes propriétés chimiques. Un nouveau matériau poreux a été obtenu à basse

Chapitre I les propriétés de l'oxyde de Zinc et leurs applications

température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de $\text{Zn}(\text{OH}_2)$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $\text{Zn}(\text{OH}_2)$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [7].

I.2.8. Propriétés piézoélectriques

Les principaux avantages de la structure wurtzite sont l'absence de centre de symétrie et la polarité des surfaces. En effet, la surface du ZnO peut être décrite par une alternance de plans composés d'ions O^{2-} et Zn^{2+} le long de l'axe (c). L'opposition des charges ioniques produit des surfaces polaires chargées positivement de Zn et négativement de O. Ceci est à l'origine de la création de moment dipolaire et d'une polarisation spontanée le long de l'axe (c). Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75 [8]) cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car comme nous l'avons vu précédemment les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non Centro-symétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition de moment dipolaire. Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement, lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. C'est pourquoi la piézoélectricité du ZnO a été intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'applications telles que les résonateurs d'onde acoustique [8].

I.3. Applications de l'oxyde de Zinc

I.3.1. Utilisation de poudres de ZnO

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup, car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure

rétenction de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension [9]. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension. Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation [9].

I.3.2. Utilisation de ZnO en couche mince

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques, l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique [10]. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également à des capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits. Nanto et al. [10] montrent que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine. Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques [11]. Des travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen et al. [11] ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques.

Chapitre II

*Les méthodes d'élaboration et les
techniques de caractérisations des
couches minces de ZnO*

Chapitre II : les méthodes d'élaboration et les techniques de caractérisation des couches minces de ZnO

Ce chapitre, est consacré à la méthode sol-gel que nous utiliserons pour la synthèse des gels et des couches minces, ainsi que les différentes techniques d'investigations que nous avons utilisées pour la caractérisation de nos couches minces ZnO.

II.1. Notion sur les couches minces

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite, de telle sorte qu'elle s'exprimera habituellement en nanomètres. Cette très faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement avec raison, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui peuvent être prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnalité sera exacerbé, et, qu'inversement, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif. La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, elle est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même si, après coup, il arrive parfois que l'on puisse séparer le film mince dudit support). En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée.

II.2. Procédés de dépôt des couches minces

Il existe plusieurs méthodes de dépôt des couches minces, adaptées chacune à un type de couche. Pour un matériau donné, il peut exister plusieurs méthodes valables, et le choix parmi celles-ci peut dépendre des problèmes de compatibilité, ainsi que des coûts de dépôt et des performances souhaitées en termes de dérives dans le temps et en température [12]. Les principales méthodes disponibles sont représentées sur la fig.II.1 :

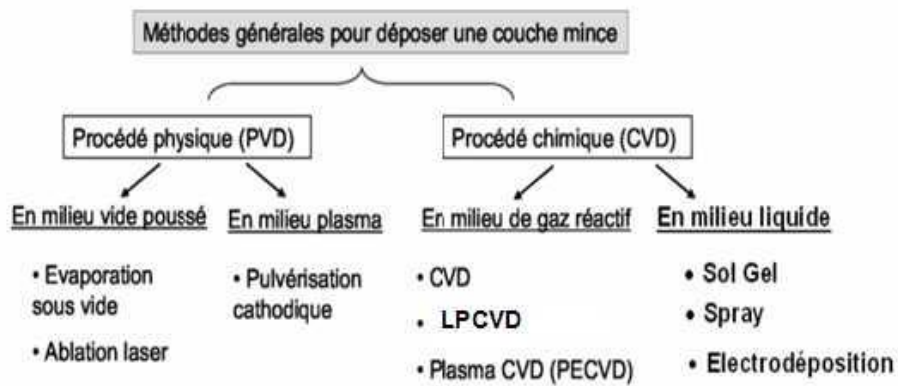


Fig.II.1: Les principaux procédés de dépôt des couches minces [12]

II.3.Méthode sol gel

Nous avons utilisé la méthode sol-gel, à fin d'élabore nos couches minces ZnO. C'est une méthode d'élaboration simple, non couteuse et permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composes hybrides organo-minéraux, a partir de précurseurs en solution. Elle permet de travailler dans des conditions dites de la chimie douce, ou des couches minces constituées d'empilement de nano particules d'oxydes métalliques sont constituées. Ce procédé s'effectue à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse et peut être utilisée, dans différents domaines tel que, l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve ses principales applications.

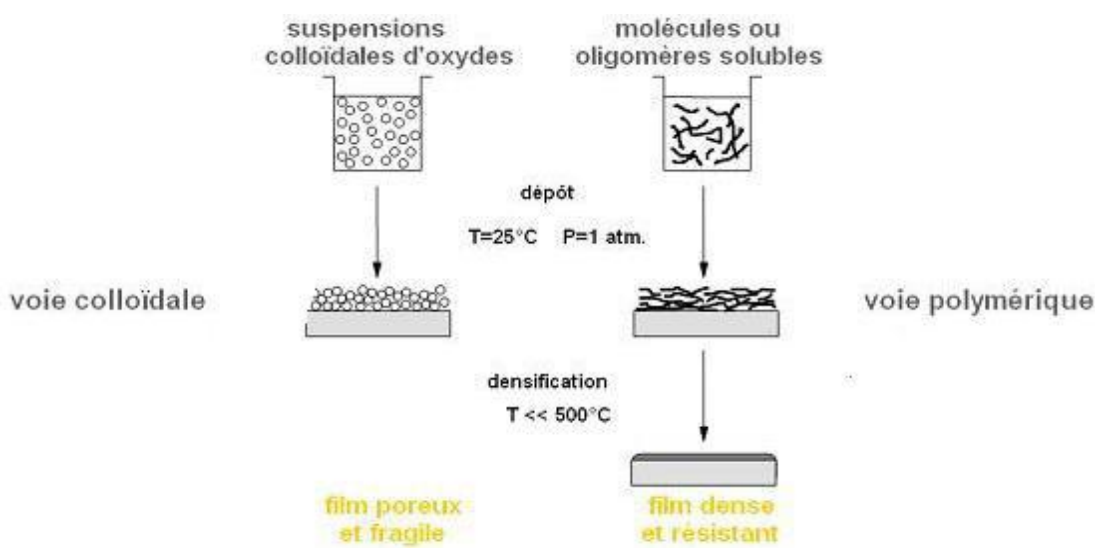
II.3.1. Principe de la méthode sol gel

Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à température proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être a leur tour traite thermiquement. L'appellation sol-gel est une contraction des termes "solution-gélification". Avant que l'état de gel soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitue d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites

macromolécules. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée "sol". Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau. Le temps nécessaire au "sol" pour se transformer en "gel" est appelé temps de gélification (ou point de gel). Il existe deux voies de synthèse sol-gel, qui sont [13] :

- **Voie inorganique ou colloïdale** : obtenue à partir des sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère et difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- **Voie métallo-organique ou polymérique** : obtenue à partir des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

Dans les deux cas la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M. les deux voies de synthèse sont représentées sur la fig.II.4 :



FigII.2 : Le procédé sol-gel [13]

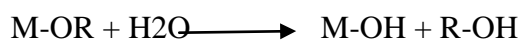
II.3.2. Réactions chimiques dans le procédé sol-gel

L'élaboration de réseaux d'oxydes par procédé sol-gel se déroule via des réactions de polymérisations inorganiques en solution à partir des précurseurs moléculaires, généralement des alcoxydes métalliques : $M(OR)_n$ où M est un métal de degré d'oxydation n et OR est un groupement alcoxyde correspondant à un alcool déprotonné. Les alcoxydes métalliques doivent être d'une grande pureté et présentent une solubilité élevée dans une grande variété de solvants. Cette propriété de grande solubilité ne peut généralement être réalisée que dans des solvants organiques.

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



- **L'hydrolyse:** cas où $X=H$ et $n=1$



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

La condensation : (cas où $X=M$)

Elle consiste en la conversion des fonctions hydroxy en espèce $M-O-M$.

Cela correspond à la formation du réseau macromoléculaire minéral qui peut alors se faire via des réactions de polycondensation (formation des ponts oxo par réactions d'oxalations) avec élimination d'eau ou d'alcool :



Il s'agit d'une oxalation. La liaison entre atomes est assurée par un pont oxo ($-O-$).**[14]**

II.3.3. Gélification et structure du gel

Les réactions précédentes conduisent à la gélification et à la formation d'un gel constitué de chaînes M-O-M (ou M-OH-M) et dont la viscosité augmente au cours du temps. Ce gel contient encore des solvants et précurseurs qui n'ont pas réagi. La phase "gel" dans le procédé sol-gel est définie et caractérisée par un "squelette" solide en 3D inclus dans une phase liquide. La phase solide est typiquement un sol polymérique condensé où les particules se sont enchevêtrées pour former un réseau tridimensionnel. Les réactions permettant l'obtention de ce matériau sont réalisées à température ambiante. Les paramètres influençant les réactions sont la température, le pH, la nature du précurseur et du solvant et les concentrations des réactifs.

II.3.4. Vieillissement du gel

La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point du gel ; elle se poursuit. L'ensemble de ce processus d'évolution du gel au cours du temps est appelé vieillissement. Le vieillissement du gel se traduit par des modifications physico-chimiques qui ont lieu après la gélification. Trois processus peuvent se produire:

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

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

II.3.5. Séchage du gel

Une fois gélifié, le matériau subit au séchage, ce dernier entraîne un rétrécissement du volume. Le procédé de séchage permet l'obtention du matériau élaboré en voie sol-gel par évaporation de l'alcool ou de l'eau puisse en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux. Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

■ **Xérogel** : séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%.

L'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau. Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. Le séchage du gel constitue une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel. La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau.

- **Aérogel** : séchage en conditions critiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume. L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. On obtient ainsi un matériau très poreux avec des propriétés d'isolation exceptionnelles. Le passage d'un sol au gel, dont la viscosité peut être contrôlée, permet également la réalisation de fibres et de films divers supports par trempage ou vaporisation.

Les xérogels sont généralement plus denses que les aérogels.

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

II.3.6. Les différentes méthodes de dépôt de couches minces par sol-gel

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour le dépôt de couches minces optiques sur un substrat donné : le "spin-coating", le "dip-coating", et le "le dip-coating". Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille.

II.3.7. Centrifugation ou spin-coating

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des

investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm². Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, schématisées sur la figure.6.

- 1) le dépôt de la solution ;
- 2) le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat ;
- 3) la rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme ;
- 4) l'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé .[15]



Fig.II .3 :.Schéma illustratif du dépôt par spin coating.[16]

II.3.8.Trempage tirage ou dip-coating

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

Cette méthode consiste à immerger le substrat dans la solution et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière .Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux [15]

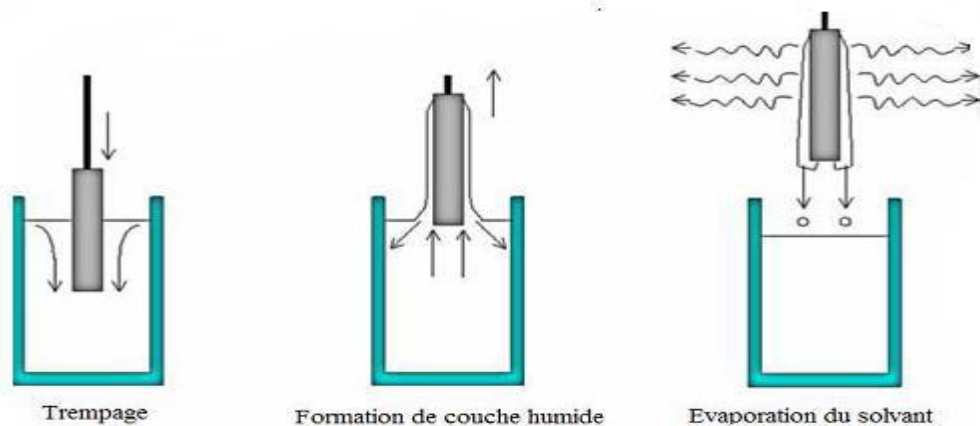


Fig.II.4 : Dépôt de couches minces par trempage tirage[17]

II.4. Contrôle de l'épaisseur

Pour contrôler l'épaisseur de la couche d'enrobage, il est important de maîtriser les paramètres suivants :

- la température de la pièce : l'augmentation de cette température augmente l'épaisseur de l'enrobage.
- la température de la matière.
- la vitesse d'introduction de la pièce.
- la durée de l'immersion : l'augmentation de cette durée augmente l'épaisseur de l'enrobage.
- la vitesse de sortie de la pièce : l'augmentation de cette vitesse augmente l'épaisseur de l'enrobage.

II.4.1. Applications de la méthode dip-coating

Les principales applications de l'enduction par trempage se trouvent dans le domaine de l'industrie alimentaire (enrobage de [biscuit](#) avec du [chocolat](#) par exemple) et de la plasturgie ([PVC](#)).

II.4.2. Avantages et inconvénients

L'enduction par trempage présente les avantages et les inconvénients suivants :

- **avantages :**
 - faible coût d'investissement ;
 - faible coût de production ;
 - différentes épaisseurs possibles ;
- **limites :**
 - procédé relativement lent ;
 - contrôle de l'épaisseur de la pièce difficile.

II. 5.Méthodes de caractérisations

II.5.1 Diffraction des rayons X

II.5.2.Principe des mesures de diffraction des rayons X

On utilise un faisceau incident de raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) obtenue par un monochromateur germanium. La théorie de la diffraction des rayons X a été élaborée concomitamment par W.L. Bragg et G. Wulff : on l'appelle la relation de Wulff-Bragg. Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plan hkl que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ . dit angle de Bragg tel que [18] :

$$2 d(hkl) \sin\theta_{hkl} = n \lambda \dots\dots\dots (II .1)$$

Où $d(hkl)$ est la distance interarticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l), θ_{hkl} l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans, n est un entier qui représente l'ordre de la réflexion et, enfin, λ la longueur d'onde des photons X.

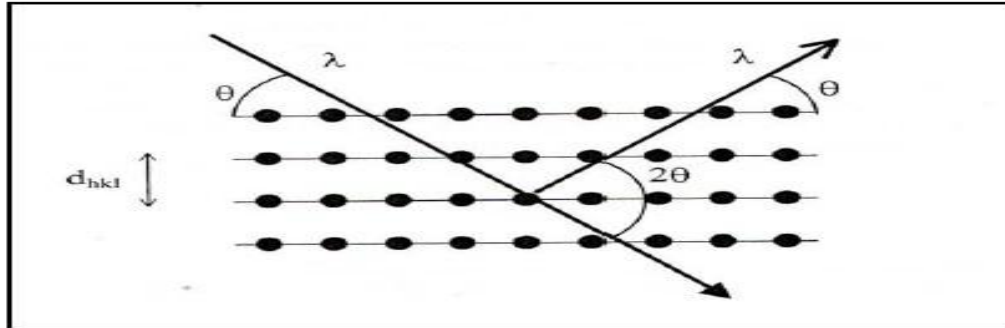


Fig.II.5. Famille de plans cristallins en condition de Bragg[18].

II.5.3.Détermination des contraintes et de la taille des grains

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. La comparaison entre les fiches J.C.P.D.S.et l'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de mailles. En effet a chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (h, k, l) et une distance d définie par la formule de Bragg.

Or nous savons que pour une maille, il existe une relation reliant les plans (h, k, l) et la distance inter-réticulaire d intervenir les paramètres de maille de l'échantillon.

Dans notre cas il s'agit de la maille hexagonale du ZnO dont l'expression est donnée sous la forme suivante :

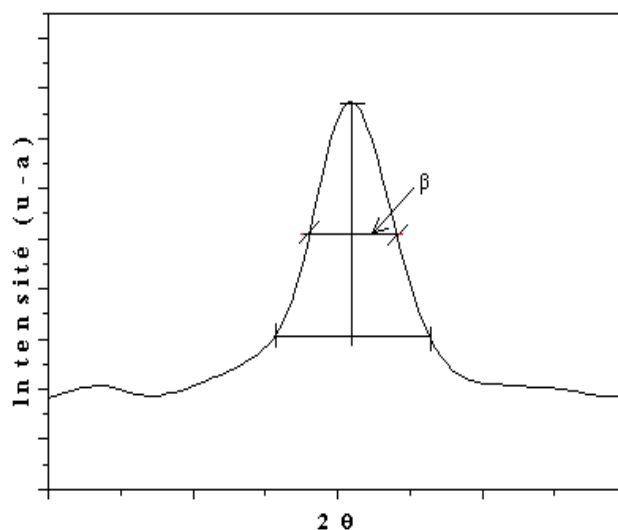
$$d(hkl) = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk)}} + \frac{l^2 a^2}{c^2} \dots \dots \dots (II.2)$$

a et c étant les paramètres de la maille élémentaire.

La taille des gains des différents échantillons a été calculée en utilisant la relation de Scherrer

$$D(nm) = \frac{0.9 \lambda (nm)}{\beta \cos \theta} \dots \dots \dots (II.3)$$

Ou : D est la taille des grains ($[D] = \text{nm}$), λ est la longueur d'onde du faisceau de rayon X, θ_{hkl} est l'angle de diffraction et β est la largeur a mi-hauteur exprimée en radian [18]



FigII.6. : Illustration montrant la définition de β a partir du spectre de diffraction des rayons X.

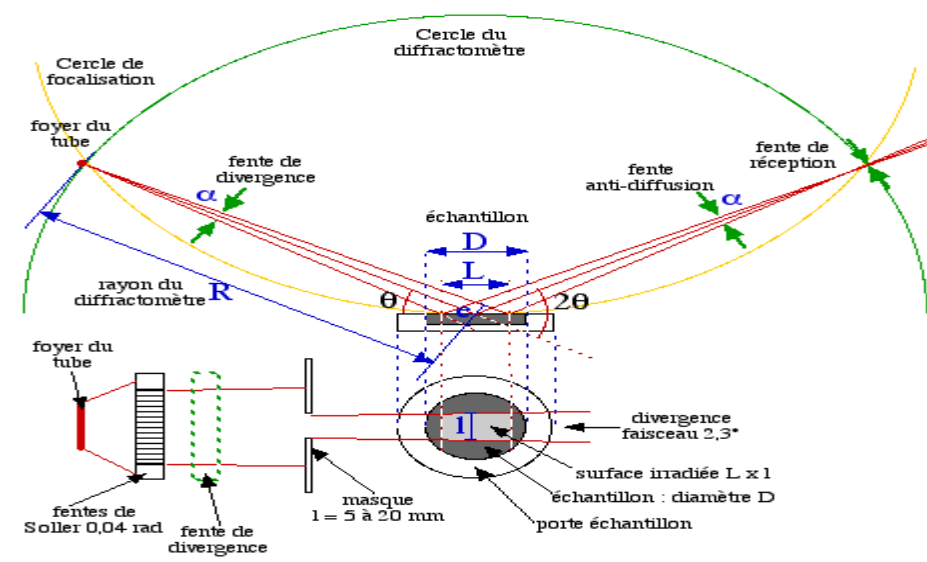


Fig.II.7 : Schéma de principe du montage d'un diffractomètre RX[19]

II.5.4.Caractérisation par DRX des couches minces de ZnO

Pour caractériser nos échantillons de couches minces de ZnO nous avons utilise un diffractomètre de type Bruker D8 Advanced (Figure.11) utilisant un rayonnement X provenant de l'émission $K\alpha$ du Cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.



Fig.II.8 : Image du diffractomètre
(Université des frères Mentouri-Constantine)

II.5.5.La spectroscopie μ -Raman

La spectroscopie μ -Raman est une méthode d'analyse des matériaux non destructive, qui permet d'obtenir des informations complémentaires des techniques

de diffraction. Elle permet aussi de détecter la présence d'impuretés en faible quantité et également la caractérisation des matériaux cristallisés ou amorphes. C'est une des rares méthodes qui permet, à température ambiante, d'obtenir une caractérisation vibrationnelle ou chimique d'un objet. La spectroscopie μ -Raman met en jeu les états d'énergies vibrationnels et rotationnels d'une molécule et donne des renseignements sur la structure des composés (nature et environnement des atomes, distances interatomiques, symétrie, constantes de force, structures cristallines....etc). Un spectre Raman se présente comme un ensemble de raies d'intensité variable dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes dans la molécule et dont l'observation est permise par les règles de sélection de la symétrie moléculaire. La spectroscopie μ -Raman est basée sur l'effet Raman, phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence ν_0 , une partie de la lumière est absorbée et une partie est diffusée soit avec la même fréquence, c'est la diffusion élastique ou Rayleigh, soit avec une fréquence différente c'est la diffusion Raman. Si $\nu(\text{diff}) < \nu_0$ on a une diffusion Raman Stokes, si $\nu(\text{diff}) > \nu_0$ on a une diffusion Raman anti-Stokes d'intensité beaucoup plus faible [20]. Le spectrophotomètre μ -Raman utilisé dans ce travail de thèse est de type Jobin - Yvon muni d'un microscope Olympus DX40. Comme tout spectrophotomètre Raman, cet appareil est constitué d'une source de lumière monochromatique intense un laser Helium Neon (He-Ne Raman rouge) de longueur d'onde d'excitation = 632,8 nm dont la puissance est de 6mW et un laser à Argon (Raman vert) de longueur d'onde d'excitation = 514,5 nm et de puissance égale à 10mW, d'un compartiment échantillon pour études en mode macroscopique ou microscopique, d'un monochromateur, élément dispersif à haute résolution pour la séparation des fréquences Raman, d'un détecteur monocal (photomultiplicateur) ou multicanal et d'un ordinateur de pilotage. Le principe de fonctionnement consiste à focaliser (avec une lentille) un faisceau de lumière monochromatique (donc une seule couleur, typiquement un faisceau laser) sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée en retour. Cette lumière est recueillie à l'aide d'une autre lentille et envoyée dans un monochromateur, son intensité est alors mesurée avec un détecteur.[21]



**Fig II.9 : Image d'un spectrophotomètre μ -Raman
(Unité de recherche, Université des frères Mentouri -Constantine)**

II.5.6. Spectroscopie UV-Visible

La Spectrophotométrie UV-Visible est une technique de caractérisation optique non destructive qui permet de travailler sur de faibles quantités de substances.

Elle s'applique à un très grand nombre de dosages. Elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et des tailles des cristallites, elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques. Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser.

Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm [22]



Fig.II.10: Photographie du spectrophotomètre UV-Visible utilisé dans ce travail (Laboratoire des couches minces, Université des frères Mentouri-Constantine)

A La sortie de la source, la lumière est polychromatique. Un monochromateur aura pour but de rendre le faisceau monochromatique. A la sortie de ce dernier, le faisceau est envoyé sur deux miroirs, chacun des faisceaux résultants traversent ensuite soit la cuve de mesure où l'échantillon est placé soit la cuve de référence. Ensuite, les deux faisceaux sont envoyés sur un photomultiplicateur. Un spectrophotomètre UV-Visible-NIR de type EL01085306 Varian 500 Scan, a également été utilisé afin de réaliser des mesures de réflexion, son mode de fonctionnement est analogue à celui de l'UV-Visible présenté précédemment.

Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions

Nous présentons dans ce chapitre les résultats de notre travail concernant l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) pure, rappelons que ces couches sont élaborées avec la méthode sol gel et déposées avec la technique dip coating.

III. Les étapes expérimentales

Dans ce travail on a adopté le procédé sol-gel (dip coating) pour élaborer des couches minces de ZnO. Le principe de la méthode dip coating consiste à plonger le substrat dans la solution et à le retirer à vitesse constante et contrôlée. Les différentes étapes expérimentales sont: Préparation de la solution, Dépôt des couches minces par dip coating, Formation de couche humide, Évaporation du solvant, Séchage et Recuit.

III.1.Choix des substrats

Le choix des substrats est dicté par :

- l'adhésion : la solution doit adhérer au substrat.
- La composition chimique du substrat : le substrat ne doit pas contaminer les couches déposées par diffusion au cours des recuits.

Les propriétés physiques des substrats doivent être en accord avec le type d'étude qu'on veut mener, par exemple pour l'étude des propriétés optiques de guidage d'onde il est impératif de choisir un substrat ayant un indice de réfraction inférieur à celui du matériau à déposer. Un autre exemple est celui du coefficient de dilatation thermique, ce dernier doit être adéquat avec les recuits effectués.

III.2.Préparation de la solution pour déposer des couches minces de ZnO pur

Nous avons utilisé les précurseurs suivants : **Acétate de zinc** : c'est un alkoxyde, sa décomposition conduit à des particules d'oxyde de zinc.

-**éthanolamine** : joue le rôle d'un stabilisateur.

Sur le tableau III.1 sont représentées les propriétés physiques et l'aspect morphologique de différents précurseurs utilisés dans notre travail

Tableau.III.1 : Des propriétés physiques et chimiques des précurseurs utilisés.

Produit chimique	Masse Molaire (g/mol)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Densité (g/Cm3)	Apparence	Formule chimique
Acétate de zinc hydrate	219.5	Décomposition a 237°C (hydrate perdre l'eau à 100°C)	/	1.735 (hydrate)	Solide blanc	$C_4H_6O_4ZnO_2$
Ethanol amine	61.08	10.3	170	1.015	Liquide visqueux, incolore et odeur d'ammoniaque	C_2H_7NO
Methoxyethanol	76.10	-85	122-124	0.965	Un liquide Incolore et Odeur d'éther	$C_3H_8O_2$

La solution est composée d'une masse de l'acétate de zinc hydrate [$C_4H_6O_4Zn_2H_2O$] dissous dans 30 ml de 2- Methoxyethanol ($C_3H_8O_2$) de manière a obtenir une solution de 0.17 molaire (0.17 mol/l) donc la masse équivaut a cette concentration se calcule comme suit :

La masse molaire de [$C_4H_6O_4Zn_2H_2O$] est : 219g/mol ((4 x 12)+(6 x 1)+(4 x 16)+65+2 x ((2x1)+16)). Pour une concentration molaire de 0.17mol/l la masse sera 0.75 g. On pèse cette masse de l'acétate de zinc hydrate puis on le verse dans 20 cm³de 2- Methoxyethanol a l'aide d'une pépète. On ajoute quelques gouttes (0.20534 ml) d'un catalyseur qui est le MEA (monoethanolamine ou tout simplement l'ethanolamine (ETA) de formule chimique C_2H_7NO ($NH_2-CH_2-CH_2-OH$)). On met le barreau magnétique dans le bécher qui contient la solution puis on pose ce lui ci sur l'agitateur thermique tout on contrôlant la température et des quelle atteint la valeur 60°C on la laisse durant 2 heures de temps après on stoppe l'agitation thermique pour laisser la solution se stabiliser pendant 24h.

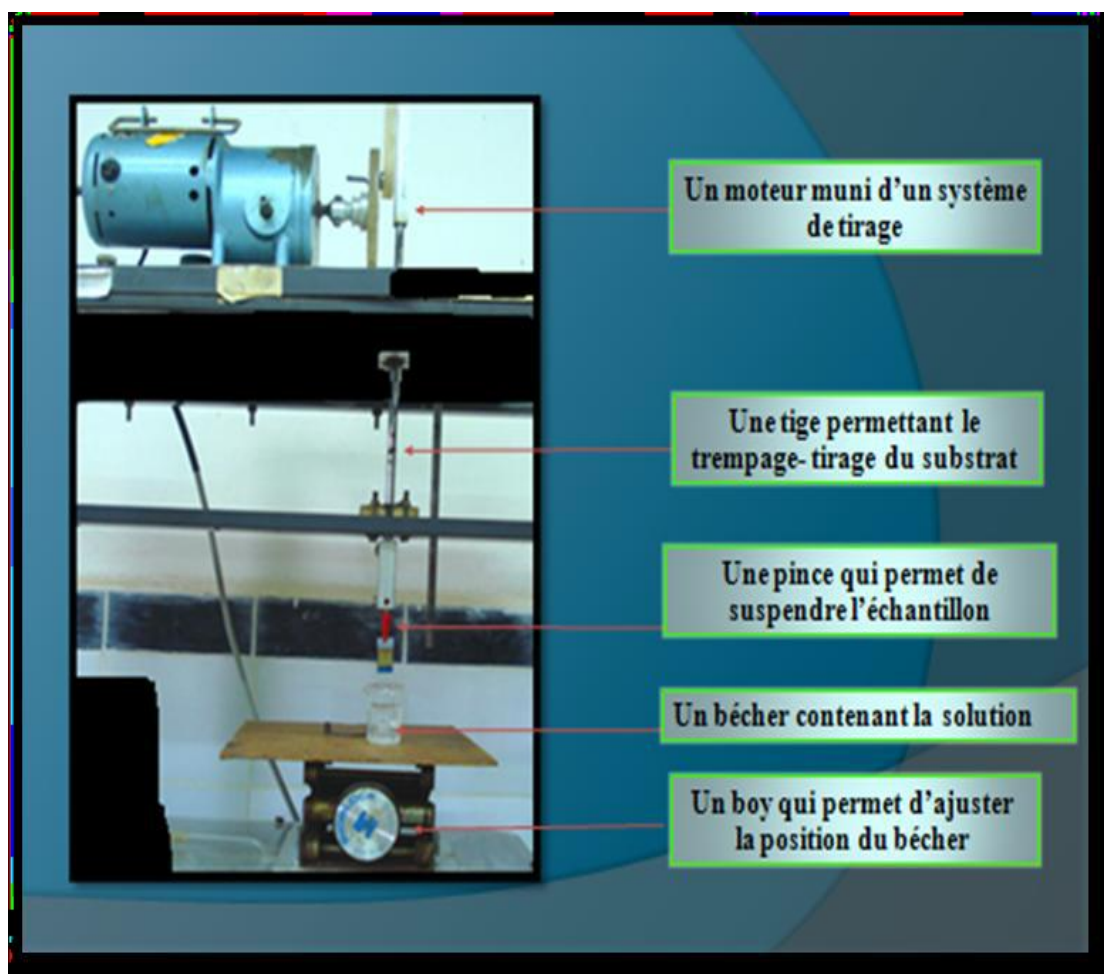


Fig.III.1 : Le montage expérimental du dip coating utilisé dans ce travail
(Laboratoire de cristallographie, Université des frères Mentouri)

III .3.Nettoyage des substrats

Les substrats utilisés dans le cadre de ce travail sont des lames de verre. Avant de les tremper dans la solution, ces lames sont préparées selon le protocole suivant : Rinçage à l'éthanol

2. Nettoyage à l'eau distillée dans une cuve à ultra son et le Séchage

III.4 .Dépôt des couches

Après les 24h de repos de la solution, le substrat en verre, soigneusement préparé, est immergé dans la solution de dépôt à température et humidité de la salle de préparation. Après quelques secondes (15s) de trempage on le remonte à vitesse constante ($v = 5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$). Pendant la phase de montée, on fait d'agitation afin de stabiliser la surface de contact et éviter

ainsi la formation de couche mince striée. On maintient immobile, hors de la solution de dépôt, le substrat recouvert d'une couche mince. Pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils, Après le trempage, le substrat imprègne est sèche a une température de l'ambiante pendant 5mn.

III.5.Traitement des couches

Un traitement thermique est nécessaire pour obtenir les couches minces du matériau souhaite car les propriétés physiques en dépendent, il s'effectue en deux étapes a savoir le séchage et le recuit.

III.6 .Séchage des couches

Le séchage des couches minces est une étape très importante et très délicate car elle correspond à l'évaporation des solvants, c'est donc l'une des causes qui rend la réalisation d'un matériau solide difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau. Nous nous sommes bases sur les études bibliographiques pour choisir la température et le temps de séchage adéquats. Ainsi, nos échantillons ont été sèches a 350°C pendant une durée de 10 mn.

III.7.Recuit thermique des couches

Le recuit des couches minces a une importance primordiale car il permet d'éliminer les espèces organiques présentes dans la solution de départ et de densifier le matériau car après séchage, les groupements alkyles (-OR) sont toujours présents dans le film. Il permet également la fermeture des pores. Or tous ces changements sont a l' origine du bouleversement de l'équilibre mécanique conduisant à la création de contraintes. Il est important a signaler que la température de recuit est étroitement liée a la dilatation thermique, pour cela le substrat doit avoir un coefficient de dilatation thermique proche de celui de la couche mince car, comme il est plus épais il va imposer sa déformation ce qui peut engendrer des failles ou des craquelures destructives suite a la relaxation du film. Nos échantillons ont été recuits à 600°C pendant une durée de 1heure.

III.2.Résultats

Après élaboration des couches minces de ZnO pures par voie sol-gel et déposées par dip-coating, nous présentons dans ce qui suit les résultats de leur caractérisations structurales et optiques.

III.2.1.Caractérisations des couches

L'étude structurale a été réalisée par DRX et μ -Raman, alors que l'étude optique a été faite par UV-Visible.

III.2.1.1. Propriétés structurales

III.2.1.2. Influence de la température de recuit sur la cristallinité des films de ZnO

Nous allons étudier l'influence de la température de recuit sur nos couches minces zinc pur élaborés par sol-gel

III.2.2. Diffraction des RX

La caractérisation structurale des solides cristallins peut être faite par plusieurs moyens et en particulier par la diffraction X. Le diffractomètre utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est du type SIEMENS D8 advance Bruker AXS avec un faisceau de RX de longueur d'onde de $\lambda K\alpha$ (Cu) = 1.54 Å. A partir des spectres des rayons X, on peut déterminer l'état des couches d'oxyde de zinc qui peuvent être cristallines, polycristallines, ou bien amorphe selon les conditions expérimentales utilisées. Dans l'état cristallin, nos films présentent une orientation préférentielle selon l'axe c suivant la direction (002), ce qui confirme la structure de Wurtzite des films.

Les diagrammes de diffraction des rayons x sont présenté ci-dessous (Figures (III.3), (III.4), (III.5) et (III.6)) avec l'influence de la température de recuit de nos couches (T recuit= 400C°, 450° , 500C° et 550C°).

La figure (III.3), montre la bonne qualité des couches ZnO soumises à un recuit de $T_r = 400^\circ\text{C}$. On observe trois pics de diffractions situés à $\theta = 29.375^\circ$, 30.249° et 34.316° avec des intensités variables, (pour $\theta = 34.316^\circ$ correspond au plan (002) appartenant à la structure hexagonale ZnO (wurzite) (Card. JCPDS N° 36-1451, Figure III.3). La comparaison de ce spectre avec les données des fichiers ASTM (Fig. III.2)

36-1451		Wavelength= 1.5418				
ZnO		2 θ	Int	h	k	l
Zinc Oxide		31.796	57	1	0	0
		34.451	44	0	0	2
		36.283	100	1	0	1
Zincite, syn		47.580	23	1	0	2
Rad.: CuK α 1	λ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	56.653	32	1	1	0
Cut off: 17.7	Int.: Diffract. I/Icor.: 1	62.921	29	1	0	3
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)		68.441	4	2	0	0
		68.025	23	1	1	2
		69.164	11	2	0	1
		72.630	2	0	0	4
		77.028	4	2	0	2
Sys.: Hexagonal	S.G.: P6 ₃ mc (186)	81.450	1	1	0	4
a: 3.24982(9)	b: c: 5.20661(15) A: C: 1.6021	89.699	7	2	0	3
α :	β :	92.881	3	2	1	0
Ref: Ibid.	γ : Z: 2 mp:	95.405	6	2	1	1
		98.720	4	1	1	4
		103.062	2	2	1	2
		104.253	5	1	0	5
Dx: 5.675	Dm: SS/FOM: F ₂₇ = 131(.0071 . 29)	107.556	1	2	0	4
ω :	$\eta\omega\beta$: 2.013 $\epsilon\gamma$: 2.029 Sign: + 2V:	110.525	3	3	0	0
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1. 504		116.428	8	2	1	3
		121.737	4	3	0	2
		125.367	1	0	0	6
		134.150	3	2	0	5
		136.752	1	1	0	6
		138.758	2	2	1	4
		143.195	3	2	2	0

Color: Colorless
Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). $\alpha(I_{obs}) = \pm 0.01$. A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white.PSC: hP4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.

Fig.III.2 : Fiche JCPDS numéro 36-1451 .

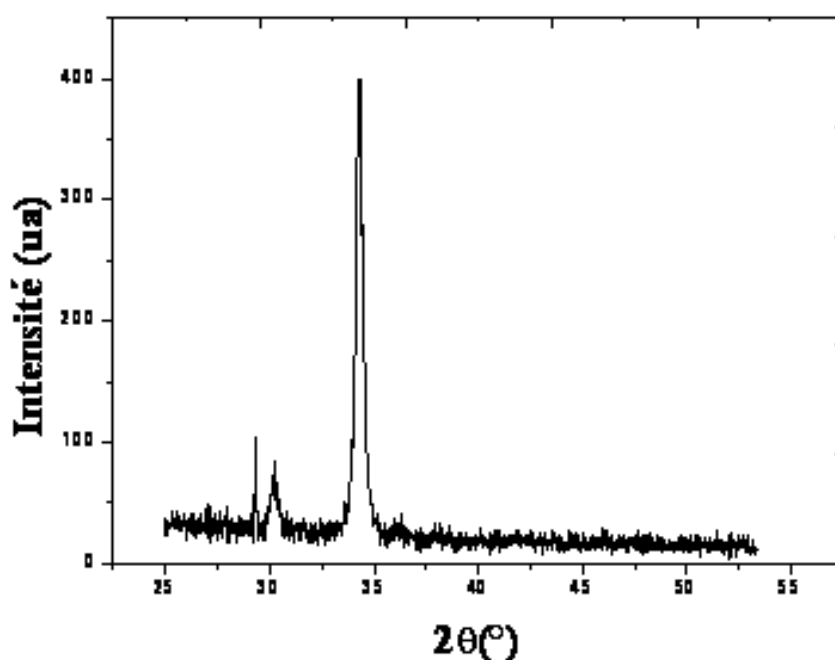


Fig. III.3 : Diagramme DRX d'une couche mince de ZnO avec soumise à une température de recuit à 400°C

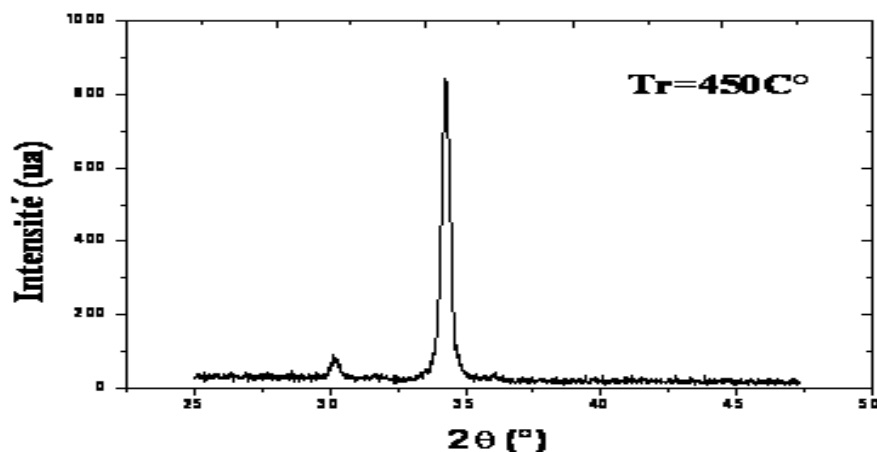


Fig. III.4 : Diagramme DRX d'une couche mince de ZnO avec soumise à une température de recuit à 450 °C

La fig.III.3 représente un diagramme DRX pour des films de ZnO recuit à une température $T = 450^{\circ}\text{C}$. Deux pics sont observés et identifiés avec les raies de diffraction de la structure wurtzite du ZnO: $\theta = 34.330^{\circ}$ et $\theta = 30.126^{\circ}$ avec des intensités variables. En revanche, le pic relatif à l'orientation (002), observé autour de 34° , est le plus intense. Ainsi on observe la disparition du pic $\theta = 29.375^{\circ}$. Il est clair que la couche ZnO présente une orientation préférentielle suivant la direction (002), c'est la direction privilégiée.

Sur la fig.III.4 est représentée le diagramme des rayons X d'une couche mince ZnO et recuit à $T = 500^{\circ}\text{C}$, on observe trois pics de diffraction à $\theta = 30.213^{\circ}$, 34.320° et 36.111° ces pics correspondent aux plans (002), (101) de la structure Zn

Avec l'augmentation dans le pic correspondant au plan (002) ce pic est relatif à un axe c perpendiculaire au plan de substrat. Cette intensité varie de façon croissante avec la température de recuit.

On constate sur la fig.III.5 une légère diminution de l'intensité du pic (002). En augmentant la température de recuit à 550°C , nous observons que le pic le plus intense c'est bien le pic (002) et que les angles de Bragg correspondant à la diffraction sont : $\theta = 34.271^{\circ}$ et 30.222°

Les pics des diagrammes XRD indiquent que tous les films obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite et d'une orientation préférentielle d'axe c perpendiculaire au substrat. L'intensité du pic (002) a augmenté jusqu'à un maximum à 350

° C suivie d'une diminution avec l'augmentation de la température. Cette observation montre que tous les films ayant d'orientation préférentielle d'axe c.

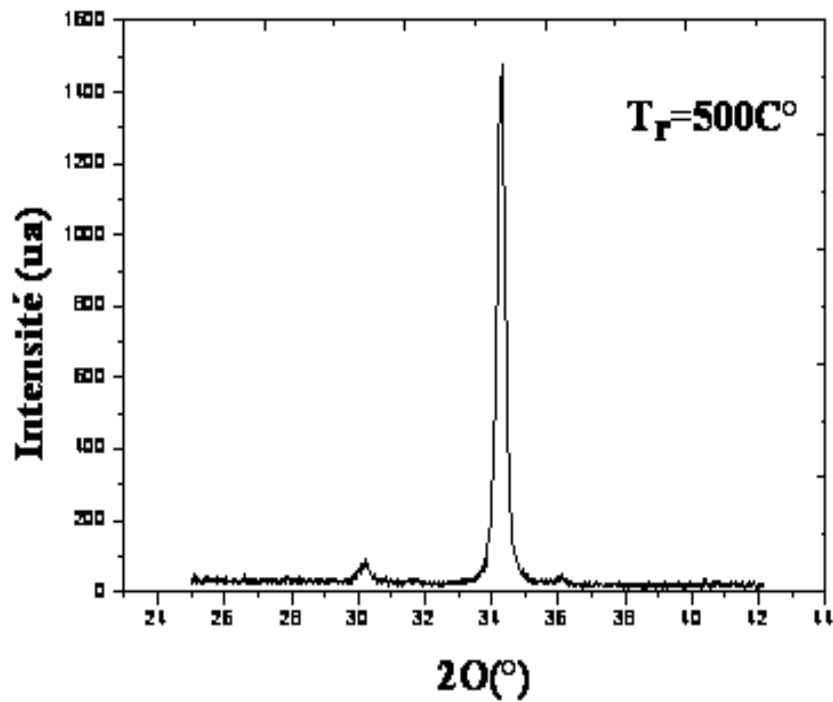


Fig. III.5 : Diagramme DRX d'une couche mince de ZnO soumise à une température de recuit de 500 °C

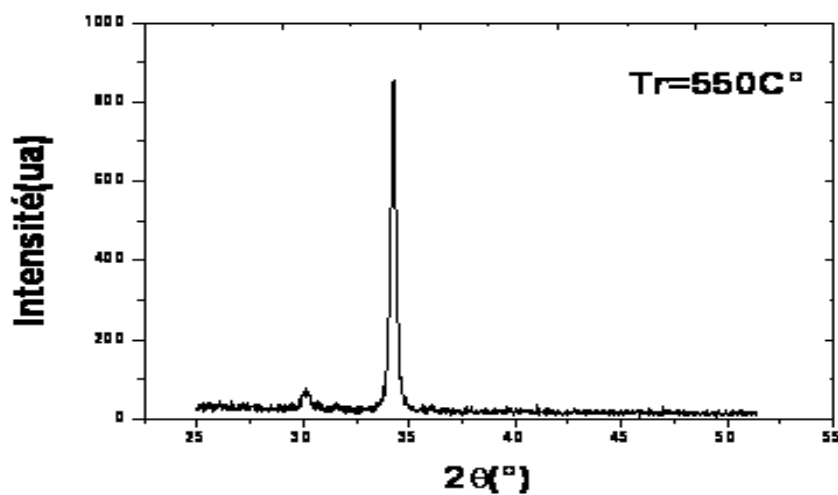
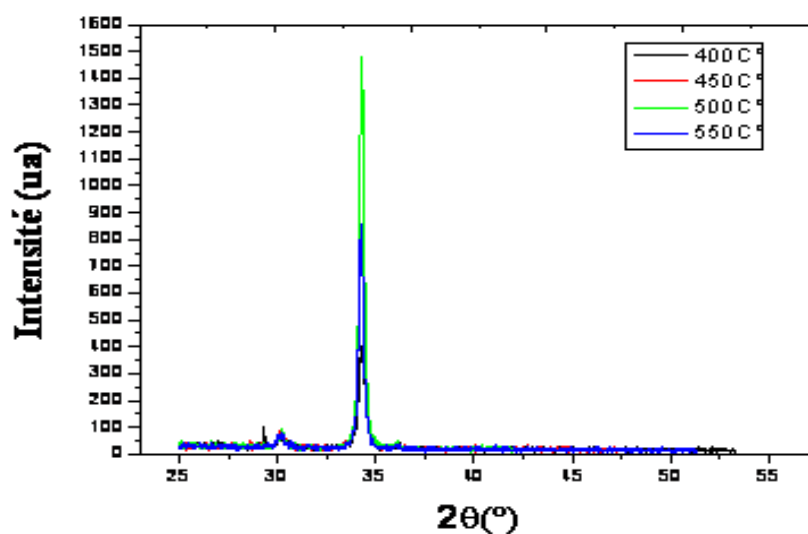


Fig.III.6 : Diagramme DRX d'une couche mince de ZnO Soumise à une température de recuit de 550 °C

La cristallisation des couches de ZnO est obtenue par recuit de films minces de ZnO à une température de 500 °C pendant deux heures à l'air ambiant. Dans ce cas, on obtient encore la présence de quelques pics de ZnO : L'orientation préférentielle initiale n'est donc pas modifiée lors des traitements thermiques. Cependant, l'évolution des caractéristiques de ce pic unique (position, intensité, largeur à mi-hauteur...) doit nous permettre de déterminer l'influence de recuit sur le paramètre de maille c et l'état de contrainte dans la couche. La fig.III.7 montre les diagrammes DRX des films recuit à des températures 400C°, 450C°, 500C° et 500C°. Les mesures de diffraction des rayons X montrent que la croissance des couches s'effectue selon les directions suivantes (100), (002) et (101) de la structure hexagonale wurtzite avec une orientation préférentielle selon la direction (002). On remarque aussi que l'intensité du pic de diffraction (002) augmente avec la température de recuit. L'augmentation de l'intensité du pic (002) après recuit à 550C° a été observée dans ce spectre. Ceci montre que le recuit à l'air améliore la structure cristalline et l'orientation d'axe c des films minces de ZnO .



**Fig.III.7 : Diagramme DRX des couches minces ZnO recuit à
T= 400, 450, 500, et 550C°**

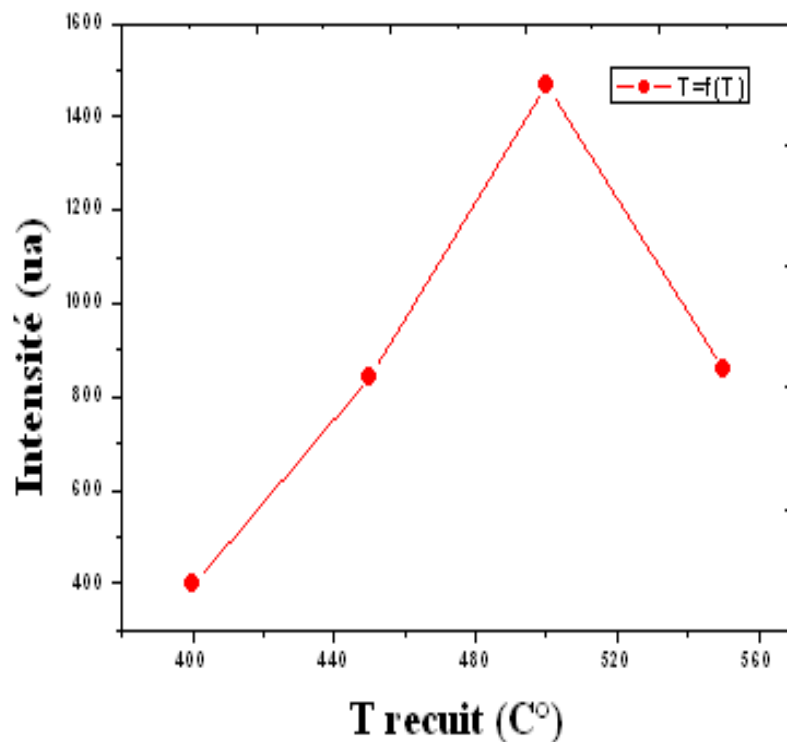


Fig.III.8 : Intensités des diagrammes DRX des couches minces ZnO en fonction de la température de recuit

Le recuit est une condition très importante. Pour expliquer les résultats des traitements thermiques. La variation de l'intensité du pic (002) des films minces en fonction de la température de recuit est représentée dans la fig. III.8. Les mesures des valeurs d'intensité ont été obtenues après la température de recuit. Comme on peut le voir, les intensités des films augmentent après des recuits pour $T_r = 400, 450, 500^\circ\text{C}$, puis une diminution de l'intensité pour $T_r = 550^\circ\text{C}$.

III.2.3. μ -Raman

La spectroscopie μ -Raman a confirmé la formation de ZnO de structure wurtzite suite à l'apparition des modes de vibrations relatifs au ZnO[23] (figure III.9)

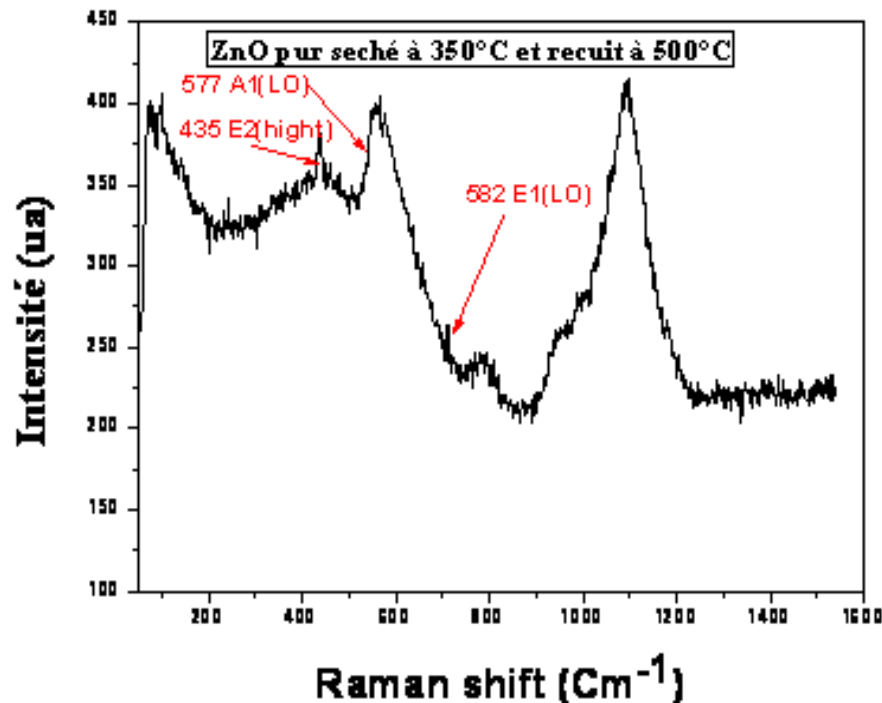


Figure III.9: Spectre μ -Raman des couches de ZnO pures

La spectroscopie μ -Raman a également confirmé la formation de ZnO de structure hexagonale.

III.2.4 Propriétés optiques

En considérant un exemple d'un spectre UV, telle que dans la gamme visible, on peut remarquer une stabilité de la transmittance (un palier) qui présente une transmittance maximale. A partir de la variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$, on peut déduire le gap d'énergie, α c'est le coefficient d'absorption. Pour une onde électromagnétique défini par sa pulsation ω et son vecteur d'onde K , la composante du champ électrique est donnée par la relation:

$$E = E_0 \exp[i(Kr - \omega t)] \dots\dots\dots(III.1)$$

Où : r est coordonnée de l'espace et t le temps.

Quand l'onde traverse un milieu absorbant, elle provoque des oscillations forcées de particule de milieu. Si la longueur d'onde λ est très supérieure aux distances interatomiques, le champ électrique E , la polarisation P et le déplacement électrique D sont liés par l'équation :

$$D = E + 4 \pi P \dots\dots\dots(III.2)$$

Dans le cas des semiconducteurs, un électron ayant absorbé un photon va pouvoir passer de l'état fondamental qu'il occupe initialement dans la bande de valence vers un état excité proche de la bande de conduction tout en restant en interaction électrostatique avec le trou qu'il laisse dans la bande de valence. La dépendance du coefficient d'absorption α de la fréquence ω ou

de la longueur d'onde λ est appelée : spectre d'absorption du semiconducteur. Le coefficient d'absorption est donné à partir de cette relation :

$$T = (1 - R) \exp (-\alpha \cdot d) \dots\dots\dots (III.3)$$

Où R est le coefficient de réflexion. La détermination du gap optique des films est déduite de la pente de la courbe $\alpha h\nu$ en fonction de $h\nu$. Plusieurs formules ont été proposées parmi lesquelles on cite:

$$\alpha h\nu = B (h\nu - E_g)^{1/2} \dots\dots\dots (III.4)$$

$$\alpha^2 = C \cdot (h\nu - E_g) \dots\dots\dots(III.5)$$

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = D (h\nu - E_g) \dots\dots\dots (III.6)$$

Où : α est le coefficient d'absorption, $h\nu$ est l'énergie d'un photon, E_g est l'énergie du gap et d l'épaisseur de la couche. Dans notre cas nous avons utilisé la relation (III.6), elle nous a permis d'obtenir des résultats comparables à celle de la littérature, par contre les deux autres formules nous ont donné des valeurs surestimées du gap.

La valeur de E_g peut être obtenue expérimentalement en extrapolant à $\alpha = 0$, les droites donnant $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ (voir fig. III.10) [24 -25].

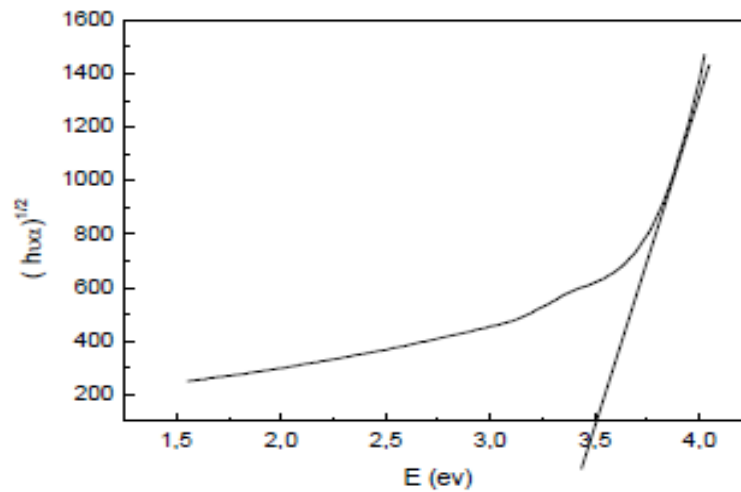


Fig.III.10: Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ pour la couche mince de ZnO [24].

Les mesures optiques peuvent être employées pour déterminer le gap d'énergie et le type de transition (direct et interdit permis, permis indirect, interdit indirect), aussi bien que le degré de transparence d'une couche mince. Pratiquement, la caractérisation du gap exige l'ajustage de précision des données expérimentales à un de plusieurs modèles idéaux, et faisant un jugement quant auquel des modèles qui fournit le meilleur ajustement au données. Bien que cette analyse puisse fournir des résultats assez concluants, un grand degré de l'incertitude existe souvent. Le degré de transparence, comme une quantité directement mesurée, n'exhibe pas une telle ambiguïté. La caractérisation optique du gap est accomplie en mesurant d'abord la transmittance optique du film et de calculer le coefficient optique d'absorption.

III.2.4.1.UV-Visible

L'aspect le plus important d'une caractérisation de couche mince est l'étude de ses propriétés optiques (la transmittance, le gap d'énergie, l'énergie d'activation....). pour cela nous avons utilisé un spectromètre UV- Visible (3101PC- SHIMADZU) [c'est une spectrométrie à double faisceau l'un pour la référence (verre) et l'autre pour notre échantillon (la couche mince d'oxyde de zinc + verre)] et dont la gamme spectrale s'étend de l'ultraviolet ($\lambda = 190$ nm) au proche de l'infrarouge ($\lambda = 3200$ nm) ; les spectres obtenus montrent une

variation de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm) pour différents échantillons. L'ensemble des spectres de transmission (qu'on peut le voir ci-dessous) obtenus dans nos échantillons se ressemblent, ils sont formés de trois régions :

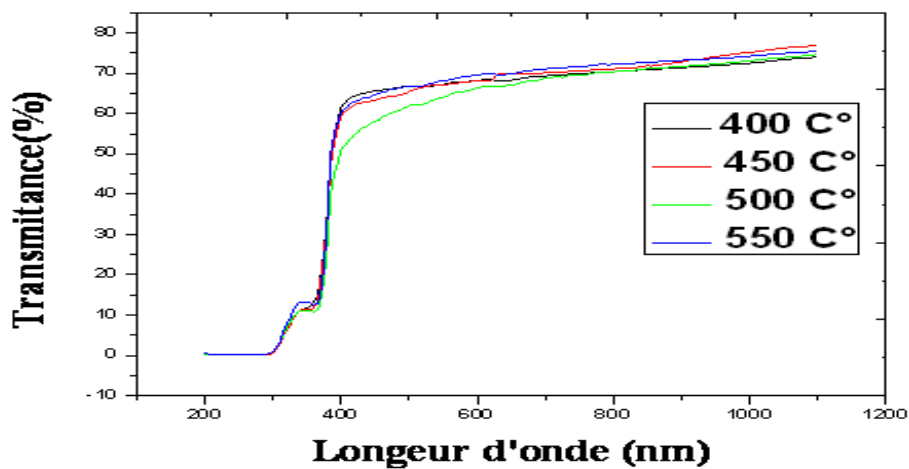


Fig.III.11: Les spectres de transmission optique du film de ZnO en fonction de la température de recuit.

► Tous les films ont montré une transmission moyenne de 75% dans la région visible du Spectre. Bien que l'allure générale des spectres soit identique, Une région caractérisée par une forte absorption située à $\lambda < 400$ nm, cette absorption est due à la transition électronique inter bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des films.

Le seuil d'absorption est situé à la même longueur d'onde pour le recuit à $T = 400-500^\circ\text{C}$, ceci indique que la concentration des porteurs libres est constante et confirme la stœchiométrie des films car la concentration des porteurs libres est lié à la présence de lacune d'oxygène.

- Nous observons un décalage de seuil d'absorption pour l'échantillon recuit à $T = 550^\circ\text{C}$, il est situé dans une longueur d'onde $\lambda = 350$ nm, ceci indique que la concentration des porteurs libres est constante et confirme la stœchiométrie des films, car la concentration des porteurs libres est lié à la présence de lacune d'oxygène.
- Par ailleurs, il est admis que le bord d'absorption décale vers le bleu avec l'augmentation de la concentration des porteurs libre, ce phénomène est connu sous l'effet de Burstein-Moss.
- Nous avons suivi l'évolution de la transmittance des couches minces en fonction de l'épaisseur et la température de recuit. Nous remarquons aussi que le nombre de franges

d'interférences augmente avec la température de recuit. De même que l'étalement de celles-ci croît avec la température. Ceci est attribué à la densification du matériau, qui se traduit par une augmentation de l'indice de réfraction et la diminution de la porosité.

III.2.5. Les constantes optiques

III.2.5.1. Le coefficient d'extinction des couches

Le coefficient d'absorption du film de ZnO peut être calculé par un procédé simple à partir des spectres de transmittance . Le coefficient d'absorption, $\alpha(\lambda)$ est défini comme étant

$$T = \exp[-\alpha(\lambda)d] \dots\dots\dots(III.7)$$

où T est la transmission optique et d est l'épaisseur du film de ZnO.

Le coefficient d'absorption diminue avec l'augmentation de la longueur d'onde. Pour une longueur d'onde donnée, le coefficient d'absorption augmente dans la région du visible, tandis que des diminutions dans la région de l'ultraviolet avec l'augmentation de la température de recuit.

Il est connu que le coefficient d'absorption à proximité du bord de la bande montre une dépendance exponentielle sur l'énergie des photons:

$$\alpha(\lambda) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_0}\right) \dots\dots\dots(III.8)$$

Le coefficient d'extinction K caractérise l'atténuation de l'énergie lumineuse incidente lors de sa traversé du matériau, ce coefficient est proportionnel à l'absorption optique comme le montre la relation [26]:

$$k = \frac{\alpha(\lambda)\lambda}{4\pi} \dots\dots\dots(III.9)$$

Par l'utilisation du logiciel (Herbal Optics) à base d'équations de Swanepoel et grâce à des mesures expérimentales déjà effectué, les coefficients de refraction, d'extinction moyen, coefficient du substrat de refraction du substrat ont été déterminés (voir tableaux III.2-,

l'épaisseur des couches minces ZnO recuit à des températures de recuit : 400, 450, 500 et 550°C

Sur le tableau III.2, nous représentons la variation des coefficients d'extinction moyen et de réfraction moyen à des différentes températures de recuit.

Tab.III. 2 : Valeurs des coefficients de réfraction moyen de la couche et le substrat avec l'extinction moyen avec T recuit

	400°C	450°C	500°C	550°C
K moyenne	0.0103105	0.144503	0.209248	0.0504708
le coefficient de réfraction moyen	1.6652	1.99996	1.64162	1.72465
le coefficient de réfraction moyen du substrat	1.5242	1.52377	1.52345	1.52429

On remarque que l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction changent en fonction de la température de recuit. Nous observons une augmentation de l'indice de réfraction en fonction des températures de recuit

Ainsi le tableau III.3, donne la variation de l'épaisseur des couches avec des températures de recuit.

Tab.III. 3 : Variation de l'épaisseur des couches minces, en fonction de la température de recuit

Trecuit(C°)	l'épaisseur d (nm)
400	1211.31
450	100
500	583.535
550	335.140

Aux températures (500-550°C), nous notons que l'épaisseur de la couche mince diminue avec la température de recuit, ainsi que dans le domaine de température (400-450°C). Pour l'intervalle (450-500°C), l'épaisseur de la couche augmente avec l'élévation de la

température de recuit, nous constatons aux températures 500 et 550 °C le début de cristallisation. Ceci est en accord avec les résultats de la diffraction des rayons X. D'après ces paramètres (épaisseur, l'indice de réfraction), En effet, on comprend aisément que lorsque la température de recuit est élevée et plus la densification s'intensifie. Les grains grossissent et les pores se résorbent peu à peu. Il en résulte une variation de la densité donc de l'épaisseur de la couche mince. Cette densification s'accompagne d'une augmentation de l'indice de réfraction du matériau.

III.2.5.2. Mesure du gap optique

Le gap optique se déduit de la courbe d'absorption $\alpha(\lambda)$, qui est obtenue à partir de T et selon l'équation

$$T = e^{-\alpha d} \dots\dots\dots (III.10)$$

$$\text{Ou } \alpha = -\frac{1}{d} \times \ln T \dots\dots\dots (III .11)$$

d : épaisseur de l'échantillon.

T : transmission totale mesurée

L'absorption fondamentale, qui correspond à l'excitation électronique de la bande de valence à la bande de conduction peut être utilisée pour déterminer la nature et la valeur de la bande interdite E_g d'un semi-conducteur. Le coefficient d'absorption (α) est une fonction de l'énergie des photons incidents $h\nu$ et le gap optique E_g , et relier par l'équation suivante[25] :

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^{1/2} \dots\dots\dots (III .12)$$

Ou :

A : est une constante.

E_g [ev] : gap optique.

:

En traçant le produit $(Ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, et en faisant une extrapolation dans la zone linéaire de la courbe vers $(Ah\nu)^2 = 0$, on peut calculer la valeur du gap optique E_g , comme le montre la fig.III.12, les valeurs des gap optique calculés sont regroupés dans le tableau III.4

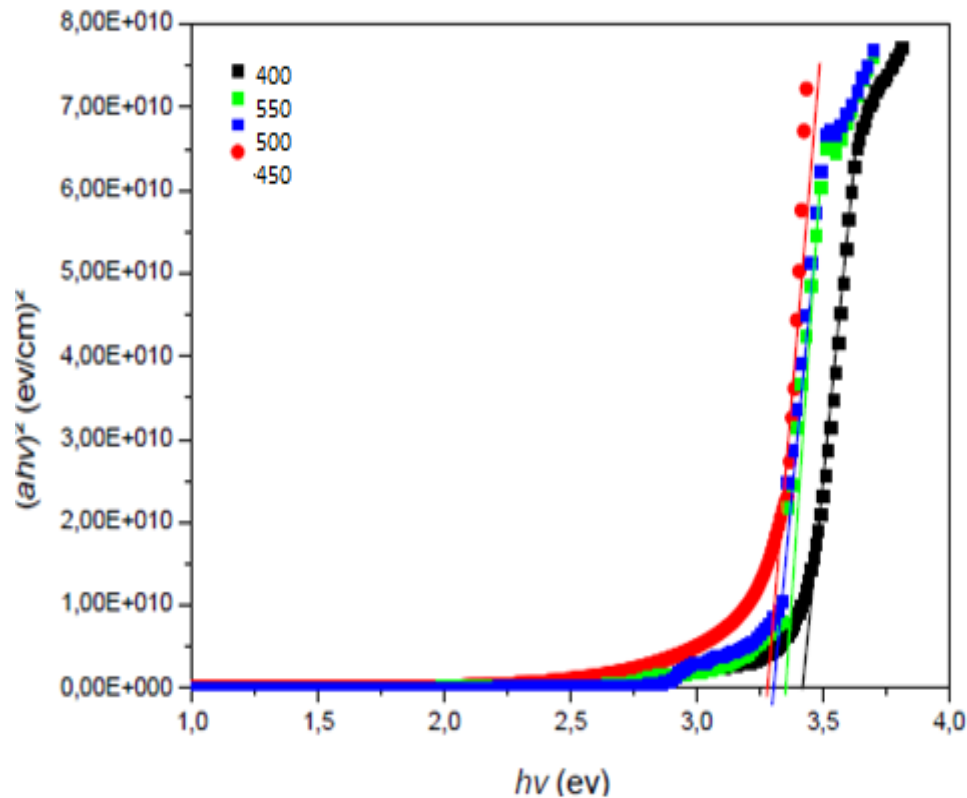


Fig.III.12 : Les courbes de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les quatre différentes températures.

Tab.III.4 : Gap optique des couches de ZnO à différentes températures de recuit

Température Recuit°C	400	450	500	550
E_g (ev)	3.39773	3.29771	3.37789	3.39266

Ainsi nous avons tracé la variation de E_g en fonction de la température de recuit (voir fig.III.13)

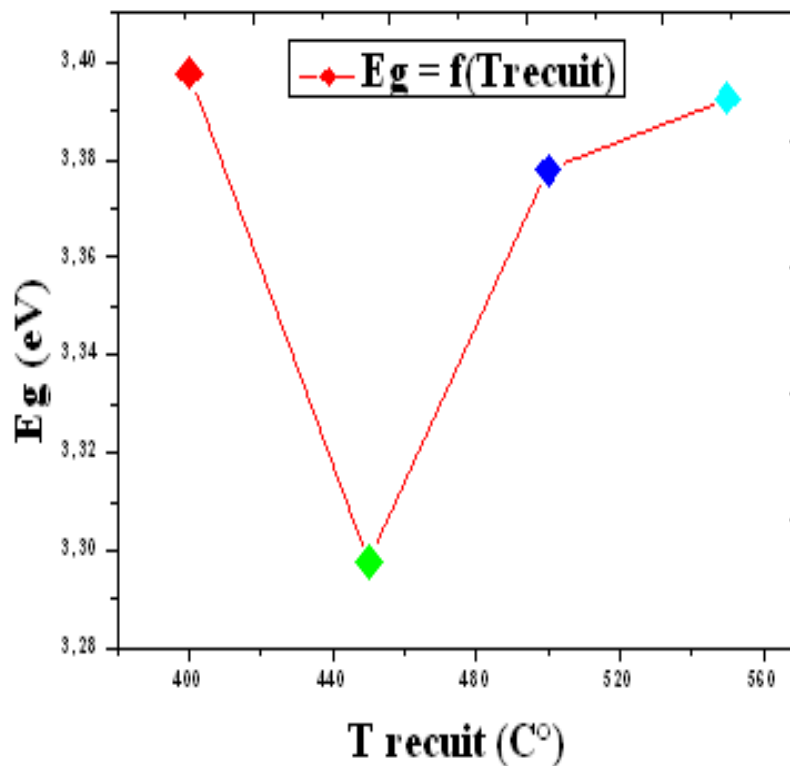


Fig.III.13 : Variation de l'énergie du gap optique en fonction de T_{recuit}

L'influence de la température sur l'énergie du gap des couches minces de ZnO est représentée sur la fig.III.13. La bande interdite diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Le recuit provoque une réorganisation de la structure. La diminution du gap E_g peut aussi être corrélée avec la taille de grains qui augmente avec la température. Les valeurs de la bande interdite dans nos couches minces de ZnO se situent entre 3.398 et 3.3927 eV.

Le déficit énergétique E_g des échantillons a été évalué à partir de l'intersection de la partie linéaire de chaque courbe pour différentes températures de recuit avec l'axe $X_{h\nu}$.

La présence d'une seule pente dans le comptot suggère que les films ont la transition directe et autorisée.

III.2.5. 3. Détermination de l'énergie d'Urbach

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression de l'absorbance de films est de la forme [27] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_0) \dots \dots \dots (III.13)$$

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$, on peut déterminer la valeur de E_u .

Le tableau III.5 donne la variation de E_u en fonction de la longueur d'onde ainsi que les températures de recuit.

Tab.III.5 : Variation de l'énergie d'Urbach et de la longueur d'onde de gap optique avec la température de recuit

Les températures	400°C	450°C	500°C	550°C
$E_u = 1/\text{Slope (m eV)}$	232.55	263.15	238.09	250.00
λ (longueur d'onde de gap optique nm)	364.904	375.97	367.047	365.449

L'énergie d'Urbach E_u peut être interpréter comme étant la largeur des bandes des états localisés à l'intérieur de la largeur de la bande interdite. La diminution de E_u montre qu'en effectuant un traitement thermique des couches le désordre structural diminue et que la stoechiométrie s'améliore [28]. Moualkia et al. [29] ont pu proposer une explication concernant cette variation des états localisés provenant des niveaux donneurs des atomes interstitiels de zinc .

Conclusion générale

Conclusion

Notre principale motivation, est d'élaborer et caractériser des couches minces d'oxyde de zinc par voie sol-gel. Les propriétés optiques et structurales des ces couches minces ont été étudiées par la diffraction des rayons X, spectroscopie UV et Raman. Les couches sont cristallins préférentiellement orientés suivant les plans (002) perpendiculaire à la surface du substrat les films ont une structure hexagonal de type Wurtzite. Nous avons mis en évidence l'influence de l'épaisseur et la température de recuit sur les propriétés physiques des couches minces. L'analyse thermique établit qu'un recuit à une température supérieure à 400°C serait largement suffisant pour former l'oxyde de zinc.

Aux températures (500-550°C), nous notons que l'épaisseur de la couche mince diminue avec la température de recuit, ainsi que dans le domaine de température (400-450°C). Pour l'intervalle (450-500°C), l'épaisseur de la couche augmente avec l'élévation de la température de recuit, nous constatons aux températures 500 et 550 °C le début de cristallisation. Ceci est en accord avec les résultats de la diffraction des rayons X. D'après ces paramètres (épaisseur, l'indice de réfraction), En effet, on comprend aisément que lorsque la température de recuit est élevé et plus la densification s'intensifie. Les grains grossissent et les pores se résorbent peu à peu. Il en résulte une variation de la densité donc de l'épaisseur de la couche mince. Cette densification s'accompagne d'une augmentation de l'indice de réfraction du matériau. La spectroscopie μ -Raman a confirmé pour les films minces ZnO recuit à $T=500^\circ\text{C}$, la formation de structure wurtzite suite à l'apparition des modes de vibrations relatifs au ZnO. Les spectres de transmission des couches minces d'oxyde de zinc montrent que les films minces d'oxyde de zinc sont transparents dans le visible.

La bande interdite diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Ce dernier provoque une réorganisation de la structure. La diminution du gap E_g peut aussi être corrélée avec la taille de grains qui augmente avec la température. Les valeurs de la bande interdite dans nos couches minces de ZnO se situent entre 3.398 et 3.3927 eV.

L'énergie d'Urbach E_u peut être interpréter comme étant la largeur des bandes des états localisés à l'intérieur de la largeur de la bande interdite. La diminution de E_u montre qu'en effectuant un traitement thermique des couches le désordre structural diminue et que la stoechiométrie s'améliore. Cette variation des états localisés provenant des niveaux donneurs des atomes interstitiels de zinc.

Références

- [1].A. B. Djuris' ic', C.Y. Kwong, T.W Lau, Z.T Liu, H. S. Kwok, L. S. Man Lam and W. K. Chan, Applied Optics, Vol. 42, No. 31 (2003).
- [2].R. M. White and F. W. Voltmer, Appl. Phys. Lett. Vol. 7, 314 (1965).
- [3].L. Znaidi, G. J. A. A. Soler-Illia, R. Le Guennic, A. Kanaev, C. Sanchez, J. Sol-Gel Sci. Tech. Vol. 26,817 (2003).
- [4].Y. Morinaga, R. Sakuragi, N. Fujimura, T. Ito, Journal of crystal Growth. Vol. 174 ,691-695(2007).
- [5].Z. Sofiani, these de doctorat, Universite d'Angers-Universite d'Ibn Tofail (2007).
- [6].Z. Y. Xiao, Y. C. Liu, D. X. Zhao, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, X. W. Fan, Journal of luminescence (2007) 122-123.
- [7].S. W. Xue, X. T. Zu, W. L. Zhou, H. X. Deng, X. Xiang, L. Zhang, H. Deng. Journal of Alloys and Compounds. Vol. 448. 21-26(2008).
- [8].E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films.Vol. 348 ,165(1999).
- [9].M. Link , These de doctorat, Universite Henri Poincare, Nancy I (2006).
- [10].T. R. Rubin, J. G. Calvert, G. T. Tankin, W. Mac-Nevvin, J. Am . Chem. Vol. 57,2850(1953).
- [11].K. Mukae, Ceramic B
- [12].T. Matsushima, thèse (Univ. d'Osaka, Japon, 1991) p. 49.
- [13] X. Ke, F. Shan, Y. Shin Park, Y. Wang, Wenzhe, T. Won Kang and D. Fu, Surface and coatings technology, Volume 201, Issue 15, 6797-6799 (2007).
- [14].K. Mouhli, K.Taraft, "elaboration des couches minces de ZnO et de ZnO:Al par le procede sol-gel", memoire DEA, universite de Bejaia (2010).
- [15].Ghazzal Mohamed Nawfal, "developpement et validation d'un test pour determiner les proprietes photocatalytiques de surfaces autonettoyantes : application aux couches minces de TiO2", these doctorat, universite Paul Verlaine de Metz (2008).
- [16].Sebastien Rabaste, "Microcavites optiques elaborees par voie sol-gel :

Références

applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe", these de doctorat, universite Claude Bernard – Lyon 1 (2003).

[17].Benelmadjat Hannane, "elaboration et caracterisation des composites dopes par des agregats nanometriques de semi-conducteurs", these magister, Constantine (2007).

[18].HAFDALLAH Abdelkader : Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique. Mémoire de magistère, Université mentouri – Constantine

[19].B. Trodi, these de magister, université Mentouri Constantine (2006).

[20]. Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés(MEMOIRE PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCE PHYSIQUE SPECIALITE : CRISTALLOGRAPHIE. UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE FACULTE DES SCIENCES EXACTES DEPARTEMENT DE PHYSIQUE)

[21]. Y. Caglar and all; Spectrochimica Acta Part A 67: 1113-1119 (2007).

[22].H. Villavicencio Garcia, M. Hernandez Vélez, O. Sanchez Garrido, J. M. Martinez Duart, J. Jiménez, Solid State Electronics. Vol. 43(1999) 1171-1175.

[23]. H. Benelmadjat*, B. Boudine, O. Halimi, M. Sebais, Optics and Laser Technology 41 (2009) 630–633

[24]B.J.Lonkhande, P.s.Patil, M.D.Uplane; Materials letters 57(2002)573-579.

[25]C.H.Lee, L.Y. Lin, Appl. Surf. Sci. 92 (1996) 163.

[26]J. Garnier, thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (2009).

[27]Y.L. Wang, K.Y. Zhang, Surfing. Coat. Technol. p140 ,155, (2001).

Q.P. Wang, D.H. Zhang, Z.Y. Xue, X.T. Hao, App. Surf. Sci., 201 (2002) 123.

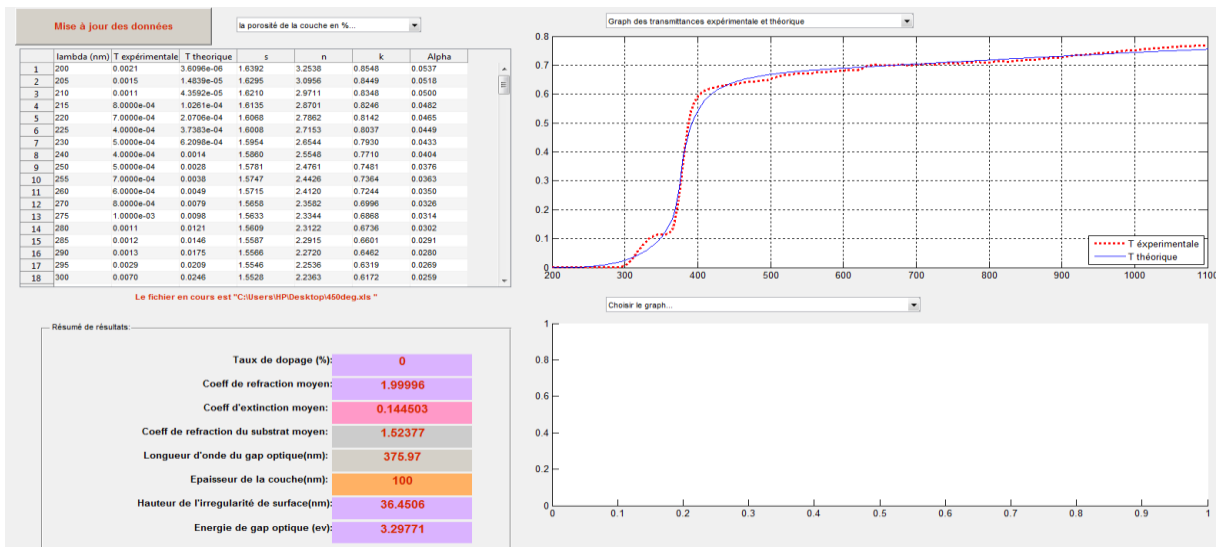
[28]N. Nakamura, H. Nakagawa, K. Koshida, M. Niiya, Proceeding of the 5th International Display workshops, (1998) 511.

[29]H. Koinuma, N. Kanda, J. Nishino, A. Ohtomo, H. Kuboto, M. Kawasaki, M. Yoshimoto. App. Surf. Sci., 109-110 (1997) 514.

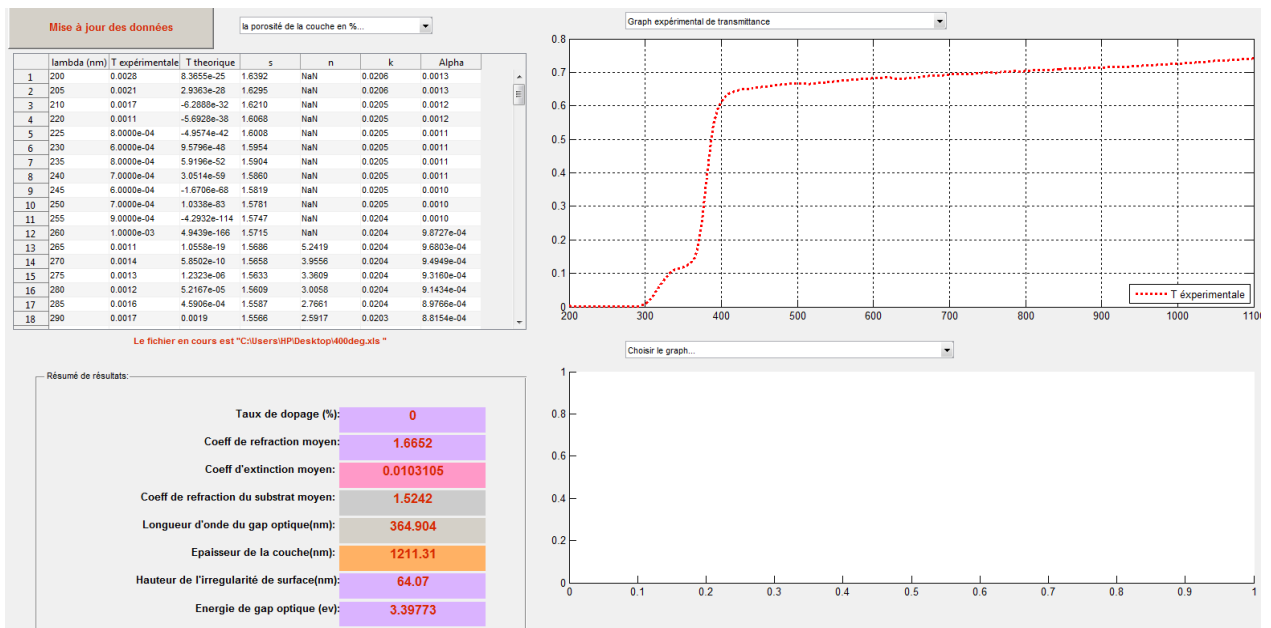
Annexe

Valeurs optiques a déferents températures de recuit (résultats UV-visible)

T=400°C

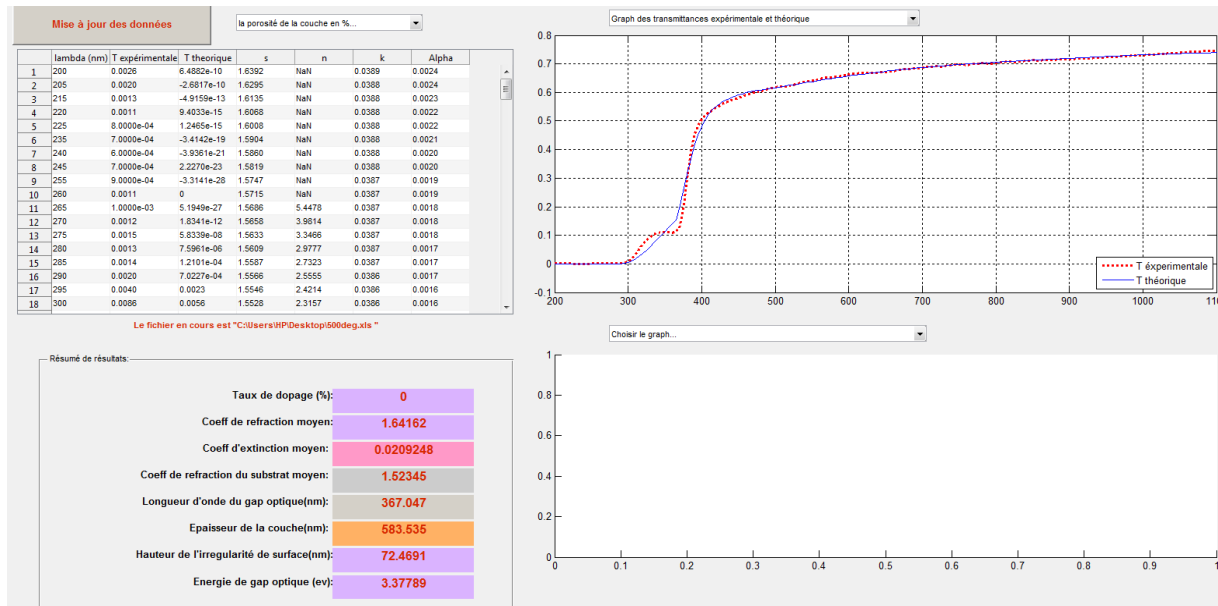


T=450°C

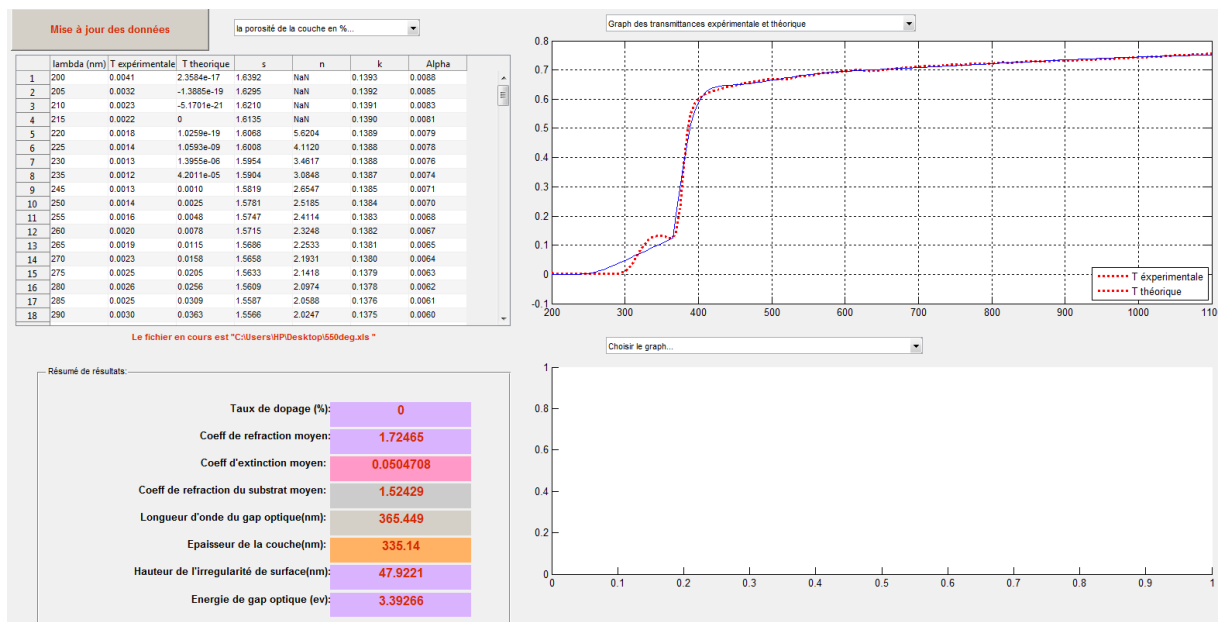


Annexe

T=500°C



T=550°C



Résumé :

Le présent travail consiste à l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnO par la voie sol-gel en utilisant la technique dip-coating. Les analyses des couches minces de ZnO ont été réalisées à l'aide de la technique de la diffraction des rayons X et les spectroscopies Raman et l'UV; il s'est avéré que ces couches cristallisent dans la structure wurtsit. Nous avons mis en évidence l'influence de l'épaisseur et la température de recuit sur les propriétés physiques des couches minces. L'analyse thermique établit qu'un recuit à une température supérieure à 400°C serait largement suffisant pour former l'oxyde de zinc. Les spectres de transmission des couches minces d'oxyde de zinc montrent que les films minces sont transparents dans le visible. Aux températures (500-550°C), nous notons que l'épaisseur de la couche mince diminue avec la température de recuit, ainsi que dans le domaine de température (400-450°C). Pour l'intervalle (450-500°C), l'épaisseur de la couche augmente avec l'élévation de la température de recuit, nous constatons aux températures 500 et 550 °C le début de cristallisation. La bande interdite diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Ceci suggère que les défauts et les impuretés provenant d'atomes interstitiels de ZnO disparaissent lorsque la température s'élève. Le recuit provoque donc une réorganisation de la structure. La bande interdite diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Le recuit provoque une réorganisation de la structure. La diminution du gap E_g peut aussi être corrélée avec la taille de grains qui augmente avec la température. Les valeurs de la bande interdite dans nos couches minces de ZnO se situent entre 3.398 et 3.3927 eV.

Mots clés : ZnO ; couche mince ; dip-coating ; sol gel

المخلص:

ويشمل هذا العمل تطوير وتوصيف أكسيد الزنك للأغشية الرقيقة باستخدام عملية سول-جل مستعملين تقنية dip coating وكانت التحاليل التي أجريت على أكسيد الزنك للأغشية الرقيقة مع تقنية حيود الأشعة السينية ورامان الطيفي والأشعة فوق البنفسجية . تبين أن هذه الطبقات تتبلور في بنية wurtsit . لقد أثبتنا تأثير سمك ودرجة الحرارة الصلب على الخصائص الفيزيائية للأغشية رقيقة . يحدد التحليل الحراري أن الصلب عند درجة حرارة أعلى من 400 درجة مئوية سيكون كافيا جدا لتشكيل أكسيد الزنك . أطراف انتقال أفلام رقيقة من أكسيد الزنك تظهر أن الأفلام رقيقة شفافة للضوء المرئي . درجات الحرارة (500-550 درجة مئوية)، نلاحظ أن سمك طبقة رقيقة يتناقص مع درجة الحرارة الصلب وفي نطاق درجات الحرارة (400-450 ° C)، المجال الزمني (450-500 درجة مئوية)، وزيادة سمك طبقة مع زيادة درجة الحرارة الصلب، نجد أن درجات الحرارة 500 و 550 درجة مئوية بداية التبلور . يقلل من فجوة الحزمة مع زيادة درجة حرارة الصلب . هذا يشير إلى أن العيوب والشوائب من الذرات الخلالي أكسيد الزنك تختفي عندما ترتفع درجة الحرارة . وبالتالي الصلب يسبب إعادة تنظيم البنية . الفجوة المحصورة تتناقص مع زيادة درجة حرارة الصلب . انخفاض الطاقة E_g يمكن أيضا أن يكون مرتبطة مع حجم الحبيبة مما يزيد من درجة الحرارة . قيم الطاقة E_g لشرائحنا لأوكسيد الزنك المحضرة تتراوح بين 3.398 و 3.3927 فولت.

الكلمات الرئيسية: أكسيد الزنك ، شرائح رقيقة ، dip coating ، sol gel.

Abstract :

This work involves the development and characterization of ZnO thin films by the sol-gel process using the dip-coating technique. Analyses of ZnO thin films were achieved with the technique of X-ray diffraction and Raman and UV spectroscopy; it is found that these layers crystallize in the wurtsit structure. We have demonstrated the influence of the thickness and the annealing temperature on the physical properties of thin films. Thermal analysis determines that an annealing at a temperature above 400 °C would be quite sufficient to form zinc oxide. The transmission spectra of thin films of zinc oxide show that the thin films are transparent to visible light. Temperatures (500-550 °C), we note that the thickness of the thin film decreases with the annealing temperature and in the temperature range (400-450 °C). For the interval (450-500 °C), the thickness of the layer increases with increasing the annealing temperature, we find the temperatures 500 and 550 °C the start of crystallization. The band gap decreases with the increase of the annealing temperature. This suggests that defects and impurities from interstitial atoms ZnO disappear when the temperature rises. The annealing causes a reorganization of the structure. The gap E_g of the decrease can also be correlated with the grain size of which increases with temperature. The values of the band gap in our ZnO thin films are between 3.398 and 3.3927 eV.

Keywords: ZnO; thin layer ; dip-coating; sol-gel.

