

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE MOHAMED KHIDER DE BISKRA
Faculté des Sciences exactes et sciences de la nature et de la vie
Département de Sciences de la matière



N° d'ordre :
Série :

THESE

Pour obtenir le diplôme de
DOCTORAT EN SCIENCES

Discipline: Physique

Option: **Semiconducteurs et matériaux métalliques**

Présentée par:

Mr. MAACHE Mostefa

Thème

Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie Sol-Gel.

En vue d'application aux Optoélectroniques,
capteurs et biomédicaux.

Soutenu le: 16/03/ 2014

Devant le jury:

Dr. N. SENGOUGA
Dr. A. CHALA
Dr. T. DEVERS
Dr. A. B. BOUZIDA
Dr. M. S. AIDA
Dr. S. RAHMANE

Prof. Univ. Biskra
Prof. Univ. Biskra
M.C. HDR. Univ. Orléans
Prof. Univ. Batna
Prof. Univ. Constantine
MC-A. Univ. Biskra

Président.
Rapporteur.
Co-Rapporteur.
Examineur.
Examineur.
Examineur.

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE MOHAMED KHIDER DE BISKRA
Faculté des Sciences exactes et sciences de la nature et de la vie
Département de Sciences de la matière



N° d'ordre :
Série :

THESE

Pour obtenir le diplôme de
DOCTORAT EN SCIENCES

Discipline: Physique

Option: **Semiconducteurs et matériaux métalliques**

Présentée par:

Mr. MAACHE Mostefa

Thème

Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie Sol-Gel.

En vue d'application aux Optoélectroniques,
capteurs et biomédicaux.

Soutenu le: 16/03/ 2014

Devant le jury:

Dr. N. SENGOUGA
Dr. A. CHALA
Dr. T. DEVERS
Dr. A. B. BOUZIDA
Dr. M. S. AIDA
Dr. S. RAHMANE

Prof. Univ. Biskra
Prof. Univ. Biskra
M.C. HDR. Univ. Orléans
Prof. Univ. Batna
Prof. Univ. Constantine
MC-A. Univ. Biskra

Président.
Rapporteur.
Co-Rapporteur.
Examineur.
Examineur.
Examineur.

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein de laboratoire: l'Institut Pluridisciplinaire de Recherche en Ingénierie des Systèmes, Mécanique et Energétique (PRISME) de l'Université d'Orléans, IUT de Chartres, France.

Tout d'abord, je voudrais adresser mes remerciements les plus sincères au Professeur **Abdelouahed CHALA**, de l'Université de Biskra, qui m'a fait l'honneur d'accepter d'être mon directeur de thèse et pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail. *«Vous resterez toujours pour moi un symbole exemplaire de l'intégrité scientifique et de la bonne collaboration. Veuillez croire en l'expression de ma gratitude. »*

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur **Thierry DEVERS**, Co-directeur de ma thèse, Maître de conférences HDR de l'Université d'Orléans, IUT de Chartres, qui a accepté de m'accueillir, qui a cru en moi, m'a encouragé, et m'a aidé afin de mener à bien ce travail, de m'avoir donné tous les moyens pour le réaliser. *« Merci pour votre précieuse aide durant ce projet et pour tous vos bons conseils et les discussions utiles. Merci de m'avoir donné la possibilité de faire évoluer ce projet expérimental et Merci de m'avoir fait confiance tout au long de cette thèse. »*

J'aimerais adresser mes remerciements à l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail :

Dr. Noureddine SENGOUGA, Professeur de l'Université de Biskra pour m'avoir fait l'honneur de s'intéresser à ce sujet et de présider le jury. Veuillez trouver ici l'expression de ma reconnaissance et de mon profond respect.

Mes sincères remerciements à Pr. Aissa BELGACEM BOUZIDA Professeur de l'Université de Batna. Je vous remercie d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie vivement, Messieurs Pr. Mohamed Salah AIDA, Professeur de l'Université de Constantine et Dr. Saad RAHMANE MC-A à l'Université de Biskra, d'avoir accepté de juger ce travail et de participer à ce jury.

Je voudrais exprimer ma gratitude à tous ceux qui ont contribué à cette thèse, que ce soit scientifiquement, ou par leur encouragements ou affection. Je remercie également tous ceux qui m'ont aidés de près ou de loin, tant matériellement que moralement.

Je tenais à remercier chaleureusement tous les membres de l'Institut PRISME du site de Chartres:

Nadine SAGEOT et Florance CATHERIN pour toute leur aide, leur disponibilité, leur gentillesse et pour l'accueil chaleureux pendant toute la période de mon séjour.

Olivier VERON pour son aide précieuse dans les expériences menées au laboratoire, de m'a familiarisé avec les expérimentations du laboratoire et pour les discussions intéressantes que nous avons eues durant ce projet.

Je veux particulièrement remercier: Jean-Philippe BLONDEAU, Ouafae BENNIS, Ziad DAHER,... pour leurs encouragements et pour la période de temps agréable passée avec eux.

Par la même occasion, je voudrais exprimer ma gratitude au Professeur Pierre-Henri AUBERT Directeur du Laboratoire LPPI: Université de Cergy-Pontoise (France), qui m'a reçue dans son laboratoire pour faire les mesures des épaisseurs et les mesures électriques, de m'avoir permis de travailler dans son laboratoire, ainsi que pour toute son aide.

Je suis sincèrement reconnaissant aussi au Pr. Marylène VAYER (CRMD: Université d'Orléans), pour les manipulations AFM.

Un grand MERCI à Mr. Dominique JALABERT pour les caractérisations en microscopie électronique à transmission.

Je voudrais remercier tous mes amis et mes proches. Vous avez toujours été présents et je tiens à vous témoigner toute ma reconnaissance

Un grand MERCI à Mohamed TOUNSI pour sa gentillesse, son amabilité et sa disponibilité.

Un grand MERCI à mes amis et mes collègues.

Un grand MERCI à vous tous.

Je remercie enfin ma famille, sans qui rien de cela n'aurait été possible.

Dédicaces

...

Résumé

Ce travail, était pour le but de préparer et étudier les propriétés des nanoparticules de certains célèbres oxydes, par le procédé sol-gel type spin coating. Cette nouvelle méthode a été optée car elle présente l'avantage d'avoir des dépôts de qualités et elle est simple et économique. Dans ce contexte, nous avons choisi d'étudier l'oxyde de zinc (ZnO) pur et dopé, l'oxyde stannique (SnO_2) et le dioxyde de cérium (CeO_2). Les nanostructures de ces oxydes continuent à susciter une immense attention du point de vue fondamental et application, principalement en raison de leurs propriétés très exploitées. Les films ont été déposés en particulier sur des substrats isolants, à partir de solutions avec des faibles concentrations en sels précurseurs dans des alcools appropriés, en ajoutant des solutions aident à stabiliser les solutions s'il est nécessaire. Les films transparents obtenus, ont été prétraités à 250°C pendant 5 minutes après chaque étape de dépôt et traités finalement, à une température plus élevée ($350\text{-}600^\circ\text{C}$) pendant 1h.

Les films obtenus ont été étudiés ainsi que l'optimisation des paramètres pertinents de dépôts. Dans cette perspective, nous avons étudié l'influence de la concentration de la solution, la répétition de cycles spin, la température de recuit, la nature du substrat et le dopage, en utilisant multiple méthodes de caractérisation. La détermination des propriétés morphologiques et structurales des films, a été évaluée en fonction de ces paramètres et les répercussions sur les propriétés optiques et électriques.

Les techniques, diffraction de rayon X (DRX) et microscopie à force atomique (AFM) ont montré que la taille des cristallites de nos oxydes est nanométrique, résultat en bon accord avec l'estimation par Microscope Electronique à Transmission (MET).

Une considération particulière a été portée sur l'oxyde de zinc. Des films fortement orientés suivant le plan (002) sont obtenus. Les différentes mesures montrent qu'il existe une épaisseur critique au-dessous de laquelle les films s'améliorent avec l'accroissement d'épaisseur, structuralement, optiquement et électriquement.

Les faibles taux de dopage par des cations de valence supérieure à (+II), donnent la meilleure cristallinité, comparant avec les grandes concentrations, d'où la transmittance et les propriétés électrique aussi, la résistivité a atteint des minimums pour les taux des dopants entre 1 et 3% .at.

L'ensemble des paramètres examinés: l'épaisseur, le traitement thermique ainsi que le type de solution utilisé, sont apparus comme étant les plus influents sur la qualité des oxydes SnO_2 et CeO_2 . La surface de ce dernier, et en raison d'accumulation des différentes contraintes au cours de la croissance présente de la fissuration. En générale, les caractéristiques assemblées démontrent l'efficacité de nos choix qui sont très prometteurs pour aller à des applications importantes et une étude plus approfondie.

Mots clés :

Sol-gel; Spin coating; Oxyde de zinc; Oxyde stannique; Oxyde de cérium; dopage; transmittance; résistivité; MET.

Abstract

The aim of this work is preparing and studying the nanoparticles properties of some famous oxides by the sol - gel technique, using spin coating method. We selected this new method because it is cheap, simple and has the advantage of its deposits quality. In this perspective, we chose to study the zinc oxide (ZnO) pure and doped, stannic oxide (SnO₂) and cerium dioxide (CeO₂). The nanostructures of these oxides persist to attract considerable attention from the fundamental point of view and application, mainly because of their very producing properties.

The films are deposited in particular on insulator substrates, starting solutions with low concentrations of precursor salts in suitable alcohol and stabilizer. The obtained films were pre- annealed (dried) at 250 °C for 5 minutes after each deposition step and finally annealed at a higher temperature at (350-600 °C) for 1 hour.

Undoped and doped thin films were studied as well as the optimization of the pertinent parameters of deposits. We studied the influence of solution concentration, repetition of cycles spin, annealing temperature, substrate type and the doping, by several characterization methods. The determination of morphological and structural properties of the films was evaluated in terms of these parameters and their impact on the optical and electrical properties.

Techniques, X-ray diffraction, atomic force microscopy showed that the crystallite's size of our oxides is Nano-metric, which is in good agreement with Transmission Electron Microscopy's evaluation.

Special consideration was given to zinc oxide. Highly oriented films are obtained according to the direction <002>. Deferent measurements show that there is a critical thickness, below it; the films will improve structurally, optically and electrically with increasing of thickness.

Low doping levels by cations of valence higher than (+ II); give the best crystallinity than the greater concentrations, as well as the transmittance and the electrical properties. The resistivity reaches its minimum for the doping rate between 1 and 3%. at.

All examined parameters: the thickness, heat treatment and the type of solution emerged as the most influential on the quality of oxides SnO₂ and CeO₂. The surface of the latter, due to the accumulation of different constraints during growth shows fissures. In general, all the characteristics demonstrate the effectiveness of our choices which are very promising to go to important applications and further study.

Keywords:

Sol-gel, spin coating, zinc oxide, stannic oxide, cerium oxide, transmittance, resistivity, MET.

Table des matières

REMERCIEMENTS	A
DEDICACE	B
LISTE DES FIGURES	1
LISTE DES TABLEAUX	6
INTRODUCTION GENERALE	8

I. ÉTAT DE L'ART, ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 INTRODUCTION	15
I.2 NANOSTRUCTURES ET NANOTECHNOLOGIES	15
I.2.1 INTRODUCTION.....	15
I.2.2 COUCHES MINCES ET OXYDES NANOSTRUCTURES	16
I.2.2.1 Généralités.....	16
I.2.2.2 Enjeux technologiques actuels.....	17
I.3 NANOSTRUCTURATION DES FILMS MINCES	18
I.3.1 TECHNIQUES DE DEPOTS	18
I.3.2 MATERIAUX ET APPLICATIONS	19
I.3.2.1 Capteurs de gaz et nanotechnologies.....	19
I.3.2.2 Cellules solaires et nanotechnologies.....	20
I.3.2.3 Filtres UV inorganiques	21
I.3.3 CHOIX DES MATERIAUX	21
I.4 PROPRIÉTÉS DES OXYDES ÉTUDIÉS	21
I.4.1 OXYDE DU ZINC	21
I.4.1.1 Synthèse bibliographiques des propriétés de ZnO.....	21
I.4.2 DIOXYDE DE CERIUM (CeO ₂)	31
I.4.2.1 Généralités.....	31
I.4.2.2 Synthèse bibliographique des propriétés de CeO ₂	31
I.4.2.3 Champ d'applications potentielles	36
I.4.3 OXYDE D'ETAIN (SnO ₂)	37
I.4.3.1 Généralités.....	37
I.4.3.2 Structure cristallographique et électronique de SnO ₂	37
I.4.3.3 Champ d'applications potentielles	39
I.5 MÉTHODES DE DÉPOSITIONS	40
I.5.1 ELABORATION DE COUCHES MINCES A BASE DES OXYDES	41
I.5.1.1 Méthodes physiques PVD.....	41
I.5.1.1.1 Pulvérisation cathodique.....	41
I.5.1.1.2 Évaporation.....	43
I.5.1.1.3 Ablation laser	44
I.5.1.2 Méthodes chimiques.....	44

1.5.1.2.1 Électrodéposition.....	44
1.5.1.2.2 Spray Pyrolysis.....	46
1.5.1.2.3 Sol-Gel.....	47
1.5.1.2.4 Dépôt Chimique en phase vapeur (CVD).....	48
Références chapitre I	49

II. PROCÉDÉ SOL-GEL

II.1 INTRODUCTION	56
II.2 VOIE SOL-GEL	56
II.2.1 DESCRIPTION DU PROCEDE	57
II.2.1.1 Principe Sol-Gel.....	57
II.2.2 TERMINOLOGIES ET DEFINITIONS.....	57
II.2.2.1 Un Sol.....	58
II.2.2.2 Un Gel.....	58
II.2.2.2.1 Gel physique.....	58
II.2.2.2.2 Gel chimique	58
II.2.2.3 Systèmes colloïdaux.....	59
II.2.2.4 Polymérisation	59
II.2.2.4.1 Hydrolyse	60
II.2.2.4.2 Condensation	60
II.2.3 PRECURSEURS CHIMIQUES ET LES VOIES SOL-GEL	60
II.2.3.1 Voie inorganique.....	60
II.2.3.2 Voie métallo-organique	60
II.2.4 MISE EN FORME.....	61
II.2.5 REACTIONS CHIMIQUES	62
II.2.5.1 Solution à base d'un précurseur inorganique.....	62
II.2.5.2 Solution à base d'un précurseur organique	63
II.2.6 GELIFICATION ET STRUCTURES DU GEL.....	64
II.2.6.1 Transition sol-gel.....	64
II.2.6.2 Vieillissement des gels.....	65
II.2.6.3 Vieillissement des sols.....	65
II.2.7 TRAITEMENT THERMIQUE.....	66
II.2.7.1 Séchage.....	66
II.2.7.2 Recuit	67
II.3 DÉPÔT DE COUCHES MINCES CRISTALISÉES PAR VOIE SOL-GEL	68
II.3.1 ÉLABORATION DES COUCHES MINCES.....	68
II.3.2 SYSTEMES MULTICOMPOSANTS PAR VOIE SOL-GEL.....	69
II.3.2.1 Cas du dopage.....	70
II.3.2.2 Cas des oxydes mixtes ou des systèmes multiphasés.....	70
II.3.3 TRAITEMENT THERMIQUE DES COUCHES MINCES.....	70
II.3.3.1 Séchage.....	70

II.3.3.2 Recuit	71
II.3.4 INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES	71
II.4 METHODES DE DÉPÔT DES COUCHES MINCES PAR VOIE LIQUIDE	72
II.4.1 METHODE DE LA TOURNETTE (CENTRIFUGATION OU SPIN COATING).....	72
II.4.1.1 Élaboration des couches minces par Spin-coating	72
II.4.1.1.1 Principe du procédé de Spin-Coating	72
II.4.1.1.1 Étapes du procédé de Spin Coating	72
II.4.1.2 Paramètres influençant le procédé de spin-coating	74
II.4.2 TREMPAGE-TITRAGE (DIP-COATING).....	75
II.4.3 ÉTALEMENT A L' AIDE D'UNE BARRE (BARE-COATING).....	76
II.5 AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS DE LA TECHNIQUE SOL-GEL.....	76
II.5.1 AVANTAGES	76
II.5.2 INCONVÉNIENTS ET LIMITES	78
II.6 INFLUENCE DU PROCÉDÉ SUR LES PROPRIÉTÉS DES COUCHES OXYDES.....	78
II.6.1 ORIENTATION VERS UNE METHODE DE DEPOSITION	79
Références chapitre II.....	80

III. ÉLABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

III.1 INTRODUCTION.....	83
III.2 TECHNIQUE D'ÉLABORATION.....	83
III.2.1 PRINCIPE DE SPIN-COATING	83
III.2.2 PROCESSUS ET ETAPES	83
III.3 PRÉPARATION DES SUBSTRATS.....	84
III.3.1 CHOIX DES SUBSTRATS	84
III.3.1.1 Verre	85
III.3.1.2 Silicium.....	85
III.3.2 NETTOYAGE DES SUBSTRATS	86
III.3.3 PREPARATION SPECIFIQUE.....	87
III.4 PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE	87
III.4.1 PRECURSEURS	87
III.4.1.1 Choix du précurseur et de sa concentration.....	87
III.4.2 PREPARATION DES SOLS	87
III.4.2.1 Effet du solvant.....	88
III.4.2.2 Solutions dopées.....	88
III.4.3 PREPARATION DES SOLUTIONS A BASE DE ZINC	89
III.4.3.1 Dopage des solutions.....	90
III.4.3.1.1 Préparation de la solution dopée à Al	90
III.4.3.1.2 Préparation de la solution dopée à Sn.....	90
III.4.3.1.3 Préparation de la solution dopée à Ce	91
III.4.4 PREPARATION DES SOLUTIONS A BASE D'ETAIN.....	91
III.4.5 PREPARATION DES SOLUTIONS A BASE DE CERIUM.....	91
III.4.5.1 Synthèse à base de chlorure de cérium	92

III.4.5.2 Synthèse à base de nitrate de cérium.....	92
III.5 DISPOSITIF D'ELABORATION	92
III.6 PROCESSUS EXPERIMENTAL	93
III.6.1 CONDITIONS OPERATOIRES	93
III.6.2 PARAMETRES MODULABLES.....	94
III.6.3 OPTIMISATION DES CONDITIONS D'ELABORATION	94
III.7 FABRICATION DES COUCHES MINCES	95
III.7.1 ÉLABORATION DES ECHANTILLONS	96
III.7.1.1 Élaboration des couches minces de ZnO.....	96
III.7.1.1.1 Chimie des solutions	96
III.7.1.1.2 Déposition.....	96
III.7.1.1.3 Échantillons d'oxydes de zinc non dopé	97
III.7.1.1.4 Échantillons d'oxydes de zinc dopé	98
III.7.1.2 Élaboration des couches minces de SnO ₂	98
III.7.1.3 Élaboration des couches minces de CeO ₂	99
III.7.2 DENSIFICATION DES COUCHES MINCES.....	99
III.7.2.1 Séchage des couches minces.....	99
III.7.2.2 Recuit des couches minces	100
III.7.2.2.1 Four de recuit	101
III.8 DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET OUTILS DE CARACTERISATION	101
III.8.1 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE	101
III.8.1.1 Microscope électronique à balayage.....	102
III.8.1.1.1 Principe	102
III.8.1.1.2 Description de l'appareillage	103
III.8.1.1.3 Préparation des échantillons	104
III.8.1.1.4 Pression variable :mode VP	105
III.8.1.2 Microscopie électronique à transmission	105
III.8.1.2.1 Principe général	106
III.8.1.2.2 Paramètres expérimentaux	107
III.8.1.2.3 Extraction des informations.....	108
III.8.2 MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE.....	109
III.8.2.1 Principe	110
III.8.2.2 Paramètres expérimentaux.....	110
III.9 DIFFRACTION DES RAYONS X	111
III.9.1 PRINCIPE.....	111
III.9.2 PARAMETRES ET MONTAGE EXPERIMENTAL.....	112
III.9.3 EXTRACTION DES INFORMATIONS	112
III.9.3.1 Identification des phases	113
III.9.3.2 Estimation du paramètre de maille.....	113
III.9.3.3 Détermination de la taille moyenne des cristallites.....	113
III.10 MESURE DE L'EPAISSEUR	114
III.10.1 PROFILOMETRIE.....	114
III.10.1.1 Principe	115

III.10.1.2 Paramètres expérimentaux	115
III.11 CARACTÉRISATION OPTIQUE (UV-VISIBLE)	116
III.11.1 PRINCIPE	117
III.11.2 PARAMETRES EXPERIMENTAUX.....	118
III.11.3 EXTRACTION DES INFORMATIONS.....	118
III.11.3.1 Mesure des propriétés optiques.....	118
III.11.3.2 Estimation de la valeur de la bande interdite	119
III.12 MESURES ÉLECTRIQUES	120
III.12.1 DISPOSITIF QUATRE POINTES.....	120
III.12.2 DISPOSITIF DE MESURE	121
Références chapitre III	122

IV RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSIONS

IV.1 INTRODUCTION	124
IV.2 MÉCANISMES DE CROISSANCE ET MESURES D'ÉPAISSEUR	125
IV.2.1 CROISSANCE ET EPAISSEUR DE ZnO.....	125
IV.2.1.1 Effet de la concentration du précurseur.....	125
IV.2.1.2 Effet du nombre de couches (répétitions)	126
IV.2.1.3 Effet du type de substrat	128
IV.2.1.4 Effet de la température de recuit.....	129
IV.2.1.5 Effet du dopage.....	130
IV.2.2 CROISSANCE ET EPAISSEUR DE CeO ₂	131
IV.2.3 CROISSANCE ET EPAISSEUR DE SnO ₂	132
IV.3 CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE	132
IV.3.1 COUCHES MINCES DE ZnO NON DOPE	133
IV.3.1.1 Influence de la molarité de sol	133
IV.3.1.2 Effet de répétition (nombre de couches)	141
IV.3.1.3 Influence du type de substrat.....	146
IV.3.1.4 Influence de la température de recuit	150
IV.3.2 COUCHES MINCES DE ZnO DOPE	156
IV.3.2.1 ZnO dopé à Al.....	157
IV.3.2.2 ZnO dopé à Sn	162
IV.3.2.3 ZnO dopé à Ce	164
IV.3.3 COUCHES MINCES DE SnO ₂ NON DOPE	167
IV.3.4 COUCHES MINCES DE CeO ₂ NON DOPE.....	173
IV.4 CARACTÉRISATIONS OPTO-ÉLECTRIQUES	184
IV.4.1 OXYDE DE ZINC	184
IV.4.1.1 Oxyde de zinc ZnO non dopé.....	185
IV.4.1.1.1 Effet de la molarité.....	185
IV.4.1.1.2 Effet de recuit	189

IV.4.1.2 Oxyde de zinc dopé	192
IV.4.1.2.1 Oxyde de zinc dopé à Al.....	192
IV.4.1.2.2 ZnO dopé à Sn.....	196
IV.4.1.2.3 ZnO dopé à Ce	199
IV.4.2 OXYDE D'ETAIN SnO ₂	201
IV.4.2.1 Étude optique	201
IV.4.2.2 Étude électrique	203
IV.4.3 OXYDE DE CERIUM CeO ₂	204
IV.4.3.1 Étude optique	204
IV.4.3.2 Étude électrique	205
Références chapitre IV	207
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	209

LISTE DES FIGURES

I.1 Les approches Bottom-up et Top-down	18
I.2 Coupe d'une photopile solaire type CdS/CuInSe ₂	20
I.3 a) <i>Structure cristalline du ZnO (würtzite)</i> . b) <i>la coordination tétraédrique de Zn et O.</i> c) : <i>Projection de la maille le long de la direction [001] (l'atome centrale est dénoté X afin d'indiquer qu'il est en dehors du plan du dessin)</i>	24
I.4 Structures cristallines de ZnO	25
I.5 Diagramme de phases Zn–O	26
I.6 Structure de bandes du ZnO	26
I.7 Schéma d'un générateur de courant par conversion d'énergie mécanique en énergie électrique	30
I.8 Structure de l'oxyde de cérium CeO ₂ , type fluorine	32
I.9 Diagramme de phase de CeO _x	33
I.10 Représentation schématique de la structure électronique du CeO ₂	35
I.11 a) Spectre de transmission d'une couche mince de CeO ₂ ; (b) variations des indices optiques de la même couche élaborée par « Spin-Coating »	36
I.12 Diagramme d'équilibre Sn-O	38
I.13 Cellule tétragonale de SnO ₂	39
I.14 Méthodes générales de préparation des couches minces	40
I.15 Pulvérisation radiofréquence	42
I.16 Bâti de dépôt par évaporation thermique	43
I.17 Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser	44
I.18 Schéma de principe de l'électrodéposition	45
I.19 a) Cellule d'électrolyse, b) <i>Substrat de verre avec les couches d'or</i>	45
I.20 Vue d'ensemble du montage d'électrodéposition	46
I.21 Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray-pyrolyse	47
I.22 Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD)	48
II.1 Principe de « Sol-Gel »	61
II.2 Principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin avec les différents types de mise en forme d'oxydes obtenus par voie sol-gel	62
II.3 <i>Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel</i>	65
II.4 Potentiel de la chimie sol-gel et les divers matériaux dérivés du procédé sol-gel	67
II.5 Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces	68
II.6 Modes d'élaboration de couches minces par voie Sol-Gel	69
II.7 Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage	71
II.8 Dépôt de couches minces par spin coating	74
II.9 Photographie d'appareil du dip coating	75
II.10 Étapes principales de la méthode du dip coating	76
II.11 Dépôt de couches minces par Meniscus-Coating ou l'enduction laminaire	76
III.1 Étapes de spin-coating	84
III.2 Préparation du substrat pour la mesure d'épaisseur	86
III.3 Protocole de préparation du Sol à base de Zn	90
III.4 Protocoles de préparation du Sol à base de zinc dopé	90
III.5 Protocole de préparation du Sol à base de Sn	91
III.6 Protocoles de préparation des Sols à base de Ce	92

Liste des figures

III.7 Technique de spin-coating	93
III.8 Schéma représentatif du mode de fabrication des couches mince par spin coating	95
III.9 Four à moufle	101
III.10 (a) schéma descriptif des types d'électrons mis en jeu lors de l'utilisation du MEB ; (b) : poire de diffusion	102
III.11 Microscope Electronique à Balayage	104
III.12 Microscope Électronique à Transmission	106
III.13 Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à transmission	107
III.14 Schéma de la vue en coupe de la grille carbonée utilisée pour la préparation des échantillons en MET	108
III.15 Schéma de la sphère d'Ewald	109
III.16 Microscope à Force Atomique	109
III.17 Schémas de principe d'un AFM	110
III.18 Diffractomètre à rayons X, configuration Bragg-Brentano utilisée	111
III.19 Principaux éléments du profilomètre DEKTAK 150	115
III.20 Mesure de l'épaisseur au profilomètre	116
III.21 Bilan radiatif	117
III.22 Spectrophotomètre, UV JASKO V-530 version 1.53	118
III.23 Détermination du gap d'énergie E_g par extrapolation linéaire	119
III.24 Schéma d'un dispositif quatre pointes alignées	121
III.25 Photographies du dispositif de mesure 4 pointes	121
IV.1 Schéma du mécanisme de croissance, processus « auto-modèle »	127
IV.2 Évolution de l'épaisseur (d) des couches de ZnO, en fonction du nombre des couches	128
IV.3 Influence du type de substrat sur l'épaisseur et le taux de croissance	129
IV.4 Evolution de l'épaisseur (d) des couches de ZnO, en fonction de la température de recuit	130
IV.5 Evolution de l'épaisseur (d) des couches de ZnO, en fonction du taux de dopage de trois dopants	131
IV.6 Estimation d'épaisseur par MEB	131
IV.7 Micrographies MEB des dépôts de ZnO en fonction de la molarité	133
IV.8 Influence de la concentration sur l'intensité des pics de diffraction <i>des films minces de ZnO (5 couches) élaborés par Spin coating</i>	135
IV.9 Variation de la taille des cristallites et la largeur à mi-hauteur du pic(002) en fonction du nombre de la concentration de précurseur $[Zn^{2+}]$	136
IV.10 Topographies de la microscopie AFM en trois dimensions (3D) et en deux dimensions (2D) des couches de ZnO élaborés à partir du sol de différentes concentrations	138
IV.11 Variation de la taille des cristallites et la rugosité (Rms) en fonction de la concentration de précurseur $[Zn^{2+}]$	139
IV.12 Micrographies MET et Diagrammes de diffraction électronique en aire sélectionnée des échantillons de ZnO obtenues par spin coating	140
IV.13 Spectres de diffraction de rayons X en fonction de couches déposées par spin coating	141
IV.14 Spectres de diffraction de rayons X des films épais (8 et 10 cycles de revêtements) déposés par spin coating	142
IV.15 Variation de la taille des cristallites en fonction de nombre de répétitions de dépôts	143
IV.16 Topographies en trois dimensions (3D) et en deux dimensions (2D) de microscopie AFM des couches de ZnO	144

IV.17 Micrographies MET et diagrammes de diffraction électronique en aire sélectionnée d'échantillon de ZnO obtenues par 8 cycles de spin	146
IV.18 Image MEB de ZnO déposé sur substrat wafer (Si(111))	147
IV.19 Spectres de diffraction de rayons X des dépôts obtenus pour les deux types de substrat	148
IV.20 Photos AFM des échantillons des couches de ZnO déposées sur Si	149
IV.21 Micrographies MET et diagrammes de diffraction électronique en aire sélectionnée d'échantillon de ZnO obtenues par 5 cycles de spin sur substrat de Si	149
IV.22 Micrographies MEB de la surface de couches de ZnO a) avant recuit et après recuit	151
IV.23 Spectres de diffraction de rayons X des dépôts de ZnO obtenus par spin coating en fonction de la température de recuit	152
IV.24 Spectres DRX en fonction de la température de recuit pour des couches minces de ZnO plus épaisses	153
IV.25 Variation de la taille des cristallites et la largeur à mi-hauteur de couches minces d'oxyde de zinc en fonction de la température de recuit	154
IV.26 Topographie en trois dimensions (3D) et en deux dimensions (2D) de microscopie AFM des couches de ZnO selon leurs températures de recuit	155
IV.27 Variation de la taille des cristallites estimé par DRX et AFM et la rugosité (Rms) en fonction de la température de recuit T_r	156
IV.28 Spectres de diffraction de rayons X de couches déposées par spin coating en fonction du taux de dopage en Al	158
IV.29 Variation de la taille des cristallites (D_{hkl}) et la largeur à mi-hauteur (FWHM) de couches minces d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium en fonction du taux de dopage	159
IV.30 Micrographies AFM en 2D et 3D des couches ZnO dopé à l'Al	160
IV.31 Micrographies MET et Diagrammes de diffraction électronique en aire sélectionnée de ZnO dopé en Al (5cycles)	161
IV.32 Spectres de diffraction de rayons X en fonction du taux de dopage en Sn de couches déposées par spin coating	162
IV.33 Variation de la taille des cristallites et la largeur à mi-hauteur de couches minces d'oxyde de zinc dopé à l'étain en fonction du taux de dopage	164
IV.34 Spectres de diffractions aux rayons X obtenus des couches minces de ZnO différemment dopé au cérium	165
IV.35 Variation de la taille des cristallites et la largeur à mi-hauteur de couches minces de ZnO dopé au cérium en fonction du taux de dopage	166
IV.36 Micrographies MEB de dépôt de SnO ₂ par spin-coating	168
IV.37 Micrographies MEB et les Microanalyse X - deux endroits (1) et (2)- correspondants aux dépôts de SnO ₂ obtenus par spin-coating	169
IV.38 Spectres de diffraction de rayons X de SnO ₂ , film de 5 cycles de revêtement déposé par spin coating (encart : diffractogrammes des films : 1 cycle et 3 cycles)	170
IV.39 Topographies en trois (3D) et deux dimensions (2D) de SnO ₂ obtenu par spin coating (5 cycles) pour 2 surfaces différentes	172
IV.40 Micrographie MET du dépôt d'étain par spin-coating	173
IV.41 Figure de diffraction avec l'identification des anneaux de diffraction du dépôt d'étain par spin coating	173
IV.42 Micrographies MEB des dépôts de CeO ₂ par spin-coating	175

IV.43 Micrographie MEB du dépôt de CeO ₂ par spin-coating, début de la destruction pour une température de recuit 500 °C	175
IV.44 Image réalisée par microscope optique d'une couche de CeO ₂ déposée par spin coating à partir une solution de chlorure de cérium avant recuit	176
IV.45 Images MEB de différents grossissements d'une couche de CeO ₂ déposée par spin coating sur un substrat de verre à partir une solution de chlorure de cérium avant recuit	176
IV.46 a) Figures MEB de différents grossissements d'un film (5cycles) de CeO ₂ déposé par spin coating à partir une solution de chlorure de cérium et recuit à 450°C pendant une heure, b) Microanalyses X - deux endroits (2) et (3)- correspondants	177
IV.47 Diagrammes DRX de CeO ₂ (films de 5 cycles de revêtements) déposés par spin-coating, (en rouge film recuit – en noir film non recuit)	178
IV.48 Spectre de diffraction de rayons X de CeO ₂ (film de 5 cycles de revêtements) déposé par spin coating à partir de chlorure de cérium	179
IV.49 Topographies en trois dimensions (3D) et en deux dimensions (2D) de CeO ₂ élaboré par spin-coating	181
IV.50 Image MET de l'échantillon de CeO ₂ élaborée à partir du chlorure de cérium et encart le diagramme de diffraction électronique en aire sélectionnée	182
IV.51 Figures MET de l'échantillon de CeO ₂ recuite à 450 °C pendant 1 heure et encart le diagramme de diffraction électronique en aire sélectionnée	183
IV.52 Image MET de l'échantillon de CeO ₂ non recuite et encart diagramme de diffraction électronique en aire sélectionnée	184
IV.53 Transmittance des couches minces de ZnO pur en fonction de la molarité de la solution de départ	185
IV.54 Variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) et la détermination du gap optique par l'extrapolation (modèle Tauc) pour des films de ZnO élaborés à partir des solutions de différentes molarités	187
IV.55 Conductivité (σ) et la taille des cristallites de ZnO en fonction de la molarité de la solution de départ	188
IV.56 Transmittance (T) des couches minces de ZnO purs en fonction de la température de recuit	189
IV.57 Variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) et la détermination du gap optique des films de ZnO élaborés par spin cating et recuits à différentes températures	190
IV.58 Variation du gap de ZnO par spin-coating en fonction de la température de recuit	191
IV.59 Conductivité électrique (σ) de ZnO élaboré par spin-coating en fonction de la température de recuit (T_r)	192
IV.60 Spectres de transmittance optique des films AZO préparés par spincoating avec différents taux de dopages en Al	192
IV.61 Variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) des couches minces de ZnO dopées avec différents taux de dopages en Al	193
IV.62 Valeurs des gaps d'énergie obtenus et les tailles moyennes des cristallites mesurées par DRX en fonction de dopage Al%	194
IV.63 Variation de la résistivité électrique de ZnO en fonction du taux de dopage en Al	195
IV.64 Spectres de transmittance optique des couches de ZnO dopées à l'étain avec différents taux de dopages préparées par spin coating	196
IV.65 Variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) des couches minces de ZnO dopées à l'étain avec différents taux de dopages	197

IV.66 Valeurs du gap d'énergie obtenues et la taille moyenne des cristallites mesurée par DRX en fonction du taux de dopage (Sn%)	197
IV.67 Variation de la résistivité électrique de ZnO dopé à Sn en fonction du taux de dopage	198
IV.68 Spectres de transmittance optique des couches de ZnO dopées au cérium avec différents taux de dopages préparées par spin-coating	199
IV.69 Variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) des couches minces de ZnO dopées au cérium avec différents taux de dopages	200
IV.70 Variation de la résistivité électrique et la taille des cristallites de ZnO en fonction du taux de dopage en cérium	201
IV.71 Spectres de transmittance optique des films de SnO ₂ préparées par spincoating avec différents nombre de cycles	201
IV.72 Variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) des couches minces de SnO ₂ avec différents cycles de spin	202
IV.73 Variation de la conductivité électrique de SnO ₂ élaboré par spin-coating en fonction du nombre de revêtements	203
IV.74 Spectres de transmittance optique des films de CeO ₂ avec différents cycles de spin préparés par spin-coating	204
IV.75 Détermination de la largeur de la bande interdite, des couches minces de CeO ₂ avec différents cycles de spin	205
IV.76 Variation de la résistivité électrique et l'énergie de bande interdite de CeO ₂ en fonction de cycles spin	206

LISTE DES TABLEAUX

I.1 Caractéristiques physico-chimiques de ZnO	22
I.2 Caractéristiques cristallographiques principales du ZnO	24
I.3 Phases polymorphes de ZnO	25
I.4 Comparaison de différents semiconducteurs couramment utilisés dans l'industrie de la microélectronique	27
I.5 Propriétés de l'oxyde de cérium	31
I.6 Données thermodynamiques sur les oxydes de cérium à température ambiante et sous pression atmosphérique	32
I.7 Composition des phases présentes dans le diagramme de phases	33
III.1 Caractéristiques des différents réactifs utilisés	87
III.2 Échantillons d'oxyde de ZnO préparés : notations et conditions opératoires	97
III.3 Échantillons d'oxyde de ZnO dopé : numérotation et conditions opératoires	98
III.4 Échantillons d'oxyde d'étain: numérotation et conditions expérimentales	99
III.5 Échantillons d'oxyde de cérium: numérotations et conditions opératoires	99
III.6 Caractéristiques de l'anticathode de cuivre	112
IV.1 Evolution de l'épaisseur avec la molarité	125
IV.2 Evolution de l'épaisseur avec le nombre de répétitions (couches)	127
IV.3 Evolution de l'épaisseur selon le type du substrat	128
IV.4 Evolution de l'épaisseur avec la température de recuit	129
IV.5 Evolution de l'épaisseur en fonction du taux de dopage	130
IV.6 Evolution de l'épaisseur des couches de CeO ₂ en fonction du nombre de répétitions	132
IV.7 Evolution de l'épaisseur des couches de SnO ₂ en fonction du nombre de répétitions	132
IV.8 Influence de la concentration du sol sur la taille des grains des couches mince ZnO déposées par spin coating	136
IV.9 Influence de la molarité sur la taille des grains des couches mince ZnO déposées par spin coating	138
IV.10 Influence de nombre de couches sur la taille des grains des couches mince ZnO déposées par spin coating	143
IV.11 Tailles des cristallites et la rugosité (Rms) des films ZnO élaborés par spin coating avec différents cycles de spin	145
IV.12 Tailles des cristallites formant les films de ZnO déposés sur les deux types de substrats pour les pics de diffraction communs	148
IV.13 Récapitulatif des résultats obtenus par DRX de pic de diffraction (002)	154
IV.14 Influence de recuit sur la taille des grains des couches minces ZnO déposées par spin coating	156
IV.15 Influence de dopage en Al sur la taille des grains des couches minces ZnO déposées par spin coating	159
IV.16 Valeurs AFM de la taille des grains et la rugosité des couches minces ZnO dopé en Al déposées par spin coating	160
IV.17 Tailles des cristallites formants la couche mince de ZnO dopé à l'étain	163
IV.18 Tailles des cristallites formants la couche mince De ZnO dopé au cérium	166
IV.19 Récapitulatif des résultats obtenus par DRX, pour les dépôts SnO ₂	171
IV.20 Récapitulatif des résultats obtenus par DRX, pour les dépôts CeO ₂	180

IV.21 Récapitulatif des valeurs de l'énergie gap et les résultats de la conductivité électrique de ZnO élaboré à partir de solution de différentes molarités	187
IV.22 Valeurs de l'énergie de gap des films ZnO recuits à différentes températures	190
IV.23 Récapitulatif des résultats de la conductivité électrique	191
IV.24 Énergie de gap en fonction du taux de dopage des films AZO élaborés par spin coating	194
IV.25 Récapitulatif des résultats de la résistivité électrique des films AZO élaborés	195
IV.26 Energie de gap des films ZnO dopés à l'étain élaborés par spin-coating	197
IV.27 Récapitulatif des résultats de la résistivité électrique des films ZnO dopés à l'étain élaborés par spin coating	198
IV.28 Energie de gap des films ZnO dopés en cérium élaborés par spin-coating en fonction du taux de dopage (Ce%)	200
IV.29 Récapitulatif des résultats de la résistivité électrique des films ZnO dopé au Ce élaborés par spin coating	200
IV.30 Energie de gap des films SnO ₂ élaborés par spin-coating de nombre de cycles différents	203
IV.31 Récapitulatif des résultats de la résistivité électrique et les gaps optiques des films CeO ₂ élaborés par spin-coating selon le nombre de cycles	205

Introduction Générale

Au cours de ces dernières années, de nombreuses études et recherches se sont intéressées aux nanomatériaux, et ont reçu une énorme attention en raison de leurs applications en plusieurs domaines scientifiques. Les exigences et les contraintes actuelles manifestent une tendance général à la miniaturisation et à la recherche de matériaux nouveaux ou déjà connus, dont les propriétés sont établies lorsque les dimensions sont standard (matériaux massifs) mais dont les mêmes propriétés peuvent être très différentes pour des dimensions nanométriques, des propriétés physicochimiques remarquables qui sont à la base d'un très grand nombre d'applications.

La détermination et la mise au point de matériaux à puissantes propriétés contribuent à la mise en place de systèmes futuristes tout-nanométrique.

Les nanocristaux sont des matériaux qui se placent entre les cristaux massifs et les molécules. Avec le développement récent des nanotechnologies, Les nanomatériaux envahissent de plus en plus le monde en raison de l'extraordinaire apport qu'ils procurent à savoir ; la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique, chose qu'était impossible auparavant, permettant ainsi d'explorer ce monde si mystérieux et de dévoiler les propriétés intrigantes de la matière à cette échelle [1,2].

Un matériau fonctionnel au sens classique du terme est caractérisé par une propriété principale, physique ou chimique, utilisée à l'échelle industrielle, dans le cadre d'une fonction bien déterminée. Plus rarement, certains matériaux sont multifonctionnels : plusieurs propriétés peuvent alors être utilisées pour assurer une ou plusieurs fonctions. Dans ce cas, la situation la plus fréquemment rencontrée est l'utilisation de chaque fonction disponible pour une application spécifique. Ainsi les oxydes grâce à leurs propriétés semi-conductrices, piézo-électriques et optiques. Ils occupent une place importante dans les diverses technologies.

Depuis plusieurs décennies, un effort important de la recherche sur les nanomatériaux est consacré au développement et à l'amélioration des méthodes de synthèse. En effet, l'obtention de matériaux de taille et de forme contrôlées à l'échelle nanométrique est un prérequis nécessaire à de nombreuses applications dans des domaines aussi variés que l'électronique, l'optique, la catalyse ou bien encore la médecine.

De nombreuses méthodes de synthèse aussi bien physiques que chimiques ont été développées pour permettre l'obtention de tels matériaux [3]. Les méthodes sous vide physiques ou chimiques demandent généralement des installations lourdes et coûteuses.

L'intérêt des méthodes de dépôt "sans-vide" des couches minces a augmenté dans les dernières années. Malgré ses limites, elles répondent pratiquement à toutes les exigences pour le dépôt des films nanométriques. Parmi ces techniques, les méthodes chimiques en phase liquide se présentent comme une alternative, ils sont plus aisées à mettre en œuvre et consistent à faire croître les particules en utilisant des molécules comme entités de départ.

Dans ce contexte, les méthodes chimiques de synthèse, plus particulièrement celles de type sol-gel, très attrayantes car elles sont connues pour permettre de synthétiser, à basse température, aussi bien des couches minces que des matériaux à microstructure fine.

La thématique de cette thèse de doctorat s'inscrit dans l'un des domaines de recherche de point de la science des matériaux. Ce domaine implique l'élaboration et l'étude des matériaux nanostructures avec des propriétés prérequis qui présentent un haut intérêt scientifique et technologique. Dans ce contexte, la thèse focalise sur l'élaboration et l'étude de nanostructures à base des oxydes sous forme des couches minces.

Le domaine des couches minces par voie sol-gel offre des perspectives intéressantes comparées aux procédés de traitement classiques (traitement sous vide), car il apporte une alternative pour un certain nombre d'applications. D'autre part, la technologie sol-gel peut être combinée avec succès avec d'autres méthodes de dépôt des films minces [4].

Dans le cadre de ce travail nous nous sommes plus particulièrement intéressés à sol-gel car elle présente, de loin, les perspectives les plus intéressantes pour la réalisation de nouveaux matériaux nanostructurés.

Un travail précédent a été réalisé au sein du laboratoire d'électrochimie de l'université de Biskra, le spray pyrolyse (plusieurs chercheurs le considèrent, un type des techniques sol-gel) a été utilisé pour l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc [5], où nous avons reporté sur l'évolution des propriétés de couches minces de ZnO en fonction les différents paramètres de dépôt. Suite à ces travaux et dans le cadre de la continuation, nous nous sommes appuyés sur les expériences existantes au laboratoire PRISME site de Chartres, concernant la synthèse de matériaux par des méthodes chimiques. En effet une partie des activités du laboratoire concerne la synthèse de matériaux cristallins, principalement à base d'oxydes métalliques à microstructure nanométrique, élaborés par électrodéposition et co-précipitation....

Le développement des méthodes chimiques d'élaboration des matériaux oxydes à hautes performances, binaires ou multimétalliques, par procédé sol-gel, a entraîné la nécessité

d'un meilleur contrôle et donc d'une meilleure compréhension des différentes étapes permettant de passer d'un composé moléculaire au matériau ciblé.

Ce travail concerne d'une part, la compréhension des mécanismes de croissance cristalline et d'orientation cristallographique au sein de couches minces d'oxydes élaborés et d'autre part, la réalisation des couches nanostructurées d'oxydes ordonnés à longue distance. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'étude de la nanostructuration de couches minces d'oxydes de nature différente en vue de fabriquer des matériaux pouvant combiner plusieurs propriétés.

Parmi les oxydes les plus convoités, on trouve les oxydes semiconducteurs. On a pensé en particulier à des oxydes "modèles"; à cause leurs propriétés remarquables et ils ont l'avantage d'être très bien connus du laboratoire, depuis plusieurs années, mais aussi de la communauté scientifique internationale.

L'oxyde de zinc, nous présentons les résultats d'une étude relative à l'effet des paramètres de dépôt sur les propriétés structurales, optiques et électriques et leurs évolutions en fonction des dopants et le taux de dopage pour les couches de ZnO. Dans le cadre général de l'étude de systèmes multifonctionnels nanostructurés, nous nous sommes intéressés aussi au dioxyde de cérium (CeO_2) ou cérine pour des applications très différentes, d'une part catalytiques et d'autre part optiques. Parmi les matériaux potentiellement multifonctionnels, figure le dioxyde d'étain SnO_2 . Ce type de matériaux a suscité un vif intérêt ces dernières années en raison de leurs propriétés optiques et électriques intéressantes. Ils peuvent offrir un très bon compromis entre ces meilleures caractéristiques.

Le procédé sol-gel a été opté pour élaborer des matériaux oxydes comportant des cristaux de diamètre nanométrique avec un bon contrôle de la composition chimique. Cette thématique de recherche porte sur la relation entre nano structure et propriétés physiques de films minces d'oxydes de métaux et de terres rares, ouvrant sur un large champ d'applications technologiques.

Cette étude consiste à mettre au point les paramètres de déposition et de densification des couches successives d'oxydes élaborés par voie sol gel type spin coating. Cette méthode a une grande efficacité pour le choix des paramètres de dépôt et grand choix de précurseurs. Cette tâche implique une maîtrise des paramètres adaptés à chaque oxyde. Dans ce contexte un travail préliminaire a été nécessaire pour le contrôle des paramètres de dépôt (nature des précurseurs, concentration - molarité de solution-), les caractéristiques des dépôts (vitesse de

spining et accélération : c.-à-d. le programme de dépôt réalisé au machine), le nombre de répétitions : couches déposés, et l'optimisation des conditions de séchage et de densification (recuit) des couches par traitement thermique à basse température de façon à minimiser les contraintes de retrait pouvant apparaître entre les couches afin de pouvoir contrôler les paramètres opératoires clefs. La finalité de ce travail repose sur l'étude des propriétés de ZnO dopé et non dopé, SnO₂ et CeO₂ non dopés en couches minces élaborées par la technique Sol-Gel, type spin coating.

Les revêtements obtenus seront caractérisés du point de vue physico-chimique: composition par diffraction des Rayons X (DRX), La morphologie et la microstructure par microscopie électronique à Balayage et à Transmission (MEB et MET) et la microscopie à force atomique (AFM). Deux aspects sont à prendre en compte. Il s'agit de l'effet de taille des grains et de manière générale à évaluer les caractéristiques des couches minces (adhérence, pureté, épaisseur, taille des particules, défauts, etc...), permettront d'obtenir une meilleure compréhension des interactions mises en jeu au sein du matériau.

L'originalité de la thèse réside en l'utilisation des différents matériaux déjà élaborés par plusieurs méthodes d'élaboration des matériaux (spray pyrolyse, électrodéposition...). L'objectif de cette étude est donc de déterminer les conditions permettant la préparation d'un oxyde par le procédé sol gel.

Les principaux résultats obtenus au cours de cette étude font l'objet de ce manuscrit qui s'articule autour de quatre chapitres de la façon suivante.

Le premier chapitre est un état de l'art, on rappelle le contexte général de l'étude ainsi que les différentes bases bibliographiques nécessaires à la compréhension des travaux qui vont suivre. On commence par l'étude bibliographique générale et la description des trois matériaux étudiés dans leurs aspects fondamentaux, à savoir les structures du réseau cristallin, la structure de bandes électroniques, et les caractéristiques physico-chimiques générales. Puis on présente les enjeux de ces oxydes avant d'évoquer les méthodes de synthèse possibles.

Le deuxième chapitre est consacré à des rappels sur le procédé sol gel comme technique d'élaboration (chimie douce) des couches minces oxydes et plus particulièrement des nano-oxydes. L'application de ce procédé à la préparation de ce type des films est alors présentée.

Le troisième chapitre est consacré à la description des montages expérimentaux utilisés dans ce travail ainsi il s'attache à expliquer les démarches expérimentales suivies durant la thèse, une description des techniques de croissance des couches minces. Plus précisément, nous indiquons les protocoles établis pour l'obtention des nanostructures d'oxydes. Les techniques de caractérisation et les différents instruments employés ainsi que les conditions expérimentales employées y sont présentées.

Les résultats expérimentaux concernant les propriétés des couches minces dopées et non dopées seront exposés et discutés dans le quatrième et dernier chapitre.

En dehors des chapitres, le manuscrit de la thèse contient une introduction générale et conclusion générale résume les principaux résultats obtenus et développe quelques perspectives sur la préparation de films minces de bonne qualité.

REFERENCES :

- [1] **A.J. Nozik**, Physica E 14(2002)115.
- [2] **M. Henini, M. Bugajski**, Microelectron. J. 36 (2005) 950.
- [3] **H.G. Floch, P.F. Belleville, J.J. Priotton**, Am. Ceram. Soc. Bull. 74 (10-12) (1995).
- [4] **A.J.C.J. Brinker, G.C. Frye, P.R. Ashley**, *Sol-Gel Thin Film Formation*. J. Ceram. Soc. Jpn. 99-10 (1991) 862-877.
- [5] *Les nanotechnologies, vivier du futur: Pour une prise de conscience des enjeux stratégiques*. Groupe de prospective du Senat (2002).

Chapitre I:
Etat de l'art :
Etude
Bibliographique

I.1. INTRODUCTION:

Ce chapitre rappelle le contexte général ainsi que les bases bibliographiques nécessaires à la compréhension de l'étude. Il propose de réaliser un bilan bibliographique sur les oxydes et les méthodes d'élaboration de ces oxydes sous forme de couches minces. Il s'articule autour de trois parties. La première partie est consacré à l'étude sur les nanomatériaux et nanotechnologies en général et en particulier celle relative aux semiconducteurs modèles que nous avons choisis d'étudier dans le cadre de ce travail (ZnO, CeO₂ et SnO₂). La deuxième partie présente ces oxydes métalliques, elle regroupe les différentes propriétés physico-chimiques et leurs propriétés optoélectriques, les choix seront abordés, ainsi qu'un bilan des possibles applications sera présenté également. Finalement, la dernière partie considère les méthodes potentielles permettant leur élaboration, essayant de montrer la richesse des modes de synthèses et les processus qui en découlent. Ces parties serviront de base à l'étude expérimentale.

I.2. NANOSTRUCTURES ET NANOTECHNOLOGIES:

I.2.1. INTRODUCTION :

Depuis quelques années, un fort engouement s'est manifesté pour tout ce qui touche aux « nanotechnologies ». Le 29 décembre 1959, c'était le début de ce phénomène : le prix Nobel 1965 le physicien Richard Feynman lors d'un discours devant l'American Physical Society [1] a posé les jalons de ce qui était selon lui la prochaine révolution en physique à savoir la possibilité de construire des objets atome par atome comme des briques en tenant compte les forces d'interactions entre eux :

« Il y a plein de place en bas de l'échelle... lorsque nous aurons quelques contrôles sur l'arrangement des atomes à une petite échelle, nous découvrirons que la matière possède des propriétés énormément plus étendue et qu'avec nous pourrons réaliser beaucoup plus de choses » (Feynman, 1959).

Le propos est étonnamment en avance sur son temps puisqu'il décrit presque toutes les avancées technologiques qui sont en train de se faire actuellement.

Toutefois il n'y voyait qu'un intérêt technologique et non pas fondamental or les résultats de ces dernières années ont montré que le fait d'aller vers de très petites dimensions pouvait amener une nouvelle physique.

Les nanotechnologies font référence au monde tel qu'il existe à l'échelle du nanomètre voire quelques dizaines ou centaines de nanomètres. Un nanomatériau peut se définir comme qu'il est constitué de nanoparticules dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm et présente des propriétés spécifiques de la taille nanométrique. La nanotechnologie est une branche interdisciplinaire qui unit pratiquement tous les domaines scientifiques.

Les moyens d'élaboration de ces systèmes avec une dimension réduite au nanomètre nécessitent la maîtrise des échelles nanométriques dans le domaine des matériaux, d'où le concept de nanomatériaux.

Les nanomatériaux possèdent des propriétés biologiques, physiques et chimiques remarquables, ces propriétés pouvaient être différentes et meilleures que celles des matériaux d'origine [2]. La richesse de ces propriétés et leurs diversités ouvrent des perspectives inégalées du point de vue des concepts fondamentaux. Les applications sont nombreuses tant dans le domaine des nanotechnologies, que dans celui de l'environnement et de l'industrie pharmaceutique.

Les propriétés de ces matériaux sont alors fondamentalement changées. Ces effets sont très étudiés dans le cas des métaux et des semi-conducteurs. C'est beaucoup moins le cas en ce qui concerne les oxydes. Dans cette étude c'est donc tout que nous nous sommes plus particulièrement intéressés, les nanoparticules de semiconducteurs de type oxyde, on a pensé en particulier à l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde d'étain (SnO₂) et l'oxyde de cérium (CeO₂).

I.2.2. COUCHES MINCES ET OXYDES NANOSTRUCTURES:

I.2.2.1. Généralités:

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions (épaisseur) de ce dépôt a été fortement réduite. C'est cette quasi-bidimensionnalité qui donne la première caractéristique de la couche mince. Par conséquent l'effet des interfaces jouera un rôle non négligeable sur les propriétés physiques du matériau.

Dans le cas des matériaux oxydes massifs, c'est avant tout la diminution des températures de densification liée aux tailles nanométriques qui a été la première source d'intérêt. Les oxydes nanomatériaux ont des applications liées directement à leur taille, ce sont par exemple des matériaux de choix pour des applications en catalyse du fait de la très

grande surface spécifique qui leur est associée. De même, leurs dimensions réduites permettent la miniaturisation des systèmes dans lesquels ils sont intégrés. C'est cependant les applications dans le domaine photovoltaïque qui suscitent depuis quelques années un intérêt de plus en plus important.

I.2.2.2. Enjeux technologiques actuels:

Les objectifs technologiques actuels convergent vers une structuration des couches minces à une échelle nanométrique de plus en plus petite.

Aujourd'hui le contrôle des procédés d'élaboration est tel que l'on peut structurer les films à l'échelle atomique. Parallèlement, la volonté de réaliser des structures ordonnées à longue distance est grande. Les couches minces semi-conductrices à nano structures représentent une nouvelle classe de matériaux. L'intérêt que leur porte le milieu scientifique, est s'expliqué par plusieurs faits :

I.2.2.2.1. Miniaturisation:

Plusieurs raisons à la course et la tendance actuelle à la miniaturisation. La première est de diminuer l'encombrement des appareils - qu'ils soient optiques ou électroniques- donc les composants et les matériaux doivent être fabriqués dans des dimensions de plus en plus faibles, la seconde est d'atteindre des nouvelles propriétés, donc de nouveaux champs d'application, à travers les dimensions finies et nanométriques des objets et on peut parler aussi de la performance des appareils transportables. Les propriétés physiques de ces matériaux sont extrêmement intéressantes : souvent elles s'écartent notablement des caractéristiques à l'état massif. Ceci est dû en grande partie aux effets de surface et d'interface dans les nano structures, qui ne peuvent pas être négligés.

I.2.2.2.2. Mise en ordre:

La mise en ordre des objets sur une surface est un aspect important autant pour les prouesses technologiques que pour les propriétés que cela confère aux couches minces. Un contrôle maximum de l'ordonnement est évidemment souhaité à un moindre coût. On peut distinguer plusieurs critères d'ordre au sein de la couche nanostructurée : une organisation spatiale, une homogénéité en taille et en forme.

I.2.2.2.3. Mise en œuvre:

Ces matériaux sous forme de nanocomposites ou de nanocristaux laissent espérer d'importants gains de performances ainsi que de nouvelles applications. Les couches minces présentent, en ce sens, un intérêt particulier dans la résolution des problèmes d'actualité dans

la mesure où elles permettent d'allier une économie de matière à une grande souplesse d'emploi. De plus, les films sont beaucoup moins onéreux que les monocristaux et peuvent représenter des motifs différents et être déposés sur des substrats de géométries diverses.

I.3. NANOSTRUCTURATION DES FILMS MINCES :

Il existe une grande variété de techniques qui permet de réaliser des nanostructures avec différents degrés de qualité, d'ordre, de coût et de rapidité. Ces techniques peuvent être regroupées en deux catégories [3] : une approche de haut en bas ou « top-down » et une approche de bas en haut ou « bottom-up ». La première approche consiste à miniaturiser toujours plus des structures existantes. La seconde méthode consiste à bâtir des structures atome par atome ou molécule par molécule. Le diagramme suivant (figure I. 1) illustre les techniques associées à ces deux approches.

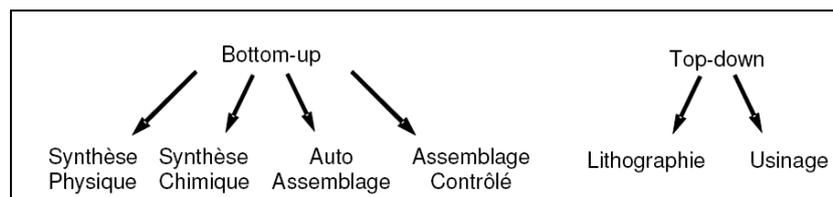


Figure I.1: Les approches Bottom-up et Top-down [3].

Cette classification des techniques constituant les deux approches n'est bien sûr absolument pas exhaustive et ne tient pas compte du fait que ces méthodes peuvent être combinées entre elles. Les résolutions en taille respectives obtenues avec l'une et l'autre de ces démarches se rejoignent actuellement et il est possible de combiner ces deux approches.

I.3.1. TECHNIQUES DE DEPOTS :

Là encore, diverses techniques existent pour apporter de la matière sur une surface. Nous décrivons les principales méthodes utilisées. On peut les classer de différentes manières (*e.g.* physiques ou chimiques), ou les classer selon la phase par laquelle le matériau transite lors du dépôt : soit par un gaz ionisé (plasma), soit en phase vapeur, soit en phase liquide. Les dépôts en phase liquide (LPD « Liquid Phase Deposition », ou CSD « Chemical Solution Deposition ») bien souvent moins coûteuses du fait de leurs dispositifs moindres. Le procédé sol-gel que nous allons détailler ci-après fait partie de ces techniques générales de synthèse de chimie douce.

I.3.2 MATERIAUX ET APPLICATIONS

Il existe de très nombreuses applications potentielles pour les matériaux oxydes nanostructurés. Nous nous sommes plus particulièrement dans nos travaux intéressés aux matériaux déjà connu au laboratoire. Les couches minces sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optique, la photonique, le magnétisme dans ses applications pour les capteurs, l'enregistrement magnétique (stockage de grande densité) [4].

I.3.2.1. Capteurs de gaz et nanotechnologies:

Le progrès réalisé dans l'élaboration de nouveaux matériaux et l'appui des technologies de pointe ont largement contribué au développement de différents types de capteurs pour des applications très variées. Les capteurs conditionnent la saisie de l'information, ils doivent être sensibles, stables et très souvent sélectifs. D'autre part, leur multiplication dans des réseaux de mesure et leur utilisation en grand nombre exigent leur fabrication à très faible coût.

Actuellement, la recherche de capteurs est un domaine qui ne cesse de se développer [5]. Parmi ceux-ci, les capteurs chimiques ont leur importance dans l'industrie, leurs propriétés chimiques leurs confèrent la particularité de détection de gaz, d'autant plus que l'environnement et la pollution constituent, à l'heure actuelle, la préoccupation majeure de la société mondiale. Nous citons à titre d'exemple les capteurs pour :

- L'optimisation des processus de combustion par analyse des gaz dégagés.
- La détection des gaz nocifs (NO, CO, etc...) se trouvant dans l'atmosphère.

Les capteurs chimiques à base d'oxydes semi-conducteurs transforment un état chimique en signal électrique. L'état chimique signifie une concentration, une pression partielle, une activité thermodynamique d'un gaz donné... Lors du processus de fonctionnement, le gaz étudié s'adsorbe sur la surface et entre en interaction avec le matériau du capteur. Les charges de l'adsorbant ou de l'adsorbât se déplacent, il s'ensuit un changement de la résistance du matériau solide. Donc ils sont basés sur la variation de leurs conductances en fonction de la concentration et de la quantité de gaz adsorbé. Ce changement est proportionnel à l'état chimique du gaz à contrôler. Ce changement de résistance dépend aussi de la température, de l'écart entre la composition de l'oxyde semi-conducteur et le rapport stœchiométrique, et de la contamination ou dopage. La sensibilité croît quand la taille des particules devient nanométrique [6].

I.3.2.2. Cellules solaires et nanotechnologies:

Le développement du domaine de la photovoltaïque pour la génération d'énergie et la réduction des coûts d'investissement fait le sujet d'actualité dans le domaine de la recherche.

Dans cette course, une approche qui promet d'une part, une réduction significative des prix de revient et d'autre part, la conservation de l'environnement par la substitution des énergies conventionnelles aux cellules solaires à bases de matériaux en couches minces. Une partie essentielle des dispositifs photovoltaïques est les oxydes transparents conducteurs qui sont utilisés comme électrode supérieure ou comme couches anti reflet.

Les progrès réalisés durant ces dernières années dans la filière des photopiles solaires en couches minces à base de ZnO sont remarquables. La structure de base d'une cellule solaire est donnée par la figure I.2 :

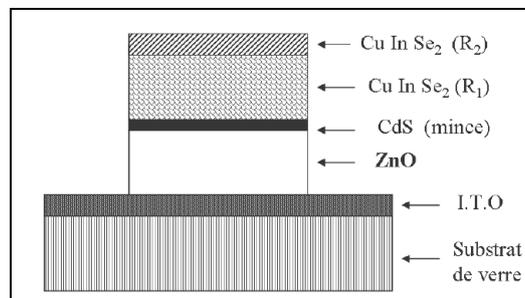


Figure I.2: Coupe d'une photopile solaire type CdS/CuInSe₂.

L'introduction du ZnO permet un élargissement de la fenêtre de capture. Ceci va permettre un accroissement du courant de court-circuit. L'augmentation du photocourant provient du fait que :

- Le ZnO transmet des photons dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 380 nm et 520 nm jusqu'au CuInSe₂ alors que normalement ils sont absorbés dans le CdS plus épais.
- Il réduit les pertes par réflexion au-delà du spectre visible. Plusieurs facteurs limitent le photocourant comme : les réflexions optiques, l'absorption optique non désirée dans la couche frontale, l'absorption optique incomplète dans la couche absorbante, la collecte incomplète des porteurs minoritaires.

I.3.2.3. Filtres UV inorganiques :

Les filtres UV inorganiques sont des particules d'oxyde métallique de la famille des semiconducteurs. Les principaux oxydes utilisés en tant que filtres UV inorganiques sont le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc. Pour des raisons d'esthétisme et d'efficacité, ces matériaux sont actuellement employés à l'état nanométrique. A cette taille, ils filtrent les UV

principalement par les phénomènes d'absorption et de diffusion. L'absorption de photons UV peut conduire à la photocatalyse, phénomène générateur de radicaux libres agressifs pour les composés organiques.

L'oxyde de zinc et le dioxyde de titane plus particulièrement, sont sujets à la photocatalyse. Dans ce contexte, la recherche de nouveaux filtres UV inorganiques particulièrement efficaces dans le domaine des UVA et non photoréactifs constitue un axe d'étude d'intérêt.

De nos jours, les filtres UV inorganiques utilisés dans les produits de protection solaire sont souvent de taille nanométrique. L'emploi de telles tailles « grade ultrafin » fut motivé par deux raisons : l'esthétisme et l'efficacité. Lorsque les particules sont de taille nanométrique, les mécanismes de filtration de la lumière sont modifiés.

I.3.3. CHOIX DES MATERIAUX:

Dans ce contexte, il est important de noter que plusieurs études ont montré que la sensibilité et la sélectivité des matériaux utilisés dans le domaine des capteurs de gaz sont directement liées à la granulométrie, la morphologie de la surface et à la porosité du matériau [7,8]. Et par la suite, ces propriétés sont gouvernées par la technique d'élaboration (conditions de synthèse, produits de départ, traitement thermique, ajout de dopant..).

L'optimisation de ces facteurs est d'un grand intérêt dans la mise au point d'un capteur performant. Quelles que soient les applications visées, la taille des particules va être déterminante.

I.4. PROPRIETES DES OXYDES ETUDIES:

I. 4.1. OXYDE DU ZINC:

Comme la plupart des autres composés semiconducteurs 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.

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO) fait de lui un produit facilement utilisable sans la moindre nuisance ou risque biologique [9,10]. Ainsi, C'est également un matériau très abondant sur terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production. De plus, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, il est beaucoup plus stable que

le SnO₂ et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma [11,12]. Comme les couches de silicium sont, dans beaucoup de cas, déposées sur la couche de TCO, celle-ci est donc obligatoirement exposée à ce genre de plasma.

L'oxyde de zinc à l'état naturel est un semiconducteur du groupe II-VI de type n (3.37eV), mais ZnO de type p a aussi été obtenu sous des conditions spécifiques de synthèse [13]. ZnO est un candidat potentiel pour les systèmes émettant dans l'UV car il possède un gap très large et une grande énergie de liaison d'exciton (60 meV) à température ambiante [14].

I. 4.1.1. Synthèse bibliographique des propriétés de ZnO :

I.4.1.1.1. ZnO massif:

a) Généralités :

L'oxyde de zinc ZnO connu sous le nom de zincite peut exister sous trois formes : massif, couche mince et nanoparticule ; A l'état naturel, il est de couleur rouge rubis et se trouve abondamment dans les minerais, tandis que celui préparé artificiellement est incolore ou blanc. L'oxyde de zinc est un composé chimique insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides et les alcools. Dans le tableau I.1, nous avons récapitulé l'ensemble des caractéristiques physico- chimiques de ZnO.

Tableau I.1: *Caractéristiques physico-chimiques de ZnO* [15-19].

Nom Chimique	Formule Chimique Couleur	enthalpie de formation (J.mol ⁻¹)	Structure cristallographique	Masse moléculaire (g/mol.)	Densité (g/cm ³)	Point de fusion (°C)	énergie de liaison excitonique (MeV)	module de cisaillement (GPa)
Oxyde de zinc(zincite)	ZnO blanc	6,5.10 ⁵	Hexagonale Wurtsite	81,389	5,642	1975	60	44

b) Propriétés structurales :

La phase stable de ZnO est la structure hexagonale würtzite (B4). Il est constitué de couches d'atomes de zinc en alternance avec des couches d'atomes d'oxygène selon l'axe *c* composés d'ions O²⁻ et Zn²⁺ coordonnés sous forme tétraèdre (Figure I-3). Tous les atomes ont la coordination tétraédrique avec quatre voisins les plus proches de l'opposé type [20,21]. Il est anisotrope dont l'axe préférentiel de croissance cristalline est l'axe *c*. Sa structure peut être décrite en tant que deux réseaux HC qui sont insérés l'un dans l'autre. Le groupe d'espace

est P63mc [22,23]. Le réseau d'O est déplacé d'une fraction de 0,38 de la taille d'une cellule d'unité dans la direction \bar{c} . Ce déplacement est effectué par rapport au réseau Zn.

En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å [24]. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c.-à-d. en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [25].

La distance entre les proches voisins dans la direction c , est plus petite que pour trois autres voisins. Ceci est à l'origine de la pyroélectricité du ZnO. La distance séparant les plans réticulaires d'indices (hkl) est donnée par la relation suivante :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (I.1)$$

La condition de stabilité de cette structure est donnée par la relation suivante :

$$0,225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0,414 \quad (I.2)$$

Où R_a et R_c désignent respectivement le rayon de l'anion et celui du cation.

L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

- Pour une structure hexagonale compacte (H.C.), on a :

$$R_a + R_c = \frac{3}{8}c \quad (I.3)$$

$$\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \quad (I.4)$$

- Comme la structure H.C. dérive de la structure cubique à face centrée (C.F.C.) de la blende, on a aussi :

$$\frac{R_a}{R_c} \leq 0,414 \quad (I.5)$$

On remarque que les ions de zinc Zn^{2+} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygènes. Les principales caractéristiques cristallographiques dans les conditions ordinaires de pression de ZnO sont représentées dans le tableau I-2.

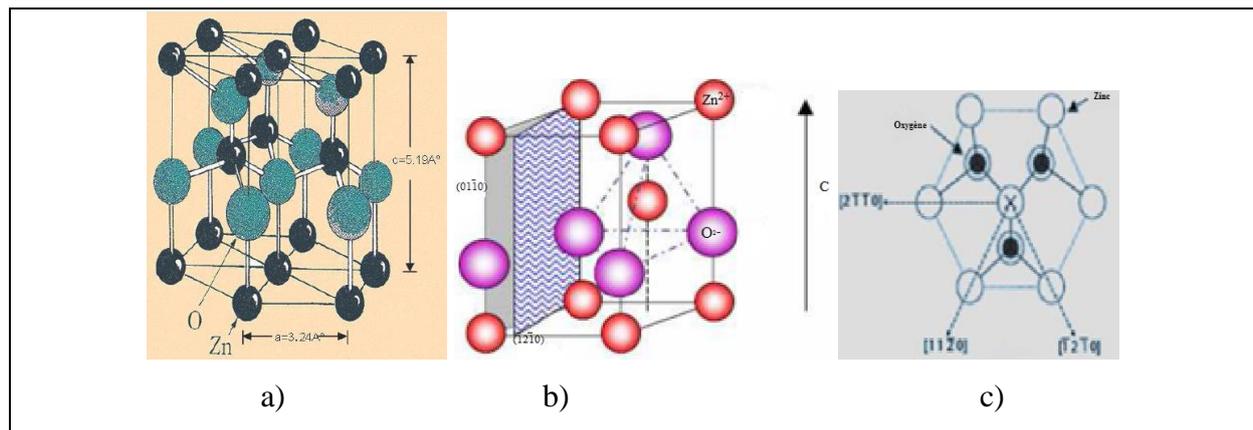


Figure I.3: a) Structure cristalline du ZnO (würtzite) b) la coordination tétraédrique de Zn et O. c) : Projection de la maille le long de la direction [001] (l'atome centrale est dénoté X afin d'indiquer qu'il est en dehors du plan du dessin) [26].

Tableau I.2: Caractéristiques cristallographiques principales du ZnO.

Réseau		Hexagonal Wurtzite	
Paramètres de maille		$a = 3,2499 \text{ \AA}$ $c/a = 1,6019$ $c = 5,2060 \text{ \AA}$	
Distance "d" entre O^{2-} et Zn^{2+} (le plus proche voisin)		Suivant l'axe c : $d = 1,96 \text{ \AA}$ Pour les trois autres : $d = 1,98 \text{ \AA}$	
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente Liaison ionique	$Zn \text{ neutre} = 1,31 \text{ \AA}$ $Zn^{2+} = 0,60 \text{ \AA}$	$O \text{ neutre} = 0,66 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		$Zn^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$	

Cette structure peut être transformée en structure cubique sous pression (sel gemme) la phase B1 (Rocksalt: NaCl) par décompression, elle ne se convertit à nouveau en structure cubique qu'à température élevée, non à température ambiante. Une autre phase cubique, la zinc-blende B3 (sphalérite), figure I.4. Ces différentes informations cristallographiques sont résumées dans le Tableau I-3.

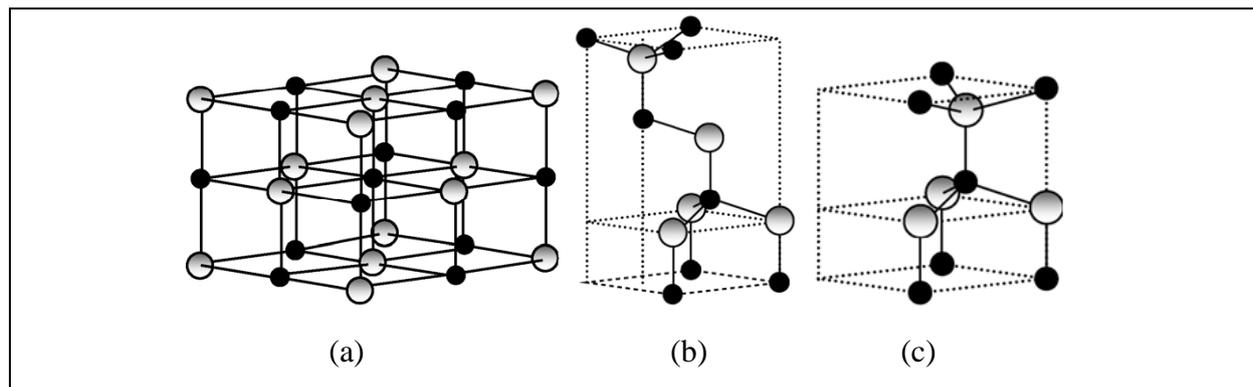


Figure I.4: Structures cristallines de ZnO.

(a) Sel gemme "B1". (b) Zinc blende "B3". (c) Wurtzite "B4".

Tableau I.3: Phases polymorphes de ZnO [27].

Phase	Symétrie	Groupe	Paramètres de réseau (Å)	
			a	c
h-ZnO	hexagonale Wurtzite	P6 ₃ mc	3,249	5,204
c-ZnO	cubique rocksalt	Fm3m	4,294	
	cubique Zinc blende	F43m	4,614	

Thermodynamiquement, le diagramme de phase binaire Zinc – oxygène (figure I.5) [34] montre qu'au-dessous de 200°C seul le composé ZnO est stable.

Le point de fusion de ZnO est de 1975 °C. La sublimation de l'oxyde se produit par décomposition des éléments gazeux:



L'énergie de formation de l'oxyde de zinc est de 3.6 eV. Sa pression de vapeur est élevée et se situe à environ 1400°C [28]. La dépendance en température des paramètres de mailles a et c de ZnO ont été mesurés par Khan [29] et Reeber [30].

Pour les basses températures inférieures à 200 K, ZnO présente une faible dilatation thermique. Pour les températures supérieures à 300 K, l'expansion thermique de l'axe a et c est linéairement dépendant de la température.

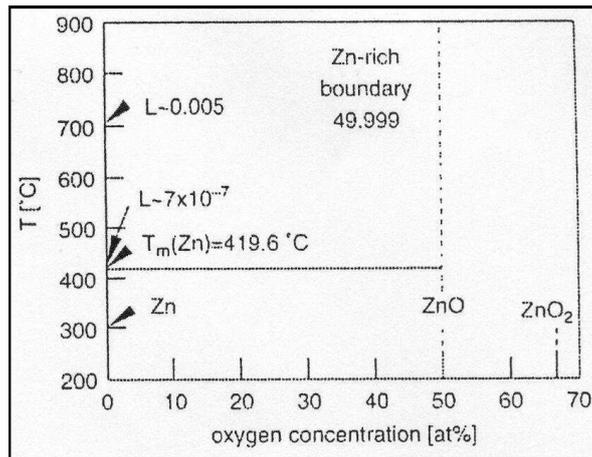
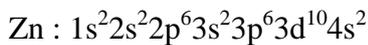
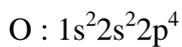


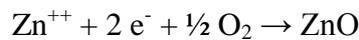
Figure I.5: Diagramme de phases Zn-O.

c) Structure électronique de bande :

Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. La réaction de formation de ZnO est la suivante :



Donc pour former une liaison ionique l'atome de zinc doit céder ces deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbital 2p pleine à 6 électrons. La figure I.6 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. 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.

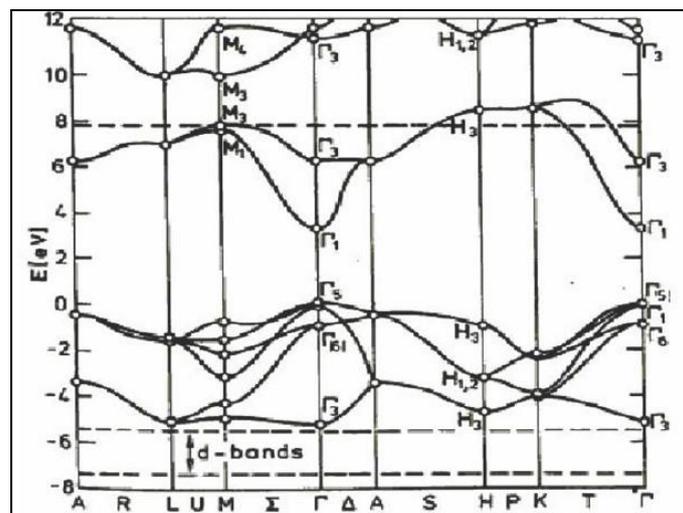


Figure I.6: Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) [31].

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 ces propriétés de conduction, le ZnO stœchiométrique est isolant mais il devient dégénéré de type n suite à la présence de défauts systématiques comme les lacunes d'oxygène et les atomes de zinc en positions interstitielles.

d) Propriétés électriques de ZnO :

Le ZnO est un semi-conducteur dégénéré à conductivité de type n, due notamment à un excès de zinc en position interstitielle [32,33], a large gap direct (3,436 à 0 K et 3.2 eV à la température ambiante) [34,35]. Ses propriétés électriques peuvent être largement modifiées par traitement thermique sous hydrogène, ou par dopage approprié, et en particulier, par substitution cationique. Dans ce dernier cas, des atomes de zinc sont substitués par des atomes trivalents, si l'on veut augmenter la conductivité ou par des atomes monovalents, si l'on veut la réduire. Ce dopage modifie également ses propriétés optiques [36,37].

Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. **Srikant et Clarke** [38] 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.

Ainsi, le gap à température ambiante du ZnO est compris entre 3,2 et 3,3 eV. Une conductivité élevée est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [39]. La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par **Aoki et al.** en 2001 [40].

Tableau I.4: Comparaison de différents semiconducteurs couramment utilisés dans l'industrie de la microélectronique [49,50].

Composé	Si	AsGa	ZnO	GaN
Énergie du Band-Gap (eV)	1,12	1,41	3,37	3,50
Énergie de l'exciton (eV)	15	4,2	60	25

L'énergie du premier exciton de ZnO est de 60 meV et celle du second exciton de 15meV [41]. Ces énergies sont à comparer à l'énergie due à l'agitation thermique : $kT \approx 20$ meV (à température ambiante), cette énergie caractérise la stabilité de l'exciton donc de l'état excité. L'énergie du premier exciton de ZnO est bien supérieure à celle des matériaux semiconducteurs classiques (Tableau I-4), ce qui en fait un matériau très prometteur pour de possibles applications dans le domaine laser.

e) Propriétés optiques de ZnO :

L'oxyde de zinc fait partie de la famille des oxydes semiconducteurs transparents (TCO) et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultraviolets.

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.

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau. Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau est qualifié de diélectrique. Le cas échéant, le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption interbandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction. Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite.

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2,0. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1,7 et 2,2 suivant les auteurs [42]. L'amélioration de la stœchiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [43,44].

f) Les propriétés électromécaniques « effet piézoélectrique » :

Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semiconducteurs (constante diélectrique relative égale à 8,75 [45]). Comme nous l'avons vu précédemment les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non centrosymétriques 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 de ZnO a été intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'applications telles que les résonateurs d'onde acoustique et les modulateurs acousto-optiques. Ses constantes de piézoélectricité sont différentes selon son orientation. Les coefficients piézoélectriques e_{31} et e_{33} varient respectivement autour de $-0,52 \text{ C/m}^2$ et de $+1,20 \text{ C/m}^2$ [46].

g) Propriétés chimiques et catalytiques :

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...) [47]. L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [48,49]. 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 [50,51].

I.4.1.1.2. 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 [52]. L'utilisation de ZnO est devenue fréquente dans les domaines technologiques. Il occupe une place de choix. Parmi les multiples applications de ce matériau nous citons quelques-unes de ces principales applications :

- dans les dispositifs *optoélectroniques* comme les cellules solaires (les électrodes transparentes) [53,54] : Les films minces de ZnO sont utilisés comme contact électrique transparent pour les cellules solaires de silicium amorphe et/ou microcristallin. De plus, ils sont utilisés dans les varistors et dans les dispositifs électroniques tels que les redresseurs et les filtres.
- Il est également utilisé en *télécommunications* dans les résonateurs (pour les communications radio) et dans les traitements d'images ainsi que dans les dispositifs à onde acoustique de surface [55].
- Ses propriétés optiques sont exploitées dans les *capteurs* intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut être également utilisé pour la fabrication de photodétecteur-ultraviolet et les détecteurs dans le laser à UV. Dans ce cas précis les couches sont souvent dopées à

l'aluminium et lors de l'illumination par une lumière monochromatique adéquate (350 nm) un photocourant est généré. En raison de ses propriétés piézoélectriques, les couches minces de ZnO peuvent être utilisées comme détecteur ou protecteur de pression. Le ZnO en couches minces est un très bon candidat pour la détection de ce gaz néfaste aussi. Des capteurs en couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) ont été utilisés avec succès comme détecteurs de gaz butane. Ces dernières années un nombre important d'études ont été consacrées à ce semiconducteur, capteur de gaz de type Taguchi [56-59].

- le ZnO présente aussi l'un des coefficients de couplage électromécanique le plus grand de tous les composés non ferroélectriques, d'où son usage très répandu sous forme de couches minces, il est utilisé comme transducteur pour dispositif à ondes acoustiques de surface (SAW) et pour lignes à retard [60].

- LED/nanoLED/Laser : Dans le domaine des diodes électroluminescentes (LED) l'oxyde de zinc est un candidat intéressant à cause de sa valeur de gap 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 , il est possible d'envisager la fabrication d'un laser solide émettant dans l'UV et fonctionnant à température ambiante. La possibilité de générer de la lumière laser à partir de nanofils de ZnO permet également d'envisager la réalisation de nanolaser. Les cellules photo-électrochimiques et les dispositifs d'affichage [61- 63].

- Nanogénérateur d'électricité, basé sur les propriétés piézoélectriques de ZnO, Z.L. Wang a émis l'idée de génération d'énergie grâce à l'effet piézoélectrique généré par le mouvement de surfaces organisées de nanofils ZnO (Figure I-8).

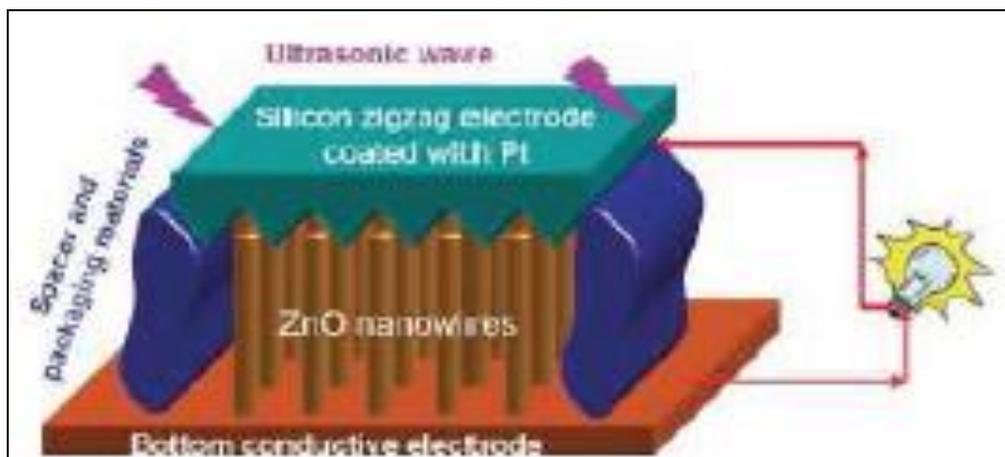


Figure I.7: Schéma d'un générateur de courant par conversion d'énergie mécanique en énergie électrique.

I.4.2. DIOXYDE DE CERIUM:

I.4.2.1. Généralités :

Le cérium ($Z = 58$: $[\text{Xe}] 6s^2 4f^1 5d^1$) appartient à la famille des lanthanides (terres rares). On peut noter que le cérium est malléable et qu'il s'oxyde rapidement à l'air à température ambiante. Il possède deux degrés d'oxydation stables : + III et +IV et peut donc former les deux oxydes stœchiométriques CeO_2 (Ce^{4+}) et Ce_2O_3 (Ce^{3+}).

Le dioxyde de cérium (CeO_2) ou plus communément appelé cérine est stable thermiquement jusqu'à la température de 2750 K [64]. Outre ces propriétés de stabilité, l'oxyde de cérium possède toute une gamme, très intéressante, de caractéristiques optiques et électroniques.

I.4.2.2. Synthèse bibliographique des propriétés:

Le tableau ci-dessous présente certaines propriétés intéressantes de l'oxyde de cérium :

Tableau I.5: Propriétés de l'oxyde de cérium [65].

Caractéristiques	
Grande bande interdite	3,0 - 6 eV
Indice de réfraction élevé	2,2 - 2,3
Constante diélectrique élevée	20-26
Haute conductivité thermique	12 W/mK
Champ de claquage électrique élevé	25 MV/cm
Faible courant de fuite	1 A/cm ² (champs appliqué de 5 MV/cm)
Grande densité de porteurs	$6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
Faible densité des états piégés à l'interface	$6,8 \cdot 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ comparable à SiO_2 ($5,6 \cdot 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$)
Faible désaccord de maille avec le silicium	~0,35 %

I.4.2.2.1. Propriétés structurales :

L'oxyde de cérium peut exister sous différentes structures cristallines. Nous allons nous intéresser tout particulièrement à la structure cubique de type fluorine (CaF_2) du CeO_2 . La maille cristalline est Cubique à Faces Centrées (CFC) de groupe d'espace $\text{Fm}3\text{m}$ ($n^\circ 225$). Le paramètre de maille vaut $a=0,541134(12)$ nm. Il s'agit d'une structure cubique à faces centrées (occupés par un cation Ce^{4+}) dans laquelle la totalité des sites tétraédriques est occupée par des anions O^{2-} . Chaque cation Ce^{4+} est lié à 8 anions O^{2-} et chaque anion O^{2-} est lié à 4 cations Ce^{4+} . Dans une maille de cérine, il existe donc 8 anions pour 4 cations soit deux

fois plus d'anions que de cations (quatre motifs CeO_2). On retrouve ainsi la stœchiométrie CeO_2 de la cérine (Figure I.8). Par réduction chimique on obtient la phase Ce_2O_3 , généralement appelée phase θ , elle cristallise suivant une maille hexagonale ($a=0,389$, $c=0,607$ nm) et possède le groupe d'espace $P32/m$ (n°145) [66,67].

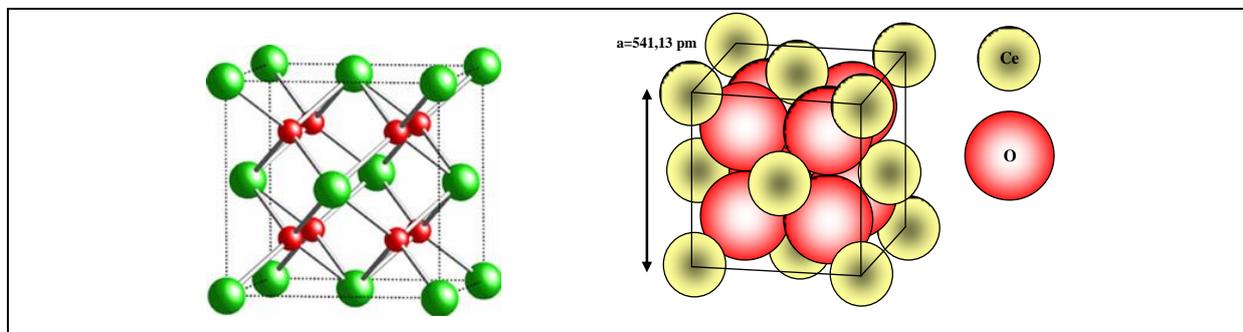


Figure I.8: Structure de l'oxyde de cérium CeO_2 , type fluorine.

Si on s'intéresse aux données thermodynamiques, nous pouvons constater que le cérium métallique est instable en présence d'oxygène et que les deux oxydes CeO_2 et Ce_2O_3 peuvent être formés à température ambiante et sous pression atmosphérique (Tableau I.6).

Tableau I.6: Données thermodynamiques sur les oxydes de cérium à température ambiante et sous pression atmosphérique [68].

Réaction	$\Delta H^\circ_{298}(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G^\circ_{298}(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S^\circ_{298}(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$
$\text{Ce} + \text{O}_2 \Leftrightarrow \text{CeO}_2$	-1089	-1025	61,5
$2\text{Ce} + 1,5\text{O}_2 \Leftrightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3$	-1796	-1708	152
$\text{CeO}_{1,5} + 0,25\text{O}_2 \Leftrightarrow \text{CeO}_2$	-191	-172	-

A partir de ces valeurs thermodynamiques, nous pouvons également constater que la stœchiométrie des oxydes dépend fortement de la température et de la pression partielle d'oxygène. Ainsi, entre ces deux formes d'oxydes il existe un continuum de phases non stœchiométriques comme nous le verrons plus tard avec le diagramme de phases solides et ces dernières sont recensées dans le tableau I.7.

Afin d'étudier ces oxydes, Bevan [69] puis Ricken [70] ont proposé un diagramme de phase du système CeO_x (Figure I.9 et Tableau I.7).

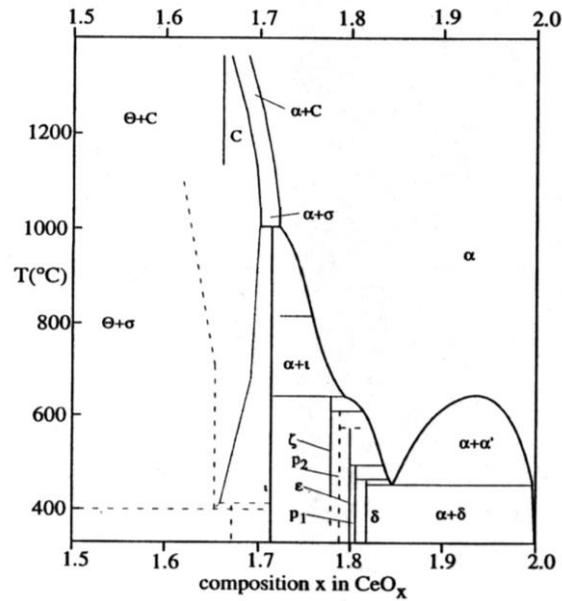


Figure I.9: Diagramme de phase de CeO_x [71].

Tableau I.7: Composition des phases présentes dans le diagramme de phases [70-77].

Phase	x	Composition stœchiométrique	Données cristallographiques
β	1,833	Ce_6O_{11}	Monoclinique, groupe d'espace : $P2_1/n$ ($n^\circ 11$) a=678,1 pm, b=1189,3 pm, c=1582,3 pm, $\beta=125,04^\circ$
δ	1,817-1,818	$Ce_{11}O_{20}$	a=675,7 pm, b=1026,0 pm, c=673,2 pm, $\alpha=90,04^\circ$, $\beta=99,80^\circ$, $\gamma=96,22^\circ$
β^*	1812-1,805	-	Hexagonale a=381,0 pm, c=953,8 pm
P1	1,808	-	-
δ^*	1,806	$Ce_{62}O_{112}$	-
ϵ	1,8	$Ce_{10}O_{18}$	-
P2	1,79	-	-
ξ	1,775-1,785	Ce_9O_{16}	Hexagonale a=391,0 pm, c=950,2 pm
ι	1,714	Ce_7O_{12}	Rhomboédrique a=678,5 pm, $\alpha=99,42^\circ$
σ	1,65-1,70	Ce_3O_5	-
θ	1,5	Ce_2O_3	Hexagonale Groupe d'espace $P32/m$ ($n^\circ 145$) a=389,0 pm, c=607,0 pm

Au-dessus de 680°C, la cérine, notée CeO_x , est non stœchiométrique et possède une structure cristalline de type CeO_2 avec des lacunes en oxygène. Elle constitue un continuum de phases notées α dans la littérature [75,78] dont les valeurs de x peuvent être comprises entre 1,714 et 2.

En dessous de 680°C, la phase α se transforme en série de phases décrites par la formule générique Ce_nO_{2n-2m} . Ces phases correspondant à des compositions comprises entre $CeO_{1,714}$ (Ce_7O_{12} , $n=7$, $m=1$) et CeO_2 , sont rapportées dans le tableau I.8 avec leurs compositions et les données cristallographiques. Cependant, il faut indiquer qu'un certain désaccord règne dans la littérature concernant la composition exacte des phases. Cette divergence est due à la difficulté d'obtenir des monocristaux. Les différents résultats obtenus pour la phase β et δ sont indiqués par une étoile.

I.4.2.2.2. Propriétés physiques

a) Propriétés optoélectriques:

L'étude des propriétés optiques est essentielle surtout d'un matériau utilisé pour la filtration du rayonnement UV. Un matériau idéal pour la filtration des UVA, présente un seuil d'absorption correspondant à la frontière entre le domaine UVA et le domaine visible, située à 400 nm. Le seuil d'absorption d'un matériau est donné par l'énergie de gap E_g . Un matériau anti-UVA idéal possède donc un gap de 3,1 eV. La cérine possède un gap de 3,2 eV (387,5 nm) avec un pied de bande d'absorption dans le visible. Cette valeur est très proche de 3,1 eV [79].

De couleur beige, le CeO_2 fait partie de la famille des semiconducteurs à bande interdite directe. Des calculs de structure de bande ont montré que sa bande de valence a principalement un caractère O2p alors que sa bande de conduction présente essentiellement un caractère Ce5d. La différence énergétique entre ces deux niveaux est d'environ 5,75 eV. Le niveau Ce4f vide du cation Ce^{4+} est cependant situé entre ces deux niveaux (figure I.10). Ceci explique la plus faible bande interdite obtenue expérimentalement de 3,19 eV (389 nm). Les propriétés d'absorption du CeO_2 dans l'UV sont donc dues à un transfert de charge entre les orbitales moléculaires 2p de l'oxygène et les orbitales 4f du cérium, vides dans le cas de Ce^{4+} . Son spectre d'absorption UV visible est composé d'une large bande dont le maximum se situe généralement dans l'UVB. La position spectrale de cette bande dépend notamment de la taille et de la forme des particules [80-88].

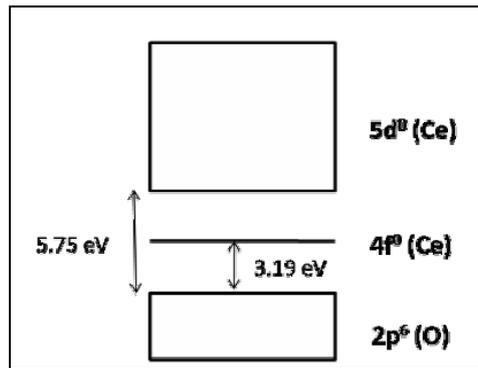


Figure I.10: Représentation schématique de la structure électronique du CeO₂.

b) Propriétés électriques :

A basse température ($T < 600\text{ °C}$) et haute pression partielle d'oxygène (état de la cérine à pression atmosphérique et température ambiante), la cérine est un semiconducteur de type p et les principaux porteurs de charge sont des trous.

A plus haute température ($600\text{ °C} < T < 800\text{ °C}$) et faible pression d'oxygène, la conductivité totale est assimilable à une conduction électronique (provenant de la réduction de l'ion cérium).

Pour des températures supérieures à 800 °C , on doit tenir compte dans la conductivité totale de la conduction induite par les lacunes en oxygène en plus de la conduction électronique provenant de la réduction de l'ion cérium.

Pour la cérine pure la conductivité peut également être influencée par la taille des cristallites qui modifie la conduction au niveau des joints de grains ainsi que l'énergie d'activation (E_a). Par substitution ionique, la conductivité est modifiée avec l'apparition d'une conductivité extrinsèque [89].

c) Propriétés optiques :

Plusieurs études réalisées sur les couches minces de CeO₂ ont montré la perméabilité du film à une partie du rayonnement visible et infrarouge et une opacité au rayonnement UV (Figure I.11.a). Cette propriété en fait un candidat de choix pour la protection de matériaux actifs dans le domaine du rayonnement infrarouge.

Les indices de réfraction (n) et les coefficients d'extinction (k) pour différentes longueurs d'onde, à partir des spectres de transmission sont présentés sur la Figure I.11.b. Ce phénomène explique la transparence de la couche aux rayonnements du proche infrarouge. D'après les données collectées dans la littérature, les indices optiques varient en fonction de la technique de dépôt [90,91].

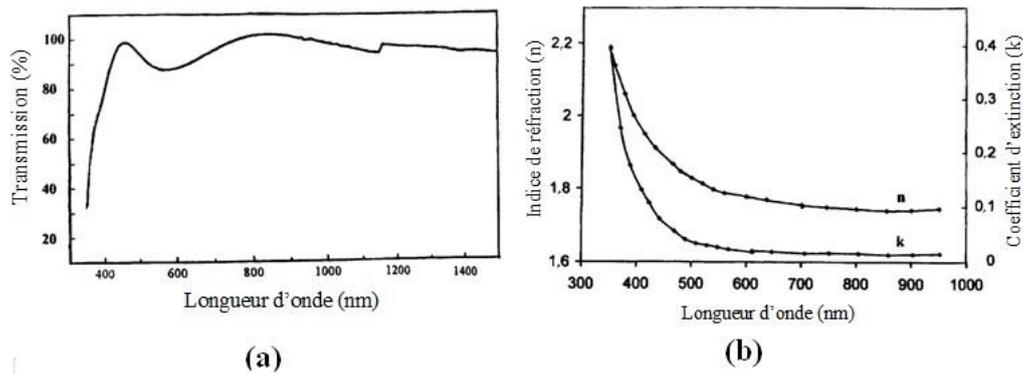


Figure I. 11: (a) Spectre de transmission d'une couche mince de CeO₂ ; (b) variations des indices optiques de la même couche élaborée par « Spin-Coating » [90].

I.4.2.2.3. Les propriétés catalytiques:

L'oxyde de cérium est utilisé dans de nombreuses réactions catalytiques. Cet emploi est rendu possible par les propriétés redox et la mobilité de l'oxygène. Il a la capacité de stocker l'oxygène (Oxygen Storage Capacity OSC) puis de le restituer facilement [92].

Cette propriété de céder ou de capter de l'oxygène peut jouer un rôle important sur les réactions oxydo-réductrices ou dans les milieux pauvres en oxygène d'où son utilisation dans les pots catalytiques. La mobilité de l'oxygène est également employée dans les piles SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) où l'oxyde de cérium sert d'électrolyte solide conducteur des ions O²⁻ [88].

I.4.2.3. Champ d'applications potentielles:

L'oxyde de cérium possède des propriétés physico-chimiques qui font de lui un matériau très intéressant pour des applications touchant de nombreux domaines. Cette diversité considérable des applications technologiques de l'oxyde de cérium est fortement liée à ses propriétés intéressantes. En effet, l'oxyde de cérium peut être isolant, semi-conducteur, ou conducteur ionique en fonction du «dopant» inséré dans l'oxyde de cérium, ou même en fonction de la stœchiométrie de CeO₂. Il peut être utilisé pour réaliser des revêtements optiques, miroirs de chaleur, matériaux fluorescents, matériaux céramiques, électrolytes solides, piles à combustibles ... [93-98].

Dans les dernières années, CeO₂ est aussi utilisé dans la réalisation de détecteurs de gaz, il s'est montré sensible au monoxyde d'azote (NO) et au dioxyde de carbone (CO₂) [99-105], des études récentes **d'Izu et al.** [106] sur les capteurs d'oxygène, utilisant des films épais d'oxyde de cérium, ont été possibles grâce à son excellente résistance à la corrosion, des

résultats très prometteurs ont été obtenus pour les couches minces grâce à un coefficient de diffusion élevé de l'oxygène supérieur à celui de films épais. Il est aussi utilisé dans la réalisation de détecteurs d'humidité, de température, de pression en temps réel, d'irradiation (la sensibilité aux rayonnements gamma) et de dosimètres.

La cérine est un oxyde très dur. Il est par conséquent extrêmement approprié pour le polissage mécanique. Ces domaines d'utilisation sont : verres de lunettes, miroiterie, optique de précision. Il est également utilisé pour la décoloration du verre. Il permet en outre d'oxyder les ions Fe^{2+} responsable de la coloration verte du verre et donc de rendre celui-ci moins coloré. On utilise en effet cet oxyde pour ses propriétés de filtration du rayonnement UV, Le pouvoir absorbant du CeO_2 vis à vis du rayonnement UV permet de réaliser des verres filtrants pour les lunettes de soleil. Enfin la cérine est également très résistante aux rayons ionisants. Le cérium IV a des teneurs de 1 à 2 % d'oxyde, incorporé aux verres subissant des rayonnements ionisants (face avant des tubes télévision, fenêtres de l'industrie nucléaire, fenêtres des installations de stérilisation UV), piège les électrons libérés par le rayonnement et se transforme en cérium III incolore. La formation de centres colorés (liés à la présence d'électrons interstitiels) à l'origine du brunissement, est ainsi évitée. La cérine est donc couramment employée comme agent anti-brunissement [107-113].

I.4.3. OXYDE D'ETAIN (SnO_2):

I.4.3.1. Généralités :

L'oxyde d'étain ou « oxyde stannique » se trouve à l'état naturel sous forme de cassitérite minérale. La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir, elle est connue et exploitée depuis les temps les plus anciens. Elle est caractérisée par un éclat adamantin. Elle peut être transparente ou translucide. De clivage imparfait, elle est dure et lourde. Sa densité est de l'ordre de $7,3 \text{ g/cm}^3$. L'oxyde d'étain est relativement réfractaire et fond à $1620 \text{ }^\circ\text{C}$.

I.4.3.2. Structure cristallographique et électronique de SnO_2 :

L'étain appartient à la série des métaux de transition. Son état électronique z peut être égal à 2 ou 4. Pour $z=2$, sa configuration électronique est de type $[Kr]3d^{10}5s^25p^2$. A l'état massif, il se présente sous deux formes :

- En dessous de 13°C , il est dit étain blanc ($\alpha\text{-Sn}$) et cristallise sous la structure CFC.

- Au-dessus de 13°C (β -Sn), il se cristallise dans la structure quadratique centrée selon sa valeur de z.

Ses états d'oxydation sont sous forme de SnO métastable et de SnO₂ stable. L'état SnO se retrouve souvent à l'état atmosphérique ambiant sous forme de SnO₂ stable après réaction avec l'oxygène de l'air. Sa température de fusion est de 232 °C.

Il a donc seulement une phase stable, nommée cassitérite (forme minérale), ou rutile (structure cristallographique). Le diagramme de phases suivant donne la partie la plus intéressante de Sn/O qui montre la présence de SnO₂ avec une stabilité thermodynamique à température ambiante et au-delà de cette température.

Une attention particulière a été portée à la température de 232 °C, au-dessus de laquelle l'étain devient liquide. Des oxydes d'étain en équilibre thermodynamique peuvent ainsi être formés à cette température (figure I.12).

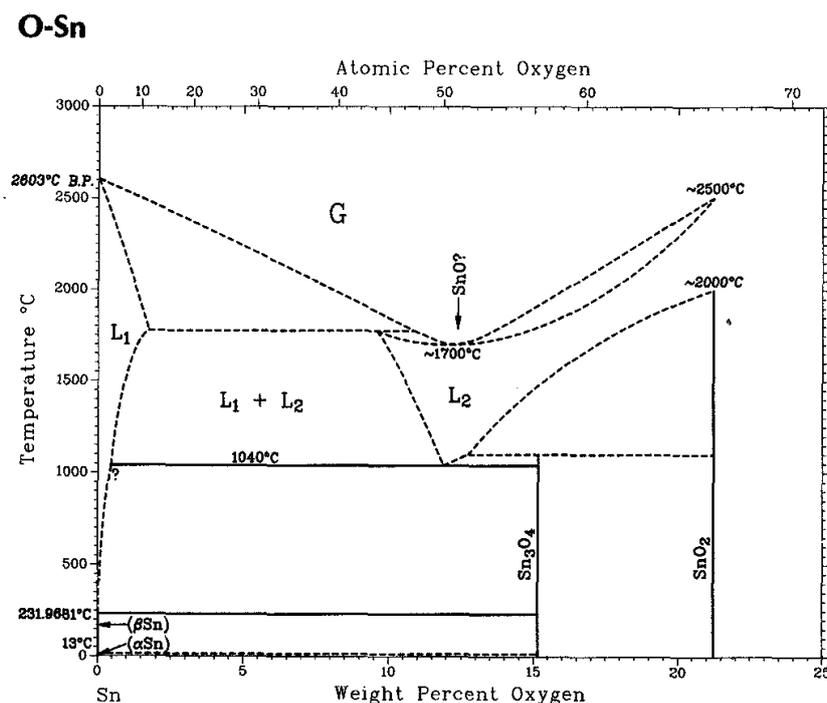


Figure I.12: Diagramme d'équilibre Sn-O [114].

La structure du dioxyde d'étain est de type rutile (figure I.13). La maille élémentaire est quadratique et contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. L'atome d'étain occupe le centre d'un cœur composé de six atomes d'oxygène placés approximativement aux coins d'un octaèdre quasi-régulier, tandis que chaque atome

d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle équilatéral. L'oxygène est en position 4f (groupe d'espace P42/mnm). Les paramètres de réseau sont: $a = b = 4.737\text{\AA}$, $c = 3.186\text{\AA}$ [115].

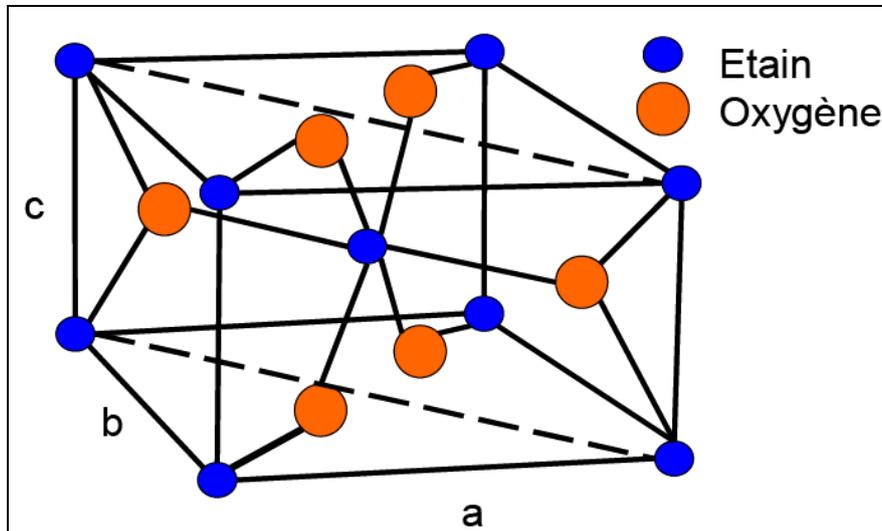


Figure I.13: Cellule unité tétragonale de SnO_2 .

Les rayons ioniques du cation Sn^{4+} et de l'anion O^{2-} ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14 nm. Sous sa forme stœchiométrique, SnO_2 est un isolant, mais dans sa forme déficiente en oxygène, le dioxyde d'étain se comporte comme un semi-conducteur de type n avec un gap de 3,6 eV. Bien que la conductivité semble être due à la formation de défauts intrinsèques, le mécanisme exact n'est pas totalement bien compris. Les lacunes d'oxygène formées par le transfert d'un atome d'oxygène, d'un site normal à l'état gazeux, permettent d'obtenir un semiconducteur de type n. En effet, la lacune d'oxygène ainsi créée possède 2 électrons - elle est alors dite neutre - qu'elle peut céder sous l'effet de la température. On a alors ionisation simple ou double de celle-ci [116]. Les électrons libérés peuvent se fixer sur des atomes d'étain Sn^{4+} . Ils deviennent alors Sn^{2+} et se comportent comme des donneurs d'électrons. La conductivité électronique pourrait alors se produire en raison de la mobilité des électrons à partir des sites de Sn (II) vers les sites de Sn (IV). Les données expérimentales suggèrent que la cause de la non-stœchiométrie dans SnO_2 est plutôt due aux lacunes d'oxygène qu'aux atomes d'étain interstitiels.

I.4.3.3. Champ d'applications potentielles

SnO_2 est un matériau très intéressant par ses nombreuses applications potentielles, comme cellules solaires, électrodes conductrices transparentes, transistors, varistors, et

différentes sortes de capteurs. De plus, c'est le semiconducteur le plus utilisé comme capteur de gaz à l'heure actuelle, dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques car il réagit à une large gamme de gaz [116-127].

I.5. METHODES DE DEPOSITIONS :

Depuis ces dernières années, la littérature concernant les différentes synthèses des oxydes sous forme de couches minces abonde. Nous proposons ici de faire un bilan des principales techniques utilisées à ce jour.

Initialement les couches minces sont développées pour la microélectronique et les structures à base de silicium, les films minces ont ouvert de nouveaux champs d'applications. Aujourd'hui nous pouvons retrouver des utilisations courantes pour les circuits imprimés, l'optique, les capteurs, etc... .

L'élaboration de ces dispositifs se réalise actuellement de plus en plus en utilisant ces technologies qui permettent de réduire l'encombrement et la consommation de matière (la plus souvent onéreuse). Devant la diversité des techniques d'élaboration de couches minces, nous avons regroupé les principales méthodes de dépôt de ces oxydes. Il existe deux grands types de méthodes, les méthodes dites physiques et les méthodes dites chimiques [128,129]. La classification de ces méthodes est présentée sur le schéma de la figure I-14 :

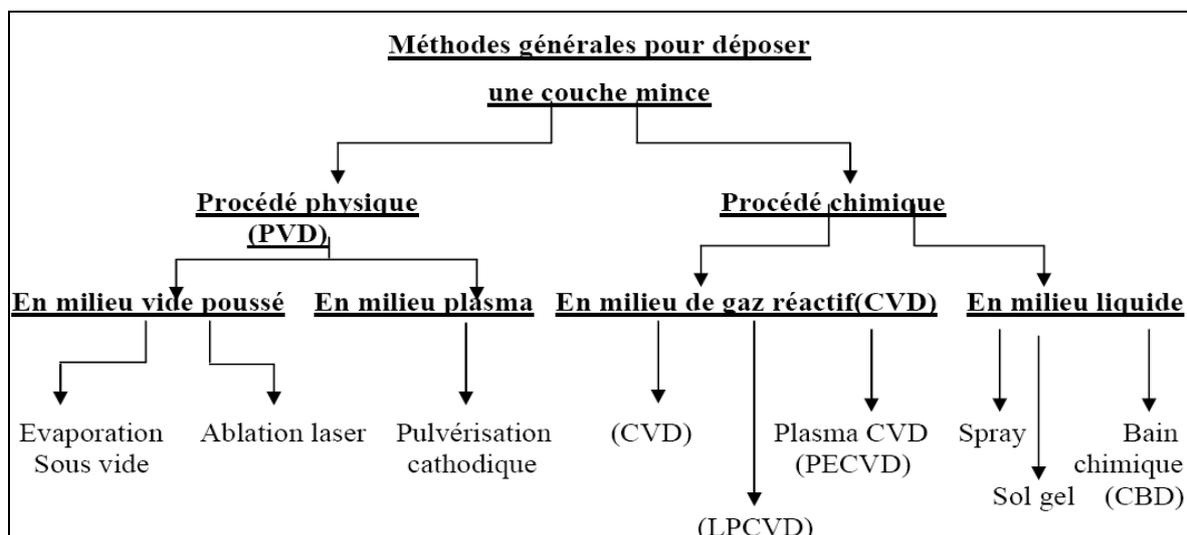


Figure I.14: Méthodes générales de préparation des couches minces.

Les méthodes physiques incluent le dépôt à vapeur physique dite "PVD" (Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, épitaxie par jet moléculaire "MBE", et la pulvérisation

Cathodique "Sputtering". Les méthodes chimiques incluent, les méthodes à dépôt en phase gazeuse et les techniques à solution. Les méthodes en phase gazeuse sont le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition : CVD) et l'épitanie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE), tandis que les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel: spin-coating et dip-coating ... emploient des solutions comme précurseurs.

I.5.1. ELABORATION DE COUCHES MINCES A BASE DES OXYDES :

Les méthodes d'élaboration au-dessus représentent une liste non exhaustive, mais plutôt les principaux procédés d'élaboration de composés à base des oxydes de Zinc, de cérium et d'étain.

A ce jour pratiquement toutes les techniques de dépôt ont été utilisées pour élaborer des couches minces d'oxydes. Nous citons, ci-dessous, les techniques les plus connues en décrivant brièvement ces méthodes et nous mentionnons aussi leurs limitations relatives aux dépôts. Cependant par la suite seule la technique Sol-Gel sera utilisée pour l'élaboration des films minces. Elle sera donc décrite en détail dans le prochain chapitre.

I.5.1.1. Méthodes physiques PVD (Physical Vapor Deposition):

Les nanomatériaux sont obtenus à partir de la déposition d'une phase vapeur sur un substrat. Cette phase est elle-même obtenue par évaporation ou sublimation par chauffage ou bombardement d'un matériau source. Cette vapeur devient solide à la surface des substrats par refroidissement. Le matériau est récupéré le plutôt possible de façon à éviter un phénomène de croissance ou de coalescence des nanoagrégats. Ces techniques d'élaboration résultent d'une fusion avec ou sans creuset.

I.5.1.1.1. Pulvérisation cathodique:

Une des techniques les plus utilisées pour le dépôt des TCO tel que le ZnO est la méthode de pulvérisation cathodique.

Le dépôt par pulvérisation cathodique (ou sputtering) est obtenu par bombardement ionique au cours duquel un transfert de quantité de mouvement se produit entre des ions-projectiles et les espèces de la cible-cathode. Ce processus se déroule toujours dans une configuration de réacteur à électrodes planes et parallèles dont l'une forme le porte cible et l'autre le porte substrat.

On dispose pour cela d'une enceinte à vide (typiquement 5.10^{-5} mbar), d'une cathode sur laquelle est fixée la cible et d'une anode sur laquelle est placée le substrat. Ce dernier peut en plus être chauffé jusqu'à la température de 500°C. Un gaz rare neutre plasmagène (Ar) est introduit dans la chambre et l'ensemble cathode-anode est mis sous haute tension. Une

décharge électrique provoque le plasma. Les ions négatifs ainsi créés sont accélérés vers la cathode-cible par l'application d'un potentiel entre les électrodes, une tension variant de 500 à 5000 volts sur la cible tandis que le porte substrat est relié à la masse. Un phénomène de collisions se produit alors entre les ions négatifs du plasma et les atomes de la cible. Ces derniers sont "arrachés" et viennent se déposer sur le substrat.

Toutefois, dans le cas des oxydes, la composante la plus volatile est éjectée en premier. Ils deviennent donc facilement déficitaires en oxygène. Il est possible de rétablir la stœchiométrie en introduisant par exemple dans la chambre de l'oxygène en même temps que le dépôt. Parmi les différents types de pulvérisation utilisés, le Magnétron est la méthode la plus répandue [130].

L'addition d'un aimant sur l'électrode qui crée le champ électrique crée un champ magnétique et la combinaison des deux oblige les électrons à suivre un trajet non linéaire, généralement spiroïdal ou cycloïdal, ce qui provoque beaucoup plus de collisions avec l'argon et augmente son taux d'ionisation. L'atmosphère dans laquelle s'effectue de pulvérisation doit être composée à 100 % d'oxygène [131].

Les systèmes de pulvérisation fonctionnent en général sous courant continu, toutefois on peut aussi les faire fonctionner sous courant radio fréquence "**Pulvérisation radiofréquence**" pour mieux contrôler les phénomènes de polarisation du substrat. L'intérêt de l'emploi d'une tension HF (13.56 MHz) nous permet de déposer des matériaux isolants sans accumulation de charges sur la surface de la cible [132].

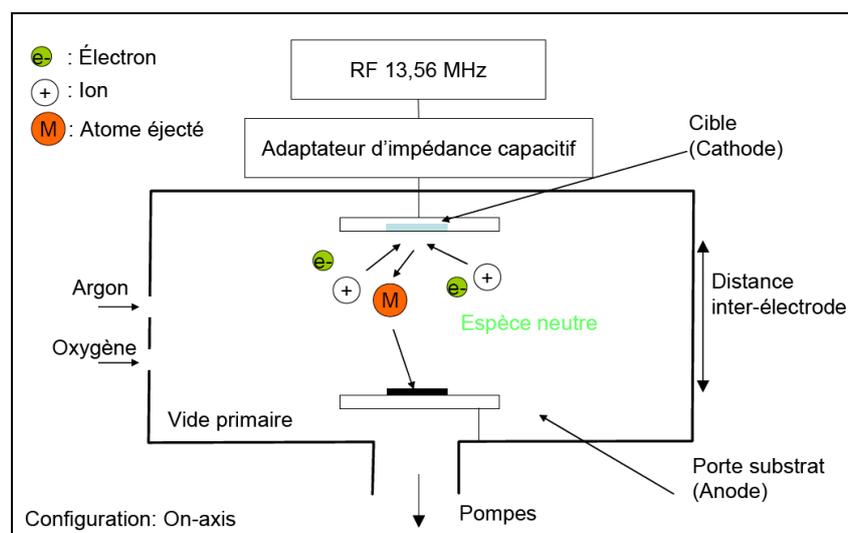


Figure I.15: Pulvérisation radiofréquence.

I.5.1.1.2. Evaporation :

La vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état source. Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples, on trouve: Le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet Joule), par induction d'un champ magnétique, par bombardement électronique et par laser (Figure. I. 16) [133].



Figure I.16: *Bâti de dépôt par évaporation thermique.* [PRISME ; site de Chartres]

La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset (en tungstène). Cette technique est applicable notamment pour le dépôt d'or, Afin de contrôler l'épaisseur des couches déposées, on utilise une balance à quartz. Le principe de celle-ci consiste à détecter la dérive de la fréquence d'oscillation du quartz par la modification de sa masse lors de la croissance de la couche déposée. C'est donc une mesure électrique qu'il faut bien évidemment étalonner. A chaque début d'expérience, la fréquence de référence est redéfinie. En mesurant le décalage de fréquence en fonction du temps, on peut aussi déterminer la vitesse de croissance des couches déposées.

Le chauffage de l'évaporant à haute température provoque souvent une décomposition partielle ou totale de la molécule. On observe généralement dans la couche déposée une perte de l'élément le plus volatil surtout si celui-ci est un gaz à l'état pur (N_2 , O_2). Pour conserver la stœchiométrie, on doit compenser cette perte par **l'évaporation réactive** ; on introduisant l'élément déficitaire sous forme de gaz réactif dans l'enceinte d'évaporation. C'est le cas de nombreux oxydes pour lesquels on peut introduire un flux d'oxygène dont le débit et la pression doivent être ajustés en réaction d'oxydation qui se produit en général au niveau du substrat. Notons que la température du substrat joue un rôle très important dans le mécanisme de dépôt. L'enceinte de dépôt, préalablement vidée jusqu'à 10^{-4} Pa, grâce à un système de pompage [134].

On peut parler de L'évaporation directe à deux étapes où après le dépôt, les films seront oxydés dans un four thermique. Afin d'empêcher l'évaporation du M, les échantillons seront traité avec un recuit par étapes comme suit : La première dans une atmosphère à oxygène ambiant souvent à 300 °C pendant 2h. Elle sera suivie par les recuits, sous oxygène [135].

I.5.2.1.3. Ablation laser :

Dans une chambre sous vide secondaire, une cible est soumise à des pulses laser dont la fluence et l'intensité permettent l'ablation du matériau la composant. Des particules ionisées de haute énergie cinétique ($> 1\text{eV}$) sont alors éjectées avec une distribution spatiale de la forme d'une plume, Figure I. 17 [136].

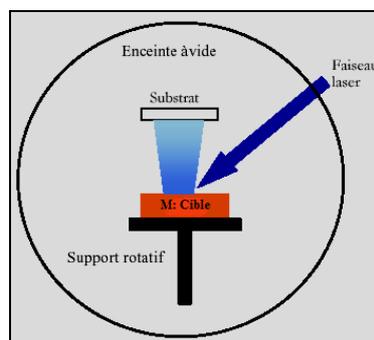


Figure I.17: Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.

I.5.1.2. Méthodes chimiques:

Par voie chimique, les formations des nanocomposites sont le produit d'une réaction en milieu liquide ou solide. Parmi les plus classiques ou les plus intéressantes on peut citer :

I.5.1.2.1. L'électrodéposition:

L'électrodéposition est une méthode électrochimique, ces nanoagrégats sont obtenus à la suite de l'électrodéposition de métaux suivant des modèles et techniques bien adaptés [137]. C'est la méthode que mes collègues du laboratoire ont adoptée pour l'élaboration d'oxyde d'étain [138] et d'oxyde de Zinc [139]. La figure I.18, illustre le principe de l'électrodéposition. Le montage est constitué d'une cellule d'électrolyse alimentée par une source de courant. Dans la cellule, l'électrolyte est constitué d'un sel métallique en solution.

Lorsqu'on impose un courant aux bornes de cette cellule d'électrolyse, pour un sel métallique M donné, une formation de cations M^{n+} est obtenue avec un schéma général réactionnel et migratoire donné par :

A la cathode :



A l'anode :



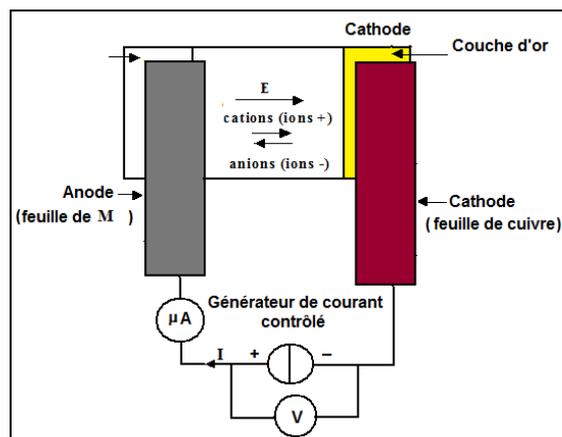


Figure I.18: Schéma de principe de l'électrodéposition.

Le moteur principal de cette migration est le champ électrique. La source de courant a été réalisée au laboratoire. Il s'agit d'une alimentation régulée en courant, associée à une interface PC, pouvant fournir des courants compris entre 0 et 200 μA pour une tension variant de -10 V à $+10\text{ V}$.

Pour permettre la réalisation de nanostructures métalliques, un régime particulier de densité de courant a été mis en évidence. Il nécessite une cellule d'électrolyse particulière et de plus une préparation bien précise des substrats isolants permettant d'effectuer et de récupérer le dépôt électrolytique (figure I.19).

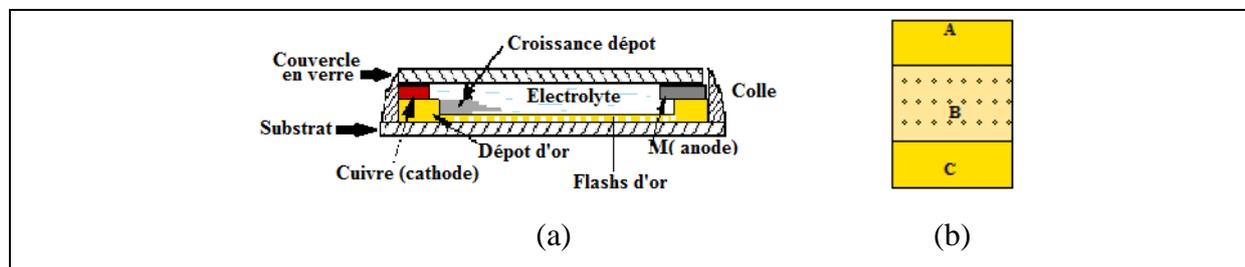


Figure I.19: (a) Cellule d'électrolyse. (b) Substrat de verre avec les couches d'or, A (anode) et C (cathode) : 100 nm d'épaisseur B: flash de 2nm.

Le dépôt de 100 nm d'or aux extrémités va servir de point de départ de la croissance. Lorsque qu'elle est amorcée, elle demeure au contact de la surface du flash d'or. Au fur et à mesure qu'elle se développe, c'est le dépôt lui-même qui joue le rôle de cathode.

Avant chaque expérience d'électrodéposition, un électrolyte est introduit par capillarité. Les électrolytes utilisés dans les manipulations sont des solutions aqueuses des sels (chlorures) avec des faibles concentrations. La cellule est placée sous un microscope optique (NIKON-OPTIPHOT-2, agrandissements de 5 à 1000x). Cet ensemble est connecté à un système d'acquisition permettant de recueillir les données du courant (ou de la tension) en

fonction du temps. Le microscope optique est lui-même connecté à une caméra (Hitachi KP-111) permettant l'acquisition *in situ* des images lors des croissances électrolytiques. Un programme d'acquisition en langage C - développé au laboratoire sous le logiciel CVI IDE- afin de contrôler les paramètres de manipulation.

Les dépôts ont été réalisés à la température ambiante et à la pression atmosphérique.

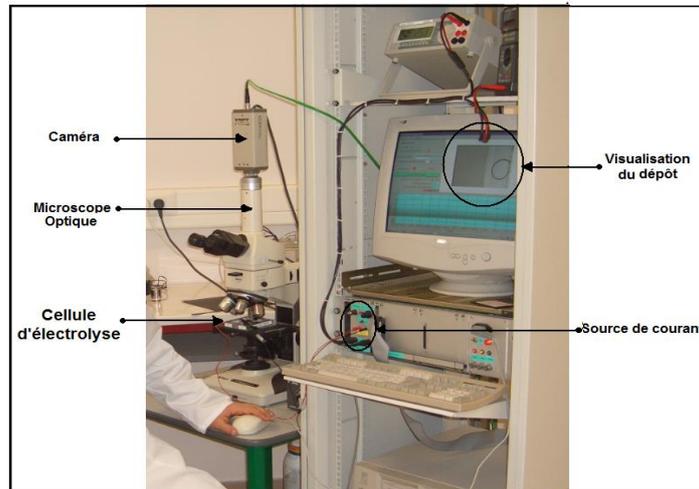


Figure I.20: Vue d'ensemble du montage d'électrodéposition. [PRISME ; site de Chartres]

I.5.1.2.2. Spray Pyrolysis:

Cette technique a été déjà employée pour élaborer des films minces ZnO dans un travail précédent [140]. Spray pyrolyse est le nom le plus courant donné à cette technique. Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air ou dans une enceinte (ou une chambre de réaction) sous un certain vide, environ, de 50 torr. Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse, dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat. Ces phénomènes ont, comme conséquences, des changements de la taille et de la composition de gouttelette, ce qui compose la réaction des précurseurs. Le point auquel ces transformations (changements) ont lieu dépend de la géométrie de l'équipement, de la nature du gaz vecteur et de son écoulement, de la solution de précurseur et, finalement, du profil de température entre le bec et le substrat.

Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactifs, dissous dans un solvant aqueux. L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Quelques techniques incluent le préchauffage de la solution qui peut, quelques fois, être utile

et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants.

Concernant l'atomisation ou la production des gouttelettes et leur dispersion dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples : pneumatique (l'air est le gaz vecteur), ultrasonique (pyrosol) [141], par gravitation [142], ou par force électrostatique etc... Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point est montré sur la figure I. 21.

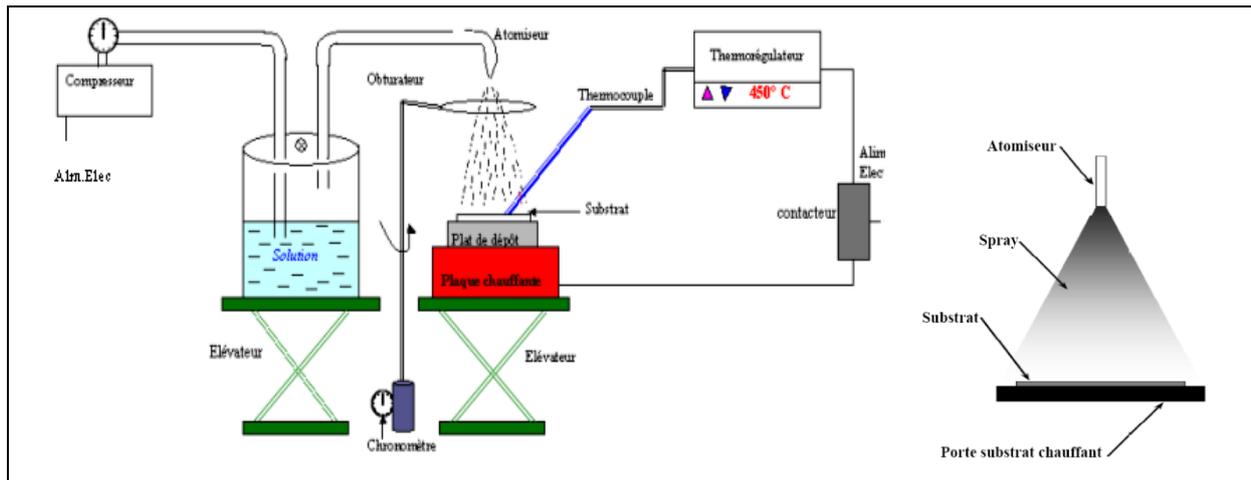


Figure I.21: Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.

La méthode spray pyrolyse est un processus empirique, Dans cette technique, le changement dans les concentrations de la solution peut être employé pour contrôler, facilement, la taille moyenne des gouttelettes pulvérisées. Le contrôle du flux de la matière, relativement peu précis et difficile, permet d'uniformiser le flux de matière qui arrive sur la surface du substrat.

I.5.1.2.3. Sol-Gel:

La technique de **Sol-Gel** quant à elle est très utilisée pour la préparation d'oxydes. Elle se fait par réaction d'hydrolyse et de condensation à des températures relativement basses. Le procédé « Sol-Gel » est aujourd'hui de plus en plus utilisé pour la synthèse de poudres nanométriques. Cette méthode de chimie douce est employée depuis la deuxième moitié du vingtième siècle [143].

Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de «solution-gélification ») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à basse température. Le cycle comprenant les étapes suivantes:

Tirage ou centrifugation \rightleftharpoons séchage \rightleftharpoons recuit

Peut être répété plusieurs fois pour l'obtention d'un film final multicouche.

I.5.1.2.4. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

La méthode **CVD (Chemical Vapor Deposition)** permet généralement, d'effectuer des dépôts de matériaux sur un substrat suite à une réaction chimique de ces espèces en phase vapeur. Le dépôt est réalisé à partir d'une phase gazeuse du matériau qui réagit sur le substrat. Le substrat est lui-même généralement chauffé afin de fournir une énergie d'activation qui est importante au déclenchement de la réaction chimique (de décomposition ou de combinaison), permettant ainsi une mobilité suffisante des atomes pour former la structure désirée. Il existe plusieurs procédés d'utilisation de cette technique :

- CVD statique ou dynamique
- CVD à pression atmosphérique
- CVD basse pression (**LPCVD**)
- CVD assistée par plasma (**PACVD**) ou laser (**LACVD**)

Le procédé consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact soit avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir, soit avec la surface elle-même (Figure I. 22). On provoque alors une ou plusieurs réactions chimiques, donnant au moins un produit solide. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors de réacteur. Les dépôts se font à pression variable, mais il faut systématiquement un apport énergétique pour favoriser ces réactions. La réaction est activée par la température du substrat qui doit être chauffé à une température en rapport avec le matériau déposé [144].

Elles s'effectuent en général dans un four dans lequel on introduit les espèces réactants. Suivant les valeurs de la pression de dépôt, on modifie la qualité des couches (propriétés structurales et électriques). Dans le cas de couches isolantes, pour améliorer l'efficacité de la réaction chimique dans le four, on peut activer les molécules mises en jeu par une source radiofréquence dont la fréquence est industriellement fixée à 13,56 MHz, valeur autorisée par l'Administration des Télécommunications. On intitule cette technique P.E.C.V.D.

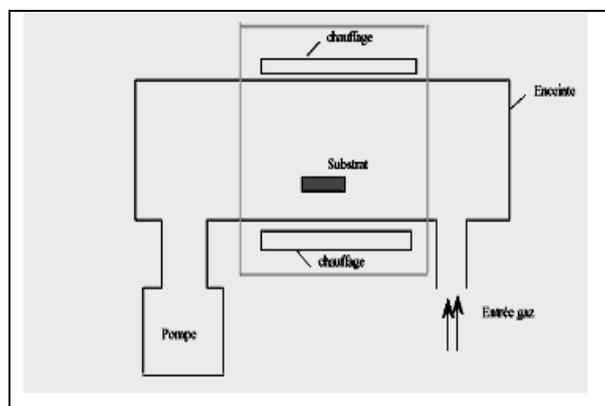


Figure I.22: Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD).
Réacteur à parois chaudes.

RÉFÉRENCES CHAPITRE I

- [1] **R.P. Feynman**, *There's Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics*. Annual Meeting of American Physical society (1959); Caltech's Engineering and Science, 23 (1960) 22.
- [2] **H. Van Damme**, *Nanomatériaux*, Arago 27, Observatoire Français des techniques avancées, (2001).
- [3] *Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties*, The Royal Society & The Royal Academy of Engineering (2004).
- [4] **B.D. Terris, T. Thomson**, J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005) 199-222.
- [5] **P. Jasinski, T. Suzuki, H. Anderson**, Sen. Actuators B 95 (2003) 73-77.
- [6] **N. Yamazoe**, *New approaches for improving semiconductor gas sensors*, Proceedings of the Third International Meeting on Chemical Sensors, September 24-26, Cleveland, Ohio, USA (1990).
- [7] **A.Lopes, E. Fortunato, P. Nunes, P. Vilarinho, R.Martins**, Int. J. Inorg. Mater. 3 (2001) 1349-51.
- [8] **P. Nunes, E. Fortunato, A. Lopes, R. Martins**, Int. J. Inorg. Mater. 3 (2001) 1129-31.
- [9] **T. Nakamura, Y. Yamada, T. Kusumori, H. Minoura, H. Muto**, Thin Solid Films 411 (2002) 60-64.
- [10] **A. Umar, S. Lee, Y.-S. Lee, K.S. Nahm, Y.B. Hahn**, J. Cryst. Growth 227 (2005) 479-483.
- [11] **F. Caillaud, A. Smith, J-F. Baumard**, J. Europ. Ceram. Soc. 9 (1992) 447-452.
- [12] **W. T. Seeber, M. O. Abou-Helal, S. Barth, D. Beil, T. Höche, H. H. Afify, S. E. Demian**, Mate.Scie.in Semi. Processing 2 (1999) 45-55.
- [13] **C. Xu, J. Tamaki, N. Miuran, N. Yamazor**, Sen. Actuators B: Chemical. 3 (1991) 147-155.
- [14] **V.G. Solovyev, S.G. Romanov, C.M.S. Torres**, J. Appl. Phys. 94 (2003) 1205-1210.
- [15] **N. Bonnard, M.T. Brondeau, D.Jargot, D. Lafon, J.C. Protois, O. Schneider, P. Serre**, *Zinc et composés minéraux*, Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS Cahiers de notes documentaires - Hygiène et sécurité du travail - N° 187, 2^{ème} trimestre (2002).
- [16] **H. Morkoçi, Ü. Üzgür**, *Zinc Oxide: Fundamentals and Device Technology*. Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim Copyright © 2009.
- [17] **F.D. Paraguay, J. Morales, W.L. Estrada, E. Andrade, M. Miki-Yoshida**, Thin Solid Films 366 (2000) 16-27.
- [18] **N. Ho kim, H. Woo kim**, Mater. Lett. 58 (2004) 938-43.
- [19] **A. El-Hichou, A. Bougrine, J.L. Bubendorff, J. Ebothé, M. Addou, M. Troyon**, Semicond. Sci. Technol. 17 (2002) 607-613.
- [20] **J.M. Carlsson**, Thesis of Chalmers University of Technology and Goteborg University, Sweden (2002).
- [21] **Rivatton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.-L. Gardette**, Euro. Polym. J. 38 (2002) 1349-1363.

- [22] **J. Jousot-Dubien**, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson & Cie. Paris (1962).
- [23] **A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle**, *Phys. Rev.B.* 61(2000)15019-24.
- [24] **C.M. Lampert**, *Sol. Energy Mater.* 6 (1981) 1-41.
- [25] **N. Barsan, D. Koziej, U. Weimar**, *Sen. Actuators B: Chemical* 121 (2006) 18-35.
- [26] **A. Mosbah**, Thèse de Univ. Mentouri Constantine (2009).
- [27] **T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak**, *Alloy Phase Diagrams*, (2 ed.) Vol. 3 (1990).
- [28] **D.F. Antrop, A.W. Searcy**, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 2335-2342.
- [29] **A.A. Khan**, *Acta Cryst. A* 24 (1968) 403-403.
- [30] **R.R. Reeber**, *J. Appl. Phys.* 41 (1970) 5063-6.
- [31] **S. Faÿ**, Thèse de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (2003).
- [32] **G.K. Bhaumik, A.K. Nath, S. Basu**, *Mater. Sci. Eng., B* 52 (1998) 25-31.
- [33] **Kittel**, *Physique de l'état solide*, 5 Ed. Dunod, Paris (1983).
- [34] **K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, Nakabayashi**, *Thin Solid Films* 386 (2001) 267-270.
- [35] **T.L. Chu, S.S. Chu**, *Solid-State Electron.* 38 (1995) 533-549.
- [36] **M. de La, L. Olevra, A. Maldonado, R. Asomoza**, *Sol. Energy Mater. Sol.Cells* 73 (2002) 425-433.
- [37] **F. Paraguay D., J. Morales, W. Estrada L., E. Andrade, M. Miki-Yoshida**, *Thin Solid Films* 366 (2000) 16-27.
- [38] **V. Srikant, D.R. Clarke**, *J. App. Phys.* 83 (1998) 5447-51.
- [39] **K.I. Chopra, S. Major, D.K. Pandya**, *Thin solid Films* 102 (1986) 1-46.
- [40] **T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka**, *Phys. Status Solidi B* 229-2 (2002) 911-914.
- [41] **R.T. Girard, O. Tjernberg, G. Chiaia, S. Söderholm, U.O. Karlsson, C. Wigren, H. Nylen, I. Lindau**, *Surf. Sci.* 373 (1997) 409-417.
- [42] **W. Gopel, J. Pollmann, I. Ivanov, B. Reihl**, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 26 (1982) 3144-50.
- [43] **E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet**, *Thin Solid Films* 348 (1999) 165-172.
- [44] **T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna**, *Cryst. Res. Technol.* 35 (2000) 1193-1202.
- [45] **M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer**, *App. Phys. Lett.* 80 (2002) 3518-20.
- [46] **F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu, T.Z. Fahidy**, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31 (1998) L71-72.
- [47] **W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, J. Xu**, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B* 169 (2000) 59-63.
- [48] **M. Bender, E. Gagaoudakis, E. Douloufakis, E. Natsakou, N. Katsarakis, V. Cimalla, G. Kiriakidis, E. Fortunato, P. Nunes, A. Marques, R. Martins**, *Thin Solid Films* 418 (2002) 45-50.

- [49] **U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc**, *J. Appl. Phys.* 98-4 (2005) 041301.
- [50] **G.C. Bond**, *Heterogeneous catalysis, Principals and Applications*, 2 ed. Oxford Scientific Publications (1987).
- [51] **J.M. Davidson, C.H. Lawrie, K. Sohail**, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 2981-89.
- [52] **G. Gordillo, C. Calderon**, *Adv. Mat. Sci & Tech.* 70 (1997) 219-223.
- [53] **T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevin**, *J. Am. Chem.* 57 (1953) 2850-54.
- [54] **M.C. Markham, M.C. Hanan, S.W. Evans**, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 820-23.
- [55] **A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Balderesci**, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 50 (1994) 10715-21.
- [56] **T. Pisarkiewicz, H. Jankowski, E. Schabowska-Osiowska, L.J. Maksymowicz**, *Opto-Electronics Rev.* 11(4) (2003) 297-304.
- [57] **I. Hengel, A. Neisser, R. Klenk, M.Ch. Lux-Steiner**, *Thin Solid Films* 361-362 (2000) 458-462.
- [58] **A. Talbi, F. Sarry, M. Elhakiki, L. Le Brizoual, O.Elmazria, P. Nicolay, P. Alnot**, *Sen. Actuators, A: Physical* 128 (2006) 78-83.
- [59] **J.J. Chen, F. Zeng, D.M. Li, J.B. Niu, F. Pan**, *Thin Solid Films* 485 (2005) 257-261.
- [60] **J.-B. Lee, D.-H. Cho, D.-Y. Kim, C.-K. Park, J.-S. Park**, *Thin Solid Films* 516 (2007) 475-480.
- [61] **A.N. Banerjee, C.K. Ghosh, K.K. Chattopadhyay, H. Minoura, A.K. Sarkar, A. Akiba, A. Kamiya, T. Endo**, *Thin Solid Films* 496 (2006) 112-116.
- [62] **J. Bao, M.A. Zimmler, F. Capasso, X. Wang, Z.F. Ren**, *Nano Lett.* 6 (2006) 1719-22.
- [63] **X. Wang, J. Song, J. Liu, Z.L. Wang**, *Science* 316 (2007) 102-105.
- [64] **I. Sakai, E. Tokumitu, H. Ishiwara**, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35(1) 9B (1996) 4987-4990.
- [65] **S. SAITZEK**, Thèse de l'université de Toulon (2005).
- [66] **G. Hass, J.B. Ramsey, R. Thun**, *J. Opt. Soc. Am.* 48 (1958) 324-327.
- [67] **L.R. Morss**, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier Science New York 18 (1994) 239-291.
- [68] **O.T. Sørensen**, *J. Solid State Chem.* 18 3 (1976) 217-233.
- [69] **D.J. Bevan, J. Kordis**, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26 (1964) 1509-23.
- [70] **M. Ricken, J. Nölting, I. And Riess**, *J. Solid State Chem.* 147 (1984) 89-99.
- [71] **A. Trovarelli**, *Catalysis by ceria and related Matériaux*, Catalytic Science Series, Vol. 2, Imperial College Press London (2002).
- [72] **J. Campserveux, P. Gerdanian**, *J. Solid State Chem.* 23 (1978) 73-92.
- [73] **G. Brauer, K.A. Gingerich**, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 16 (1960) 87-99.
- [74] **R.D. Shannon, C.T. Prewitt**, *Acta Cryst. B* 25 (1969) 925-946.
- [75] **H.W. Chiang, R.N. Blumenthal, R.A. Fournelle**, *Solid State Ionics* 66 (1993) 85-95.
- [76] **L.Truffault**, Thèse de l'Université d'Orléans (2010).
- [77] **S. Tsunekawa, T. Fukuda, A. Kasuya**, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 1318-21.

- [78] **F. Zhang, Q. Jin, S.-W. Chan**, *J. Appl. Phys* 95 (2004) 4319-26.
- [79] **F. Chevire, F. Munoz, C.F. Baker, F. Tessier, O. Larcher, S. Boujday, C. Colbeau-Justin, R. Marchand**, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 3184-90.
- [80] **Y.-W. Zhang, R. Si, C.-S. Lia, C.-H. Yan, C.-X. Xiao, Y. Kou**, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 10159-67.
- [81] **H.-I. Chen, H.-Y. Chang**, *Ceram. Int.* 31 (2005) 795-802.
- [82] **M.G. Sujana, K.K. Chattopadhyay, S. Anand**, *Applied Surf. Sci.* 254(2008)7405-09.
- [83] **S. Phoka, P. Laokul, E. Swatsitang, V. Promarak, S. Seraphin, S. Maensiri**, *Mater. Chem. Phys.* 115 (2009) 423-428.
- [84] **X. Lu, X. Li, F. Chen, C. Ni, Z. Chen**, *J. Alloys Compd.* 476 (2009) 958-962.
- [85] **M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett**, *Solid State Ionics* 129 (2000) 63-94.
- [86] **S. Kim, R. Merkle, J. Maier**, *Solid State Ionics* 161 (2003) 113-119.
- [87] **N. Özer**, *Sol. Energy Mater. Solar Cells* 68 (2001)391-400.
- [88] **V. Janicki, H. Zorc**, *Thin Solid Films* 413 (2002) 198-202.
- [89] **Y. Zhang, S. Anderson, M. Muhammed**, *Appl. Catal., B: Environmental* 6 (1995) 325-337.
- [90] **R.P. Netterfield, W.G. Sainty, P.J. Martin, H.S.S.**, *Applied Optics* 24- 14 (1985) 2264-67.
- [91] **M.A. Angadi, K. Nallamshetty**, *J. Mater. Sci. Lett.* 8 4 (1989) 391-394.
- [92] **Y. Li, J. Lu**, *Anal. Chim. Acta* 577-1 (2006) 107-110.
- [93] **T.S. Zhang, J. Ma, S.H. Chan, J.A. Kilner**, *Solid State Ionics* 176 3-4 (2005) 377-384.
- [94] **F. Zhang, S.-W. Chan, J.E. Spanier, E. Apak, Q. Jin, R.D. Robinson, I.P. Herman**, *Appl. Phys. Lett.* 80-1 (2002) 127-129.
- [95] **K.M.S. Khalil, L.A. Elkabee, B. Murphy**, *J. Colloid Interface Sci.* 287-2 (2005) 534-541.
- [96] **A. Martínez-Arias, J. Soria, J.C. Conesa, X.L. Seoane, A. Arcoya, R. Cataluña**, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91 (1995) 1679-87.
- [97] **S. Park, J. Pak, K. Nam, G. Park**, *J. Korean Phys. Soc.* 49 7 (2006) 460-464.
- [98] **Y. Nishikawa, N. Fukushima, N. Yasuda, K. Nakayama, S. Ikegawa**, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 1 4B (2002) 2480-2483.
- [99] **S.-M. Yang, C.-H. Chien, J.-J. Huang, T.-F. Lei, M.-J. Tsai, L.-S. Lee**, *Appl. Phys. Lett.* 91-26 (2007) 262104.
- [100] **Y.-M. Wu, J.-T. Lo**, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 10 (1998) 5645-5650.
- [101] **G. Atanassov, R. Thielisch, D. Popov**, *Thin Solid Films* 223-2 (1993) 288-292.
- [102] **H.-J. Beie**, *Sen. Actuators B: Chemical* 4 (3-4) (1991) 393-399.
- [103] **I. Hotovy, V. Rehacek, P. Siciliano, S. Capone, L. Spiess**, *Thin Solid Films* 418 (2002) 9-15.
- [104] **R. Bene, I.V. Perczel, F. Réti, F.A. Meyer, M. Fleisher, H. Meixner**, *Sen. Actuators B: Chemical* 71 1-2 (2000) 36-41.
- [105] **G. Korotcenkov**, *Mater. Sci. Eng. B* 139 1 (2007) 1-23.

- [106] **N. Izu, W. Shin, N. Murayama, S. Kanzaki**, *Sen. Actuators B: Chemical* 87 1 (2002) 95-98.
- [107] **H.J. Beie, A. Gnorich**, *Sen. Actuators B: Chemical*, 4 3-4 (1991) 393-399.
- [108] **J. Atkinson, A. Cranny, C.S. de Cloke**, *Sen. Actuators B: Chemical* 47 (1998) 171-180.
- [109] **R. Bene, Z. Pintér, I.V. Perczel, M. Fleischer, F. Réti**, *Vacuum* 61 2-4 (2001) 275-278.
- [110] **K. Arshak, D. Morris, A. Arshak, O. Korostynska, K. Kaneswaran**, *Mater. Sci. Eng.: C* 27 5-8 (2007) 1406-1410.
- [111] **K. Arshak, O. Korostynska**, *Sen. Actuators A: Physical* 115 2-3 (2004) 196-201.
- [112] **R. Sabia, H.J. Stevens, J.R. Varner**, *J. Non-Cryst. Solids* 249 (1999) 123-130.
- [113] **T. Morimoto, H. Tomonaga, A. Mitani**, *Thin Solid Films* 351 (1999) 61-65.
- [114] **S. Cahen, N. David, J.M. Fiorani, A. Maitre**, *Thermochim. Acta* 403 2 (2003) 275-285.
- [115] **R.B. Vasiliev, M.N. Rumyantseva, S.E. Podguzova, A.S. Ryzhikov, L.I. Ryabova, A.M. Gaskov**, *Mater. Sci. Eng., B* 57 (1999) 241-246.
- [116] **M. Batzill, U. Diebold**, *Prog. Surf. Sci.* 79 (2005) 147-154.
- [117] **Y. Mi, H. Odaka, S. Iwata**, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) 3453-58.
- [118] **N.G. Park, M.G. Kang, K.S. Ryu, K.M. Kim, S.H. Chang**, *J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry* 161 (2004) 105-110.
- [119] **Y.P. Yadava, D. Denicoló, A.C. Arias, L.S. Roman, I.A. Hümmelgen**, *Mater. Chem. Phys.* 48 (1997) 263-267.
- [120] **L.-L. Chi, J.K. Chou, W.-Y. Chung, T.P. Sun, S.K. Hsiung**, *Mater. Chem. Phys.* 63 (2000) 19-23.
- [121] **M.R. Cássia-Santos, V.C. Sousa, M.M. Oliveira, F.R. Sensato, W.K. Bacelar, J.W. Gomes, E. Longo, E.R. Leite, J.A. Varela**, *Mater. Chem. Phys.* 90 (2005) 1-9.
- [122] **K. Beck, T. Kunzelmann, M. Von Schickfus, S. Hunklinger**, *Mater. Chem. Phys.* 76 (1999) 103-106.
- [123] **H.S. Hong, J.W. Kim, J.S. Jung, C.O. Park**, *Sen. Actuators B: Chemical* 113 (2006) 71-79.
- [124] **Y. Matsuura, K. Takahata, K. Ihokura**, *Sen. Actuators B: Chemical* 14 (1988) 223-232.
- [125] **A. Rosental, A. Tarre, A. Gerst, T. Uustare, V. Sammelselg**, *Sen. Actuators B: Chemical* 77 (2001) 297-300.
- [126] **J. Santos, P. Serrini, B. O'Beirn, L. Manes**, *Sen. Actuators B: Chemical* 43 (1997) 154-160.
- [127] **S. Supothina**, *Sen. Actuators B: Chemical* 93 (2003) 526-530
- [128] **P. Causta**, *Nanomatériaux, Structure et élaboration*, *Technique de l'Ingénieur*, M 4 026 (2001).
- [129] **Z. L. Wang, Y. Lui, Z. Zhang**, *Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials*, Vol. 1: Synthesis, Kluwer Academic/Plenum Publishers, USA (2002).
- [130] **A. Moustaghfir**, Thèse de l'Université Blaise Pascal (LPMM)(2004).
- [131] **G. Ferblantier, A. Foucaran**, *Élaboration de couches d'oxyde de zinc pour des applications à des capteurs piézoélectriques*, CEM2-CNRS.

- [132] **D. Vaufrey**, Thèse de UMR CNRS (2003).
- [133] **J.-J. Bessot, S. Audisio**, Techniques de l'ingénieur: traitement de surface, M5 4 (1989) 1655-1660.
- [134] **F.-J. Haug**, thesis of Swiss Federal Institute OF Technology Zurich (2001).
- [135] **S.J. Chen, J.G. Ma, D.X. Zhao, Z.Z. Zhi, Y.M. lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fan**, J. Cryst. Growth 240 (2002) 467-472.
- [136] **M. Munsch**, Thèse de l'Université de Strasbourg (2001).
- [137] **V. Fleury, W.A. Watters, L. Allam, T. Devers**, Nature 416 (2002) 716-719.
- [138] **I. Kanté**, Thèse de l'université d'Orléans (2004).
- [139] **M. Zitouni**, Thèse de l'Université Hadj Lakhder - Batna (2011).
- [140] **M. Maache**, Thèse de Magistère de l'Universite Mohamed Khider de Biskra (2005).
- [141] **J. Garnier**, Thèse de l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (2009).
- [142] **C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde, F.J. Garcia**, Photovoltaic Specialists Conference (22), IEEE 2 (1991) 1156-61.
- [143] **S.B. Majumder, M. Jain, P.S. Dobal, R.S. Katiyar**, Mater. Sci. Eng., B 103 (2003) 16-25.
- [144] **J. Nishino, S. Ohshio, K. Kamata**, J. Am. Ceram. Soc. 75 12 (1992) 3469-72.

Chapitre II
Procédé Sol-Gel

II.1. INTRODUCTION:

Depuis la fin du XX^{ème} siècle, l'élaboration des couches minces a bouleversé notre monde et devant la diversité des techniques d'élaboration de couches minces, on trouve les méthodes chimiques. Parmi ces méthodes utilisées pour l'élaboration de matériaux, le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de films, avec des performances excellentes [1].

Le procédé sol-gel est une voie d'élaboration qui a pris place à côté des voies classiques : il s'agit d'une voie de la chimie douce, qui constitue la suite de la chimie des systèmes colloïdaux qui s'est développée depuis le 19^{ème} siècle. Sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux qu'il est apparu comme une nouvelle méthode de synthèse chimique du verre, il permet par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, d'obtenir des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion des matières premières à haute température. Sol-gel, bien que connu depuis plus de 150 ans, n'a eu un essor important que depuis les deux dernières décennies. L'attrait pour cette méthode est dû aux divers avantages.

Ce procédé a été élargi à divers matériaux non vitreux [2], il est particulièrement bien adapté à la réalisation de revêtements tels que des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules [3]. Il permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines nano technologiques comme l'optique, l'électronique et les biomatériaux.

Le développement des méthodes chimiques d'élaboration des matériaux oxydes à hautes performances, binaires ou multimétalliques, par procédé sol-gel, a entraîné la nécessité d'un meilleur contrôle et donc d'une meilleure compréhension des différentes étapes permettant de passer d'un composé moléculaire au matériau ciblé. Les méthodes d'élaboration des matériaux et nanomatériaux à partir des précurseurs moléculaires redonnent à la chimie une place de choix dans le domaine des matériaux. Elles offrent la possibilité de contrôler toute la chaîne, élaboration-structure et morphologie-propriétés, ce qui permet d'élaborer les matériaux sur mesure particulièrement bien adaptés aux besoins de la technologie moderne [4].

Sol-gel s'appuie sur une phase liquide, dont nous allons rappeler le principe avant d'en décrire la mise en œuvre dans le cadre de notre travail. L'élaboration des oxydes se réalise actuellement de plus en plus en utilisant cette technologie qui permet de réduire l'encombrement et la consommation de matière (la plus souvent onéreuse).

Enfin une des plus grandes originalités de la méthode sol-gel est certainement son aptitude à permettre la fabrication de films minces par des techniques simples et peu coûteuses.

Dans la suite de ce chapitre nous allons présenter cette technique de synthèse utilisée lors de cette étude.

II.2. VOIE SOL-GEL :

II.2.1. DESCRIPTION DU PROCÉDÉ:

II. 2.1.1 Principe de sol-gel [2] :

Le principe de base repose sur le processus *solution-gélification* en utilisant *un précurseur* chimique constitué des atomes métalliques du matériau souhaité en solution pour former un réseau d'oxyde par des réactions de *polymérisation* inorganique suivant divers mécanismes par une succession de réactions d'hydrolyse-condensation de précurseurs, qui peut être à son tour *traité thermiquement*, une étape de séchage suivie d'un traitement thermique permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique.

L'élaboration des matériaux par le procédé sol-gel transite donc, par quatre étapes importantes :

(1) mise en solution des précurseurs de base, (2) gélification, (3) séchage et (4) éventuellement, un traitement thermique –recuit- [5-7].

Cette technique est utilisée à température et pression ordinaires. Les étapes finales de gélification, de séchage et d'évaporation se chevauchent dans le temps.

II. 2.2. TERMINOLOGIE ET DEFINITIONS:

Avant d'aborder les détails du procédé sol gel, il est nécessaire de rappeler quelques définitions.

II. 2.2.1. Un sol:

L'état « Sol » peut se définir comme une dispersion stable d'espèces au sein d'un solvant. Une dispersion de particules colloïdales ou d'entités moléculaires d'une taille qui doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion (mouvement brownien, interaction de Van der Waals) ne soient pas surpassées par la gravitation (restent supérieures aux forces de gravitation).

L'agrégation ou la polymérisation de ces précurseurs conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel interconnecté et stable, appelé gel [8-10].

II. 2.2.2. Un gel:

Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau: aquagel ou hydrogel, alcool: alcogel) sont emprisonnées dans le réseau solide [10]. La phase « gel » donc est un réseau solide, amorphe, tridimensionnel interconnecté, inclus dans une phase liquide (gonflé par un solvant) d'une manière stable, et contenant des pores sub-micrométriques.

Or, selon les conditions de préparation, du type de précurseur et la nature de la cohésion entre les particules constituant le matériau varie ; on définit alors deux types de gels :

II. 2.2.2.1. Gel physique:

Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales (particules de l'ordre d'une centaine d'Å) [10,11], le gel est dit *colloïdal* ou gel physique.

Or, le système est figé par des interactions électrostatiques. Sous l'effet d'une action mécanique (agitation), les liaisons interparticulaires peuvent être rompues pour retrouver l'état sol. Ceci favorise la formation de gels à propriétés thixotropes (passage réversible du gel au sol).

Lorsque l'état d'équilibre est rompu (déstabilisation), les particules voisines peuvent s'assembler, augmentant la viscosité du sol jusqu'à figer le système à l'état gel. Ce gel peut être obtenu en diminuant l'espace interparticulaire soit par évaporation du solvant soit par augmentation des sphères de coordinance qui rapproche les particules. Ce gel est de type physique.

II. 2.2.2.2. Gel chimique :

Si le réseau solide est constitué d'unités chimiques supcolloïdales (macromolécules), le gel est appelé *polymérique* ou gel chimique.

Les particules sont liées par des liaisons chimiques : l'état sol est alors irréversible. Ils font appel aux précurseurs tels que les alcoolates ou les alcoxydes. Ces composés ont été largement décrits par Bradley et al. [12]. Ils se présentent sous forme liquide miscible dans un solvant organique adapté.

La transition du « Sol » au « Gel » s'effectue lorsque les espèces présentes en solution s'associent pour former une matrice poreuse imbibée de solvant [9,13]. Dans les conditions où ils ne peuvent pas être dispersés d'une manière stable au sein d'un solvant, le résultat est la formation d'agglomérats séparés et denses, on les appelle des **précipités**. L'association des espèces dépend fortement de la nature du solvant d'où la nécessité de les choisir judicieusement. La cohésion de la matrice est assurée par des liaisons de nature électrostatique (Répulsion Coulombienne et Van Der Waals) ou par des liaisons chimiques entre les précurseurs de départ [14].

II. 2.2.3. Systèmes colloïdaux :

Le milieu de dispersion est un liquide dans lequel le solide est très faiblement soluble. Ces systèmes divisés sont obtenus par dispersion d'une phase solide massive par action mécanique de broyage et chimique de peptisation ou par synthèse à partir d'une solution. La stabilité de ces dispersions dépend de l'aptitude des particules à s'agglomérer et donc de leurs charges de surface. Lorsque les charges de surface sont élevées, le sol est stable. Si on déstabilise le sol ou si on augmente la concentration par évaporation des solvants, il y a alors agrégation. Lorsque sous l'effet des forces attractives les particules se collent de telle façon qu'elles forment un réseau solide qui remplit le volume complet du sol, il y a gélification [9]. Dans le cas contraire, il y a formation de masses plus compactes qui précipitent. Les gels colloïdaux ou physiques peuvent être réversibles. Souvent les liaisons, de type Van der Waals, peuvent être rompues par agitation.

II. 2.2.4. Polymérisation:

Le processus de polymérisation est véhiculé par une succession de réactions physicochimiques qui conduisent à l'assemblage des entités formant le gel pour générer le matériau désiré. Cette polymérisation se déroule en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation.

II. 2.2.4.1. Hydrolyse :

Les réactions chimiques simples à la base du procédé sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau : l'hydrolyse intervient tout d'abord, puis la condensation.

II. 2.2.4.2. Condensation :

Les produits hydrolysés conduisent à la gélification du système. La condensation consiste en la conversion des fonctions hydroxy M-OH ou rarement alcoxy (M-OR) en espèces M-O-M. La réaction de condensation peut avoir lieu entre les différents groupements. La condensation des groupes M-OH entre eux a pour conséquence l'expulsion d'eau H-OH, tandis que la condensation de groupes M-OH avec des groupes non-hydrolysés restants M-OR libère des groupements alcools R-OH.

II. 2.3. PRECURSEURS CHIMIQUES ET LES VOIES SOL-GEL :

Deux types principaux de précurseurs chimiques (produits de départ) ont été utilisés: des sels métalliques ou les alcoxydes de métaux de transition [9]. Un des intérêts de ces précurseurs existe pour un grand nombre de métaux et non-métaux. Selon ces deux types de précurseurs, on peut distinguer alors deux modes de préparation distincts de revêtements à base de sols d'oxydes métalliques [15] :

II. 2.3.1. Voie inorganique (minérale ou colloïdale):

On l'appelle aussi *la Déstabilisation de Suspensions Colloïdales (DSC)*, les précurseurs utilisés, souvent sont des sels tels que les nitrates, les sulfates, les chlorures, ou encore les acétates en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Elle consiste à disperser des cations métalliques dans une solution aqueuse afin que ces derniers s'hydrolysent pour former des liaisons métal-oxygène. Cette voie conduit principalement à des systèmes colloïdaux dans lesquels la proportion des charges électriques au sein de la suspension détermine le mécanisme d'agrégation menant à la réalisation du gel. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

II.2.3.2. Voie métallo-organique (organométallique ou polymérique) :

La Polymérisation d'Entité Moléculaire (PEM), obtenue à partir d'un alcoxyde métallique dissout dans un solvant organique. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie. Les alcoxydes métalliques (ou alcoolates): Leur formule générale simplifiée peut s'écrire $M(OR)_n$ où

M est un métal de degré d'oxydation n (par exemple : Zn, Al, Sn, Ce, Ti....) et R un groupement organique alkyle de formule C_nH_{2n+1} (OR un groupement alcoxyde correspondant à un alcool déprotoné). $M(OR)_n$, indiquant qu'ils sont le résultat d'une réaction directe entre un métal M et un alcool ROH.

Dans les deux voies, la réaction est initiée par hydrolyse permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M. Le mode opératoire général de ces deux voies d'élaboration est regroupé dans la figure II.1.

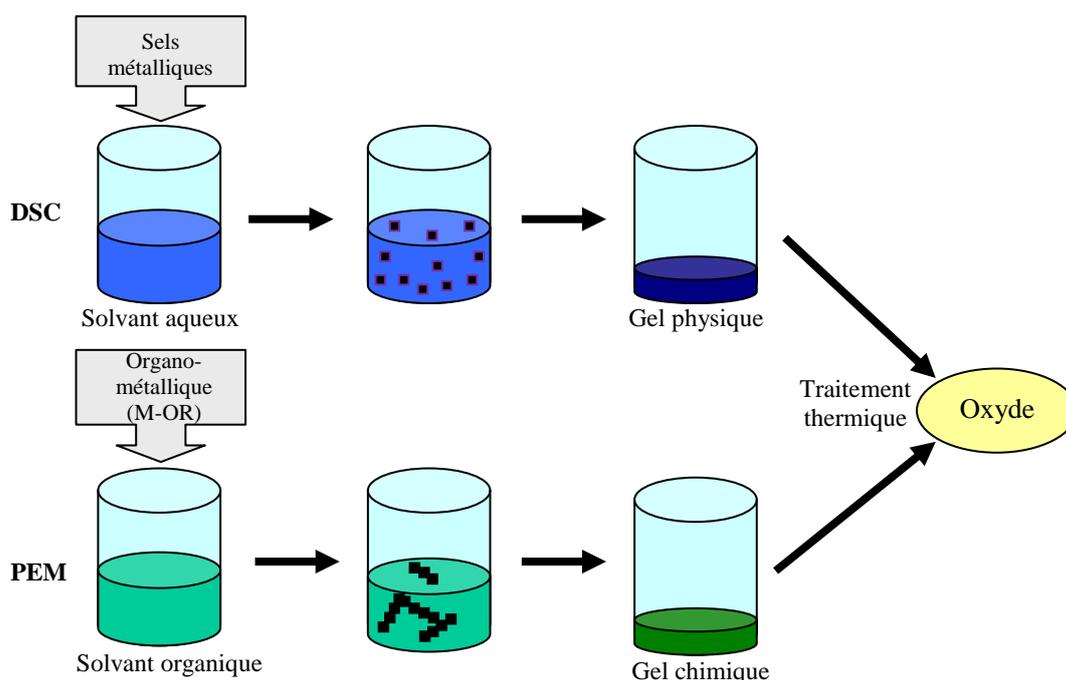


Figure II.1: Principe de « Sol-Gel » [15,16].

II. 2.4. MISE EN FORME:

Si le procédé sol-gel permet d'obtenir des matériaux de grande pureté et de grande homogénéité à compositions variées, la voie liquide d'élaboration autorise également une mise en forme très diversifiée. A partir d'une même solution, le matériau final peut prendre des aspects aussi différents que des matériaux massifs (monolithes de verres ou céramiques), des poudres, des fibres, des gels poreux (xérogels) ou des membranes, et bien entendu des films ou des couches minces, en fonction du mode d'évaporation du solvant. Les différentes étapes qui interviennent

dans la synthèse sol-gel on peut aussi les schématiser selon les diverses formes peut être obtenus par les procédés sol-gel (figure II.2.)

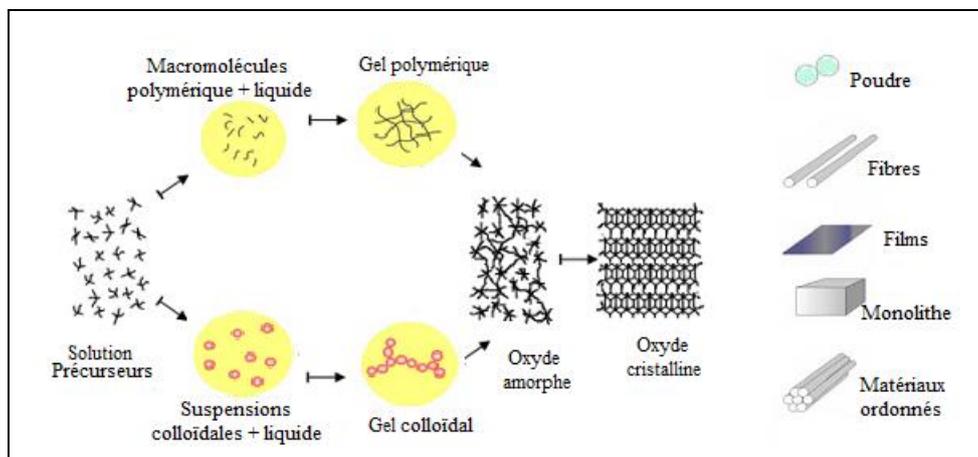


Figure II.2: Principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin avec les différents types de mise en forme d'oxydes obtenus par voie sol – gel [9,17].

II. 2.5. REACTIONS CHIMIQUES [12]:

Les réactions chimiques qui se produisent lors de ce procédé peuvent être classés comme suit :

II. 2.5.1. Solution à base d'un précurseur inorganique :

Dans une solution aqueuse d'un sel minéral MX_z , où M est le cation métallique et X le contre-ion associé ($X= Cl^- , NO_3^- , \dots\dots$) les cations M^{z+} sont capturés par les molécules d'eau polaires H_2O , une liaison $(M-OH)^{(z-1)+}$ se forme lorsqu'un électron d'une orbitale saturée est transféré vers une orbitale de plus basse énergie et non saturée ce que affaiblit la liaison. Ceci se traduit en fait par les deux réactions partielles suivantes :



Selon les réactions susmentionnées qu'en milieu acide, par augmentation du PH de la solution et la charge $z+$ du métal, il peut se former un des deux types de ligands suivants :

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

Les réactions de condensation impliquant les ligands hydroxos $[M-(OH)]^{(z-1)+}$ conduisent à la formation des liaisons M-OH-M ou M-O-M. Normalement, les ligands hydroxos sont observés en milieu acide pour des cations dont la charge est faible tandis que les ligands oxo se forment en milieu basique pour des cations dont la charge est élevée. Dans un milieu intermédiaire, les ligands Aquo $M-(OH_2)$ se forment. Mais là, durant les processus de polycondensation, la charge totale des polyions diminue progressivement en passant par le point de charge zéro correspondant au pH lorsque les oxydes se précipitent. Notons cependant, que Les solutions colloïdales ou les gels stables peuvent être obtenus en gardant le pH constant autour de ce point [18].

II. 2.5.2. Solution à base d'un précurseur organique [19]:

L'hydrolyse fait apparaître un groupement alcool ROH. Cette réaction se répète sur chaque groupement OR lié à l'atome métallique et peut s'écrire comme suit:



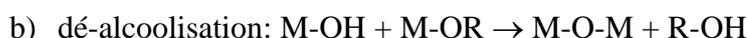
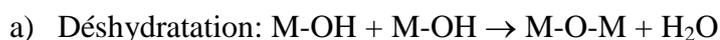
Ou tout simplement:



On note généralement le rapport d'hydrolyse :

$$W = [H_2O] / [M(OR)_n] \quad (II.5)$$

On le fixe au moins égal à n pour que l'hydrolyse soit la plus complète possible. Tandis que les réactions chimiques qui résument la condensation peuvent s'écrire de la façon suivante :



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

Il convient de noter que la vitesse d'hydrolyse augmente avec l'électropositivité du métal de transition. L'oxyde est ensuite obtenu par oxydation du « Gel ».

La méthode « Sol-Gel » permet également d'élaborer des oxydes mixtes. Pour la voie DSC, les oxydes sont obtenus par mélange de sels métalliques dans le solvant aqueux. Toutefois, il faut veiller à ajuster le pH afin de permettre une bonne stabilisation du « Sol ». Dans le cas de la PEM, la cinétique d'hydrolyse et de condensation est différente suivant les précurseurs.

Les paramètres influençant les réactions sont la température, le pH, la nature du précurseur et du solvant et les concentrations des réactifs.

II. 2.6. GELIFICATION ET STRUCTURES DU GEL:

La gélification est déterminée comme étant l'instant pour lequel le réseau solide constitué est suffisamment rigide pour résister à la gravitation alors que le film contient encore une fraction importante de solvants [9].

Les réactions 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 solide est typiquement un sol polymérique condensé où les particules se sont enchevêtrées pour former un réseau tridimensionnel.

Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés.

Le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable (un gel peut présenter un caractère élastique, mais pas de viscosité macroscopique). Le gel correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals. Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé temps de gel (ou point de gel).

II.2.6.1. Transition sol-gel

Au cours de la polymérisation il y a création d'amas polymériques dont la taille croît avec le temps, lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie c'est-à-dire la taille du récipient la viscosité devient également infinie c'est le point de transition sol gel. Ce point est illustré sur la figure II-3.

A partir de ce point l'amas continue à évoluer en incorporant les groupements polymériques plus petit. Une fois que toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé.

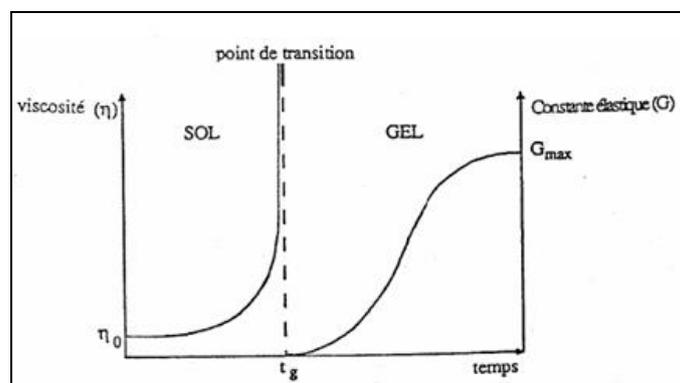


Figure II.3: Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel.

Le point t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte. La figure traduit le comportement mécanique de la solution car elle présente l'évolution de la viscosité du sol et celle de son module de coulomb G (constante élastique) en fonction du temps. Une fois que le gel est complètement formé, la viscosité devient infinie et la constante G tend vers sa valeur minimale [13].

II. 2.6.2. Vieillissement des gels [20]:

La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point de 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 reprécipitation).
- la transformation de phase ou synérèse.

II. 2.6.3. Vieillissement des sols :

De même on peut parler de vieillissement du sol, Ce phénomène est caractérisé par la poursuite, au sein du sol, des réactions d'hydrolyse et de condensation se traduisant par une augmentation progressive de la viscosité. Des fibres de la solution ainsi que des séparations de phase peuvent être formés dans le sol [21,22]. La modification de la solution avec le temps est fonction de la température du solvant et du pH [9]. Ce sol sera capable de se gélifier, une augmentation du pH ou

de la température, a pour effet de favoriser les réactions de condensation ce qui catalyse le phénomène de vieillissement de la solution [21].

II. 2.7. TRAITEMENT THERMIQUE :

Lorsque l'élaboration de la solution est complète, il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes, qu'elles soient massives, en couches minces ou en poudre. Pour de nombreuses applications, les gels doivent être séchés, c'est-à-dire subir une opération d'évacuation du solvant

II. 2.7.1 Séchage:

Le séchage est un traitement thermique à basse température pour faire évaporer les solvants piégés dans la structure du gel humide et poursuivre les condensations entre groupes M-OH présents dans le gel.

Une fois gélifié, le matériau subit le séchage. Cette phase de séchage est cruciale permettant l'obtention du matériau sol-gel par l'élimination du solvant résiduel constituée principalement d'alcool et d'eau. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux. Le séchage peut entraîner un rétrécissement de volume dû aux forces capillaires. Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents : à 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 (Figure II.4). On est amené à distinguer deux types de gels secs :

- Xérogels : séchage classique (conventionnel) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10% intervient par évaporation normale à pression atmosphérique et à température ambiante ou légèrement supérieure (i.e. en étuve, mais toujours à une température inférieure à la température d'ébullition du solvant). Il permet d'obtenir un matériau massif ou une poudre.

La forte contraction du gel, au cours du séchage, est bien souvent responsable de l'apparition de fissures.

Dans le cas d'un séchage rapide, le squelette rigide du gel ne résiste pas aux contraintes exercées par les forces capillaires ce qui conduit à l'effondrement de sa structure. Le gel se fragmente alors en objets de petite taille et l'on obtient une

poudre. Cependant il est possible de s'affranchir de cette technique pour obtenir des xérogels. Cela nécessite d'une part un très bon contrôle du séchage du gel [17] avec en particulier un séchage très lent ce qui permet de limiter les contraintes que subit l'échantillon. D'autre part le traitement thermique doit être adapté afin de permettre l'élimination douce des radicaux organiques [22].

- **Aérogels** : Pour remédier au problème de contraction du matériau lors du séchage à température ambiante et à pression atmosphérique le départ du solvant est réalisé par évacuation hypercritique avec des températures et des pressions élevées conduisant à un matériau de très faible densité (une très grande porosité pouvant atteindre 90%) de plus la structure du réseau du gel est conservée. Les xérogels sont généralement plus denses que les aérogels [23].

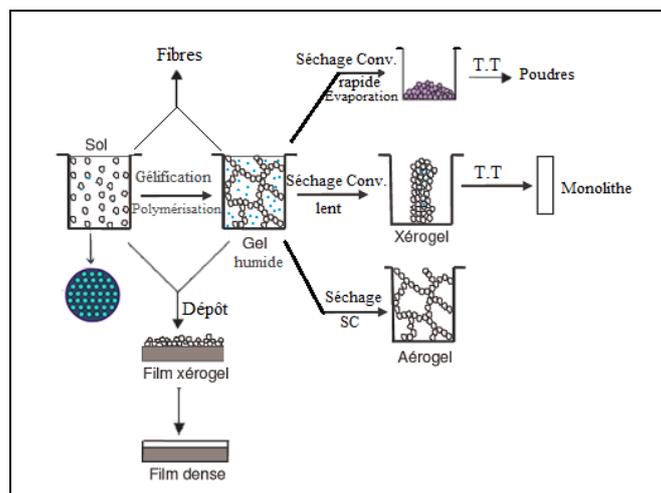


Figure II.4: Potentiel de la chimie sol-gel et les divers matériaux dérivés du procédé sol-gel [24].

II. 2.7.2. Recuit:

Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau [9].

Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C ; dans la suite du texte et pour cette gamme de températures, on parlera de recuits conventionnels. Pour des températures supérieures, ces recuits seront appelés recuits à hautes températures. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées,

pour une température donnée, de l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit.

Si le séchage se réalise à une température fixe (limitée) pour un solvant donné, les recuits sont réalisés sur une large gamme de température et de durées de maintien variables. Les étapes du dépôt et les traitements thermiques avec leurs influences sur les couches sont montrés dans la figure II.5.

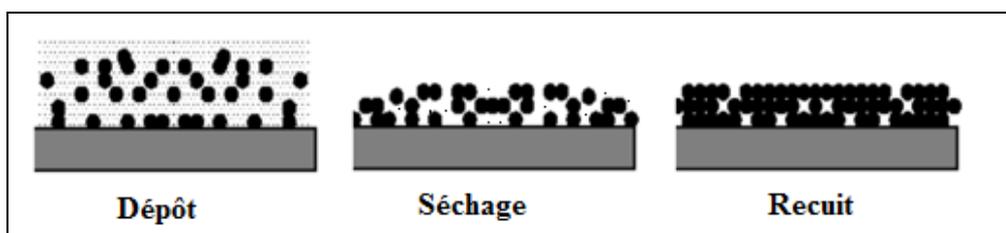


Figure II.5: Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.

La seconde caractéristique du recuit est la contraction du matériau. Comme le séchage, ce phénomène est responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé. La fermeture des pores va s'accélérer lors du recuit ; cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume. Celle-ci s'opère dans le plan de la couche mince mais également dans l'épaisseur. L'autre source de contrainte provenant des recuits est la possible différence de coefficients de dilatation thermique entre le matériau déposé sous forme de couche mince et le substrat. Le substrat, beaucoup plus épais que la couche, va alors imposer sa déformation à la couche mince, celle-ci étant fixée au substrat, des failles ou des craquelures destructives peuvent apparaître afin de relaxer le film. De tels défauts peuvent rendre les échantillons inutilisables pour leurs études ou leurs applications.

II.3. DEPOT DE COUCHES MINCES CRISTALLISEES PAR VOIE SOL-GEL :

II.3.1 ELABORATION DES COUCHES MINCES :

Dans le cas des films minces, la transformation sol, gel, xérogel, dure uniquement quelques secondes. Il est intéressant de noter que la transformation complète liquide-solide (du sol au gel) s'effectue à température ambiante.

A partir de sols, il est possible de réaliser des couches minces par dépôt sur une surface. Les échantillons cristallins denses correspondants sont également obtenus par

traitement thermique. L'utilisation de ces solutions, permet l'élaboration de couches minces dont les épaisseurs peuvent être comprises entre 1 nm et 1 μm . Cette caractéristique géométrique est notamment possible grâce à la souplesse du procédé. Le xérogel final est un composé oxyde poreux et amorphe constitué de chaînes M-O-M avec des groupes alkoxy hydrolysés ou pas en bout de chaîne.

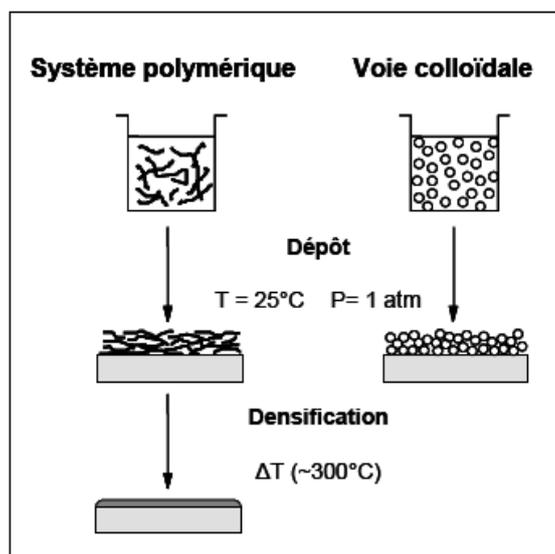


Figure II.6: Modes d'élaboration de couches minces par voie Sol-Gel.

Le traitement thermique à une température suffisamment haute permet la pyrolyse des groupes alkoxy restants et la condensation des derniers groupes hydroxyles, menant à un oxyde pur. Ce traitement induit également une densification du réseau d'oxyde. L'oxydation et la densification améliorent généralement la résistance à l'abrasion des films minces sol-gel. Ces films ont, en général, de très bonnes qualités optiques. Des oxydes cristallins peuvent également être obtenus après un traitement à suffisamment haute température. La cristallisation est nécessaire pour tirer avantage des propriétés semiconductrices des films d'oxyde.

II.3.2. SYSTEMES MULTI COMPOSANTS PAR VOIE SOL-GEL:

Il existe de nombreux exemples de synthèse par voie sol gel faisant appel à plusieurs éléments chimiques distincts. On peut en pratique distinguer plusieurs cas de figure, en fonction du type de précurseur (alcoxyde ou sel métallique) et en fonction de l'objectif (dopage, formation d'un composé mixte ou formation d'un composite).

II.3.2.1 Cas du dopage :

Les propriétés de certains matériaux oxydes peuvent être modifiées de façon importante en fonction de la présence ou non d'une petite quantité d'éléments dopants.

Le dopage d'un élément de base dans un système sol-gel est une situation extrêmement classique et c'est en pratique très facile à réaliser. Le dopant pouvant être apporté soit via un précurseur alcoxyde soit par un sel métallique (i.e. un chlorure ou un nitrate).

II.3.2.2 Cas des oxydes mixtes ou des systèmes multiphases :

La formation de ce type de composés implique généralement d'apporter une quantité importante (contrairement au cas du dopage) d'au moins un deuxième élément chimique. Dans ce cas l'utilisation d'un sel métallique comme précurseur est difficile car cela pose de nombreux problèmes tels que des difficultés de mise en solution, des risques de ségrégation et des problèmes de recristallisation lors du séchage [25].

II.3.3. TRAITEMENT THERMIQUE DES COUCHES MINCES:

II.3.3.1. Séchage:

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation des propriétés des matériaux; elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un glissement de la structure provenant des forces capillaires C_p induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores, comme l'illustre la figure II.7, où les forces capillaires sont données par la relation suivante [26,27]:

$$C_p = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (\text{II.6})$$

Où :

θ : est l'angle de mouillage (ou de contact) ($^\circ$)

γ : la tension superficielle du sol (N/m)

r : le rayon des pores (m)

Sachant que la taille des pores est faible (généralement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les couches minces), ces forces capillaires entraînent des pressions très élevées, estimées de l'ordre de 50 MPa [28], même pour des sols ayant une faible tension de surface. Ces très fortes pressions induisent des contraintes

mécaniques importantes dans le matériau pouvant mener à une dégradation irréversible de la qualité du film déposé.

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

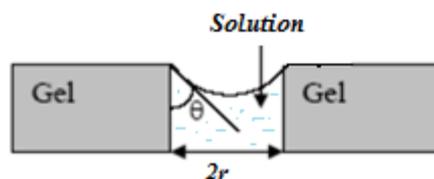


Figure II.7: Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.

II.3.3.2. Recuit:

Généralement, les couches minces sont amorphes après l'opération de séchage. Or toutes les utilisations de ces matériaux se basent sur leurs propriétés à l'état cristallin. Il faudrait donc leur faire subir un traitement thermique approprié.

C'est uniquement après recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer.

II.3.4. INFLUENCES DE DIFFERENTS PARAMETRES :

Au cours de la déposition, il y a une compétition entre six forces qui régissent l'épaisseur de la couche [9] :

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

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

D'autre part, il y a aussi l'influence des espèces inorganiques entraînées dans la couche. Ces espèces se concentrent par évaporation en sortant à l'air. Elles se concentrent encore durant la dernière étape du processus de déposition grâce à la

pression la force capillaire C_p causée par le recul du ménisque vapeur-liquide à l'intérieur du pore [9].

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

II.4. METHODES DE DEPOT DES COUCHES MINCES PAR VOIE LIQUIDE :

Les films sont déposés par des méthodes de dépôt en phase liquide bien connues telles que le spin-coating, le dip-coating et bare-coating. Ces trois méthodes ont été développées pour le dépôt des couches sur un substrat donné. Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. Elles sont utilisées à température et pression ordinaires et permettent des films homogènes dont l'épaisseur est contrôlée.

II.4.1. METHODE DE LA TOURNETTE (CENTRIFUGATION OU SPIN COATING):

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 de quelques cm^2 suivant l'enclassement de bâti de dépôt.

II.4.1.1. Élaboration des couches minces par Spin – coating:

II.4.1.1.1. Principe du procédé de Spin Coating:

Le procédé de centrifugation consiste à épandre une goutte de la solution (gélifiée) sur un substrat tournant. La solution est versée au centre du substrat manuellement ou mécaniquement. Cette technique repose sur l'équilibre entre les forces centrifuges contrôlées par la vitesse de rotation du substrat et les forces de viscosité déterminées par la viscosité de la solution. Le spin-coating est utilisé pour la fabrication de couches minces inférieures à $1 \mu\text{m}$ [29].

II.4.1.1.2. Etapes du procédé de Spin Coating [5,30,31]:

Cette technique est réalisée généralement en quatre étapes principales (figure II.8).

1^{ère} étape : dépôt de la solution sur le substrat.

Cette étape consiste à verser la solution au centre du substrat ; ce dernier peut être immobile ou entraîné dans une rotation adéquate dans le but d'étaler le produit sur la surface du substrat. Habituellement, la quantité versée sur le substrat est de quelques gouttes, l'utilisation d'un micro - filtre s'avère parfois nécessaire afin d'éliminer les particules qui sont précipitées dans la solution, et qui pourraient entraîner des défauts dans la couche déposée. Il est important dans cette étape de s'assurer que la quantité du sol versé est suffisante pour recouvrir toute la surface du substrat, et par la suite éviter la présence des zones non recouvertes en matière.

2^{ème} étape : rotation accélérée du substrat (Spin -up)

La seconde étape consiste à accélérer le substrat dans son mouvement de rotation (début de la rotation) jusqu'à sa vitesse de rotation finale désirée (typiquement entre 300 et 4000 tr/min). Cette étape est caractérisée par l'expulsion de la solution de la surface vers l'extérieur par le mouvement de rotation. Au début la solution s'étale lentement puis la force centrifuge générée par la rotation du substrat conduit le liquide à s'étaler radialement vers l'extérieur et à recouvrir la totalité du substrat.

Lorsque le substrat atteint sa vitesse finale désirée, la couche devient très mince et les forces de viscosité équilibrent parfaitement les forces centrifuges.

3^{ème} étape : rotation à vitesse constante (Spin- Off)

Dans la troisième étape, le substrat tourne à une vitesse constante (phase uniforme) et les forces visqueuses de la solution dominent le comportement d'amincissement de la couche liquide qui se fait graduellement (l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes). Le film liquide s'homogénéise en épaisseur et l'excès de liquide est évacué du substrat par la force centrifuge. En effet, les forces centrifuges agissent sur l'écoulement de la solution en amincissant celle-ci jusqu'au point où suffisamment de solvant est évaporé et la viscosité augmente à un niveau où l'écoulement cesse. L'étape de spin- off prend place après environ quelques secondes après de l'étape de « spin – up ».

4^{ème} étape : évaporation

Dans cette dernière étape, le substrat tourne à vitesse décroissante -phase décéléré-, et l'évaporation des solvants domine le comportement d'amincissement de la couche. L'évaporation du solvant active les réactions d'hydrolyse et de condensation menant à la formation d'un film gélifié. A ce stade, la solution est gelée

sur place et l'effet de la viscosité sur l'écoulement de la solution devient négligeable. Ce comportement a été étudié par Meyerhofer [32]. Il est clair que les étapes 3 et 4 décrivent deux processus qui doivent se produire simultanément (écoulement visqueux et évaporation). L'évaporation peut déjà prendre place en partie lors de ces deux dernières étapes.

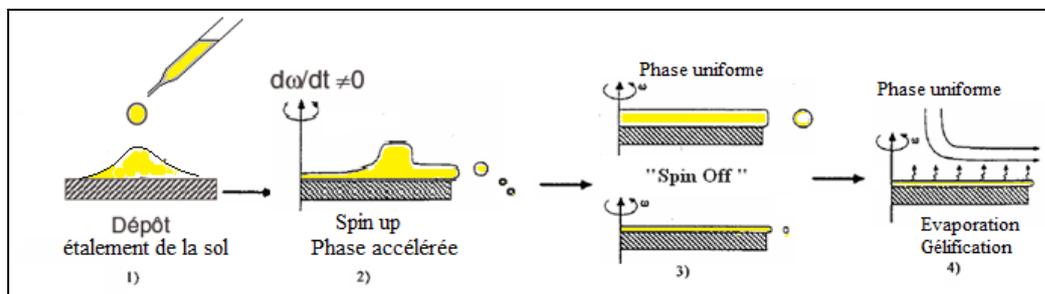


Figure II.8: Dépôt de couches minces par spin coating : les quatre étapes du dépôt (ω représente la vitesse de rotation du substrat) [5,24].

Une fois le mouvement de rotation est arrêté, l'utilisation des couches ainsi élaborées nécessite un traitement thermique afin d'obtenir la phase désirée.

II.4.1.2. Paramètres influençant le procédé de spin – coating:

Les propriétés du film dépendent de la nature de la solution (viscosité, vitesse de séchage, tension de surface, etc....) et des paramètres de dépôt (vitesse, accélération) [33]. En contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de modéliser le calcul d'épaisseur du film déposé [32]. Plusieurs modèles ont été donnés afin d'estimer l'épaisseur des films déposés, en contrôlant les paramètres de rotation, Meyerhofer a publié un modèle prenant en compte les paramètres entrant en jeu lors du dépôt [32]; pour une solution dont la viscosité est donnée l'épaisseur a été donnée par la relation suivante :

$$h = c \left(\frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Avec :

c : une constante.

e : la vitesse d'évaporation.

η : la viscosité de la solution.

ω : la vitesse de rotation.

ρ : la densité de la solution.

II.4.2. TREMPAGE–TIRAGE (DIP-COATING):

L'instrumentation et la mise en œuvre sont également très simples. En effet, il suffit d'immerger le substrat dans la solution et à le retirer après un certain temps d'immersion à vitesse constante dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. Le procédé a été décrit en cinq étapes [34]:

- l'immersion,
- le début de sortie du substrat,
- le dépôt du liquide et début de l'écoulement,
- l'écoulement
- et l'évaporation.

Lorsque le solvant de synthèse est l'alcool ou un mélange alcool /eau, la phase d'évaporation commence dès le début du retrait et se poursuit lors des étapes ultérieures.

Les principaux paramètres qui affectent l'épaisseur du dépôt par ce procédé sont : la vitesse d'extraction, la concentration ainsi que la viscosité de la solution et le temps d'immersion. L'épaisseur du film s'accroît avec l'augmentation de ces derniers [35].

Outre les paramètres cités précédemment, des conditions techniques, telles que la régularité du déplacement ou l'inclinaison du substrat, peuvent influencer dans des proportions plus ou moins importantes l'épaisseur des dépôts [36].

Les schémas suivants (figures : II.9 et II.10) présentent l'instrumentation nécessaire à la technique du dip-coating ainsi que les principales étapes de la méthode.

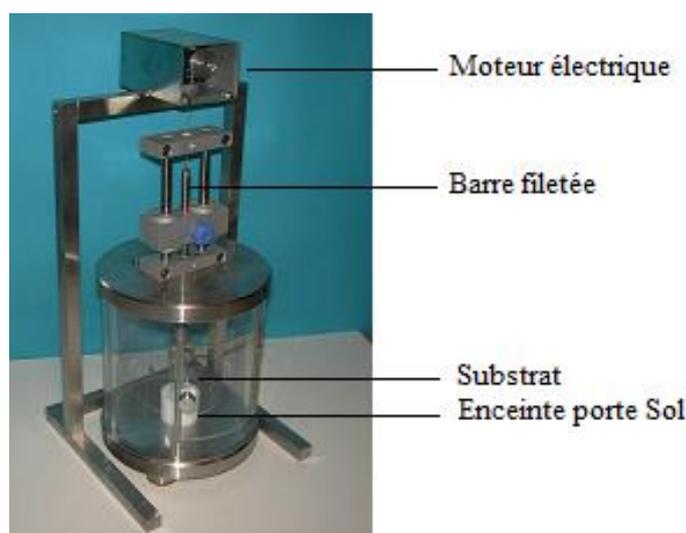


Figure II.9: Photographie d'appareil du dip coating
[Université Claude Bernard Lyon 1-CNRS]

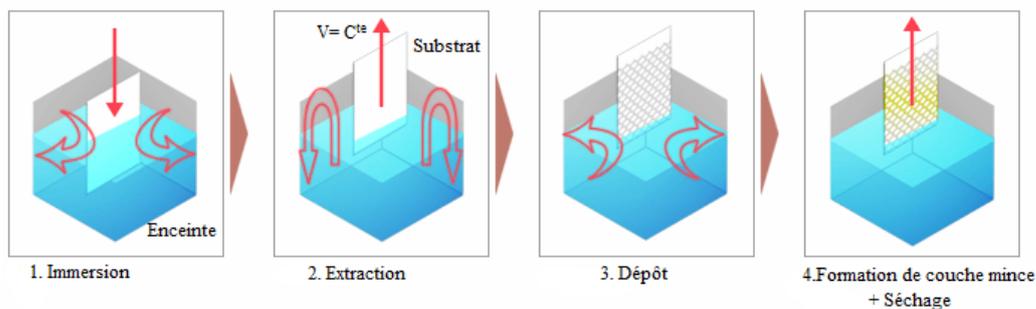


Figure II.10: *Etapes principales de la méthode du dip coating [37].*

II.4.3. ETALEMENT A L' AIDE D'UNE BARRE (BARE-COATING):

Elle s'appelle aussi: meniscus-coating ou enduction laminaire. On fait défiler le substrat sur un rouleau dont la moitié baigne dans la solution [38]. Ce procédé permet de traiter des grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans l'industrie.

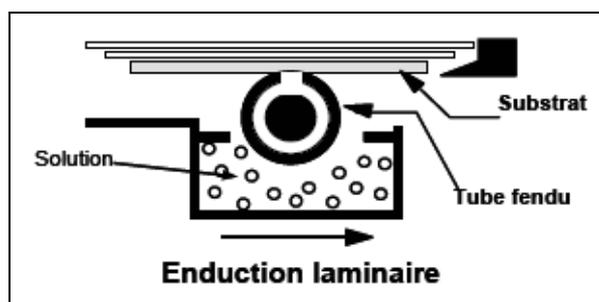


Figure II.11: *Dépôt de couches minces par Meniscus-Coating ou l'enduction laminaire [38].*

II.5. AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE LA TECHNIQUE SOL-GEL :

II.5.1. AVANTAGES :

Le procédé sol-gel possède un fort potentiel pour l'élaboration de couches minces. C'est donc dans ce domaine que le procédé sol-gel trouve ses principales applications et entre en compétition avec les procédés de dépôt sous vide. Ses principaux avantages sont:

- ✓ La simplicité: Simplicité technologique de l'élaboration de la phase sol et du dépôt du film.
- ✓ Le coût peu élevé des équipements de dépôt: Ce procédé se présente d'être peu coûteux, à des coûts inférieurs à ceux des méthodes PVD [9].

- ✓ La rapidité (du dépôt sans parler d'autres étapes): il dure quelques secondes.
- ✓ Le revêtement simultané des deux faces (dip-coating).
- ✓ La possibilité de former des multicouches.
- ✓ Il permet également de réaliser des revêtements multi-composants en mélangeant simplement les précurseurs correspondants dans la solution de départ en une seule opération.
- ✓ Il est aussi possible d'optimiser la morphologie des films en fonction des applications recherchées.
- ✓ Le procédé sol-gel permet de réaliser des couches minces sur des supports très différents : verres, céramiques, métaux, polymères et les plaquettes de silicium. Il ouvre, de ce fait, la porte à des applications très variées pour les technologies modernes.
- ✓ Possibilité de déposer sur des substrats de grande taille et de forme complexe
- ✓ Elle permet de réaliser des couches d'épaisseur variable et contrôlable en fonction de la concentration du sol précurseur.
- ✓ Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce des températures basses (peu élevée) qui sont compatibles avec la chimie organique.
- ✓ Homogénéité et reproductibilité éventuelles des films obtenus
- ✓ Il est aussi possible de pouvoir contrôler parfaitement la stœchiométrie et de conférer une grande pureté au matériau réalisé ainsi qu'une grande homogénéité dans le sol précurseur à une échelle moléculaire, voire atomique.
- ✓ Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur.
- ✓ Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux (véritables nanocomposites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques.
- ✓ Le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la synthèse de matériaux, dopés par des ions actifs et plus particulièrement par des lanthanides dits *terres rares*.

II.5.2. INCONVENIENTS ET LIMITES :

- Coût très élevé de certains précurseurs.
- Globalement le temps d'élaboration est relativement long.
- Ce procédé génère un rétrécissement du matériau lors du traitement thermique.
- Le plus grand inconvénient de cette méthode type spin coating réside dans le rendement de la solution utilisée. En effet, le procédé spin - coating utilise seulement 2 à 5% de la solution versée sur le substrat [39], alors que le reste est éjecté en dehors du substrat, d'où on peut parler de l'inconvénient majeur de cette méthode est l'épaisseur faible du dépôt qui est de l'ordre de 50 nm après une passe du procédé. Ainsi, une itération des étapes d'étalement à la tournette et d'évaporation du solvant doit être effectuée afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent tous les recuits successifs d'évaporation. Ceci augmente ainsi les risques de court-circuits lors des tests électriques [40].

II.6. INFLUENCE DU PROCEDE SUR LES PROPRIETES DES COUCHES OXYDES :

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la réalisation de dépôt des oxydes peut se faire par différentes techniques, mais la qualité n'est pas toujours la même. Il faut donc se rendre à l'évidence qu'il n'existe pas un certain oxyde unique, mais une famille ; dont les propriétés varient entre les limites plus ou moins définies. Les résultats les plus variés ont été rapportés, selon la technique utilisée et l'auteur [41]. Même pour une méthode de dépôt donnée, les écarts entre les propriétés mesurés dans différents laboratoires sont souvent considérables. Ceci peut être causé soit par les différences dans les géométries du banc de dépôt soit par les paramètres de contrôle. C'est dans ce contexte que se situe notre travail de recherche et qui consiste à effectuer des dépôts de couches des oxydes connues par le laboratoire pour établir leurs caractéristiques importantes en vue de l'optimiser et de comparer les résultats à ceux d'autres procédés et d'autres auteurs.

II.6.1. ORIENTATION VERS UNE METHODE DE DEPOSITION (LE CHOIX DU PROCEDE:

Jusqu'à aujourd'hui, L'élaboration des couches de ZnO ou SnO₂ utilisées en tant que TCO ont été principalement déposées par les méthodes de pulvérisation cathodique d'une cible solide où par une décharge dans un gaz, ce qui nécessite des moyens matériels énormes.

Pour cette raison, la méthode de dépôts par Sol-Gel se présente comme une alternative ayant plusieurs avantages comme nous les avons vus. Toutes celles considérations nous ont amenés à opter pour cette technique comme moyen d'élaboration des couches minces. Dans le cadre d'une future utilisation du matériau dans les domaines biomédicaux, électroniques et énergétiques. Les méthodes dites chimiques sont donc dans ces cas plus appropriées. Dans l'optique d'une éventuelle industrialisation de la méthode de synthèse, il est dans un premier temps plus judicieux de s'orienter vers une méthode dite chimique facile à mettre en œuvre telle que spin coating. Ce choix n'exclue absolument pas un recours éventuel à d'autres méthodes chimiques ainsi qu'aux méthodes dites physiques [42,43].

RÉFÉRENCES CHAPITRE II

- [1] **J. Livage, M. Henry, C. Sanchez**, Prog. Solid State Chem. 18 (1988) 259-341.
- [2] **M. Yoshimura, J. Livage**, Mater. Res. Soc. Bull. 25 (2000) 12-16.
- [3] **B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J.P. Boilot, Y. Levy, V. Alain, L. Ventelon, M. Blanchard-desce**, Opt. Mater. 9 (1998) 265-270.
- [4] **M. Munsch**, thèse de l'université de Strasbourg (2001).
- [5] **E.I. Ko**, *Sol-gel process, Handbook of heterogeneous catalysis*, Editeurs: G.Ertl, H. Knozinger, J. Weitkmap, Wiley-VCH: Weinheim (1997) 86-94.
- [6] **D.S. Bae, K.S. Han, S.H. Choi**, Solid State Ionics 109 (1998) 239-245.
- [7] **Z.C. Orel, I. Mušivec**, Nanostruct. Mater. 12 (1999) 399-404.
- [8] **A.C. Pierre**, *Introduction aux procédés sol-gel*, Collection FORCE RAM, Editions Septima, Paris (1992).
- [9] **C.J. Brinker, G.W. Scherer**, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, New York (1990).
- [10] **H. Dislich, P. Hinz**, J. Non-Cryst. Solids 48 (1982) 11-16.
- [11] **N. Cygankiewicz**, thèse de l'Université Montpellier 2 (1985).
- [12] **D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, D.P. Gaur**, Metal Alkoxides, Academic Press, London (1978).
- [13] **T. Gacoin, L. Malier, J.P. Boilot**, J. Mater. Chem. 7 (1997) 859-860.
- [14] **J. Jolivet**, *Concepts de base de la physico-chimie des colloïdes*, Proc. GRECO, CNRS Sol-Gel, Bombannes, France (1987).
- [15] **M. Henry**, *Mécanismes d'hydrolyse et de condensation des précurseurs minéraux*, Proc. GRECO CNRS Sol-Gel, Bombannes, France (1987).
- [16] **S. Saitzek**, thèse de l'université de Toulon (2005).
- [17] **G. Westin**, Chemical Communications, Stockholm University 4 (1994).
- [18] **D. Gallagher, T.A. Ring**, Chimia 43 (1989) 298-304.
- [19] **P. Chrysicopoulou, D. Davazoglou, C. Trapalis, G. kordas**, Thin solid films 323 (1998) 188-193.
- [20] **S. Sakka**, *Gel method for making glass. Treatise on materials science and technology*, ed. M. Tomazawaet R.H. Doremus. (1982).
- [21] **S. Sakka, Y. Tanaka, T. Kokubo**, J. Non-Cryst. Solids 82(1986) 24-30.
- [22] **L.C. Klein**, *Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes*, Noyes Publication, New Jersey (1998).
- [23] **H. Tayaa**, thèse de l'université de Toulouse (1992).
- [24] **D.E. Bornside, C.W. Macosko, L.E. Scriven**, J. Imaging Technol. 13 (1987) 122-130.
- [25] **A. Gaudon**, thèse de l'université de limoges (2005).
- [26] **L.C. Klein**, *Sol-gel Optics: Processing and applications*, Kluwer academic publishers, London (1994).
- [27] **R.P. Spiers, C.V. Subbaraman, W.L. Wilkinson**, Ch. Eng. Sciences 29-2 (1974) 389-396.
- [28] **A. Othmani**, thèse de l'université de Lyon (1994).
- [29] **J. Porque**, thèse de l'Université Montpellier 2 (1998).
- [30] **M. Benmoussa**, thèse de l'université Cadi Ayyad (2003).
- [31] **W.-Y. Chung, G. Sakai, K. Shimanoe, N. Miura, D.-D. Lee, N. Yamazoe**, Sens. Actuators, B : Chemical 46-2 (1998) 139-145.

- [32] **D. Meyerhofer**, J. Appl. Phys. 49 (1978) 3993-97.
- [33] **L.E. Scriven**, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 121 (1998) 717-29.
- [34] **L.E. Scriven**, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 27 (1992) 724-31.
- [35] **C.M. Ghimbeu**, thèse de l'université Paul Verlaine de Metz (2007).
- [36] **H. K. Pulker**, *Coating on glass*, Elsevier N.Y, (1984).
- [37] **S. Rabaste**, thèse de l'université Claude Bernard - Lyon 1 (2003).
- [38] **P. Gastaldo**, thèse de l'université de Grenoble (1999).
- [39] **K. Ouzaouit**, thèse de l'Université du Sud Toulon Var, La Garde (2007).
- [40] **K. Raulin-Woznica**, thèse de l'Université de Lille I (2008).
- [41] **J. Mass, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar**, Mater. Sci. Eng., B 103 (2003) 9-15.
- [42] **J. Zhang, B. Li, Z. Wang, G. Cheng, S. Dong**, Anal. Chim. Acta 388 (1999) 71-76.
- [43] **I. Tsiaoussis, N. Frangis**, Mater. Sci. Eng. B 109 (2004) 69-73.

Chapitre III:

Démarche expérimentale:

Elaboration

Et

**Techniques de
Caractérisation**

III.1. INTRODUCTION:

Nous avons évoqué dans ce chapitre, la voie sol-gel comme technique d'élaboration des nanoxydes. Le type spin coating opté pour l'élaboration de nos couches est présenté dans ce chapitre. Il regroupe les différentes conditions sous lesquelles les dépôts et les caractérisations ont été réalisées. Ainsi, il aura pour but de définir les paramètres optimums pour l'élaboration de ces films minces.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la description des protocoles établis pour la détermination des conditions de préparation des précurseurs, les mécanismes impliqués dans la formation et les paramètres de dépôt par la méthode spin coating des films minces étudiés dans ce travail.

Compte tenu du caractère nanométrique et cristallin des produits manufacturés dans cette étude, l'utilisation de nombreuses méthodes expérimentales a été nécessaire. La seconde partie détaille les instruments utilisés pour analyser les propriétés physico-chimiques et morphologiques des revêtements minces. En outre les méthodes de mesures : mesure d'épaisseurs, mesures optiques et mesures électriques.

III.2. TECHNIQUE D'ELABORATION:

III.2.1. PRINCIPE DE SPIN COATING:

La méthode spin-coating, comme on a vu dans le chapitre précédent, consiste en l'étalement d'une goutte (quelques gouttes) versée au centre du substrat (verre ou silicium), par force centrifuge. Grâce à cette force due à la rotation d'un « spineur » (ou tournette), le sol tend à recouvrir uniformément toute la surface du substrat. Le liquide en excès est poussé vers l'extérieur du support.

III.2.2. PROCESSUS ET ETAPES:

En général, après la préparation de la solution, le processus de spin coating peut être divisé en quatre phases (cf. chapitre II):

1. dépôt du sol sur le substrat nettoyé;
2. Spin-on: l'augmentation de la vitesse de rotation du substrat assez lentement (étape d'accélération) et l'étalement de la solution (les gouttes),
3. Spin-off: rotation un peu plus vite à vitesse constante (étape uniforme), pour évaporer le solvant en jouant sur l'épaisseur,
4. après évaporation du solvant, la taille finale du film est enfin atteinte (contrôlée).

Le cœur de ce procédé est les solutions à base des précurseurs. Au cours de la phase accélérée, le dépôt de liquide s'effectue en quelques secondes, pour les petits échantillons. C'est lors de la phase uniforme que s'effectuent l'étalement entier et l'écoulement du liquide. La durée de cette phase dépend principalement de la viscosité de la solution. Plus celle-ci est importante, plus la vitesse d'écoulement du liquide excédentaire est faible. Le temps nécessaire à l'obtention d'une couche d'épaisseur homogène est alors allongé.

Cette technique repose aussi sur l'équilibre entre les forces centrifuges contrôlées par la vitesse de rotation du substrat et les forces de viscosité déterminées par la viscosité de la solution. Dans notre cas, pour les dépôts les plus fins, les solutions sont très peu visqueuses, car très diluée (les solvants sont des alcools).

Les différentes étapes de la formation d'une couche mince par spin coating sont illustrées sur la figure III.1.

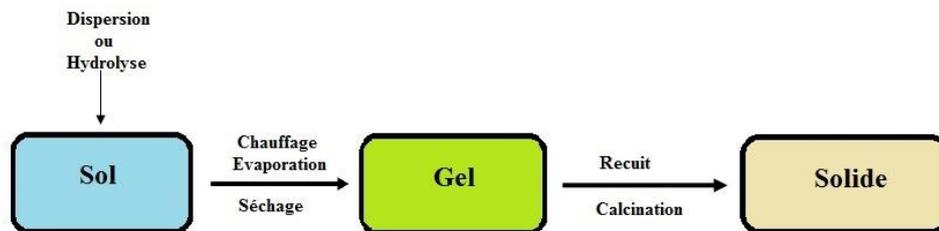


Figure III.1: *Etapes de spin coating.*

III.3. PREPARATION DES SUBSTRATS:

Les propriétés structurales de la couche à déposer sont fortement liées à la nature du substrat. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel que le verre, un substrat monocristallin de silicium par exemple, ou un substrat conducteur comme l'ITO (indium tin oxyde). Donc, il résulte de cette caractéristique essentielle qu'une couche mince est anisotrope par construction.

III.3.1. CHOIX DES SUBSTRATS :

Le choix des substrats est dicté par les propriétés physico-chimiques des couples substrat / sol et substrat / matériau à déposer. La nature et l'état de la surface du substrat conditionnent la microstructure et la qualité du dépôt.

Pour le premier couple, il faut bien entendu que la solution doit adhère au substrat. L'adhérence est influencée par la consolidation mécanique lors de la gélification. Ainsi la formation d'une couche sur un substrat quelconque est régie par l'affinité entre le substrat et la solution.

Pour le second couple, la première caractéristique à vérifier correspond au fait que la composition chimique du substrat ne doit pas entraîner la contamination du film mince à déposer par diffusion d'espèces chimiques au cours du recuit.

Le coefficient de dilatation thermique du substrat comme l'indice optique du substrat joue un rôle important, ils doivent être adéquats avec les recuits nécessaires à la densification du matériau. Après traitement thermique (séchage-recuit), l'échantillon (substrat + couche) va subir un refroidissement jusqu'à la température ambiante ce qui causer à une compressibilité des deux matériaux constituant l'échantillon. Dans ce cas, ils ont des coefficients de dilatations très proches, ce que minimise ce type des contraintes liées au stress compressif causé par la différence entre les coefficients de dilatation du substrat et du matériau déposé. Sa température de ramollissement doit être supérieure à la température de traitement final, et son coefficient de dilatation thermique doit être compatible avec celui du matériau déposé pour limiter les effets de contraintes lors du recuit.

Dans le cadre de ce travail, deux types de substrats ont été utilisés.

III.3.1.1. Verre:

Nous nous sommes intéressés à plusieurs substrats dont le verre, substrat isolant. Le premier type de verre avec dimensions 18 x 24 mm et d'épaisseur de l'ordre de 0,1 mm, et à cause les contraintes mécaniques lors les différentes étapes qu'ont entraîné trop de ruptures (substrat fragile); ce type de substrat a été abandonné par la suite.

Un autre type de verre; des simples lames de microscope (MENZEL: ISO Norm 8037/I), de forme rectangulaire et d'une épaisseur de l'ordre de 1mm. Ces substrats sont ceux que nous avons couramment utilisés vu leur faible coût; Cependant leur utilisation est limitée par la température de ramollissement qui est de 720°C [1].

Le choix du verre est dû aussi à la raison qu'il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films.

III.3.1.2. Silicium:

Puisque la croissance des nanofilms sur des surfaces pré-structurées est un domaine en pleine évolution et afin d'éviter les ruptures et les ramollissements - contraintes mécaniques générées lors des recuits-, en particulier à des températures supérieures, un autre type de

substrat a été utilisé, des substrats semiconducteurs (silicium orientés (111) d'épaisseur de *1mm*), ils sont de simples lames découpées le plus uniformément de forme rectangulaire.

III.3.2. NETTOYAGE DES SUBSTRATS:

Comme nous l'avons évoqué, ces substrats nécessitent une préparation particulière afin qu'ils servent de support au dépôt.

Le nettoyage des substrats est une étape très importante qui s'effectue dans un endroit propre, car cette étape détermine les qualités d'adhérence et d'homogénéité des couches déposées. Les substrats doivent être dépourvus de graisses, de rayures et d'impuretés comme la poussière. Le mode opératoire du nettoyage des substrats que nous l'avons choisi est le suivant:

- 1) Nettoyage aux ultrasons à l'aide un détergent: les lames sont plongées pendant trente minutes dans un bain de savon TDF4 dilué à 2 % dans de l'eau distillée.
- 2) Rinçage à l'eau distillée,
- 3) Nouveau nettoyage aux ultrasons mais cette fois-ci dans un bécher rempli de l'eau distillée, pendant cinq minutes, cette étape est effectuée cinq fois,
- 4) Après un dernier rinçage, le séchage par un gaz neutre (azote air).

Les substrats sont ensuite conservés à l'abri de la poussière.

III.3.3. PREPARATION SPECIFIQUE :

Afin de mesurer l'épaisseur de nos échantillons, nous avons besoin de créer une marche physique. Pour pouvoir réaliser cette analyse, une préparation spécifique (Figure III.2) a été faite pour un certain nombre de substrats. Le principe de cette Préparation est d'effectuer un masquage partiel et uniforme du substrat avant le dépôt, de sorte à pouvoir mesurer la marche ainsi obtenue à l'aide d'un enregistreur de profil sur le profilomètre.



Figure III.2: *Préparation du substrat pour la mesure d'épaisseur.
(Création d'une marche par un masquage partiel).*

III.4. PROCEDURE EXPERIMENTALE:

III.4.1. PRECURSEURS:

III.4.1.1. Choix de précurseur et de sa concentration:

Ce choix se fait en fonction de la réactivité, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Au sujet de la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation : en effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions [2].

Dans nos travaux les précurseurs utilisés pour l'élaboration des films purs et dopés sont des sels à faibles concentrations (molarités).

L'ensemble des réactifs utilisés lors des élaborations est présenté dans le tableau III.1.

Tableau III.1: Caractéristiques des différents réactifs utilisés.

Produit	Formule	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Utilisation	Point de fusion/ Point d'ébullition (°C/°C)	Fournisseur
2-méthoxyéthanol	CH ₃ OC ₂ H ₄ OH	76.10	99,3	Modificateur et Solvant	-85/124-125	Alfa Aesar
Monoéthanolamine (MEA)	H ₂ NCH ₂ CH ₂ OH	61.08	99+	Stabilisant	10/169-170	
2-propanol (Isopropyl)	(CH ₃) ₂ CHOH	60.10	99+	Solvant	-90/82-83	
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46.08	94-96	Solvant	-117 /79	
nitrate d'Aluminium nonahydrate	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	375,134	98	Dopant	73,5/135	
acétate de Zinc dihydrate	Zn(CH ₃ COO) ₂ . 2H ₂ O	219,51	97+	PrécurseurMatériau à déposer	237 (décomposition; perd son eau à 100°C)	
chlorure de cérium heptahydraté	CeCl ₃ .7H ₂ O	372.60	99	Précurseur Dopant	-90° Stabilité Hygroscopique / 78	NORMAPUR
chlorure d'étain dihydrate	SnCl ₂ .2H ₂ O	225,63	99	Précurseur Dopant	déshydratation à 37°C	
Nitrate de Cérium hexahydraté	Ce (NO ₃) ₃ .6H ₂ O	434,23	99,5	Précurseur	96 Stabilité Hygroscopique/200	Alfa Aesar
Eau distillée	H ₂ O	18	-	Facilite l'hydrolyse		-

III.4.2. PREPARATION DES SOLS:

Dans ce travail et pour chaque type des précurseurs cités au tableau III.1, nous avons préparé des solutions avec différentes concentrations. Les préparations sont effectuées avec les moyens du laboratoire, à savoir une balance d'une précision de $\pm 10^{-4}$ g.

Les solutions sont préparées sous une hotte aspirante par mesure de sécurité (la hotte permet d'empêcher toutes inhalations accidentelles des vapeurs résiduelles) selon les étapes suivantes:

- En pesant la masse de soluté nécessaire dans une coupelle.
- Mettre le contenu dans une fiole jaugée de volume $V=25, 50, 100$ mL,
- rincer à le solvant la coupelle afin de récupérer tous les cristaux.

On pourra se servir d'une pipette pasteur pour plus de précision. S'il est difficile d'introduire les cristaux dans le fiole (col trop étroit), on peut utiliser un entonnoir.

On pourra aussi réaliser une série de dilutions, afin d'obtenir les solutions-fille pour avoir des différentes molarités.

Les solutions obtenues, de concentrations connue, ont été placées dans des tubes à essais leurs concentrations marquées dessus.

III.4.2.1. Effet du solvant:

Le choix du solvant d'hydrolyse est important pour obtenir des sols, en évitant la formation de précipités, c'est pour cela, nous avons fait varier les deux paramètres: le solvant et la concentration. Le point d'ébullition du solvant est très important aussi, en utilisant un solvant possédant un point d'ébullition bas (éthanol, 78°C), l'évaporation est plus rapide que dans le cas d'un solvant possédant un point d'ébullition plus haut (2-méthoxyéthanol, 125°C) [3].

III.4.2.2. Solutions dopées:

La grande diversité de matériaux obtenus par voie sol-gel fait que ces matériaux sont utilisés dans de nombreuses applications. Les propriétés de certains matériaux oxydes peuvent être modifiées de façons importante en fonction de la présence d'éléments dopants (colorants, semiconducteurs, particules métalliques, terres rares,...) [4]. L'incorporation de dopants permet de développer de nouveaux systèmes compétitifs, tels que des cellules photovoltaïques [5].

Dans le présent travail, nous visons essentiellement l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc pur et dopé. En général, on obtient plutôt, par les techniques usuelles de fabrication, du ZnO ayant une conductivité de type n. Cette conductivité de type n est produite par un excès de zinc dans les couches de ZnO. Afin d'améliorer encore la conductivité des couches de ZnO, il est possible de doper ces couches. Les mécanismes de dopage sont soit substitutionnels en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différents, soit interstitiels en s'écartant de la stœchiométrie du ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène. Le type de dopant utilisé peut appartenir aux groupes III ou IV du tableau périodique des éléments (B, Al, Ga, In, Ge, Sn, ...). Dans ce cas, les atomes dopants vont, dans le cas du dopage substitutionnel, remplacer les atomes de zinc du

réseau atomique du ZnO [6]. Deux électrons de leur orbitale externe vont être utilisés pour la liaison ionique avec les atomes d'oxygène, et le reste des électrons de cette orbitale externe vont être cédés dans la bande de conduction. Le dopage avec les métaux de transition est l'une des plus importantes approches [7].

Plusieurs travaux ont été réalisés sur différents métaux : Fer (III), Zirconium, Manganèse, Chrome, Cobalt, Tungstène et Argent [8-12]... et rarement Cérium (Ce) [13].

Dans notre travail, on a utilisé trois types de dopants: l'aluminium, cérium et l'étain. Le choix du dopant est motivé par l'amélioration des propriétés électriques des couches minces de ZnO.

III.4.3. PREPARATION DES SOLUTIONS A BASE DE ZINC:

La solution de précurseur (sol) conduisant au dépôt de couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO) a été obtenue par dissolution d'acétate de Zinc dihydrate: $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$.

Le sol a été préparé à partir de la dissolution de quelques grammes dans un bécher contenant un volume de: 30ml du solvant: 2-méthoxyethanol ($CH_3OCH_2CH_2OH$) à température ambiante, un volume "quelques gouttes" de Monoéthanolamine (MEA: $HOCH_2CH_2NH_2$) est ajouté afin de dissoudre des précipités possibles d'hydroxyde de zinc, pour donner le rapport

molaire désiré égal à 1, $\frac{n(MEA)}{n(acétate : Zn^{+2})} = 1$. Le bécher est placé sur un agitateur magnétique

chauffant réglé à 70°C. La suspension est laissée sous agitation pendant 30-60 minutes environ. La solution devient alors transparente de couleur jaunâtre, légèrement visqueuse et sa molarité finale est de M mol/l.

Dans notre travail on a varié la molarité, en préparant des sols: 0,1; 0,3; 0,5 et 0,7 mol/l avec le pas 0,2 mol/l afin d'étudier l'influence de la concentration des précurseurs. Pour les effets des autres paramètres, le sol que nous avons retenu c'est celui de concentration: 0,3 mol/l.

Remarques:

- Notons que la dissociation des molécules formant ces précurseurs ne peut être réalisée qu'avec des températures élevées ($\sim 240^\circ C$) [14,15].
- La solution a été soumise à l'agitation sous air: cette phase d'agitation est destinée à insérer de l'oxygène de l'air afin de maintenir une certaine valeur du potentiel redox.

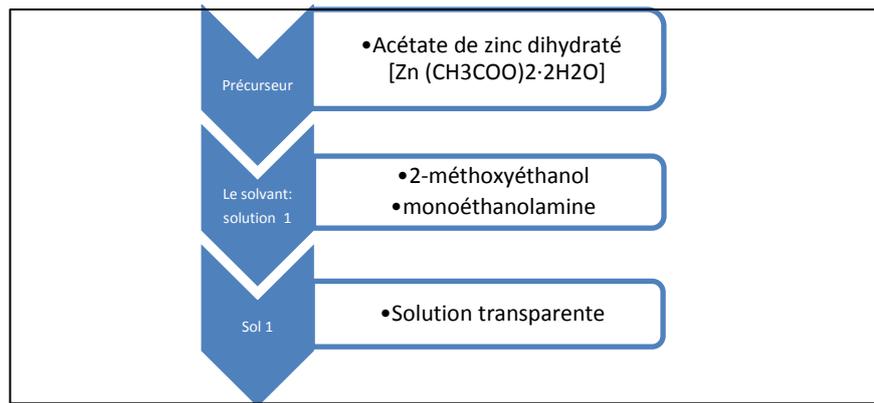


Figure III.3: Protocole de préparation du Sol à base de Zinc.

III.4.3.1. Dopage des solutions:

La souplesse de mise en œuvre autorise également une relative facilité de dopage (ions ou particules) des matrices d'oxyde, ce qui peut aussi faire suivant différents protocoles (Figure III.4). Le dopant pouvant être apporté soit via un précurseur alkoxyde, soit par un sel métallique (par exemple un chlorure ou un nitrate). Généralement, les précurseurs sont mélangés dans un même solvant avant l'hydrolyse (Figure III.4a), ce qui favorise une bonne homogénéité.

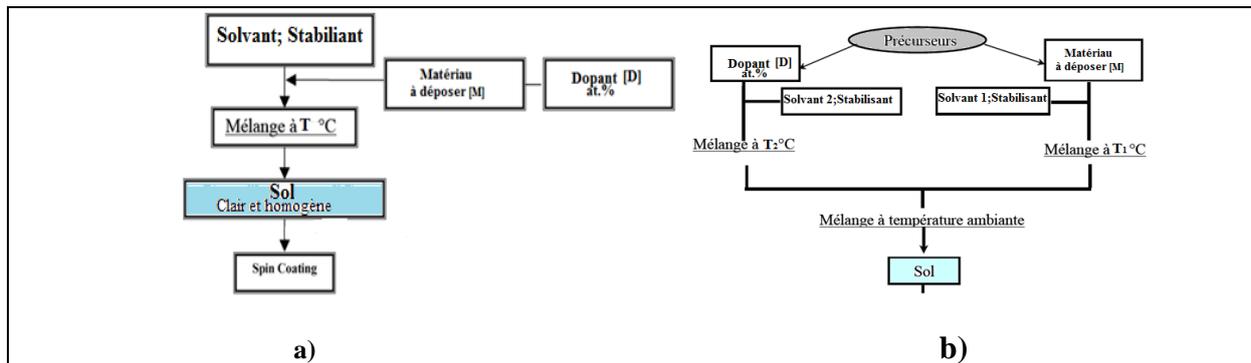


Figure III.4: Protocoles de préparation du Sols à base de Zinc dopé.

III.4.3.1.1. Préparation de la solution dopée à Al:

Pour doper la solution avec l'élément de l'Aluminium afin d'obtenir un taux massique (atomique) de dopage en Al %, on utilise les nitrate d'Aluminium nonahydrate $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$, on peut l'ajouter directement avant le solvant, ou on l'ajoute à une partie de la solution pur (M= 0,3 - Sol 1) pour avoir la concentration voulu. La concentration du dopant va de 1 à 10at.% (1, 3, 5 et 10%).

III.4.3.1.2. Préparation de la solution dopée à Sn:

La solution à base d'acétate de zinc dihydrate et m g de dichlorure d'étain dihydrate ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$), leur dissolution dans un volume de 30ml de 2-methoxyethanol à température ambiante avec l'ajout de l'MEA pour une proportion molaire :

$$\frac{n(MEA)}{n(acétate : Zn^{+2})} = 1, \text{ a conduit à}$$

une solution de plus en plus claire jusqu'à ce qu'elle soit transparente après agitation pendant 1h à température ambiante. La concentration de l'acétate dans la solution finale est de 0.3 mol/l. La masse **m** d'étain utilisée pour la préparation de la solution est calculée de façon à obtenir le taux de dopage voulu. Nous avons utilisé pour ce travail quatre solutions à des taux de dopage de: 1%, 3%,5% et 10%.

III.4.3.1.3. Préparation de la solution dopée à Ce:

La même préparation, la solution (0.3 mol/l) à base d'acétate de zinc dihydrate et **m** g de chlorure de cérium heptahydraté ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), permet d'obtenir le taux de dopage voulu, leur dissolution dans un volume de 30ml de 2-methoxyethanol avec l'ajout de l'MEA pour une proportion molaire égale à 1 placé sur un agitateur magnétique chauffant à 60°C. Nous avons utilisé pour ce travail les solutions de: 1%, 3%,5% et 10% comme taux de dopage.

III.4.4. PREPARATION DES SOLUTIONS A BASE D'ETAIN:

Pour la préparation de la solution d'étain nous avons suivi le même procédé à partir des chlorures d'étain hydraté et en utilisant le 2-propanol comme solvant. Dans un bécher fermé ou Sous vase clos, on mélange **m** g de ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), dans 30 cm³ de 2- propanol, et après un brassage avec un agitateur pendant une heure. La couleur de la solution change au cours du mélange, pour se stabiliser à une couleur claire. La masse **m** d'étain est calculée de façon à obtenir la molarité voulue (**0.3M**).

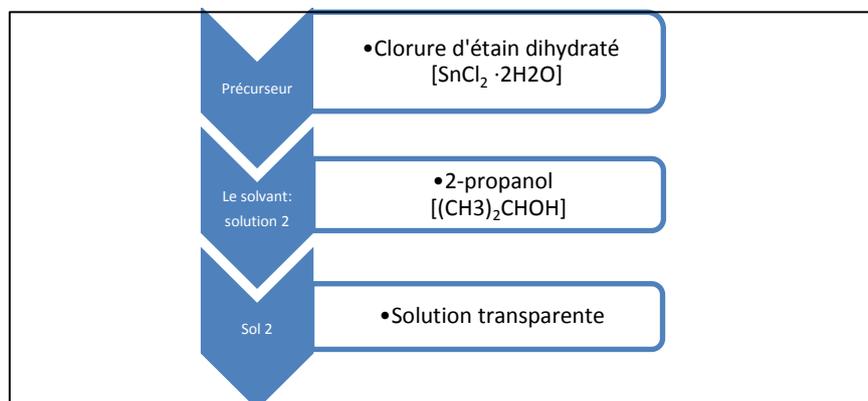


Figure III.5: Protocole de préparation du Sol à base de Sn.

III.4.5. PREPARATION DES SOLUTIONS A BASE DE CERIUM:

Deux types de précurseurs ont été utilisés pour la préparation de solutions (sols) conduisant au dépôt de couches minces de la cériine CeO_2 :

- chlorure de cérium heptahydraté: $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;
- Nitrate de cérium hexahydraté: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

III.4.5.1. Synthèse à base de chlorure de cérium:

Dans un bécher placé sur un agitateur magnétique chauffant à 60°C, quelques grammes de chlorure de cérium sont mélangés à de l'éthanol pendant 30 minutes pour avoir un sol d'une molarité de 0,3 mol/l.

III.4.5.2. Synthèse à base de nitrate de cérium:

Dans un bécher placé sur un agitateur magnétique chauffant réglé à 60°C et contenant un volume V de nitrate de cérium à M mol.l⁻¹, un volume égal à 30 ml de l'éthanol est ajouté. La suspension est laissée sous agitation pendant 30 minutes environ. La solution devient alors transparente légèrement visqueuse et sa molarité finale est de 0,3 mol/l.

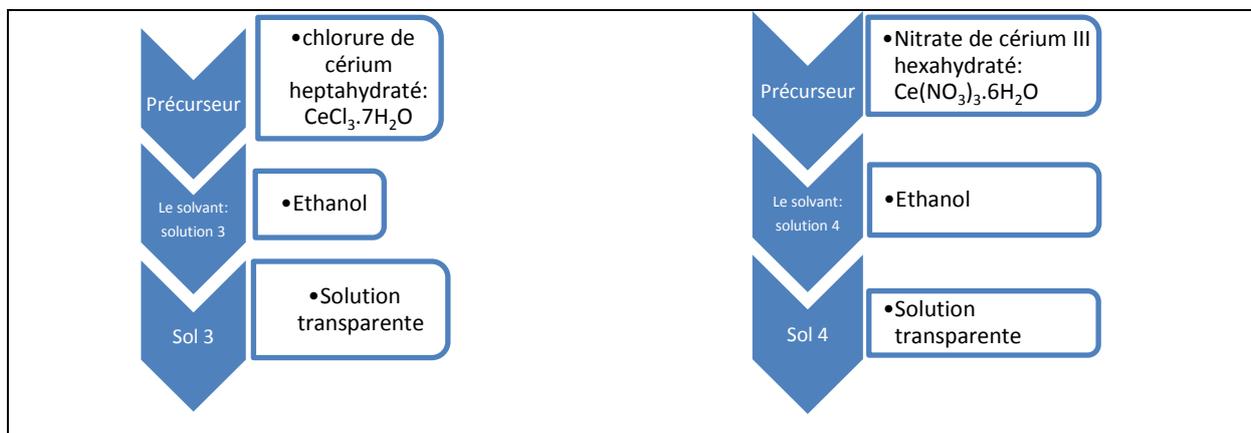


Figure III.6: Protocoles de préparation des Sols à base de Ce.

III.5. DISPOSITIF D'ELABORATION:

Tous les films étudiés dans ce travail ont été déposés à l'aide d'un dispositif de spin-coating SPIN150. Cet appareillage est placé dans une hotte aspirante par mesure de sécurité. En effet certains sols peuvent être nocifs, que ce soit par la nature toxique des précurseurs chimiques ou celle des autres produits rentrant dans la composition de la solution.

Avant de procéder aux dépôts des couches minces, nous avons commencé par une mise au point du banc de dépôt. Celle-ci consiste à effectuer, pour chaque programme de la machine, un essai de fonctionnement. Le but de ce travail préliminaire est l'optimisation de conditions opératoires.



Figure III.7: *Technique de Spin-coating (Spin-coater type spin150)*

III.6. PROCESSUS EXPERIMENTAL:

III.6.1. CONDITIONS OPERATOIRES:

Il faut noter que les difficultés de cette méthode résident dans l'optimisation de la vitesse (v), de l'accélération (a) et du temps (t) de rotation, c.-à-d. le programme réalisé au-dessus de dispositif par rapport aux qualités du sol utilisé (pureté, viscosité, concentration de précurseur). Des essais ont été donc réalisés afin d'optimiser l'ensemble du mode opératoire. Des défauts de structure qui peuvent apparaître lorsque les paramètres de rotation et les propriétés de la solution ne sont pas choisis convenablement. Ils peuvent influencer la qualité des couches obtenues. Entre autres ces conditions, on peut citer:

- La quantité initiale du sol: elle doit être déposée au centre du substrat et suffisante pour couvrir le substrat complètement et elle ne doit pas être en excès.
- Le solvant, il faut le choisir en testant les différents solvants afin d'obtenir le sol convenable.
- Il faut éviter l'introduction d'air dans le sol qu'il apparaitre comme des bulles d'air sur la surface de substrat lors la déposition du sol.
- La forme du substrat : elle doit être de préférence, symétrique (carrée par exemple) afin d'éviter l'augmentation de l'épaisseur du dépôt aux coins du substrat.
- la position du substrat: elle doit être au centre du support de spineur pour garder les mêmes conditions pour une bonne reproductibilité.
- La vitesse de rotation et le temps de rotation du substrat : en effet, lorsque le substrat tourne à haute vitesse de rotation, les forces centrifuges exercées sur la solution augmentent, ce qui

entraîne une augmentation de la quantité de la solution qui est éjectée hors du substrat et une diminution de l'épaisseur. C'est pour cela que le temps de rotation a une forte influence sur l'épaisseur finale de la couche : plus le temps de rotation est grand plus l'épaisseur est faible. Il faut ajuster les deux à l'aide d'un programme convenable. L'épaisseur du film, la vitesse d'évaporation et les forces en présence déterminent le temps de formation du dépôt [16].

- Cet appareillage doit être placé en position d'équilibre horizontale dans des conditions d'atmosphère de dépôt propre, sèche et homogène, ce qu'était assuré par une hotte aspirante.

III.6.2. PARAMETRES MODULABLES:

Il est important de citer les paramètres expérimentaux qui sont modulables et qui peuvent influencer la cinétique de croissance des couches, donc leurs propriétés. La méthode sol-gel est un processus empirique, les propriétés de la solution (type du précurseur, la concentration,...), le nombre de répétitions -les couches déposées-, les températures du traitement thermique (séchage et recuit) sont les principaux paramètres de dépôt. Dans ce travail d'optimisation de notre système; nous avons fait varier presque tous les paramètres cités ci-dessus. Sauf que, d'après la majorité des références [17,18], les variables les plus importantes qui jouent un rôle prépondérant et qui commandent la résistivité et les propriétés optiques du matériau sont la molarité, l'épaisseur et la température du recuit. C'est pourquoi; ces paramètres ont été variés sur de larges gammes de valeurs. Le chapitre quatre discute, en détail, les effets de ces paramètres sur les propriétés électriques (résistivité ρ) et optiques (transmission T), et également sur la structure cristalline et la morphologie de la surface des échantillons préparés.

III.6.3. OPTIMISATION DES CONDITIONS D'ELABORATION:

Le mode opératoire résulte de plusieurs essais que nous avons effectués afin d'aboutir à un produit ayant un aspect conforme à nos besoins et permet de donner des dépôts satisfaisants. L'objectif de ces essais est de remédier surtout au problème de l'endommagement et du décollement des couches.

Les paramètres de spin-coating ne sont pas les plus critiques, mais il faut cependant rester dans des normes habituelles d'utilisation comme une faible première vitesse pour étaler la solution sur le substrat et une vitesse assez haute pour évaporer le solvant pour la deuxième étape. Finalement les vitesses que nous avons déterminées comme satisfaisantes sont proches de celles conseillées dans la littérature, soit environ 5 - 10 s avec 500-1000 tours/min pour la première phase d'étalement et de 20- 30 s à 3500-4500 tours/min pour la phase plus critique d'évaporation [19].

Pour le séchage aussi, on a procédé à leur séchage à des différentes températures pendant des diverses durées. Il nous a semblé que les couches obtenues après séchage à 200-250°C pendant 5mn ont une bonne adhérence et optiquement meilleures. La cristallisation des films préparés à partir de ces types des solutions "précurseur+ solvant" commence à environ 250 °C. D'autre part, lorsque la température de séchage est trop faible (inférieur à 200 °C), la vaporisation complète et la décomposition thermique ne se produit pas à cette étape. Lorsqu'elle est trop élevée (au-dessus de 300 °C), la vaporisation des solvants et la décomposition thermique se produit brutalement et simultanément avec la cristallisation, ce qui perturbe la croissance cristalline préférée [19]. C'est pourquoi on a adopté ces conditions pour l'élaboration des couches minces.

III.7. FABRICATION DES COUCHES MINCES:

Le procédé spin coating utilisé pour ces oxydes consiste en l'hydrolyse de composés métalliques dans des solutions alcooliques. Ces composés sont convertis en oxydes durant et après contact du substrat avec la solution déposée.

La figure ci-dessous (Figure III. 8) représente schématiquement les étapes de préparation d'une couche mince d'oxyde pur ou dopé par le procédé sol-gel tel que développé pour ce travail. Une procédure monocouche et multicouche a été adoptée afin d'obtenir un dépôt final (une couche ou multicouches). Après le dépôt de chaque monocouche, l'échantillon a été séché à 200-250°C pendant 05 min. Le dépôt multicouche final préparé sur lames de verre ou silicium a été traité pendant 1h à une température comprise entre 350 et 600°C.

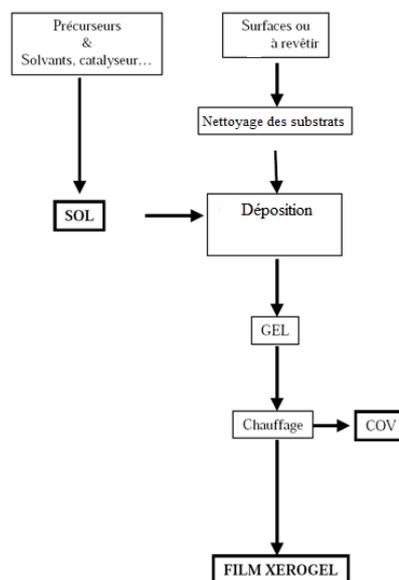


Figure III.8: Schéma représentatif du mode de fabrication des couches mince par spin coating.

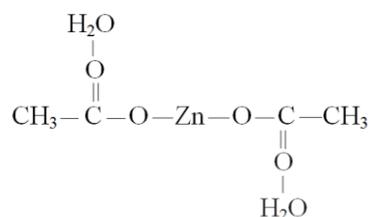
III.7.1. ÉLABORATION DES ÉCHANTILLONS:

Tout d'abord on prélève à l'aide d'une seringue (ou burette) une petite quantité ~250 µl de la solution. Puis on la dépose sur le substrat monté sur le support de spineur qui est ensuite animé d'une vitesse de rotation.

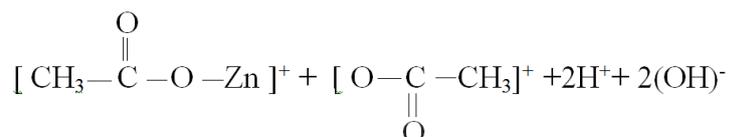
III.7.1.1. Elaboration des couches minces de ZnO:

III.7.1.1.1. Chimie des solutions:

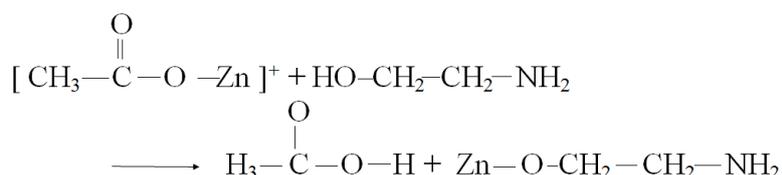
Considérant que les molécules d'eau en acétate de zinc dihydrate sont liés par de l'oxygène par la liaison C = O, on obtient alors la formule moléculaire sur le plan pour l'acétate de zinc dissout dans du 2-méthoxyéthanol suivante [20]:



L'acétate de zinc se transforme en mono-acétate de Zn (C₂H₃O₂) dans le 2-méthoxyéthanol, ce qui peut aboutir à partir de la formule précédente, à la composition suivante:



Dans notre travail (solution éthanoïque, [H₂O] / [Zn²⁺] = 2), l'hydrolyse et la condensation de Zn²⁺ sont relativement lents, en raison des faibles quantités d'eau. MEA agit comme un stabilisant qui retarde également la condensation Zn²⁺. Cependant, sa présence augmente le pH, qui doit favoriser la formation de ZnO. La réaction entre le mono-acétate de Zinc et MEA entraîne la formation de ZnO:



Dans le cas des dépôts, ces réactions sont plus ou moins simultanées.

III.7.1.1.2. Dépôt:

Après leur préparation, selon la composition souhaitée, les solutions de précurseurs (sols) sont étalées radialement sur le substrat avec une vitesse de rotation.

Pour les couches pures de ZnO, la durée de la rotation a été de 35 secondes "5-25-5sec", selon le programme avec le protocole de dépôt suivant :

- ✚ Le programme :
 - Phase1: accéléré, $a = 600$ rpm/s, la durée $t_a = 5$ s.
 - Phase2: uniforme, $v = 3000$ rpm, $t_u = 25$ s,
 - Phase3: décéléré, $t_d = 5$ s.
- ✚ Le liquide déposé sur le substrat subit une évolution rapide. Les précurseurs et les espèces hydrolysées sont tout d'abord concentrés à la surface du support par drainage et évaporation des solvants, ce qui a pour conséquence de les rapprocher les uns des autres et d'augmenter les cinétiques de polymérisation. Il y a ainsi formation d'un réseau tridimensionnel de chaînes polymériques remplis de solvant qui sera éliminé par séchage du dépôt.
- ✚ À la fin du chaque dépôt; nous récupérons l'échantillon après un certain temps pour laisser l'évacuation des gaz se termine. juste après, les couches sont directement introduites dans le four afin d'évaporer le solvant et d'améliorer l'adhérence des couches.
- ✚ On répète cette procédure plusieurs fois pour réaliser une série d'un tels nombre des couches successives pour chaque échantillon.
- ✚ Pour finir, on applique le cycle de traitement thermique (recuit) pour l'évaporation du solvant et pour la cristallisation de l'oxyde.

III.7.1.1.3. Echantillons d'oxyde de Zinc non dopé:

Plusieurs échantillons ont été réalisés, des échantillons à base des oxydes uniquement, le tableau suivant (Tableau III.2) rassemble les échantillons préparés selon les paramètres de dépôts cités dans le tableau.

Tableau III.2: Echantillons de ZnO préparés par spin coating : notations et conditions opératoires.

Echantillon	Z.0,1 M	Z.0,5 M	Z.0,7 M	Z	Z.T0	Z.T1	Z.T3	Z.T5 10chs	Z 10	Z 8	Z 3	Z 2	Z 1	Z.Si	Z.Si	
Substrat	verre													Si (111)		
molarité	0,1	0,5	0,7	0,3												
Répétitions	5							10		8	3	2	1	5	8	
Température de recuit T_{rec} (°C)	450				0	350	600	500	450							

Remarque: Z.0,3M= Z 5= Z.T2=Z.

III.7.1.1.4. Echantillons d'oxyde de Zinc dopé:

Alors que dans le cas du dopage on peut augmenter la durée pour avoir des couches de bonne qualité de fait que les solutions dopées sont plus visqueuses et demandent donc plus de temps pour s'écouler, le temps peut être s'élargir. Dans notre cas, nous ne l'avons pas changé, puisque les solvants sont toujours des alcools. Le tableau III.3 rassemble les échantillons à base de Zinc et les dopants et les paramètres des dépôts.

Tableau III.3: Echantillons de ZnO dopé : notations et conditions opératoires.

Echantillon	Z 0%	Z.Al 1%	Z.Al 3%	Z.Al 5%	Z.Al 10%	Z.Sn 1%	Z.Sn 3%	Z.Sn 5%	Z.Sn 10%	Z.Ce 1%	Z.Ce 3%	Z.Ce 5%	Z.Ce 10%
Substrat	Verre												
molarité	0,3												
Répétitions	5												
Traitement Thermique	Séchage $T_s=250^{\circ}\text{C}$;5 min / recuit $T_{\text{rec}}=450^{\circ}\text{C}$; 1h.												

III.7.1.2. Elaboration des couches minces de SnO₂ :

Après leur préparation, selon la concentration souhaitée, la solution de précurseurs (sol2) est étalée radialement sur le substrat avec une vitesse de rotation. La durée de la rotation était de 35 secondes "5-25-5sec", le même programme que de celui de préparation de ZnO:

✚ Le programme :

Phase1: accéléré, $a=600$ rpm/s, la durée $t_a=5$ s.

Phase2: uniforme, $v=3000$ rpm, $t_u=25$ s,

Phase3: décéléré, $t_d=5$ s.

✚ même mode d'élaboration est suivi après récupération d'échantillon et le sécher, on répète cette procédure plusieurs fois pour réaliser une série d'un tels nombre des couches successives pour chaque échantillon et en fin on passe au recuit pour l'évaporation du solvant et pour la cristallisation de l'oxyde.

Le tableau III.4 rassemble les échantillons préparés selon les paramètres de dépôts cités le - dans.

Tableau III.4: Echantillons d'oxyde d'étain déposés par spin coating : numérotation et conditions expérimentales.

Echantillon	Sn. 1	Sn. 3	Sn. 5
Substrat	Verre		
Molarité	0,3		
Répétitions	1	3	5
Traitement Thermique	Séchage $T_s=250^{\circ}\text{C}$;5 min / recuit $T_{rec}=450^{\circ}\text{C}$; 1h.		

III.7.1.3. Elaboration des couches minces de CeO_2 :

Les solutions préparées de précurseurs (sol3, sol4) sont étalées radialement sur le substrat. La durée de dépôt était de 30 secondes "5-20-5sec", suivant le programme:

✚ Le programme :

Phase1: accéléré, $a=600$ rpm/s, la durée $t_a=5$ s.

Phase2: uniforme, $v=3000$ rpm, $t_u=20$ s,

Phase3: décéléré, $t_d=5$ s.

✚ Après récupération d'échantillon et séchage, ce cycle se répète plusieurs fois pour réaliser une série d'un tels nombre des couches successives pour chaque échantillon avant de passer au traitement thermique (recuit).

Le tableau suivant (Tableau III.5) rassemble les échantillons préparés selon les paramètres de dépôts cités.

Tableau III.5: Echantillons d'oxyde de cérium élaborés par spin coating : numérotations et conditions opératoires.

Echantillon	Ce 1	Ce 3	Ce 5	Ce 6	Ce 8
Substrat	Verre				
Molarité	0,3				
Répétitions	1	3	5	6	8
Traitement Thermique	Séchage $T_s=200^{\circ}\text{C}$; 5 min / recuit $T_{rec}=450^{\circ}\text{C}$; 1h.				

III.7.2. DENSIFICATION DES COUCHES MINCES:

L'étape du dépôt est suivie par deux autres opérations thermiques essentielles: le séchage et le recuit. Ils sont nécessaires à l'obtention des couches minces de bonne qualité.

III.7.2.1. Séchage des couches minces:

Une fois déposées, les couches minces ont subi un séchage à $200-250^{\circ}\text{C}$ pendant 5min, il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant et de gélifier la couche.

Le séchage est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité ; elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores (c.f. chapitre II).

Pour l'élaboration de nos couches, nous avons procédé à des séchages de 5 minutes pour éviter la création de craquelures dans le matériau, après avoir attendu un peu de temps que les produits les plus volatils se soient évaporés.

Le cycle : spin + séchage, est répété plusieurs fois pour l'obtention d'un film final multicouche. Dans ce travail nous nous sommes intéressés aussi par l'effet de nombre de répétition (cycles ou couches).

Remarque:

- La cristallisation du film de ZnO préparé à partir de la dissolution d'acétate de zinc dans du solvant: 2-méthoxyethanol et de Monoéthanolamine commence à environ 250 °C [21,22].
- La plupart des auteurs signalent qu'il est important de mentionner que la cristallinité et, donc, l'orientation cristallographique des couches de dioxyde d'étain dépend beaucoup de la température de leur élaboration indépendamment de la technique d'élaboration. Andreazza et al. [23], et Devers et al.[24] ont élaboré des films de dioxyde d'étain par électrodéposition. L'oxydation de ces nano agrégats d'étain a été réalisée entre 270 °C et 300 °C.

III.7.2.2. Recuit des couches minces:

Après le séchage, un gel dense est obtenu, peut être imbibé encore de solvant. Ce gel subit un traitement thermique de recuit destiné à sa transformation en un film dense.

La densification finale est obtenue après un recuit dans un four classique à résistances, pendant 60 minutes à l'air, et à une température variant de 350 °C à 600°C. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré.

A la fin de ces synthèses, les échantillons sont maintenus à température ambiante.

III.7.2.2.1. Four de recuit:

Le recuit thermique est effectué au laboratoire en four à moufle (figure III.9). La température cible doit préférentiellement rester inférieure à la température de transition vitreuse du verre substrat. La vitesse de refroidissement est également un critère important afin de ne pas briser le verre. Typiquement lors de nos expériences nos verres sont recuits à $T_{rec}=350 - 600^{\circ}\text{C}$.



Figure III.9: Four à moufle. [Institut Prisme de Chartres]
*"Les portes échantillons sont isolés des parois par des supports en céramique
Pour un recuit homogène".*

III.8. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET OUTILS DE CARACTERISATION:

Dans cette partie, nous allons nous concentrer sur les équipements du laboratoire. Dans un premier temps, on présentera de façon détaillée les moyens techniques permettant les caractérisations des couches minces élaborés par la méthode de centrifugation spin coating. Lorsque les couches sont recuites, leur caractérisation est indispensable, d'une part pour vérifier la qualité des échantillons, et d'autre part pour déterminer leurs caractéristiques physico-chimiques principales.

L'analyse des couches minces que nous avons réalisée porte sur la mesure de leurs épaisseurs par un profilomètre et l'étude de leurs morphologies (états de surface) et la caractérisation microstructurale par les microscopies électroniques à balayage (MEB), à force atomique (AFM) et à transmission (MET). L'investigation de l'état structural des échantillons a été effectuée par diffraction des rayons X. Enfin les mesures optiques et électriques des dépôts sont réalisées.

III.8.1. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE:

La microscopie électronique permet de sonder la matière à une échelle nanométrique voire atomique via un faisceau d'électrons de haute énergie.

III.8.1.1. Microscope électronique à balayage (MEB):

Dans le cadre de notre étude, le microscope électronique à balayage (MEB) est utilisé pour observer les dépôts réalisés. Il nous fournit une information sur la qualité de nos dépôts et par fois la taille des grains. Toutefois, compte tenu de la taille de ces derniers (quelques nanomètres), l'observation est à la limite de la résolution de l'appareil (en électron secondaire de l'ordre de 3,5 nm).

III.8.1.1.1. Principe:

Le fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode (un faisceau émis par un filament de tungstène soumis à une haute tension) et la détection de signaux provenant de l'interaction entre ces électrons et un échantillon. L'envoi par différentes lentilles électromagnétiques d'un faisceau d'électrons incidents d'énergie E_0 (200 à 300 kV) sur la surface d'un échantillon entraîne un certain nombre de phénomènes dont la formation d'électrons secondaires et rétrodiffusés et l'émission de photons X qui sont les trois principaux signaux utilisés en microscopie électronique à balayage (Figure III.10). Chacun de ces éléments présente des caractéristiques liées aux propriétés chimiques du matériau et au relief du matériau. Le volume maximum d'interaction est d'environ $1 \mu\text{m}^3$ [25].

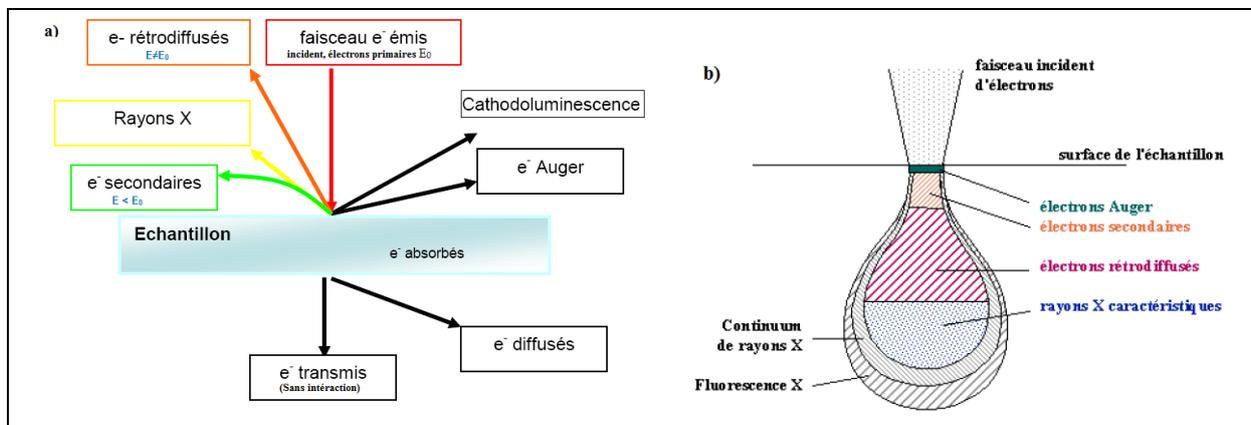


Figure III.10: a) schéma descriptif des types d'électrons mis en jeu lors de l'utilisation du MEB. b) : poire de diffusion [25].

- Les électrons secondaires sont créés par l'éjection d'un électron faiblement lié d'un atome de l'échantillon par un électron incident qui lui a cédé une partie de son énergie. Ces électrons ont une faible énergie cinétique et seuls ceux générés à la surface de l'échantillon peuvent être observés. Ces électrons permettent d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon.

- Les électrons rétrodiffusés sont des électrons incidents qui sont rentrés en collision avec des noyaux des atomes de l'échantillon. Ils repartent avec une énergie proche de E_0 . Ces électrons

sont sensibles au numéro atomique des atomes de l'échantillon et permettent d'obtenir une image par contraste de numéro atomique.

- Les rayons X sont créés par désexcitation d'un atome de l'échantillon suite à son ionisation. L'énergie des rayons X est caractéristique de l'élément et du niveau électronique dont ils sont issus. Leur détection permet donc d'obtenir des renseignements sur la nature chimique des éléments constituant l'échantillon. Les photons X sont comptabilisés en nombre de coups (paramètre de réglage) et rangés selon leur énergie par le détecteur EDS ce qui permet d'identifier les éléments. La technique relative à la détection des rayons X est appelée spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS). Cette méthode permet d'obtenir une analyse élémentaire semi-quantitative de l'échantillon étudié. La détermination se fait à l'aide du logiciel « INCA », on observe au microscope la zone intéressée et le faisceau électronique de mesure est dirigé sur les zones retenues comme les plus intéressantes pour l'analyse élémentaire ce qui permet de caractériser la composition du matériau. Par cette méthode, on peut faire une analyse stœchiométrique par rapport à l'oxygène ce qui permet d'obtenir une information d'occupation d'espace et donc de structure.

Dans le cadre de notre étude, le MEB a principalement été utilisé afin d'obtenir deux types d'information : la taille et la morphologie des particules synthétisées (via le signal des électrons secondaires et par la détection d'électrons rétrodiffusés en mode VP) d'une part ainsi que les éléments (nature et concentration relative) présents au sein de l'échantillon (via le signal des rayons X) d'autre part.

III.8.1.1.2. Description de l'appareillage:

Le microscope électronique à balayage (figure III.11) utilisé est un système LEO 430VP. Ce système comporte:

-une chambre (300 mm de profondeur, 265 mm de largeur et 190 mm de hauteur) équipée d'un platine "porte échantillon" à 5 degrés de liberté (X = 100 mm, Y = 120 mm, Z = 35 mm, rotation de 360° et inclinaison 0 à 90°),

-un canon à électrons et un accélérateur d'électrons (200 V à 30 kV) maintenus sous un vide secondaire de l'ordre de $4 \cdot 10^{-3}$ Pa, quel que soit le mode utilisé (pression variable VP ou normal HV),

-un détecteur d'électrons secondaires réglable en continu de -280 V à +400V permettant l'étude de la topographie du matériau à haute résolution,

-un détecteur d'électrons rétrodiffusés,

-un détecteur pour la microanalyse par spectroscopie (EDS) ISIS 300 permettant la détection des éléments à partir du Béryllium.

-un dispositif de visualisation *in situ*, deux moniteurs.

Le microscope utilise un programme (Léo V3.01) pour la visualisation des échantillons pour les modes, normal et pression variable d'une part et imagerie par détection d'électrons secondaires et rétrodiffusés d'autre part.

- L'appareil est équipé d'un logiciel « INCA » avec un moniteur, permettant de travailler sur chaque point de l'écran en post traitement.



Figure III.11: *Microscope Electronique à Balayage. [PRISME, site de Chartres]*

III.8.1.1.3. Préparation des échantillons :

La qualité des images obtenues en microscopie électronique à balayage dépend grandement de la qualité de l'échantillon analysé. Idéalement, il doit être plat et doit être conducteur afin de pouvoir évacuer les électrons. Il doit également être de dimension relativement petite. Nous travaillons sur des substrats isolants. Plusieurs méthodes peuvent résoudre ce problème. Il est possible de métalliser les échantillons, c'est-à-dire de les recouvrir d'une fine couche de carbone ou d'or ou encore d'utiliser une résine afin d'obtenir de meilleurs résultats. Une dernière méthode est possible, nous travaillons avec celle-ci. Elle consiste à utiliser le MEB en pression variable. Pour améliorer l'étude nous plaçons du scotch carboné sur le porte échantillon pour faire un pont afin d'évacuer les électrons restés sur le dessus de l'échantillon. On a utilisé cette préparation pour quelques échantillons pour des vues latérales afin de mesurer l'épaisseur, et de voir s'il y a de la diffusion de la matière déposée dans le verre; cette préparation était comme suit:

- Introduction d'échantillon dans une résine soluble type « Technovit » permettant la manipulation de l'échantillon. La préparation de la résine est délicate, notamment dans le choix des proportions dans le mélange poudre-solution. L'échantillon doit être le plus vertical possible pour l'étape de polissage.

- Polissage fin de la surface réalisé à l'aide de disques de grains très fins et de dimensions variables.
- Mise en place dans le microscope, en collant des bandes de carbone sur l'échantillon afin d'absorber une partie du faisceau incident qui charge le verre du fait de ses propriétés diélectriques et évite ainsi la perturbation de l'imagerie

III.8.1.1.4. Pression variable: mode VP :

Le microscope possède un mode pression variable (VP). Ce système permet d'effectuer l'observation d'échantillons non-conducteurs sans préparation particulière ("flash" d'or sur la surface). Son principe permet ainsi de faire une observation des échantillons après oxydation et ainsi un contrôle des dépôts oxydés avant les mesures électriques.

En mode VP, la colonne reste sous vide secondaire alors que dans l'enceinte la pression est ajustée entre 1 et 400 Pa par un flux d'air injecté pour évacuer les électrons afin d'éviter le phénomène de charge au détriment de la résolution. L'étanchéité entre la colonne et la chambre est assurée par un diaphragme (fixe aperture) placé à la sortie de la colonne. Dans ce mode l'imagerie est assurée par le détecteur d'électrons rétrodiffusés équipé d'un appareillage permettant l'observation du relief de l'échantillon.

III.8.1.2. Microscopie électronique à transmission (MET):

Le MET a été utilisé lorsque la résolution du MEB s'avérait insuffisante, afin de déterminer la taille et la morphologie des grains. Effectivement, dans le cas des nanomatériaux, l'utilisation du MEB n'est pas opportune. Ceci est dû au fait que la taille très faible des particules est très inférieure à la limite de résolution du MEB ; par conséquent, l'étude des images réalisées sur une telle classe de matériaux n'apporte qu'une indication d'ensemble sur une possible auto organisation des nanoparticules. De ce fait vient l'importance du microscope électronique à transmission pouvant donner des informations avec une bonne résolution sur les nanomatériaux.

Cette technique permet d'avoir des informations sur la microstructure et la morphologie des nanoagrégats constituant nos dépôts.

Les figures de diffraction électronique permettent une identification structurale des phases présentes sur les dépôts analysés. Les distances réticulaires ont été déduites des diagrammes de diffraction en prenant l'or comme étalon. L'imagerie apporte quant à elle des informations sur la percolation des grains constituant les dépôts et la taille de ces cristallites [26].

La microscopie électronique à transmission (MET) a été effectuée au Centre de Microscopie Electronique (CME) de l'Université d'Orléans. Les analyses ont été réalisées par M. Dominique Jalabert.



Figure III.12: *Microscope Electronique à Transmission (MET).*
[CME: l'Université d'Orléans]

III.8.1.2.1. Principe général :

Le principe du MET est la formation d'une image d'un échantillon mince par des électrons transmis. Un schéma de principe de fonctionnement est présenté figure III.13. Un faisceau d'électrons est généré et accéléré par un canon à électrons. Il est ensuite focalisé en direction de l'échantillon par des lentilles magnétiques. Un second système de lentilles magnétiques permet d'agrandir l'image obtenue.

Les images de morphologie et les diagrammes de diffraction électronique viennent respectivement de la détection des électrons transmis et des électrons diffractés (Le mode imagerie conventionnelle et le mode diffraction). Il y a aussi le mode imagerie en haute résolution (HR-MET). Des images d'interférence entre toutes les ondes diffusées par les atomes de l'échantillon sont obtenues par ce mode, ces images permettent de visualiser les plans cristallins.

Des diagrammes de diffraction en aire sélectionnée ainsi que des images ont été réalisés sur certains échantillons d'intérêt. Les résultats obtenus en MET ont été comparés à ceux obtenus en DRX.

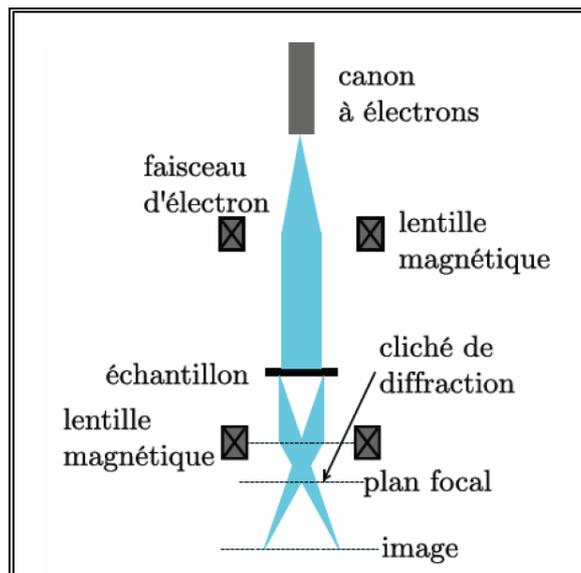


Figure III.13: Principe de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission.

III.8.1.2.2. Paramètres Expérimentaux :

Les conditions expérimentales sont différentes de celles utilisées pour le MEB. Les tensions d'accélération sont généralement comprises entre 100 et 300 kV et les courants sont plus faibles que ceux utilisés pour le MEB.

Le MET utilisé est un Philips CM 20; résolution 0,27 nm, fonctionnant à une tension d'accélération de 200kV.

L'imagerie en MET requiert des échantillons de très faible épaisseur. La technique utilisée pour la préparation des échantillons comporte plusieurs étapes [27]; Dans un tube à essai, une petite quantité de dépôt gratté a d'abord été suspendue dans du méthanol. Afin d'homogénéiser la suspension, le tube à essai a ensuite été passé aux ultrasons. Puis une goutte colloïdale de la suspension a été déposée sur une grille de cuivre carbonée - recouverte d'une très fine couche de carbone amorphe (20 à 30 nm d'épaisseur)- dont un schéma est donné (Figure III.14), Le séchage final par évaporation du méthanol est effectué sous une lampe. L'évaporation du solvant laisse un dépôt contenant les particules sur la grille. Après, le tout est inséré dans la chambre d'analyse. On obtient une image à partir de laquelle il est possible d'établir une distribution de tailles et de visualiser les différentes formes des particules. A partir de ces analyses on déduira le mode de croissance des particules.

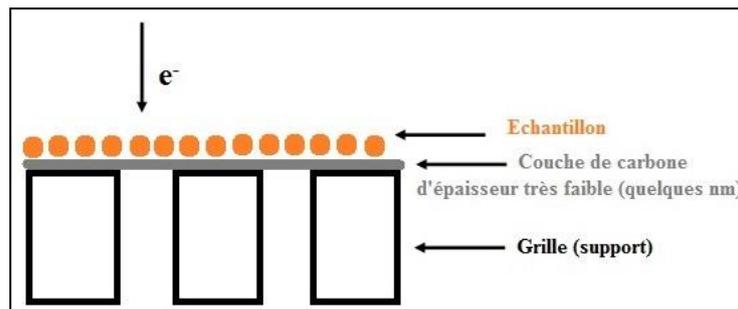


Figure III.14: Schéma de la vue en coupe de la grille carbonée utilisée pour la préparation des échantillons en MET.

III.8.1.2.3. Extraction des informations:

- L'imagerie apporte quant à elle des informations sur la percolation des grains constituant les dépôts et la taille de ces cristallites. Des analyses granulométriques ont été réalisées à partir de certaines images MET. Elles ont consisté à mesurer la taille du maximum des grains pour chaque image, à l'aide d'un logiciel (i.e: Digital Micrograph).
- Estimation des distances inter-réticulaires d_{hkl} sur un diagramme de diffraction électronique en aire sélectionnée: La diffraction électronique permet une analyse plus locale mais moins précise en ce qui concerne le calcul des distances inter-réticulaires que la diffraction des rayons X.

Un diagramme de diffraction d'un polycristal (composé de plusieurs cristallites d'orientations cristallines et de distances inter-réticulaires différentes) est constitué de plusieurs anneaux centrés sur une tâche centrale. Les anneaux représentent un ensemble d'une infinité de point. Chaque point est un faisceau diffracté correspondant à une orientation bien particulière. Chaque point représente un nœud du réseau réciproque qui coupe la sphère d'Ewald. La sphère d'Ewald de rayon $1/\lambda$ et de centre le cristal étudié est schématisé, figure III.15. Elle décrit toutes les directions possibles que peut prendre le vecteur d'onde de l'onde diffractée. Le rayon de la sphère étant très grand devant le pas du réseau réciproque, cette portion peut être assimilée à un plan. Le diagramme de diffraction est une représentation de la sphère d'Ewald (de son plan tangent en fait) donc lorsqu'une cristallite diffracte, il y a un point sur la sphère d'Ewald, point que l'on visualise sur le diagramme de diffraction.

D'après le schéma, on a:
$$\boxed{tg(2\theta) = \frac{R}{L}}$$

En faisant l'hypothèse que les angles mis en jeu dans le phénomène de diffraction sont petits, il est possible d'émettre l'approximation suivante: $tg\alpha \approx \alpha$

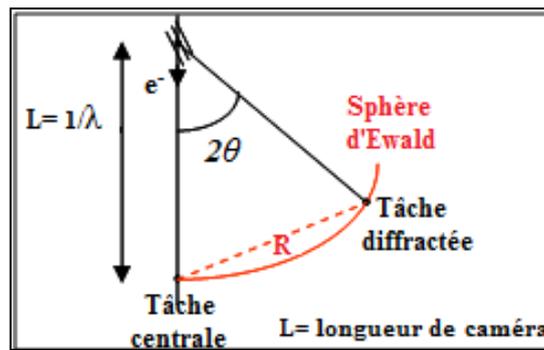


Figure III.15: Schéma de la sphère d'Ewald.

La loi de Bragg et la formule ci-dessus peuvent donc s'écrire de la manière suivante

$$2d_{hkl}\theta = \lambda \text{ et } 2\theta = \frac{R}{L}. \text{ Ceci mène donc à l'égalité suivante : } \boxed{\lambda.L = R.d_{hkl}}.$$

L'analyse des diagrammes de diffraction a été réalisée à l'aide de cette formule, où: $\lambda.L$ est une constante du microscope. En général, cette constante est déterminée avant chaque série d'analyse à l'aide d'un échantillon étalon d'or dont les distances inter-réticulaires sont connues. En mesurant le rayon R des anneaux d'un diagramme, on remonte à la valeur d'intérêt d_{hkl} .

III.8.2. MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE :

La microscopie à force atomique (AFM) est très adaptée à la caractérisation de la surface des matériaux, cette technique permet d'obtenir une information quantitative des morphologies locales et sous certaines conditions de déterminer la taille des grains [28].

L'étude en microscopie à force atomique (AFM) a été effectuée au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (PMC) de l'Université d'Orléans. Les analyses ont été réalisées par Pr. VAYER Marylène.



Figure III.16: Microscopie à Force Atomique.
[PMC: Université d'Orléans].

III.8.2.1.Principe:

Le principe de l'AFM utilisé repose sur la mesure de la force qu'exerce une pointe placée à l'extrémité d'un microlevier (cantilever) sur un échantillon au cours d'un balayage à sa surface. Un faisceau laser illumine le microlevier avant d'être réfléchi sur une photodiode. Ce détecteur mesure alors la déflexion du microlevier (Figure III.17).

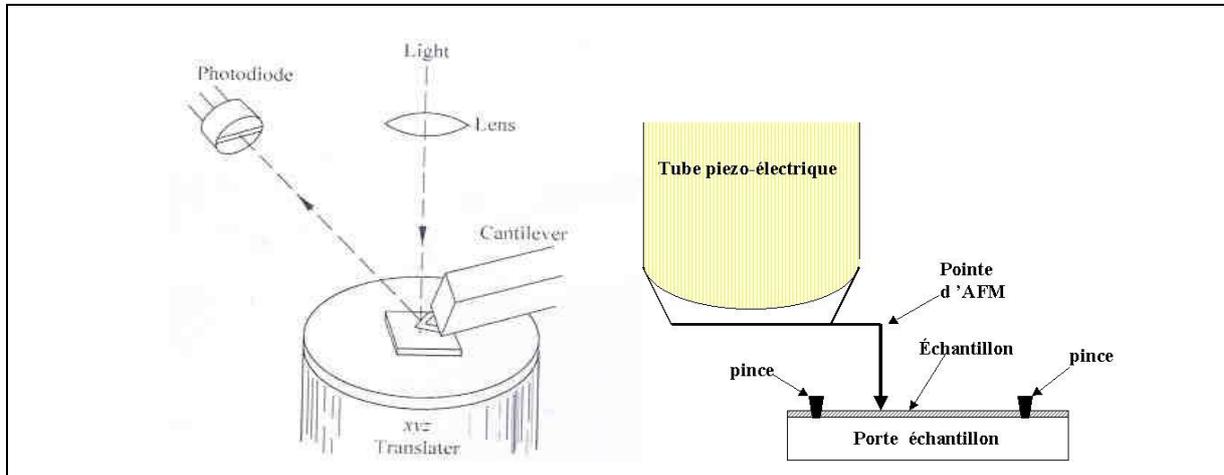


Figure III.17: Schémas de principe d'un AFM [28].

Lorsqu'une surface est balayée, les atomes en bout de pointe et les atomes à la surface de l'échantillon interagissent par apparition de micro répulsion. Cette force de répulsion (capillaires, électrostatiques, Van der Waals, frictions...) qui respecte parfaitement la topographie de l'échantillon est proportionnelle à la déflexion du microlevier. Les images de la surface sont ainsi obtenues par des déplacements horizontaux et verticaux de la pointe par rapport à l'échantillon.

III.8.2.2.Paramètres expérimentaux:

Le microscope est un système utilisant le mode sans contact pour uniquement la topographie en qualité. La pointe utilisée correspond au SiN₄ ayant pour longueur 225 µm, une fréquence de 75 KHz, une constante de raideur k de l'ordre de 2.8 N/nm et de rayon de courbure inférieur à 25 nm. Cette pointe qui est revêtue d'une couche mince de platine conductrice est ensuite montée sur une petite céramique piézoélectrique (Figure III.18). Ce dispositif placé sous le microscope est réglé de façon à optimiser la détection de la déflexion de la pointe durant les analyses de surface. Après avoir placé l'échantillon sur la platine, une remontée mécanique, contrôlée par l'automatisme du microscope (logiciel NanoScope 5.30r2), permet le contact avec la surface de l'échantillon à quelques distances interatomiques de la pointe. La vitesse de balayage est comprise entre 20 et 100 nm/s.

III.9. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX):

Dans le cadre de notre étude, la diffraction des rayons X a été essentiellement utilisée pour identifier les potentielles phases cristallines en présence, déterminer les paramètres de la maille de ces phases et estimer la taille moyenne des cristallites. Cette technique d'analyse non destructrice est très bien connue pour la caractérisation structurale des matériaux.

Cette technique a été effectuée au moyen d'un diffractomètre de la marque PANalytical et de modèle X'Pert PRO, selon la configuration de la convergence classique Bragg-Brentano [29,30] (Figure III.18). Cette configuration également appelée «Gonio Scan» correspond à un déplacement angulaire de même vitesse du tube de rayons X et du détecteur X'celerator.

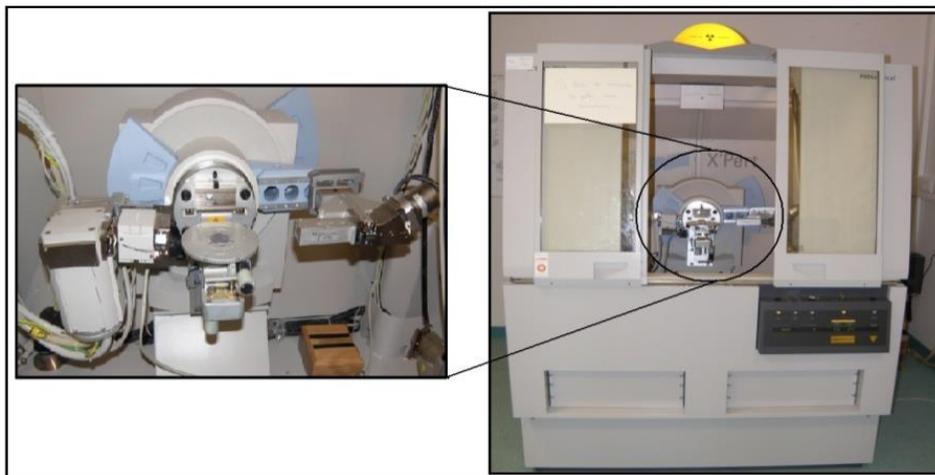


Figure III.18: *Diffractomètre à rayons X ; configuration Bragg-Brentano utilisée. [Prisme, site de Chartres].*

III.9.1. PRINCIPE:

L'interaction des rayons X avec la matière permet dans la gamme d'énergie et de longueur d'onde des photons X, la mise en évidence de certaines propriétés structurales de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique. Ainsi, dans certaines conditions géométriques et physiques [31] dites de diffraction résumée par la loi de Bragg, un plan cristallin du réseau (famille de plans d'indice de Miller (hkl) de distance inter - réticulaire d_{hkl}) diffracte dans la direction 2θ par rapport au faisceau X incident selon:

$$2d_{hkl}\sin\theta = m\lambda$$

Où m est l'ordre de la diffraction, λ la longueur d'onde du faisceau.

Cette technique consiste à irradier un échantillon à l'aide d'un faisceau de rayons X sous un angle θ puis à mesurer l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ .

Ainsi, comme l'énergie des photons X est comparable à l'énergie de liaison des électrons des couches internes de l'atome, il devient possible grâce à l'effet photoélectrique de remonter à la nature des atomes du matériau sondé et donc à sa composition.

Plusieurs facteurs déterminent les intensités diffractées dus à la réflexion des plans réticulaires, si l'on considère le balayage d'un faisceau monochromatique sur le cristal (matériau cristallin). Cependant nous pouvons constater que l'évolution de ces intensités permet de remonter à l'analyse quantitative d'une part, de la composition structurale (phases cristallines, défauts ...) de l'échantillon et d'autre part, de sa texture cristallographique (orientation préférentielle, taille de grains ...). Elle permet ainsi de connaître la taille et l'orientation des cristaux, et de distinguer les produits amorphes (verres,...) des produits cristallisés.

III.9.2. PARAMETRES ET MONTAGE EXPERIMENTAL:

Le diffractomètre utilisé est équipé d'une source Cu- K_{α} avec une longueur d'onde $\lambda=0.15418$ nm. Le tableau ci-après donne les caractéristiques de l'anticathode de cuivre.

Tableau III.6: *Caractéristiques de l'anticathode de cuivre [28].*

Radiations	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	K_{β}
Longueur d'onde (nm)	0,154051	0,154330	0,139217
Intensité relative $I/I(K_{\alpha 1})$	1	0,5	0,2

En ce qui concerne les raies excitatrices, la raie K_{β} du cuivre est filtrée physiquement au moyen d'un filtre au nickel. La hauteur de l'échantillon a été réglée, par la méthode du «faisceau direct». Les échantillons ont été balayés sur une gamme angulaire allant de 10 à 90°, avec une taille de pas de 0,017 ° et un temps par pas de 42 s.

En utilisant la radiation $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$ ($\lambda_{K_{\alpha 1}}=1,5406$ Å ; $\lambda_{K_{\alpha 2}}=1,5440$ Å) d'une anticathode de Cuivre bombardée par des électrons accélérés par une ddp de 35 kV.

L'enregistrement est réalisé en montage couplé θ -2 θ . L'ensemble du dispositif est piloté par informatique et le traitement des données s'effectue grâce au logiciel X'pert High Score Plus.

III.9.3. EXTRACTION DES INFORMATIONS :

Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé.

III.9.3.1. Identification des phases:

La détermination des positions des pics permet l'identification des phases cristalline présentes sur l'échantillon et le calcul de ses paramètres de maille. L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et le traitement des diffractogrammes ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials), faisant correspondre les distances interréticulaires d aux angles 2θ enregistrés.

Dans le cas des matériaux amorphe, aucun plan cristallin n'est diffracté. Seul, un signal dû à un ordre à courte distance (fonction de distribution des distances) est détecté (cas d'un substrat de verre amorphe). Sa contribution est aisément identifiable par des contributions d'intensité très larges [31].

III.9.3.2. Estimation du paramètre de maille:

L'estimation doit être précise car les variations de paramètre engendrées par le dopage par exemple ou les impuretés ou bien les défauts peuvent être faibles. Lors de la synthèse d'échantillons dopés, l'estimation du paramètre de maille de la phase en présence est l'une des méthodes permettant de vérifier que le dopage a été effectif.

Si l'échantillon présente des défauts (lacunes, interstitiels...), des déplacements légers de la position des angles (2θ) dus à une modification des distances interréticulaires (variation de paramètre de maille) sont observés. La détermination de cette variation permet éventuellement de déterminer également les contraintes résiduelles présentes sur l'échantillon lorsqu'il est massif. La détermination des intensités relatives de diffraction des raies permet de remonter sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.

III.9.3.3. Détermination de la taille moyenne des cristallites - Méthode de Scherrer-:

Les domaines de diffraction cohérente sont des domaines de matière dans lesquels le solide est structuralement continu. Ces domaines peuvent être limités par la présence des défauts linéaires ou plans : ces domaines sont connus sous le nom de cristallite. Les rayons X sont sensibles à ces cristallites ; si leur dimension est inférieure à 1000 Å environ, on observe un élargissement de la raie de diffraction qui est inversement proportionnel à la taille des cristallites. En effet, la relation de Scherrer permet de déterminer la taille des cristallites à partir des largeurs à mi-hauteur qui sont caractéristiques des raies de diffraction.

Nombreux sont encore les travaux où la taille des particules est déterminée à partir des profils des raies de diffraction par la méthode de Scherrer [32] :

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta}$$

Où :

D : est la taille moyenne des cristallites en (Å),

K: Facteur de forme ($\approx 0,9$ lorsque la largeur est à mi - hauteur),

λ : est la longueur d'onde du rayonnement incident en (Å),

θ : la moitié de la position angulaire du pic considéré.

B: est la largeur à mi-hauteur corrigée du facteur de contribution de l'appareillage à l'élargissement des raies de diffraction.

$$B = B_{\text{obs}} - B_{\text{std}}$$

- B_{obs} la largeur à mi-hauteur observée du pic de diffraction considéré en degrés, elle est due à deux contributions:
 - la contribution liée à la taille des cristallites;
 - la contribution liée à la microstructure (déformations, dislocations locales).
- B_{std} la contribution instrumentale (défauts d'optique) à la largeur à mi-hauteur en degrés.

Lorsque cette formule est utilisée, on considère que la largeur d'un pic est uniquement liée à la taille des cristallites ainsi qu'à la fonction instrumentale. Par conséquent, la taille des cristallites calculée est sous-estimée par rapport à la taille réelle puisque la largeur à mi-hauteur B utilisée pour le calcul est supérieure à la réalité. La formule de Scherrer donne donc une taille minimale des cristallites. Elle n'est pas adaptée au calcul exact de la taille des cristallites. Elle a donc été utilisée afin d'obtenir un ordre de grandeur de la taille moyenne des cristallites d'un échantillon et d'appréhender les variations de taille de cristallites d'un échantillon à l'autre.

La formule de Scherrer a toujours été appliquée aux pics les plus intenses des phases considérées.

III.10. MESURE DE L'ÉPAISSEUR:

III.10.1. PROFILOMETRIE:

Les épaisseurs des films déposés, ont été réalisées à l'aide d'un profilomètre, capable de mesurer des épaisseurs de couche minces allant du nanomètre à quelques microns. Celui-ci est un profilomètre de contact (avec stylet) basé sur une palpation physique entre une pointe en diamant et la surface à mesurer.

III.10.1.1. Principe:

Dans le cadre de nos mesures, nous avons utilisé un profilomètre équipé d'un palpeur muni d'un patin. Ce palpeur comprend pour l'essentiel d'une pointe (stylet sensible en une fine aiguille de diamant d'un diamètre de 25 μm) en contact avec la surface, elle balaie doucement la surface à vitesse constante, suivant une ligne définie sur la pièce, en révèle toutes les dénivellations, alors que la déflexion verticale est mesurée en continu (enregistrement en synchronisme avec les déplacements du diamant). Les variations dans la topographie de surface provoquent le mouvement vertical du stylet qui est détecté par un capteur différentiel variable linéaire. Le capteur associé à la pointe mesure la position verticale Z lorsqu'elle se déplace horizontalement (axe X) sur la surface, ce qui permet ainsi d'établir le profil $Z=f(X)$ de la surface. Ces déplacements sont alors convertis en signaux électriques proportionnels à l'amplitude du déplacement et enregistrés graphiquement après conversion en données digitales et amplification en donnant le profil de la surface étudiée.

III.10.1.2. Paramètres expérimentaux:

Les épaisseurs des films déposés, ont été réalisées à l'aide d'un profilomètre de modèle Veecode type DEKTAK 150 (Figure III.19). Celui-ci est un profilomètre de contact (avec stylet) basé sur une palpation physique entre une pointe en diamant et la surface à mesurer.

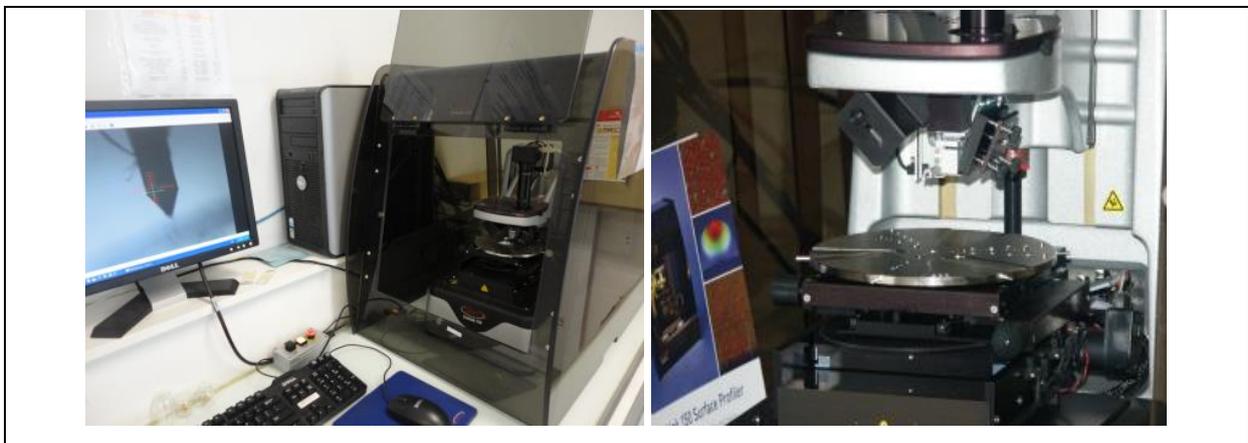


Figure III.19: *Les principaux éléments du profilomètre DEKTAK 150.*
[LPPI: Université de Cergy-Pontoise]

Ces mesures ont été faites sous la direction de: Pr. Pierre-Henri Aubert au niveau des laboratoires d'analyse: LPPI de l'*Université de Cergy-Pontoise* – France. Avant de mesurer l'épaisseur de nos échantillons, nous avons créé une marche. L'ensemble est placé sur un marbre anti-vibrations (Figure III.20).

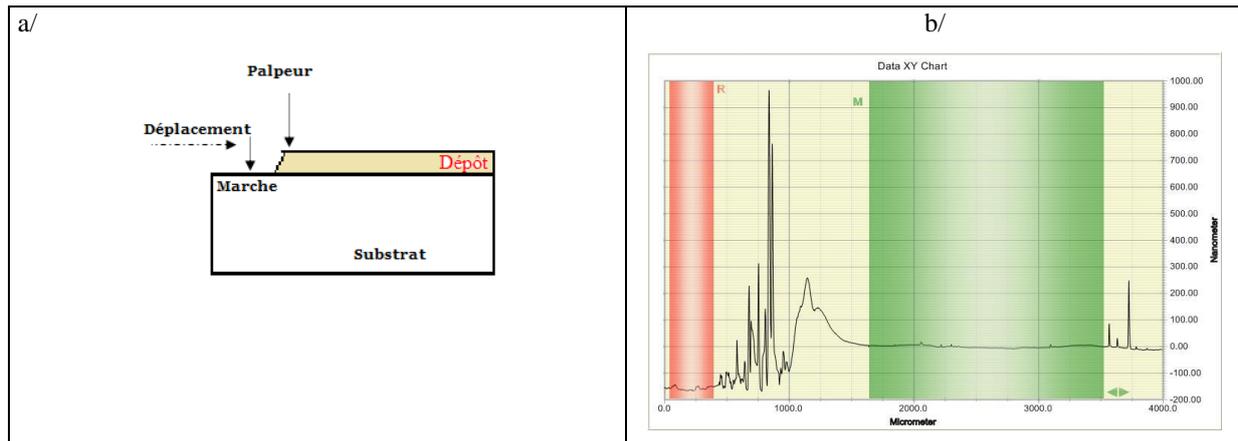


Figure III.20: Mesure de l'épaisseur au profilomètre
 a/ Principe de profilomètre. b/enregistrement graphique du profil de la surface étudiée.

III.11. CARACTERISATION OPTIQUE UV- VISIBLE SPECTROPHOTOMETRIE:

Les propriétés optiques des films élaborés ont été déterminées à partir des mesures de transmission et d'absorption. La matière émet et absorbe continuellement de l'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique. Chaque domaine de fréquence correspond à un domaine d'énergie d'interaction. Pour l'étude des couches minces, nous nous limiterons à la gamme spectrale allant du visible à l'Infra-Rouge (IR) moyen. La caractérisation par absorption optique est devenue un outil important pour caractériser optiquement les échantillons transparents. A titre d'exemple elle est fortement utilisée pour mettre en évidence les effets de confinement quantique induit par la faible taille des cristallites.

Lorsqu'un matériau reçoit un flux de rayonnement électromagnétique (ϕ), plusieurs interactions sont possibles. Une partie ϕ_r du rayonnement ϕ est réfléchi sur le corps, là où les directions de réflexion n'étant pas considérées à ce stade. Une autre partie ϕ_a est absorbée par le corps. Et une dernière partie ϕ_t transmise au travers du matériau (Figure III.21).

La loi de conservation de l'énergie impose que la somme de ces trois flux soit égale au flux incident d'après la relation suivante [33]:

$$\phi = \phi_r + \phi_a + \phi_t \quad \text{ou} \quad 1 = \frac{\phi_r}{\phi} + \frac{\phi_a}{\phi} + \frac{\phi_t}{\phi}$$

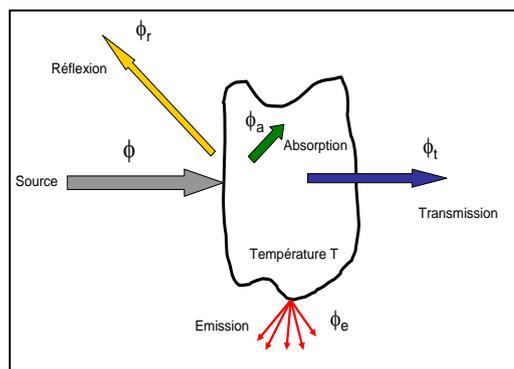


Figure III.21: Bilan radiatif

Par définition, les facteurs de réflexion, d'absorption et de transmission sont égaux à [34]:

$$R = \frac{\phi_r}{\phi} \quad A = \frac{\phi_a}{\phi} \quad T = \frac{\phi_t}{\phi}$$

D'où :

$$1 = R + A + T$$

Les facteurs R, A, T sont donc des grandeurs spectrales et directionnelles. Par la suite, nous nous intéressons à ces facteurs au moyen de mesures spectrophotométriques. Les valeurs de ces facteurs sont exprimées le plus souvent en pourcentage et on parlera usuellement de transmission (T(%)), de réflexion (R(%)) et d'absorption (A(%)). Certains auteurs utilisent également les termes anglo-saxons que sont respectivement la transmittance, la réflectance et l'absorbance.

III.11.1. PRINCIPE:

Un milieu homogène traversé par la lumière absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leurs énergies, 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. Les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.

En analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique à l'aide d'un monochromateur. Ces méthodes d'analyses sont non destructrices vis-à-vis de l'échantillon.

Le spectrophotomètre est constitué de trois parties principales : La source du rayonnement, le porte échantillon et référence. Cette spectroscopie électronique consiste à mesurer l'atténuation d'un rayon lumineux incident d'intensité I_0 en fonction de la longueur d'onde lorsque celui-ci traverse un milieu homogène d'épaisseur d contenant une espèce absorbante.

III.11.2. PARAMETRES EXPERIMENTAUX:

Les mesures optiques effectuées sur nos échantillons ont été réalisées par un spectrophotomètre à UV – visible, UV JASKO V-530 version 1.53 dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 190 nm à 3200 nm à température ambiante (Figure III.22).



Figure III.22: *Le spectrophotomètre, UV JASKO V-530 version 1.53.
[Prisme, site de Chartres]*

Il s'agit d'un spectrophotomètre à double faisceau qui permet de soustraire l'influence du substrat et d'acquérir le spectre de transmission ou d'absorption de la seule couche étudiée. L'excitation photonique a été fournie par une lampe à décharge au deutérium pour la partie UV et une lampe halogène tungstène pour la partie visible.

III.11.3. EXTRACTION DES INFORMATIONS:

III.11.3.1. Mesure des propriétés optiques:

Les spectres obtenus donnent la variation de la transmittance (l'absorbance) en pourcentage (%) en fonction de la longueur d'onde (nm).

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche (d), on peut déterminer le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde par la loi de Beer-Lambert [35]:

$$T = e^{-\alpha d} \quad \text{d'où: } \alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T}$$

T : transmission mesurée.

Le coefficient d'absorption (α) peut être déterminé à partir des spectres de réflexion et de transmission en incidence normale suivant la relation suivante [36]:

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}}$$

La formule ci-dessus déduite de cette relation.

III.11.3.2. Estimation de la valeur de la bande interdite

La bande interdite d'un semi-conducteur correspond à l'énergie minimale entraînant le phénomène d'absorption de photons. L'absorption fondamentale correspond à l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et ce seuil brutal de l'absorption peut être utilisé pour déterminer la valeur de la bande interdite (gap) [37].

Selon la théorie de l'absorption optique dans les semi-conducteurs et en considérant les bandes de valence et de conduction comme paraboliques, pour un grand nombre de semi-conducteurs, nous pouvons déterminer l'énergie de gap optique à partir de la relation de Bardeen, qui relie le coefficient d'absorption à l'énergie de la lumière incidente $h\nu$ par :

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$$

Où E_g est l'énergie du gap optique, A est une constante et $n=2$ ou $1/2$ suivant une transition de gap directe ou indirecte. Alors, pour un gap direct tel que celui du ZnO, ce qui est le cas de nos oxydes, α s'exprime en fonction E_g selon l'équation suivante [37]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

Ainsi, si l'on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ et que l'on extrapole la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g , Figure III.23.

La méthode permettant son extraction consiste dans un premier temps à calculer le coefficient d'absorption α , en cm^{-1} . Pour un semi-conducteur à transition directe, la méthode consiste ensuite à tracer la courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ où $h\nu$ est l'énergie des photons en eV. L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des abscisses (énergies) donne la valeur de la bande interdite.

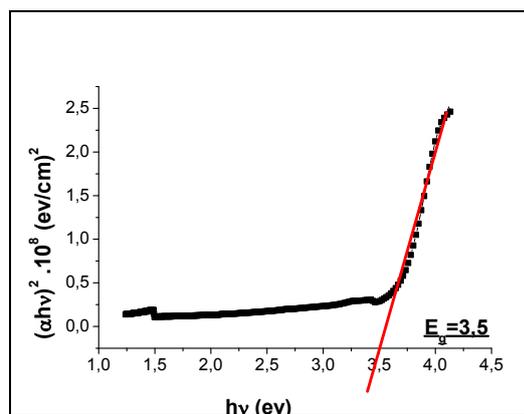


Figure III.23: Détermination du gap d'énergie E_g par l'extrapolation linéaire (la courbe en pointillé rouge) à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du spectre $h\nu$ pour un film de ZnO.

III.12. MESURES ELECTRIQUES:

La grandeur le plus souvent déduite, à partir de mesures ohmiques, est la résistivité électrique (ρ). Elle représente l'inverse de la conductivité (σ).

III.12.1 DISPOSITIF QUATRE POINTES:

Pour mesurer la résistivité électrique, plusieurs dispositifs ont été développés. Nous nous intéressons ici à la méthode dite quatre pointes. Le terme pointe signifie ici que le contact au niveau de la couche mince s'effectue de manière ponctuelle par le biais d'une électrode en forme de pointe le plus généralement en or. Deux géométries de mesure peuvent exister: pointes alignées et pointes disposées en carré [38]. Dans la configuration des 4 pointes alignées, les deux pointes externes servent à amener le courant I tandis que les deux pointes internes permettent la mesure de la différence de potentiel U . Ces électrodes sont disposées de manière équidistante et possèdent une distance a (Figure III.24).

Lorsque la distance a entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince, *i.e.* $d \ll a$ (l'épaisseur est négligeable par rapport aux autres dimensions), les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré "une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince" et donne:

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{d}$$

Où :

ρ : la résistivité de la couche, d : l'épaisseur et le coefficient K , $K = \frac{\ln 2}{\pi}$.

Le rapport $\frac{\rho}{d}$ caractérisant la couche se note R_s et s'exprime en Ω . A un coefficient K prêt, R_s est le rapport entre la tension U et le courant I .

D'après les considérations précédentes, nous avons la formule pour déduire **la résistivité de la mesure quatre pointes** en connaissant l'épaisseur:

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I} \right) \cdot d = R_s \cdot d$$

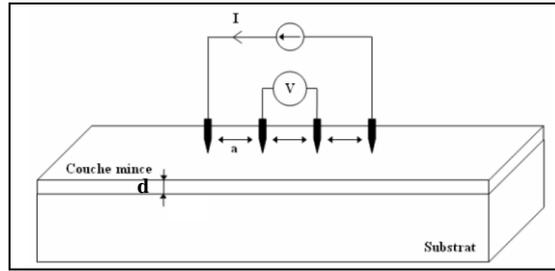


Figure III.24: Schéma d'un dispositif quatre pointes alignées.

(Valeur pratique : $1/K = 4.532$)

III.12.2. DISPOSITIF DE MESURE:

Pour connaître directement la résistance surfacique R_S , nous avons employé un dispositif quatre pointes, modèle JIPELEC SRM 200. La sonde est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés, figure III.25. Une source fournit un courant I circulant par les bornes extérieures. La tension U est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon.

Ces mesures ont été faites sous la direction de: Pr. Pierre-Henri Aubert au niveau des laboratoires d'analyse: LPPI de l'*Université de Cergy-Pontoise* – France.

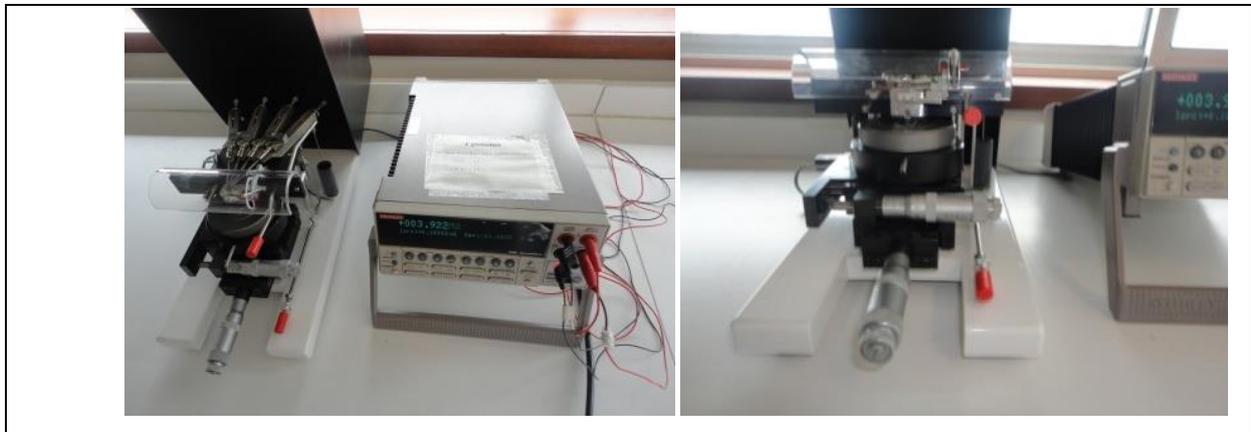


Figure III.25 : Photographies du dispositif de mesure 4 pointes.
[LPPI Université de Cergy-Pontoise]

RÉFÉRENCES CHAPITRE III

- [1] <http://www.menzel.de/Produkte.655.0.html?id=687&L=1>
- [2] **D. Gallagher, T.A. Ring**, *Chimia* 43 (1989) 298-304.
- [3] **C.M. Ghimbeu**, thèse de l'Université Paul Verlaine de Metz (2007).
- [4] **M. Kato, K. Sakai-Kato, T. Toyo'oka**, *J. Sep. Sci.* 28 (2005) 1893-1908.
- [5] **V. Sholin, A.J. Breeze, I.E. Anderson, Y. Sahoo, D. Reddy, S.A. Carter**, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 92-12 (2008) 1706-1711.
- [6] **K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai**, *Appl. Phys. Lett.* 79-7 (2001) 988-01.
- [7] **R. Siddheswaran, R.V. Mangalaraja, E.P. Tijerina, J.-L. Menchaca, M.F. Meléndrez, R.E. Avila, C.E. Jeyanthi, M.E. Gomez**, *Spectrochim. Acta, A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 106 (2013) 118-123.
- [8] **R.K. Singhal, M. Dhawan, S. Kumar, S.N. Dolia, Y.T. Xing, E. Saitovitch**, *Phys. Rev. B : Condens. Matter.* 404-19 (2009) 3275-80.
- [9] **M.E. Abrishami, S.M. Hosseini, E.A Kakhki, A. Kompany, M. Ghasemifard**, *Int. J. Nanosci.* 9 (1-2) (2010) 19-28.
- [10] **Y.W. Hong, J.H. Kim**, *Ceram. Int.* 30 (2004) 1301-06.
- [11] **J.H. Yang, L.Y. Zhao, X. Ding, L.L. Yang, Y.J. Zhang, Y.X.Wang, H.L. Liu**, *Mater. Sci. Eng., B* 162 (2009) 143-146.
- [12] **N.Teneze**, thèse de l'université de Limoges (2001).
- [13] **A.J.C.J. Brinker, G.C. Frye, P.R. Ashley**, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 99-10 (1991) 862-877.
- [14] **M. Ohyama, H. Kozuka, T. Yoko**, *Thin Solid Films* 306 (1997) 78-86.
- [15] **T.Q. Liu, O. Sakurai, N. Mizutani, M. Kato**, *J. Mater. Sci.* 21-10 (1986) 3698-3702.
- [16] **K. Ouzaouit**, thèse de l'université du sud Toulon Var (2007).
- [17] **L. Znaidi**, *Mater. Sci. Eng. B* 174 (2010) 18-30.
- [18] **N. Kakati, S.H. Jee, S.H. Kim, J.Y. Oh, Y.S. Yoon**, *Thin Solid Films* 519 (2010) 494-498.
- [19] **L.S. Cavalcante, A.Z. Simes, M.O. Orlandi, M.R.M.C. Santos, J.A. Varela, E. Longo, J. Alloy. Compd.** 453 (2008) 386-391.
- [20] **H. Li, J. Wang, H. Liu, Ch. Yang, H. Xu, X. Li, H. Cui**, *Vacuum* 77 (2004) 57-62.
- [21] **T.Q. Liu, O. Sakurai, N. Mizutani, M. Kato**, *J. Mater. Sci.* 21 (1986) 3698.
- [22] **J. Yang, M. Gao, Y. Zhang, L. Yang, J. Lang, Y. Liu, D. Wang, H. Liu, Y. Wang, H. Fan**, *Superlattices Microstruct.* 44 (2008) 137-142.
- [23] **P. Andreazza, C. Andreazza-Vignolle, I. Kante, T. Devers, A. Levesque, L. Allam**, *Prog. Solid State Chem.* 33 (2-4) (2005) 299-308.
- [24] **T. Devers, I. Kanté, L. Allam and V. Fleury**, *J. Non-Cryst. Solids* 321 (1-2) (2003) 73-80.
- [25] http://www.cmeba.univ-rennes1.fr/Principe_MEB.html
- [26] **Le Gressus**, *Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces*. Editions Eyrolles (1988).
- [27] **L. Truffault**, Thèse de l'Université d'Orléans (2010).
- [28] **I. Kanté**, Thèse de l'Université d'Orléans (2004).
- [29] **Z. L. Wang, Y. Lui, Z. Zhang**, *Synthesis, Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials* 2 (2002).
- [30] **F. Catan**, thèse de l'Université d'Orléans (2007).
- [31] **R.W. James**, *Optical principles of the diffraction of X-rays*, London (1958).
- [32] **A. Guinier**, *Théorie et Technique de la Radiocristallographie*, Dunod, Paris (1964).
- [33] **J. Ph. Perez**, *Optique géométrique et ondulatoire*, Masson, Paris (1988).
- [34] **R. Siegel, J. R. Howell**, *Thermal radiation heat transfer*, Mac Graw Hill, Nex-York (1972).
- [35] **D. Bao, X. Wu, L. Zhang, X. Yao**, *Thin Solid Films* 350 (1999) 30-37.
- [36] **R.E. Denton, R.D. Campbell, S.G. Tomkin**, *J. Phys. D* 5 (1972) 852.
- [37] **G. Kim, J. Bang, Y. Kim, S.K. Rout, S.I. Woo**, *Appl. Phys. A* 97 (2009) 821-828.
- [38] **E. Karmazsin**, *Thermoconductivité du solide, Techniques de l'ingénieur*, Vol P1300 (2001) 1.

Chapitre IV

Résultats expérimentaux

et discussions

IV.1. INTRODUCTION:

Une étude structurale et morphologique des couches sera menée par divers techniques tels que la diffraction de rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET) et la microscopie à forces atomiques (AFM). Particulièrement elle sera menée sur les multicouches avec l'évolution morphologique de la surface en fonction de l'épaisseur (nombre des couches déposées). L'influence des différents paramètres (solution et sa concentration, température de recuit, type de substrat ...) sur les propriétés microstructural sera aussi étudié afin d'en déduire l'efficacité de nos films.

Ce chapitre propose ainsi, l'étude des propriétés physiques des couches minces élaborées. Il évoquera essentiellement les propriétés optiques des couches déposées avant d'étudier les propriétés électriques des films minces de ZnO pur et dopés, SnO₂ et CeO₂. Pour finir, une comparaison et étude des cohérences entre les diverses propriétés sera faite.

IV.2. MECANISMES DE CROISSANCE ET MESURES D'ÉPAISSEUR :

Tout au début on s'intéressait plutôt à l'obtention de couches ayant certaines caractéristiques souhaitables pour une application donnée. De ce fait, il existe très peu d'études sur la croissance de couches obtenues par ce type de processus.

Les caractéristiques des films obtenus par des procédés sol-gel sont généralement influencées par les paramètres de dépôt. Pour la méthode spin coating, il y a plusieurs paramètres de dépôt comme la vitesse et le temps de spin, la concentration molaire, températures de séchage et de recuit, type de substrat, etc...

Les différents dépôts préliminaires conduisent à des couvertures de surface similaires ou ~95% de la surface du substrat. Cette surface est couverte d'une épaisseur uniforme variant au maximum de 1%. Les 5% restants correspondent à des effets de bord et de coin inévitables, où l'épaisseur est plus importante que la surface revêtue de manière homogène. Dans cette étude, les valeurs d'épaisseur indiquées sont celles de la surface homogène (cf. Figure III.20).

IV.2.1. CROISSANCE ET L'ÉPAISSEUR DE ZnO:

L'épaisseur d'une couche mince type, évaluée par la reproduction d'une section est d'environ 40-60 nm par couche.

IV.2.1.1. Effet de la concentration du précurseur :

En fait, au cours de la croissance de nanoparticules de ZnO colloïdales, les alcools ne fournissent pas seulement le moyen pour les réactions, mais aussi agir en tant que ligands pour aider à contrôler la morphologie et la taille des particules de ZnO [1].

La vitesse d'hydrolyse dépend de nombreux facteurs y compris la concentration du précurseur ou encore la quantité de soluté (cf. chapitre II). Par ailleurs, le degré de polymérisation dépend également de la concentration en précurseur [2]. Ainsi, une forte concentration de précurseur pourrait générer de grandes particules de sol [3]. Avec l'augmentation de la molarité, la quantité de soluté augmente aussi (l'acétate de zinc) dans le sol et donc l'interaction électrostatique entre les particules de soluté deviennent plus grandes ce qui augmente la probabilité de la formation des grains. Ainsi, avec l'augmentation de la molarité, la taille des grains augmente également. En outre, la quantité de pores (vides) sera plus élevée.

Ces mesures sont effectuées pour des échantillons de 5 cycles –répétitions- déposés sur verre dans les mêmes conditions opératoires et ils ont eu le même traitement thermique; séchage à 250°C pendant 5 minutes et un recuit à 450 °C pendant une heure. Les échantillons sont numérotés sous forme : Z.xM (Z= ZnO ; xM= la valeur de la concentration; mol/L) (cf. Tableau III.2).

Tableau IV.1: Evolution de l'épaisseur avec la molarité.

Echantillon	Z.0,1 M	Z.0,3 M	Z.0,5 M	Z.0,7 M
L'épaisseur d (nm)	185	196	203,7	282,7

D'après les résultats mesurés (Tableau IV.1), on peut remarquer que l'épaisseur augmente avec la molarité. On a vu précédemment que la composition influe énormément sur les différentes caractéristiques du matériau déposé. Par conséquent, en plus la stœchiométrie, le taux de croissance est également commandé par la concentration de Zinc.

Pour la grande molarité, la disponibilité de l'élément O, provenant de la molécule d'eau (H₂O), est insuffisante pour justifier l'accroissement du taux de croissance. D'où, l'épaisseur ou bien le taux de croissance varie selon la molarité de la solution, c.- à- d., la concentration de Zn. Cette influence est remarquable pour la molarité M= 0,7 comparant aux molarités faibles.

IV.2.1.2. Effet du nombre de couches (répétitions) :

Plusieurs auteurs ont décrit les mécanismes possibles de la croissance des cristaux de ZnO [4]. Dès que les petits groupes moléculaires (des agrégats) stables (équilibre thermodynamique) sont formés, ils se combinent rapidement pour donner le prochain agrégat le plus stable. Les agrégats primaires se combinent rapidement pour donner le prochain agrégat secondaire le plus stable et ainsi de suite. Tokumoto et al. [5] ont indiqué que la formation des particules colloïdales de ZnO dans un solvant alcoolique se déroule en deux étapes. Au cours de la première, des petits oligomères sont formés d'une façon continue -transformation de phase-. Aux étapes avancées, l'agrégation des oligomères conduit à la structure cristalline wurtzite.

La croissance d'un film subit donc, plusieurs étapes: nucléation, la croissance des cristallites et la croissance des grains. La nucléation a lieu à la surface du substrat, le premier stade de condensation. Dans notre cas le substrat est un verre amorphe, les nucléons formés sont orientés de manière aléatoire, d'où la croissance cristalline orientée au hasard (aléatoirement). Donc, la phase initiale de la croissance des cristaux (le premier dépôt -cycle-), la nucléation de cristallites de ZnO est influée par l'interface du substrat.

Dans ce processus de croissance "couche par couche", chaque revêtement de spin agit en tant que couche auto- modèle pour la couche suivante (Figure IV. 1) [6]. Toutefois, comme l'épaisseur augmente du fait des répétitions de cycles de revêtement spin, les cristallites de ZnO se combinent comme ils sont à la surface du dépôt (substrat).

Pour la sélection d'une orientation de croissance. Les cristallites voisins et après une concurrence fusionnent et se développent dans une direction en cherchant le minimum d'énergie à l'interface "substrat – film" et le minimum d'énergie libre de la surface afin de stabiliser. En conséquence les joints de grains deviennent mobiles et dans notre cas les grains se développent perpendiculairement [7].

Il en résulte une augmentation de la taille des grains. Cela implique que la cristallinité des films a été améliorée par l'augmentation du nombre de cycles de revêtement.

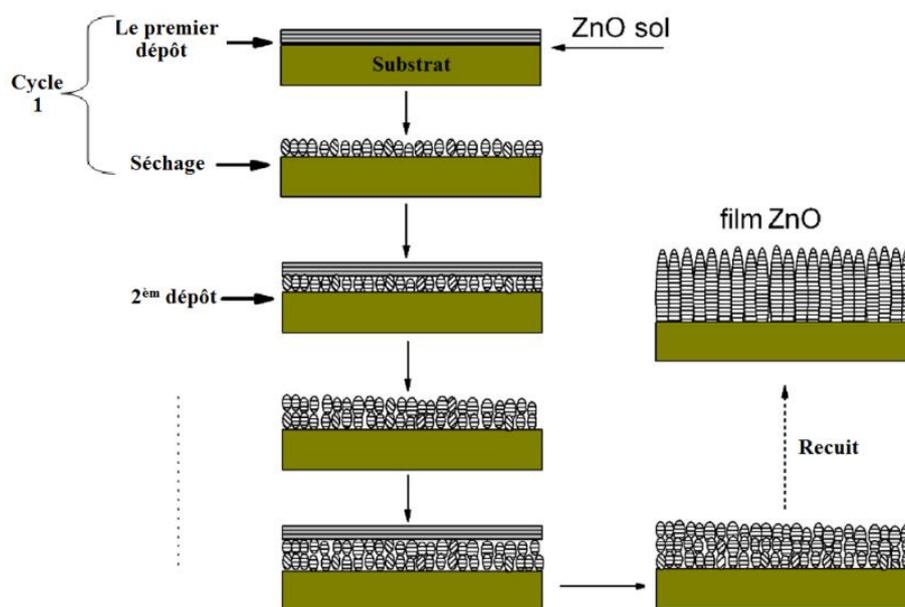


Figure IV.1: Schéma du mécanisme de croissance, processus « auto-modèle » [8].

En outre, que l'épaisseur est fortement dépend de la vitesse de spin-off et la concentration molaire, on peut aussi varier et contrôler l'épaisseur suivant le nombre de cycle de spin à faire.

Pour mieux comprendre l'effet du nombre de cycles de revêtement sur les propriétés de ZnO films, le nombre de cycles de revêtement a été varié de 1 à 10.

Ces mesures sont effectuées pour des échantillons élaborés aux mêmes conditions sur des substrats de verre et ils ont eu le même traitement thermique. Sauf que, le nombre de cycles spin est varié. Les échantillons sont numérotés sous forme : Z.i (où i= le nombre de couches), tableau IV.2.

Tableau IV.2: Evolution de l'épaisseur avec le nombre de répétitions (couches).

Echantillon	Z 1ch	Z 2chs	Z 4chs	Z 5chs	Z 8chs	Z 10chs
L'épaisseur d (nm)	47,2	68,4	145,4	196	376	553

L'évolution de l'épaisseur (d) des couches de ZnO en fonction du nombre des couches est représentée sur la figure. IV.2. On peut constater que l'épaisseur déposée est croissante d'une façon quasi linéaire avec le nombre des cycles. On peut distinguer aussi que la première partie de la courbe indique que la croissance du ZnO est plus lente au début du dépôt – le premier cycle-. Il est donc fort probable que les molécules

de ZnO recouvrant la surface du substrat, dans la phase initiale de la croissance, sont plus touchées par le recuit plutôt par la répétition de séchage.

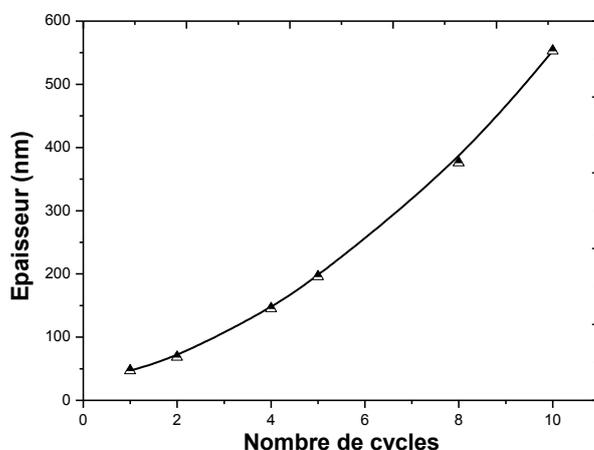


Figure IV.2: Evolution de l'épaisseur (d) des couches de ZnO, en fonction du nombre des couches.

IV.2.1.3. Effet du type de substrat:

En cas des couches minces, le rôle de substrat est également très important car elle permet de limiter la direction de croissance et le taux de croissance. Le contact particules-substrat est crucial pour l'orientation. Il est reconnu que l'interaction avec le substrat (la compatibilité film-substrat) joue un rôle important dans la nucléation et dans la première étape de croissance, dans notre cas, les substrats amorphe ou cristallin, dans ce processus de croissance (nucléation), peuvent contrôler l'orientation. Dans ce qui suit et afin de comparer entre les deux types utilisés, les mesures sont effectuées pour deux échantillons d'épaisseurs différents élaborés aux mêmes conditions et ils ont eu le même traitement thermique. Les échantillons sont numérotés sous forme : Z.Si(x) (où Si= Silicium préstructuré, x est le nombre de cycles spin), tableau IV.3 résume les épaisseurs mesurés.

Tableau IV.3: Evolution de l'épaisseur selon le type du substrat.

Echantillon	Z 5	Z 8	Z. Si(5)	Z. Si(8)
L'épaisseur d (nm)	196	376	282	595,6

On peut remarquer que l'épaisseur augmente selon les deux types de substrat avec l'augmentation du nombre de cycles d'une façon presque identique mais avec une vitesse ou taux de croissance (la pente) plus élevé pour les couches déposées sur

Si. Par conséquent, en plus le mode de croissance, le taux de croissance est également commandé par le type de substrat.

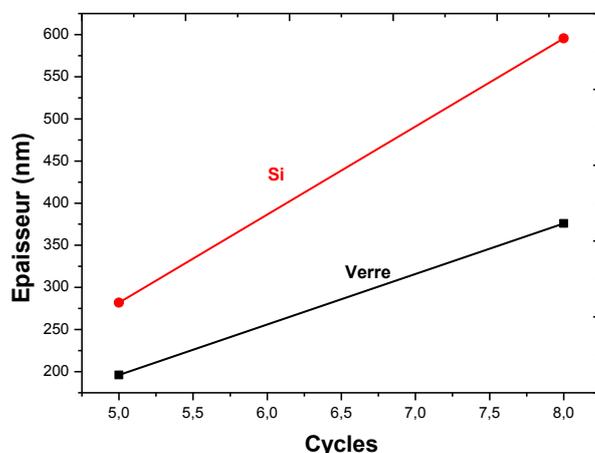


Figure IV.3: Influence de type du substrat sur l'épaisseur et le taux de croissance.

IV.2.1.4. Effet de la température de recuit :

Pendant le processus de recuit, des dislocations et d'autres défauts structuraux se déplacent dans le matériau ainsi l'adsorption et la décomposition peuvent se produire à la surface, donc la structure et le rapport stœchiométrique de la matière vont changer [9].

Avec les mêmes paramètres de dépôt ($M=0,3$ mol/l; T.T=séchage 250°C et 5 cycles spin), la température de recuit a été variée entre 0°C (sans recuit, séchage seul) et 600°C . Les échantillons sont numérotés sous forme : Z.Ti. Un autre échantillon plus épais (10 cycles) a été utilisé pour la comparaison, notée Z.10T4 (Tableau IV.4).

Tableau IV.4: Evolution de l'épaisseur avec la température de recuit.

Echantillon	Z.T0	Z.T1	Z.T2	Z.T3	Z.T4	Z.10T4
Température de recuit T_r ($^{\circ}\text{C}$)	0 (sans recuit)	350	450	500	600	600
L'épaisseur d (nm)	279,4	213	196	152	58	168,4

On peut constater qu'il y a une diminution de l'épaisseur de l'échantillon avec l'augmentation de la température de recuit (Figure. IV. 4). Cette diminution est remarquable pour l'échantillon recuite à 600°C , ce qui est causé par la densification (la contraction) qui s'accompagne d'une réduction du volume de matériau par

cristallisation et elle s'opère dans le plan comme dans l'épaisseur de la couche mince. On peut dire que l'accélération de la fermeture des pores accroît avec l'augmentation de la température de recuit.

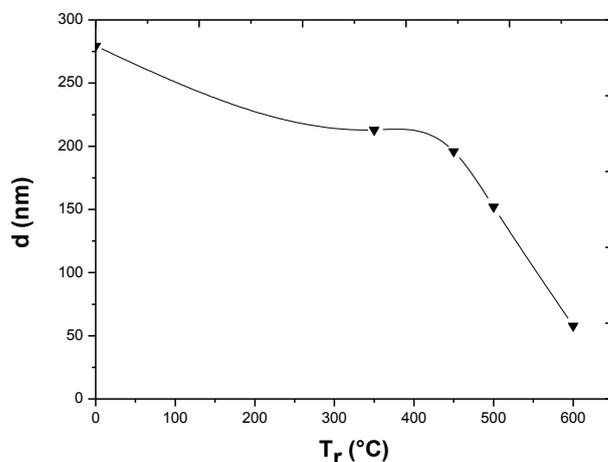


Figure IV.4: Evolution de l'épaisseur (d) des couches minces de ZnO, en fonction de la température de recuit T_r .

IV.2.1.5. Effet du dopage :

Le tableau. IV.5, récapitule les taux de dopage utilisés pour les échantillons de cette série, ainsi que leurs épaisseurs (d) mesurées. Les échantillons sont numérotés sous forme : Z.X i% où X c'est le dopant et i% est le taux de dopage. Ces mesures sont effectuées pour des échantillons de 5 cycles (cf. Tableau III.3).

Tableau IV.5: Evolution de l'épaisseur en fonction du taux de dopage.

Echantillon	Z 0%	Z.Al 1%	Z.Al 3%	Z.Al 5%	Z.Al 10%	Z.Sn 1%	Z.Sn 3%	Z.Sn 5%	Z.Sn 10%	Z.Ce 1%	Z.Ce 3%	Z.Ce 5%	Z.Ce 10%
L'épaisseur d (nm)	196	202	206,87	211,67	320,97	208,23	215,7	262,64	358,13	220,4	227,54	273	382,65

Pour les couches ZnO dopés, on peut remarquer que l'épaisseur accroît avec l'augmentation de la quantité du dopant, le même comportement pour tous les éléments dopants. D'après la figure IV.5, on constate que l'épaisseur déposée accroît d'une façon quasi linéaire avec une première partie où l'épaisseur est presque invariante pour tous les éléments dopants, mais il tend vers l'augmentation pour les grandes valeurs du taux de dopage. On peut constater aussi que la pente augmente comparant les

éléments dopants, ce qui peut être expliqué par l'influence de rayons atomique (ionique) de ces éléments.

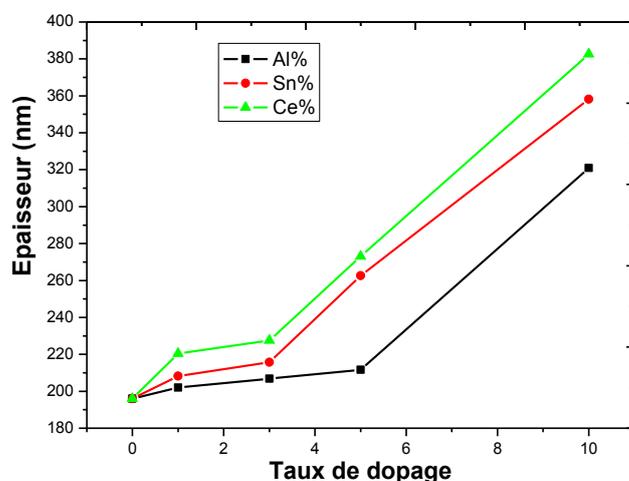


Figure IV.5: Evolution de l'épaisseur (d) des couches de ZnO, en fonction du taux de dopage des trois dopants.

IV.2.2. CROISSANCE ET EPAISSEUR DE CeO₂:

La vue latérale de la couche par microscope électronique à balayage MEB (Figure IV. 6) nous a permis d'estimer l'épaisseur de quelques échantillons préparés spécialement pour ce type de mesure, en utilisant la résine (cf. Chapitre III); la mesure est un peu difficile et l'échantillon non récupérable, mais elle nous a donné aussi l'information sur l'adhérence et le décollage de la couche au cours de la polissage mécanique pendant la préparation de l'échantillon.

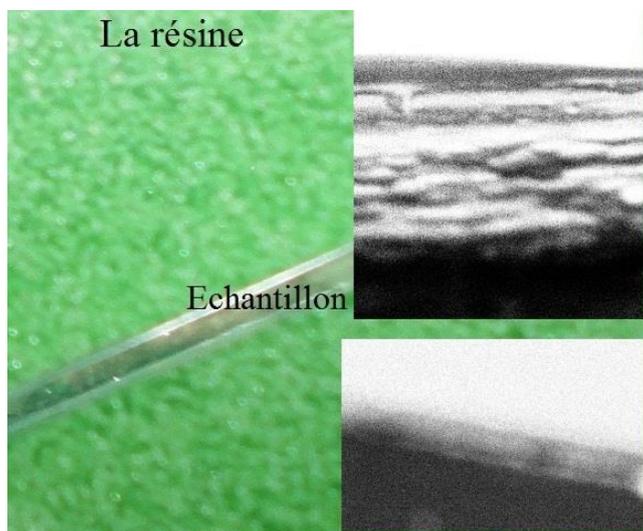


Figure IV.6: Estimation d'épaisseur par MEB.

Le tableau IV.6 regroupe les résultats de ces mesures. On peut constater que les échantillons de cérine sont plus épais comparant à ceux de l'oxyde de zinc.

Tableau IV.6: *Evolution de l'épaisseur des couches de CeO₂ en fonction de nombre de répétitions.*

Echantillon	Ce 1ch	Ce 3chs	Ce 5chs	<i>Ce 5chs MEB</i>	<i>Ce 8chs MEB</i>
Epaisseur <i>d</i> (nm)	133,75	325,8	529,76	610	835

IV.2.3. CROISSANCE ET EPAISSEUR DE SnO₂ :

Ces mesures ont été faites pour des échantillons déposées sur des substrats de verre, les échantillons sont numérotés sous forme : Sn.x (Sn= SnO₂ ; x= nombre des couches déposés), le tableau IV.7.

Tableau IV.7: *Evolution de l'épaisseur des couches de SnO₂ en fonction de nombre de répétitions.*

Echantillon	Sn. 1	Sn. 3	Sn. 5
Epaisseur (nm)	45,77	213,78	357,09

L'épaisseur augmente avec le nombre des répétitions ce qui est normal, puisque le nombre des couches influe énormément sur l'épaisseur.

Enfin, on peut conclure que l'épaisseur elle-même est également un paramètre, elle aura un rôle important sur l'orientation cristalline et le degré de la cristallinité où on peut parler d'une épaisseur critique, lieu des changements importants. Elle est parfois étroitement liée à certains paramètres et d'autres fois fortement liées à d'autres paramètres [10-14].

IV.3. CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE :

Le nouvel enjeu est le développement d'un nouveau matériau associé à une technologie. La reproductibilité étant un souci majeur, dans ce cadre, on a essayé d'utiliser plusieurs matériels de caractérisation. Les caractérisations morphologiques et structurales des couches a été réalisée par MEB, MET, AFM et diffraction des RX.

IV.3.1. COUCHES MINCES DE ZnO NON DOPE :

Les effets de la molarité (concentration de précurseurs), de la nature de substrat, de nombre des répétitions (couches déposées) et de la température de recuit sur la morphologie, l'état de surfaces et les paramètres de la cristallinité des couches minces de ZnO ont été étudiés dans ce qui suit.

IV.3.1.1. L'influence de la molarité de sol (concentration du précurseur) :

Divers composés source potentiels ont été testés. Seul l'acétate de zinc dihydraté dilué dans du 2-méthoxyéthanol nous a permis d'arriver à l'obtention de couches minces de ZnO de bonne qualité. En outre, la concentration de précurseur joue un rôle important sur la morphologie des particules d'oxyde de zinc [15].

Dans cette partie, les données concernent les couches minces de ZnO déposées dans les conditions optimales, sur des substrats de verre. Les échantillons préparés de ZnO sont recuites à 450°C.

IV.3.1.1.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) :

Tout d'abord, l'influence de la concentration du précurseur sur la morphologie de la surface est présentée à l'aide du MEB, la morphologie de couches minces de ZnO est présentés dans les photos de la Figures IV.7 (a et b) des couches : Z M0.3 et Z M0.7 respectivement.

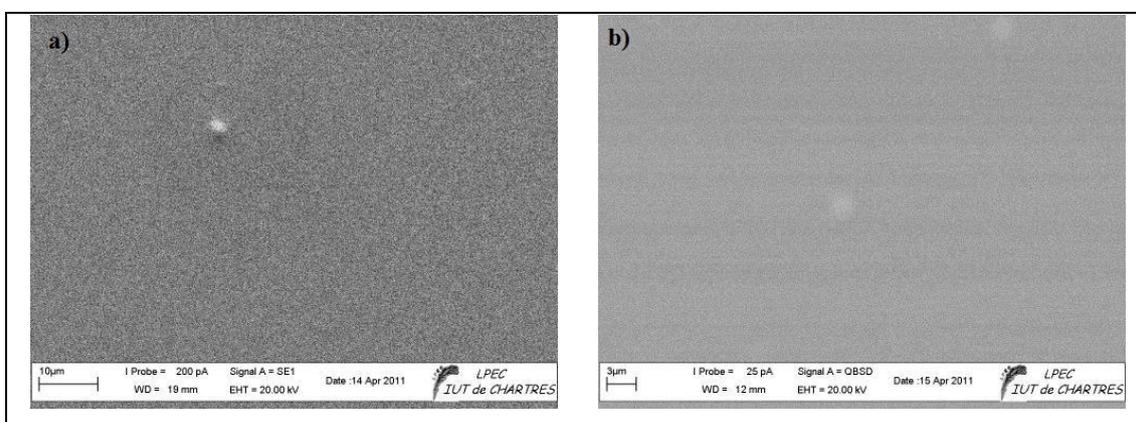


Figure IV.7: Micrographies MEB des dépôts de ZnO en fonction de la molarité: a) Z M 0.3, b) Z M 0.7.

Après le recuit et pour un certain nombre de répétitions (5 couches), on constate que nos dépôts de ZnO sur le verre sont homogènes. Aucune observations sur MEB, on peut les distinguer pour les différentes couches en changeant la molarité du sol, cela est dû aux petites tailles des grains. Les images montrent que les surfaces

sont lisses, ce qui nous aide à dire que les films élaborés ont une surface uniforme et une taille des grains uniforme.

IV.3.1.1.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) :

Les études de l'état cristallin et les phases présentes ont été faites de manière systématique sur toutes les couches élaborées. À partir des analyses aux rayons X réalisées, nous avons examiné l'orientation cristallographique et déterminé la taille moyenne des grains. La figure IV.8 présente les diffractogrammes des couches de ZnO non dopé, élaborées à partir de différentes concentrations des solutions de départ (Sol1).

L'identification des pics sur les spectres de diffraction montre que nos couches minces se cristallisent selon la phase hexagonale compacte B4 (Wurtzite) ; de plus, la raie (002) est très intense par rapport aux autres raies attribuées au ZnO, sans aucune phase secondaire tel que Zn(OH)_2 , pas de pics de diffraction provenant d'autres espèces peuvent être détectés, ce qui indique que tous les précurseurs ont été complètement décomposés au cours du processus de décomposition. Ainsi que les couches minces sont fortement orientées selon l'axe c de la structure cristalline hexagonale. Cette croissance verticale préférentielle est confirmée par la présence d'un pic moins intense (004).

D'après la littérature, la croissance du cristal le long d'une direction préférentielle ne se produit pas à l'aide d'un solvant qui a une température d'ébullition faible. Les solvants ont un bas point d'ébullition dérangent la croissance des grains [16] et l'orientation préférentielle suivant l'axe c perpendiculairement au substrat provient de l'utilisation de la solution de l'acétate de zinc [17,18]. Ces auteurs ont suggéré, comme une explication de l'effet du point d'ébullition du solvant pour la cristallisation de ZnO, que pour les solvants de point d'ébullition supérieur l'évaporation est lente pendant le spin off et le séchage, ce qui permet une relaxation structurale du film avant la cristallisation.

Il est évident que la direction préférentielle de croissance des grains est sensiblement affectée et modulée par le changement de la concentration de la solution. La présence d'un pic fin et intense due à la formation des plans (002) confirme la bonne orientation de nos couches. On remarque une évolution des intensités des pics de diffraction. Dans notre cas, l'augmentation de la teneur en zinc

peut être une raison de cette amélioration (réorientation) expliqué par l'incorporation des atomes (ions) de Zn et l'augmentation du taux de croissance.

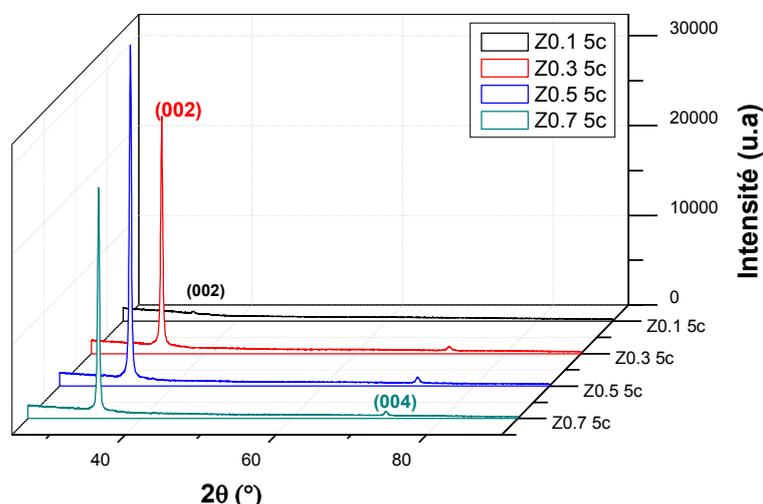


Figure IV.8: Influence de la concentration sur l'intensité des pics de diffraction des films minces de ZnO (5 couches) élaborés par Spin coating.

En particulier le film élaboré à partir d'une solution à faible concentration (0.1M), les pics ont des faibles intensités, la structure cristalline du film n'a pas complètement formé. Par contre pour 0,3M, les couches poussent avec l'axe c des petits grains correspondant aux directions $[100]$ et $[101]$ leurs intensités relativement faibles. Cependant, avec une augmentation supplémentaire de la concentration, ces pics vont disparaître. Ce comportement est semblable à celui observé par [19].

La méthode d'analyse a été utilisée pour calculer les paramètres de maille de réseau; où le d_{hkl} la distance interréticulaire est régie par la loi bien connue [20]:

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

D'où : $a = b = 3.25\text{Å}$ et $c = 5.22\text{Å}$. Ces valeurs sont en bon accord avec ceux des fiches (ICDD (2011), pdf N°: 00-001-1136).

En appliquant la relation de Scherrer (III.4) (en supposant que les cristallites de ZnO sont sphériques), nous avons pu déterminer les différentes tailles moyennes des

cristallites qui forment la couche mince de ZnO déposée sur verre pour le pic le plus intense (002). Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.8.

Tableau IV.8: Influence de la concentration du sol sur la taille des grains des couches mince ZnO déposées par spin coating.

Echantillon	Pos. Pic [2θ°]	d [Å]	FWHM [2θ°]	h k l	Hauteur [cts]	Taille des cristallites (nm)
Z.0,1M	34,3379	2,60950	0,4080	002	866,82	20,38
Z.0,3M	34,3705	2,60926	0,3011	002	25062,21	27,61
Z.0,5M	34,3544	2,61045	0,3178	002	36297,24	26,16
Z.0,7M	34,3437	2,61124	1,6059	002	8304,53	5,18

L'augmentation de la concentration de sol a engendré une légère augmentation de la taille des cristallites. La taille des grains augmente progressivement au fur et mesure que la molarité augmente jusqu'à 0,5 M, où la taille des grains va diminuer avec la ré- augmentation de la molarité (0,7 M). Cela est peut être due au fait que les grains sont composés de petites cristallites, l'agglomération de ces cristallites n'a pas lieu dans ce cas. C'est le phénomène d'agglomération des cristallites qui provoque l'augmentation de la taille des grains ou/et l'effet de l'épaisseur critique [21].

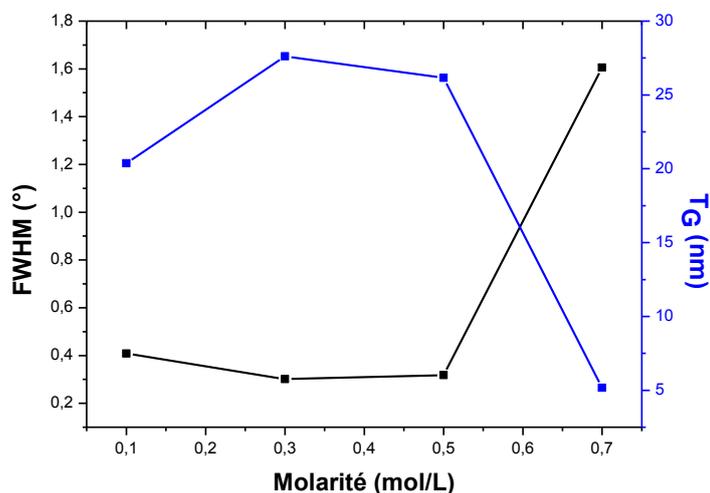


Figure IV.9: Variation de la taille des cristallites (T_G) et la largeur à mi-hauteur (FWHM) de pic (002) en fonction de la concentration de précurseur [Zn^{+2}].

On peut conclure que la cristallinité du film s'améliore avec l'augmentation de la taille des cristallites due à l'élévation de la molarité du Sol et que les couches

déposées sur le substrat verre peuvent avoir des bonnes propriétés structurales (Figure IV.9).

IV.3.1.1.3. Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM) :

La morphologie de la surface des couches minces de ZnO avec différentes concentrations déposées sur verre a été caractérisée aussi par le microscope à force atomique (AFM) en trois dimensions (3D) et en deux dimensions (2D), Figure IV.10. Ces examens ont été réalisés sur des surfaces au plus égal à 1 cm². La rugosité et la taille des grains en fonction la molarité de la solution de départ (Sol1) des couches élaborées sont présentées dans le tableau IV.9.

L'observation des différentes images montre bien qu'on est en présence d'une structure uniforme et que la majorité des échantillons considérés, possède une morphologie poreuse de type granulaire. Les couches comprennent des grains colonnaires qui se poussent le long de la direction de l'axe c perpendiculaire au surface du substrat. Ceci est en accord avec les résultats de DRX.

On peut constater d'après les analyses AFM qu'un minimum de rugosité et une faible granulométrie ont été obtenus pour la couche Z M0.1. Lorsqu'on augmente la molarité, nous notons un accroissement de la taille des grains, la plus grande taille des grains de nos films est celle de Z.0,7M (la molarité: 0,7mol/L).

Il faut noter ici, qu'il y a une grande différence entre la valeur de la taille estimée par AFM et celle analysée par DRX. Puisque la valeur analysée par AFM a été obtenue à partir des images, nous supposons que les apparences de particules sur la surface de couches sont dues à la coalescence de cristallites.

Par contre, on peut noter qu'il y a un changement de cette orientation (vers l'augmentation) pour l'échantillon Z.0,5M , même comportement qu' on a trouvé par analyses des résultats DRX , ce qu'il nous oblige de penser à nouveau à l'épaisseur critique.

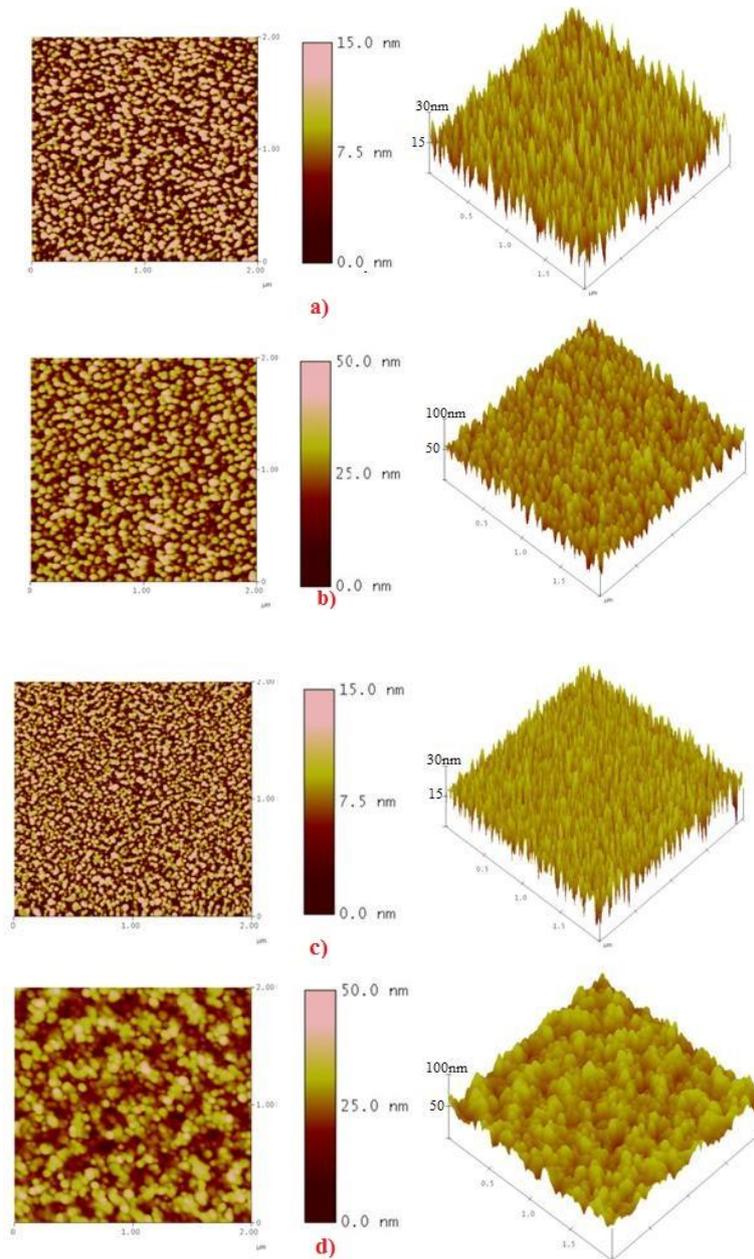


Figure IV.10: Topographies de la microscopie AFM en trois dimensions (3D) et en deux dimensions (2D) des couches de ZnO élaborées à partir du sol de différentes concentrations: a) 0,1M; b) 0,3M; c) 0,5M et d) 0,7M.

Tableau IV.9: Influence de la molarité sur la taille des grains des couches mince ZnO déposées par spin coating.

Echantillon	Taille des grains (nm)	Rms (nm)
Z. 0.1M	16,457	28,963
Z. 0.3M	37,247	61,208
Z.0.5M	17,358	33,672
Z.0.7M	39,291	72,845

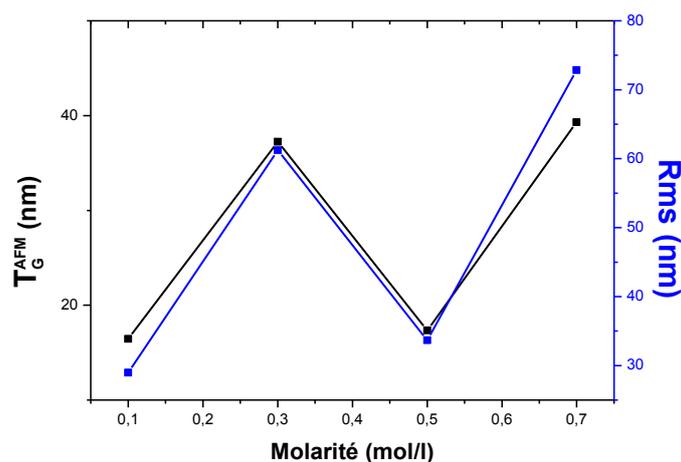


Figure IV.11: Variation de la taille des cristallites et la rugosité (Rms) en fonction de la concentration de précurseur [Zn⁺²].

IV.3.1.1.4. Caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET) :

Des caractérisations supplémentaires en microscopie électronique à transmission sont nécessaires afin d'obtenir des informations plus détaillées et plus précises sur la taille, la forme ou encore la distribution en taille des grains. Des images MET des échantillons de ZnO élaboré par Spin coating sont présentées dans la figure IV.12.

La DRX a permis d'estimer la taille moyenne des cristallites de ZnO en fonction de la molarité de la solution de départ (Sol1). Cette estimation possède ses limites car elle émane d'un modèle (la formule de Scherrer) et n'apporte pas d'information sur la forme et la distribution en taille des cristallites puisqu'il s'agit d'une valeur moyenne. Par microscopie électronique en transmission, une mesure directe de la taille des grains, une étude granulométrique sur les images obtenues par microscopie électronique en transmission à l'aide du logiciel Digital Micrograph a permis d'évaluer la taille moyenne des grains (les tailles de la majorité des grains de chaque échantillon). La forme des grains est quasi-sphère, allant de la forme sphérique à la forme hexagonale. Le diamètre et la plus grande côte ont été respectivement mesurés pour les grains sphériques et non sphériques. Les valeurs moyennes estimées sont de l'ordre de 28nm et 32nm pour les couches Z 0.3M et Z 0.7M respectivement.

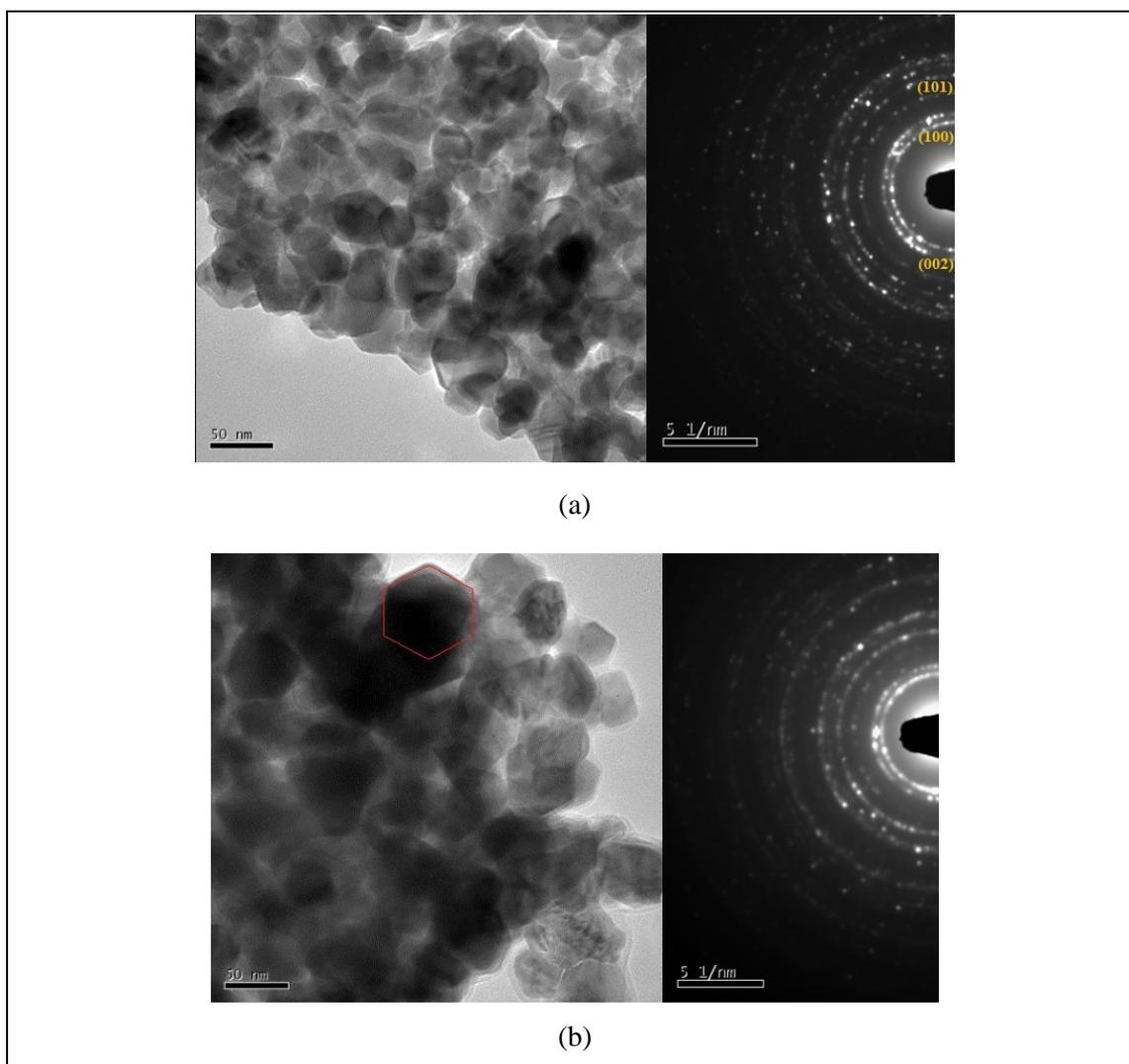


Figure IV.12: *Micrographies MET et Diagrammes de diffraction électronique en aire sélectionnée des échantillons de ZnO obtenues par spin coating avec différentes molarités: (a) 0.3M et (b) 0.7M.*

Les mesure par MET sont cohérente avec la taille moyenne des cristallites estimée par DRX (cf. tableau IV.5). Ce qui suggère que les grains sont monocristallins et confirme que la taille des grains est modifiée par la concentration de la solution de départ.

La diffraction électronique en aire sélectionnée est une caractérisation complémentaire à la DRX. S'agissant d'une analyse bien plus locale que cette dernière, basée sur une petite surface de l'échantillon (la surface analysée en diffraction électronique est de l'ordre du μm^2), elle permet la détection éventuelle d'impuretés cristallines non décelables en DRX car présentes en quantité trop peu élevée. Des diagrammes de diffraction électronique en aire sélectionnée ont ainsi été enregistrés sur les échantillons de ZnO préparés Z.0,3M et Z.0,7M, à deux endroits

différents pour chaque échantillon. Les distances inter-réticulaires mesurées à partir des anneaux de diffraction de tous les diagrammes correspondent à la phase ZnO. Aucune autre phase cristalline n'a été mise en évidence (Figure IV.12).

IV.3.1.2. Effet de répétition (nombre de couches):

L'épaisseur de film obtenu à jouer un rôle important sur les propriétés structurales des couches élaborées. Pour cette étude on a changé seulement le nombre de cycles de revêtement en gardant les mêmes paramètres de dépôt. L'étude de la morphologie de différents films de ZnO révèle qu'ils ont des surfaces lisses.

IV.3.1.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) :

Figure IV.13 représente les spectres de la diffraction X. On observe la présence d'un seul pic de diffraction très étroit et intense situé autour de $2\theta = 34,35^\circ$. La phase de croissance (002) préférentielle suivant l'axe c correspondant à la phase hexagonale wurtzite de ZnO (ICDD (2011), pdf N°: 00-001-1136). Aucune phase parasite n'est observable. On remarque aussi qu'il y'a un léger décalage non orienté (en fonction de cycles) de la position angulaire de la raie (002) (orientation préférentielle suivant l'axe c).

Le dépôt de plusieurs couches influe sur l'intensité des pics de diffractions car plus l'épaisseur augmente plus la quantité de la matière est importante ce qui intensifie les pics de diffraction. Lorsque l'épaisseur de la couche de ZnO augmente, on assiste à une augmentation rapide de l'intensité du pic (002). En même temps, on constate l'affinement de ce pic. Ces résultats traduisent une augmentation de la cristallinité du matériau et de la taille des grains.

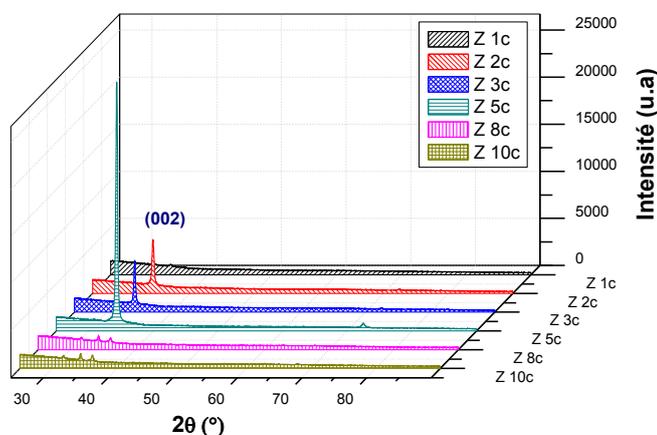


Figure IV.13: Spectres de diffraction de rayons X en fonction de nombre de couches déposées par spin coating.

Cependant les échantillons à plusieurs cycles (plus épais), présentent une apparition des autres pics de diffractions, le pic (002) est devenu stable et (101), (100) s'améliorent avec les cycles, ce qui indique d'autres orientations de croissance. D'autres pics moins intenses (102), (103), (201)..., sont également été observés pour les films les plus épais (10 cycles) (Figure IV.14).

Une bosse de diffusion est présente avant l'apparition des pics de diffraction entre $\theta = 15^\circ$ et $\theta = 30^\circ$, avec une largeur à mi-hauteur très large qui démontre un caractère désordonné ou amorphe. Cette bosse provient du signal de la lame de verre amorphe utilisée comme substrat.

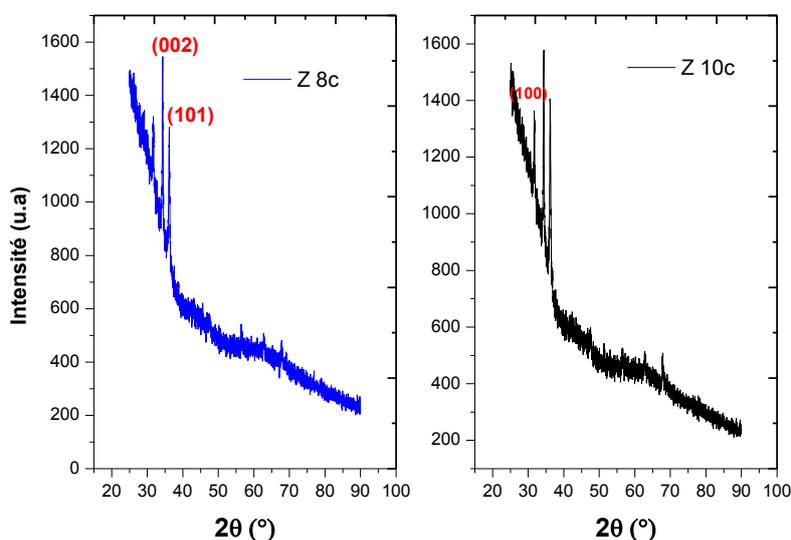


Figure IV.14: Spectres de diffraction de rayons X des films épais (8 et 10 cycles de revêtements) déposés par spin coating.

On peut observer que la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction (002) a diminué lorsque le film devient plus épais de 0,40 à 0,15 c.-à-d. avec l'élévation du nombre de couches, par contre la taille de grain des films a augmenté, passant de 20 nm à 55,2 nm. Ce qu'il confirme l'amélioration de la cristallinité du film et l'augmentation de la taille des cristallites. Avec les répétitions (cycles) l'épaisseur du film va augmenter, d'où la taille des grains augmente aussi.

L'estimation de la taille des cristallites a été faite en utilisant la relation de Scherrer. Les paramètres structurels et les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV.10 : Influence de nombre de couches sur la taille des grains des couches mince ZnO déposées par spin coating.

Echantillons Nbr. de couches	Pos. [°2Th.]	d_{hkl} [Å]	FWHM [°2Th.]	hkl	Hauteur [cts]	Taille des cristallites (nm)
1	34,3727	2,60694	0,4080	002	885,12	20,38
2	34,2741	2,61637	0,2693	002	4379,49	30,87
3	34,3241	2,61268	0,2342	002	4578,84	35,50
5	34,3598	2,61004	0,2342	002	4619,79	35,50
8	31,6478	2,82725	0,2342	100	209,80	35,25
	34,2995	2,61450	0,2007	002	548,15	41,42
	36,1880	2,48228	0,2342	101	483,55	35,68
	67,8328	1,38051	0,4896	112	60,63	19,55
10	31,6996	2,82274	0,1506	100	998,31	54,83
	34,3690	2,60937	0,1506	002	2924,57	55,21
	36,1894	2,48218	0,1171	101	2478,90	71,36
	67,8988	1,38047	0,2676	112	313,17	35,78

On note aussi que lorsque l'épaisseur de la couche de ZnO augmente, le pic (002) rétréci (diminution de la largeur à mi-hauteur). Donc les tailles des cristallites augmentent. Un léger décalage de leurs positions angulaires a été observé.

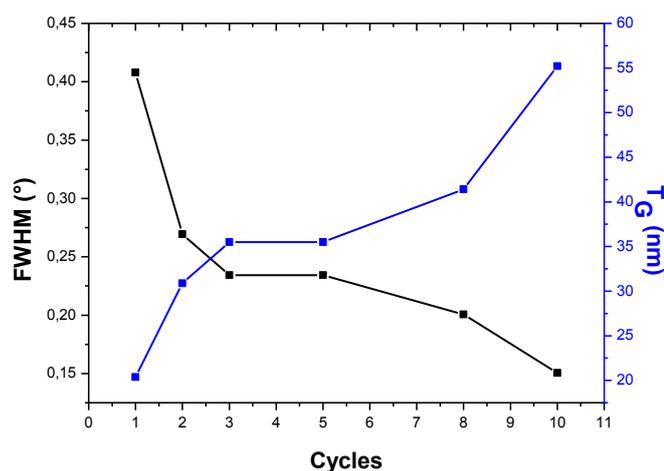


Figure IV.15: Variation de la taille des cristallites et la largeur à mi-hauteur(FWHM) en fonction de nombre de répétitions de dépôts.

Pour les valeurs des paramètres de réseau ($C=5,22-5,24$ Å et $a=3,26-3,27$ Å d'où c/a vaut 1,60) sont légèrement plus grandes en comparant au fiches (ICDD (2011), pdf N°: 00-001-1136), peut-être de fait que les cristallites des films sont sous

contrainte, et comme le rapport des paramètres réseau (c/a) des échantillons est plus proche de la valeur idéale de structures hexagonales (1.63), on peut conclure qu'ils sont de bonne qualité structurale.

IV.3.1.2.2. Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM) :

Les micrographies AFM, pour quelques échantillons des films de cette série ont donné un aperçu supplémentaire sur l'orientation des cristallites. La figure IV.16 montre la dépendance de la rugosité de surface avec l'épaisseur des films.

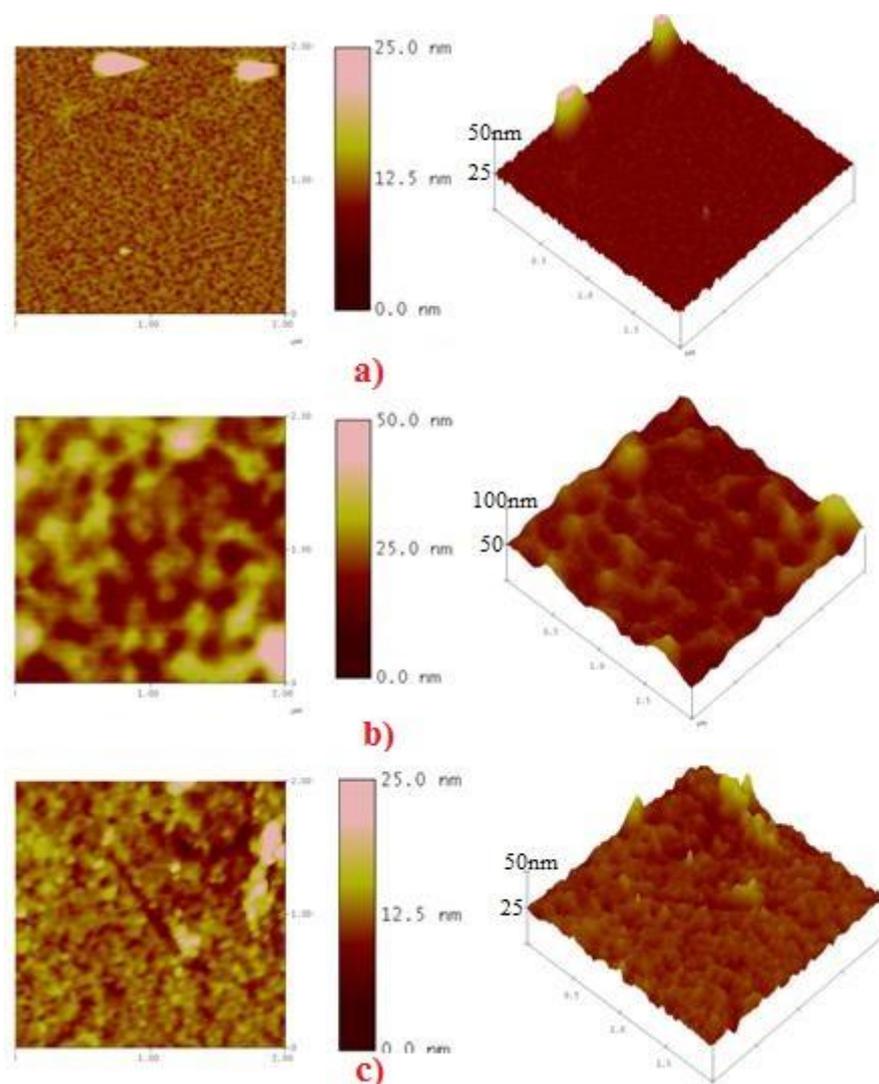


Figure IV.16: Topographie en trois dimensions (3D) et en deux dimensions (2D) de microscopie AFM des couches de ZnO: a) 1 couche, b) 2 couches c) 8 couches.

La rugosité a été estimée être minimale (~4 nm) pour l'échantillon d'un seul cycle, due à la distribution homogène de cristallites. Elle a augmenté à ~11 nm pour 2

cycles et ça peut être continue en croissant jusqu'à l'échantillon de 5 cycles où la rugosité est de ~ 61 nm. Cette augmentation de rugosité avec l'épaisseur du film est due à l'augmentation de la granulométrie (Tableau IV.11). La nature rugueuse de surfaces peut être due au choix d'acétate de zinc utilisé comme précurseur (comme il a été annoncé par plusieurs auteurs).

On peut constater que lorsque l'épaisseur du film est inférieure à 200 nm, la taille de grain n'a pas beaucoup changé. Cela signifie que le mode de croissance de grains de ZnO est principalement la croissance verticale. Toutefois, lorsque l'épaisseur du film atteint 360 nm, les grains ne sont pas clairs. Ceci suggère que le mode de croissance a varié avec l'augmentation de l'épaisseur du film d'où le film est plus dense [22].

C'est -à-dire qu'on peut considérer qu'il y a une épaisseur critique dans un intervalle d'épaisseur entre 200nm et 370nm, où il se manifeste un changement du mode de croissance et de la taille des grains de ZnO, dans notre cas, d'une croissance vertical à une croissance latérale ou parallèle. Ce point de transition (épaisseur critique) a été estimé par Sharma et Mehra [23] entre 250 et 360 nm d'épaisseur.

Tableau IV.11: Tailles des cristallites et la rugosité (Rms) des films ZnO élaborés par spin coating avec différents cycles de spin.

Echantillon	Taille des grains (nm)	Rms (nm)
1	48,953	4,134
2	46,086	11,257
5	37,247	61,208
8	25,15	8,666

IV.3.1.2.3. Caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET) :

Des images MET d'un échantillon de ZnO obtenu après huit cycles de revêtements par Spin coating sont présentées dans la figure IV.17. On peut distinguer que les particules sont très agglomérées entre elles. Ces grains sont de forme quasi hexagonale de diamètre environ 25 nm calculé à l'aide du logiciel Digital Micrograph. Le MET a confirmé l'échelle nanométrique des grains de ZnO. Cette morphologie pourrait provenir de la quantité de la matière -précurseur- élevée (8 répétitions) et la croissance selon plusieurs orientations.

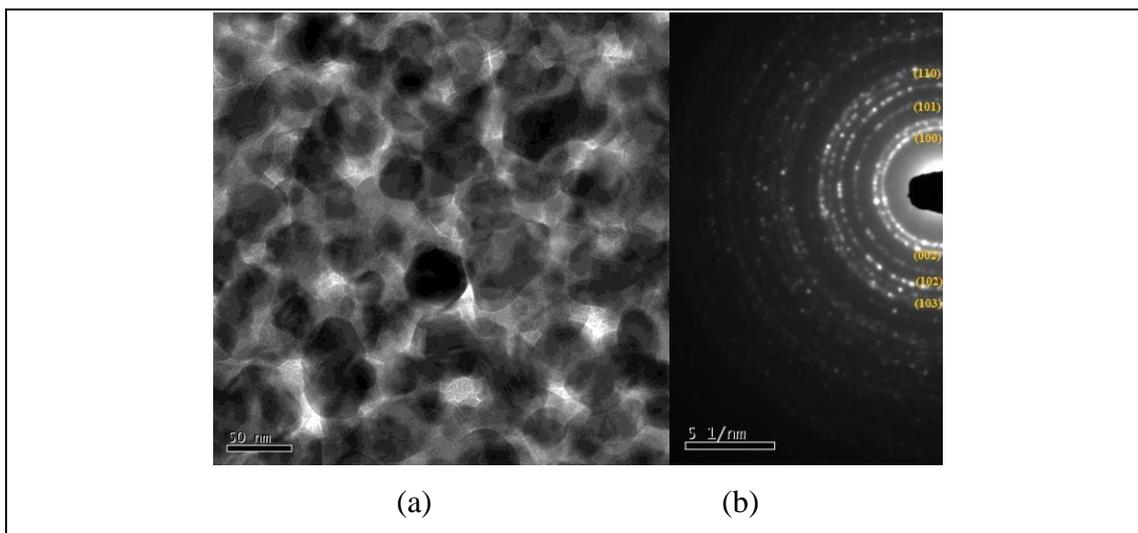


Figure IV.17: *Micrographies MET (a) et Diagrammes de diffraction électronique en aire sélectionnée d'échantillon de ZnO obtenu par 8 cycles de spin (b).*

La taille moyenne des grains mesurée par MET est cohérente avec la taille moyenne des cristallites estimée par DRX (cf. tableau IV.10).

Des diagrammes de diffraction électronique en aire sélectionnée (figure IV.17b) ont ainsi été enregistrés sur l'échantillon Z8, toujours à deux endroits différents. Les distances inter-réticulaires mesurées à partir des anneaux de diffraction de tous les diagrammes correspondent à la phase ZnO uniquement. Ces résultats sont en accord avec ceux de DRX.

IV.3.1.3. Influence du type de substrat :

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés au substrat cristallin et amorphe. Nous avons utilisé une préstructurée afin d'améliorer la qualité de la surface des couches minces à base de ZnO, nous avons pensé à déposer nos couches sur un semiconducteur, silicium orientés (111). L'utilisation de ce type de substrat peut aider à obtenir une orientation souhaitée. Cela est particulièrement possible lorsque les paramètres des mailles substrat-film sont très proches, c'est le cas lorsque un film de ZnO est déposé sur un substrat de silicium. Une comparaison des propriétés avec les films obtenus sur verre a été faite, pour cette raison on a comparé entre deux films épais, élaborés dans les mêmes conditions de préparation en effectuant 10 cycles de revêtements spin.

IV.3.1.3.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) :

Les couches minces déposées sur les substrats de Si manifestent un effet sur la texture de la couche (Figure IV.18). La Figure présente une morphologie de surface homogène composée d'un réseau de rides distribuées uniformément sur la surface à partir des nœuds (centres) qui servent comme des noyaux de croissance de ZnO. Cette surface morphologique a été trouvée aussi par d'autres auteurs [24] et avec cette allure spéciale, une bonne adhérence au substrat.

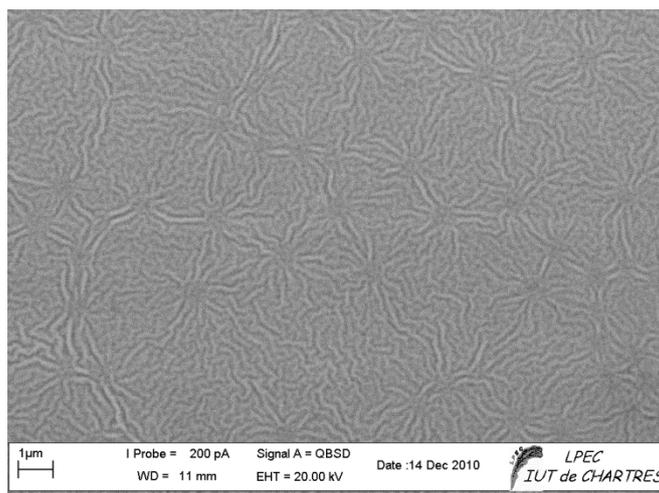


Figure IV.18: Image MEB de ZnO déposé sur substrat wafer (Si (111))

IV.3.1.3.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) :

Les diffractogrammes des films préparés sur verre et Si sont présentés sur la Figure IV.19. Nous observons toujours la présence du pic de diffraction très étroit et intense correspond à la phase hexagonale wurtzite, une croissance préférentielle suivant l'axe c, [002]. En effet, l'orientation des films obtenus est la même pour les deux substrats, tandis que le verre conduit à des films avec plusieurs orientations moins intenses.

Contrairement aux autres échantillons élaborés sur verre ayant subi le même traitement thermique, Un décalage de la valeur de 2θ ($0,45^\circ$), position angulaire du pic correspondant au plan (002) vers un angle ($33,78^\circ$) inférieure à $34,33^\circ$ fiche (ICDD (2011), pdf N°: 00-001-1136) et de $0,59^\circ$ par rapport à celui de verre et presque le même décalage pour les autres pics communs. Cette différence est significative peut être attribuée au déficit d'oxygène, qui favorise la meilleure cristallinité d'oxyde de zinc [25], ou bien en raison de autres facteurs : la différence des paramètres de maille entre le substrat et ZnO, la présence d'impuretés dans la

structure cristalline du dépôt, les contraintes liées à la méthode d'élaboration utilisée...

Les tailles des grains calculées par la méthode de Scherrer sont reportées dans le Tableau IV-12. L'élargissement des pics de diffraction dans la direction (002) pour l'échantillon de ZnO sur Si est beaucoup plus faible que dans les autres directions, ceci indique que les grains sont étirés dans la direction (002). Ce qui n'est pas le cas pour celui déposé sur verre où les pics ont le même élargissement à mi-hauteur. Les tailles calculées en fonction du pic de diffraction (002) montrent une égalité entre les deux films pour les grains croissants à cette direction. Les paramètres structuraux sont regroupés dans le tableau IV.12.

Tableau IV.12 : Tailles des cristallites formant les films de ZnO déposés sur les 2 types de substrats pour les pics de diffraction communs.

Echantillon	Pos. [°2 θ .]	d_{hkl} [Å]	FWHM [°2 θ .]	hkl	paramètres a; c (Å;Å)	Taille des cristallites
ZnO sur verre	31,70	2,82274	0,1506	100	3,26; 5,22	54,83
	34,37	2,60937	0,1506	002		55,21
	36,20	2,48218	0,1171	101		71,363
ZnO sur Si	31,06	2,87914	0,2342	100	3,32; 5,31	35,20
	33,78	2,65375	0,1506	002		55,12
	35,48	2,53040	0,4015	101		20,77

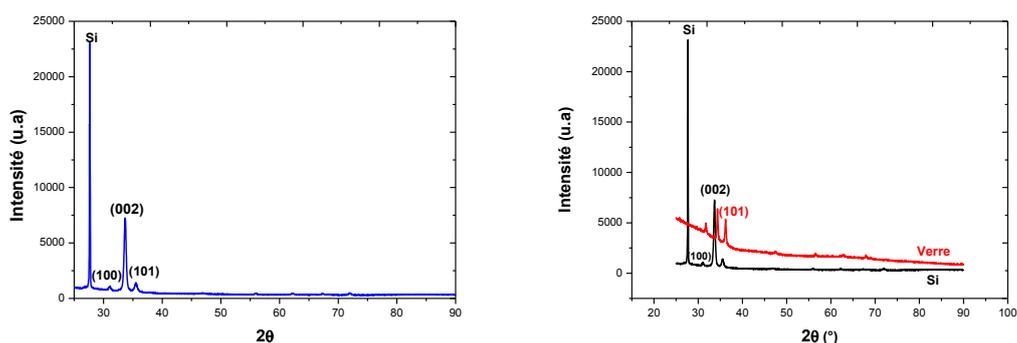


Figure IV.19: Spectres de diffraction de rayons X des dépôts obtenus pour les deux types de substrat.

IV.3.1.3.3. Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM) :

La morphologie de la surface des couches minces de ZnO déposées sur les deux types différents de substrats a été caractérisée par le microscope à force

atomique (AFM). La substitution du verre par le Si a engendré une morphologie différente, confirme celle d'observation MEB.

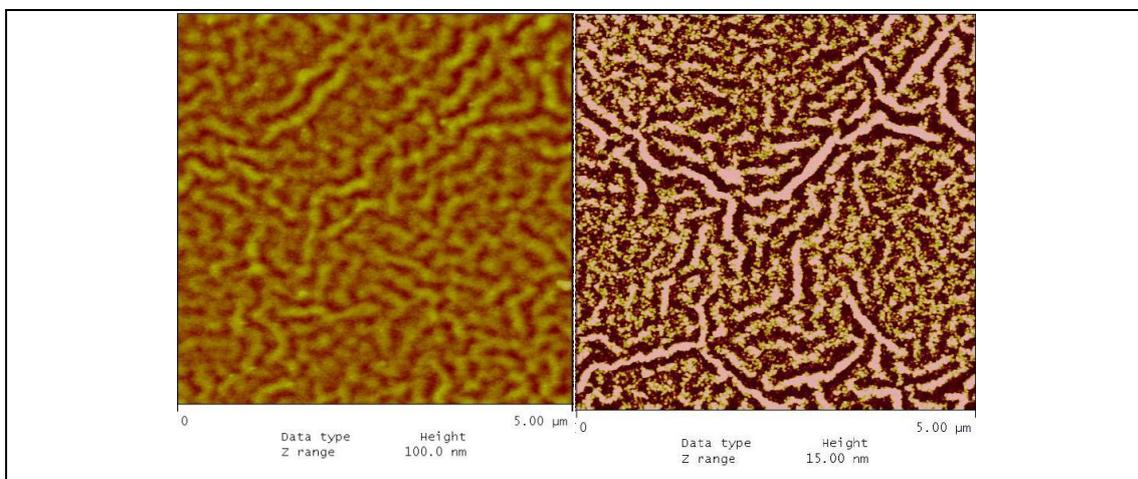


Figure IV.20: Photos AFM des échantillons des couches de ZnO déposées sur Si.

IV.3.1.3.4. Caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET) :

Les données concernant les couches minces de ZnO déposées dans les conditions optimales et pour un film de 5 cycles de spin, sur des substrats de Si, nous peuvent montrer une faible granulométrie (Figure IV.21).

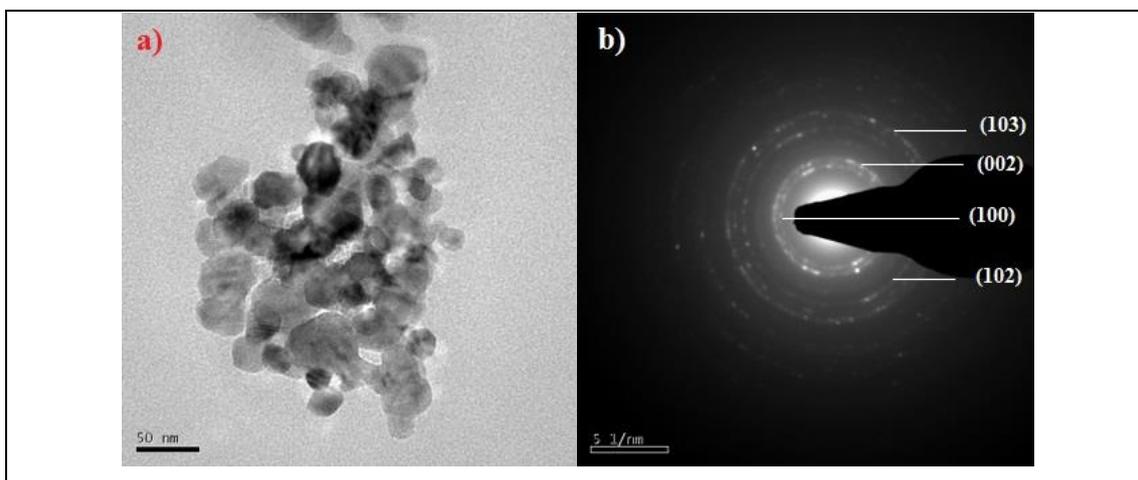


Figure IV.21: a) Micrographies MET et b) Diagrammes de diffraction électronique en aire sélectionnée d'échantillon de ZnO obtenu par 5 cycles de spin sur substrat de Si (à comparer par la figure IV.12.a).

La microscopie électronique en transmission a confirmé l'échelle nanométrique des grains. Une image MET d'échantillon de ZnO est présentée dans la figure IV.21. Elle montre des particules de l'ordre de 28nm pour les couches déposées

sur verre (cf. Figure IV. 12) où les grains ont la forme quasi sphérique-hexagonale et presque de même ordre (23 nm) pour celles déposées sur Si où la forme des grains est clairement hexagonale, allant de la quasi-sphère.

Le diagrammes de diffraction électronique en aire sélectionnée présente plusieurs anneaux de diffraction comprenant des taches, indique la présence de la phase wurtzite polycristallin ZnO uniquement. Ces résultats sont en accord avec ceux de DRX. Trois plans importants de structure hexagonale (100), (002) et (101) sous la forme d'anneaux continus dans l'espace réciproque. Cela implique que les nanoparticules ont des orientations multiples.

IV.3.1.4. Influence de la température de recuit:

Le traitement thermique est l'un des plus importants paramètres régissant l'orientation du film [26]. Le séchage est une étape déterminante, en effet, il régit l'orientation des cristallites lors de l'évaporation du solvant et l'élimination des composés organiques. La température de ce séchage varie d'un cas à l'autre, mais la règle claire de sa choix qu'elle devrait supérieure que le point d'ébullition du solvant et les additifs et à la proximité de la température de cristallisation de ZnO. Une température autour de 300 °C semble la plus appropriée pour cette étape [27].

Par contre, la température de recuit doit être choisie avec soin. En effet, plusieurs travaux (sol-gel) ont utilisé des grands intervalles de température de recuit pour chercher une orientation préférentielle, en notant qu'il existe pour chaque système une limite supérieure de la température au-dessus duquel la perte d'orientation est observée [16,27], sans parler des limites concernant le type de substrat.

Pour notre travail, on a choisi de travailler sur une plage de 450 à 650 °C, pour les considérations au-dessus et d'après la littérature, cet intervalle semble le plus approprié d'avoir un ZnO d'orientation (002).

Le recuit thermique est une méthode largement utilisée pour améliorer la qualité de cristal et de diminuer les défauts structurales dans les matériaux. Nous avons réalisé des caractérisations microstructurales des couches minces de ZnO pour mettre en évidence certains effets dus au changement de la température de recuit. Les échantillons ont été soumis à des traitements de recuit à des différentes températures, semble évolués d'une façon fondamentale.

IV.3.1.4.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) :

Les micrographies de la surface de la couche obtenues par microscopie électronique à balayage a été réalisé pour la couche recuite à 600°C dans l'air, l'effet de recuit est bien visible sur les micrographies MEB. Les surfaces recuites observées présentent une morphologie lisse et une très bonne adhérence au substrat. La figure IV.22 montre que les films minces ont une microstructure très compacte; les films sont denses, de sorte que les grains cristallins ne sont pas visibles.

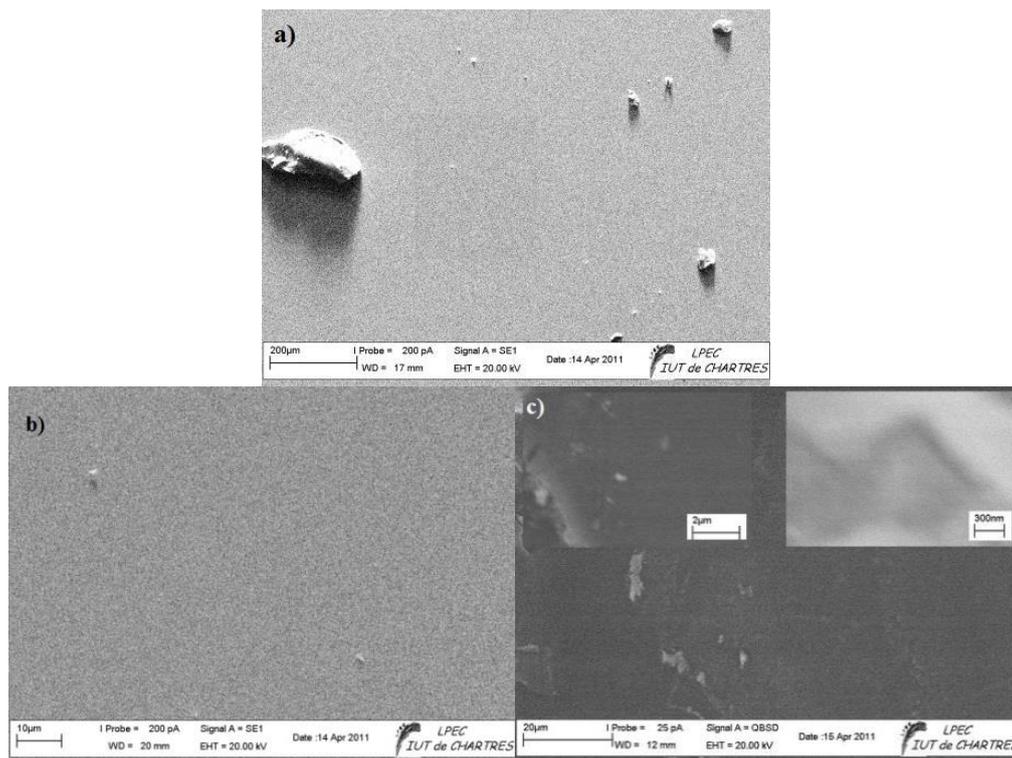


Figure IV.22 : Micrographies MEB de la surface de couches de ZnO a) avant recuit, b) après recuit à 450°C et c) après recuit à 600°C pendant 1 h à l'air.

IV.3.1.4.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) :

On n'observe qu'un seul pic intense, celui-ci apparaisse à un angle proche de 34°. Cette remarque est valable quelle que soit la température de recuit de la couche (Figure IV.23). Ce pic correspond au plan (002) de la maille hexagonale de ZnO. La couche se développe donc, par rapport au plan du substrat, suivant une direction cristallographique préférentielle. De plus, on peut constater qu'aucun autre pic de diffraction n'apparaît avec l'augmentation de température de recuit. L'orientation préférentielle initiale n'est donc pas modifiée lors des traitements thermiques. Cependant, l'évolution des caractéristiques de ce pic (position, intensité, largeur à mi-

hauteur...) doit nous permettre de déterminer l'influence des conditions de recuit sur le paramètre de maille c et l'état de contrainte dans la couche.

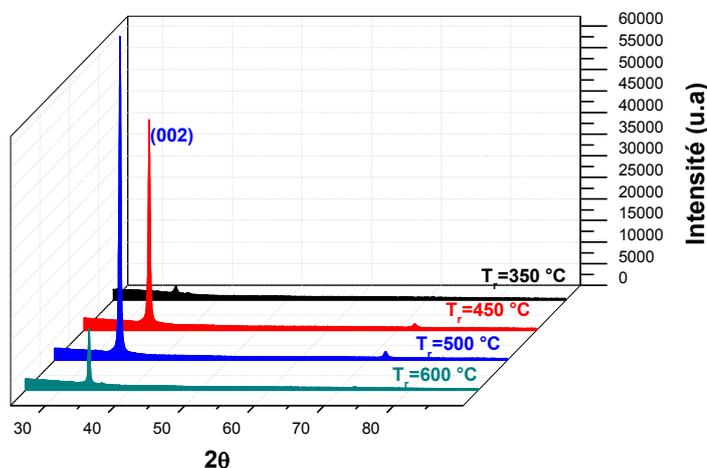


Figure IV.23: Spectres de diffraction de rayons X des dépôts de ZnO obtenus par spin coating en fonction de la température de recuit.

On constate que le pic (002) se déplace autour de la position de celui de la fiche (ICDD (2011), pdf N°: 00-001-1136) de ZnO à savoir $2\theta=34,33^\circ$. Ce léger décalage angulaire correspond aux contraintes locales dans les films et aux imperfections instrumentales (notamment la longueur d'onde incidente). Notre matériau a une structure polycristalline, les raies du plan (002) ont des grandes intensités confirmant la bonne orientation de nos couches. L'intensité de cette raie augmente après le traitement thermique in-situ, l'échantillon (Z.T2 et Z.T3) par rapport à celle obtenue pour l'échantillon Z.T1 et Z.T4. L'augmentation de la température de recuit conduit à l'augmentation de l'intensité du pic de diffraction des couches déposées.

Les paramètres de maille ont été calculés analytiquement en utilisant la relation (IV.3): $a = b = 3.25\text{Å}$ et $c = 5.22\text{Å}$, d'où $\frac{c}{a} = 1,61$, ces valeurs sont en bon accord avec ceux des valeurs standards.

Généralement, les traitements thermiques après dépôt sont des moyens très efficaces pour réduire les contraintes internes de matériaux élaborés sous forme de couches minces. L'augmentation de la cristallinité et de la taille des grains dans une couche mince de ZnO est donc suivie d'une diminution de ces types de contraintes.

En appliquant la relation de Scherrer (III-4), au pic de diffraction le plus intense, on peut estimer la taille moyenne des cristallites. D'après les résultats regroupés dans le tableau IV. 13, nous constatons une augmentation de la taille des cristallites avec la température du recuit. Plus que la taille de cristallite est grande, plus la largeur à mi-hauteur est petite et la structure de couche mince est mieux cristallisée.

Nous devons tout de même préciser que nous n'avons pas pris en compte les contraintes thermiques liées au refroidissement de l'échantillon de la température de recuit jusqu'à la température ambiante. Comme le coefficient de dilatation de ZnO ($\alpha_{\text{ZnO}}=7,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) est de même ordre que celui du verre ($\alpha_{\text{verre}}=8,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), et nos températures de recuit sont inférieures à 600°C, ces contraintes sont alors négligeables [28].

Pour les couches minces de ZnO ayant des épaisseurs plus élevées (10 cycles), on peut constater une augmentation de la taille des cristallites, ce qui engendre une augmentation de l'intensité des pics de la couche recuite à 550 par rapport à celle recuite à 450 c.à.d. elle confirme l'amélioration de la structure avec l'augmentation de la température de recuit. Cependant plusieurs pics de diffractions, le pic (002) domine toujours mais moins intense et (101), (100) s'améliorent ce qui indique d'autres orientations de croissance, des pics de très faible intensité (102), (110), (103) et (201) sont également observés. Cela peut être expliqué comme on a vu précédemment par l'augmentation de la quantité de la matière (épaisseur) avec 10 cycles de revêtements.

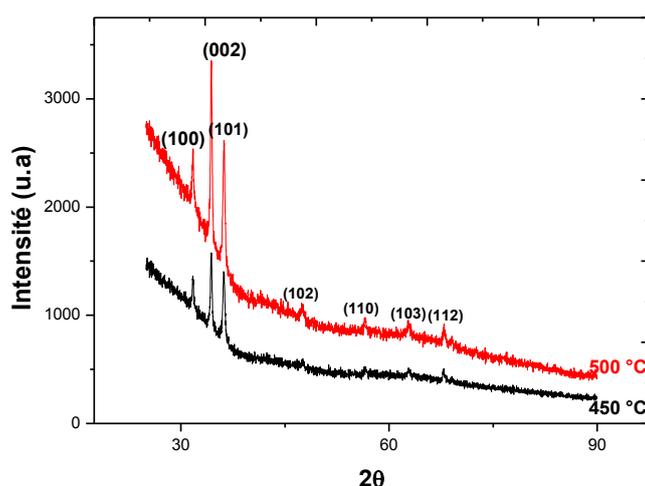


Figure IV.24: Spectres DRX en fonction de la température de recuit pour des couches minces de ZnO plus épaisses.

Tableau IV.13: Récapitulatif des résultats obtenus par DRX de pic de diffraction (002).

Echantillon		Température de recuit (°C)	Pos. 2θ (°)	d _{hkl} (Å)	FWHM 2θ (°)	Hauteur [cts]	Paramètres de maille C(Å)	Taille des cristallites (nm)
5 chs	Z.T1	350	34,0080	2,63624	0,3680	1705,00	5,27	22,57
	Z.T2	450	34,3467	2,61101	0,2676	46051,91	5,22	31,07
	Z.T3	500	34,3604	2,61001	0,2509	72166,47	5,22	33,14
	Z.T4	600	34,1391	2,62641	0,2509	12521,95	5,25	33,12
10 chs	Z.T2(10)	450	34,3666	2,60954	0,2007	670,06	5,21	41,48
	Z.T3(10)	500	34,3928	2,60761	0,1673	1683,37	5,21	49,70

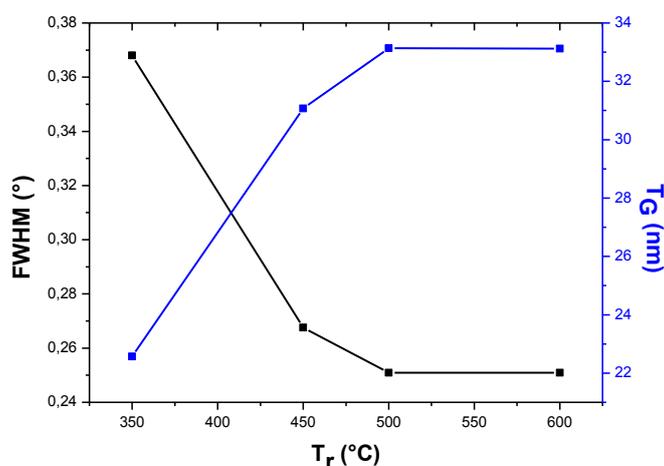


Figure IV.25: Variation de la taille des cristallites et la largeur à mi-hauteur de couches minces d'oxyde de zinc en fonction de la température de recuit.

On note donc, lorsque la température de recuit augmente, le pic (002) rétréci (diminution de la largeur à mi-hauteur) et la taille de cristallites augmente.

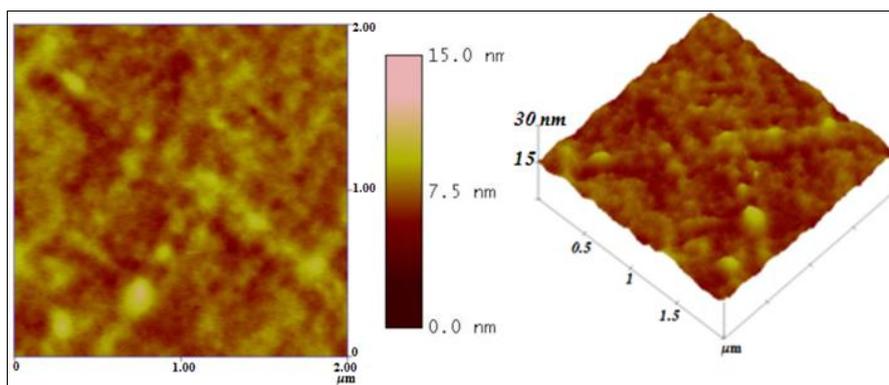
Enfin, nous pouvons constater que la couche Z.T3 possède une meilleure cristallisation de la phase hexagonale du ZnO avec une taille des cristallites évaluée à 33 nm.

IV.3.1.4.3. Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM) :

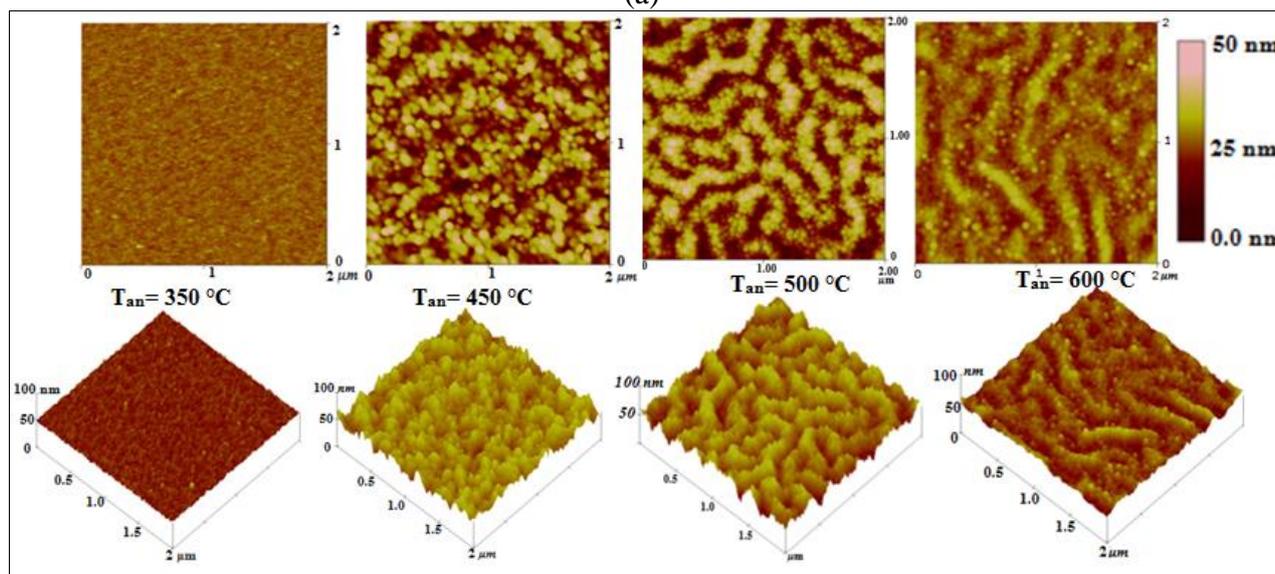
Les images obtenues par AFM en mode contact et à l'air ambiant, présentées dans la figure IV.26, nous démontrent que tous les échantillons ont une morphologie cristalline uniforme en accord avec les analyses de DRX.

L'observation des films recuits montre une surface ondulée avec des grains, par contre le film non recuit ne présente aucun grain, ce qui confirme sa structure amorphe. Il s'ensuit que lorsque la température de recuit augmente, la taille des grains augmente fortement, ainsi que la rugosité (Tableau. IV.14). D'après ce dernier, on constate que

l'augmentation de la température de recuit thermique fait augmenter la taille des grains : la taille moyenne passe de 3 nm pour l'échantillon non traité (non recuit) à une taille moyenne de 37 nm pour l'échantillon traité à $T=450^{\circ}\text{C}$, mais cette comportement se change pour des température supérieur. Cela correspond bien à l'évolution de la taille des cristallites observée par DRX.



(a)



(b)

FigureIV.26: La topographie en trois dimensions (3D) et en deux dimensions (2D) de microscopie AFM des couches de ZnO selon leurs températures de recuit. (a) sans recuit, (b) avec recuit

En ce qui concerne la surface de la couche, c'est celle non recuite qu'a la plus faible rugosité RMS (Root Mean Square) de ~ 7 nm. Pour les couches ayant subi un traitement, la rugosité de la surface est entre 18 et 61 nm. Cette tendance à l'augmentation de la rugosité de la surface peut être due à la croissance de la taille des cristallites, ce qui est attribué à un meilleur remplissage des pores par le recuit, il est

clair que les nanoparticules développées et regroupées rapidement à haute température, et elles s'intègrent dans les nano-pores.

Tableau IV.14: Influence de recuit sur la taille des grains des couches minces ZnO déposées par spin coating.

Echantillon	Température de Recuit (°C)	Taille des grains (nm)	Rms (nm)
Z.T0	Sans recuit	2,734	6,739
Z.T1	350	5,254	17,848
Z.T2	450	37,247	61,208
Z.T3	500	27,661	47,516
Z.T4	600	8,839	23,792

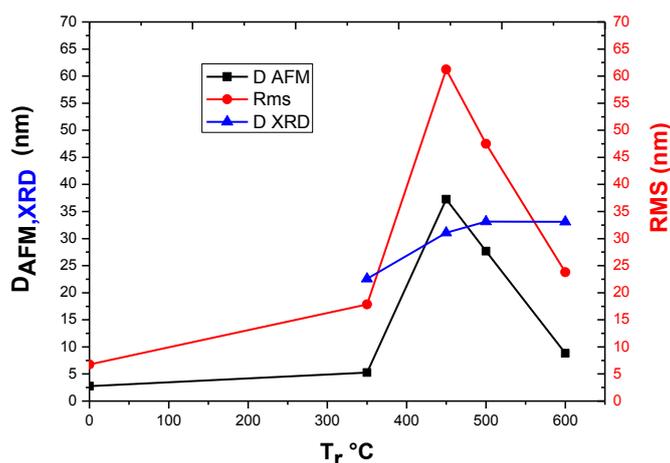


Figure IV.27: Variation de la taille des cristallites estimée par DRX et AFM et la rugosité (Rms) en fonction de la température de recuit T_r .

IV.3.2. COUCHES MINCES DE ZnO DOPE :

Dans la partie précédente, On a montré que les défauts intrinsèques dans la structure ZnO peuvent être modulés par la température de recuit. Cependant, afin d'améliorer les propriétés optoélectroniques des couches ZnO, il est nécessaire d'enrichir le composé en porteurs libres et, pour cela, d'utiliser des dopants extrinsèques. Les dopants extrinsèques doivent être de même nature que les défauts natifs (type n). Dans le cas contraire, il y aurait compensation entre les deux types de porteurs et par conséquent, absence ou diminution de la conduction électronique.

Dans notre travail on a utilisé trois dopants différents Al, Sn et Ce. L'objectif étant de comparer ces trois dopants : limites de solubilité, efficacité du dopage.

IV.3.2.1. ZnO dopé à Al :

Ainsi, un élément trivalent, l'aluminium a été utilisé pour exalter les propriétés de la zincite, des échantillons avec des différentes valeurs de concentration de dopants (0% at., 1at.%, 3% at., 5% at. et 10% at.) ont été utilisés afin d'étudier l'effet du dopage à l'aluminium et sa concentration sur les propriétés structurales des films minces de ZnO dopé à l'Al (AZO).

IV.3.2.1.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) :

Les surfaces des couches minces dopées observées ont une morphologie d'un aspect lisse, et une très bonne adhérence au substrat. Les micrographies des films minces AZO déposés indiquent que les films ont une microstructure compacte, les films sont très denses et les grains de cristal ne peuvent être observés. Aucune différence significative n'a été observée entre les surfaces des couches minces de ZnO pur ou dopé.

IV.3.2.1.2. Caractérisation structurale des couches de ZnO dopées par DRX :

Les diagrammes de la diffraction des rayons X des couches de ZnO dopé en Al, sont identiques à ceux des couches minces de ZnO pur. Aucun pic de diffraction, correspondant à Al ou provenant d'autres espèces peuvent être détectés. D'ailleurs, l'intensité des pics de diffraction des couches pures est déjà faible ; en conséquence, pour révéler la présence des dopants on doit faire appel à la diffraction des rayons X par incidence rasante.

La figure IV.28 présente les diffractogrammes de cinq échantillons pour différentes concentrations de dopant. Une croissance cristalline d'orientation prédominante selon l'axe C, cette orientation dépend de l'énergie de surface des films, du substrat et d'énergie interfaciale entre eux. La densité d'énergie de surface d'orientation [002] est la plus basse dans un cristal de ZnO, ce qui signifie que le plan (002) peut être facilement formé.

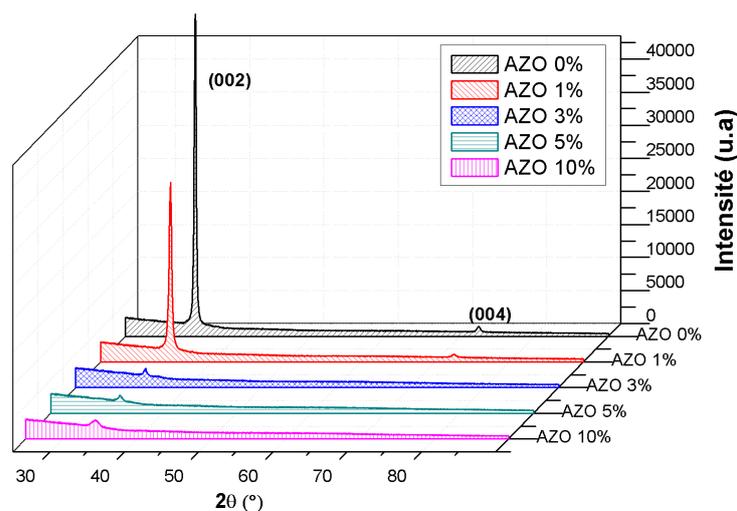


Figure IV.28: Spectres de diffraction de rayons X de couches déposées par spin coating en fonction du taux de dopage en Al.

Un autre pic moins intense (004), confirme l'orientation préférentielle suivant l'axe c, tandis que d'autres orientations comme (100) et (101) sont également observées avec des intensités relativement faibles. L'ensemble de ces pics peut être indexé à la structure hexagonale wurtzite connue de ZnO.

Les valeurs des constantes de réseau ont été calculées en utilisant la relation IV.3: $a=3,26\text{\AA}$ et $c=5,22\text{\AA}$, respectivement. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs standard. La taille moyenne D des nanoparticules de ZnO a été calculée en utilisant la formule de Scherrer. Les valeurs correspondantes à (002) sont listées dans le tableau IV.15.

Aucune différence significative n'a été observée pour les films dopés et purs, à l'exception de la position du pic dominant (002). Certains auteurs attribuent cette évolution à une substitution du zinc par l'aluminium dans le réseau hexagonal [29]. L'ion dopant Al^{3+} a un rayon ($r_{\text{Al}^{3+}} = 0,54\text{\AA}$) inférieur à celui de Zn^{2+} ($r_{\text{Zn}^{2+}} = 0,74\text{\AA}$), donc les ions Al^{3+} peut remplacer les ions Zn^{2+} en substitution.

Toutefois, les films de ZnO dopé à Al 1at.% montrent une orientation préférentielle le long du plan (002), cela signifie que le dopage d'une petite quantité d'Al dans le film de ZnO favorise l'orientation selon l'axe C. Par contre, cette orientation est diminuée pour un taux de dopage au-dessus de 3 % Al. Cela indique que l'augmentation de la concentration de dopage détériore la cristallinité des films, qui peut être due à la

formation de contraintes par la différence de taille entre l'ion zinc et le dopant, et la ségrégation des dopants dans les joints de grains [30].

Tableau IV.15: Influence de dopage en Al sur la taille des grains des couches Minces ZnO déposées par spin coating.

Echantillon	Pos. 2θ (°)	d_{hkl} (Å)	FWHM 2θ (°)	Hauteur (cts)	Taille des cristallites (nm)
AZO 0%	34,3705	2,60926	0,3011	25062,21	27,61
AZO 1%	34,3898	2,60784	0,3346	25123,16	24,85
AZO 3%	34,4549	2,60306	0,2676	1017,39	31,08
AZO 5%	34,3037	2,61419	0,2007	811,38	41,42
AZO 10%	34,4292	2,60279	0,6528	626,14	12,74

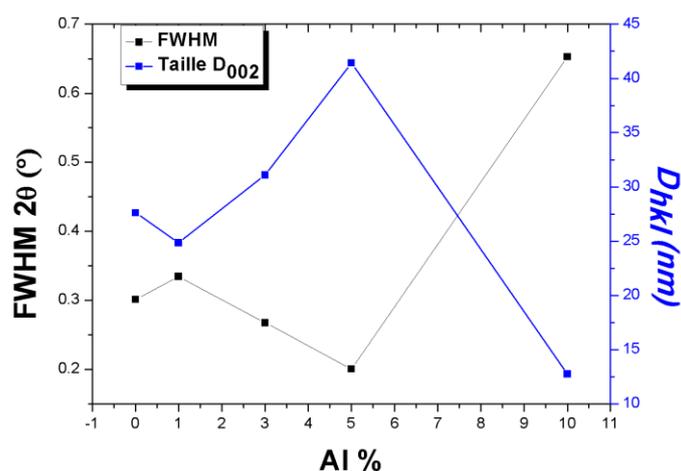


Figure IV.29: Variation de la taille des cristallites (D_{hkl}) et la largeur à mi-hauteur (FWHM) de couches minces d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium en fonction du taux de dopage.

IV.3.2.1.3. Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM) :

La topographie de la surface des films de ZnO dopés à l'aluminium a été étudiée en utilisant la microscopie à force atomique (AFM). Les micrographies en deux dimensions (2D) $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ et en trois dimensions (3D) sont représentées (Figure IV.30).

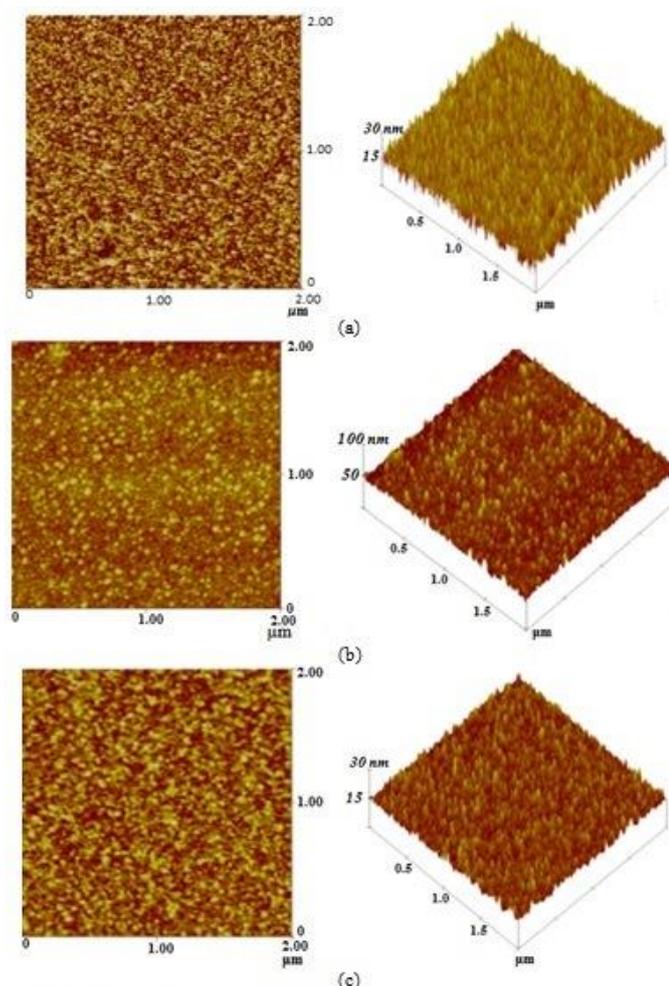


Figure IV.30: Micrographies AFM en 2D et 3D des couches ZnO dopé à l'Al :
 (a) AZO 3% ; (b) AZO 5%, (c) AZO 10%

Tableau IV.16: Valeurs AFM de la taille des grains et la rugosité des couches minces ZnO dopé en Al déposées par spin coating.

Echantillon Al%	Taille des grains (nm)	Rms (nm)
3 at. %.	8,291	19,758
5 at. %.	6,495	24, 833
10 at. %.	3,948	11,32

Nous observons une modification de l'état de surface des échantillons fortement dopés (10% at. Al) par rapport au faiblement dopé (3% at. Al). Généralement les échantillons présentent des surfaces uniformes et très similaires. On peut constater que la rugosité de la surface (Rms) augmente (Tableau IV. 16), ce qui est attribué à un meilleur remplissage des pores avec le dopage. Puis cette rugosité diminue pour 10% de dopage ce qu'on le peut expliquer par la diminution de la taille des grains, peut être le même raison précédente (DRX), la détérioration de la

cristallinité avec l'augmentation de la concentration du dopant dans les films, due à la formation de contraintes structurales (différence de taille des ions), et la ségrégation des dopants dans les joints de grains.

On peut constater aussi, que les diamètres et les hauteurs des grains de ZnO pur sont plus importants par rapport à ceux de films minces dopés. Cela peut être due à la forme aiguise des particules distribuées dans toute la zone balayée.

La structure colonnaire de la surface confirme l'orientation de croissance suivant l'axe c , trouvé par DRX. Plus intéressant encore, il y a quelques petites nanoparticules qui se poussent à la surface expliquant l'apparition des pics moins intenses pour les spectres DRX. Enfin, on peut conclure que les résultats AFM sont en bon accord avec ceux de DRX.

IV.3.2.1.4. Caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET) :

L'étude de la morphologie des grains des échantillons dopés a été approfondie par MET. La figure IV.31 présente des images en mode classique pour des échantillons recuits à 450 °C en comparant le film de ZnO pur par celui dopé à 10% d'aluminium.

Les images des deux échantillons confirment que les films sont polycristallins avec des particules nanocristaux. Une forte agglomération des grains est observée pour le film dopé par rapport à celui non dopé.

On peut voir que ces nanocristaux de ZnO sont uniformes et ont des formes hexagonal-sphériques avec une grande différence de taille. Les tailles moyennes sont estimées d'environ 30 nm pour les couches ZnO non dopé, est d'environ 7,8 nm (un quart) de la couche dopée AZO 10%, les résultats sont en bon accord avec les résultats DRX et AFM.

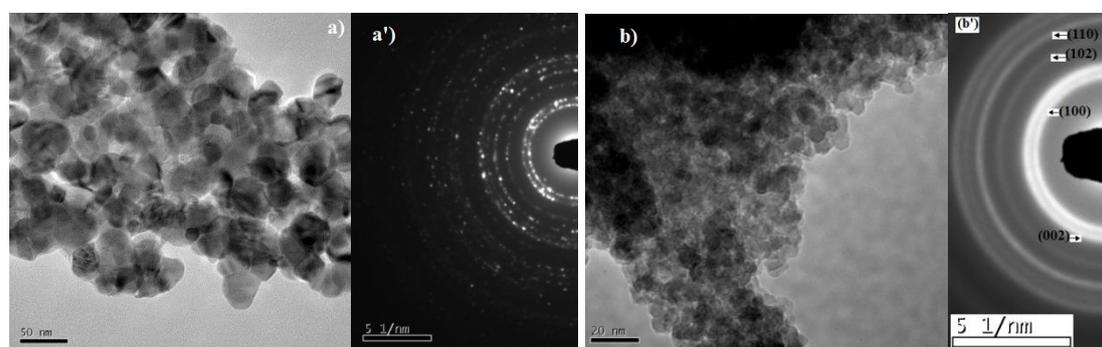


Figure IV.31: Micrographies MET et Diagrammes de diffraction électronique en aire sélectionnée de ZnO dopé en Al (5cycles) : a,a') AZO 0%, b,b') AZO 10%

Des diagrammes de diffraction électronique en aire sélectionnée ont ainsi été enregistrés sur les échantillons. Ils présentent plusieurs anneaux de diffraction, qui sont typiquement d'une structure de wurtzite polycristallin. Les anneaux de la couche AZO 10% sont plus continus. Cela implique que les nanoparticules ont des orientations multiples.

IV.3.2.2. ZnO dopé à Sn:

Afin de développer un matériau pour des applications spéciales, ZnO dopé a été élaboré et étudié par de nombreux groupes de recherche. Il a été signalé que Sn est l'un des éléments les plus efficaces à utiliser pour améliorer les propriétés opto-électriques de ZnO [31].

Dans notre travail, pour le dopage de ZnO par Sn ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), nous avons utilisé trois échantillons ZnO:Sn (SZO) à partir de la solution d'acétate de zinc (0,3M) dont la concentration du dopant a été variée de 1 à 10 % (cf. chapitre III). Les effets du taux de dopage sur les propriétés structural et morphologiques, de ces films ont été étudiés dans ce qui suit.

Les spectres de diffraction de rayons X de ZnO dopé à l'étain sont présentés dans la figure IV.32.

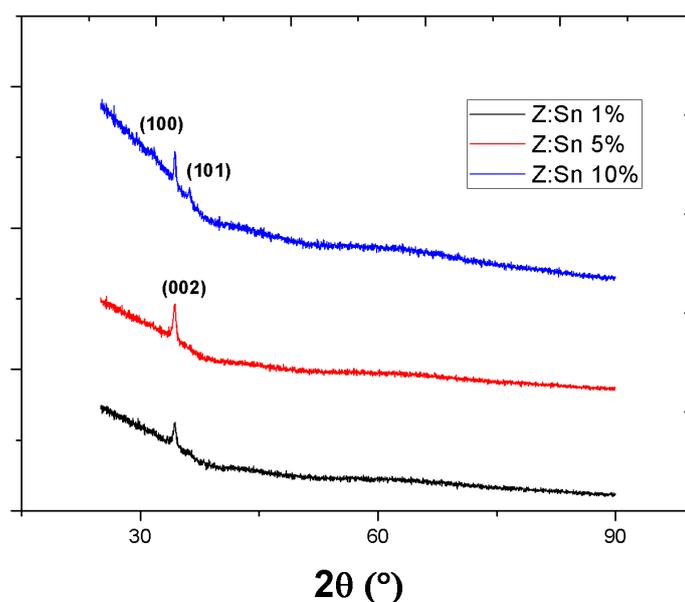


Figure IV.32: Spectres de diffraction de rayons X en fonction de taux de dopage en Sn de couches déposées par spin coating.

On peut constater que le dopage avec l'étain influe sur la cristallinité de la couche mince. L'effet est observé pour tous les taux de dopage utilisés (1 ; 5 et 10at.%Sn) en comparant avec les films non dopés. D'ailleurs, l'intensité des pics de diffraction des couches est faible ; en conséquence pour révéler la présence du dopant on doit faire appel à la diffraction des rayons X par incidence rasante.

Les diffractogrammes montrent bien que la croissance cristalline prédominante est toujours d'orientation vertical suivant l'axe c, sans la formation d'une phase secondaire, comme SnO₂. Tandis que d'autres orientations comme (100) et (101) sont également observées avec des intensités relativement très faibles. L'ensemble de ces pics est indexé à la structure hexagonale wurtzite connue de ZnO. L'échantillon Z:Sn 5% présente l'intensité la plus grande de pic de diffraction (002). Les intensités maximales de ces films ont diminué avec l'augmentation des concentrations du dopant, particulièrement celle de pic de diffraction (002).

Cela indique que l'augmentation de la concentration du dopant détériore la cristallinité des films, qui peut être due à la formation de contraintes par la différence de taille entre les ions zinc et le dopant [30] et la ségrégation des dopants dans les joints de grains pour les fortes concentrations de dopage.

Tableau IV.17 : Tailles des cristallites formants la couche mince de ZnO dopé à l'étain.

Echantillons	Pos. 2θ (°)	d _{hkl} (Å)	FWHM 2θ (°)	Hauteur (cts)	hkl	Taille des cristallites (nm)
Z.Sn 0%	34,3705	2,60926	0,3011	25062,21	002	27,61
Z.Sn 1%	34,3013	2,61220	0,4080	530,25		20,38
Z.Sn 5%	34,3403	2,60933	0,4080	955,15		20,38
Z.Sn 10%	31,6056	2,83092	0,8029	86,01	100	10,28
	34,3849	2,60820	0,1673	457,78	002	49,70
	36,2685	2,47695	0,4015	133,93	101	20,82

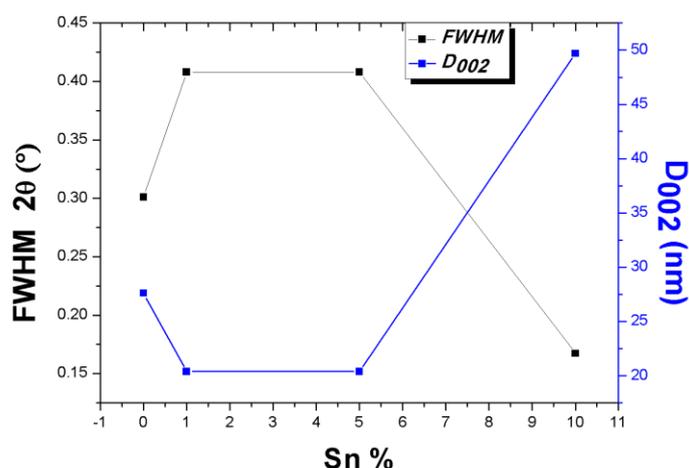


Figure IV.33: Variation de la taille des cristallites et la largeur à mi-hauteur de couches minces d'oxyde de zinc dopé à l'étain en fonction du taux de dopage.

Concernant la position du pic dominant (002), un très petit décalage peut être de fait que l'ion dopant ($r_{\text{Sn}^{2+}} = 0,93 \text{ \AA}$) a un rayon grand à celui de Zn^{2+} ($r_{\text{Zn}^{2+}} = 0,74 \text{ \AA}$) et donc les ions Sn^{2+} peut remplacer les ions Zn^{2+} en substitution, le cas similaire pour le dopage en Al [32].

Les valeurs des constantes de réseau a et c ont été calculées : $3,26 \text{ \AA}$ et $5,22 \text{ \AA}$, respectivement. Ils sont en accord avec les valeurs standard. La taille moyenne des nanoparticules D a été calculée en utilisant la formule de Scherrer. Ces valeurs sont listées dans le Tableau IV.17.

La taille des cristallites des films dopés 1 et 5 at. %, est un peu petite que celle du film non dopé. Par contre, le film dopé à 10%, présente un mélange des particules de différentes tailles. Les grains croissants dans la direction préférentielle ont la grande taille. Pour les concentrations 1 et 5 % at., on peut constater aussi que la taille moyenne des cristallites n'a pas changé.

La croissance des grains a été perturbée par les contraintes en raison de la différence de rayons ioniques entre le zinc et l'étain et la différence de la taille des grains (l'échantillon Z :Sn 10%). Il faut noter ici que, c'est le même effet qu'on a remarqué pour les mesures d'épaisseur des films dopés.

IV.3.2.3. ZnO dopé à Ce:

Nombreux travaux ont été réalisés sur l'utilisation de plusieurs métaux comme dopants pour améliorer les propriétés de ZnO, en particulier les propriétés physico-chimiques [33].

Parmi ces éléments, les métaux terre rare [33,34]; le cérium (Ce) est peu étudié. Il a reçu d'attention en raison de ses propriétés uniques (cf. Chapitre I). Par conséquent, ses propriétés ont été explorées pour de nombreuses applications telles que la photo-électrochimie à cause de sa bonne stabilité électrochimique, la catalyse, filtration UV et dans les capteurs chimiques [35,36].

Dans ce travail, les films minces de ZnO:Ce, ont été élaborés, à titre de comparaison, les revêtements non dopés et dopés et afin d'étudier les effets de dopage en Ce sur les différentes propriétés des films nanostructurés de ZnO.

Pour les différents taux de dopage des couches minces de ZnO au cérium, des analyses de diffractions aux rayons X ont été faites, les diffractogrammes sont illustrés sur la figure IV.34.

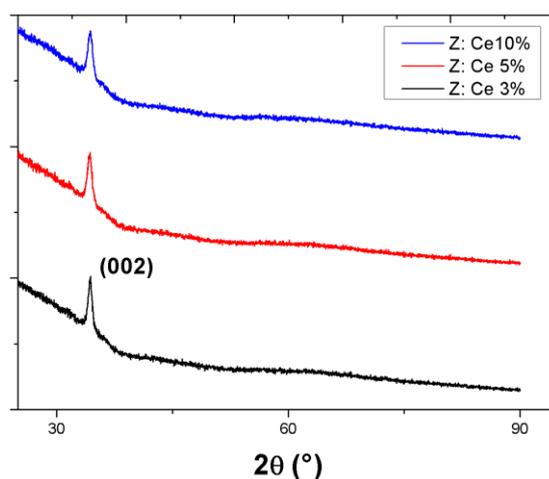


Figure IV.34: Spectres de diffractions aux rayons X obtenus des couches minces de ZnO différemment dopées au cérium.

Ces spectres nous montrent que les couches sont bien cristallisées et possèdent une structure hexagonale wurtzite de ZnO avec une croissance préférentielle suivant la même direction [002] de ZnO non dopé. Ils nous présentent donc un seul pic (002), aucun pic indiquant la formation de l'oxyde de cérium CeO_2 ou Ce_2O_3 n'est observé ou d'autres phases d'impuretés ont été trouvées dans nos échantillons. Ce qui indique que les sites Zn^{2+} ou les sites interstitiels dans le réseau ZnO ont été uniformément substitués avec les ions de Ce. Aucune observation remarquable avec l'augmentation de taux de dopage pour l'intensité du pic de diffraction; sauf que, comparant avec le film non dopé les pics sont moins intenses. Donc, l'intensité des pics XRD est réduite avec le dopage. On peut constater aussi, un élargissement graduel des pics avec

l'élévation de la concentration du dopage ce qui implique la formation des cristallites plus petites de ZnO : Ce dopé.

Tableau IV.18: Tailles des cristallites formant la couche mince de ZnO dopé au cérium par spin coating.

Echantillons	Pos. 2θ (°)	d_{hkl} (Å)	FWHM 2θ (°)	Hauteur (cts)	hkl	Taille des cristallites (nm)
Z: Ce 0%	34,3705	0,3011	25062,21	2,60926	002	27,61
Z: Ce 3%	34,3884	0,3264	1164.36	2,60578		25,48
Z: Ce 5%	34,2847	0,4684	1078.64	2,61559		17,75
Z: Ce 10%	34,4123	0,5712	961.95	2,60403		14,56

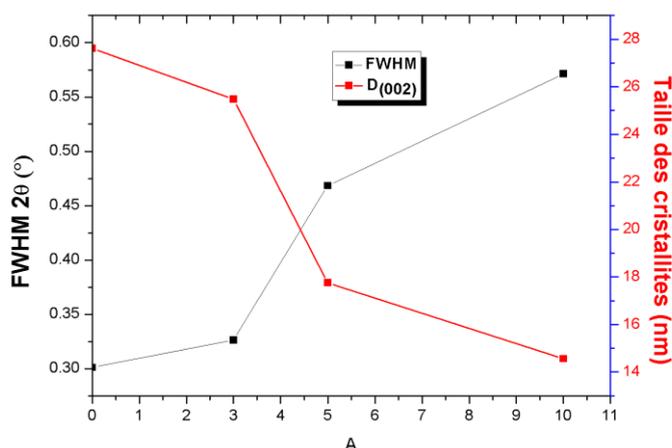


Figure IV.35: Variation de la taille des cristallites et la largeur à mi-hauteur de couches minces de ZnO dopé au Cérium en fonction du taux de dopage.

Le paramètre de réseau c a été calculé analytiquement; $c = 0,520-0,524$ nm, en accord avec les valeurs standards. Bien entendu, un petit décalage non orienté de la position angulaire de pic de diffraction de ZnO: Ce est observé par rapport au film non dopé, justifier par les changements des valeurs de paramètres de maille car le rayon ionique de Ce est plus grande que celle de Zn^{2+} (0,074 nm).

En fait, le rayon ionique de Ce^{3+} est 0.093, il est donc difficile pour les ions de Ce à introduire facilement dans la structure de ZnO. Cependant, les résultats suggèrent que l'incorporation de Ce dans la matrice ZnO peu ou n'a pas d'effet clair sur la structure du cristal entièrement.

Le décalage de la position du pic (002) vers les faibles angles indique une dilatation de la maille cristalline, c'est le cas pour l'échantillon Z: Ce 5% où $c = 0.524\text{nm}$. Cette dilatation de la maille peut être expliquée par la substitution du Zinc par le cérium [33]. Alors que le décalage vers les grandes angles par exemple Z: Ce 10% diminution de c (0.520nm), peut être due à l'insertion des ions Ce dans la matrice ZnO.

Il faut noter que les ions Ce^{3+} sont plus susceptibles de former un complexe avec l'oxygène de la surface de ZnO et de diminuer la croissance des cristallites de ZnO en raison de la différence de la taille de Ce^{3+} par rapport à celle de Zn^{2+} [37].

A l'aide des valeurs de la largeur à mi-hauteur (FWHM) et la formule de Scherrer, on a obtenu les valeurs des tailles de grains des couches minces de ZnO: Ce, regroupées dans le tableau IV.18. La taille de grain de la couche dopée est réduite avec l'augmentation de la concentration de Ce. Les couches dopées à 3%, présentent les tailles les plus grandes parmi les films dopés de même ordre presque que le film pur, présentant ainsi une meilleure cristallinité (la raie (002) est intense et étroite) par rapport aux autres, même comportement a été signalé par d'autres auteurs [35].

Enfin, on peut conclure que la qualité cristalline des couches se dégrade, ce qui implique que l'augmentation de la concentration de dopage détruit la structure cristalline des couches, ce qui entraîne la diminution de l'intensité du pic de diffraction. Tous les films, non dopés et dopés, indépendamment de dopants et leurs concentrations de dopage, n'ont eu qu'un (002) pic de diffraction, ce qui indique la croissance des grains préférée le long du plan (002).

Ainsi, la préparation et la caractérisation de ZnO dopé au Cérium encore besoin à des recherches plus poussées.

IV.3.3. COUCHES MINCES DE SnO_2 NON DOPE :

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les conditions de réalisation des couches minces d'étain par spin coating. Avec ces conditions opératoires, nous avons réussi à déposer des couches continues d'oxyde d'étain.

Toujours dans le cadre d'optimiser les conditions opératoires. Ce travail est une contribution sera une base d'une étude au futur afin d'améliorer et d'aller à des applications intéressantes.

Nous décrirons dans cette partie la morphologie de ces dépôts à l'aide des différentes techniques de caractérisation structurale et morphologique présentées au chapitre III. Les résultats expérimentaux seront présentés pour des films élaborés à partir d'une solution de $(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ sa concentration est de $[\text{Sn}^{2+}] = 0,3 \text{ M}$, élaboré sur verre, en fonction du nombre de répétitions de revêtements (l'épaisseur).

IV.3.3.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB):

Afin de contrôler la bonne qualité des dépôts obtenus par spin coating, tous les échantillons élaborés ont été caractérisés par MEB. Les micrographies des couches minces ainsi réalisées par MEB montrent que celles-ci sont composées d'un tapis de grains très fins, dont la mesure est impossible au microscope par balayage sur lequel des grains de tailles plus importantes ont quelques fois germé (entre 20 et 100 μm) comme le montre la figure IV.36. L'apparition des grains de tailles plus importantes sur cette sous-couche de petits grains proviendrait des éléments de précurseur qui n'ont atteint pas la réaction d'hydrolyse.

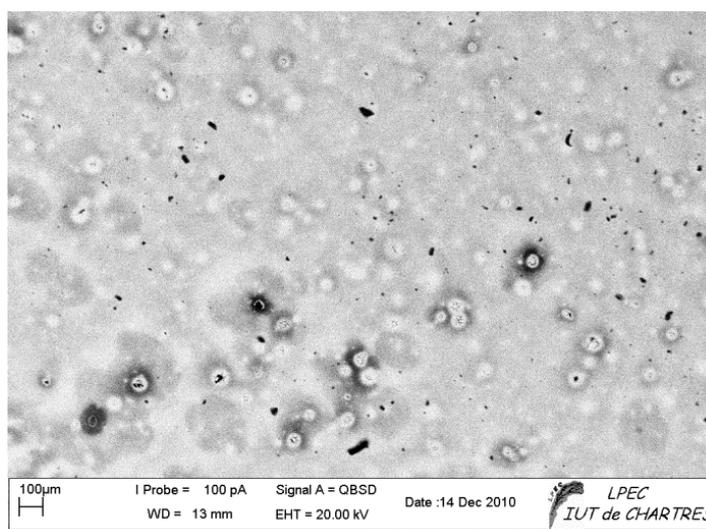


Figure IV.36: Micrographies MEB de dépôt de SnO_2 par spin coating.

Un profil de microanalyse X est réalisé avec l'imagerie MEB afin de vérifier que les structures observées correspondent à notre dépôt. La figure IV.37 montre un aspect général de cette analyse. Plusieurs endroits pris séparément, le premier où est indiqué (2) correspond à l'endroit constituant le tapis gris et le second, noté (1) correspond à l'endroit blanc sur la figure, la présence d'étain et d'oxygène est détectée. La présence du chlore qui appartient au précurseur indiquant une dissolution

non complète, des éléments également détectés, le silicium, sodium et du calcium due au substrat sur laquelle le dépôt est réalisé.

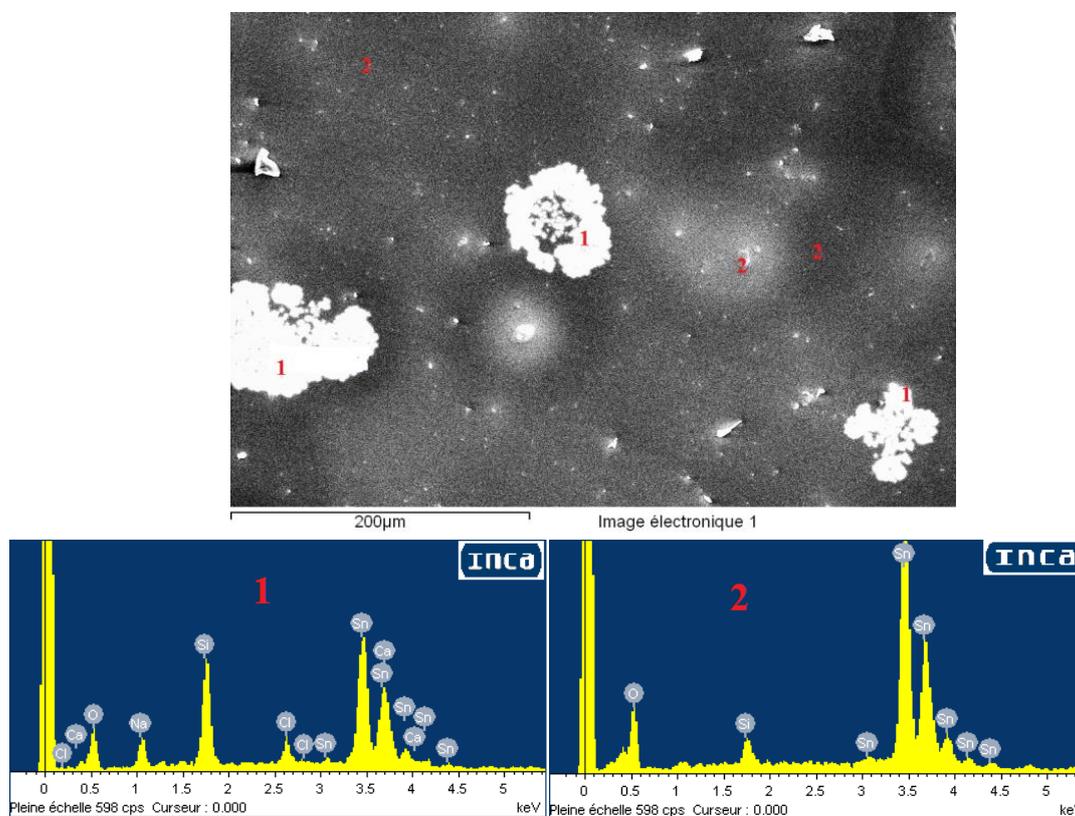


Figure IV.37: Micrographies MEB et les Microanalyses X - deux endroits (1) et (2)- correspondants aux dépôts de SnO_2 obtenus par spin coating.

IV.3.3.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) :

Les études de l'état cristallin et des phases présentes ont été faites de manière systématique sur toutes les couches élaborées. Le diffractogramme (Figure IV.38) d'un film SnO_2 recuit à 450°C pendant une heure, montre que le film de SnO_2 préparé est polycristallin de meilleure qualité, il montre la présence des pics (100), (101), (211) et (112) avec intensité plus faible que les trois premiers, correspondant à la phase quadratique, sans aucune phase secondaire. Les pics caractéristiques sont conformes à ceux rapportés dans la littérature [38].

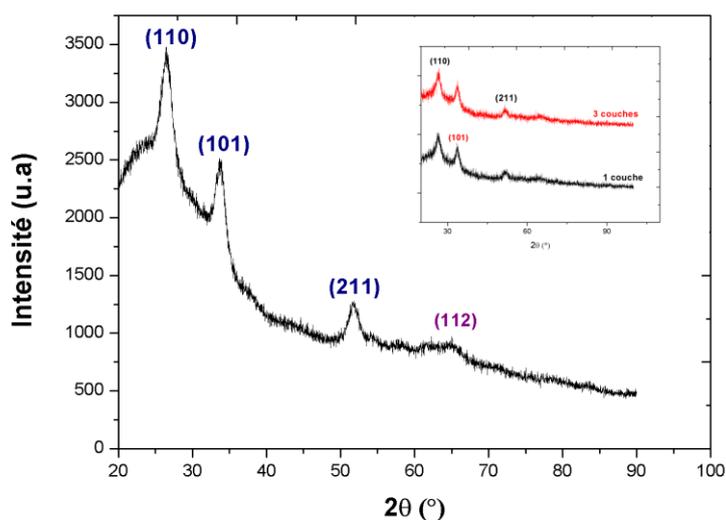


Figure IV.38: Spectres de diffraction de rayons X de SnO_2 , film de 5 cycles de revêtements déposé par spin coating (*encart*: diffractogrammes des films: 1 cycle et 3 cycles).

On remarque aussi qu'il y'a d'influence, en fonction de nombre des cycles, sur l'intensité des pics de diffractions car plus l'épaisseur augmente plus la quantité de matière est importante ce qui intensifie les pics de diffraction et améliore la cristallinité du matériau.

La méthode d'analyse nous a permet de calculer les paramètres de maille de réseau; où le d_{hkl} la distance interréticulaire est régie par la loi bien connue [20]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{IV.4}$$

D'où: $a = b = 0,4770 \text{ nm}$, $c = 0,3177 \text{ nm}$. Ces valeurs sont en bon accord avec celles des fiches (ICDD pdf N°: 00-001-0625). En appliquant la relation de Scherrer (III-4) (en supposant que les cristallites de SnO_2 sont sphériques), aux pics de diffraction plus intenses, nous avons pu déterminer les différentes tailles moyennes des cristallites qui forment le film de SnO_2 déposé sur verre. Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.19.

Ces analyses montrent que les caractéristiques microstructurales et morphologiques des croissances dépendent de l'épaisseur. On observe que La cristallinité du film s'améliore avec l'augmentation du nombre de répétition (cycles) c.à.d. avec l'épaisseur de film où la taille moyenne des particules est autour de 20 nm, ressort de XRD.

Tableau IV.19: Récapitulatif des résultats obtenus par DRX, pour les dépôts SnO₂.

Echantillon	Pos. Pic (2θ°)	Hauteur (cts)	d _{hkl} (Å)	FWHM (2θ°)	h k l	Taille des cristallites (nm)
Sn.1	26,2844	77,39	3,39070	0,3124	110	26,11
	33,6596	52,51	2,66052	0,9792	101	8,48
Sn.3	26,5631	71,26	3,35575	0,3256	110	25,08
	33,8349	58,56	2,64933	0,3433	101	24,20
Sn. 5	26,4231	1167,32	3,37321	0,4015	110	20,32
	33,9087	876,95	2,64373	0,4585	101	18,11
	51,7293	263,67	1,76574	0,8160	211	10,82

IV.3.3.3. Observation par microscopie à force atomique (AFM) :

La topographie de la surface des films de SnO₂ pur a été étudiée en utilisant la microscopie à force atomique (AFM). La micrographie en trois dimensions (3D) et en deux dimensions (2D) 2 × 2 μm² et 1 × 1 μm² de l'échantillon précédente (5 cycles) est représentée dans la Figure IV. 39. Les images montrent que les dépôts se composent d'un tapis de grains réguliers et uniformes.

Les hauteurs des grains composant le film obtenu et la rugosité de la surface sont ainsi estimées, par AFM. L'image (figure IV.39) de la nanostructure fournit une hauteur de grain comprise entre 20 et 37 nm et une rugosité entre 3 et 6 nm.

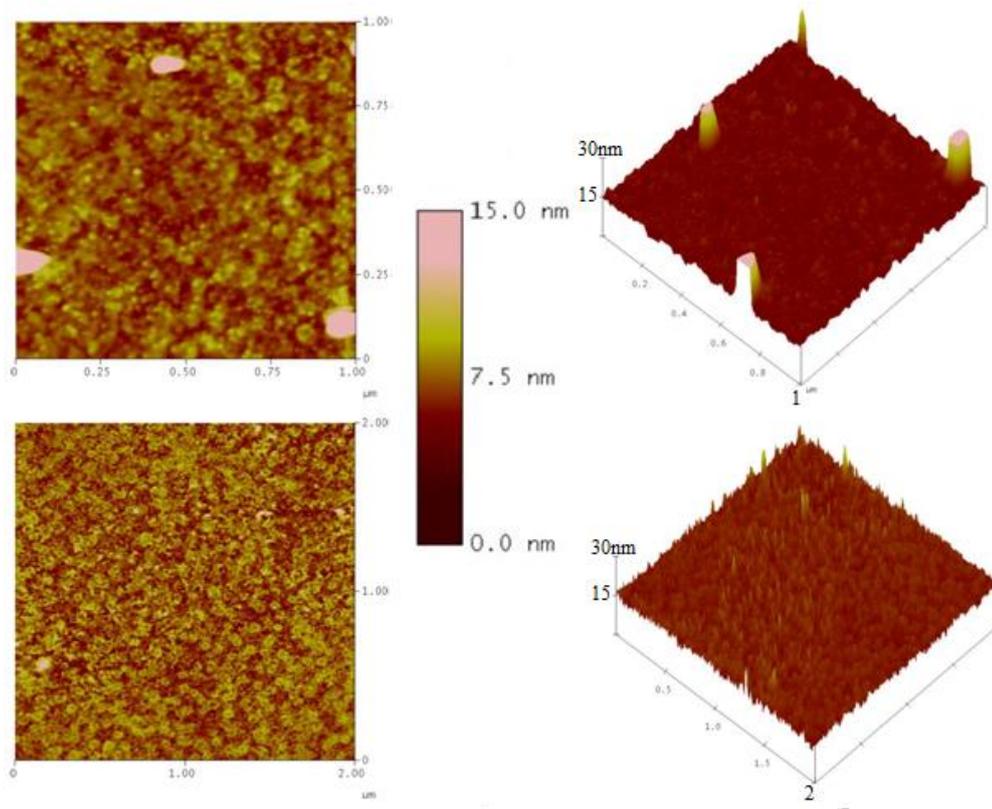


Figure IV.39: *Topographies en trois dimensions (3D) et en deux dimensions (2D) de SnO₂ obtenu par spin coating (5 cycles) pour 2 surfaces différentes.*

IV.3.3.4. Caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET) :

L'étude morphologique et structurale nous a conduit à étudier nos dépôts par MET dans le but de confirmer la taille des grains et leurs structures. La figure IV.40, montre l'image en MET d'un dépôt de 5 cycle. Elle permet de observer, le tapis de petits grains composant les dépôts. Les amas présentent une taille moyenne quasi-constante de l'ordre de 8 nm en moyenne. L'absence apparente des gros grains observés précédemment au MEB, nous permet de penser que ceux-ci ont disparu lors de la préparation des couches à cette analyse, en particulier au cours de la dissolution en éthanol.

La figure IV.41 expose le cliché de diffraction électronique des couches minces obtenues. Les diffractogrammes montrent des anneaux circulaires clairs correspondant à l'étain.

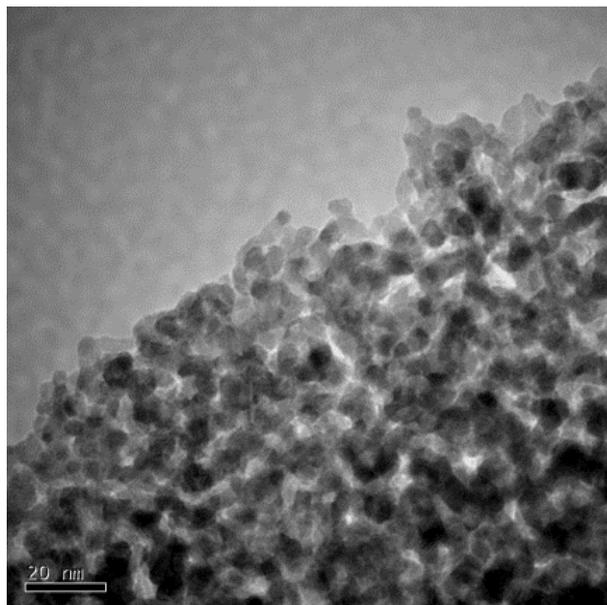


Figure IV.40: *Micrographie MET du dépôt d'étain par spin coating.*

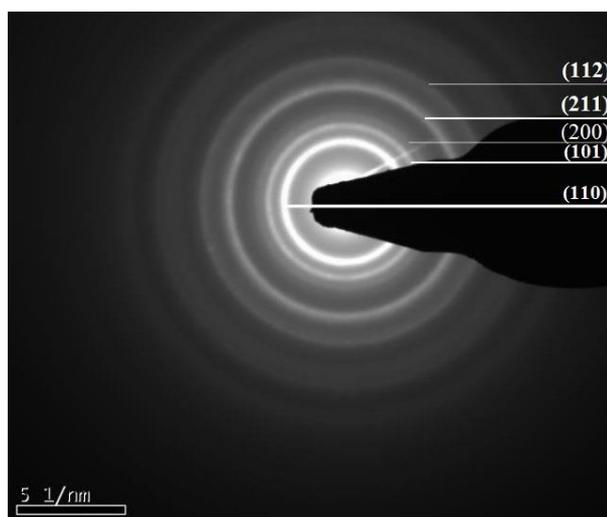


Figure IV.41: *Figure de diffraction avec l'identification des anneaux de diffraction du dépôt d'étain par spin coating.*

IV.3.4. COUCHES MINCES DE CeO₂ NON DOPE :

Lorsque le dépôt est en contact avec le substrat, sa forme à l'échelle macroscopique est, en fonction des conditions opératoires (type de la solution de départ), soit une couche continue ou des arbres fractals.

L'oxydation et la croissance d'oxyde de cérium à l'air libre commence dès l'ouverture du couvercle de spineur, Une première observation à l'œil permet de déterminer si les couches sont continues ou des arbres fractals; c'est le cas pour les deux solutions

qu'on a utilisé. Il faut noter ici que l'oxydation se traduit par changement de la couleur du dépôt simultanément avec l'évaporation.

IV.3.4.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB):

Pour vérifier l'homogénéité des couches et la morphologie de surface, nous avons employé la microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse X.

IV.3.4.1.1. Synthèse à base de nitrate de cérium :

La surface de la couche préparée à partir de nitrate de cérium III hexahydraté (Sol4), semble être homogène (une couche continue) avant traitement thermique. Cependant, à plus petite échelle, nous constatons que la couche de la cérine devient plus importante. La morphologie de la couche tend à prendre un aspect granulaire avec de fissuration après séchage et recuit.

Comme il est généralement observé pour les films élaborés par les méthodes Sol-Gel (chimie douce) [39-41], le film CeO_2 élaboré par spin coating et après séchage, commence à montrer des signes de fissuration (Figure IV.42 (a)). La fissuration du film se développe avec le recuit (Figure IV.42 (b)), et des morceaux du film commencent à la destruction pour le recuit à des températures plus élevées en présentant de nombreux trous apparaissant en noir sur l'image AFM (Figure IV.43). La fissuration (Cracking) commence à la surface du film et se propage à travers la couche sur le substrat, puis le long de l'interface.

D'après la littérature, ces observations peuvent s'expliquer par la limitation d'épaisseur de film associée avec le procédé de séchage, ces deux phénomènes peuvent conduire à l'accumulation des contraintes (énergie de déformation) qui finalement mène à la fissuration du film. D'autres études ont indiqué que la fissuration a lieu à la suite des contraintes de traction biaxial, peuvent être générées au cours de: la croissance du film, la refroidissent du film à la température ambiante ou/et pendant le séchage [42]. Donc, on peut dire et d'après nos résultats que l'accumulation et développement des contraintes de traction au cours de la croissance et les étapes de refroidissement après les cycles de séchage (Figure IV.42 (a) indique que le film n'a pas craqué après croissance, mais seulement après le séchage) ; le tout a contribué à la fissuration du film.

Il faut noter ici, que la morphologie du film fissuré peut donner une idée sur les contraintes et les mécanismes de leurs création et leur développement, une étude à développer.

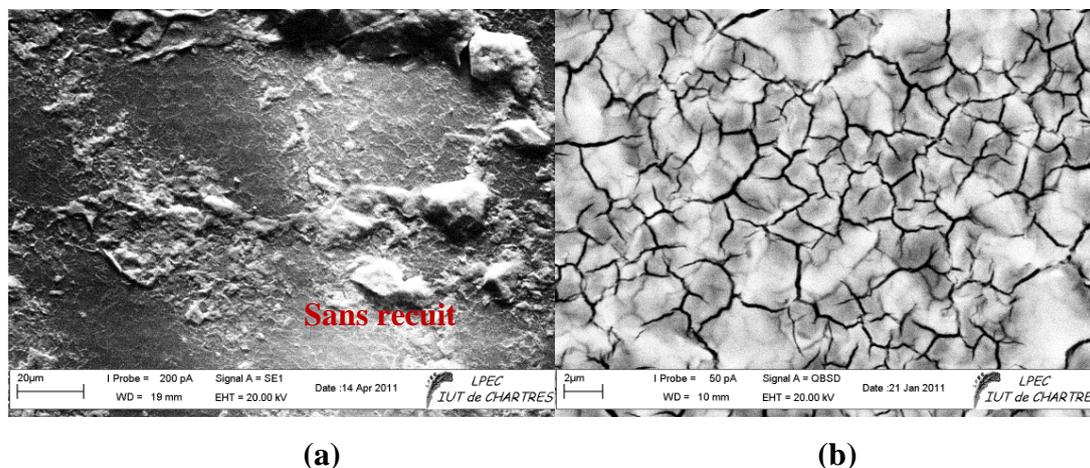


Figure IV.42: Micrographies MEB des dépôts de CeO_2 par spin coating :(a) après séchage, (b) après recuit.

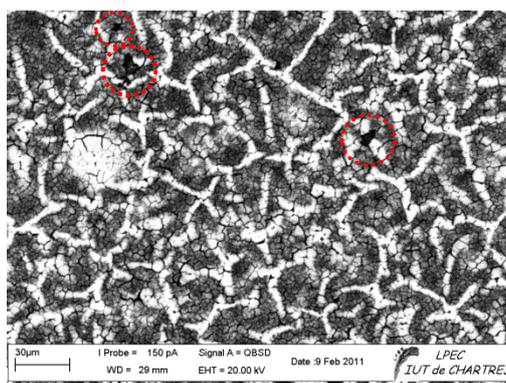


Figure IV.43: Micrographies MEB de dépôt de CeO_2 par spin coating, début de la destruction pour une température de recuit $500\text{ }^{\circ}C$.

La microanalyse X effectuée de manière statistique sur l'ensemble de la surface de la couche, indique la présence des éléments cérium, oxygène et silicium (provenant du substrat). Et aucun autre élément n'est observable.

IV.3.4.1.2. Synthèse à base de chlorure de cérium :

La surface de la couche préparée à partir de chlorure de cérium heptahydraté (Sol3), semble être influencée par l'épaisseur du film. Pour la première couche (1 cycle), les croissances se présentent sous forme de couches minces généralement fractales. Une évolution de la surface au cours du temps d'évaporation possible à suivre à l'œil nu une structure qui s'étend sur la surface de substrat en même temps que l'évaporation commence à l'air.

Nous avons donc bien une évolution de la surface au cours du temps. Les figures IV.44. et IV.45 illustrent la topographie d'une dendrite en surface. L'effet du traitement thermique - séchage et recuit - paraît exclu compte tenu que la morphologie n'a pas changée sans ou avec traitement.

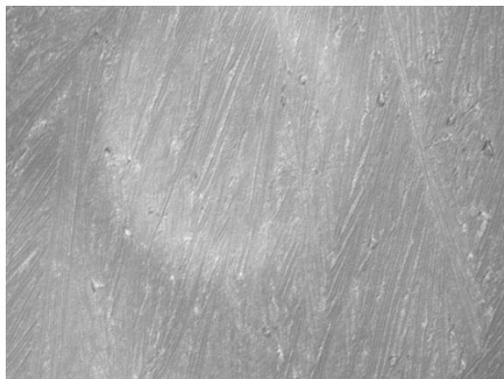


Figure IV.44: Image réalisée par microscope optique d'une couche de CeO_2 déposée par spin coating à partir une solution de chlorure de cérium avant recuit.

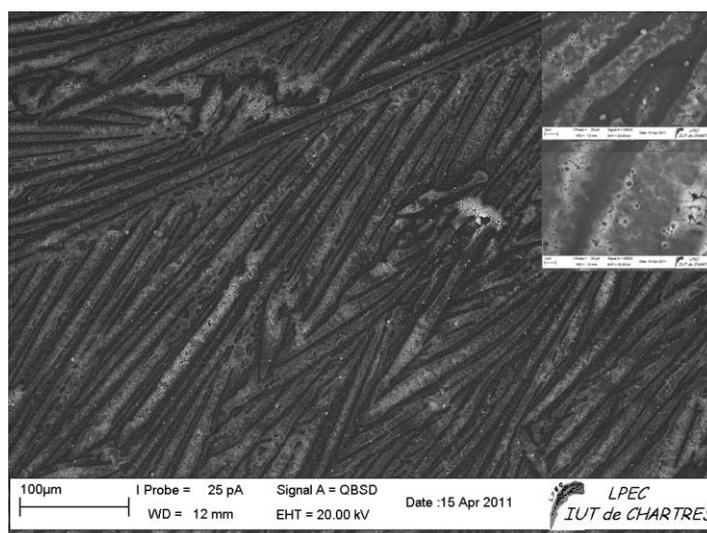
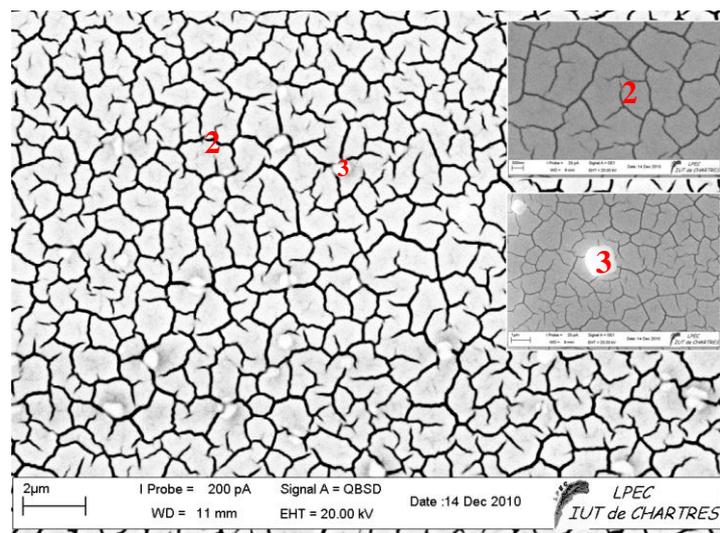
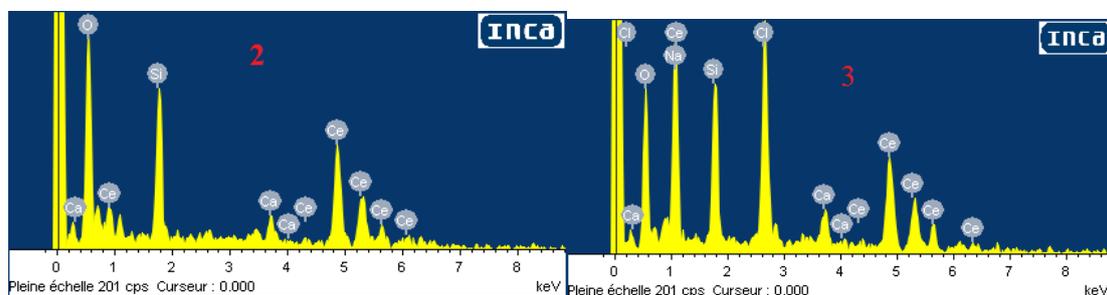


Figure IV.45: Images MEB de différents grossissements d'une couche de CeO_2 déposée par spin coating à partir une solution de chlorure de cérium recuite à température $450^{\circ}C$ pendant une heure.

Par contre, lorsque l'épaisseur du film de cérium devient plus importante (3 cycles et 5 cycles de spin), la morphologie de la couche change et tend à prendre un aspect plus granulaire comme celle des films élaborés à partir du Sol 4, Figure IV.46.



(a)



(b)

Figure IV.46: (a) : Images MEB de différents grandissements d'un film (5cycles) de CeO_2 déposé par spin coating à partir une solution de chlorure de cérium et recuit à $450^\circ C$ pendant une heure ; (b) : Microanalyses X - deux endroits (2) et (3)- correspondants

Alors, la morphologie a changé radicalement avec l'augmentation de l'épaisseur. Les grains d'oxyde de cérium prennent un aspect aplati. Statiquement, l'échantillon montre une surface uniforme. La surface est moins accidentée que celle observée pour les couches minces élaborées à partir de nitrate de cérium dans les mêmes conditions d'élaboration sauf que l'apparition des particules blanches au-dessus de la surface justifié par la dissolution incomplète du chlorure dans l'éthanol, ceci est confirmé par microanalyse X (Figure IV.46 (b)), ces analyses indiquent aussi que les rapports des pourcentages atomiques de l'élément oxygène et cérium diffèrent selon les conditions de dépôt.

IV.3.4.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) :

L'ensemble des couches élaborées montre, après l'étude par diffraction de rayons X (DRX) la présence de dioxyde de cérium (fiche ICDD pdf N°: 00-001-

0800). Cela nous confirme la bonne qualité de nos échantillons et notre choix des paramètres utilisés pour le dépôt des films minces de cériine.

La figure IV.47 regroupe les diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour les couches élaborées à partir Sol4, dans les conditions indiquées au chapitre III, en comparant le film recuit avec celui non-recuit afin d'étudier l'effet de la température de recuit sur les propriétés structurales des échantillons obtenus.

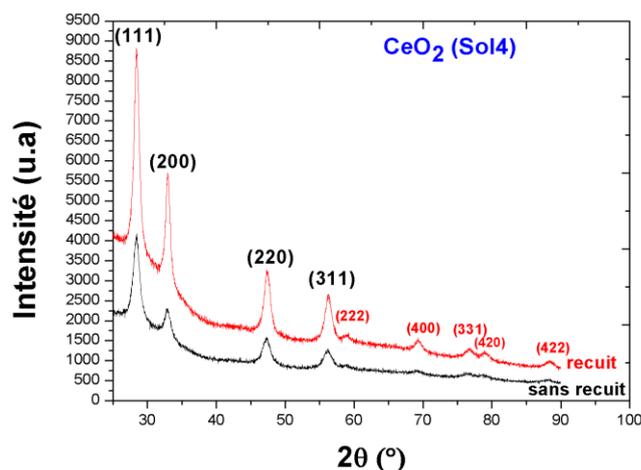


Figure IV.47: Diagrammes DRX de CeO_2 (films de 5 cycles de revêtements) déposés par spin coating, (en rouge : film recuit – en noir : film non recuit).

Le recuit entraîne une diminution de la largeur à mi-hauteur ainsi qu'un petit décalage des pics de diffraction vers les grands angles (tableau IV.20). Ces modifications peuvent être liées respectivement à des changements de taille moyenne de cristallites et de paramètre de maille.

Globalement, il entraîne une augmentation de la taille moyenne de cristallites ainsi qu'une diminution du paramètre de maille. Ces phénomènes ont été rapportés ultérieurement dans la littérature [43].

La diminution du paramètre de maille avec l'augmentation de la température de recuit peut être liée à une modification de la stœchiométrie en oxygène, et donc à la concentration en cations Ce^{3+} au sein de la maille de CeO_2 .

Pour les couches élaborées à partir du Sol3, les diffractogrammes des rayons X de l'échantillon sont présentés figureIV.48, tous les pics de diffraction sont attribuables à la phase CeO_2 . Les plans de cériine sont clairement observés dans le spectre de diffraction, cependant on observe des pics de faible intensité, n'est pas évident de les attribuer à une autre phase.

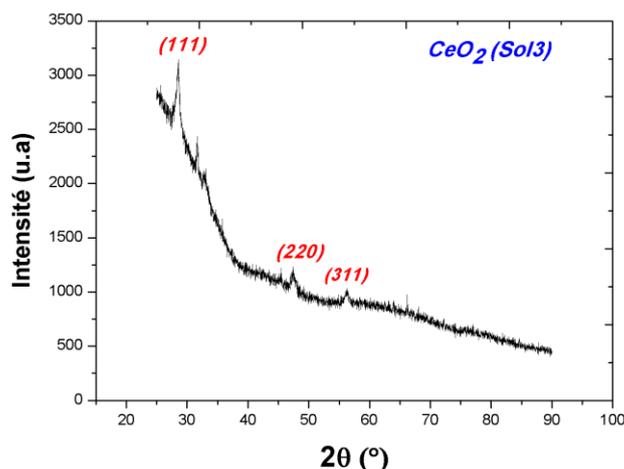


Figure IV.48: Spectre de diffraction de rayons X de CeO₂ (film de 5 cycles de revêtements) déposé par spin coating à partir de chlorure de cérium.

La méthode d'analyse nous a permis de calculer les paramètres de maille de réseau; où d_{hkl} la distance interréticulaire est régie par la loi bien connue de la structure cubique [20]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{IV.5}$$

Le paramètre de maille calculé ainsi que les tailles moyennes des cristallites estimées par la formule de Scherrer pour les différentes solutions aux pics de diffraction les plus intenses sont présentés dans le tableau IV.20. Ces valeurs sont en bon accord avec celles des fiches (ICDD pdf N°: 00-001-0800).

Ces analyses montrent que les caractéristiques microstructurales et morphologiques des croissances dépendent de l'épaisseur. On observe que la cristallinité du film s'améliore avec l'augmentation du nombre de répétition (cycles) c.à.d. avec l'épaisseur de film où la taille moyenne des particules est autour de 20 nm, ressort de XRD. Les valeurs obtenues des paramètres cristallographiques sont cohérentes avec la littérature [44,45]. On peut remarquer aussi, que les paramètres calculés à partir l'échantillon de Sol3 (chlorure de cérium) plus proches aux valeurs théoriques, inférieurs de ceux de Sol4 (nitrate de cérium).

Tableau IV.20: Récapitulatif des résultats obtenus par DRX, pour les dépôts CeO_2 .

Echantillon	Pos. Pic ($2\theta^\circ$)	FWHM ($2\theta^\circ$)	hkl	a (Å)	d_{hkl} (Å)	Hauteur (cts)	Taille des cristallites (nm)
CeO₂-1 couches (Sol3)	28,5510	0,3346	111	5,415	3,12646	556,32	24,50
	47,3815	0,6691	220	5,427	1,91871	135,77	12,96
	56,3794	0,6528	311	5,408	1,63063	101,92	13,80
CeO₂- 5couches (Sol4) recuit	28,5021	0,3346	111	5,424	3,13171	3570,81	24,49
	32,9794	0,7360	200	5,432	2,71607	1287,21	11,26
	47,3434	0,3346	220	5,431	1,92016	948,42	25,92
	56,2509	0,6691	311	5,424	1,63541	657,80	13,46
CeO₂- 5couches (Sol4) non recuit	59,0794	0,9792	222	5,412	1,56239	73,60	9,32
	28,4872	0,3346	111	5,427	3,13332	1940,40	24,49
	32,9658	0,6022	200	5,434	2,71716	616,28	13,76
	47,3196	0,4684	220	5,434	1,92107	541,50	18,51
	56,1859	1,1424	311	5,425	1,63579	362,77	7,88

IV.3.3.3. Observation par microscopie à force atomique (AFM) :

Dans notre travail, l'AFM utilisé en mode contact. L'image en topographie observée par microscopie à force atomique (AFM) confirme également les deux types de morphologies différentes suivant les dépôts réalisés.

Pour le film recuit, la cérine montre un aspect granulaire possédant des fissures répartis de manière uniforme sur l'ensemble de la surface clairement observés (Figure IV.49. (a) et (c))

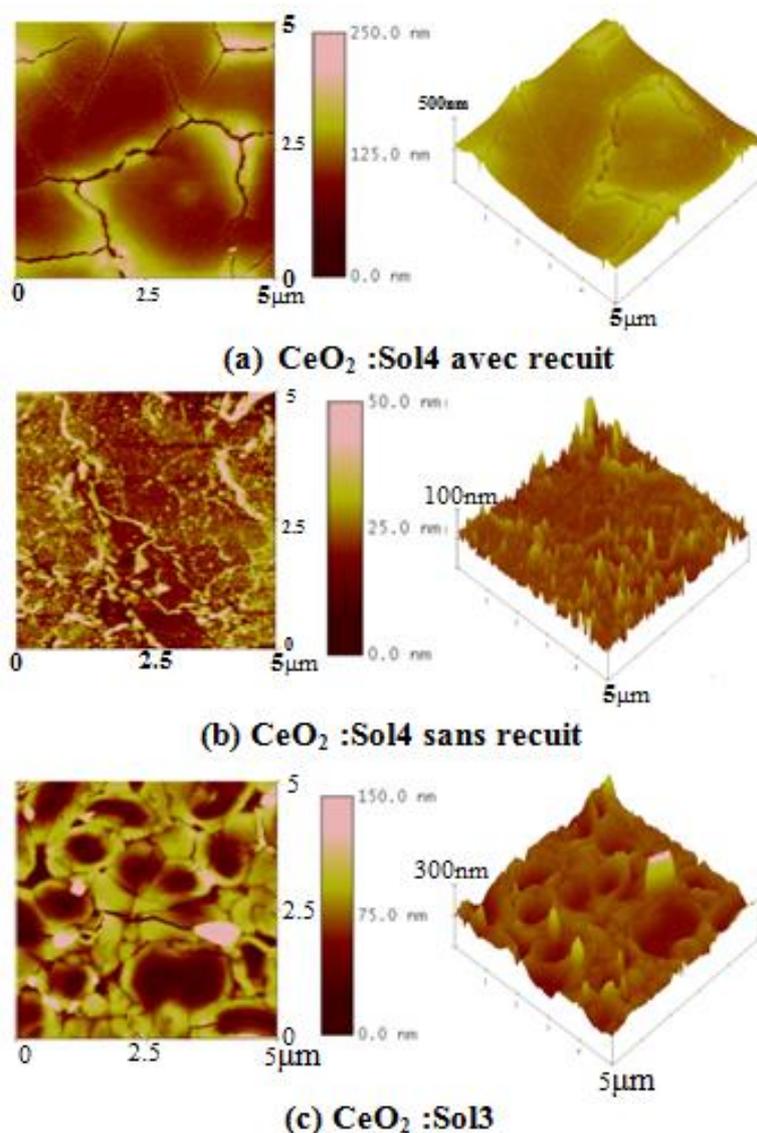


Figure IV.49: Topographies en trois dimensions (3D) et en deux dimensions (2D) de CeO_2 élaboré par spin coating.

IV.3.3.4. Microscopie électronique en transmission :

Des caractérisations supplémentaires en microscopie électronique en transmission sont nécessaires afin d'obtenir des informations plus détaillées et plus précises sur la taille, la forme ou encore la distribution en taille des grains. L'étude de la morphologie des grains des échantillons élaborés a été approfondie par MET.

Dans ce contexte, une mesure directe de la taille des grains par microscopie électronique en transmission s'avère nécessaire. Les figures IV.50 et IV.51 présentent des images MET des échantillons de CeO_2 .

Des diagrammes de diffraction électronique en aire sélectionnée ont ainsi été enregistrés sur les échantillons de CeO_2 , à deux endroits différents pour chaque échantillon. Les distances inter-réticulaires mesurées à partir des anneaux de diffraction de tous les diagrammes correspondent à la phase CeO_2 . Aucune autre phase cristalline n'a été mise en évidence.

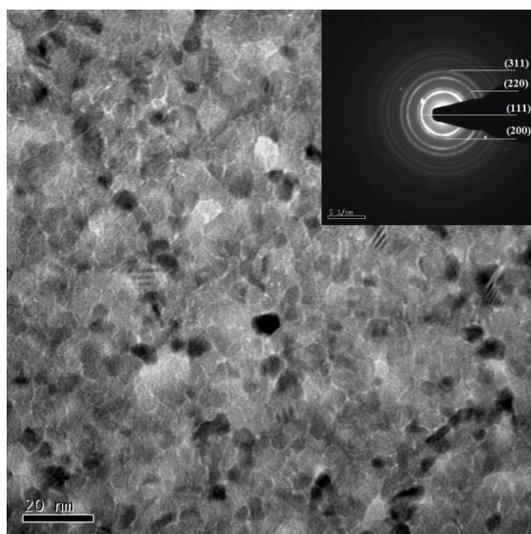


Figure IV.50: Image MET de l'échantillon de CeO_2 élaborée à partir du chlorure de cérium et encart le diagramme de diffraction électronique en aire sélectionnée

Pour les couches élaborées à partir du chlorure de cérium, la forme des grains est difficile à distinguer, les particules sont très agglomérées entre elles, on peut voir aussi les sous couches avec les plans interréticulaires des différentes orientations et les pores de l'ordre de 7nm.

Par contre, les couches élaborées à partir du nitrate de cérium, la forme des grains est variable, allant de la quasi-sphère à des formes plus allongées de type bâtonnet.

Le diamètre et la plus grande côte ont été respectivement mesurés pour les grains sphériques et non sphériques. Les figures IV.51 montrent des particules de l'ordre de 10 à 20 nm très agglomérées entre elles. La taille moyenne des grains mesurée par MET est cohérente avec la taille moyenne des cristallites estimée par DRX (cf. tableau IV.20). Ceci suggère que les grains sont monocristallins.

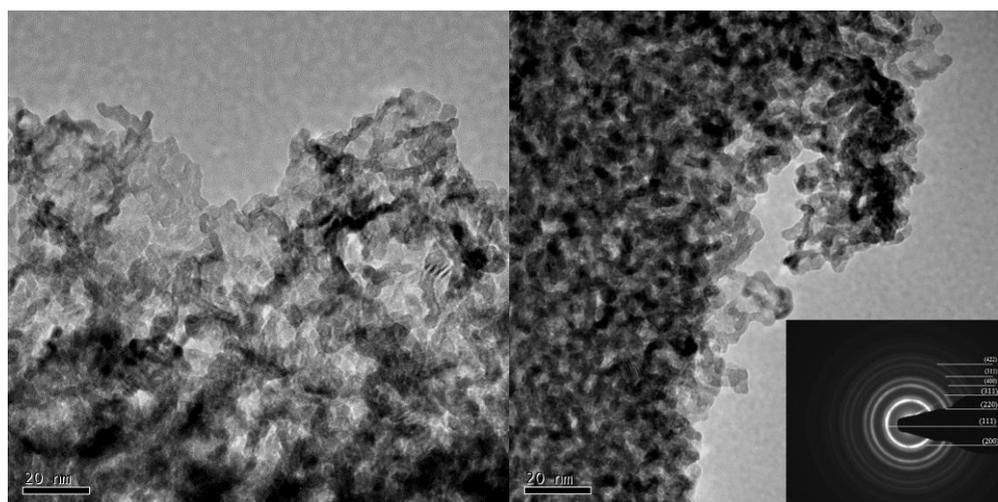


Figure IV.51: Images MET de l'échantillon de CeO_2 recuit à $450\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 heure et encart le diagramme de diffraction électronique en aire sélectionnée

Pour les deux échantillons, une forte agglomération des grains est observée. L'hétérogénéité en forme des échantillons, notée suite aux caractérisations par MEB, est confirmée. Les images montrent que les cristallites de CeO_2 sont orientées aléatoirement. Divers plans sont observables.

Les particules allongées observées semblent en fait correspondre à des grains de forme hexagonale allongée. Cette morphologie pourrait provenir de l'obtention de la phase Ce_2O_3 par réduction chimique (Généralement appelée phase θ), elle cristallise suivant une maille hexagonale. Nous pouvons constater donc, que le cérium métallique est instable en présence d'oxygène et que les deux oxydes CeO_2 et Ce_2O_3 peuvent être formés à température ambiante et sous pression atmosphérique.

Concernant le film non recuit, les grains ne sont pas clair et les anneaux aussi (Figure IV.52), ce qui confirme les faibles intensités de pics de diffraction obtenus par DRX.

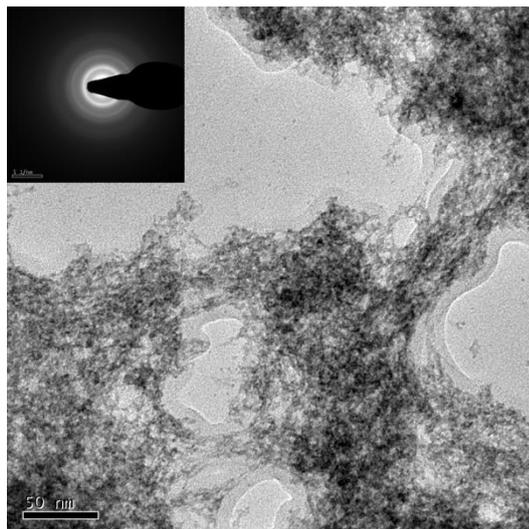


Figure IV.52: Image MET de l'échantillon de CeO_2 non recuit et encart diagramme de diffraction électronique en aire sélectionnée

IV.4. CARACTERISATIONS OPTO –ELECTRIQUES:

Nous venons de mettre en évidence l'influence des principaux paramètres de dépôt sur la composition, la structure, la microstructure dans les couches minces d'oxydes que nous avons élaboré par spin coating. Ces influences se manifestent de manière sensible sur les propriétés structurales des couches.

Comment ces paramètres vont sur les propriétés optiques et électriques ?

IV.4.1. OXYDE DE ZINC

Comme nous l'avons déjà indiqué dans le premier chapitre, l'oxyde de zinc présente des propriétés opto-électriques intéressantes pour plusieurs applications. Dans ce sous-chapitre, nous allons caractériser les principales grandeurs optiques: le coefficient d'absorption et le gap optique par l'étude des spectres de la transmittance. Cette étude portera sur plusieurs dépôts d'oxyde de zinc et considérera l'influence de la molarité et la température de recuit sur ces propriétés optiques et l'influence de dopage, taux et type du dopant sur ces propriétés. Ainsi que leurs influences sur les propriétés électriques.

IV.4.1.1. l'oxyde de zinc pur (non dopé):

Les spectres UV-VIS des films ont été étudiés par les mesures de la transmittance optique qui a été prise dans la région spectrale de 300 nm à 1000 nm et la mesure de la résistivité électrique par la méthode de quatre pointes.

IV.4.1.1.1. Effet de la concentration du précurseur:

a) Propriétés optiques :

La figure IV.53 présente la transmittance optique de couches minces de ZnO en fonction de la molarité de la solution de départ (**Sol1**) dont l'épaisseur est supérieure ou égale à 180 nm. Ces mesures sont effectuées pour les échantillons de 5 cycles $Z.xM$ (cf. Tableau III.2). On remarque que tous les échantillons présentent une transmission moyenne de l'ordre de 90 % dans le domaine du visible. Certains auteurs ont rapporté que l'utilisation des solvants, 2-méthoxyéthanol qu'il a un point d'ébullition élevé et le monoéthanolamine (MEA), a donné lieu des couches minces de ZnO transparentes avec une forte orientation préférentielle [17,18,46,47].

La chute abrupte de la transmittance pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 nm, correspond à l'absorption fondamentale dans ZnO due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction.

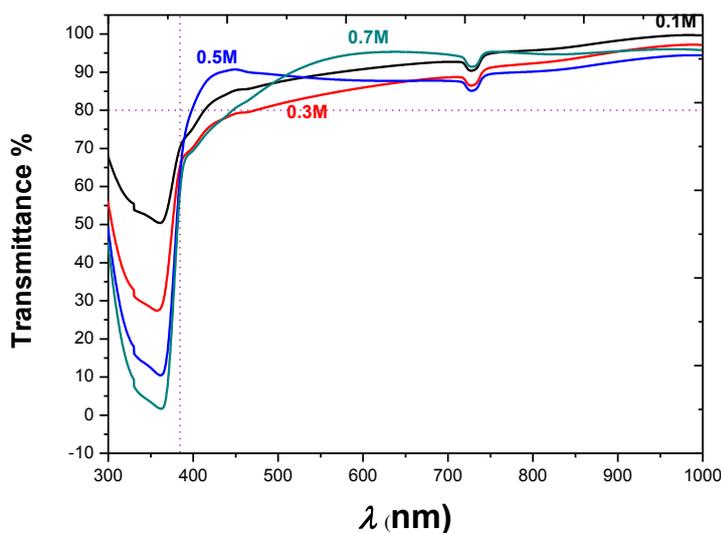


Figure IV.53: Transmittance des couches minces de ZnO pur en fonction de la molarité de la Solution de départ.

Les spectres de transmittance des couches minces de ZnO observés (épaisseur ~200 et 283 nm) présentent une diminution de la transmittance de films avec l'augmentation de concentration des précurseurs (molarité), de sorte que cette diminution, dans ce travail, est très probablement due à l'augmentation de l'épaisseur du film. On peut voir ça clairement avec le passage de 0,1M à 0,3M, ce qui est tout à fait normal, car la transparence dépend de l'épaisseur du film (et/ou) les joints des grains. Avec l'augmentation de la molarité, la quantité de soluté (l'acétate de zinc) augmente et la taille des grains augmente également (moins de dispersion de la lumière).

d'autre part, l'homogénéité structurale et la cristallinité, comme il a été montré par les analyses DRX et AFM, peut qu'elles ont influé sur la transmittance de Z.0,5M ; malgré que ce film a presque la même épaisseur et les tailles des cristallites que celles de Z.0,3M, mais sa transmittance dans le visible est plus élevée. Par contre l'autre échantillon (Z.0,7M), avec des petites cristallites, présente dans une partie du visible une transmittance plus élevée.

On peut conclure que le film le plus mince qui est aussi le moins compact, présente la transmittance la plus élevée et que la transmittance du film s'améliore avec l'amélioration cristalline et les bonnes propriétés structurales.

A partir du spectre de transmission d'un film on peut calculer le coefficient d'absorption α , en utilisant la loi de Beer-Lambert (cf. chapitre III).

Il faut remarquer que ce calcul sous-entend que (1-T) est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais est réfléchi. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer α pour des épaisseurs de couche très différentes.

Pour un semi-conducteur à gap direct tel que ZnO, le coefficient d'absorption α (cm^{-1}) pour une énergie des photons est défini par l'équation de Tauc. A partir des représentations graphiques utilisant les valeurs du α calculées, on obtient les valeurs de gap optique (Figure IV.54). La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Tauc (cf. chapitre III). Les valeurs respectives aux gaps obtenues du traçage de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction $(h\nu)$; sont reportées dans le tableau. IV.21. On peut constater que le gap d'énergie augmente avec l'augmentation de la molarité.

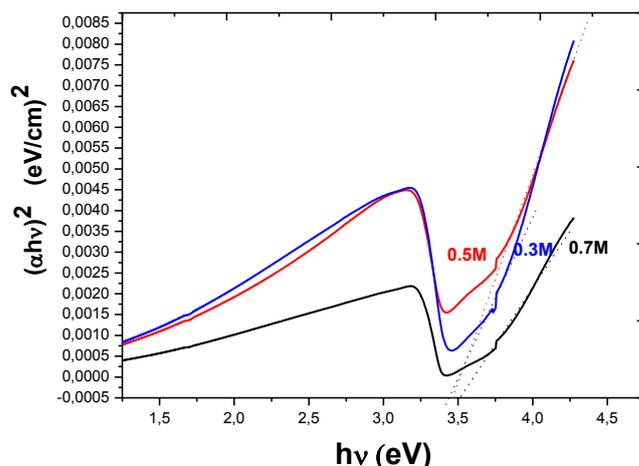


Figure IV.54: Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$, et la détermination du gap optique par l'extrapolation (modèle Tauc) pour des films de ZnO élaborés à partir des solutions de différentes molarités.

b) Propriétés électriques :

Pour effectuer les mesures électriques, nous avons calculé la conductivité électrique à partir de la résistance mesurée par la méthode de quatre points. Les résultats sont présentés dans le tableau IV.21:

Tableau IV.21: Récapitulatif des valeurs de l'énergie de gap et les résultats de la conductivité électrique de ZnO élaboré à partir des solutions de différentes molarités.

Echantillon	Z.0,1M	Z.0,3M	Z.0,5M	Z.0,7M
E_g	-	3,42	3,45	3,51
Conductivité σ ($\Omega.\text{cm}$) ⁻¹	0,92	1,89	1,68	0,07

La figure IV.55 présente la variation de la conductivité en fonction de la molarité de la solution de départ.

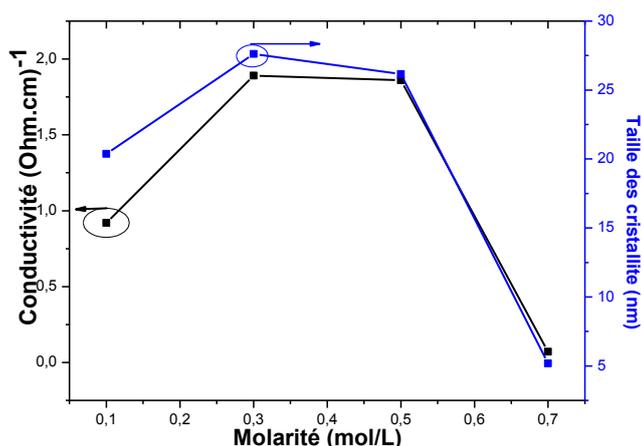


Figure IV.55 : Conductivité (σ) et la taille des cristallites de ZnO en fonction de la molarité de la solution de départ.

On peut observer que la conductivité du film atteint un maximum pour la molarité 0,3 mol/l. cette diminution de la résistivité électrique avec l'augmentation de la molarité peut être attribuée à l'augmentation des sites réguliers de réseau disponibles pour les atomes de Zn. Avec l'augmentation de la molarité le contenu de Zn dans la solution augmente. Ceci augmente les sites réguliers de réseau pour les atomes de Zn dans le film. Par conséquent, les lacunes d'oxygène dans le film augmentent et par conséquent la conductivité électrique augmente avec l'augmentation de la molarité de la solution. Celle-ci peut être également attribuée à l'amélioration dans la cristallinité avec l'augmentation de la molarité (l'intensité du pic (002) : Tableau IV.9), on peut voir aussi que la conductivité a le même aspect que la taille des cristallites, la conductivité diminue pour 0,7 M où la taille des grains a diminuée.

Il est bien connu qu'une forte densité de porteurs de charge dans la couche peut résulter d'une forte conductivité électrique, et une grande diffusion de joints des cristallites dans la couche peut diminuer la conductivité électrique de la couche. Par conséquent, l'augmentation de la conductivité électrique peut être attribuée à l'augmentation de la mobilité dans le matériau. Dans notre étude, l'amélioration de la qualité cristalline des couches et l'augmentation de la taille des cristallites peuvent expliquer l'augmentation de la conductivité électrique mesurée sur les échantillons.

L'augmentation de la taille des cristallites peut entraîner une augmentation de la mobilité, ce qui peut rendre la conductivité électrique de couche plus élevée.

IV.2.1.1.2. Effet de recuit :

a) Propriétés optiques :

Les spectres de transmission des couches minces de ZnO ont été réalisés pour des couches recuites à l'air pendant une heure (cf. chapitre III), La figure IV.56 présente la transmittance optique de ces couches. On constate que le recuit améliore la transmittance dans le visible et cela due à la réaction de la couche de ZnO avec l'oxygène. Plus la température de recuit augmente, la transmittance s'améliore.

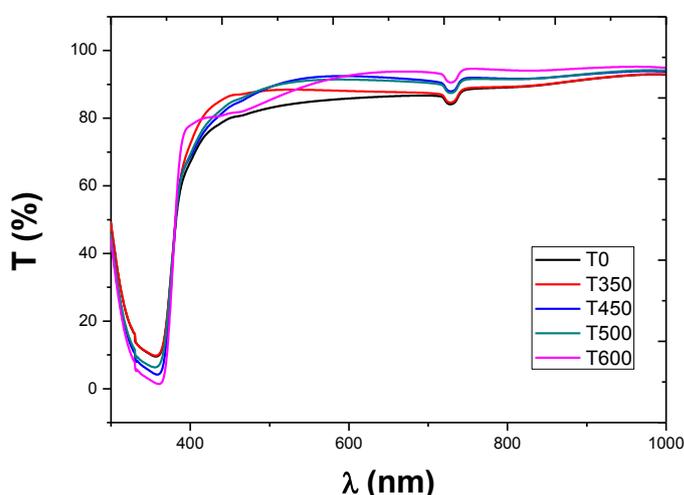


Figure IV.56: Transmittance (T) des couches minces de ZnO pur en fonction de la température de recuit.

L'augmentation de la transmittance en fonction de la température de recuit est importante, comparant les deux échantillons Z.T450 et Z.T500 - qu'ils ont le même spectre- avec ceux non recuits et recuits à 350°C.

La limite d'absorption est pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 nm, tous les échantillons présentent la même allure (accouplés) pour cette chute. Après calculs de coefficient α des différentes couches d'oxydes de zinc de cette série, on peut constater que le coefficient α est pratiquement indépendant de la température de recuit ; il augmente très légèrement avec celle-ci, ce qu'il est confirmé par la figure IV.55.

A partir des spectres de transmission et les valeurs du coefficient d'absorption α , et à l'aide les représentations graphiques (Figure IV.56), on obtient les valeurs de gap optique estimées par le modèle précédent :

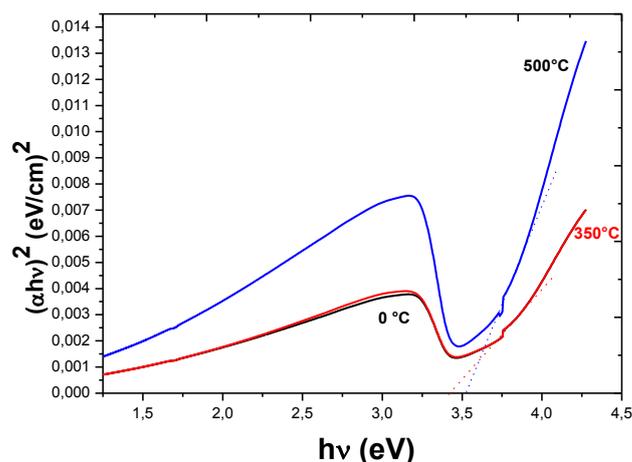


Figure IV.57: Variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) et la détermination du gap optique des films de ZnO élaborés par spin coating et recuits à différentes températures.

Les valeurs de la bande interdite dans nos couches de ZnO se situent entre 3,40 et 3,51 eV. Ce comportement est en accord avec celui annoncé par d'autres auteurs [48]. Le tableau IV.22, ci-dessous résume les valeurs de l'énergie de gap pour les échantillons recuit et sans recuit.

Tableau IV.22: Valeurs de l'énergie de gap des films ZnO recuits à différentes températures.

Echantillon	Z.T0	Z.T1	Z.T2	Z.T3
E_g (eV)	3,40	3,40	3,42	3,51

On remarque que le gap se stabilise autour de 3.4 eV pour l'échantillon sans recuit et celui recuit à 350 °C. Le film de ZnO pur a donc, une largeur de bande interdite de 3,40 eV pour les températures de recuit < 350 °C, et elle augmente à 3,42 eV pour 450°C et continue en augmentation avec un recuit à 500° C où il atteind 3,51eV. La variation de gap en fonction de la température est représentée dans la figure IV.58.

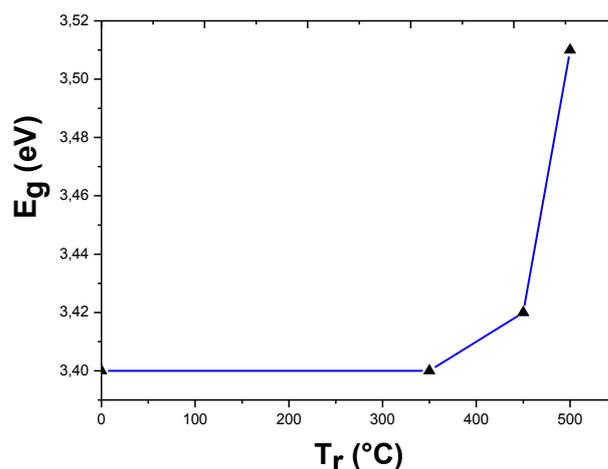


Figure IV.58: Variation du gap de ZnO par spin coating en fonction de la température de recuit.

Pour une couche d'oxyde de zinc donnée, la bande interdite augmente avec la température de recuit. Ceci suggère que des défauts et des impuretés provenant d'atome interstitiel de zinc disparaissent lorsque la température s'élève [49], le recuit provoque donc une réorganisation de la structure. L'augmentation de E_g peut être corrélée aussi avec la taille de grains qui augmente avec la température [50].

b) Propriétés électriques :

Les résultats des conductivités électriques mesurées à partir de la mesure de la résistance sont groupés dans le Tableau IV. 23:

Tableau IV.23: Récapitulatif des résultats de la conductivité électrique.

Echantillon	Z.T0	Z.T1	Z.T2	Z.T3	Z.T4
Conductivité σ ($\Omega.cm$) ⁻¹	0.25	1.15	1,89	7.81	1,26

Dans notre étude, l'amélioration de la qualité cristalline des couches et l'augmentation de la taille des cristallites peuvent expliquer l'augmentation de la conductivité électrique mesurée de nos échantillons. Parce que l'augmentation de la taille des cristallites peut entraîner une augmentation de la mobilité, ce qui peut rendre la conductivité électrique de couche plus élevée. La figure IV.59 présente la variation de la conductivité en fonction de la température.

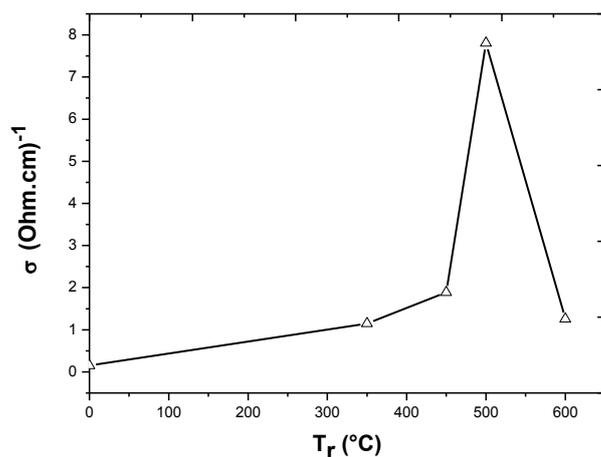


Figure IV.59: Conductivité électrique (σ) de ZnO élaboré par spin coating en fonction de la température de recuit (T_r).

IV.4.1.2. ZnO dopé :

IV.4.1.2.1. ZnO dopé à Al :

L'effet de la concentration en aluminium sur les propriétés optiques et électriques des films a été étudié.

a) Propriétés optiques

Les spectres de transmission des couches minces de ZnO dopées à l'aluminium déposées dans des conditions de dépôt identiques et en faisant varier le taux de dopage en Al, sont présentés dans la figure IV.60 ci-dessous:

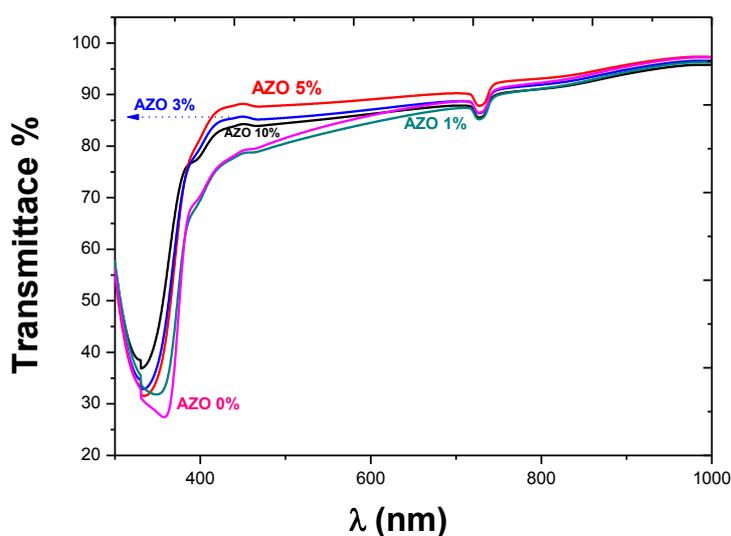


Figure IV.60: Spectres de transmittance optique des films AZO préparés par spin-coating avec différents taux de dopages en Al.

Les films élaborés sont transparents dans le visible au-dessus de 400 nm. Tous les films purs et dopés ont montré une haute transparence située entre 400 et 1000 nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de ($\sim 75-90\%$) dans le visible avec une valeur maximale obtenue à 5% d'Aluminium.

D'autre part, la limite d'absorption correspond à l'absorption fondamentale due à la transition électronique inter-bande est pour $\lambda < 380\text{nm}$, elle présente un décalage du seuil d'absorption vers les basses énergies (vers le rouge) avec l'augmentation du taux de dopage. Cette évolution peut s'expliquer en terme d'augmentation de la concentration de porteurs libres qui bloque les états les plus faibles dans la bande de conduction et qui provoque l'effet Burstein-Moss, et augmente la largeur de bande optique [10,51].

La différence de la transmittance peut être attribuée à la taille des grains et la porosité des films, on peut constater qu'une forte corrélation entre ces spectres et les spectres de DRX existe. Ainsi, la faible transmittance est peut être due à la formation de l'oxyde Al_2O_3 dans les joints de grains de film AZO pendant le recuit.

Le coefficient d'absorption a été évalué à l'aide les valeurs mesurées de T et l'épaisseur d (196-321 nm), en utilisant loi de Lambert. La largeur du gap optique interdite des couches minces de ZnO a été estimé par la méthode de Tauc, en extrapolant la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ à l'axe de l'énergie $\alpha = 0$ (Figure IV.61) et les valeurs correspondant sont listées dans le Tableau IV.24.

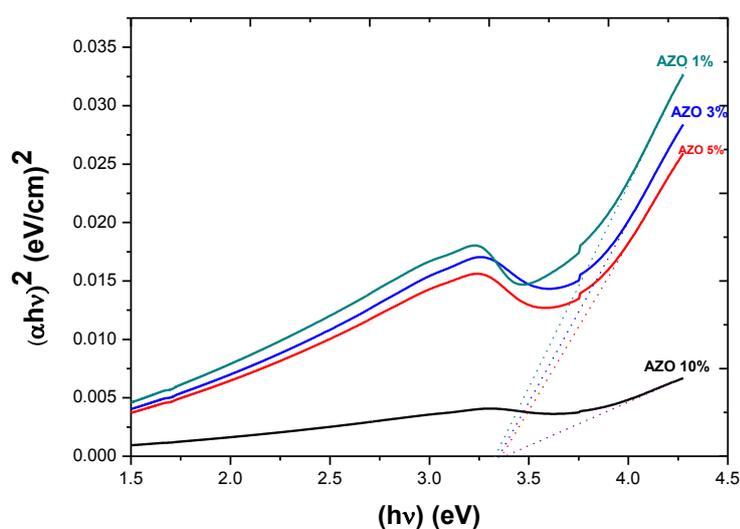


Figure IV.61: Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ des couches minces de ZnO dopées avec différents taux de dopages en Al.

Une augmentation de la valeur de la bande interdite pour les échantillons dopés est observée après une diminution remarquable pour 1% de dopage par rapport à l'échantillon non dopé. La figure III.62 présente les valeurs de bande interdite obtenues en fonction de la taille moyenne des cristallites mesurée par DRX.

Tableau IV.24: *Energie de gap en fonction du taux de dopage des films AZO élaborés par spin coating.*

Echantillons	AZO 0%	AZO 1%	AZO 3%	AZO 5%	AZO 10%
E_g (eV)	3,42	3,31	3,33	3,36	3,38

On peut noter à partir des résultats ci-dessus que le gap optique de 3.42 eV pour ZnO non dopé est en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature. La différence enregistrée entre les films minces d'AZO est due à l'effet de dopage sur le seuil (la limite) d'absorption. La largeur de bande optique montre une baisse de cette valeur par rapport au film de ZnO pur, on peut constater aussi que le gap des films avec le dopage a le minimum des valeurs pour ZnO dopé à 1% Al. Cette diminution initial du gap avec le dopage est essentiellement due aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction d'impureté (dopage : Al^{3+}) et à l'augmentation de la concentration des électrons libres [52].

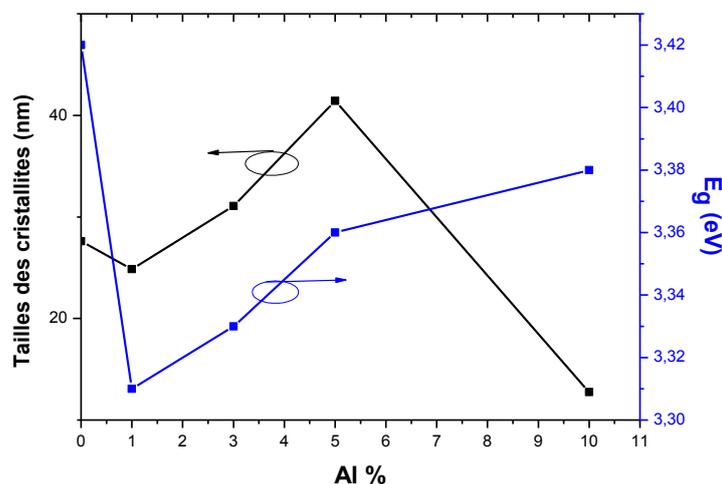


Figure IV.62: *Valeurs des gaps d'énergie obtenus et les tailles moyennes des cristallites mesurées par DRX en fonction de dopage Al%.*

b) Propriétés électriques

L'effet du dopage en aluminium sur la résistivité électrique de couches minces de ZnO a été étudié. On observe que la résistivité des échantillons diminue avec

l'accroissement du pourcentage de dopage (Tableau IV. 25) et atteint sa valeur minimale de $1,49 \times 10^{-2} \Omega.cm$ pour 1% at. Al, ensuite elle augmente légèrement pour les taux de dopage 3 et 5% at. Al.

Tableau IV.25: Récapitulatif des résultats de la résistivité électrique des films AZO élaborés par spin coating.

Echantillon	AZO.0%	AZO.1%	AZO.3%	AZO.5%	AZO.10%
Résistivité ρ ($\Omega.cm$)	0,529	0,0149	0,0178	0,0267	0,2073

La figure IV. 63, montre l'évolution de la résistivité électrique des films de ZnO: Al en fonction du taux de dopage en Al.

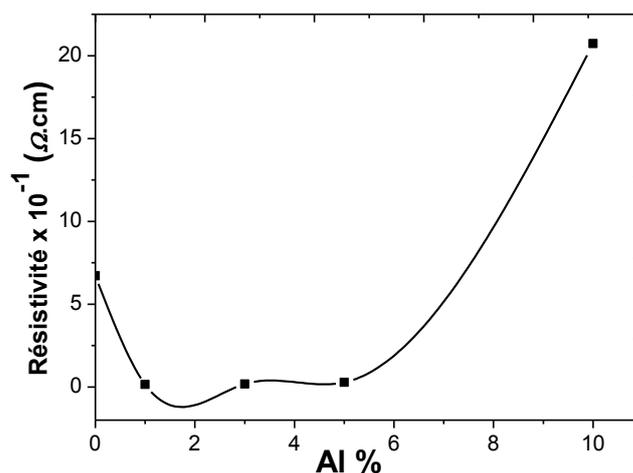


Figure IV.63: Variation de la résistivité électrique de ZnO en fonction du taux de dopage en aluminium (Al%).

En particulier, d'après la littérature, le film de ZnO dopé atteint et présente une résistivité minimal avec les faibles concentrations de dopage (1 - 2%) en Al [53,54]. Nos valeurs de résistivité sont similaires à celles rapportées par plusieurs études des films de ZnO dopé en Al par les techniques sol-gel [55].

La diminution de la résistivité des couches minces dopées (AZO) avec le dopage peut être interprété par l'augmentation du nombre des porteurs de charge (électrons) provenant des ions donneurs Al^{3+} incorporés en substitution dans les sites cationiques de Zn^{2+} ou en position interstitielle [52]. Cependant, la détérioration des propriétés électriques de AZO avec les grands taux de dopage est due à l'excès de Al, peut être

due à une diminution de la mobilité des porteurs causée par l'apparition (séparation) d'une phase Al_2O_3 qui donne lieu à la formation d'un alliage au lieu d'un dopage aux joints de grains et partiellement les pores [56].

Enfin, on peut conclure que le taux de 1% et/ou une valeur dans l'intervalle de 1 à 3% en Al s'avère un taux optimal dans les conditions et les paramètres utilisés pour améliorer les films ZnO par un dopage en aluminium.

IV.4.1.2.2. ZnO dopé à Sn:

a) Les propriétés optiques

Nous avons regroupé sur la figure IV. 64 les spectres de transmission optique des films ZnO élaborés avec différents taux de dopage en Sn. Les mesures ont été effectuées dans la gamme de longueurs d'ondes: 300 - 1000 nm. La transmittance optique observée entre 85 et 93 %, montre que les couches minces préparées sont transparentes dans la région du visible, avec une valeur maximale obtenue pour 1% d'étain.

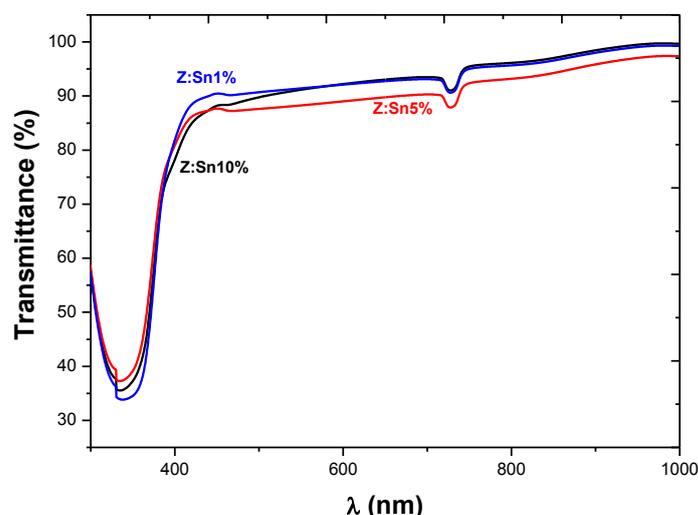


Figure IV. 64: Spectres de transmittance optique des couches de ZnO dopées à l'étain avec différents taux de dopages préparées par spin-coating.

La limite d'absorption fondamentale est pour $\lambda < 375\text{nm}$, présente un décalage négligeable du seuil d'absorption vers les grandes énergies avec l'augmentation du taux de dopage. Cette évolution peut s'expliquer en termes de diminution de la largeur de bande optique. Tout à fait, le gap optique déterminé (Figure IV. 65) est plus petit que celui d'une couche mince ZnO pur et il diminue avec l'augmentation du taux de dopage, les valeurs correspondantes sont listées dans le Tableau IV.26.

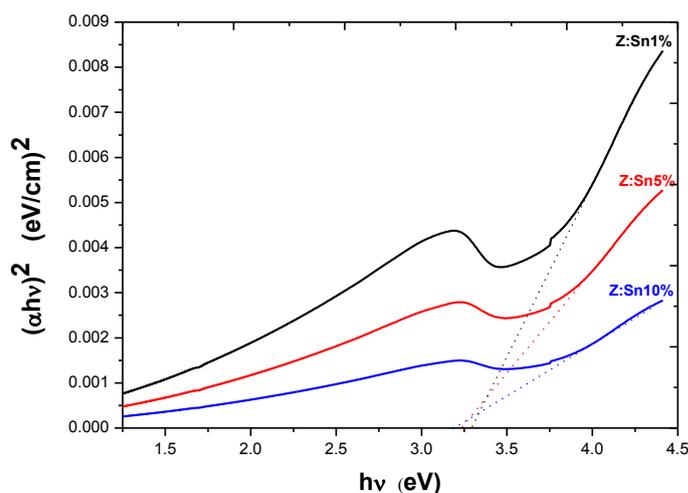


Figure IV. 65: Variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de $h\nu$, des couches minces de ZnO dopées à l'étain avec différents taux de dopages.

Tableau IV.26: Energie de gap des films ZnO dopés à l'étain élaborés par spin coating.

Echantillons	Z:Sn 0%	Z:Sn 1%	Z:Sn 5%	Z:Sn 10%
E_g (eV)	3,42	3,31	3,24	3,23

D'après les résultats obtenus, on peut constater que le gap optique diminue avec l'augmentation du taux de dopage en Sn. En outre, qu'il est proportionnel à la taille des grains, sauf que le taux 10% (Figure IV. 66), peut être justifié par l'effet de l'épaisseur critique et/ou la ségrégation de dopants aux joints des grains.

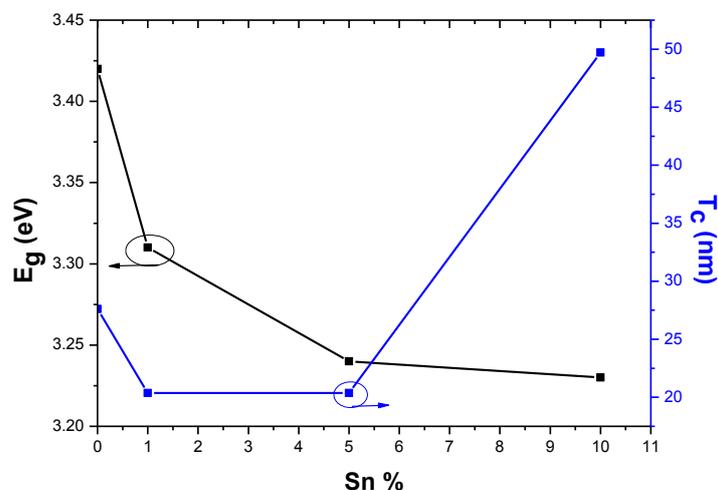


Figure IV.66: Valeurs du gap d'énergie obtenues et la taille moyenne des cristallites mesurée par DRX en fonction du taux de dopage (Sn%).

b) Propriétés électriques

L'effet du dopage en étain sur la résistivité électrique de couches minces de ZnO a été étudié. Le tableau IV.27 montre que la résistivité des échantillons diminue avec le dopage, une petite variation de sa valeur observée avec l'augmentation du taux de dopage et elle atteint sa valeur minimale de $6,85 \times 10^{-2} \Omega.cm$, pour 1% at. Sn, ensuite elle augmente légèrement pour les taux de dopage 5 et 10% at. Sn. Nos résultats sont similaires et en accord à ceux rapportés dans la littérature [57], le film de ZnO dopé atteint et présente une résistivité minimal avec les faibles concentrations de dopage en Sn.

La diminution de la résistivité peut être interprétée par l'augmentation du nombre des porteurs de charge (électrons) provenant des ions donneurs Sn^{2+} incorporés en substitution dans les sites cationiques de Zn^{2+} et en insertion. Cependant, l'augmentation de la résistivité électrique des films dopés avec l'augmentation de la concentration de dopage peut être due à une diminution de la mobilité des porteurs provoqués par une ségrégation de dopants aux joints des grains [57].

Tableau IV.27: Récapitulatif des résultats de la résistivité électrique des films ZnO dopés à l'étain élaborés par spin coating.

Echantillon	Z:Sn 0%	Z:Sn 1%	Z:Sn 5%	Z:Sn 10%
Résistivité ρ ($\Omega.cm$)	0,529	0,0685	0,079	0.0831

La figure IV. 67, montre l'évolution de la résistivité électrique des films de ZnO:Sn en fonction du taux de dopage en étain.

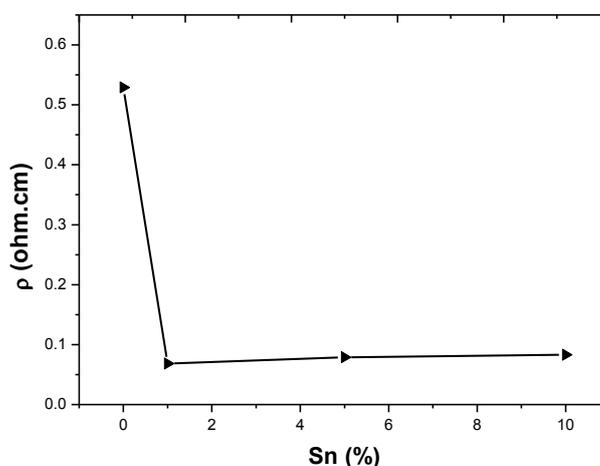


Figure IV.67: Variation de la résistivité électrique de ZnO dopé à l'étain en fonction du taux de dopage (Sn%).

IV.4.1.2.3. ZnO dopé à Ce:

a) Les propriétés optiques

La figure IV. 68, regroupe les spectres de transmission optique dans la gamme de longueurs d'ondes: 300 - 1000 nm, des films ZnO élaborés avec différents taux de dopage en Ce. La transmittance optique observée entre 83 et 90 %, montre que les couches minces préparées sont transparentes dans la région du visible, avec une valeur maximale obtenue pour 3% de cérium.

Les films ont une chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 375 nm à l'ultraviolet.

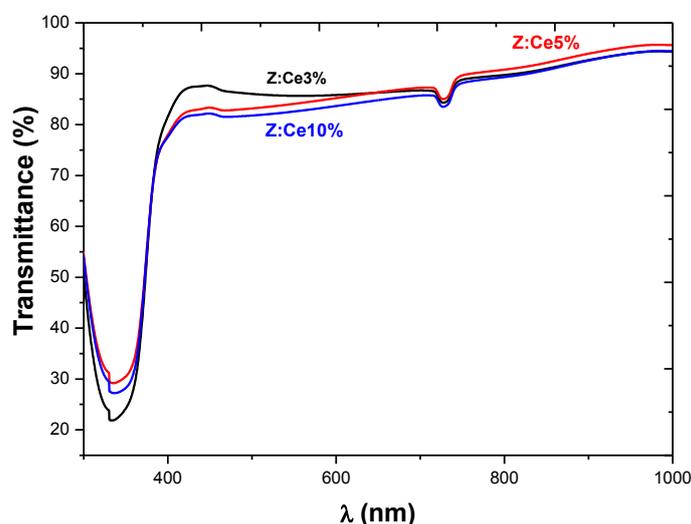


Figure IV.68: Spectres de transmittance optique des couches de ZnO dopées au cérium avec différents taux de dopages préparées par spin-coating.

Comme, il a été signalé par plusieurs auteurs, la variation des propriétés optiques (la transmittance) des nanostructures ZnO, peut être influencée par les défauts induits par le dopage qui peut être modifié la structure électronique [58] et la cristallinités des films.

L'énergie de la bande interdite a été calculée à partir des spectres de transmittance. La figure IV.69 représente l'extraction des valeurs des bandes interdites. Les valeurs des bandes interdites extraites selon cette méthode sont regroupées dans le tableau IV.28.

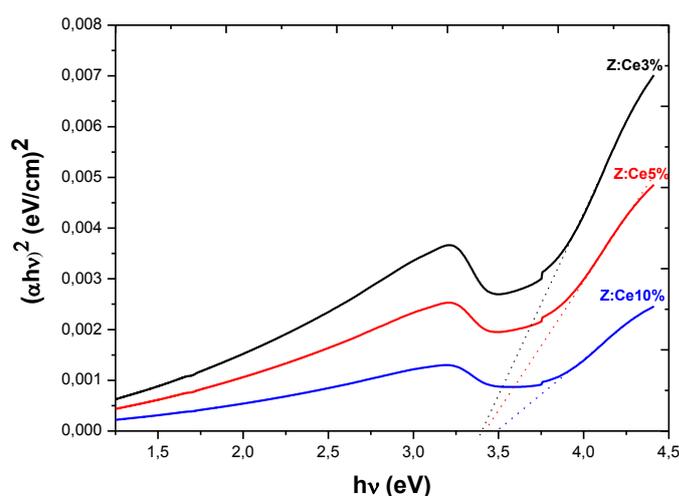


Figure IV.69: Variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv , des couches minces de ZnO dopées au cérium avec différents taux de dopages.

Tableau IV.28: Energie de gap des films ZnO dopés en cérium élaborés par spin coating en fonction du taux de dopage (Ce%).

Echantillons	AZO 0%	Z:Ce 3%	Z:Ce 5%	Z:Ce 10%
E_g (eV)	3,42	3,38	3,41	3,48

b) Propriétés électriques

L'effet du dopage en cérium sur la résistivité électrique de couches minces de ZnO a été étudié. On observe que la résistivité des échantillons diminue avec l'accroissement du pourcentage de dopage et atteint sa valeur minimale de 0,482 Ω .cm pour 3% at. Ce, ensuite elle augmente pour les taux de dopage 5 et 10% at. Ce.

Tableau IV.29: Récapitulatif des résultats de la résistivité électrique des films ZnO dopé au Ce élaborés par spin coating.

Echantillon	Z:Ce0%	Z:Ce3%	Z:Ce5%	Z:Ce10%
Résistivité ρ (Ω .cm)	0,529	0,482	2,7	9,631

La figure IV. 70, montre l'évolution de la résistivité électrique des films de ZnO:Ce en fonction du taux de dopage en Cérium. On a vu dans la caractérisation structural de ZnO : Ce, qu'il existe un élargissement graduel des pics avec l'élévation de la concentration du dopage et avec ça, les cristallites deviennent plus petites. Par conséquent, tant que le film est orienté préférentiellement selon la direction (002) avec intensité dégradé et la taille des grains des films diminuent avec l'augmentation du taux de dopage et la transmission également, la résistivité électrique est donc

augmente (Figure IV. 70) [59]. Une légère diminution initiale de la résistivité avec le dopage de 3% at. Ce, est essentiellement due aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction d'impureté Ce^{3+} et à l'augmentation de la concentration des électrons libres.

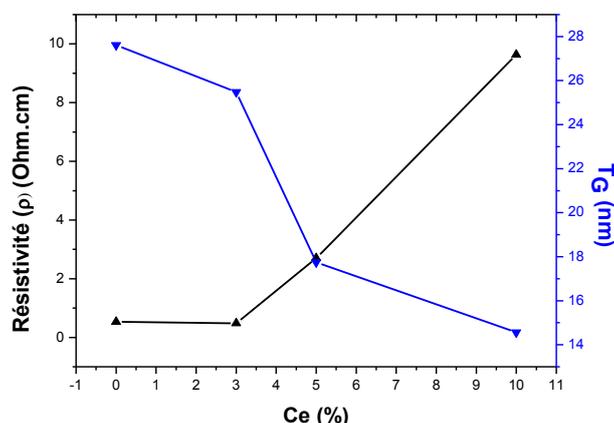


Figure IV.70: Variation de la résistivité électrique et la taille des cristallites de ZnO en fonction du taux de dopage en cérium.

IV.4.2. L'OXYDE D'ETAIN:

IV.4.2.1. Étude optique

L'analyse des spectres de transmission optique est l'un des outils les plus productives pour la compréhension et le développement de la structure de bande et de bande d'énergie, par exemple.

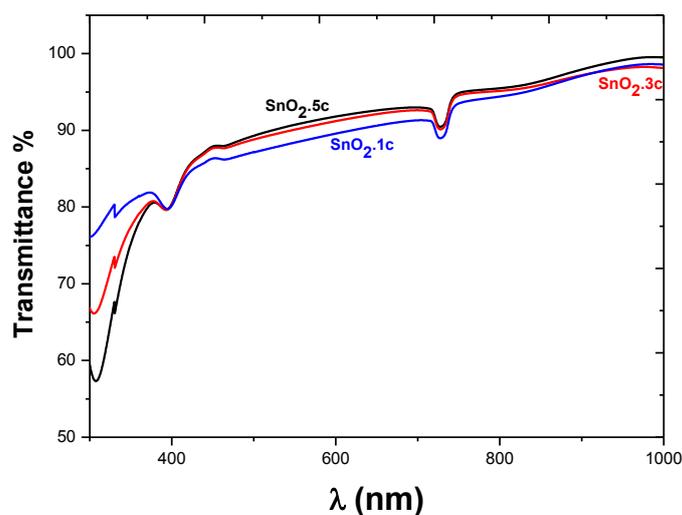


Figure IV.71: Spectres de transmittance optique des films de SnO_2 préparés par spin-coating avec différents nombre de cycles.

Les spectres présentent une transmittance supérieure à 85% des films de SnO₂, en particulier dans la gamme du visible. Ce résultat est semblable à d'autres études [60]. Ils présentent une augmentation de la transmittance de films avec le nombre des revêtements, cette élévation, est très probablement due à l'homogénéité structurale et la cristallinité, comme il a été montré par les analyses DRX, montrant que les caractéristiques microstructurales et morphologiques des croissances dépendent de l'épaisseur et que la cristallinité du film s'améliore avec l'augmentation du nombre de répétition (cycles) c.à.d. avec l'épaisseur de film. Alors, peuvent qu'elles ont influé sur la transmittance de Sn.5c ; malgré que ce film est plus épais que les autres, sa transmittance dans le visible est plus élevée. L'augmentation de la cristallinité est attribuée à l'amélioration de la stœchiométrie ou la réduction de l'impureté de chlore ou les deux.

On peut conclure que la transmittance du film SnO₂ s'améliore avec l'amélioration cristalline.

A partir des spectres de transmission des films, on peut calculer le coefficient d'absorption α , en utilisant la loi de Beer-Lambert et à partir les représentations graphiques de T_{auc} , utilisant ces valeurs α , on obtient les valeurs de gap optique (Figure IV.72). Les valeurs respectives aux gaps obtenues sont reportées dans le tableau. IV.30. On peut constater que le gap d'énergie augmente avec l'augmentation de la répétition des cycles de spin.

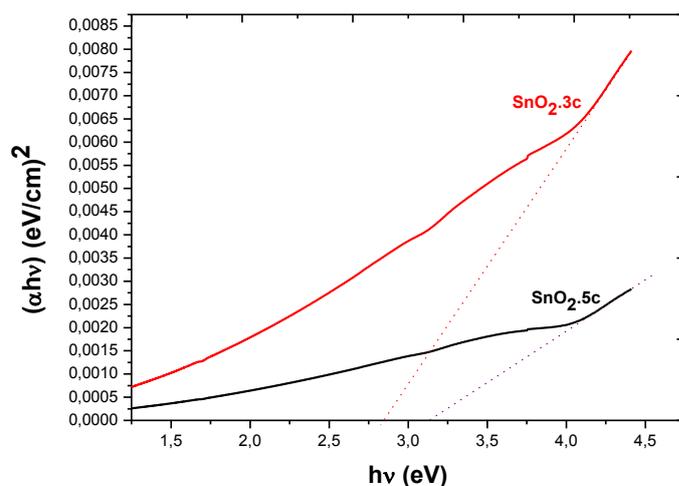


Figure IV.72: Variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv , des couches minces de SnO₂ avec différents cycles de spin.

Tableau IV.30: *Energie de gap des films SnO₂ élaborés par spin coating de nombre de cycles différents.*

Echantillon	SnO ₂ .1ch	SnO ₂ .3ch	SnO ₂ .5ch
E _g (eV)	-	2,84	3,14

IV.4.2.2. Étude électrique

Faire varier l'épaisseur à travers la répétition des cycles de dépôt, peut modifier les propriétés électro-optiques des films d'oxyde d'étain, (le changement de couleur par exemple).

La bande interdite de la couche mince de SnO₂ préparée par 5 cycles de revêtements estimée de 3,14 eV est plus petite que la valeur de SnO₂ massif (E_g = 3,6 eV à 300 K).

D'autre part, en raison de la grande quantité de défauts de surface présente (cf. figures MEB). La conductivité est trouvée à augmenter avec le nombre de couches. La conductivité à la température ambiante des films est comprise entre un minimum de 0,42 (Ω.cm)⁻¹ jusqu'à un maximum de 2,72 (Ω.cm)⁻¹ (Figure IV. 73). Ceci peut être compris par la morphologie poreuse de films et la microstructure. La conductivité électrique augmente également en raison d'une augmentation de la mobilité des porteurs résultant de la réduction de la diffusion aux joints de grains.

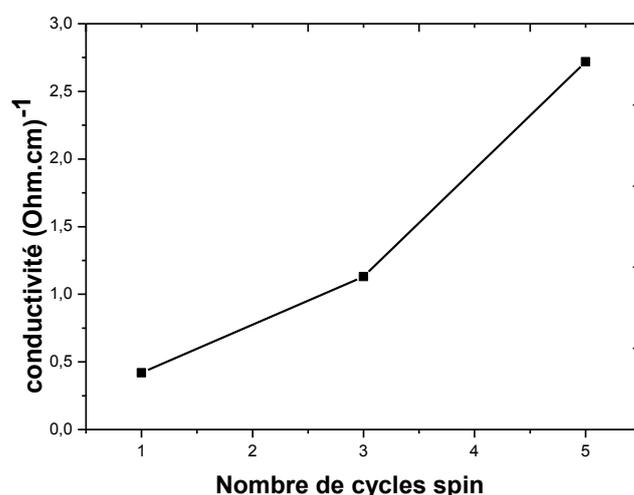


Figure IV.73: *Variation de la conductivité électrique de SnO₂ élaboré par spin coating en fonction du nombre de revêtements.*

IV.4.3. L'OXYDE DE CERIUM:

IV.4.3.1. Étude optique

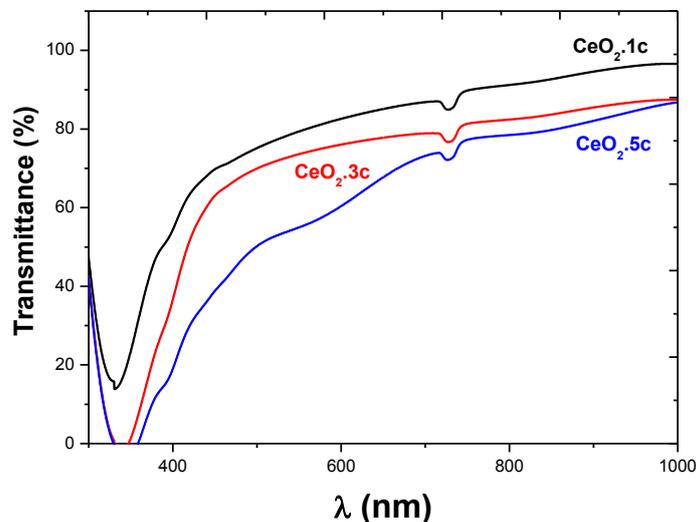


Figure IV.74: Spectres de transmittance optique des films de CeO_2 avec différents cycles de spin préparés par spin-coating.

La figure IV. 74, montre les spectres de transmission des films déposés en utilisant différents nombres de cycles spin. Ils montrent qu'un film mince polycristallin de CeO_2 est transparent à la lumière visible (400-800 nm) de l'ordre de $>80\%$, la transmission dans la région visible diminue avec la répétition des cycles de spin. L'explication possible de cette observation est qu'avec une concentration croissante de Ce, avec la répétition de cycle de dépôt (la quantité de soluté augmente), il y a eu une augmentation de la porosité, de la rugosité et de la formation des fissures dans les films. Ces imperfections améliorent la dispersion de la lumière et de ce fait la diminution de la lumière transmise à travers les films.

En outre, le seuil d'absorption dans la région ultraviolette (< 400 nm), un décalage vers le rouge significatif est observé avec l'augmentation du nombre des couches déposées. Ce décalage vers les basses énergies est associé à la diminution de la largeur de bande interdite de ces films.

Le calcul des énergies de bande interdite a été calculé à partir des spectres de transmittance. La figure IV.75 représente l'extraction des valeurs des bandes interdites. Les valeurs des bandes interdites extraites selon cette méthode sont proches

de la valeur théorique du CeO₂ massif, La valeur de 3,68 eV est cohérente avec les valeurs publiées dans la littérature.

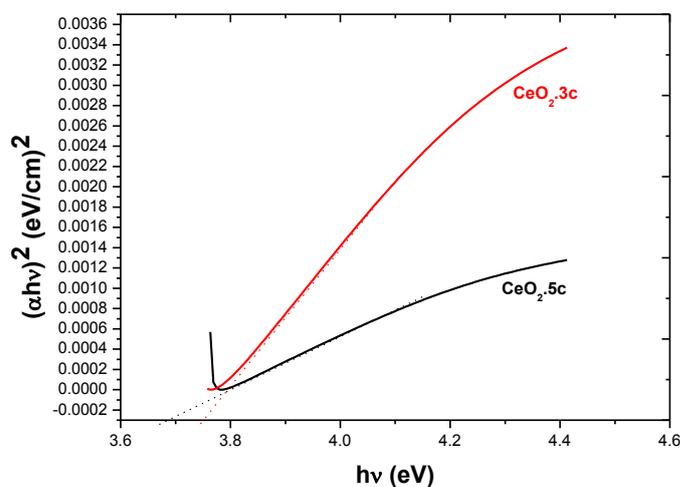


Figure IV.75: Détermination de la largeur de la bande interdite, des couches minces de CeO₂ avec différents cycles de spin.

IV.4.3.2. Etude électrique

La résistivité électrique de couches minces de CeO₂ a été mesurée. On observe que la résistivité des échantillons diminue avec l'accroissement de nombre de cycles de spin et elle atteint sa valeur minimale de 0,281 Ω.cm pour 5 cycles, ensuite elle augmente pour 3 cycles et 1 cycle.

Tableau IV.31: Récapitulatif des résultats de la résistivité électrique et les gaps optiques des films CeO₂ élaborés par spin coating selon le nombre de cycles.

Echantillon	CeO ₂ .1c	CeO ₂ .3c	CeO ₂ .5c
E _g	-	3,73	3,68
Résistivité ρ (Ω.cm)	17.565	11,97	0.281

La figure IV. 76, présente l'évolution de la résistivité électrique des films de CeO₂ en fonction du nombre des revêtements.

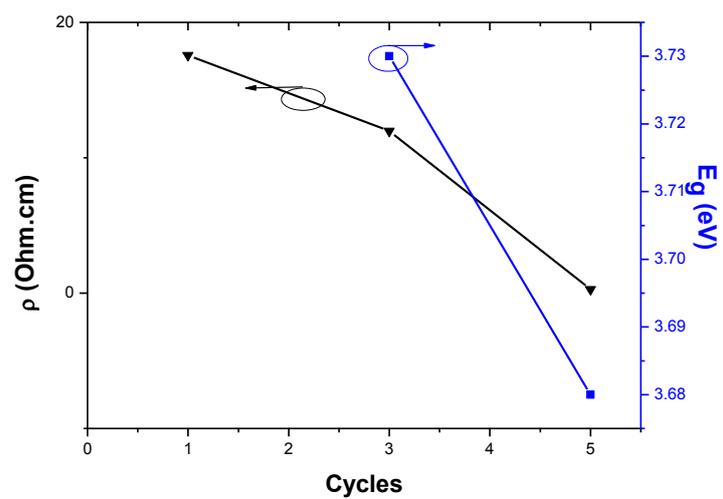


Figure IV. 76: *Variation de la résistivité électrique et l'énergie de bande interdite de CeO_2 en fonction de cycles spin.*

RÉFÉRENCES CHAPITRE IV

- [1] **E. Hosono, S. Fujihara, T. Kimura, H. Imai**, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 29 (2004) 71-79.
- [2] **R.D. Gonzalez, T. Lopez, R. Gomez**, *Catal. Today* 35 (1997) 293-317.
- [3] **M. Dutta, S. Mridha, D. Basak**, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2743-2747.
- [4] **L. Znaidi**, *Mater. Sci. Eng., B* 174 (2010) 18-30.
- [5] **M.S. Tokumoto, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, A.F. Craievich**, *J. Non-Cryst. Solids* 247 (1999) 176-182.
- [6] **J. Wang, Y. Qi, Z. Zhi, J. Guo, M. li, Y. Zhang**, *Smart Mater. Struct.* 16 (2007) 2673-79.
- [7] **L. Znaidi, G.J.A.A. Soler Illia, S. Benyahia, C. Sanchez, A.V. kanaev**, *Thin Solid Films* 428 (2003) 257-262.
- [8] **L. Xua, X. Li, Y. Chena, F. Xu**, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 4031-4037.
- [9] **J. Yang, M. Gao, Y. Zhang, L. Yang, J. Lang, Y. Liu, D. Wang, H. Liu, Y.Wang, H. Fan**, *Superlattices Microstruct.* 44 (2008) 137-142.
- [10] **M.P. Bole, D.S. Patil**, *J. Phys. Chem. Solids* 70 (2009) 466-471.
- [11] **S. O'Brien a, L.H.K. Koh, G.M. Crean**, *Thin Solid Films* 516 (2008) 1391-1395.
- [12] **Z. Jiwei, Z. Liangying, Y. Xi**, *Ceram. Int.* 26 (2000) 883-885.
- [13] **M. Dutta, S. Mridha, D. Basak**, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2743-2747.
- [14] **H.Y. Bae, G.M. Choi**, *Sens. Actuators, B* 55 (1999) 47-54.
- [15] **A. Chittofrati, E. Matijević**, *Colloids Surf.* 48 (1990) 65-78.
- [16] **M. Ohyama, H. Kozuka, T. Yoko, S. Sakka**, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 104 (1996) 296-300.
- [17] **Y. Ohya, H. Saiki, Y. Takahashi**, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 4099-4103.
- [18] **Y. Takahashi, M. Kanamori, A. Kondoh, H. Minoura, Y. Ohya**, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 6611-6615.
- [19] **M. Saleem, L. Fang, H.B. Ruan, F. Wu, Q.L. Huang, C.L. Xu, C.Y. Kong**, *Int. J. Phy. Sci.* 7(23) (2012) 2971-2979.
- [20] **C.S. Barrett, T.B. Massalski**, *Structure of Metals*, Pergamon Press, Oxford (1980).
- [21] **M. Losurdo, D. Barreca, P. Capezzuto, G. Bruno, E. Tondello**, *Surf. Coat.Technol.* 2 (2002) 151-152.
- [22] **J.F. Yan, L.L. Zhao, Z.Y. Zhang**, *Chin. Phys. Lett.* 25 (2008) 2253-60.
- [23] **M. Sharma, R.M. Mehra**, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 2527-32.
- [24] **G. Srinivasan , R.T. Rajendra Kumar , J. Kumar**, *Optical Materials* 30 (2007) 314-317.
- [25] **S. Chakrabarti, D. Ganguli, S. Chaudhuri**, *Mater. Lett.* 58 (2004) 3952-3957.
- [26] **M. Ohyama, H. Kozuka, T. Yoko**, *Thin Solid Films* 306 (1997) 78-85.
- [27] **J.H. Lee, K.-H. Ko, B.-O. Park**, *J. Cryst. Growth* 247 (2003) 119-125.
- [28] **H.W. Lee, S.P. Lau, Y.G. Wang, B.K. Tay, H.H. Hang**, *Thin Solid films*, 458 (2004) 15-19.
- [29] **H. Kim, A. Piqué, J.S. Horwitz, H. Murata, Z.H. Kafafi, C.M. Gilmore, D.B. Chrisey**, *Thin Solid Films* 377-378 (2000) 798-802.
- [30] **J. Nishino, S. Ohshio, K. Kamata**, *J. Am. Ceram. Soc* 75 (1992) 3469-3472.
- [31] **M.S. Tokumoto, A. Smith, C.V. Santill, , S.H. Pulcinelli, E. Elkaim, V. Briois, J.** *Non-Cryst. Solids* 273 (2000) 302-306.
- [32] **K.C. Park, D.Y. Ma, K.H. Kim**, *Thin Solid Films* 305 (1997) 201-209.

- [33] **J.H. Yang, M. Gao, L.L. Yang, Y.J. Zhang, J.H. Lang, D.D. Wang, Y.X. Wang, H.L. Liu, H.G. Fan**, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 2646-50.
- [34] **X.H. Lu, G.R. Li, W.X. Zhao, Y.X. Tong**, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 5180-85.
- [35] **M. Yousefi, M. Amiri, R. Azimirad, A.Z. Moshfegh**, *J. Electroanal. Chem.* 661 (2011) 106-112.
- [36] **G.N. Dar, A. Umar, S.A. Zaidi, A.A. Ibrahim, M. Abaker, S. Baskoutas, M.S. Al-Assiri**, *Sens. Actuators, B* (2012) 72-78.
- [37] **P.C.A. Brito, D.A.A. Santos, J.G.S. Duque, M.A. Macêdo**, *Physica B* 405 (2010) 1821-1825.
- [38] **Y.C. Goswami, V. Kumar, V. Ganesan, P. Rajaram**, *Growth of fluorine doped SnO₂ nanostructures by spin coating of ultrasonically prepared gel precursor*, Citation : *AIP Conf. Proc.* 1512 (2013) 1290.
- [39] **G.K.L. Goh, C.G. Levi, F.F. Lange**, *J. Mater. Res.* 17(11) (2002) 2852-58.
- [40] **G.K.L. Goh, S.K. Donthu**, in : *Perovskite Materials*, edited by K. Poeppelmeier, A. Navrotsky, and R. Wentzcovitch (Materials Research Society, San Francisco D10 (2002) 13.
- [41] **G.K.L. Goh, Christine S. S. Tay, Kelvin Y. S. Chan, N. Gosvami**, *J. Electroceram.* 16 (2006) 575-579.
- [42] **G.K.L. Goh, S.K. Donthu, P.K. Pallathadka**, *Chem. Mater.* 16 (2004) 2857-61.
- [43] **L.Y. Zhu, G. Yu, W.W. Qin, X.Q. Wang, D. Xu**, *J. Alloys Compd.* 492 (2010) 456-460.
- [44] **A. Verma, N. Karar, A.K. Bakhshi, Harish Chander, S.M. Shivaprasad, S.A. Agnihotry**, *J. Nanopart. Res.* 9 (2007) 317-322.
- [45] **M. Oikawa, S. Fujihara**, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2921-2924.
- [46] **H. Li, J. Wang, H. Liu, Ch. Yang, H. Xu, X. Li, H. Cui**, *Vacuum* 77 (2004) 57-62.
- [47] **M. Ohyama, H. Kozuka, T. Yoko**, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 104 (1996) 296-300.
- [48] **D. Raoufi, T. Raoufi**, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 5812-5817.
- [49] **H. Demiryont, K.E. Nietering**, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 19 (1989) 79-94.
- [50] **C.C.F. John, J.B. Frank**, *J. Electrochem. Soc. : Solid-State. Sci. Technol.* 122 (1975)1719.
- [51] **E. Burstein**, *Phys. Rev.* 93 (1954) 632-633.
- [52] **S.S. Lin, J.L. Huang, P. Šajgalik**, *Surf. Coat. Techn.* 185 (2004) 254-263.
- [53] **S.B. Majumder, M. Jain, P.S. Dobal, R.S. Katiyar**, *Mater. Sci. Eng. B* 103 (2003) 16-25.
- [54] **P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F.B. Fernandes, P. Vilarinho, R. Martins** , *Vacuum* 64 (2002) 281-285.
- [55] **S.Y. Kuo, W.C. Chen, F.I. Lai, C.P. Cheng, H.C. Kuo, S.C. Wang, W.F. Hsieh**, *J. Cryst. Growth* 287 (2006) 78-84.
- [56] **X.Y. Li, H.J. Li, Z.J. Wang, H. Xia, Z.Y. Xiong, J.X. Wang, B.C. Yang**, *Opt. Commun.* 282. (2009) 247-252.
- [57] **J.H. Lee, B.O. Park**, *Thin Solid Films* 426 (2003) 94-99.
- [58] **W. E. Mahmoud**, *J. Cryst. Growth* 312 (2010) 3075-3079.
- [59] **D. Fangli, W. Ning, Z. Dongmei, S. Yingzhong**, *J. Rare Earths*, 28 3 (2010) 391-395.
- [60] **T.J. Liu, Z.G. Jiu, L.R. Feng, T. Wang**, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 6547-53.

Conclusion et perspectives

La recherche scientifique et le développement industriel ont ouvert les voies de la miniaturisation menant à la naissance des disciplines de la nanoscience et de la nanotechnologie. Ceci a suscité le développement des nanomatériaux et des différentes techniques de leur élaboration.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de mettre au point des techniques expérimentales nécessaires à la réalisation et à la caractérisation de couches minces des oxydes semiconducteurs susceptible d'être utilisées pour plusieurs applications.

Ce travail de recherche s'est déroulé à l'institut PRISME - Université d'Orléans - sur le site de Chartres. L'étude s'est plus précisément traduite par l'élaboration de couches minces nanométriques puis par la caractérisation de composés inorganiques judicieusement choisis. Notre choix s'est porté sur les semiconducteurs binaires à large bande interdite à savoir l'oxyde de Zinc (II) pur ou dopé, l'oxyde d'étain (IV) et l'oxyde de cérium (IV), en raison notamment de leurs propriétés optiques et électriques et que ces oxydes de matériaux sont bien connus aux laboratoires depuis longtemps.

La méthode Sol-Gel ; type Spin coating a été utilisée pour la réalisation à faible coût de cristaux d'oxydes de dimensions nanométriques sur des substrats de verre et Si (111). Une nouvelle technique, simple, innovatrice, rentable, et flexible. Elle est nouvelle au sein de laboratoire.

En vue de l'amélioration de la qualité des couches minces obtenues, une étude a été menée sur cette technique. Au cours de cette thèse, nous nous sommes d'abord intéressés à la synthèse de ces oxydes. L'objectif principal était de déposer et d'optimiser les propriétés opto-électriques par optimisation des conditions et paramètres de dépôt à savoir: la concentration des précurseurs, nombres de répétitions de cycle de dépôt, température de recuit, taux et type de dopant...

Une première contribution était une étude bibliographique qu'a été développée sur le processus de dépôt des couches minces spin coating en introduisant les outils nécessaires et l'ensemble des processus physiques et chimiques intervenante. Cette étude nous a permis d'identifier les conditions et les paramètres pour élaborer ces oxydes. Ainsi, nous avons pu déterminer les conditions opératoires permettant d'obtenir des épaisseurs ou des propriétés optique ou électrique.

Il convient de comparer les résultats obtenus, soit avec les éléments théoriques prévisibles, soit avec d'autres auteurs et de caractériser les écarts s'ils ont lieu. La préparation des couches a été optimisée en faisant varier les paramètres de dépôt, on présente dans ce qui suit, les résultats préliminaires :

- ✚ Les premiers résultats concernent la maîtrise des paramètres de dépôt pour la synthèse des couches minces de ZnO, CeO₂ et de SnO₂ par la technique de spin coating. Ainsi les paramètres de dépôt ont été déterminés pour le dépôt à partir des solutions des précurseurs à base de sels de ces matériaux qui présente un intérêt économique non négligeable permettant de diminuer le coût par rapport à d'autres sources.
Après optimisation des paramètres de dépôt suivant les propriétés des couches minces, La méthode de dépôt de Spin coating a permis de déposer des couches minces de bonne qualité.
- ✚ Le second résultat obtenu, est que la superposition des couches n'a présenté aucune dénaturation ou réaction parasite.
- ✚ La microstructure, évaluée par Diffraction de Rayons X, a révélé que tous les couches minces ainsi déposées et après oxydation sont cristallisés dans la structure adéquate, principalement citée dans la littérature, quel que soit les couches pures et dopées et les valeurs des paramètres de maille sont en accord avec ceux observés dans la littérature, les mesures DRX montrent les directions préférentielles de croissance indépendamment du genre de substrat utilisé et les paramètres de dépôt. De plus, il a été noté qu'il n'y avait aucune deuxième phase détectée dans les couches déposées. L'intensité des pics de diffraction des couches est déjà faible; en conséquence, on doit faire appel à la diffraction des rayons X par incidence rasante pour révéler la présence d'une autre phase. Des petites modifications sur les microstructures et les tailles des grains produites lors les variations des paramètres de dépôt. Une bonne corrélation entre les clichés obtenus par microscope électronique à transmission (MET) et les spectres obtenus par la diffraction aux rayons X a été observée et a permis de mettre en évidence la qualité des couches minces préparées.
- ✚ L'analyse morphologique par Microscopie Electronique à Balayage nous a permis de choisir les paramètres de dépôt nécessaires pour obtenir des couches nano-poreuses, homogènes, sans impuretés et adhérentes, les études effectuées avec la méthode d'Analyse en Dispersion d'Energie de Rayons X ont confirmé la composition des couches minces avec une très bonne pureté. Les techniques de caractérisation

mentionnées ci-dessus nous ont permis de calculer les tailles des cristallites, qui ont été trouvées pour tous les oxydes non dopés et dopés dans la gamme du nanomètre, résultats en bon accord avec l'évaluation par Microscopie Electronique à Transmission.

- ✚ Dépôt par spin coating et avec le processus de croissance "couche par couche", chaque revêtement de spin agit en tant que couche auto-modèle pour la couche suivante.
- ✚ L'épaisseur est un paramètre qu'il a un rôle important sur l'orientation cristalline et le degré de la cristallinité, influe directement sur la morphologie de la surface, la qualité de la structure cristalline de couche et les propriétés opto-électriques.
- ✚ L'élévation de la conductivité électrique mesurée sur les échantillons est attribuée à l'augmentation de la mobilité dans le matériau due à l'amélioration de la qualité cristalline des couches et l'augmentation de la taille des cristallites.
- ✚ Les dépôts réalisés montrent que la nanostructure varie selon la nature du substrat sur lequel le dépôt a été réalisé. Les couches déposées sur le substrat verre peuvent avoir des bonnes propriétés structurales et optiques. La transmittance optique observée entre 83 et 90 % dans le visible.

On peut résumer de ces premières conclusions que la méthode spin coating peut être utilisée avec succès pour déposer des couches minces d'oxydes semiconducteurs avec une morphologie souhaitée et une microstructure appropriée pour une application visée. D'ailleurs, il a été observé que l'influence des paramètres de dépôt et les conditions opératoires dépende de la matière déposée et chaque oxyde présente ses propres aspects vers les variations de ces paramètres. Dans cette deuxième partie, on présente les conclusions liées à chaque oxyde :

L'oxyde de Zinc (ZnO) :

Une considération particulière a été portée sur l'oxyde de zinc qui possède d'excellentes propriétés électriques, catalytiques et optiques, qui lui confèrent la possibilité d'être exploité dans de nombreux domaines.

- L'orientation préférentielle perpendiculaire au substrat confirme les résultats obtenus par plusieurs auteurs, qu'elle provient de l'utilisation de la solution de l'acétate de zinc.

- Nous avons montré qu'avec ce procédé de synthèse, on peut obtenir des couches minces homogènes, cristallisées, orientées préférentiellement selon l'axe c d'épaisseur 50nm environ par couche.
- Le taux de croissance est commandé par la concentration de Zinc et la cristallinité du film s'améliore avec l'augmentation de la taille des cristallites due à son élévation.
- L'épaisseur augmente d'une façon quasi-linéaire avec le nombre de couches.
- L'épaisseur est un paramètre important. elle influe sur toutes les propriétés, sur l'orientation, la taille des grains et le degré de la cristallinité, sur la transmittance, le gap optique et la conductivité électrique. On peut parler d'une épaisseur critique, lieu des changements importants. Elle est parfois étroitement liée à certains paramètres et d'autres fois fortement liées à d'autres paramètres. On peut constater que cette épaisseur situe entre 200 nm et 370 nm.
- Le film le plus mince - le moins compact - présente la transmittance la plus élevée, cette transmittance s'améliore avec l'amélioration cristalline et les bonnes propriétés structurales.
- Le recuit à 600 °C, donne une faible épaisseur quel que soit le nombre de cycles par rapport aux autres températures, la contraction qui s'accompagne de la réduction du volume de matériau par cristallisation et la fermeture des pores accroît avec l'élévation de la température de recuit.
- L'augmentation de la température de recuit du traitement thermique produit de l'influence in-situ sur la qualité structurale, la morphologie, la transmittance et la conductivité électrique de couches de ZnO non dopé déposées sur des substrats de verre. En comparant les échantillons, le film de 5 cycles recuit à 500°C (Z.T3) possède une meilleure cristallisation de la phase hexagonale du ZnO, une forte transmittance, une surface rugueuse et une conductivité électrique plus élevée.
- Les faibles taux de dopage, présentent la meilleure cristallinité, Par contre, la grande concentration du dopant détériore (dégrade) la cristallinité des films d'où la transmittance aussi.
- Le dopage du dioxyde de zinc par des cations de valence supérieure à (+ II) a amélioré les propriétés électrique. Les meilleures performances sont atteintes pour les faibles taux de dopage, le film de ZnO dopé atteindre et présente une résistivité minimal avec le dopage de faibles concentrations, entre 1 et 3%.at .

L'oxyde d'étain (SnO₂)

- L'augmentation de l'épaisseur accroît la cristallinité des couches minces, cette dernière a influé sur les propriétés optiques et électriques.
- Faire varier l'épaisseur peut modifier les propriétés électro-optiques des films d'oxyde d'étain préparés par spin coating, la bande interdite est plus petite que celle de SnO₂ massif.
- En raison des défauts de surface, la conductivité a été trouvée comprise entre un minimum de $0,42 (\Omega.cm)^{-1}$ jusqu'à un maximum de $2,72 (\Omega.cm)^{-1}$ avec l'augmentation du nombre de couches.

L'oxyde de Cérium (CeO₂)

- L'ensemble des paramètres examinés, le traitement thermique ainsi que le type de solution utilisé sont apparus comme étant des paramètres pertinents. D'après nos résultats, l'accumulation et développement des contraintes de traction au cours de la croissance et les étapes de refroidissement après séchage craque le film en donnant des fissurations.
- Comparant les couches minces élaborées à partir de nitrate de cérium par celles élaborées à partir le chlorure de cérium, la surface est moins accidentée dans ces derniers mais elles comportes des particules blanches au-dessus en raison de la dissolution incomplète du chlorure dans l'éthanol, ceci est confirmé par microanalyse X. L'image en topographie observée par microscopie à force atomique (AFM) a confirmé également les deux types de morphologies différentes.
- Le gap d'énergie augmente avec l'augmentation de la répétition des cycles de spin.
- La conductivité est trouvée à augmenter avec le nombre de couches. La conductivité à la température ambiante des films est comprise entre un minimum de $5,69.10^{-2} (\Omega.cm)^{-1}$ jusqu'à un maximum de $3,56 (\Omega.cm)^{-1}$. Ceci peut être compris par la morphologie poreuse de films et la microstructure. La conductivité électrique augmente également en raison d'une augmentation de la mobilité des porteurs résultant de la réduction de la diffusion aux joints de grains.

- La quantité des imperfections (les pores, les fissures...) s'améliore avec la répétition de cycle de dépôt ce qui résulte une augmentation de la dispersion de la lumière, de ce fait la diminution de la lumière transmise à travers les films.

« *On ne fait jamais attention à ce qui a été fait ; on ne voit que ce qui reste à faire* »
cette citation de Marie Curie s'applique maintenant car c'est à la fin d'un travail que l'on voit ce qui reste réellement à accomplir. Au terme de ce travail, nous pouvons donc envisager de multiples perspectives par la suite sur:

- Obtention des meilleures nanoparticules d'oxyde de zinc, et comme on a vu qu'il existe une épaisseur critique lieu des changements importantes. On peut la déterminer ou la localiser plus précisément, par l'élargissement des gammes de variation des paramètres de dépôt.
- La modélisation des mécanismes de croissance des dépôts (mesures des épaisseurs) et de diffusion de la matière (i.e la coloration des verres) qui permettraient d'obtenir des nano alliages à la température ambiante et l'optimisation des conditions expérimentales.
- Ainsi, la préparation et la caractérisation de ZnO dopé au Cérium encore besoin à des recherches plus poussées.
- Exploitation de l'étude de dioxyde de cérium (CeO_2) comme élément actif dans les capteurs gaz car il possède différentes propriétés physico-chimiques qui lui confèrent de multiples applications, comme catalyseur pour les réactions d'oxydoréduction ou comme couche protectrice pour les matériaux actifs. Cependant, il reste très peu exploité dans les capteurs.

تحضير الشرائح الرقيقة لأكاسيد أنصاف نواقل بتقنية: سائل-هلام.

لأجل تطبيقات في الكهروضوئية والوقاط والطب الحيوي.

ملخص

يَهتم هذا العمل بتحضير و دراسة خصائص الجسيمات النانومترية لبعض الأكاسيد الشهيرة باستعمال تقنية سائل- هلام، طريقة الترسيب باللف . اخترنا هذه الطريقة الجديدة، لكونها بسيطة واقتصادية و لتميُّزها بإعطاء ترسبات عالية الجودة. في هذا الإطار، درسنا أكسيد التوتياء (ZnO) نقيًا ومُطعمًا، أكسيد القصدير (SnO₂) و ثاني أكسيد السيريوم (CeO₂) لتواصل استقطاب البنى النانومترية لهذه الأكاسيد الاهتمام الكبير من وجهة نظر أساسية وتطبيقية، وذلك بسبب خصائصها المستغلة بشكل لافت.

رُسِّبت هذه الأفلام بالخصوص على مساند عازلة ،انطلاقا من محاليل ذات تراكيز ضعيفة لأملاح المواد المعنيّة في كُحولات مناسبة ، بإضافة محلول مساعد لاستقرار حالة السائل إن لزم. تُجفّف الشرائح الشفافة المحصّلة في درجة حرارة 250 مئوية لمدة 5 دقائق بعد كلّ ترسيب وتُعالج أخيرا عند درجة حرارة أعلى (350-600°C) لمُدّة ساعة.

تمت دراسة الشرائح النقيّة و المُطعمّة وكذا الوسائط المثالية الكفيلة بإنجاح الترسيب ، بالخصوص تأثير كل من تركيز المحلول ، تكرار دورات الترسيب ، درجة حرارة التلدين ، نوع المساند و التطعيم ، وهذا باستخدام طرق توصيف متعددة. تمّ تقييم الخواص المورفولوجية والبنوية لهذه الشرائح وفقا للوسائط أنفة الذكر وتأثيراتها على الخصائص الضوئية والكهربائية .

أظهرت قياسات انعراج الأشعة السينية (DRX) والمجهرية ذات القوة الذرية (AFM) أن بلّيرات هذه الأكاسيد ، نانومترية الأبعاد ، وهو ما اتفق بشكل جيّد مع تحليل المجهر الإلكتروني النفاذي (MET) .
أوليّ أكسيد التوتياء اهتماما خاصا. إذ تم الحصول على شرائح سداسية البنية ذات نمو مفضل وفق (002) . بينت مختلف القياسات وجود سُمك حرج ، أدناه تتحسن الشرائح بنيويا ، ضوئيا وكهربائيا بزيادة السُمك والعكس. تطعيم أكسيد التوتياء باستخدام أيونات ذات تكافؤ أعلى من (2+) وبنسب ضعيفة ، أعطى أفضل تبلور مقارنة بالتراكيز الكبيرة وهو ما انعكس على النفاذية و الخصائص الكهربائية، المقاومة بلغت قيمها الأدنى عند التراكيز بين 1 و 3 % .

الوسائط المدروسة: السمك ، المعالجة الحرارية ونوع المحلول المستخدم ، تبدو الأكثر تأثيرا على نوعية الأكاسيد SnO₂ و CeO₂ المحضّرة. سطح هذا الأخير أظهر تشققات، بسبب تراكب الإجهادات المختلفة أثناء النمو. وفي العموم الخصائص المحصّلة أثبتت نجاعة خياراتنا وهي مشجّعة جدًا للتّوجه إلى تطبيقات مهمة و دراسة أعمق.

الكلمات المفاتيح:

سائل-هلام، الترسيب باللف ، أكسيد التوتياء ، أكسيد القصدير ، أكسيد السيريوم، التطعيم ، النفاذية ، المقاومة، MET .