

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINSTÈRE DE L'ENSEIGEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITÉS MOHAMED SEDDIK BEN YAHIA JIJEL
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES ET INFORMATIQUE**



DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE



N° Série :

**Mémoire Présenté Pour Obtenir Le Diplôme De Master En Physique
Spécialité : Physique Des Matériaux**

**Par :
LABED Saida**

Intitulé :

**ELABORATION DE COUCHES MINCES
DE ZnO PUR ET CO- DOPÉE BISMUTH-ÉTAIN
PAR VOIE SOL- GEL**

Soutenu le : 31/10/2020

Devant le jury :

Présidente :	F. Zehani	Prof. Université de Jijel
Rapporteur :	A. Bouaine	Prof. Université de Jijel
Examineurs :	S. Boulanacer	MCB. Université de Jijel

Année universitaire : 2019- 2020

Remerciement

Avant tout je remercie Allah, le tout puissant de m'avoir donné la volonté, le courage, la capacité, et la patience de mener à terme ce présent travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'étude des matériaux (LEM), de l'université de Jijel.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur : A. BOUAINNE Professeur au département de physique de la faculté des sciences exactes et informatiques de l'université de Jijel, qui a dirigé ce travail efficacement. Ces quelques lignes insuffisantes à exprimer ma reconnaissance qu'il m'a témoignée.

Je remercie vivement Madame : F. Zehani professeur de physique de la faculté des sciences exactes et informatique de Jijel, pour m'avoir fait l'honneur de s'intéresser à ce sujet et de présider le jury.

Mes sincères remerciements à Madame : S. Boulanacer maitre de conférences B au département de physique de la faculté des sciences exactes et informatique de Jijel, je la remercie d'avoir accepté de faire mon jury de mémoire.

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

A mon chère père et à ma très chère ma mère

A mes frères et mes sœurs et Leurs Enfants

A toute ma Famille

A tous mes enseignants

A tous mes collègues

A mes amis

A tous les étudiants de physique des matériaux promotion 2020.

L'ABED Saida

Sommaire

Sommaire	i
Liste figure	iv
Liste tableaux	iv
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Recherche bibliographique

Introduction	2
1. Les oxydes Transparents conducteurs (TCOs)	2
1.1 Historique	2
1.2 Oxyde de ZnO	3
2. Propriétés des couches minces de ZnO	3
2.1 Propriétés structurales	3
2.2 Propriétés électriques	6
2.3 Propriétés optiques	7
2.4 Propriétés magnétiques	7
2.5 Propriétés chimiques et catalytiques	8
3. Domaine d'application des couches minces de ZnO	8
3.1 Les diodes électroluminescentes et les lasers	8
3.2 Application piézoélectrique	9
3.3 Cellule photovoltaïque	9
3.4 Capture de gaz	10
3.5 La spintronique	10
4. Utilisation de poudre de ZnO	10
4.1 Industrie de la céramique	11
4.2 Médecine	11
4.3. Pigment	11
4.4. Coatings	12
5. Autre Appllication	12
5.1. Composé de caoutchouc et de plastique.....	12
6. Différents types déifiant dans ZnO	12
7. Conclusion	12

Référence	13
Chapitre II : Technique de dépôts et méthodes de synthèse	
1. Introduction	16
2. Définition d'une couche mince	16
3. Méthode d'Elaboration de couche mince	17
3.1. Dépôt physique en vapeur	18
3.1.1. Évaporation thermique	18
3.1.2. Évaporation de par faisceau électronique	18
3.2.3. La pulvérisation	18
3.2. Dépôt chimique en vapeur.....	18
4. La méthode de spray et sol-gel	19
3.2.1. Avantages principaux des techniques CVD	19
3.2.2. Inconvénients principaux de la technique CVD.....	19
4. La méthode de spray et sol-gel	19
5. Elaboration des couches minces par voie sol-gel	19
5.1. Description	20
5.2. Principes techniques de dépôt de couche mince voie sol – gel	21
5.2.1. Centrifugation ou spin –coating	21
5.2.2. Etapes du procédé de spin- coating	21
5.2.3. Trempage tirage ou dip- coating	22
6. Séchage du gel	23
7. Réaction chimique du procédé sol –gel.....	23
8. Avantages et inconvénients du procédé sol –gel.....	24
9. Conclusion	24
Référence.....	25

Chapitre III : Elaboration de couches minces

1. Introduction	27
2. Elaboration de couches minces d'oxyde de Zinc par la technique sol-gel spin –coating ..	27
2.1. Préparation de la solution	29
2.2. Choix du Substrat de dépôt	31
3. Nettoyage des substrats	31
4. Choix du solvant.....	31
5. Préparation du substrat	32
5.1. Préparation de la solution pour le ZnO Pur (non dopé)	33
5.2. Préparation des solutions pour le ZnO dopé Bismuth	33
5.3. Préparation des solutions pour le ZnO dopé étain	33
5.4. Préparation de la solution pour le ZnO co-dopé Bismuth-étain	33
6. Dépôt des couches minces par spin-coating.....	34
7. Recuit des substrats	35
8. Conclusion	36
Référence.....	37
Conclusion générale	38
Abstract	
Résume	

Liste de tableau

Tableau 1. Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO 5

Liste de figure

Figure 1 : ZnO massif sous sa forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse Hydrothermal (c)	3
Figure 2 : Structure Wurtzite du ZnO montrant la coordination Tétraédrique de Zn et O	4
Figure 3 : Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence)	6
Figure 4 : Schéma d'une cellule à base de CIGS utilisant le ZnO	9
Figure 5 : Différentes méthodes d'élaboration des films	17
Figure 6 : Procédé sol –gel	21
Figure 7 : Dépôt de couches minces par centrifugation	22
Figure 8 : Différentes étapes de l'obtention d'un dépôt lors du dip-coating	22
Figure 9 : Organigramme de synthèse de couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO) pur et co-dopé Bi, Sn par technique spin –coating	28
Figure 10 : Substrat de verre utilisé	32
Figure 11 : Méthode spin-coating pour l'élaboration de couches minces :	35
Figure 12 : Four utilisé pour le recuit.....	35

Introduction Générale

Introduction Générale

Les études portées sur les oxydes transparents et conducteurs (OTC) ont attiré l'attention de nombreux chercheurs à cause de leurs diverses applications dans l'industrie de la microélectronique, mécanique, optoélectronique, traitement de surface et surtout en photovoltaïque ...etc. Grâce à leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible.

L'objectif principal de ce mémoire est l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) pur et co-dopées Bismuth (Bi)-étain (Sn) par voie Sol-Gel Spin-Coating, sur des substrats en verre en vue d'améliorer et d'étudier de l'influence du dopant sur les propriétés structurales, optiques et électriques afin d'obtenir des couches transparentes et conductrices.

Ce mémoire est organisé de la façon suivante :

Le premier chapitre donne une description des TCOs, et consacre la plus grande partie à l'oxyde de zinc. Sa structure cristalline et ses principales propriétés physico-chimiques y seront décrites ainsi que ses diverses applications.

Le deuxième chapitre concerne la présentation des méthodes d'élaboration et de dépôts utilisés dans ce travail. L'élaboration des couches minces de ZnO pures et co-dopées a été réalisée par la méthode Sol-Gel Spin-Coating. Le dépôt des couches a été fait par la méthode Spin-Coating sur des substrats en verre. Les propriétés du ZnO ont été modifiées grâce à l'introduction de dopants.

Quant au troisième chapitre, il sera réservé à une description détaillée de l'élaboration des différentes couches pur, dopée Bi, dopée Sn et co-dopées par (Bi) et (Sn).

Enfin, nous terminons ce mémoire par une conclusion générale.

Chapitre I

Recherche bibliographique

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons d'abord présenter une généralité sur les oxydes transparents conducteurs. Ensuite une recherche bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs comme l'oxyde de zinc. Nous touchons dans cette partie les principales différentes propriétés particulier (cristallographiques, optiques, électriques, chimiques, mécaniques, et encore magnétique). Pour terminer enfin, on représente quelques domaines d'application de l'oxyde de ZnO.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau possédant des propriétés très diverses utilisées depuis longtemps à de multiples fins. L'application la plus connue de l'oxyde de zinc est son utilisation systématique dans les toitures, qui donna même nom à un métier : zingueur. Actuellement, l'industrie de la peinture, les cosmétiques, etc. Utilisent encore ce matériau dont on produit des dizaines de milliers de tonnes par ans. La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ses composants font de lui un candidat idéal comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et /ou microcristallin.

1. LES OXYDES TRANSPARENTS CONDUCTEURS (TCO_s)

1.1. Historique

L'histoire des oxydes Transparents conducteurs (TCO_s) a débutée en 1907, lors de la Découverte de l'oxyde de cadmium (CdO) sous forme de couche mince par Karl BaedeKer [1]. Due à une faible bande interdite, la transparence optique de la couche mince de CdO est faible empêchant son utilisation dans des applications pratiques.

L'utilisation pratique des TCO_s a commencé lors de la de couverte d'oxyde d'indium dope avec l'étain (In₂O₃ : Sn ou ITO) en 1954 Par G. rupprecht [2]. En 1960, il s'est avère, que les couches minces de composés binaires tels que ZnO, SnO₂, In₂O₃ et leurs alliages sont également de bons TCOs [3]. Avant 1980, les composes ternaires tels que CdSnO₄, CdSnO₃ et CdInO₄ ont été développés ainsi que des oxydes multi-composés de ZnO, CdO, SnO₂ et In₂O₃ [4]. La plupart de ces matériaux TCO_s sont des semi-conducteur de type n. Le type p a été observé en 1993 par H. Sato et ses collaborateurs sur NiO dont les porteurs de charges sont les trous de charges positives [5]. L'intérêt de ZnO s'est accentue en 1995 lors de l'obtention des émissions laser UV par les couches minces de ZnO à température ambiante [6].

1.2. Oxyde de ZnO

L'oxyde de zinc est un matériau faisant partie de famille des transparents conducteurs (TCOs). Le non-toxicité et l'abondance sur la terre de ce composé font de lui un candidat idéal dans plusieurs domaines. Il possède des propriétés très diverses utilisées depuis des siècles à de multiples domaines, de la peinture aux toitures, des capteurs piézoélectriques aux cosmétiques. Ci-dessous, nous montrons brièvement les diverses propriétés bien connues de l'oxyde de zinc, que ce soit d'un point de vue cristallographique, électrique ou bien encore optique. L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Il se présente sous forme de minéral [7]. C'est un semi-conducteur II-VI à large bande interdite directe dont la couleur varie suivant les impuretés qu'il contient (sa couleur rouge par exemple, est dû à la présence de manganèse au sein du matériau ; pur, il est transparent) et en fonction de son écart à la stœchiométrie.

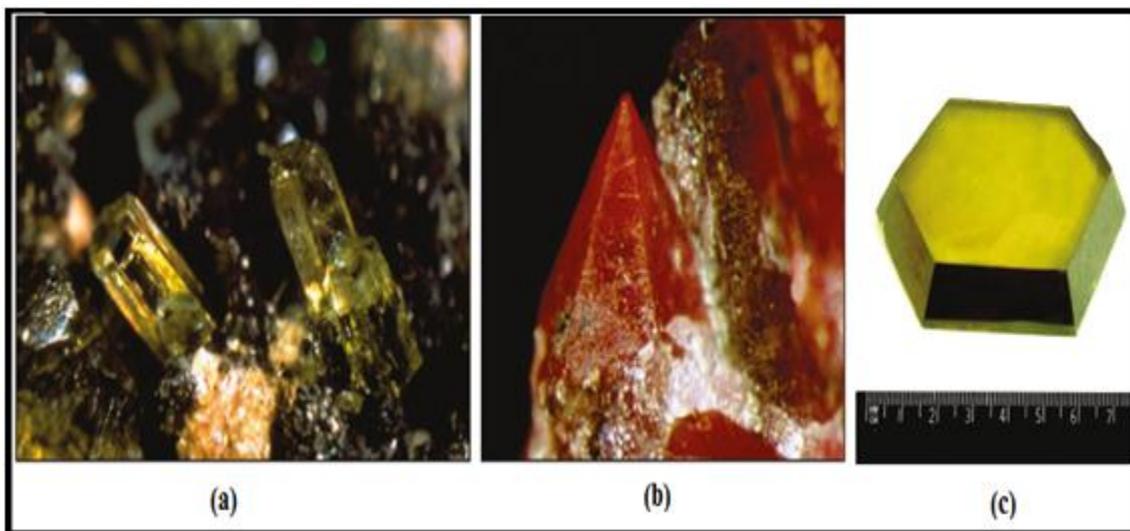


Figure 1 : (a) ZnO massif sous sa forme naturelle, (b) et provenant de synthèse, (c) Hydrothermal [8].

2. Propriétés des couches minces de ZnO

2.1. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc (ZnO) que l'on trouve dans la nature est connu sous le nom de zincite. L'oxyde de zinc peut se présenter sous trois différentes formes cristallines : la structure wurtzite hexagonale B4, cubique de zinc blende B3 ou la structure cubique de sel gemme métastable B1 (Rocksalt, même structure que le chlorure de sodium) qui se forme à haute pression (10-15 GPa). A température et pression ambiante, le ZnO cristallise suivant une structure wurtzite avec

une maille hexagonale suivant le groupe d'espace $P6_3mc$. Cette Structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, selon la direction $[0002]$ appelé également l'axe c.

Les paramètres de la maille élémentaire sont $a=0,32496$ nm, $c=0,52042$ nm [9-16]. Avec un rapport de $\frac{c}{a}=1,601$ qui de celui est proche d'une structure hexagonale compacte idéale ($c/a=1,633$) Figure 2 [17]. Chaque atome de zinc (en site tétraédrique) est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement. La coordinence 4 est typique des liaisons covalent de type SP^3 .

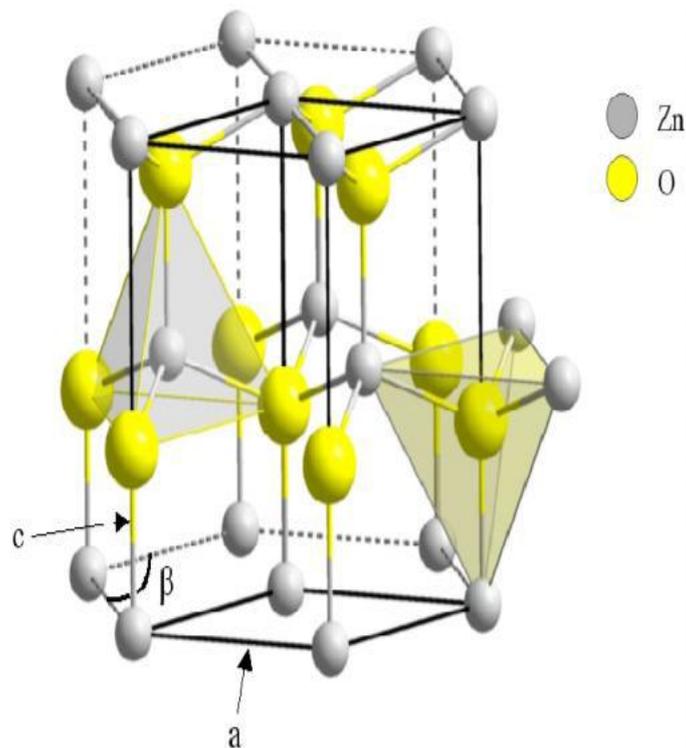


Figure 2 : Structure Wurtzite du ZnO montrant la coordination tétraédrique de Zn et O.

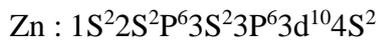
Tableau 1 : Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO.

Réseau	Hexagonal wurtzite	
Paramètres de maille	$a = 3.2499 \text{ \AA}$ $c = 5.2060 \text{ \AA}$ $c/a = 1.6019$	
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} ; Les plus proches voisins	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	$Zn \text{ neutre} = 1.31 \text{ \AA}$, $O \text{ neutre} = 0.66 \text{ \AA}$ $Zn^{2+} = 0.60 \text{ \AA}$, $O^{2-} = 1.38 \text{ \AA}$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique	$Zn^{2+} = 0.70 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1.24 \text{ \AA}$	

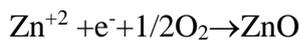
Le tableau 1 présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes du zinc et de l'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal [18], laissant des espaces vides de rayon $0,95 \text{ \AA}$. Il est possible que, dans certaines conductions, des atomes du zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytique et chimiques du solide [19].

2.2. Propriétés électriques

Les structures électroniques 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. Donc pour former une liaison ionique, l'atome de zinc doit céder ses deux électrons de l'orbitale 4S à un atome d'oxygène qui aura par suite une orbital 2P pleine à 6 électrons. La réaction de formation du ZnO est la suivante :



La figure 3 illustre 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.

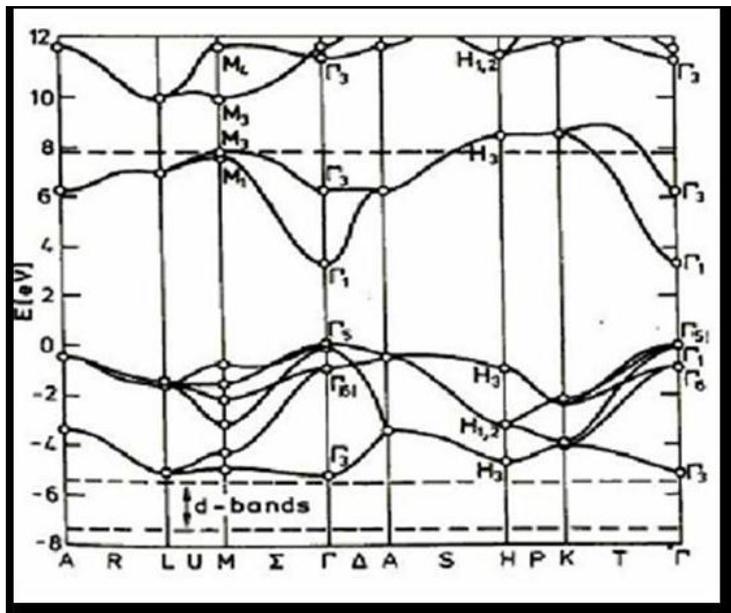


Figure 3 : Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) [20].

Cette figure indique que le ZnO 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 sur le même axe.

Quant à ses 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 position interstitielle. Il peut présenter également une conduction de type p dans le cas d'un dopage approprié. A température ambiante, le ZnO massif présente un gap

de 3,37eV [21]. On lorsqu'il est sous forme de couches minces la largeur de sa band interdite varie en fonction de nature et du taux de dopage.

Un paramètre très important qui influe énormément sur les propriétés électriques, surtout sur la capacité de l'oxyde à conduire l'électricité ou à la générée, est le type et la concentration du dopage.

2.3. Propriété optiques

Les propriétés optiques des couches minces dépendent fortement de la méthode d'élaboration, la qualité des couches, le traitement thermique appliqué, le type et la concentration du dopant. Le ZnO fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparent et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultraviolets. L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction est égal à 2.

Sous forme de couche mince, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption varient en fonction des conductions d'élaboration. L'indice de réfraction du ZnO en couche mince varie entre 1,90 et 2,20 [22]. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4\text{eV}$) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. Ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieur, différentes bandes de luminescence ont été observées. Elles vont du proche UV ($\lambda = 350\text{nm}$), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde de $\lambda = 550\text{nm}$). La luminescence visible est dû aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les inertielles de zinc, les lacunes d'oxygène et des impuretés introduites par dopage.

2.4. Propriétés Magnétiques

Les couches minces de ZnO dopées avec les métaux de transition, sont actuellement très étudiées dans le cadre des recherches sur les propriétés magnétiques des matériaux appelés « semi-conducteurs magnétique dilués » (DMS) [23]. En particulier, le but est d'obtenir un DMS ferromagnétique avec une température de curie supérieure à l'ambiante.

Les principaux dopants susceptibles d'améliorer les propriétés magnétiques du ZnO sont les métaux de transitions. Il a été montré que la plupart des métaux de transition peuvent être insérés dans la matrice de ZnO avec des teneurs importantes (5 à 40% suivant l'ion inséré) [24]. Par exemple, l'incorporation du cobalt (Co) dans la matrice du ZnO par ablation laser, a montré un couplage ferromagnétique faible avec une température de cuire proche de l'ambiante alors que pour des couches dopées magnésium (Mn), un couplage antiferromagnétique fort a été mis en évidence [25].

2.5. Propriétés chimiques et catalytiques

Grace à ses propriétés surfaciques sous forme de couche mince, l'oxyde de zinc possède des propriétés très intéressantes pour des applications technologiques, tel que l'absorption de surface ; en effet les propriétés électrique de ce matériau varient en fonction de la nature et de la quantité des espèces chimiques absorbées par sa surface, d'où son application en tant que capture chimique ou d'humidité [26].

L'aptitude d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend essentiellement du degré de perfectionnement, de son réseau cristallin, de ses propriétés de surface, et du dopage du semi-conducteur (lacunes, atomes en positions interstitiels, etc). L'oxyde de zinc a également les propriétés catalytiques, notamment avec des réactions déshydrogénation et d'oxydation. Dans l'eau, il peut agir comme catalyseur photochimique pour des réactions telles que : l'oxydation de l'oxygène en ozone. La synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Il peut être utilisé comme capteur chimique des gaz (H_2O , CO_2 , H_2CH_4) [26- 28].

3. Domaines d'application de couches minces

3.1. Les diodes électroluminescentes et les lasers

BaO et Al ont construit une diode électroluminescente à base de nano-fils de ZnO, en les dispersant simplement sur une couche mince en poly méthacrylate (PMMA) déposée sur un substrat de silicium. Assi, une diode électroluminescente ZnO (LED) a été mise au point en utilisant du ZnO type P co-dopé (N : In) déposé sur un substrat monocristallin de GaAs.

Une autre diode électroluminescente hybride de jonction p-n a été fabriquée en utilisant de nano-tiges de ZnO comme matériau de type n et le polymère conducteur poly-2,4- éthylène dioxythiophene polystyrène sulfones, (PEDOT/PSS), comme matériau de type p. Le polystyrène sulfonat a été employée dans le but d'isoler les nano-tiges voisines. Concernant l'émission laser, plusieurs groupes de recherche se sont intéressés aux nano fils de ZnO développées par différentes méthodes. L'émission laser a été observée la première fois sur des nano-tiges de ZnO élaborés sur les substrats : SnO_2 dopé F. On a également observé l'émission stimulée pour le ZnO élaboré sur le silicium. L'efficacité Å de l'émission laser observée dans la gamme UV était semblable à celle rapporte sur les nano fils déposés sur un substrat Al_2O_3 dans un traitement à hautes températures [29].

3.2. Applications piézoélectriques

Le ZnO est un matériau qui possède des propriétés piézoélectriques remarquables avec un coefficient de couplage électromécanique assez élevé pour un semi-conducteur. Donc, il permet de réaliser des micro- générateurs électromécaniques ainsi que des détecteurs de pression [30].

3.3. Cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque est un composant électronique qui, exposé à la lumière (photons), produit de l'électricité grâce à l'effet photovoltaïque qui est à l'origine du phénomène. La tension obtenue est fonction de la lumière incidente. La cellule photovoltaïque délivre une tension continue.

Les cellules photovoltaïques les plus répandues sont constituées de semi-conducteurs, principalement à base de silicium(Si) et plus rarement d'autres semi-conducteurs : séléniure de cuivre et d'indium ($\text{CuIn}(\text{Se})_2$ ou $\text{CuInGa}(\text{Se})_2$), tellure de cadmium(CdTe), etc. Elles se présentent généralement sous la forme de fines plaques d'une dizaine de centimètres de côté, prises en sandwich entre deux contacts métalliques, pour une épaisseur de l'ordre du millimètre. Les cellules sont souvent réunies dans des modules solaires photovoltaïques ou panneaux solaires, en fonction de la puissance recherchée [31].

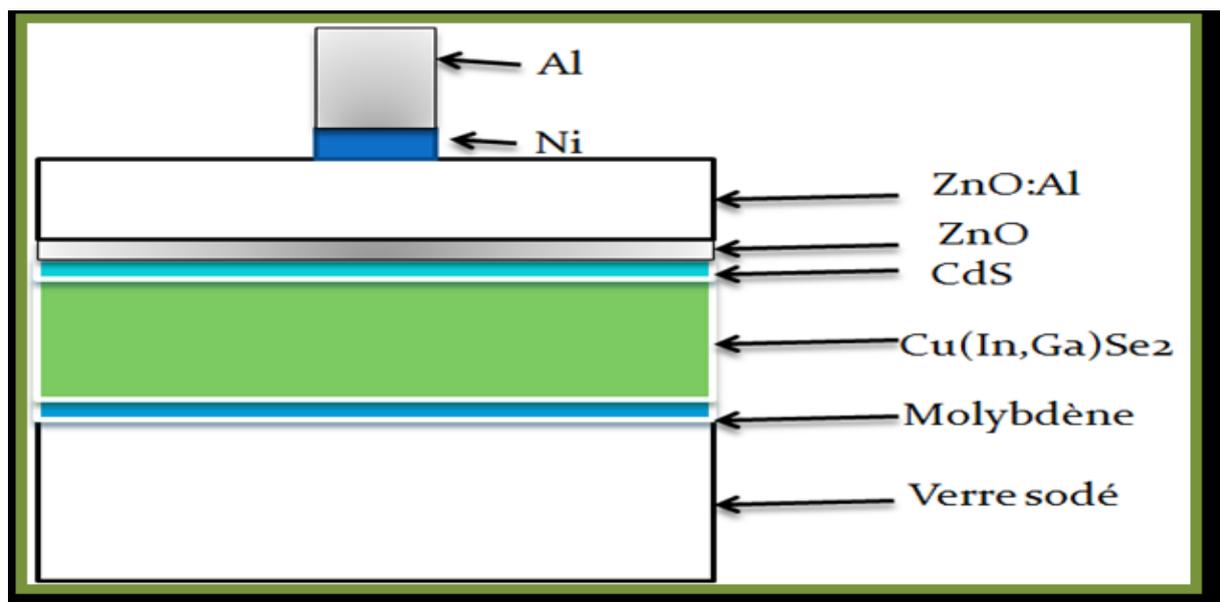


Figure 4 : Schéma d'une cellule à base de CIGS utilisant le ZnO [32].

3.4. Capteur de gaz

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à grand gap dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnement. Ainsi, la présence d'un gaz réducteur (CO, H₂.....) va entraîner une augmentation de la conductivité électrique des couches minces de ZnO, tandis que, la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse. En effet les performances d'un capteur à gaz (sensibilité, sélectivité, stabilité, réversibilité, recouvrement et la répétabilité) sont étroitement liés aux matériaux employés, qu'il s'agisse de leur composition, de leur morphologie ou de leur état de surface.

En raison de ses propriétés chimiques, l'oxyde de zinc devient un bon candidat pour la détection de gaz. Des capteurs de gaz à base d'oxyde de zinc ont été utilisés pour la détection du dioxyde d'azote ou du monoxyde de carbone. D'autre capteur de gaz à base de ZnO dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diéthylamide et triméthylamine [12, 28].

3.5. La spintronique

La spintronique est un effet quantique observé dans les structures de films minces composées d'une alternance de couches ferromagnétiques. Elle se manifeste sous forme d'une baisse significative de la résistance observée sous l'application d'un champ magnétique externe. Depuis la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988, la spintronique débouche actuellement sur des applications importantes, la plus connue étant l'utilisation à la lecture des disques durs.

Les matériaux fortement polarisés en spin utilisés sont synthétisés en dopant des oxydes semi-conducteurs non magnétiques avec des ions magnétiques. On a ainsi des oxydes magnétiques dilués « diluted magnétique semi-conductor (DMS) ». Parmi ceux utilisés, on peut citer le TiO₂ dopé Co ou le ZnO dopé Co. Le dopage par de tels ions permettrait d'observer des transitions ferromagnétiques proches de la température ambiante. Si la possibilité de fabriquer des structures ferromagnétique à température ambiante est concrétisée, cela ouvrira la voie à de nouveaux systèmes électroniques basés sur le spin magnétique (spintronique), comme les transistors à effet de champs magnétique [29].

4. Utilisation des poudres de ZnO

L'oxyde de zinc se présente généralement sous la forme d'une poudre blanche communément appelée « Zinc blanc » ou « blanc zinc » non soluble dans l'eau. Ce solide est utilisé dans de

nombreuses applications. Telles que, la fabrication de verres, de céramique, des pigments, des aliments, ignifuges, et des pommades.

4.1. Industrie de la céramique et verre

L'industrie céramique consomme une quantité important d'oxyde de zinc, en particulier dans des compositions de glaçure et de céramique. La capacité thermique relativement élevée, la conductivité thermique et une grande stabilité de température de ZnO couplé avec un relativement faible coefficient d'expansion sont des propriétés souhaitables dans la production céramiques. Le ZnO affecte le point de fusion et les propriétés optiques des glaçures, émaux, céramiques et formulations. L'oxyde de zinc en tant que faible dilation, de flux secondaire améliore l'élasticité de glacis en réduisant la variation de la viscosité en fonction de la température et permet d'éviter les frissons. En substituant ZnO et BaO de PbO, la capacité thermique est réduite et la conductivité thermique est augmentée. Zinc en petites quantités améliore le développement de surfaces brillantes. Cependant, dans des quantités, il produit des surfaces mates et cristallines [33]. En ce qui concerne la couleur. En raison de son indice de réfraction élevé, l'oxyde de zinc est un matériau brut idéal pour la fabrication de verre optique.

4.2. Médecine

L'oxyde de zinc est largement utilisé pour traiter une variété d'autres affections de la peau, dans des produits tels que la poudre de bébé et des crèmes protectrices pour traiter érythème fessier, crème de calamine, shampooings antipelliculaires et pommades antiseptiques. L'oxyde de zinc peut être utilisé dans des pommades, des crèmes, des lotions et pour se protéger contre les coups de soleil et d'autres lésions cutanées provoquées par la lumière ultraviolette. Lorsqu'il est utilisé comme ingrédient dans la crème solaire. L'oxyde de zinc et l'autre écran solaire physique la plus courante, le dioxyde de titane, sont considérés comme irritante, non allergène et non comédogènes. Le zinc à partir d'oxyde de zinc est toutefois légèrement absorbé par la peau.

4.3. Pigment

L'oxyde de zinc entre dans la composition des formulations aqueuses ou à base de solvant. Il peut être utilisé comme pigment. Blanc de zinc est utilisé en tant que pigment dans les peintures et est plus opaque que le lithopone, mais moins opaque que le dioxyde de titane. Il est également utilisé dans les revêtements pour papier. Blanc chinois est une qualité spéciale de blanc de zinc utilisé dans les pigments d'artistes. C'est aussi un ingrédient principal de maquillage minéral.

4.4. Coatings

Peinture contenant de la poudre d'oxyde de zinc, ont longtemps été utilisée comme revêtements anticorrosion pour les métaux. Ils sont particulièrement efficaces pour le fer galvanisé. Le fer est difficile à protéger, car sa réactivité avec les revêtements organiques conduit à la fragilité. Les peintures d'oxyde de zinc conservent leur flexibilité et l'adhérence sur ces surfaces pendant de nombreuses années. ZnO de type n fortement dopé avec Al, Ga ou In est transparent et conducteur. ZnO : Al est utilisé pour les économies d'énergie ou de chaleur en protégeant les fenêtres. Le rétament permet la partie visible du spectre, mais soit reflète le rayonnement infrarouge dans la pièce ou ne laissez pas le rayonnement IR dans la pièce, selon le coté de la fenêtre au revêtement [34].

5. Autres application

-  Pour les composés de caoutchouc, l'oxyde de zinc a un rôle d'activateur du processus de vulcanisation.
-  Plastiques des propriétés de résistance à la chaleur.
-  L'oxyde de zinc sert d'agent renforçant pour accroître durabilité et la résistance à l'abrasion des composés [35].

6. Différents types de défauts dans le ZnO

Les défauts présents dans les couches d'oxyde de zinc sont reliés aux conditions et aux méthodes d'élaboration. On peut donner les défauts suivant :

- Défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers).
- Défauts linéaires (dislocations et joints de grains).
- Défauts plans (macles, joints de grains) [36]

7. Conclusion

Ce premier chapitre a été consacré à une étude bibliographique sur l'oxyde de zinc. Nous avons montré dans un premier temps ses propriétés structurales, optiques, électriques, magnétiques, ...etc, afin de mieux comprendre l'intérêt de l'utilisation de ce matériau dans certains domaines. Dans un seconde temps, nous avons fait une présentation de principales applications possibles qui concernent, les cellules solaire, les diodes luminescentes, les capteurs de gaz, les générateurs d'électricité a et les spintroniques. Les performances de ces applications dépendent directement du mode de préparation du matériau.

Référence

- [1] K. Baedeker, *Ann, Phys.* 22 (1907) 749.
- [2] G. Rupprecht, *Zeitschrift fur Physik* 139 (1954) 504.
- [3] T. Minami, *MRS Bull.* 8 (2000) 38.
- [4] G. Haacke, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 7 (1977) 73.
- [5] H. Sato, T. Minami, S. Takata and T. Yamada, *Thin Solid Films.*236 (1993) 27.
- [6] C. Klingshirn, *chem.Phys.* 8 (2007) 782.
- [7] W. Y. Liang and A. D. Yoffe, *Phys. Rev. Lett* 20 (1968) 59– 8.
- [8] <http://physique.unice.fr/sem6/2013-2014/PagesWeb/PT/Heterostructure/page5.html>
- [9] D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, K. Ip, S.J. Pearton, M.F. Chisholm and T. Steiner, “ZnO: Growth, doping & processing” *Materialstoday.*7 (2004) 34-40.
- [10] J. H. Guo, L. Vayssieres, P. C, *J. Phys : Condens. Matter.* 14 (2002) 6969-6974.
- [11] T. Brouri, “Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO” Thèse de doctorat, Université Paris-Est (2011).
- [12] L. Yang, « Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu», Thèse de Doctorat, Université Littoral côte d’opale (2012)
- [13] Z. Messaïa, Z. Ouennoughib, Deversa, T. Mouet, V. Harel, K. Konstantinov and N. Bouguechal, *Applied Surface Science.* 257 (2010) 616–621.
- [14] K. Laurent, « Étude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nano fils d’oxydes métalliques (d-Bi₂O₃ et ZnO) Synthétisés par voie électrochimique, Thèse de Doctorat », Université Paris-Est (2008).
- [15] E. H. Kisi and M. M. Elcombe, *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry,* 45. (1989) 1869-1870.
- [16] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phy,* 31(1998)71.
- [17] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, *J. Cryst. Growth* 201-202 (1999) 627-632.
- [18] B.J. Jin, S. Im, S.Y. Lee, *Thin solid films.*366 (2000) 107.
- [19] P. Zu, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Se, *Solid State Commun.* 103 (1997) 459.
- [20] Z. Sofiani. « Contributions à l’étude des propriétés optiques nonlinéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Thèse de Doctorant », Université d’Angers, (2007) 9-10.

- [21] Z. Y. Xiao, Y. C. Liu, D. X. Zhao, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, X. W. Fan, *Journal of luminescence* (2007) 122-123.
- [22] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*. Vol, 348 (1999) 165.
- [23] K-C. Kim, E-K. Kim, Y-S Kim, *Superlattices and Microstructures*, 42 (2007) 246–250.
- [24] Y. Zheng, J.C. Bouilliard, D. Demaille, Y. Bernard, J.F. Petroff, *J. Cryst. Growth* 274 (2005) 156.
- [25] M. Ivill, D.P. Norton, A.F. Hebard and J. Kelly, Abs. 969, 204th Meeting, The Electrochemical Society, Inc (2003).
- [26] L. Yang, “Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu” Thèse de Doctorat, Université Littoral côte d’opale, (2012).
- [27] A. Moustaghfir, “Élaboration et caractérisation de couches minces d’oxyde de zinc Application à la photoprotection du polycarbonate” Thèse de Doctorat, Université Blaise pascal.
- [28] C. Boukaous, « Étude et caractérisation des nanomatériaux à base d’oxyde métallique ZnO pour l’analyse d’humidité, Thèses de Doctorat », Université de Constantine (2014).
- [29] A. Saad, « Caractérisation optique et structurale des couches minces d’oxydes complexes pour applications photoniques, Thèse de Doctorat », Université Ferhat Abbas Sétif, 1 (2015)16.
- [30] E. Zehani, « Etude du dopage dans les nanofils d’oxyde de zinc, Thèse de Doctorat, l’université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, Thèse de doctorat », (2015).
- [31] H. Khelidj. Etude des performances des cellules photovoltaïques à base de la pérovskite hybride MAPI, 67 (2017) 194.
- [32] T. Suntola, “Atomic layer epitaxy”, *Thin Solid Films*. 216 (1992) 84- 89.
- [33] J.L Satalier, « croissance de monocristaux de ZnO : état de l’art journée thématique INPGrenoble-minactec », (2007).
- [34] F. Bensmain, « Etude théorique sur les applications actuelles du ZnO et les dopages possibles Sur ce matériau », Université de Tlemcen, (2015).
- [35] N. Rouimel, « Synthèse et caractérisation des couches minces d’oxyde de zinc (ZnO) co-dopé In-Y, Mémoire de Master », Université de Jijel, (2018).
- [36] S. Boulmelh, « Élaboration et caractérisation d’un dépôt de couches minces d’oxyde de Zinc par spray pyrolyse, Mémoire Magister », 193 (2015)143.

Chapitre II

Techniques de dépôt et méthodes de synthèses

2. Introduction

Les propriétés physiques du ZnO ne dépendent pas uniquement de sa composition chimique, mais aussi de la méthode utilisée pour sa préparation. Les couches minces d'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ce matériau. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur et par des procédés physique ou chimique.

Nous commencerons par la présentation des quelques données générales sur les couches minces, puis nous décrivons quelques techniques tout en réservant un développement plus détaillé à l'élaboration de couches minces en solution par la voie Sol-Gel associée « Spin-Coating », c'est la techniques qui a été utilisé dans ce travail.

2.1. Définition d'une couche mince

Une couche mince d'un matériau est telle que l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom et que cette faible distance entre les deux surfaces limite (quasi bidimensionnelle) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physique [1].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif en celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés. Tandis que dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces imites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnelle sera important, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même s'il arrive parfois que l'on sépare le film mince du support).

En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influe très fortement sur les propriétés structurales de la couche qui y est déposée.

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, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple, il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante : une couche mince est anisotrope par construction.

3. Méthodes d'élaborations des couches minces

L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive car les propriétés physiques du matériau. Les méthodes d'élaboration peuvent être classées en deux catégories : méthode physique et méthode chimique.

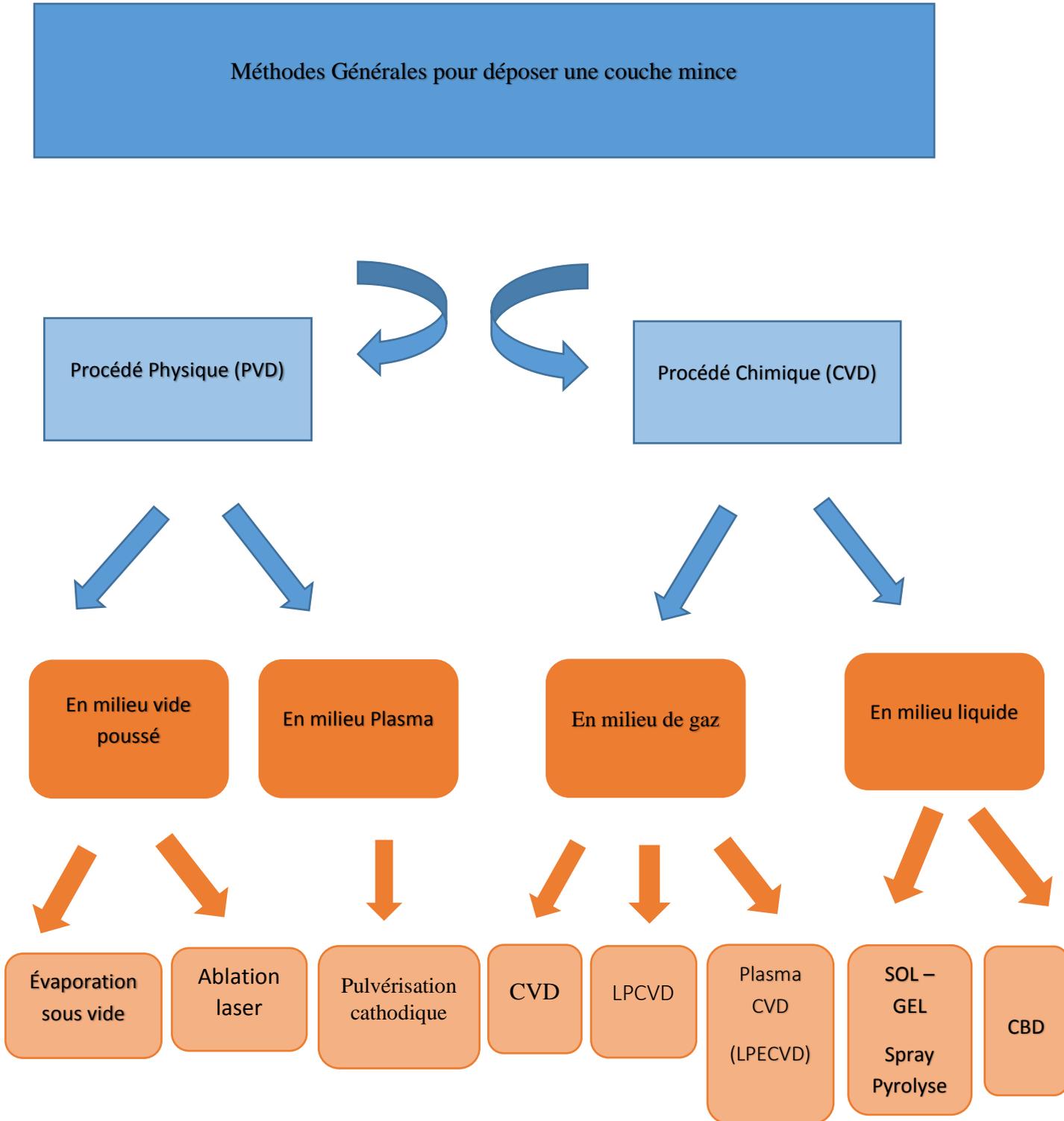


Figure 5 : Différentes méthodes d'élaboration des films minces [2].

3.1. Dépôt physique en phase vapeur

La technique PVD consiste simplement à évaporer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température à l'aide d'un filament par effet joule ou l'aide faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien à l'aide d'un laser. Une fois évaporé, le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée [3].

3.1.1. L'évaporation thermique

La technique d'évaporation thermique est très simple. Elle consiste simplement à chauffer un matériau placé dans un creuset, le flux de matériau évaporé suit une ligne droite à partir de la source au substrat [3].

3.1.2. L'évaporation par faisceau d'électron

L'évaporation par faisceau d'électrons est une technique qui consiste à évaporer un matériau placé dans un creuset porté à haut température par le bombardement d'un faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène chargé.

3.1.3. La pulvérisation

Cette technique est fréquemment utilisée pour produire des couches minces avec un courant continu (DC) ou radiofréquence (RF). La technique utilise le plasma formé par l'argon et l'oxygène. La pulvérisation est un processus qui peut se définir comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible suite à sa collision par des atomes neutres et ionisés d'un gaz rare et le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat que l'on désire recouvrir d'une couche mince.

3.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La technique CVD peut produire des matériaux solides de propriété très performant et d'une grande pureté ; ce qui fait d'elle une méthode efficace pour la croissance des nano fils de ZnO [4]. Ce procédé consiste à mettre le substrat en contact avec un plusieurs précurseurs en phase gazeuse, sous vide et dans une atmosphère contrôlée. Les précurseurs auront la capacité de réagir et /ou se décomposant à la surface du substrat pour produire le dépôt voulu. Les sous-produits en phase générés par les réactions chimiques, seront évacués par le flux gazeux présent, dans la réaction.

3.2.1. Avantages principaux des technique CVD sont les suivants

- L'obtention des couches de bonne qualité.
- Un excellent pouvoir de recouvrement.
- La facilité d'obtenir un grand nombre d'élément ou de composés chimique, notamment des revêtements contenant de l'hydrogène.
- Production de films uniformes, bien adhérent, à une vitesse de dépôt assez élevée, avec une bonne reproductibilité.
- Prix raisonnable pour la technique CVD conventionnelle [5].

3.2.2. Inconvénients des technique CVD

- Plusieurs paramètres entrent en jeu et être contrôlés : la concentration de vapeur, la composition du gaz, la température, le flux du gaz...
- Une décomposition incomplète des précurseurs peut laisser des impuretés indésirables dans le dépôt.

4. Les méthodes de spray pyrolyse et sol-gel

Les méthodes de spray pyrolyse et sol gel sont des techniques employant des solutions comme précurseurs. Pour ce genre de technologie à solution, la vitesse de retrait du liquide est un important paramètre qui peut affecter directement la porosité de la couche [6].

La méthode de dépôt d'être par voie sol-gel présente l'avantage d'être assez simple à mettre en œuvre et d'être peu couteuse. Elle ne nécessite pas d'équipements lourds et spécifiques comme la MOCVD « Métal organique chemical évapore déposition » et s'effectue sans vide [7].

5. Elaboration des couches minces par la voie sol-gel (spin-coating)

Dans ce travail, le choix des méthodes d'élaboration des couches minces de ZnO c'est porté sur la méthode sol-gel suite aux multiples avantages.

La source solide est occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique. Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées. Les procédés qui utilisent, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connues sous le nom de dépôt chimiques en phase vapeur, i.e. CVD (chimical vapor deposition) [8].

Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réaction d'hydrolyse-condensation à température proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être traités thermiquement.

5.1. Description

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution- gélification ». Avant que l'état de gel soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée « sol ». Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable [9].

Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé temps de gel (ou point de gel). Il existe deux voies de synthèse sol-gel, qui sont :

- ✚ Voie inorganique ou colloïdale : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère, mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- ✚ Voie métalo-organique ou polymérique : obtenue à partir des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie. Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse. Permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-OM.

Les deux voies de synthèse sont représentées sur la figure 6.

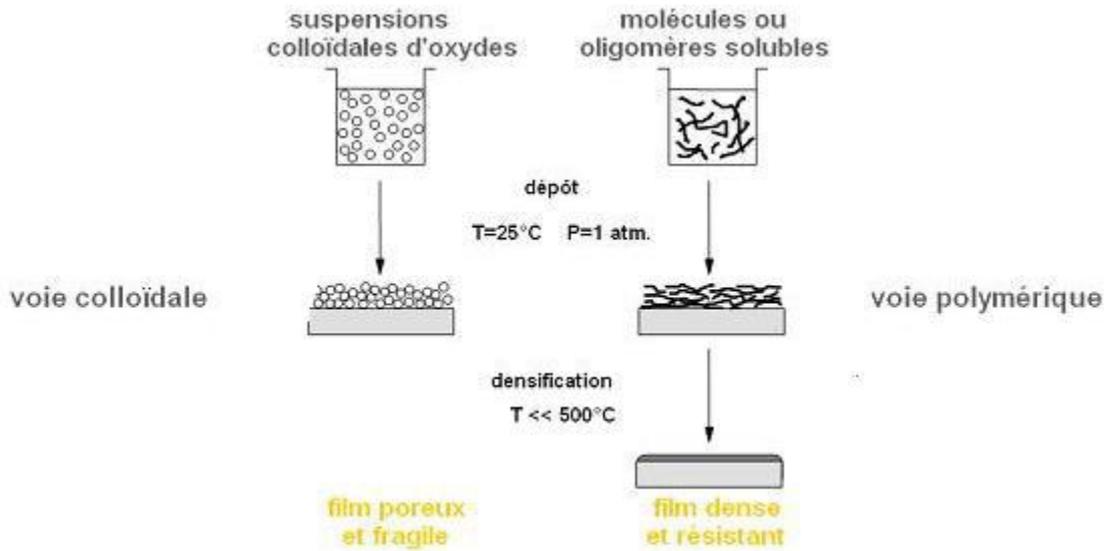


Figure 6 : Procédé sol-gel [10].

5.2. Principales techniques de dépôt de couche mince par voie sol-gel

Le principe du procédé sol-gel, abréviation de «solution –gélification» repose sur l'inutilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée proche de l'ambient pour réparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiques. C'est la méthode la plus utilisée pour générer des oxydes métalliques nanostructures tels que l'oxyde de zinc [11]. La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant et de l'eau.

5.2.1. Centrifugation ou spin-coating

Cette méthode consiste à élaborer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Elle a l'avantage d'être facilement mise en œuvre. Donnant d'excellents résultats sur les substrats plans dans les dimensions sont d'ordre du cm^2 avec des investissements modérés. Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, schématisées sur la figure (8) [12].

5.2.2. Etapes du procédé de spin-coating

- Le dépôt de la solution.
- Le début de la rotation ; la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.
- La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.

- L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

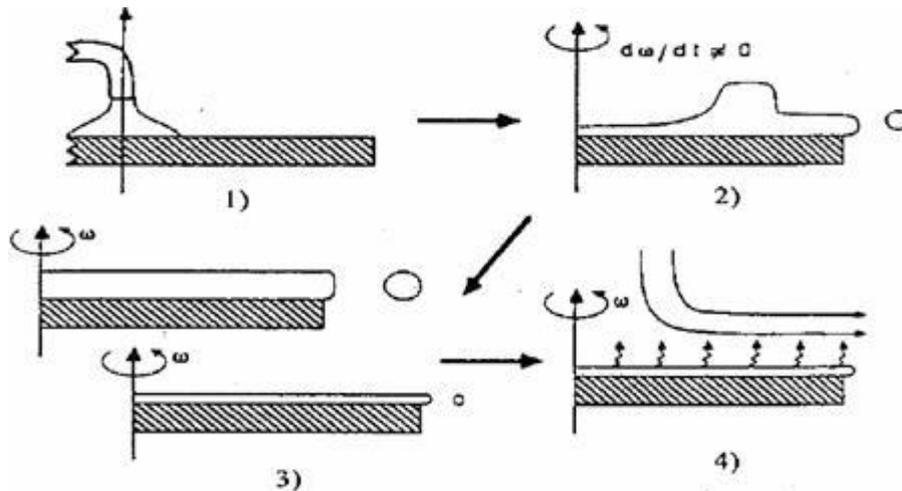


Figure 7 : Dépôt de couches minces par centrifugation ; les quatre étapes du dépôt

(W représente la vitesse de rotation du substrat) [11].

5.2.3. Trempage-tirage ou dip-coating

Cette méthode consiste à immerger le substrat dans la solution et la retirer dans des conditions très contrôlées et stables afin d'obtenir un film d'épaisseur régulière (figure 9), lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux.

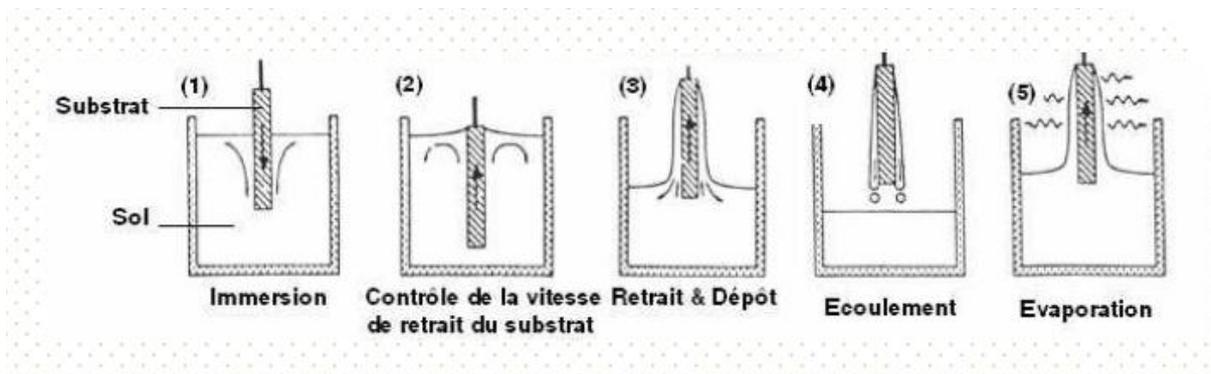


Figure 8 : Différentes étapes de l'obtention d'un dépôt lors du dip-coating [13].

6. Séchage du gel

Une fois gélifié, le matériau subit le séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage entraîne un rétrécissement de volume. Le procédé de séchage par évaporation pour l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux [9].

✚ Les Xérogels

Ce sont des gels séchés par voie évaporative. Ils sont obtenus par un séchage du sol à pression atmosphérique et à température ambiante ou légèrement supérieure (condition douces) présentant une texture poreuse due à l'évaporation des solvants [12].

✚ Les aérogels

Ce sont des gels séchés à vitesse d'évaporation importante mais constante. Ils sont très peu compacts, extrêmement poreux ou les pores sont de très faible dimension pouvant atteindre 90% d'où une densité très faible.

7. Réaction chimique dans le procédé sol-gel

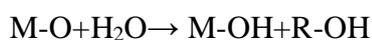
L'élaboration de réseaux d'oxydes par procédé sol-gel se déroule via des réactions de polymérisation inorganiques en solution à partir de précurseurs moléculaires, généralement des alcoxydes métalliques : $M(OR)_z$ M est un métal de degré d'oxydation z et OR est un groupement alcoxydes correspondant à un alcool déprotonné.

Les alcoxydes métalliques doivent être d'une grande pureté et présentent une solubilité élevée dans une grande variété de solvants. Cette condition de grande solubilité ne peut généralement être réalisée que dans des solvants organiques [9].

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



L'hydrolyse : ou $X=H$



Elle a pour but d'engendrer des fonctions réactives M-OH. La solution ainsi obtenue est appelée sol.

La condensation (cas où $X=M$)

Elle consiste en la conversion des fonctions hydroxy en espèce M-O-M. cela correspond à la formation du réseau macromoléculaire minérale peut alors se faire via des réactions de polycondensation avec élimination d'eau ou d'alcool :



8.1. Avantages du procédé sol-gel

- Faible coût énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés à une plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières première conventionnelles.
- Mis en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.
- Des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
- Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.
- Dépôt de couches minces sur deux faces du support en une seule opération.
- Réalisation de dépôt multi-composant en une seule opération [14].

8.2. Inconvénients du procédé sol-gel

- Coût des précurseur alcoxyde très élevé.
- Maitrise délicate du procédé et temps de processus longs.
- Manipulation d'une quantité important de solvant.
- Faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs certaine nanomètres, ce qui multiplie les risque de craquelures car ce qui augmente les risque de courts lors des tests électriques.

9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les différentes méthodes d'élaboration et technique de dépôt des couches de ZnO, en particulier la méthode sol-gel.

Référence

- [1] B. Boudine, Thèse de Doctorat, Université de Constantine (2005).
- [2] S. Boumellah, «Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse, Mémoire de Magistère», Université de Constantine (2017).
- [3] M. Toubane, « Etude des Propriétés Physiques des Couches Minces d'oxyde de zinc (ZnO) Elaboré par la Méthode Sol-Gel, Thèse de Doctorant », Université de Boumerdase (2017).
- [4] YG Habba, « Étude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l'environnement détection de gaz et dépollution de l'eau, Thèse de Doctorant », Université de paris Est (2017).
- [5] A. Elkhaim, « contribution au développement des matériaux nano-composites à base de ZnO et Polymère Etude structural et Optique, Mémoire de Magister», Université de Constantine (2015).
- [6] H. W. Ryu, B. S. Park, S.A. Akbar, W. S. Lee, K. J. Hong, Y. J. Seo, D. C. Shin, J. S. Park G P. Choi, « ZnO sol –gel derived porous film for CO gas sensing», Sens. Actuator. B96 (2003)717-722.
- [7] O. Lupan, T. Pauporté, L. Chow, B. Viana, F. Pellé, L.K. Ono, B. RoldanCuenva, H. Heinrich, «Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium», Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 1895-1907.
- [8] K. Mouhli, K. Taraft, « Elaboration des couches minces de ZnO et de ZnO : al par le procédé sol –gel», Mémoire DEA, Université de Bejaia, (2010).
- [9] S. Chelouche. « Propriétés des fenêtres optiques ZnO : Al pour cellules Solaires en couches minces à base de CIGS, Mémoire de Magister », Université de Sétif (2012)
- [10] dossier technique : le procédé sol gel.
<http://rescoll.fr/blog/wp-content/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf>
- [11] Charline Vaudour, «Les Nanoparticules dans les Produits Cosmétiques cas : Du TiO ZnO», 2014.
- [12] C. Boukaous, « Étude et caractérisation de nanomatériaux à basse d'oxyde métallique "ZnO" pour analyse d'humidité», Thèse de Doctorat, Université de Constantine (2014).
- [13] A. Mahroug, « Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par le technique sol gel-spin coating. Application au phot détection et au photo courant. Thèse de Doctorat », Université de Constantine (2015).
- [14] H. Dislich, «Sol-gel - science, processes and products», Journal of Non-Crystalline Solids. 80 (1986) 115-121.

Chapitre III

Elaboration des couches minces

1. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre toutes les démarches expérimentales qu'on à effectuer afin de réaliser nos couches minces, commençant par le nettoyage des substrats en verre, la préparation des solutions précurseurs et l'élaboration de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par la méthode chimique sol-gel avec le procédé Spin-Coating sur des substrats en verre à la température ambiante.

2. Elaboration de couches minces d'oxyde de Zinc par la technique sol-gel Spin –coating

Cette technique est utilisée principalement pour déposer la plus part des couches minces d'oxydes métallique comme ZnO en vue d'application dans différent domaines.

La figure 9 représente l'organigramme de synthèse de l'oxyde de Zinc pur et co-dopé Sn-Bi.

Par le procède sol-gel Spin-coating tel que développé pour réaliser ce travail, cette méthode comprend plusieurs étapes :

- Préparation des substrats.
- Préparation de la solution pour obtenir le liquide (sol).
- Dépôt de la solution sur le substrat qui subit une rotation à grande vitesse.
- Recuits de couches minces pour aboutir un matériau cristallisé.

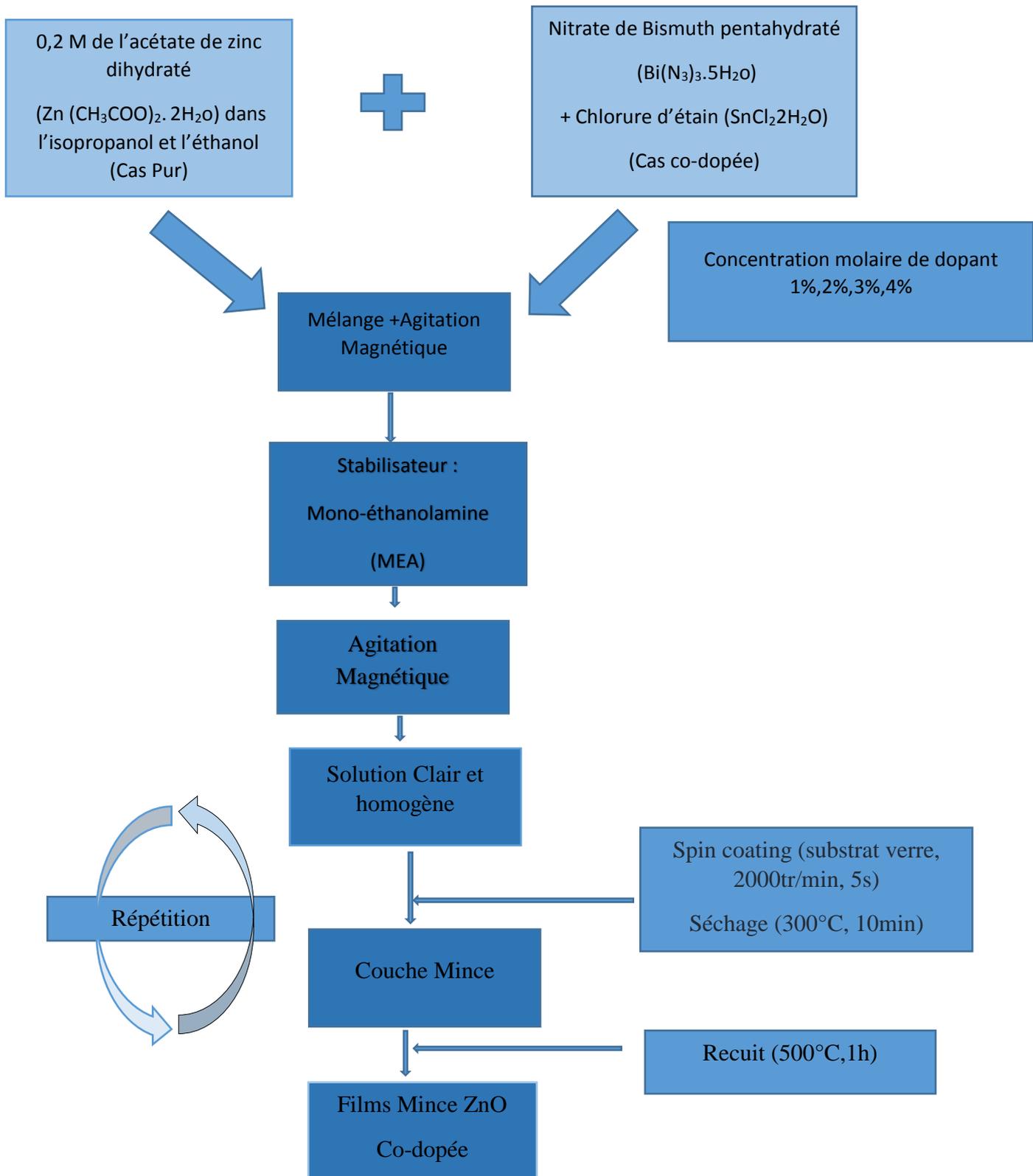


Figure 9 : Organigramme de synthèse de couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO) pur et co-dopé Bi, Sn par le technique spin-coating.

2.1. Préparation De La Solution

Le procureur

Produit : L'acétate de Zinc dihydraté

Apparence : Solide cristallin, blanc à odeur d'acide acétique

Formule moléculaire : $Zn(C_4H_6O_4) \cdot 2H_2O$

Forme : Solide

Densité : $1,735 \text{ g/cm}^3$

Masse molaire : $219,5 \text{ g/mole}$

Couleur : blanc



Les dopants

Produit : Nitrate de Bismuth pentahydraté

Formule moléculaire : $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$

Forme : solide

Densité : 2.83 g/cm^3

Masse moléculaire : $485,1 \text{ g/mol}$

Couleur : blanc



Produit : Chlorure d'étain dihydraté

Formule moléculaire : $SnCl_2 \cdot 2H_2O$

Forme : solide

Densité : 2.71 g/cm^3

Masse molaire : $225,63 \text{ g/mol}$

Couleur : blanc



Les Solvants

Produit : isopropanol (2-propanol)

Formule moléculaire : C_3H_8O

Forme : liquide

Densité : $0,786 \text{ g/m}^3$

Masse molaire : $60,1 \text{ g/mole}$

Couleur : Incolore



Produit : Ethanol

Formule moléculaire : C_2H_6O

Forme : liquide

Densité : 789 g/cm^3

Masse molaire : $46,07 \text{ g/mole}$

Couleur : Incolore

Le stabilisateur

Produit : Mono-éthanol amine

Formule Moléculaire : C_2H_7NO

Forme : liquide

Densité : $1,01 \text{ g/m}^3$

Masse molaire : $61,08 \text{ g/mole}$

Couleur : Incolore à jaune



2.2. Choix du substrat de dépôt

Les couches minces de ZnO co-dopées étudiés sont déposées sur un seul type de substrat. Ces substrats sont des lames de verre d'épaisseur égale à 1mm, découpés par un stylo à pointe. Ce choix de verre est du à trois raison :

- Son coefficient de dilatation thermique et très proche de celui du ZnO

($\alpha_{\text{verre}}=8,5.10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}}=7,2.10^{-6} \text{ k}^{-1}$ [1, 2]. De manière à favoriser une bonne adhérence et minimiser les contraintes thermiques à l'interface couche -substrat.

- Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films qui s'adapte bien pour leur transparence.
- Pour des raisons économiques : moins couteaux et disponible.

3. Nettoyage des substrats

Le nettoyage des substrats utilisé est celui qui est adopté durant plusieurs années dans l'élaboration de microscopie électronique et sciences des matériaux ; il se base sur :

- 1) Rinçage des substrats dans de l'eau savonneuse ;
- 2) Trempage des substrats dans l'eau distillée ;
- 3) Trempage des substrats dans HCl diluée jusqu'à 27%
- 4) Introduction des substrats dans différents bain à l'aide d'un bac ultra son :
 - ✚ L'acétone pendant 15 minutes.
 - ✚ L'éthanol pendant 15 minutes.
 - ✚ L'eau distillée pendant 20 minutes.

4. Choix du solvant

Le choix du solvant doit être basé sur des paramètres de telle sorte que celui-ci à une température d'évaporation basse de façon à ce qu'il puisse s'évaporer pendant le dépôt ainsi que son pouvoir de dissolution [3].

5. Préparation du substrat

Avant de réaliser les différents dépôts sur le substrat, ce dernier est soumis à une technique de nettoyage spécifique pour éliminer les impuretés superficielles (graisse, poussière...). Ces substrats sont tout nettoyés avec du savon commercial et rincés dans l'eau distillée. Après les substrats passés au bain ultrason, enfin séchés dans l'autoclave [4].

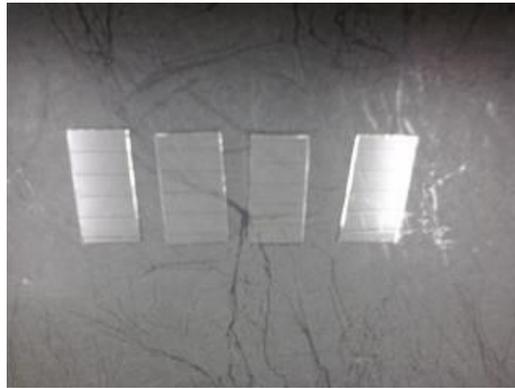


Figure 10 : Substrat de verre utilisé [5].

Pour effectuer une étude électrique des couches minces de ZnO. Nous avons utilisé des substrats en verre dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces de ZnO propres ; il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface. Le protocole de nettoyage de la surface de substrats est comme suit :

- Découpage des substrats à l'aide d'un stylo à point en différentes tailles selon la méthode de caractérisation qui sera utilisée ;
- Lavage avec l'acétone ;
- Rinçage à l'eau distillée
- Lavage avec l'éthanol ;
- Rinçage à l'eau distillée ;
- Séchage à l'aide d'un séchoir sous air.

Le lavage dans chaque bain dure cinq minutes et suivi par un rinçage dans l'eau distillée. On remonte la lame très doucement du bain et on évite de toucher la surface du substrat.

5.1. Préparation de la solution pour le ZnO pur (non dopé)

Des solutions de concentration molaire de 0,2 M ont été préparées par la dissolution de l'acétate de zinc dihydrate dans le solvant isopropanol et l'éthanol. Après 10 minutes de l'agitation magnétique, on ajoute un excès de monoéthanolamine (MEA) goutte par goutte jusqu'à le rapport molaire entre (MEA/Zn) atteint 0,75. Ce dernier joue le rôle d'un stabilisateur. La solution est ensuite portée sous l'agitation magnétique à 60 °C pendant 2h, dont la solution est devient claire, homogène et transparente. Pendant l'agitation, le bécher est couvert pour éviter de toute sorte de contamination et l'évaporation du méthanol.

5.2. Préparation des solutions pour le ZnO dopé Bismuth (Bi)

Pour la préparation des solutions afin de déposer le ZnO dopé Bismuth, nous avons suivi le même procédé que pour la préparation de ZnO pur. On dissout le nitrate de le Bismuth dans l'éthanol et l'acétate de zinc dans l'iso-propanol et après on mélange les deux solutions. Dans notre travail, nous avons utilisé le dopant (Bi) avec des concentrations molaires entre 1% et 4% [6].

5.3. Préparation des solutions pour le ZnO dopé étain (Sn)

Pour la préparation des solutions afin de déposer le ZnO dopé étain, nous avons suivi le même procédé que pour la préparation de ZnO pur et dopé Bi, on dissout le chlorure d'étain dans l'éthanol et l'acétate de zinc dans l'isopropanol et après on mélange les deux solutions. Dans notre travail nous avons utilisé le dopant (Sn) avec des concentrations molaires entre 1% et 4%.

5.4. Préparation de la solution pour le ZnO co-dopé Bi-Sn

Pour la préparation des solutions afin de déposer le ZnO co-dopé Bi-Sn, nous avons suivi le même procède que pour la préparation ZnO pur. On dissout le chlorure d'étain avec nitrate du Bismuth dans l'éthanol et l'acétate de zinc dans l'isopropanol et après on mélange les deux solutions.

Dans notre travail, nous avons utilisé les dopants Bi avec des concentrations molaires 1%, 2%, 3 %, 4%, pour l'étain et 2%.

Sn : fixe (2%) et Bi : variable

Les solutions	Masse d'acétate de zinc (g)	Le volume de MEA (ml)	Masse de Sn fixé (2%) (g)	Masse de Bi (g)
ZnO : Bi (1%)	0,439	0,0907	0.0089	0.0095
ZnO : Bi (2%)				0.0192
ZnO : Bi (3%)				0.0287
ZnO : Bi (4%)				0.0385

6. Dépôt des couches minces par spin-coating

Le dépôt s'effectue à l'aide d'un montage de spin-coating Figure 11. Dans cette technique, quelques gouttes de la solution se distribuent de façon uniforme sur la surface du substrat fixé sur un support de vitesse contrôlée [7].

Toutes les couches ont été synthétisées dans les mêmes conditions :

- ✚ La vitesse de rotation est de 2000 tr/min pour un temps de rotation de 5 s ;
- ✚ Après chaque déposition, les couches sont séchées à 300 °C pendant 10 min ;

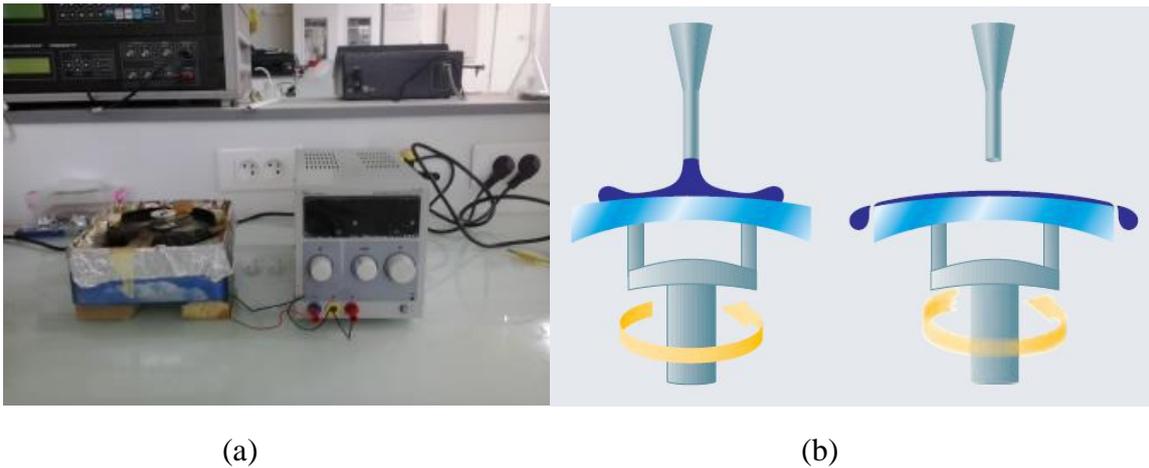


Figure 11 : La Méthode spin-coating pour l'élaboration de couches minces :

(a) photographie du montage expérimental du spin-coating utilisé,

(b) Schéma illustratif du dépôt par spin-coating.

7. Recuit des couches minces

Le traitement thermique opéré après l'élaboration de couches minces permet d'éliminer les résidus organiques des précurseurs utilisés dans les solutions, cristalliser et densifier les couches minces. Dans notre travail, le recuit des couches a été réalisé dans un four à 500 °C pendant 60 minutes.



Figure 12 : Four utilisée pour le recuit

8. Conclusion

Nous avons réussi à élaborer des couches minces de ZnO co-dopées en Bi-Sn déposées par la méthode sol-gel spin-coating à la température ambiante sur des substrats de verre.

Référence

- [1] N. Bouhssira M.S. Aida, A. Mosbah, J. Cellier, *Journal of Crystal Growth*. 312 (2010) 3286.
- [2] S. Benramache, B. Benhaoua, *Superlattices and microstructures*. 52 (2012) 815.
- [3] Y. Bakha, « Propriétés optoélectroniques de l'oxyde de zinc préparé chimiquement, phénomènes d'adsorption et application à la détection des gaz », Thèse de Doctorat, Université d'Oran (2013).
- [4] FZ. BEDIA, « Caractérisations et optimisations des dépôts des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) en vue d'applications dans les énergies renouvelables », Thèses de Doctorat, Université de Tlemcen (2015).
- [5] Z. Riane, « Synthèse et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) dopé indium, Mémoire de Master », Université de Jijel (2017).
- [6] H. Benelmadjat, « Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés, Thèse de Doctorat », Université de Constantine (2011).
- [7] A. Mahroug, « Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par le technique sol gel-spin coating. Application à la photodétection et au photo courant », Thèse de Doctorat, Université Constantine, 134 (2015) 248-251.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'étude du co-dopage des couches minces d'oxyde de zinc par Bi et Sn élaborées par la technique spin-coating. Cette technique permet d'obtenir des dépôts ayant des propriétés qui varient selon les conditions d'élaboration, afin d'étudier les effets du dopage sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces réalisées.

Summary

In this work, we prepared Bismuth and tin co-doped zinc oxide thin films by the spin-coating technique. The films were deposited on glass substrates at room temperature.

Key words: Thin film, co-doped ZnO, spin-coating.

Résumé

Dans ce travail de mémoire, nous avons préparé des films minces d'oxyde de zinc pur et co-dopés à l'étain et Bismuth (Sn-Bi) par la technique spin-coating. Les films ont été déposés sur des substrats de verre à la température ambiante.

Mots clés : Couche mince, ZnO co-dopé, spin-coating.

ملخص

قمنا في هذه المذكرة قمنا بتحضير الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك النقي والمطعمة بالقصدير والبسميت معا باستعمال تقنية تدوير المحلول. وضعت الأفلام على مساند الزجاج عند درجة حرارة الغرفة.

الكلمات المفتاحية:

الشرائح الرقيقة ، أكسيد الزنك المطعم بالمسادة ، تقنية تدوير المحلول.