

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université d'Oran des Sciences et de la Technologie
« Mohamed BOUDIAF »

Faculté de Physique
Département de Technologie des Matériaux



Spécialité : Technologie des matériaux

Option : Sciences des matériaux, application
capteurs pour environnement et énergie renouvelable

THESE

Présentée par : Mr. HAFRI salim

Pour l'obtention du diplôme de magister en physique

Thème intitulé :

***Étude de la croissance des nanostructures de ZnO
déposées par la technique spray ultrasonique***

Soutenue le 19/11/2015

Devant la commission d'examen composée de :

<u>Nom et Prénom</u>	<u>Grade</u>	<u>Qualité</u>	<u>Etb.d'origine</u>
Mr. ADNANE Mohammed	Professeur	Président	U.S.T.O - M B
Mr. HAMZAOUI Saad	Professeur	Rapporteur	U.S.T.O - M B
Mr. HIADSI Said	Professeur	Examineur	U.S.T.O - M B
Mr. ZERDALI Mokhtar	MCA	Examineur	U.S.T.O - M B

Année universitaire 2014/2015

Remerciements

Le Présent travail à été effectué au **Laboratoire de Microscopie Electroniques et Science Des Matériaux « LMESM »** de l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran « **Mohamed Boudiaf** ». Dans la perspective de l'obtention d'un magister

Je remercie Allah le tout puissant de m'avoir accordé la volonté et la force pour réalisé ce travail

Je remercie très chaleureusement et exprime ma profonde gratitude au Professeur **Saad.Hamzaoui** professeur à **P'USTO** pour m'avoir encadré et dirigé ce travail. Pour sa disponibilité, sa rigueur, Ses précieux conseils, son assistance, et qui m'a efficacement orienté.

Je tiens à remercier monsieur **Adnane Mohammed** professeur à **P'USTO** pour présider ce travail. Et de juger ce travail

Je remercie Mr. **Hiadsi Said** professeur à **P'USTO** qui m'a fait l'honneur de participer à ce Jury.

Je remercie Mr. **Zerdali Mokhtar** MCA à **P'USTO** qui m'a fait aussi l'honneur de participer à Ce Jury, et pour ces encouragement et ses conseils, pour l'aide qui m'adonné durant ce travail

Je remercie Mr. **Sahraoui Toufik** pour ces conseils, son aide et le temps large qu'il a passé avec moi pour la caractérisation

Je remercie Mr. **kadri Mohammed** pour son aide précieuse et ces conseils

Je ne peux oublier de remercier Mr. **Bagdad** qui ma offert son matériels

Un remerciement pour mes amis et tous mes collègues au laboratoire

Je tiens à remercier mes parents pour leurs sacrifices, ma femme qui ma poussé à reprendre mes études. Ma famille pour leur soutien

Dédicace

Je dédie cette thèse

A ma mère et l'âme de mon père

A ma femme et mes enfants (maria et nedjmeddine)

A mes frères et mes sœurs et leurs enfants

A toutes ma famille de loin ou de prêt

A ma belle famille

A mes amis

Et à tous ceux qui ont contribué de prêt ou de loin à la réalisation de ce travail

Sommaire

Résumé.....	01
Introduction général.....	02
Chapitre I : Propriétés de L'oxyde de Zinc	
I.1Introduction.....	05
I.2.Les propriétés de ZnO massif.....	05
I.2.1La structure cristalline	05
I.2.2Propriétés électriques du ZnO	08
I.2.3Propriétés optiques et luminescence.....	08
I.2.4 Structure électronique de bande	09
I.2.5Effet piézoélectrique.....	10
I.3 nanoparticules.....	10
I.3.1 Propriétés structurales des nanoparticules de ZnO.....	11
I.3.2 Propriétés électriques et électroniques.....	12
I.3.3Propriétés optiques.....	13
I.3.4 Propriétés piézoélectriques des nanoparticules de ZnO.....	14
CHAPITRE II : Techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc	
II.1 Définition d'une couche mince.....	16
II.2 Mécanisme de formation d'une couche mince.....	16
II.3 Les phénomènes physiques impliqués.....	18
II.4 Technique d'élaboration des couches minces.....	18
II.5 Les méthode chimique.....	19
II.5.1Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	19
II.5.2Méthode sol gel.....	19
II.5.3Spray pyrolyse.....	22
II.6 les méthodes physiques.....	22
II.6.1La pulvérisation cathodique.....	22
II.6.2.Ablation laser	24
II.6.3.Évaporation sous vide.....	24
II.6.3.a.Sources d'évaporation.....	25
II.6.3.a.1 Source chauffée par résistance.....	25
II.6.3.a.2Source chauffée par induction.....	26

II .6.3.a.3.Source chauffée par bombardement électronique.....	27
II.7Technique de caractérisation.....	27
II.8.Microscopie électronique à balayage MEB.....	27
II.8.1 Histoire	27
II.8. 2Définition.....	28
II.8. 3Principe.....	28
II.9 Diffraction de rayons X.....	30
II.9.1Principe de la diffraction des rayons X	30
II.9.2.Identification de la composition et la structure du matériau.....	31
II.9.3.Détermination des distances inter-réticulaires et des paramètres de maille	32
II .9.4 Détermination de la taille des grains	32
II .10.Microscopie à Force Atomique.....	32
II.10.1Principe de fonctionnement	33
II .10.2Mesure de la déviation du levier.....	34
II .11.Caractérisations électriques.....	35
II .11.1.Méthode de la pointe chaude.....	35
II.11.2Méthode des quartes points	36
II .12.caractérisations optiques.....	37
II .12.1.La spectroscopie UV-visible.....	37
II .12.2.Détermination du coefficient d'absorption.....	38
II .12.3Détermination du gap optique.....	39
Chapitre III Procédure expérimentales et résultats et discussions	
III.1 Introduction.....	41
III.2Technique de dépôt.....	41
III.3. Le mécanisme de formation du spray	41
III.4.Pulvérisation ultrasonique.....	43
III.4.1spray ultrasonique assisté par gaz vecteur.....	43
III.4.2.Spray ultrasonique sans gaz vecteur.....	47
III.4.3 avantage de la technique spray.....	48
III.5 choix et préparation des substrats.....	49
III.6 Préparation de la solution	50
III.7 protocoles du dépôt.....	51
III. 8 résultats et discussions.....	51
III. 8.1.effet de la solubilité.....	51

III.8. 2) influence de la technique.....	52
III.8.3) effet de la durée de dépôt.....	55
III.8. 4. Effet du solvant.....	59
III.8. 5. Effet de la distance du jet.....	61
III.8.6.Effet de la concentration.....	62
III.8.7.Effet de la température de la solution sur le substrat.....	67
III.8. 8 Effet du débit de dépôt	68
III.8.9 effet de la Périodicité du jet.....	72
III.8.10 Effet du diamètre des microgouttelettes	78
III.8.11.effet du recuit.....	79
III.9 contraintes expérimentales.....	79
III.10. caractérisation électrique (pointe chaude).....	82
III.11.conclusion et perspectives.....	82
III.12.Bibliographie.....	84

Résumé

ZnO présente de très nombreuses et intéressantes propriétés, et en plus Il présente la plus abondante des familles de nanostructures qu'un matériau peut former On peut citer les nanopeignes, nanohélices, nanoressorts, nanoceintures, nanofils ou encore nanocages. Ces morphologies dépendent énormément de la synthèse utilisée plusieurs recherches ont montré que ses propriété deviennent plus importante sous sa forme nanostructuré, le présent travail est une contribution dans ce domaine il consiste a comprendre les mécanismes de croissance et les condition qu'il faut rassembler pour l'élaboration des couches minces de ZnO nanostructuré il ya plusieurs paramètres qu'il fallait moduler durant notre étude pour voire leur impact sur la taille des grains et la morphologie des couches qui sont très influent sur les propriétés du matériaux spécialement dans le domaine de détection des gaz

La solution utilisée était a base d'acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn.2H_2O$) qui était dilué dans du méthanol (CH_3OH) et de l'eau pur avec un certain pourcentage d'acide acétique($C_2H_4O_2$)

La caractérisation morphologique faite par MEB et AFM nous a donné beaucoup de résultats qui nous ont permis de décrire des modèles de croissance, et de faire un lien entre les paramètres validés et les résultats obtenus

Mots-clés : Nanostructures, spray, pulvérisation, MEB, AFM, microgouttelettes, ultrason cavitation et aérosol.

Introduction générale

L'oxyde de zinc est un composé inorganique de formule ZnO . Généralement il apparaît comme une poudre blanche. La poudre est largement utilisée comme additif dans de nombreux matériaux. L'oxyde de zinc est communément appelé blanc de zinc ou zincite. Il apparaît dans la nature sous forme de minerai rouge contenant beaucoup d'impuretés notamment le manganèse. Il est connu depuis l'antiquité et est utilisé sous forme de poudre par les alchimistes. Il est employé en médecine comme anti-inflammatoire. La première utilisation fut rapportée par Guyton de Morveau en 1782. Celui-ci insista sur la non toxicité de l'oxyde de zinc et en préconisa sa substitution au blanc de plomb.

L'amélioration technique de production du métal en grande quantité et la commercialisation effective fut entamée au 19^e siècle. C'est en 1834 que la maison Wurson and Newton de Londres commercialisa le blanc de zinc sous le nom de blanc de chine. L'oxyde de zinc s'obtient par voie sèche à partir de deux procédés industriels.

Un procédé qui passe directement du minerai à l'oxyde et un autre indirect qui fait intervenir le zinc métallique. Les deux procédés fournissent des oxydes de zinc de pureté inégale dont les propriétés physiques et chimiques sont différentes.

Aujourd'hui, la plus grande partie de la production mondiale de la poudre d'oxyde de Zinc est utilisée dans les applications électriques pour l'industrie de caoutchouc, les produits chimiques, les peintures, dans l'agriculture et la céramique.

Les recherches sur l'oxyde de zinc ont commencé après l'invention des transistors.

Les premiers résultats des propriétés piézo-électriques obtenus en 1960 ont conduit à la demande de préparation des couches minces d'oxyde de zinc [5]

Les propriétés électroniques et optoélectroniques des oxydes semi-conducteurs, conducteurs et transparents ont été intensivement étudiés pendant ces dernières années. Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques et optiques, l'oxyde de zinc (ZnO) en couches minces offre de nombreuses possibilités d'applications. Il occupe une place importante dans l'industrie optoélectronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les couches minces de ZnO peuvent être utilisées comme détecteurs de pression, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les Communications radio et dans les traitements d'image. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment réalisées pour leur utilisation dans des dispositifs à ondes acoustiques de surface, grâce à leur coefficient de couplage électromécanique élevé. Les couches minces d'oxyde de zinc peuvent également servir de capteurs chimiques très sensibles

dans des détecteurs de gaz. Des équipes de recherche ont montré que les couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés. Les propriétés optiques du ZnO sont exploitées dans les capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques, dans les cellules solaires ou encore dans les photopiles [9]

Le ZnO est classé l'un des nanomatériaux les plus dominant pour la nano technologie selon le classement (information-services provider Thomson Reuters) le nombre de publication et les références sur le ZnO nanostructure sont parmi les plus larges et important dans la littérature [1]

Il a attiré d'intensive recherche pour ces propriétés unique, et ces divers application en électronique transparent, émission UV, composants piézoélectrique, détection des gaz que ce soit à l'états massif ou couche mince sa sensibilité au gaz toxique est très élevée [4].l'intérêt du ZnO est dirigée vers l'étude des propriétés a taille nanométrique Car les propriétés de la matière sont modifiées et elles sont meilleures par rapport à l'état massif.

Et comme le ZnO comporte la plus riche famille des nano structure cela était en sa faveur donc la majeure partie de notre travail était de déposer des couches minces de ZnO dans le but d'obtenir des couches minces nanostructurées. D'étudier leurs propriétés et d'essayer de déterminer les meilleurs Protocoles qui nous permettent d'avoir des couches nanostructurées. Notre mémoire s'articulera sur trois chapitres

CHAPITRE I est consacré pour l'étude bibliographique du Zno et ses propriétés (structural, électrique, électronique, optique et nano particulières)

Chapitre II il comprend un rappelle sur les méthodes d'élaboration et les différentes techniques de caractérisations.

Chapitre III il décrira les démarches expérimentales et les caractérisations faites et l'interprétation des résultats

Chapitre I

Propriétés de L'oxyde de Zinc

I.1 Introduction

ZnO reçoit beaucoup d'attention durant ces dernières décennies dues à ces propriétés de semiconducteur piézoélectrique, avec une bande interdite direct de 3.37eV et une énergie d'exciton de 60eV à température ambiante les couches de ZnO nanostructurées trouvent plusieurs applications dans la technologie moderne électronique optoélectronique et électromécanique, des composants piézoélectriques ZnO sont fabriqués dans la gamme des transducteur ultrasonique qui travaillent à 100MHZ [4] .et aussi bien pour la photocatalys .les propriétés physicochimiques dépendent beaucoup de la méthode de préparation[2]

Les couches ZnO sont déposées par plusieurs techniques comme ALD,PLD ,SPUTTRING,MOCVD ,sol gel pour l'industrie une méthode à bas prix est primordial, d'où la méthode du spray pyrolyse est donc souvent préférée , le spray ultrasonique assure la génération de microgouttelette très fine avec une étroite distribution de tailles dans la gammes de quelques micromètres donc cette technique peut être la meilleur approche pour obtenir des couche uniforme,[3]

I.2 Les propriétés de ZnO massif

I.2.1 La structure cristalline

L'oxyde de zinc cristallise généralement dans une structure wurtzite illustrée en **Figure I.1.c**

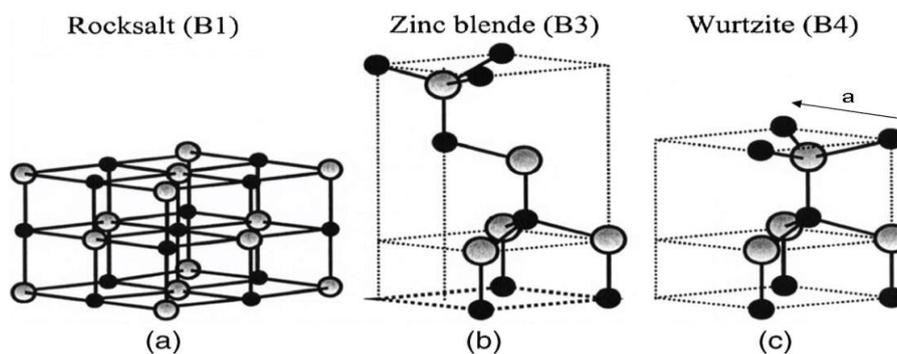


Figure I.1 : Représentation des phases rocksalt, zinc blende et wurtzite1

Cette dernière correspond au groupe d'espace P63mc .Elle est construite autour d'une maille hexagonale constituée de 4 atomes de zinc et d'oxygène (**Figure 1.1.c**) et dont les paramètres sont reportés dans le tableau I.1

a(Å)	c(Å)	c/a	u =1/4+c ² /3a ² .
3.249	5.204	1.602	0.382 Karzel et al. (1996)
3.286	5.241	1.595	0.383 Catti et al. (2003)
3.247	5.2075	1.603	NC Desgreniers (1998)

Tableau I.1 Distances interatomiques calculées d'un monocristal ZnO de maille wurtzite

Les anions et les cations forment deux sous-réseaux de structure hexagonale compacte décalés parallèlement à la direction [0001], appelée axe c, d'une quantité

$$u = 0.375 \times c \quad (\text{I.1})$$

Dans une structure wurtzite idéale. Les paramètres c et a sont aussi liés, le ratio c/a valant 1.633 dans une structure elle aussi idéale. Chaque anion est ainsi entouré de 4 cations (Et vice versa) placés aux sommets d'un tétraèdre. Cette coordination sp^3 est Typique de liaisons covalentes. Les valeurs expérimentales du ratio c/a et de u s'écartent cependant légèrement des valeurs idéales. Ces deux grandeurs sont par ailleurs corrélées par l'équation suivante:

$$u = \left(\frac{1}{3}\right) \left(\frac{a^2}{c^2}\right) + \frac{1}{4} \quad (\text{I.2})$$

Ces écarts aux valeurs idéales s'expliquent notamment par la différence d'électronégativité entre les atomes de zinc et d'oxygène et indiquent que la liaison Zn-O possède aussi un Caractère ionique. L'ionicité peut se quantifier et est estimée à 0,616 sur l'échelle de Phillips. Cette liaison est donc qualifiée de iono-covalente. **La figure I.2** indique les degrés D'ionicité de différents isolants et semi-conducteurs. ZnO est à la frontière usuellement Admise entre matériaux principalement covalents et ceux principalement ioniques [6].

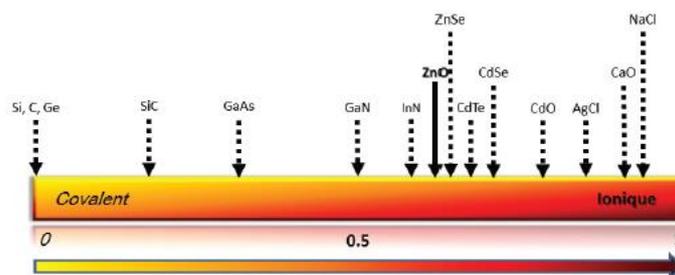


Figure I.2 Ionicité de Phillips

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau I.2 On peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon $0,95\text{\AA}$. IL est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du ZnO [7]

Liaison covalente	Zn neutre : $1,31\text{ \AA}$	O neutre : $0,66\text{ \AA}$
Liaison ionique	Zn^{2+} : $0,70\text{ \AA}$	O_2^- : $1,32\text{ \AA}$ (Pauling)
	Zn^{2+} : $0,78\text{ \AA}$	O_2^- : $1,24\text{ \AA}$ (Goldsmith)
	Zn^{2+} : $0,60\text{ \AA}$	O_2^- : $1,38\text{ \AA}$ (Shannon)

Tableau I.2 Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO

La wurtzite n'est pas la seule structure possible de ZnO. Lorsque la pression augmente, ce type de structure devient rapidement instable à cause de son anisotropie et autour de 10 (GPa) à température ambiante, il se produit une transition de la phase wurtzite à la phase NaCl qui cristallise en phase cubique à faces centrées et qui est illustrée sur la figure I.1a. Ce type de maille cristalline amène une diminution du volume de la maille élémentaire d'environ 17 % et est typique des composés ioniques. Elle est métastable pour ZnO aux CNTP, ce qui illustre bien l'ionicité partielle de la liaison Zn-O. La dernière forme cristallographique possible pour ZnO est la phase zinc-blende présentée sur la figure I.1b. Cette phase reste peu étudiée et est accessible en faisant croître du ZnO sur un substrat lui aussi cristallisé en zinc-blende [8]. Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène situés aux sommets $0,11\text{ \AA}$ dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules de l'oxyde maintiennent, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolarité des liaisons ZnO [8]. d'un tétraèdre. L'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de

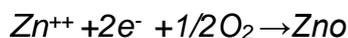
I.2.2 Propriétés électriques du ZnO

C'est un semi-conducteur dégénéré de type n, La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure).

Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Srikant et Clarke 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 ($>5.10^3 \Omega^{-1}.cm^{-1}$) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 $cm^2/V.s$. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de 200 $cm^2/V.s$.

La réaction de formation (stœchiométrie) est la suivante :



La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aoki et al. en 2001[9]

Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage:

Soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les Centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons)

Soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers

De valences différentes (élément du groupe III, F, Cl-). [10]

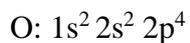
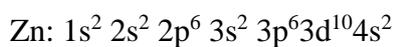
I.2.3 Propriétés optiques et luminescence

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [20]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son Coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de Réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une Augmentation de l'énergie de la bande interdite. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents

conducteurs dits TCO (*Transparent Conductive Oxide*). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons ; ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, peuvent être observé différentes bandes de photoluminescence peuvent être Dans les couches minces stœchiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [11] 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 inter-bandes 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 résistivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction. [9]

I.2.4 Structure électronique de bande

On rappelle que les structures électroniques de l'oxygène et de zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence, les états 4s de zinc constituent la zone de conduction. La **figure I.3** montre l'allure de la structure de bande de ZnO. Il existe six bandes résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s de Zn. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap directe, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ de la zone de Brillouin. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.2eV [12].

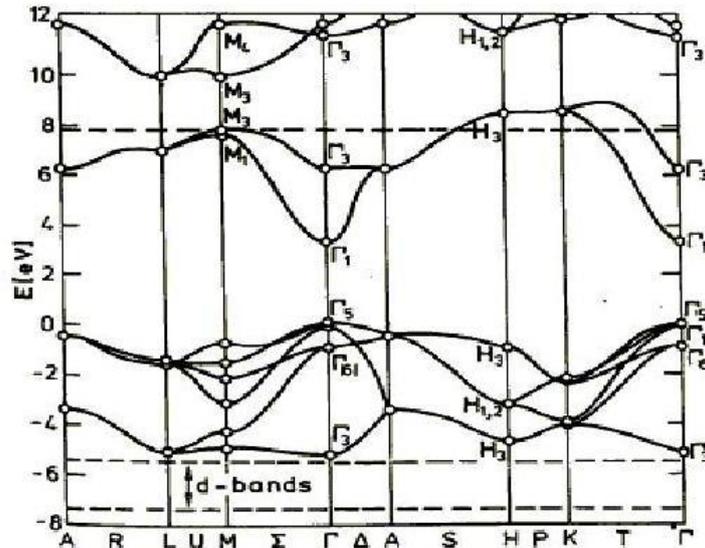


Figure I.3: Structure de bande de ZnO en utilisant le pseudo potentiel de O^{6+}

La référence de zéro correspond au maximum de bande de valence

I.2.5 Effet piézoélectrique

Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75 cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car comme nous l'avons vu précédemment les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non Centro symétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition de moment dipolaire. Cette polarisation se propage dans tout le Cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au Cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, Ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. C'est pourquoi la piézoélectricité de ZnO a été intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'application telle que les résonateurs d'onde acoustique et les modulateurs acousto-optique. [13]

I.3 nanoparticules

La physique du solide décrit habituellement des matériaux qui ont, dans les trois dimensions de l'espace, un très grand nombre d'atomes, par exemple sur 1 mm^3 on a en moyenne plusieurs millions d'atomes selon chaque direction. Pour la description du matériau on peut alors considérer qu'il y a une infinité d'atomes dans toutes les directions, ce qui simplifie grandement les modèles théoriques. Ainsi on arrive bien à comprendre les matériaux, en particulier ceux cristallisée, puis à prédire leurs propriétés optiques, mécaniques, thermiques, électriques et magnétiques.

Les nanoparticules possèdent des propriétés physico-chimiques particulières, cela est dû en partie au nombre d'atomes en surface qui n'est pas négligeable par rapport à celui présent dans le cœur de la particule (rapport volume /surface). Dans ces conditions, il est évident que la surface joue un rôle dans la connaissance des propriétés des nanoparticules.

Les semiconducteurs II-VI, sous forme nanométrique, ont des propriétés électroniques et optiques qui diffèrent de celles du microcristal par le fait de confinement quantique des excitations électroniques dans un volume très réduit: c'est un domaine de dimensions pour lequel on observe le passage des propriétés du cristal massif à celle de la molécule.[14]

Sous forme de nanoparticules (NP), les propriétés électroniques sont profondément modifiées et dépendent de la taille, de la forme et de l'état de surface des nanocristaux. L'intérêt est, bien sûr, de contrôler les paramètres pour ajuster à volonté ces propriétés [14]

I.3.1 Propriétés structurales des nanoparticules de ZnO

Depuis la découverte des nanobelts d'oxydes semi-conducteurs en 2001, les nanostructures ont rapidement évolué en raison de leurs importantes applications en optique, optoélectroniques, catalyse et en piézoélectricité. Ainsi, la découverte de nouvelles structures a été réalisée par différentes techniques. Nous citons par exemple, la synthèse par voie organométallique et la technique de sublimation thermique en phase vapeur- solide qui consiste à évaporer la poudre de l'oxyde à haute température. Le ZnO constitue probablement la famille des nanostructures la plus riche de tous les matériaux, les différentes structures de nanoparticules qui ont été réalisées à partir de la poudre de ZnO sont les nanocombs, les nanorings, les nanosprings, les nanobows, les nanobelts, les nanowires et les nanocages, la **figure I.4** montre ces nanostructures réalisées par évaporation thermique de la poudre de ZnO en contrôlant la cinétique, la température de croissance et la composition chimique de la source (poudre de ZnO) [8].

A l'échelle nanométrique, les effets quantiques dominent et dépendent non seulement de l'arrangement des atomes, mais aussi de la taille et la forme des nanoparticules. En 1967, Ino et Owaga ont montré que les formes et les structures des nanoparticules peuvent être différentes de celles des microcristaux, la raison principale étant le rôle joué par la Surface. En effet, les forces d'interaction entre atomes y sont différentes des forces en Volumes, ce qui affecte la cohésion des particules. [14]

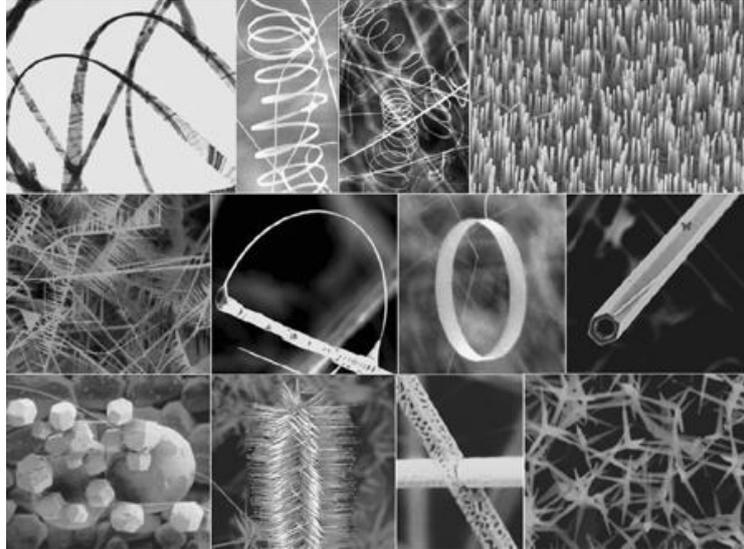


Figure I.4 différents famille de nanostructures

I.3.2 Propriétés électriques et électroniques

La nanoparticule la plus simple consiste, idéalement, en un cristal de petite taille, de forme sphérique ou cubique, aussi appelé puits quantique. Bien qu'elle n'existe pas dans la Nature, la notion de puits quantiques permet d'appréhender les caractéristiques fondamentales des nanoparticules. Les propriétés électroniques des nano-cristaux semi-conducteurs sont dues à leur très faible taille qui induit un effet de confinement des excitations optiques.

Les porteurs de charges générés lors de l'absorption d'un faisceau lumineux excitateur sont libres de se déplacer dans tout le cristal semi-conducteur massif, par contre dans un nanocristal, ils se trouvent limités par les parois de la particule. Le confinement des excitations, en particulier de l'exciton, se traduit par deux effets :

- L'apparition de transitions électroniques d'énergie discrètes au lieu de la structure de bande habituelle.
- Un déplacement du seuil d'absorption vers les hautes énergies, traduisant ainsi un élargissement du gap, au fur et à mesure que la taille des cristallites diminue.

Les nanomatériaux possèdent une grande densité de défauts de structure (défauts ponctuels, joints de grains, dislocations,...), ce qui modifie leur structure atomique, électronique et influence les propriétés de transport de ces matériaux: conductivité électrique et diffusion atomique [14].

Les études menées sur les nanoparticules de ZnO élaborées par synthèse organométallique ont montré que lorsqu'ils ne sont pas éclairés, les échantillons possèdent une résistance supérieure à 20 GΩ. Cette résistance diminue d'un facteur de 3 sous éclairage montrant ainsi la création de paires électrons trous dans les nanoparticules. [8,13]

I.3.3 Propriétés optiques

Les propriétés d'émission des nanoparticules de ZnO dépendent fortement de la méthode de synthèse employée. Car, ces propriétés sont associées à des défauts de surface.

L'un des aspects les plus remarquables de l'effet quantique est la dépendance des propriétés optiques de la taille des nanoparticules des semiconducteur quand la taille de ces derniers diminue la limite d'absorption décale vers les petites longueurs d'onde donc il y a un élargissement de la bande interdite si la bande interdite est comprise dans le domaine du visible les particules changeront de couleurs suivant la diminution de la taille des particules. Même chose pour la fluorescence si les particules fluoresce dans le domaine visible [15]



Figure I.5 changement de longueur d'onde de fluorescence

L'étude des propriétés d'émission de nanoparticules et nano bâtonnets cristallins de ZnO préparés par la méthode de synthèse par voie organométallique a montré une forte influence de la forme des particules et du ligand utilisé sur les propriétés de luminescence dans le domaine du visible. Deux émissions différentes ont été observées à 580 et 440 nm associées à la présence de défauts de surface des nanoparticules. La première émission située à 580 nm correspond à l'émission jaune ayant une durée de vie de 1850 ns pour des particules de 4,0 nm. La seconde à 440 nm est observée uniquement lorsque des ligands amine sont présents. [13]

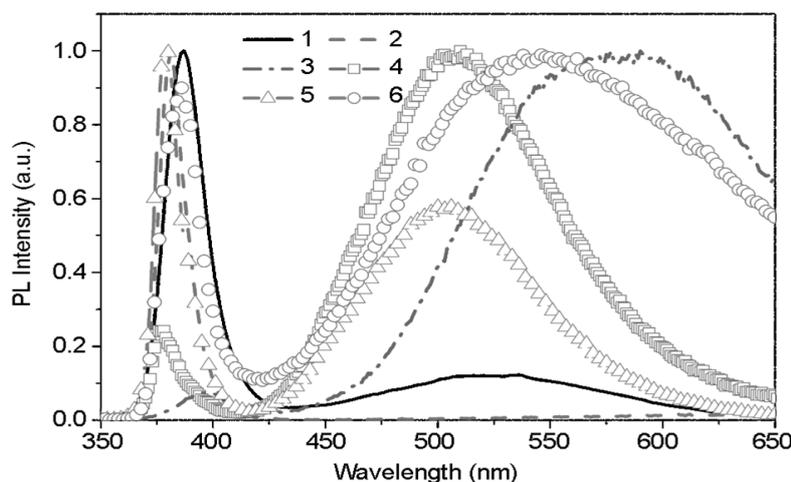


Figure I .6 : spectres de photoluminescence de différents types de nanostructures mesurés à température ambiante : 1) tétrapodes, 2) nano-aiguilles, 3) nano-piliers, 4) coques, 5) nano-piliers Facettés, 6) rubans/peigne. [29]

I.3.4 Propriétés piézoélectriques des nanoparticules de ZnO

Les principaux avantages de la structure wurtzite sont l'absence de centre de symétrie et la Polarité des surfaces. De ce fait la surface de ZnO peut être décrite par une alternance de plans composés d'ions O_2^- et Zn_2^+ le long de l'axe C. L'opposition des charges ioniques produit des surfaces polaires chargées positivement (0001) de Zn et négativement (000 $\bar{1}$) de O. Ceci est à l'origine de la création de moment dipolaire et d'une polarisation spontanée le long de l'axe C [1]. La propriété piézoélectrique des nanocristaux de ZnO a été également étudiée pour leurs applications potentielles dans les systèmes nano-électromécaniques. Le coefficient piézoélectrique de nanocristaux de ZnO a été mesuré par MFA (Microscope à Force Atomique). Le coefficient piézoélectrique de la surface (0001) des nanocristaux est beaucoup plus grand que celui de la surface (0001) à l'état massif. [13,8]

CHAPITRE II

Techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc

Dans ce chapitre on va citer quelques méthodes d'élaborations et de caractérisations (les plus courantes) utilisées pour la préparation des couches minces. On commence par donner une définition d'une couche mince. et les mécanismes prédits pour sa croissance

II.1 Définition d'une couche mince :

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnelle) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et 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 limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionalité 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 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 dudit support). En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. 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 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.

II.2 Mécanisme de formation d'une couche mince

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de Nucléation de Coalescence et de croissance.

a) Nucléation

Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement stables et se déplacent sur toute la surface du substrat. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de "clusters". Ou "amas" appelés également nuclei, sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de

dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables. On dit que le seuil de nucléation a été franchi cette première étape est la nucléation

b) La Coalescence

Les clusters ou îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce qu'ils atteignent une densité de nucléation dite la saturation. Cette densité de nucléation et la dimension moyenne des îlots dépendent de plusieurs paramètres tels que l'énergie des espèces incidentes, leur quantité par unité de temps et de surface, les énergies d'activation, d'absorption, de désorption, la diffusion thermique, la température, la topologie et la nature chimique du substrat. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces adsorbées ou perpendiculaire par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire

c) Croissance

Dans la dernière étape les îlots commencent par se regrouper pour former des agglomérats en réduisant la surface du substrat en d'autres termes les îlots deviennent des îles cette agglomération peut être accélérée par l'augmentation de la température du substrat qui augmentera à son tour la mobilité des surfaces des espèces adsorbées et la croissance des îles continue jusqu'à ce que la structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent.

Le processus de croissance d'une couche mince peut être décrit par trois types ou modèles

Qui seront exposés au paragraphe suivant [7,12]

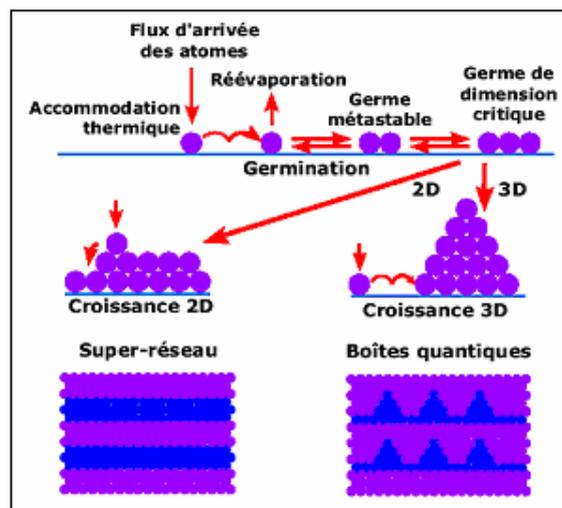


Figure II.1 étape de croissance d'une couche mince

II.3 Les phénomènes physiques impliqués

Lorsqu'on dépose un matériau **B** sur un support **A**, le matériau **B** ne va pas s'étaler obligatoirement pour recouvrir la surface de **A**. Expérimentalement, trois modes de croissance sont observables :

Le mode de croissance bidimensionnel (2D), où le matériau **B** se dépose couche atomique après couche atomique sur **A**, couramment appelé mode de croissance Frank-Van der Merwe, le mode de croissance tridimensionnel (3D), où le matériau **B** pousse en îlots 3D sur **A**, mode appelé Volmer-Weber, et un mode mixte qui commence par une croissance 2D puis devient 3D au bout d'une certaine épaisseur critique, appelé usuellement mode de croissance Stranski-Krastanov. Nous verrons en fait que l'origine principale provient des énergies de surface de **A** et **B** (γ_A et γ_B), mais également de l'énergie d'interface entre **A** et **B** (γ_{AB}) et de l'énergie d'adhésion définie selon la formule de Dupré comme : $\beta = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$

Nous considérerons un état initial constitué du support **A** et de la phase gazeuse **B**, et un état final où une partie de **B** s'est condensée en îlots à la surface de **A**. En écrivant la différence d'énergie entre l'état final et l'état initial et en minimisant cette énergie, on aboutit aux relations de Wulff généralisées. Ces relations nous permettent de prédire que, si la surface de **A** est inerte pour **B**, $\beta = 0$, la nucléation a lieu en phase gazeuse. Si la surface de **A** est réactive sur **B**, $\beta > 0$, la nucléation a lieu à la surface. De plus si $\beta < 2\gamma_B$, la croissance est alors 3D et ne peut être 2D que si $\beta \geq 2\gamma_B$. Ce dernier critère peut également s'écrire, en remplaçant β par son expression donnée par la formule de Dupré sous la forme décrite par Bauer critère pour déterminer si la croissance est 2D :

si $2\gamma_B - \beta = \gamma_B - \gamma_A + \gamma_{AB} \leq 0$ alors croissance 2D de **B** sur **A** [16]

II.4 Technique d'élaboration des couches minces

Pour l'élaboration des couches minces il y a le dépôt en phase liquide ou en phase vapeur par des procédés physique ou chimique la **Figure. II.2** donne un résumé des techniques d'élaborations

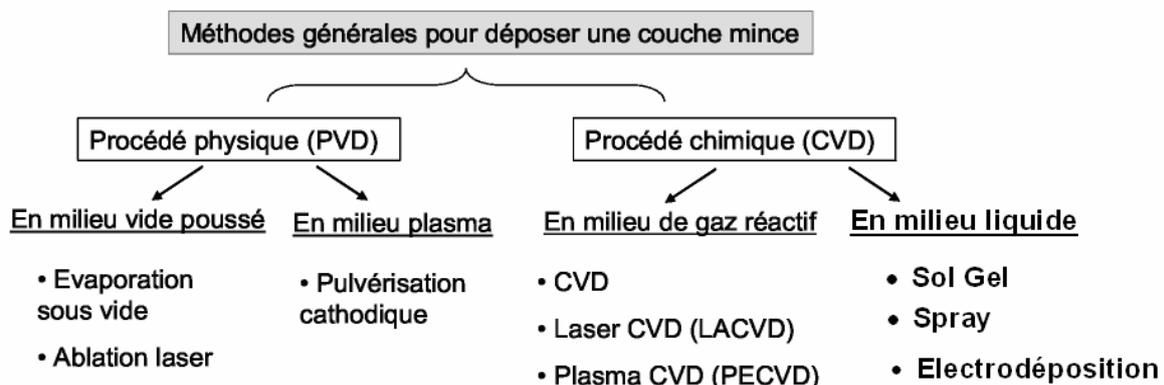


Figure II.2 différents techniques d'élaboration

II.5 Les méthode chimique

Les méthodes chimique CVD (Chemical Vapor Deposition).Sont plus facile à réaliser et moins couteuses mais la qualité des films est inferieure a la qualité des films déposés Par les méthodes physiques [7]

II.5 .1Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Les méthodes par CVD Permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

- Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique ou à basse pression
- Le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi « spray pyrolysis » à partir de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel de zinc; cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale;
- Le dépôt par couche atomique (ALD) ou épitaxie (ALE) et la photo-ALE ;
- Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), la photo-CVD,

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans Avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un Dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence. Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et d'avoir une température de réaction souvent élevée. [7,10]

II.5 .2Méthode sol gel

Le principe de base du procédé sol- gel (correspondant à l'abréviation dissolution 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 la température ambiante. La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution. La méthode sol-gel 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 technologiques comme l'optique, l'électronique, les biomatériaux. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques [12].

Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes :

"spin-coating" ou centrifugation consiste à verser le sol ou le gel par centrifugation sur un substrat mis en rotation par une tournette à vitesse élevée (plusieurs milliers de tours par minute). Généralement, ce procédé est décrit par quatre étapes. Tout d'abord, un excès de sol est déposé sur le substrat immobile. Puis le substrat est mis en rotation et le liquide s'étale. L'excès de liquide déposé est éjecté par la force centrifuge et l'épaisseur du dépôt est en fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps du dépôt.

Enfin, les solvants s'évaporent et le gel se forme [17]. **Figure II.3.b.**

Le " dip-coating " ou trempé : procédé moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt. Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation.

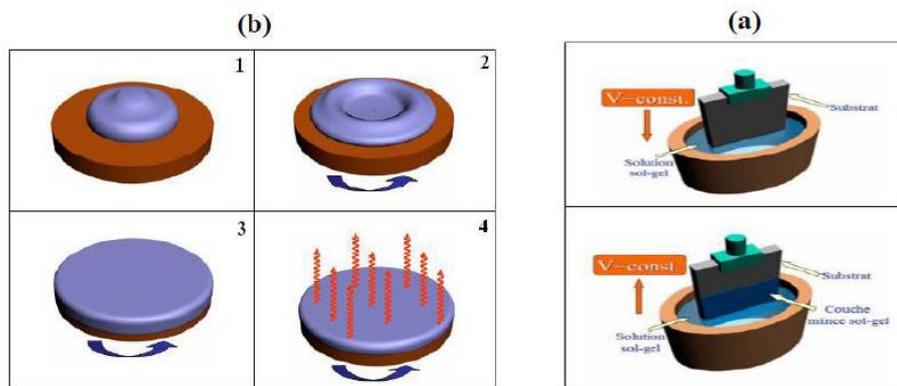


Figure II.3 différentes étapes de la technique sol gel

Le choix d'une technique particulière de dépôt de couches minces dépend de plusieurs facteurs. Nous citons le matériau à déposer, la vitesse de dépôt désirée, les limites imposées par le substrat, telle que la température maximum de dépôt, l'adhérence du dépôt sur le substrat, le dépôt sur des substrats complexes ou non, la pureté du matériau envisagé pour la solution idéale et pour une solution de remplacement, les considérations écologiques et la facilité d'approvisionnement du matériau à déposer, dans le présent et le futur.

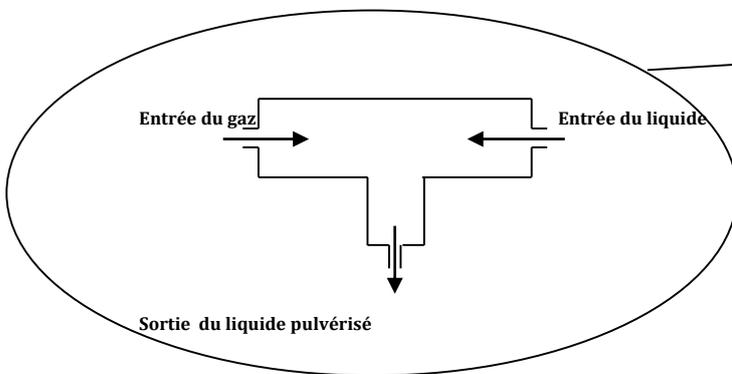
II.5.3 Spray pyrolyse

La technique de pulvérisation chimique Spray est un processus chimique de dépôt étant utilisée, dans la recherche, pour préparer les couches minces et épaisses. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de couches, la technique de spray représente une méthode de transformation très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). Elle offre une technique extrêmement facile pour préparer des films de n'importe quelle composition. La technique de spray n'exige pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses, films

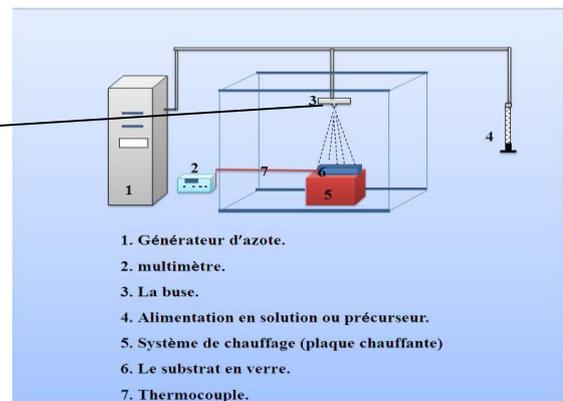
poreux et pour la production de poudre. Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique souple. Enfin, la méthode spray a été employée pendant plusieurs décennies dans l'industrie du verre et dans la production de pile solaire. Il existe deux sortes de pulvérisation [31]

a) pulvérisation pneumatique

Pulvérisation pneumatique ou (assistée à l'aire) ce type de pulvérisation nécessite une alimentation en air sous pression qui se rencontre avec le liquide dans une buse et lors de la sortie de ce dernier par l'orifice de la bus il en résulte un cisaillement du liquide et une pulvérisation efficace le diamètre des microgouttelettes ont un diamètre de 30(μm) pour une pression de 2 bars [25] **Figure II.4**



(a) buse de pulvérisation



(b)

Figure II.4. Pulvérisation pneumatique [31]

b) Pulvérisation ultrasonique

Une des technique de pulvérisation des liquides (solutions) autre que la pulvérisation pneumatique est la pulvérisation ultrasonique, qui exploite les ondes ultrasoniques pour pulvériser les liquides par cavitation c'est cette technique qu'on a utilisé pour la réalisation de nos dépôts, les détails de cette technique seront donnés dans le **chapitre III** qui contient la partie expérimental

II .6 Les méthodes physique

PVD (Physical Vapor Déposition) c'est une technique qui donne des films de bonne qualité en contre partie elles sont couteuse est relativement compliqué paraport aux méthodes chimiques telle que pulvérisation cathodique, l'ablation laser, l'évaporation sous vide etc.

II .6 .1 La pulvérisation cathodique :

a) Description La pulvérisation cathodique consiste en l'éjection de matière suite à l'impact de particules (atomes ou ions) sur le matériau à déposer. Ce processus mécanique dépend de la quantité de mouvement cédée au moment du choc de la particule avec l'atome du solide bombardé. Il est indépendant de la température et se distingue par le mode de création des particules. [19]

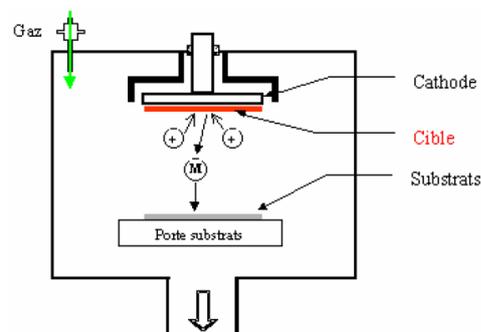


Figure II.5.La pulvérisation cathodique

En **mode RF**, le procédé de dépôt sous vide fonctionne à froid, en plasma luminescent, dans un gaz maintenu à pression réduite ($5.10^{-1}-10^{-3}$ Torr).

En **mode DC**, la cible est constituée d'un matériau métallique et le procédé de dépôt sous vide fonctionne dans un gaz maintenu à $5.10^{-1}-10^{-2}$ Torr.

b) Principe de fonctionnement

Voici les étapes nécessaires au dépôt par pulvérisation cathodique d'une couche mince **Figure.**

II.5

1- Introduction de l'argon dans l'enceinte

-2- Polarisation de la cathode (cible) par une tension continue

-3- Une décharge électrique se produit et crée un plasma d'argon

-4- Les ions positifs Ar^+ sont extraits du plasma par la tension négative sur la cible

-5- Ils viennent bombarder la cible

-6- Les électrons se déplacent vers l'anode et entraînent le plasma.

-7- Un champ électrique important est créé entre l'anode et la cathode (électrons et ions ont des vitesses différentes)

-8- Les ions positifs Ar^+ sont accélérés par ce champ vers la cathode

- 9- Ces ions sont rapides (100 km/s) et bombardent la cible en éjectant atomes, ions et électrons.
- 10- Les atomes éjectés viennent de se déposer sur le substrat.[12]

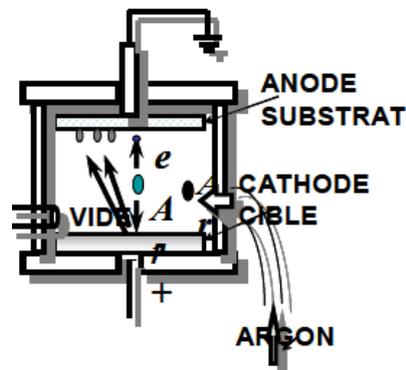


Figure II.6 Principe de fonctionnement de pulvérisation cathodique

Selon la nature de la tension appliquée entre les deux électrodes (cible et substrat) et la nature de la cible on distingue les modes suivants:

1- Le procédé D.C (pulvérisation cathodique diode) ou la tension appliquée est une tension continue. Ce procédé est appliqué exclusivement pour la préparation des Couches minces. Ou la cible est un conducteur

2- La technique *RF* est utilisée pour le dépôt des conducteurs ainsi que ceux des couches minces isolantes et semiconductrices. A cet effet le problème rencontré dans le cas d'une cible isolante en pulvérisation DC peut être évité, puisque la tension appliquée aux bornes des électrodes est un signal alternatif, le plasma contenant autant d'ions que d'électrons, la polarisation alternative de la cible fait que pendant l'alternance négative, la cathode attire les ions qui la pulvérisent, en la chargeant positivement. Pendant l'alternance positive, elle attire les électrons qui la déchargent

3- le procédé triode, qui inclue une source auxiliaire d'électrons et permet de travailler avec des pressions de gaz plus faibles (0,1 m Torr).

4- Le procédé magnétron, pour lequel des aimants permanents distribués autour de la chambre permettent de créer un confinement magnétique du plasma et par là même

D'augmenter le rendement d'ionisation des électrons qui effectuent alors des trajectoires hélicoïdales. [19] dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [7].

II .6.2.Ablation laser

L'ablation laser (PLD Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts). Le dépôt de couches minces de ZnO par PLD a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température la microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des couches de ZnO sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante. L'élévation de pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène. Dans ce contexte des résultats de recherches ont montré que la conductivité et la transmission optique croissent avec la pression partielle d'oxygène. Ils ont expliqué ceci par l'augmentation de la réactivité de l'oxygène moléculaire incorporé dans les couches de ZnO. L'amélioration de la qualité des dépôts par cette technique est due à la diminution des défauts et à l'augmentation de la taille des grains [7]

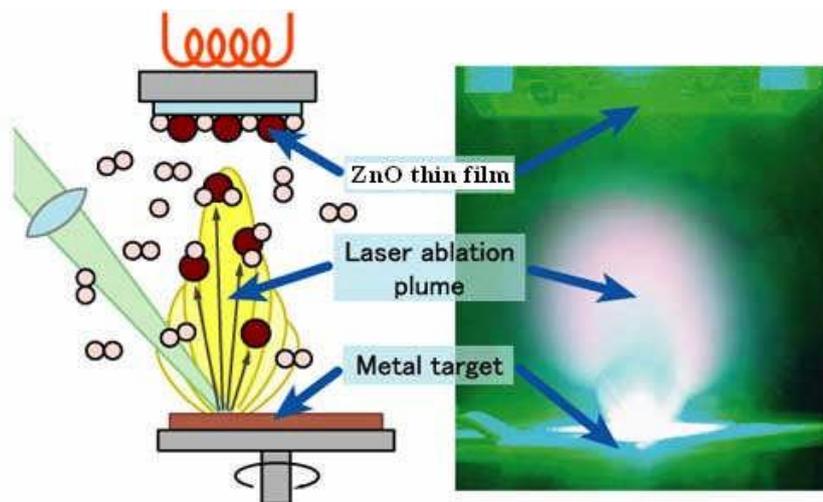


Figure II.7: Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser

II .6.3.Évaporation sous vide

Le dépôt s'effectue en trois phases, par condensation de la vapeur du matériau à déposer sur le substrat à recouvrir :

- mise sous vide de l'enceinte de dépôt (pression inférieure à 10^{-4} Torr) ;
- évaporation du matériau à l'aide d'un creuset porté à haute température Dès que la température de liquéfaction est dépassée, la pression de vapeur du matériau est sensiblement supérieure à

la pression résiduelle dans l'enceinte. Alors des atomes du matériau s'échappent et se propagent pour aller se déposer sur substrat

- condensation de la vapeur sur le substrat. Si la surface est sensiblement plus froide que l'atome il y a condensation définitive

Durant l'évaporation il ya une probabilité que l'atome du matériau évaporé rencontre un atome se déplaçant dans l'espace de l'enceinte qui va dévier sa trajectoire Il est donc indispensable que la pression dans l'enceinte soit suffisamment faible pour que la probabilité de rencontre d'un atome résiduel soit quasi nulle lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes

II .6.3.a. Sources d'évaporation

Une source d'évaporation doit remplir trois conditions:

- contenir le matériau à déposer ;
- chauffer le matériau à très haute température (c'est-à-dire atteindre sa phase liquide pour permettre son évaporation (exemple : la température de chauffage pour l'aluminium est supérieure à 700°C) ; [19]
- avoir une capacité suffisante (ou permettre un réapprovisionnement en cours d'expérience) pour atteindre l'épaisseur de dépôt désirée.

Il est donc nécessaire d'utiliser des systèmes de chauffage permettant de porter la source à très haute température. Ces systèmes sont de trois types :

- chauffage par résistance ;
- chauffage par induction ;
- chauffage par bombardement électronique.

II .6.3.a.1Source chauffée par résistance

Il existe trois types de sources chauffées par résistance qui mènent à une évaporation spécifique

Filament : c'est un fil de tungstène à un ou plusieurs bruns torsadés et formés en hélice

Nacelle : c'est une sorte de cuvette façonnée dans des tôles de tungstène, tantale ou Molybdène

Creuset : c'est un récipient métallique ou en céramique (alumine, nitrure de bore, Magnésie...)

La **Figure II.8** nous montre le Schéma conventionnel d'une évaporation thermique par résistance.

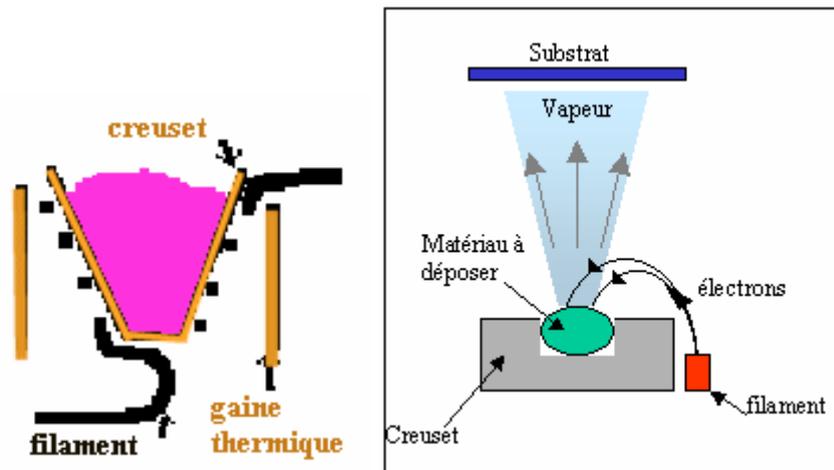


Figure II.8 Schéma conventionnel d'une évaporation thermique

II .6.3.a.2 Source chauffée par induction

Le matériau est dans un creuset en céramique qui est entouré d'un enroulement en cuivre, refroidi à l'eau et parcouru par un courant alternatif de haute fréquence.

Le champ magnétique induit un courant électrique surfacique dans le métal à évaporer, entraînant son échauffement. L'efficacité du chauffage dépend de la fréquence du courant.

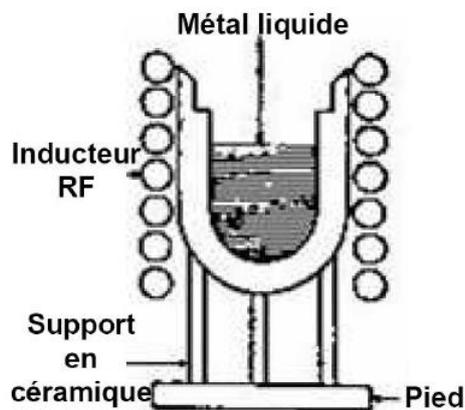


Figure II.9.Échauffement par induction

II.6.3.a.3. Source chauffée par bombardement électronique

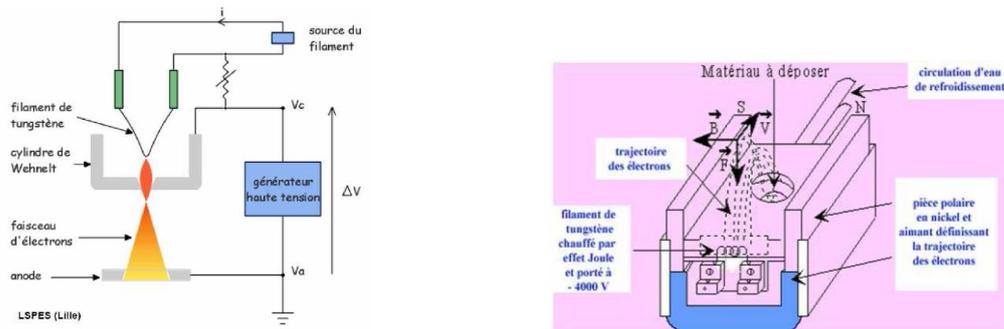


Figure II.10. Échauffement par bombardement électronique

a/ Une source d'électrons est obtenue grâce à :

- la création d'un faisceau d'électrons par effet thermoïonique (filament de Tungstène chauffé à $\sim 2800^\circ\text{C}$) ;
- un accélérateur d'électrons par une anode (parcourue par une tension de 4 à 10 kV) placée à quelques centimètres du filament.

b/ Les électrons sont focalisés après déflexion par un champ magnétique sur un creuset en cuivre refroidi, contenant le matériau à évaporer. [19]

II .7 Technique de caractérisation

Après l'élaboration de chaque échantillon on doit le faire passer par une série de tests ou caractérisations pour avoir une idée sur ces différentes propriétés et pouvoir tirer conclusion des protocoles utilisés et de savoir quelle paramètre faut-il moduler pour atteindre des résultats meilleurs. Les caractérisations les plus courantes sont :

Spectroscopie DRX ; microscopie électronique à balayage MEB ; caractérisation électrique et la caractérisation optique

II .8. Microscopie électronique à balayage MEB

II .8.1 Histoire

L'histoire de la microscopie à balayage découle en partie des travaux théoriques du physicien allemand Hans Busch sur la trajectoire des particules chargées dans les champs électromagnétiques. En 1926, il a démontré que de tels champs pouvaient être utilisés comme des lentilles électromagnétiques établissant ainsi les principes fondateurs de l'optique électronique géométrique. Suite à cette découverte, l'idée d'un microscope électronique prit forme et deux équipes, celle de Max Knoll et Ernst Ruska de l'Université technique de Berlin et celle d'Ernst Brüche des laboratoires EAG envisagèrent de tester cette possibilité. Cette

course a mené à la construction en 1932, par Knoll et Ruska, du premier microscope électronique en transmission.

II .8. 2Définition

MEB ou SEM (Scanning Électron Microscopy) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface D'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. S'appuyant sur les travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930, la MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

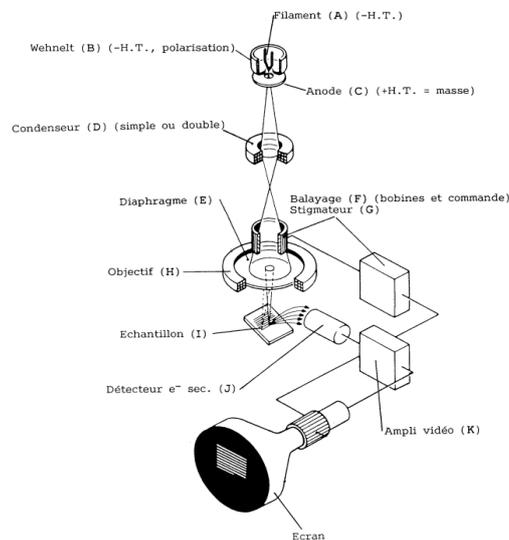


Figure II.11.principe de fonctionnement d'un microscope a balayage

II .8. 3Principe

Son principe de travail est baser sur l'Interaction électron-matière lorsque en envoi le faisceau d'électron sur échantillon (électrons primaires) les particules et les rayonnements qui reviennent de l'échantillon sont collecter par les détecteurs pour constituer l'image de la morphologie de l'échantillon; **Figure II.11.**donne le schéma du principe de fonctionnement

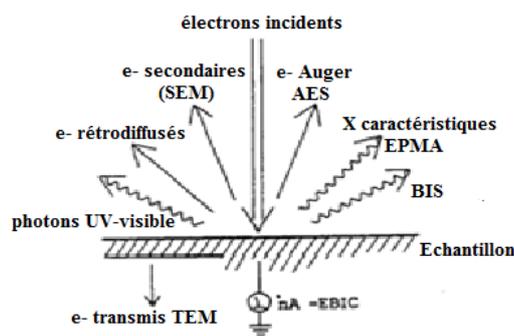


Figure II.12. schéma des émissions électroniques

a) Électrons secondaires

Lors d'un choc entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon, il y a éjection des électrons de la bande de conduction de l'atome (ionisation), ces électrons éjectés sont appelés électrons secondaires ; Ces électrons possèdent généralement une faible énergie (environ 50 eV). Chaque électron primaire peut créer un ou plusieurs électrons secondaires. Les électrons secondaires sont émis dans les couches superficielles proches de la surface. Les électrons qui peuvent être recueillis par les détecteurs sont souvent émis à une profondeur inférieure à 10 nanomètres. Grâce à cette faible énergie cinétique, il est assez facile de les dévier avec une faible différence de potentiel. On peut ainsi facilement collecter un grand nombre de ces électrons et obtenir des images de bonne qualité avec un bon rapport signal/bruit et une résolution de l'ordre de 40 Å pour un faisceau de 30 Å de diamètre. Étant donné qu'ils proviennent des couches superficielles, les électrons secondaires sont très sensibles aux variations de la surface de l'échantillon. La moindre variation va modifier la quantité d'électrons collectés. Ces électrons permettent donc d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon. En revanche, ils donnent peu d'information sur le contraste de phase

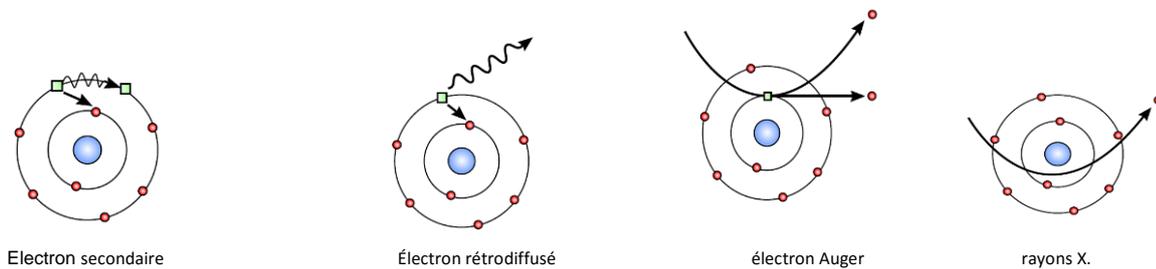


Figure II.13 différentes émissions électroniques

b) Électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés (*back-scattered electrons*) sont des électrons résultant de l'interaction des électrons du faisceau primaire avec des noyaux d'atomes de l'échantillon et qui ont réagi de façon quasi élastique avec les atomes de l'échantillon. Les électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. Ces électrons récupérés ont donc une énergie relativement élevée, allant jusqu'à 30 KeV, énergie beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires. Ils peuvent être émis à une plus grande profondeur dans l'échantillon. La résolution atteinte avec les électrons rétrodiffusés sera donc relativement faible, de l'ordre du micromètre ou du dixième de micromètre. Ces électrons

sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillante que d'autres, c'est le contraste de phase.

c)Électrons Auger

Lorsqu'un atome est bombardé par un électron primaire, un électron d'une couche profonde peut être éjecté et l'atome entre dans un état excité. La désexcitation peut se produire de deux façons différentes : en émettant un photon X (transition radiative ou fluorescence X) ou en émettant un électron Auger (effet Auger). Lors de la désexcitation, un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune créée par l'électron initialement éjecté. Durant cette transition, l'électron périphérique perd une certaine quantité d'énergie qui peut être émise sous forme de photon X ou peut alors être transmise à un électron d'une orbite plus externe et donc moins énergétique. Cet électron périphérique se retrouve à son tour éjecté et peut être récupéré par un détecteur. Les électrons Auger possèdent une très faible énergie et sont caractéristiques de l'atome qui les a émis. Ils permettent ainsi d'obtenir des informations sur la composition de l'échantillon et plus particulièrement de la surface de l'échantillon ainsi que sur le type de liaison chimique

d) Rayon X

L'impact d'un électron primaire à haute énergie peut ioniser un atome à une couche interne. La désexcitation, le remplissage de l'ordre énergétique de la structure électronique, se produit avec émission de rayons X L'analyse de ces rayons permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome [21]

II .9Diffraction de rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Elle s'applique à des milieux cristallins possédant un arrangement périodique ordonné. Elle permet d'identifier facilement les phases cristallisées présentes par comparaison avec des bases de données Aussi elle permet de déterminer plusieurs paramètres structuraux tels que les paramètres de maille, les positions cristallographiques des atomes, la taille et l'orientation des cristallites constituant le matériau. [22]

II .9.1Principe de la diffraction des rayons X

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la Diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Comme il est illustré à la **figure II.14** il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à l'interférer de manière constructive pour ensuite être

mesurées par le détecteur, Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg [17]

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

Où d_{hkl} est la distance interarticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l),

θ : l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans et, enfin,

λ : la longueur d'onde des photons X.

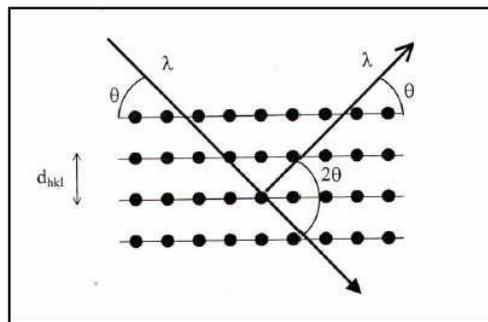


Figure II.14 principe de la diffraction

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand Nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les macros et micro-contraintes et la présence d'une texture [17]

II .9.2. Identification de la composition et la structure du matériau

Le spectre de rayons X constitue une empreinte des différents éléments et phases constituants l'échantillon. L'identification des matériaux et de la structure est effectuée par une comparaison à une base de données sous forme de tableaux nommés Fiche ASTM (American Society of Testing Materials) ou ICDD (International Center for diffraction Data). [14]

II .9.3.Détermination des distances interréticulaires et des paramètres de maille

Les distances interréticulaires des différentes familles de plan d_{hkl} sont calculées au moyen de la relation de Bragg (II.2) La comparaison d'un diffractogramme avec les fiches JCPDS permet de déterminer les paramètres de maille. En effet à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (h, k, l) et une distance d Dans le cas de ZnO (maille hexagonale), la relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante : [18]

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

a et c étant les paramètres de maille :

II .9.4 Détermination de la taille des grains

La taille des gains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des Spectres des diffractions. Afin de s'assure de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{II.3})$$

Où : D : la taille moyenne des cristallites (taille des grains)

β : la largeur à mi-hauteur exprimée en radian **Figure. II.15.**

θ : l'angle de diffraction

λ : la longueur d'onde de la raie Cu $K\alpha_1$

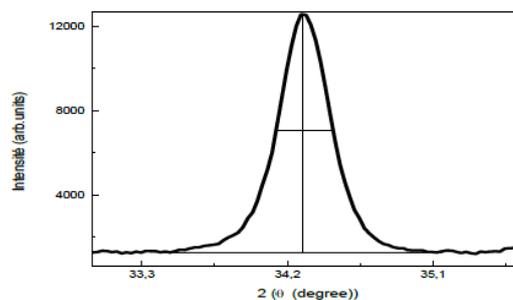


Figure. II.15 la largeur à mi-hauteur

II .10.Microscopie à Force Atomique

Le microscope à force atomique (AFM pour atomic force microscope) est un type de microscope à sonde locale permettant de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon. Inventé en 1985, par Gerd Binnig, Calvin Quate et Christoph Gerber, ce type de microscopie est essentiellement basé sur l'analyse d'un objet point par point au moyen d'un balayage via une

sonde locale, assimilable à une pointe effilée. Ce mode d'observation permet alors, de réaliser la cartographie locale des grandeurs physiques caractéristiques de l'objet sondé (force, capacité, intensité de rayonnement, courant...), mais également de travailler dans des environnements particuliers tels que les milieux sous vide, liquides ou ambiants.

II.10.1 Principe de fonctionnement

La technique AFM exploite l'interaction (attraction/répulsion) entre les atomes de l'apex nanométrique d'une pointe et les atomes surfaciques d'un échantillon. Elle permet d'analyser des zones allant de quelques nanomètres à quelques microns de cotés et de mesurer des forces de l'ordre du nanonewton. Le microscope à force atomique permet donc de balayer la surface d'un échantillon grâce à une pointe très fine, positionnée à l'extrémité libre d'un micro-levier flexible, pouvant se déplacer dans toutes les directions de l'espace, grâce à un tube piézoélectrique. L'analyse des flexions du micro-levier permet de déterminer l'exact parcours de la pointe, ainsi que la mesure des forces d'interactions intervenant entre elle et l'échantillon. Capable de définir la topographie de surface Le système microlevier-pointe peut être grossièrement assimilé à un système masse-ressort et la force de rappel du ressort, égale au produit de la raideur en flexion du micro-levier k_l par sa déflexion Δz , est en équilibre avec la force d'interaction pointe-surface correspondante à la distance de séparation d (**Figure II 16**).

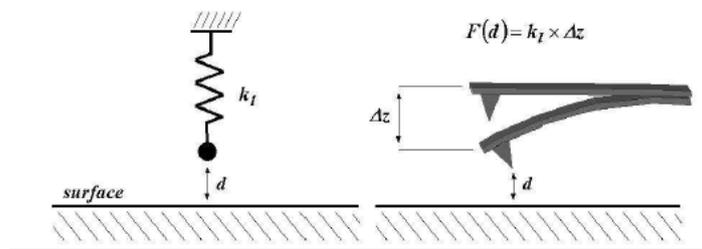


Figure II 16 : Le microlevier en AFM est assimilable à un ressort dont l'allongement est fonction de la force d'interaction pointe-surface

La microscopie à force atomique se décline sous trois modes principaux qui sont :

- le mode contact ;
- le mode contact intermittent ou mode Tapping ;
- le mode non contact. Les différents types de forces mesurées dépendent de la variation de la distance entre la pointe et la surface analysée. C'est la raison pour laquelle, en fonction de ces trois modes découlent différents types de mesures et ainsi différentes applications.
- Le mode contact consiste à utiliser les forces répulsives : la pointe appuie sur la surface, elle est donc repoussée du fait du principe de Pauli, et le levier est dévié. La rétroaction s'effectue sur la mesure de la direction de la déviation.

- Le mode Tapping, de loin le plus utilisé, consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de centaine de kHz), avec une certaine amplitude. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude décroît (parce que la fréquence de résonance change). La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier.

- Le mode modulation de fréquence a été initialement utilisé avec en moyenne des forces attractives, avec des exemples de résolution atomique. Plus délicat à gérer, il permet contrairement au mode modulation d'amplitude de séparer directement l'effet des forces conservatives et dissipatives. Il est essentiellement utilisé sous vide. La rétroaction s'effectue soit sur la déviation de la fréquence de résonance

II .10.2.Mesure de la déviation du levier

Il existe plusieurs façons de mesurer la déviation du levier. La plus courante, et de loin, est la mesure via réflexion d'un laser. La pointe est alors montée sur un levier réfléchissant. Un rayon laser se réfléchit sur le levier. Si le rayon laser dévie, c'est que le levier s'est infléchi (dans un sens ou dans l'autre), et donc est révélateur des forces d'interactions entre la pointe et la surface. La mesure de la déviation de la pointe passe donc par celle de la position du faisceau laser réfléchi, ce qui s'effectue au moyen d'un quadrant de photodiodes c'est-à-dire une photodiode circulaire divisée en quatre parts égales, selon deux diamètres. Quand le faisceau n'est pas dévié, il frappe au centre du quadrant, et donc illumine également les

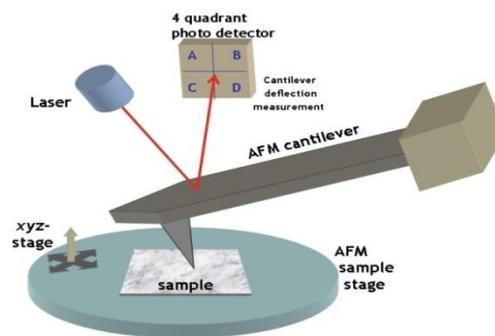


Figure II.17. Mesure de la déviation

4 photodiodes .Si le faisceau laser vient à être dévié vers le haut, les deux photodiodes du haut recevront plus de lumière que celles du bas, et il apparait donc une différence de tension. C'est Cette différence de tension que l'on utilise pour la rétroaction **Figure II.17**

II .11.Caractérisations électrique

II .11.1.Méthode de la pointe chaude

La méthode de la pointe chaude est une technique facile et efficace pour déterminer le type de conductivité d'un semiconducteur en utilisant un fer à souder comme électrode chaude et un multimètre pour constater le sens du courant on pose les deux électrodes à la surface d'un semi-conducteur dont les terminaux de ces derniers sont connectés à un milliampèremètre l'électrode chaude est connectée au borne positif du multimètre et l'électrode froide est connecter à la borne négative si échantillon est un SC de (type n) on a une lecture positive sur le multimètre tandis que pour un SC de (type p) on a une lecture négative.

Une simple explication pour cette expérience c'est que, thermiquement excité (électrode chaude) il y a création de charge libres (augmentation de concentration dans la zone chaude) et sous l'effet de ce gradient de concentration les majoritaire commence à diffuser vers la zone froide le mouvement de ces porteurs majoritaire définit le sens du courant et par conséquent le sens de l'aiguille de l'ampèremètre le mouvement des porteurs est une diffusion qui obéies a la loi de fick [24]

Pour un SC type n

$$J_n = qn\mu_n E \quad (\text{II.4})$$

Pour un SC type p

$$J_p = qp\mu_p E \quad (\text{II.5})$$

Avec :

q : la charge des électrons.

n, p : nombre de porteur des électrons et des trous respectivement.

μ_n, μ_p : mobilité des électrons et trou respectivement.

E : champ électrique.

Ou le champ électrique E produit par un gradient de température est dit par définition le pouvoir thermoélectrique absolu (Q) suivant l'expression :

$$E = Q \text{grad}T = Q \frac{dT}{dx} \quad (\text{II.6})$$

Une ullustration schematique est donner par la **Figure II.18**

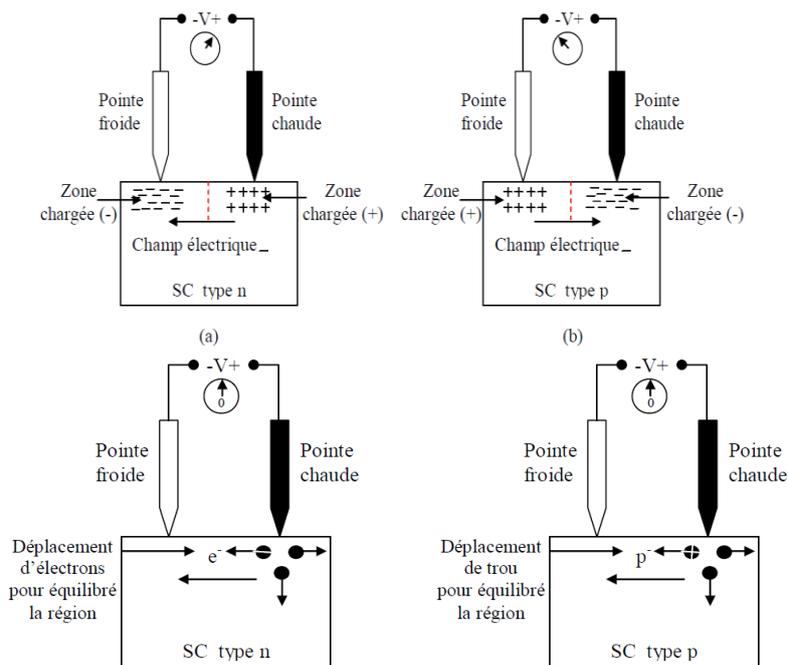


Figure II 18 Schéma de principe de technique de la pointe chaude
 (a) SC type n, (b) SC type p.

II .11.2 Méthode des quatres pointes

La méthode des 4 pointes est un bon outil pour la détermination de la résistivité pour les échantillon massif a trois dimensions ou a deux dimensions et pour plusieurs forme géométriques.

Realisation

Cette technique se realiseon posant quatre pointes (sondes) alignées sur la surface de l'échantillon à analyser deux sondes(extérieures) comme source de courant et deux sondes (intérieures) liées a un multimètre pour mesurer le voltage et on On tire une relation entre le voltage ,le courant, et la résistivité [28] **Figure II.19**

Condition de la méthode

- le diamètre de contact entre pointe et échantillon est petit devant la distance entre pointes
- la vitesse de recombinaison à l'interface pointe-échantillon est élevée (effet négligeable sur la conductivité)
- La résistivité de l'échantillon est uniforme
- Une surface plan sans irrégularité de matière

$$\rho = R_{\square} \times d \quad (\text{II.7})$$

$$R_{\square} = \frac{\pi \Delta V}{\ln 2 I} \quad (\text{II.8})$$

R_{\square} : est la résistance carrée.ou

d :épaisseur de la couche

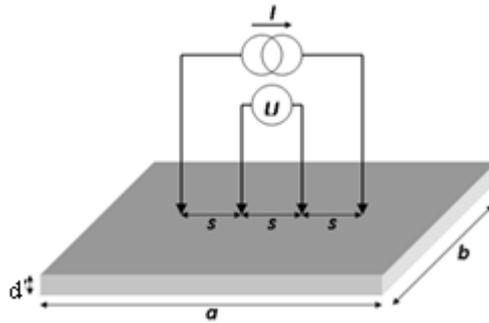


Figure II 19 méthode des quatre points

II .12.caractérisations optique

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètre. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques, d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques.

On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

a)Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que photo et cathodo-luminescence.

b) Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que ; les mesures de transmittance et de réflectance, et les mesures éllipsométriques.

Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'indice de réfraction optique, l'épaisseur du matériau et le gap optique.

II .12.1.La spectroscopie UV-visible

Cette méthode est une technique de caractérisation optique. Elle nous fournit plusieurs paramètres importants des films étudiés, généralement dans le domaine de la spectroscopie il existe des intervalles de longueurs d'ondes dans lesquels les mesures sont effectuées, On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde

Le principe de fonctionnement est représenté sur la **Figure II 20** en exploitant les courbes obtenues

Il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le largeur de queue de bande de valence et l'indice de réfraction [10]

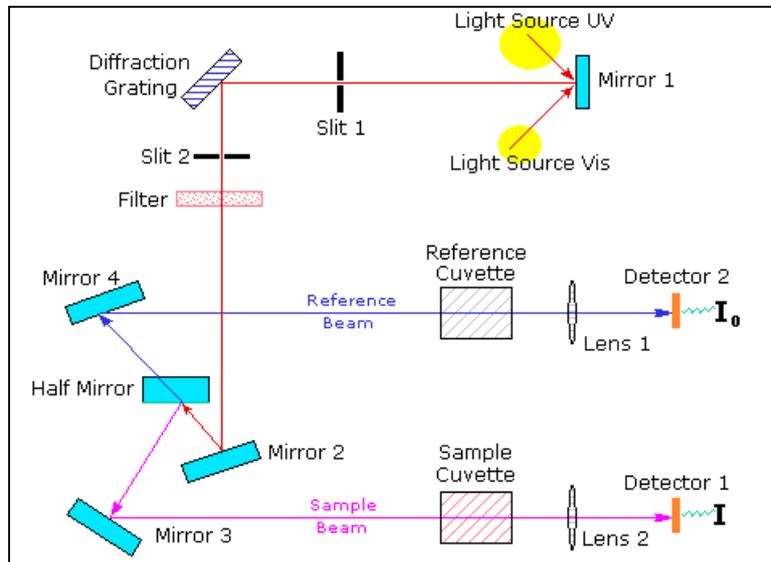


Figure II 20 principe de la spectroscopie UV

II .12.2.Détermination du coefficient d'absorption

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance T en (%) qui correspond à une énergie par la loi de Beer-Lambert. [17][18]

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (\text{II.9})$$

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} = \frac{T}{100} = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.10})$$

I_0 : est l'intensité de la lumière incidente, I : l'intensité lumineuse transmise, α le coefficient d'absorption et d l'épaisseur de la couche .cette relation peut s'écrire :

$$\alpha = 1/d \ln (I_0/I) \quad (\text{II.11})$$

Si on exprime T (λ) en %,cette expression devient :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T} \right) \quad (\text{II.12})$$

II .12.3 Détermination du gap optique

Pour un gap direct tel que celui du ZnO, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{II.13})$$

A : constant.

E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$: l'énergie d'un photon

Ainsi, si l'on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ (sachant que)

$$h\nu \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})} \quad (\text{II.14})$$

Et que l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses

(C'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur d' E_g , **Figure II 21**

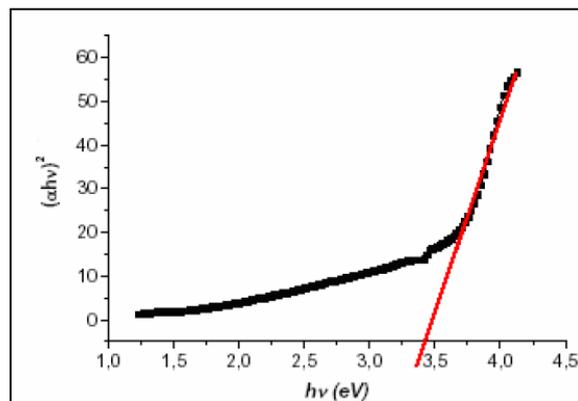


Figure II 21 : Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour une couche mince de ZnO.

Chapitre III

Procédures expérimentales **et résultats et discussions**

III.1 Introduction

Vu les applications technologiques intéressantes des nanostructures plusieurs travaux de recherches étaient faits ; des nanostructures (nanofils) alignées peuvent être réalisés par des particules catalyseur ou des particules pépins (noyau) ; une large échelle de croissance de nanofil est faite sur des substrats avec une couche primaire en saphir orienté C avec des nanoparticules d'Or (Au) comme catalyseur pour guider la croissance [1]

Malgré que la croissance peut être assisté par champ électrique ; dans plusieurs cas et selon les résultats de ces recherche la croissance ou l'alignement est assuré par l'accord de maille donc un revêtement primaire epitaxial s'avère nécessaire les couches utilisées sont en GAN ; saphir déjà cité, et ZnO cristallin... [4]

Mais reste que ces méthodes sont coûteuses est compliquées qui est un inconvénient sur le plan industriel

Ce que on va faire dans notre travail expérimental est de chercher un moyen pour réaliser des nanostructures sans avoir recours aux méthodes coûteuses et aux techniques compliquées ce qui est un bon reflet sur le domaine industriel et économique.

Donc ce chapitre est consacré à la description des méthodes d'élaborations (technique et protocoles utilisés) pour réaliser nos échantillons et à l'observation de ces derniers

III.2 Technique de dépôt

Au chapitre deux on a exposé une méthode de spray qui est une méthode de pulvérisation pneumatique (à l'air assisté) on a vu que pour atteindre des microgouttelettes de l'ordre de **30 µm** il faut une pression de **2 Bars**. Donc à la sortie de l'orifice de la bus de pulvérisation les microparticules sortent avec une vitesse très élevée donc ils arrivent sur le substrat avec une grande énergie cinétique il y a donc une très forte probabilité de désorption et par conséquent un mauvais dépôt. Par contre la pulvérisation par des ondes ultrasonique génère un spray doux. Dans notre travail on a réalisé nos couches avec deux techniques de dépôt par spray pyrolyse ultrasonique, l'une qui utilise un gaz vecteur l'autre sans gaz vecteur.

Dans les deux technique le spray arrive sur le substrat avec une vitesse moyenne qui permette un dépôt uniforme, il est bien à noter que si la vitesse des microgouttelettes est très réduite la température du substrat va les ralentir encore et les empêcher de se déposer

III.3. Le mécanisme de formation du spray

La fragmentation d'un volume liquide en gouttes est un phénomène physique qui fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales. Dans la plupart des mécanismes de formation de gouttelettes, si l'énergie ainsi transmise au volume liquide excède l'énergie de surface augmentée des dissipations visqueuses, la conservation d'énergie oblige le liquide à augmenter

sa surface pour augmenter son énergie superficielle. Selon la quantité d'énergie fournie au volume de liquide, les gouttelettes formées seront plus ou moins fines afin d'obtenir l'augmentation de la surface nécessaire pour rétablir l'équilibre énergétique [27]. Deux mécanismes différents sont évoqués pour expliquer l'atomisation ultrasonique. Les ondes **capillaires** et la **cavitation**. La première hypothèse avancée par Sollner (1936), pour expliquer la pulvérisation ultrasonique de liquides est basée sur la cavitation et est généralement attribuée à des systèmes fonctionnant à de hautes fréquences et de fortes intensités énergétiques. La cavitation acoustique est obtenue suite à la propagation d'ondes sonores, dites également ondes de pression, dans un liquide au repos. Si la variation de pression est assez grande pour amener localement la pression du liquide en dessous de la pression de vapeur saturante, une bulle apparaît, (début de pulvérisation).

La seconde hypothèse proposée pour expliquer la pulvérisation ultrasonique est basée sur l'instabilité de Faraday. Elle se manifeste par le développement d'ondes capillaires lorsque la fréquence de résonance du système est atteinte et que l'amplitude d'oscillation est suffisante pour faire naître ces ondes à la surface du film (alternance régulière de creux et de Crêtes). Les observations expérimentales de Lang (1962) ont établi que la perturbation à la surface du film liquide n'est autre qu'un croisement d'ondes capillaires formant un quadrillage régulier l'excitation imposée au film liquide ne produit une réaction importante que lorsque la fréquence de l'excitation correspond à une fréquence propre du système. En revanche, une petite excitation peut produire une réponse importante lorsque sa fréquence est égale au double de l'une des fréquences propres du système (Faraday, 1831). La fréquence f_s des ondes de Surface peut donc être écrite : $f_s = f / 2$ où f représente la fréquence de la force transversale Appliquée au film liquide. La longueur d'onde de l'onde de surface est donnée par [29]

$$\lambda_s = \left(\frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad \text{(III.1)}$$

σ :tension superficielle

ρ : densité du liquide

f : fréquence du transducteur

Il est évident que toutes les gouttes ne peuvent avoir un diamètre identique. Même si le spray ultrasonique présente une distribution étroite de diamètres de gouttes, des variations autour du diamètre moyen existent.

Les diamètres de la microgouttelette dépendent de plusieurs paramètres, des paramètres liées au liquide (tension de surface, viscosité) l'autre paramètre qui est la fréquence de l'onde du transducteur piézoélectrique qui génère ces ondes.

Le diamètre de la microgouttelette est donné par l'équation III.2 [29]

$$d_p = 0.34 \left(\frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad \text{(III.2)}$$

σ :tension de surface du liquide

ρ :densite du liquide

f :la frequence du transducteur

III.4.Pulvérisation ultrasonique

III.4.1.spray ultrasonique assisté par gaz vecteur

Cette technique consiste à pulvériser la solution a déposée et guider cette vapeur vers le substrat par un gaz vecteur La pulvérisation est assurée par un transducteur qui se place au-dessous du récipient qui porte la solution(firole) lors de la vibration de la membrane du transducteur à une fréquence de 2.4 MHZ l'onde est transmise à travers Léau(support de propagation) qui est contenue dans le cristallisoir vers la firole qui a son tour transmis la vibration ultrasonore a la solution qui s'évapore et comme ça on obtiens une vapeur (aérosol)à l'intérieur de la firole qui est transporté vers le substrat à l'aide d'un gaz vecteur généré par un générateurs d'azote de type (Hitachi) ainsi la solution en phase vapeur(aérosol) va voyager le long d'un tube en pyrex jusqu'au substrat. Le substrat et le porte substrat sont à l'intérieur d'un tube en quartz qui est à son tour à l'intérieur d'une bobine chauffante

La Figure III.1.a et **La Figure III.1b** donnent respectivement la photo du montage utilisé et le schéma qui explique le fonctionnement du système et montre l'itinéraire de l'aérosol depuis La firole vers le substrat



Figure III.1. (a) photo du montage utilisant le gaz vecteur

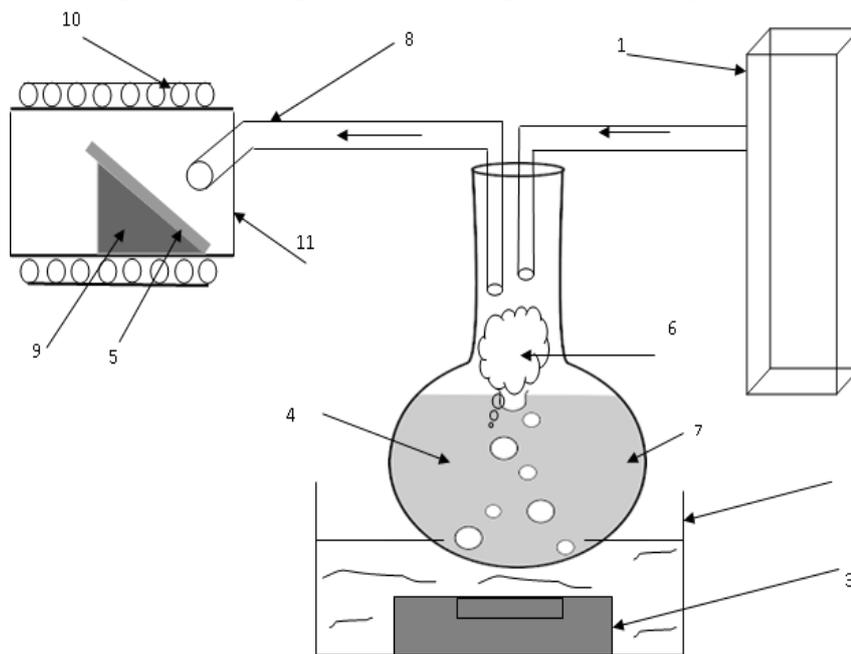


Figure III.1.b. Schéma du montage utilisant le gaz vecteur

1 : générateur d'azote
 2 : cristalliseur
 3 : transducteur
 4 : solution
 5 : substrat
 6 : vapeur aérosol

7 : fiole
 8 : tube en pyrex
 9 : porte substrat
 10 : bobine de chauffage
 11 : tube en quartz

Le générateur d'azote

Le gaz vecteur est assuré par un générateur d'azote de type (Hitachi) avec un débit d'écoulement gazeux de 15 L/min. il est équipé d'une vanne réglable qui permet de régler le flux du gaz selon le besoin de l'expérience

Le cristalliseur il contient de l'eau ou se propage l'onde générée par le transducteur plongé dans l'eau

Le transducteur ultrasonique

Le transducteur utilisé **Figure III.2** à une fréquence de résonance de 2.4 MHz donc on peut atteindre des microgouttelettes de très petits diamètres (0.1 à 1) μm [26]



Figure III.2 Transducteur ultrasonique

La solution : c'est le matériau à déposer (précurseur + solvant) en phase liquide qui va être pulvérisé (aérosol) et reviendra sur la solution et le solvant d'une façon détaillée au paragraphe ultérieur

Le substrat : il peut être en verre ou silicium comme on le verra plus tard

La fiole : c'est un centenaire en pyrex qui contient la solution

Le tube en pyrex : c'est le tube où circule la vapeur de la solution (aérosol) depuis la fiole jusqu'au substrat. Lors du transport des microgouttelettes vers le substrat il y a des collisions entre ces dernières et on a une coalescence c'est à dire que des microgouttelettes s'unissent pour former une seule microgouttelette plus grosse. Donc il y a beaucoup de microgouttelettes qui arrivent sur le substrat avec un diamètre plus grand d'ailleurs c'est l'un des inconvénients du dépôt assisté par un gaz vecteur **Figure III.3**

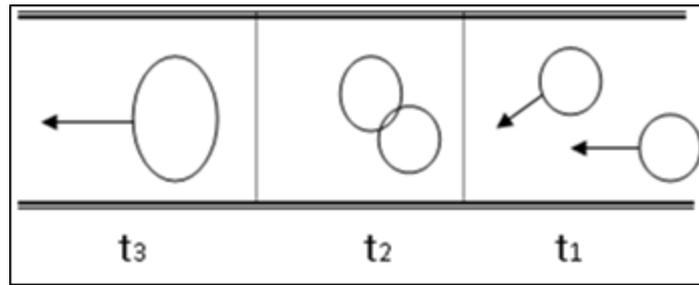


Figure III.3. Schéma montrant la coalescence

A (**t1**) les particules se déplacent à des vitesses différentes et suivant des directions différentes donc il y a une très grande probabilité de collision, à (**t2**) Il y a une collision entre particules, à (**t3**) les microgouttelettes se rassemblent pour former une seule microgouttelette plus grosse donc il y a coalescence

Le porte substrat : il est en céramique pour résister aux hautes températures

La bobine de chauffage : Le système de chauffage est assuré par une bobine chauffante qui contient à l'intérieur un tube de quartz qui enveloppe le porte substrat et le substrat, la température de la bobine est commandée par un variateur de courant **Figure III.4**

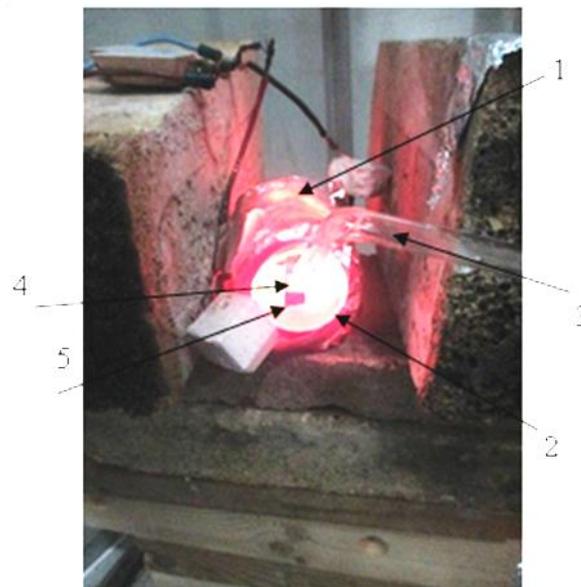


Figure III.4 système de chauffage

1 : bobine chauffante

5:porte substrat

2:tube en quartz

3: tube en pyrex

4: substrat

Le tube en quartz : il est placé à l'intérieur de la bobine pour garder la température uniforme et empêcher la ventilation du substrat à travers les spires de la bobine

III.4.2.Spray ultrasonique sans gaz vecteur

Dans cette technique on a réalisé la pulvérisation grâce à un bain ultrasonique (pour nettoyage de substrat) en exploitant les ondes ultrasonores qui se propagent dans l'eau du bain à ultrason par l'intermédiaire d'une tige en inox (support de propagation), l'une des extrémité de la tige est plongée dans la cuve du bain qui collecte les vibration qui se propagent dans l'eau, et les transmettent ensuite à l'autre extrémité qui reçoit les vibrations jouant ainsi le rôle d'une membrane vibrante qui pulvérise la solution déposée. Le bain ultrason utilisé est de type (Nahita -620/ 3) montré sur la **Figure III.5** sa fréquence de résonance est de 40KHZ donc il permet d'avoir des microgouttelettes de 40 μm de diamètre



Figure III.5.bain ultrason **Nahita -620/ 3**

Le système de chauffage est pratiquement le même que la technique précédente. La tige en inox doit être à l'intérieur du tube de quartz qui porte le substrat, le substrat est au-dessus de l'extrémité de la tige à une distance de quelques cm, quand on pose la goutte de solution sur la tige (membrane vibrante) grâce à une seringue, la goutte se pulvérise et elle va se déposer sur le substrat chaud et ainsi on obtient de cette façon un dépôt.

Le montage de l'expérience décrite est montré sur la **Figure III.6. a**. Le schéma du principe est donné par la **Figure III.6 .b**.

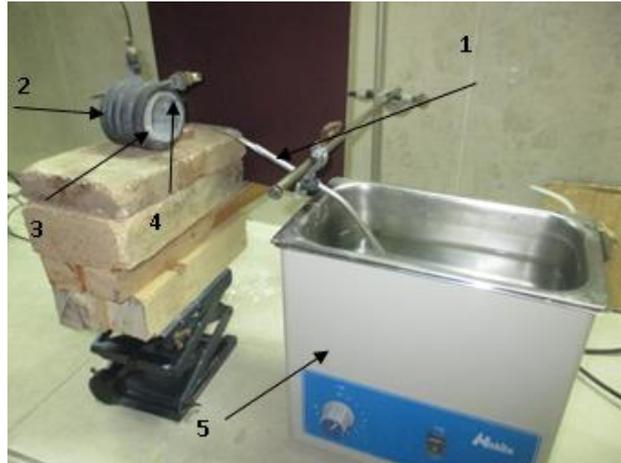


Figure III.6.a. Montage du dépôt utilisant un spray sans gaz vecteur

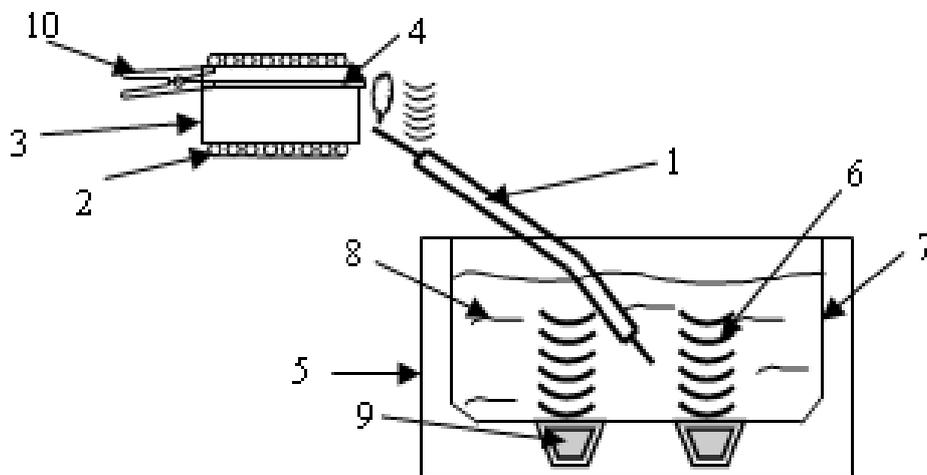


Figure III.6.b. Schéma du montage utilisant un spray sans gaz vecteur

- 1 : Tige en inox
- 2 : bobine de chauffage
- 3 : Tube en quartz
- 4 : Substrat
- 5 : Bain ultrason
- 6 : Vibrations ultrasonores
- 7 : Cuve du bain ultrason
- 8 : Eaux
- 9 : Transducteurs
- 10 : Pincette porte substrat

III.4.3 avantage de la technique spray

- distribution très étroite du diamètre des gouttelettes
- possibilité de contrôler le diamètre moyen des gouttelettes (fréquence du transducteur) et le débit du liquide à pulvériser

- Possibilité de pulvériser de très petits débits
- C'est une technique économique et simple
- Elle permet des couches uniformes

III.5 choix et préparation des substrats

a) choix des substrats

Dans notre travail on a utilisé deux sortes de substrat

-i) les substrats en verre

En raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ($\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat et pour des raisons économiques, pour leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible et en plus les substrats en verre ont une inertie chimique vis-à-vis de l'élément déposé

-ii) Substrats en silicium

Contrairement au substrat amorphe (le verre) le silicium a un arrangement cristallin donc il favorise mieux la croissance des structures nanométriques quoi que selon la littérature pour obtenir des structure nano bien arrangées il faut une couche catalytique généralement (l'or : Au sur le saphir c)

L'autre avantage du **Si** sur le verre c'est que, pour la caractérisation on n'a pas besoin d'une couche de métallisation pour éviter le problème de charges émises par le (MEB)

b) Nettoyage des substrats

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité donc il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage

Substrats de verres

- Nettoyage avec l'eau savonneuse jusqu'à la sensation d'un frottement audible
- Nettoyage dans un bain d'acétone soumis à des ultrasons pendant 15 min ambiante
- Nettoyage dans un bain d'éthanol soumis à des ultrasons pendant 15 min
- Nettoyage dans un bain d'eau distillée soumis à des ultrasons pendant 20 min.
- Séchage à l'azote à l'aide d'un générateur de type (Hitachi) avec un débit d'écoulement gazeux de 15 L/min.

Substrats de silicium

Pour le protocole du nettoyage du silicium

- Nettoyage dans un bain d'acétone soumis à des ultrasons pendant 15 min ambiante
- Nettoyage dans un bain d'éthanol soumis à des ultrasons pendant 15 min

C'est des substrats réactifs à l'air ils sont mis dans une solution HF pendant quelques minutes

- Séchage à l'azote

III.6 Préparation de la solution

La solution que nous avons utilisée pour le dépôt de nos couches est composée d'acétate de zinc comme précurseur et comme solvant on a utilisé :

Le méthanol(CH₃OH) mais à partir d'une certaine température il s'enflamme donc aux températures élevées on a utilisé l'eau bidistillée et on ajoute de l'acide acétique à 10%

i) Propriétés physiques de L'acétate de zinc

- La formule moléculaire : Zn(C₂H₃O₂)₂ · 2H₂O
- La masse molaire. 219,50 g/mol
- État physique : Solide
- Densité : 1,735 g/ml à 20°C
- Point de fusion : 237°C

ii) calcul de la masse en fonction de la concentration

Pour une concentration C on a :

$$C = \frac{n}{V} \quad (\text{III.3})$$

Avec:

C : la concentration de la solution (mole/l)

n: Le nombre de mole (mole).

V_{méthanol} : le volume du solvant (ml).

$$n = \frac{m}{M} \quad (\text{III.4})$$

m : la masse de l'acétate de zinc

M : la masse molaire de l'acétate de zinc (gr/mole).

On combine entre les deux équations en trouve que :

$$C = \frac{m_{Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O}}{V_{\text{méthanol}} \cdot M_{(C_2H_3O_2)_2 Zn \cdot 2H_2O}} \quad (\text{III.5})$$

$$m_{(C_2H_3O_2)_2 Zn \cdot 2H_2O} = C \cdot V_{\text{méthanol}} \cdot M_{(C_2H_3O_2)_2 Zn \cdot 2H_2O} \quad (\text{III.6})$$

Avec :

$m_{(C_2H_3O_2)_2 Zn \cdot 2H_2O}$: La masse acétate de zinc

$M_{(C_2H_3O_2)_2 Zn \cdot 2H_2O}$: Masse molaire acétate de zinc

Ainsi on calcule donc la masse de l'acétate de zinc en fonction du volume du solvant à chaque préparation de solution par la formule III.5

III.7 protocoles du dépôt

Pour commencer notre travail on avait plusieurs paramètres à faire varier (concentration, température, distance entre la source du spray et le substrat, le solvant, et même la technique de dépôt) le paramètre dominant et essentiel au quel on a porte plus d'intention durant nos manipulations expérimentales, est la température du substrat.

III. 8 résultats et discussions

III. 8.1. effet de la solubilité

- Premier échantillon

Nous avons commencé nos dépôts à partir de 300°C mais selon nos observation (microscope optique c'est à partir 400 °C qu'on commencera à expose nos échantillons parce que les échantillons avait presque tous la mêmes morphologie (granulaire) donc les premier échantillons qu'on va exposer est à partir de 400°C malgré la disponibilité des échantillons à des températures inferieures

Nous avons porté le substrat à une Température de substrat de ($T_s = 400^\circ\text{C}$) avec une Concentration de (0.1M) mais avec une agitation manuelle de quelque secondes, ce qui donne une mauvaise solution qui influence la qualité des dépôts des couches minces donc l'agitation de la solution est un paramètre très important.

La distance entre la source de vapeur d'aérosol et le substrat de 1.5cm.

Le Solvant utilisé est le méthanol (dangereux).

La caractérisation est faite par un microscope optique avec un agrandissement (x100)

La technique de dépôt est le bain ultrason, c'est à dire un dépôt sans gaz vecteur Le substrat utilisé est un substrat en verre.

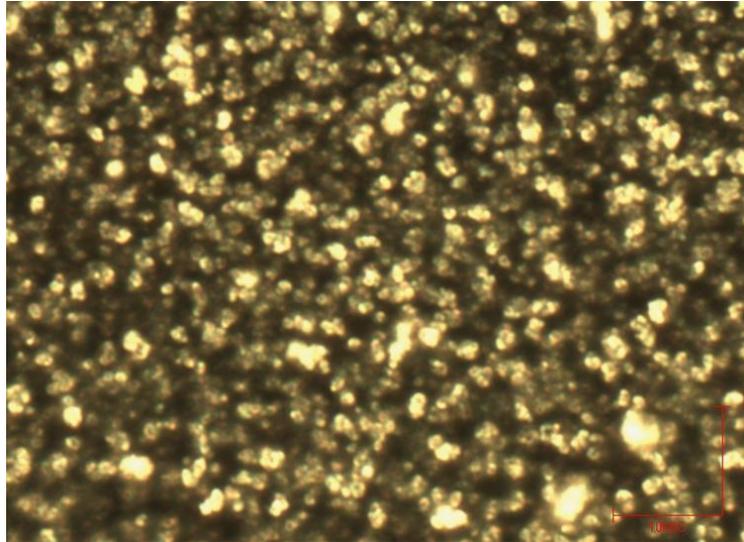


Figure III.7 image par microscope optique d'un échantillon déposé à 400°C

Comme on le voit **Figure III.7** la couche est constituée d'une structure granulaire régulière avec des diamètres de grain très grand qui est du probablement à la mauvaise agitation de la solution ; à l'œil nue on voit une solution transparente mais en faite l'acétate de zinc ne se dissous pas complètement dans le solvant ce qui donne des couches de mauvaise qualité, pour le reste des échantillons l' agitation de la solution est assuré avec un barreau magnétique pendant une heure

III.8. 2) influence de la technique

Nous avons préféré d'exposé les échantillons par un ordre croissant de température, dans ce paragraphe on va voir deux échantillons qui ont été élaborés par deux techniques différentes en gardant tous Les autres paramètres du Protocoles identique (même concentration ,même solution, même température de substrat T_s , même distance de jet)

- La première technique est le dépôt par spray ultrasonique direct (sans gaz vecteur)
- La deuxième technique est le dépôt par spray ultrasonique avec gaz vecteur Le reste des paramètres est le même pour les deux techniques. La Température des substrats est de 440°C

La Concentration de la solution est de 0.1M. Les substrats utilisés sont des substrats en verre.

Des caractérisations par **MEB** et **AFM** sont faites pour les deux échantillons

a) Échantillon élaboré par bain ultrason (sans gaz vecteur)

- Échantillon 2

La **Figure III.8.a** et **Figure III.8.b**. Représentent respectivement les images AFM et MEB de l'échantillon 2. D'après les deux images on voit que les grains sont sphériques à une certaine limite et de taille qui varie de (85 à 120 nm).

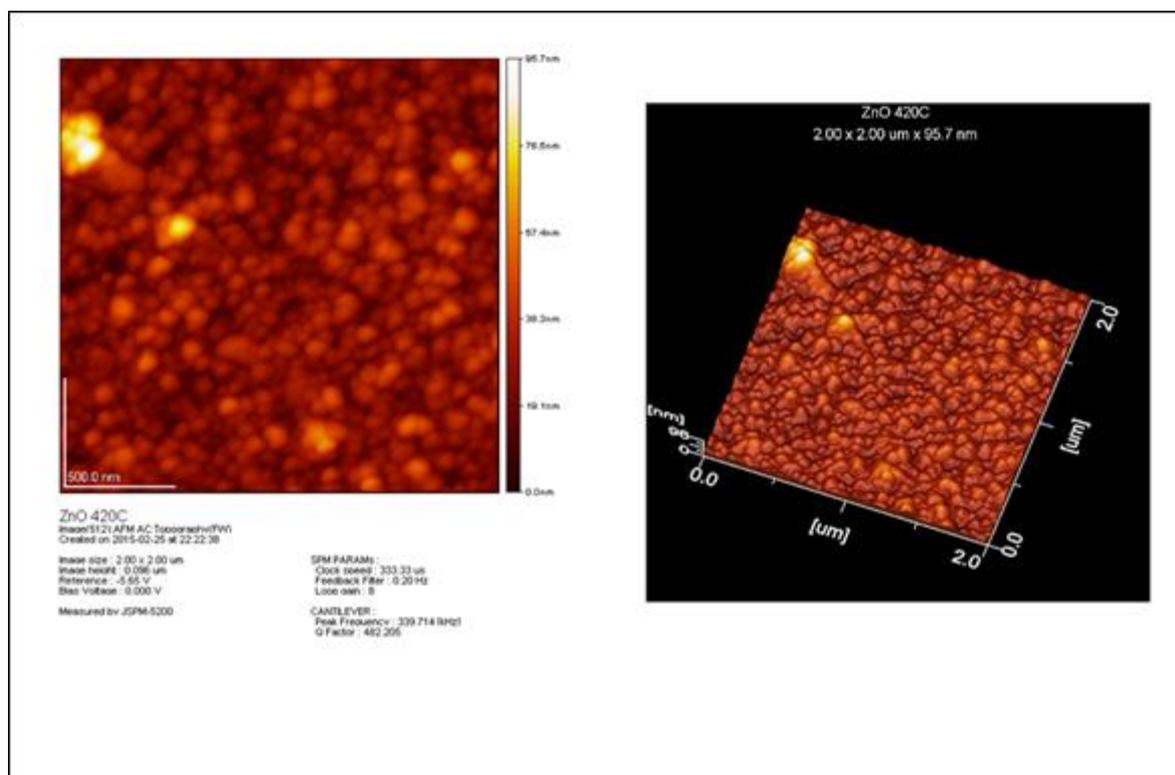


Figure III.8.a. Photo AFM d'un échantillon déposé 440°C par BAIN US

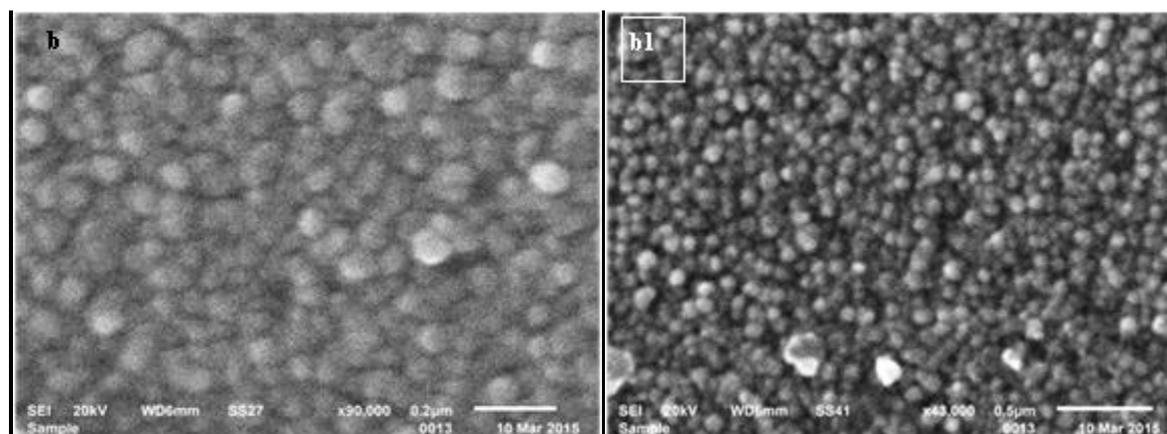


Figure III.8.b. Photo MEB d'un échantillon déposé 440°C BAIN US

b) Échantillon élaboré par ultrason avec gaz vecteur

- Échantillon 3

La **Figure III.9**, représente la photo AFM de l'échantillon, dont la taille varie de (350-450nm) on remarque que tous les grains ont tous la même forme (excepte ceux qui sont en voie de

croissance) chaque grain est constitué d'un grain de grande taille au quelle sont collés deux Petit grain de petite taille donc les grains ont une structure régulière et bien ordonnée (pas des grains de formes aléatoires).

Une deuxième remarque c'est que la taille des grains de la **Figure III.9** est plus importante que la taille des grains déposés par la technique bain ultrason (sans gaz vecteur) **Figure III.8** malgré que le protocole et les conditions de dépôt sont identiques (Température de Substrat, distance de jet, concentration,

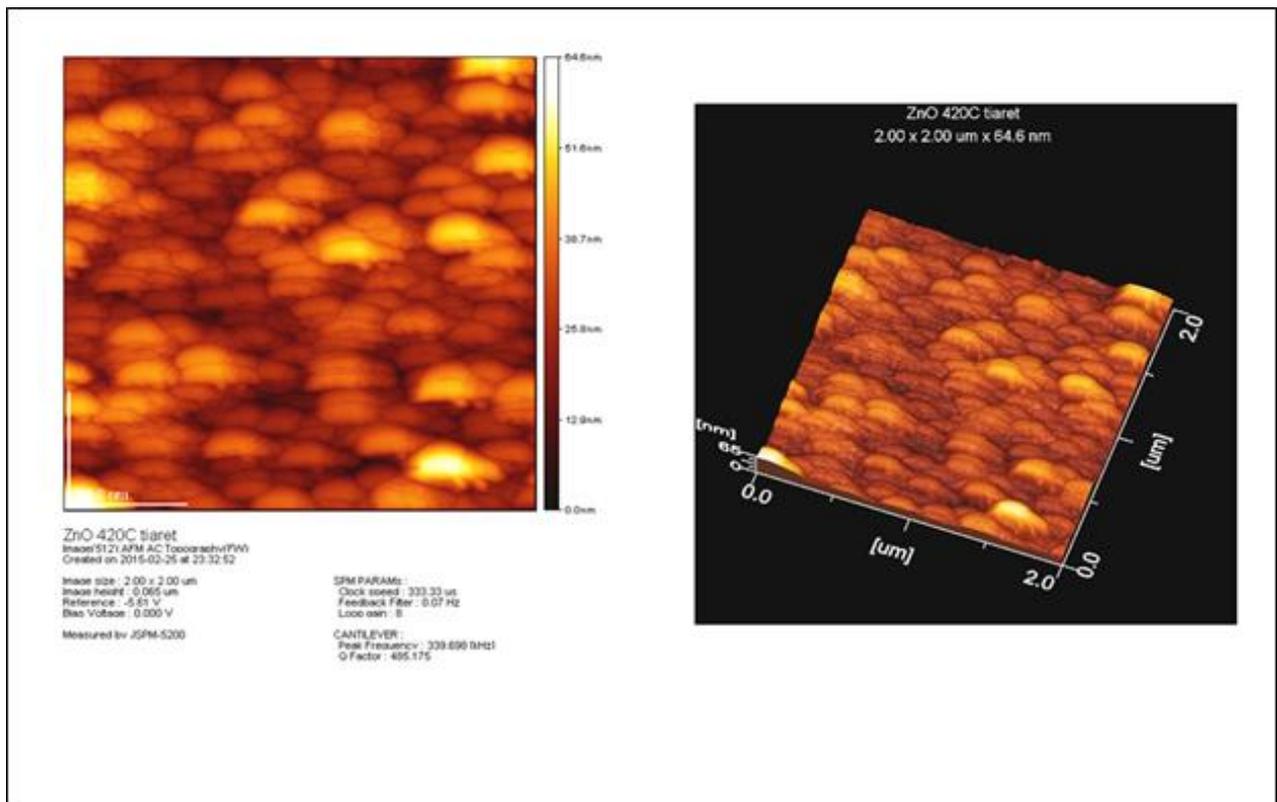


Figure III.9. Dépôt 440°C avec gaz vecteur

Rappelons que les microgouttelettes déposés par la technique qui utilise le gaz vecteur sont de l'ordre de (0.1 à 1) μm donc environ 60 Foix plus petit que les microgouttelettes déposés par bain ultrason(40 μm) donc la quantité de matière porté par la densité d'aérosol fournie par la technique bain ultrasons **Figure10** est plus importante que celle transporté par le gaz vecteur donc la quantité de matière déposé par la technique bain ultrasons induit une chute de température plus importante, la quantité de chaleur transféré du substrat vers la microgouttelette est :

$$\Delta Q = mC_p\Delta T \quad (\text{III.7})$$

m : la masse de la microgouttelette

C_p : capacité calorifique du liquide de la solution

ΔT : gradient de température

Par conséquent la couche déposée par bain ultrasons se trouve déposées à une température inférieure malgré que la température du substrat est la même pour les deux échantillons c'est pourquoi les diamètres des grains de la couche déposée par bain ultrasons sont plus petits



Figure.10 : aérosol développé par la technique bain ultrasons

Donc le grand diamètre des microgouttelettes l'a emporté sur la ventilation provoqué par le gaz vecteur, si les diamètres des microgouttelettes est le même pour les deux techniques le dépôt par gaz vecteur va provoquer un gradient de température plus important

N.B La photo de la **Figure III.8.b1** est prise pour une grande surface pour montrer l'uniformité du dépôt

III.8.3) effet de la durée de dépôt

- Échantillon 4

Pour cet échantillon la température de dépôt est de 500°C, la Concentration 0.2M, la Technique utilisée est le bain à ultrasons le substrat est en verre

Après une série d'échantillons élaborés dont les morphologies sont des structures granulaires Un autre paramètre qu'il fallait valider c'est la durée du dépôt, on a élaboré une couche avec une durée très courte (3 à 4 secondes) pour pouvoir étudier la cinétique de croissance, d'après l'analyse AFM de l'échantillon on a obtenues des anneaux en début de croissance avec un diamètre (180 à 200nm) **Figure III.11.a**

Chaque anneau est formé de quatre grains ou colonne de plus petit diamètre d'environ (70nm)

Sur la **Figure III.11** on voit une structure avec un ordre très régulier.

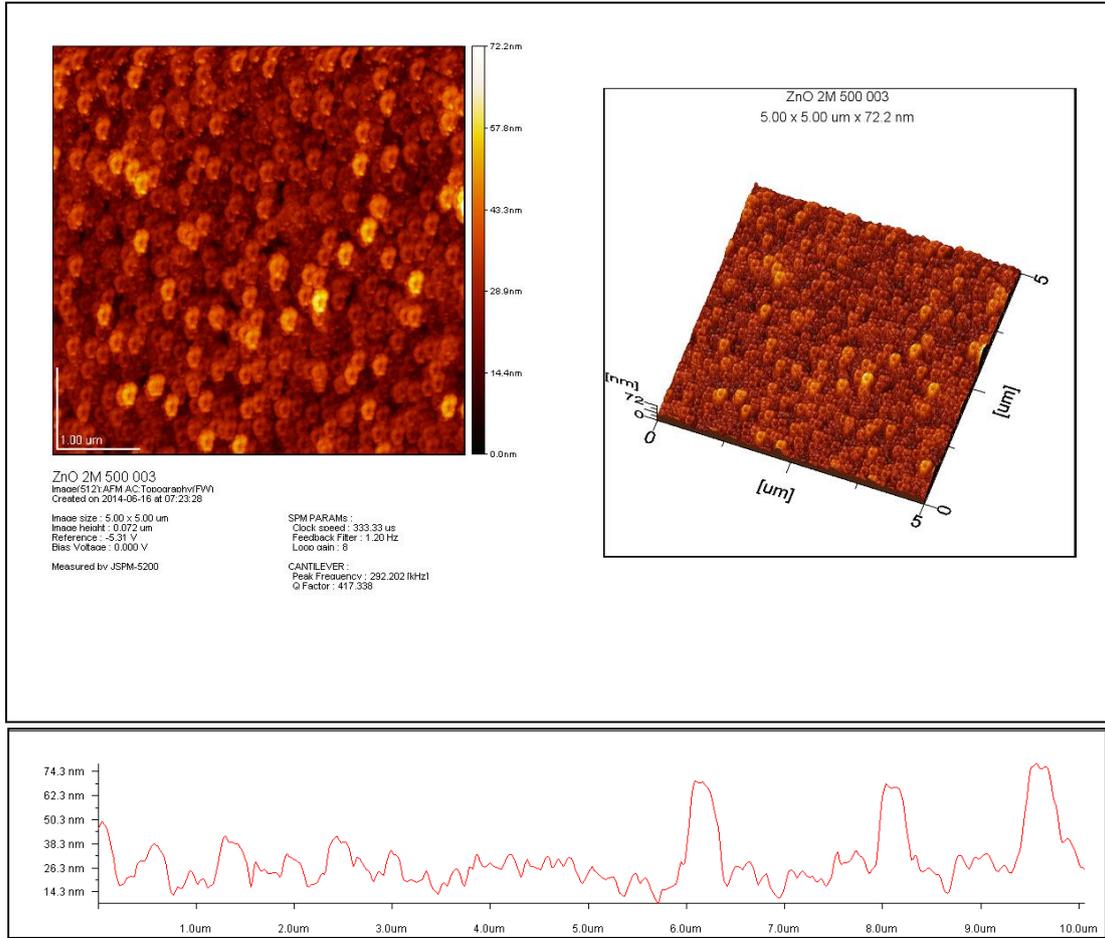


Figure III.11.a. Depot a 500°C a courte durée

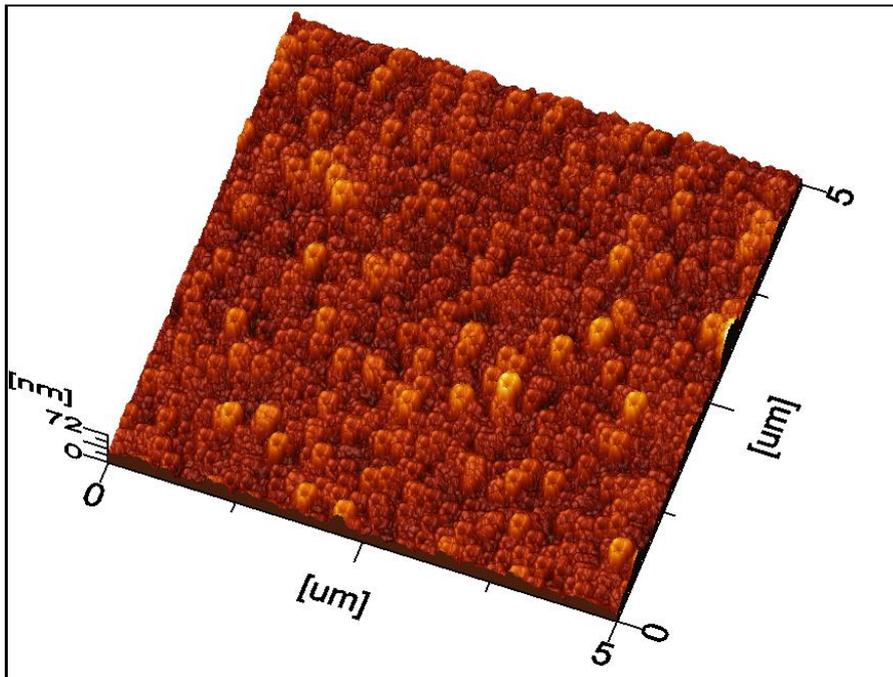


Figure III.11.b. Image AFM 3D

Une deuxième image **Figure III.13** prise sur le même échantillon mais dans une zone différente qui a une différente morphologie et avec les tailles des grains plus petits (45nm) et qui a une morphologie différente en (nid d'abeille).

On pense que cette zone du substrat est la zone en dehors du tube de quartz donc elle est à une température moins élevée représenté en couleur grise sur la **figure III.12** et la densité du spray est faible ce qui a donné une couche très mince comme on peut le voir sur **Figure III.13.b** (des taches blanche qui représente le substrat ce qui nous informe sur la minceur de la couche)

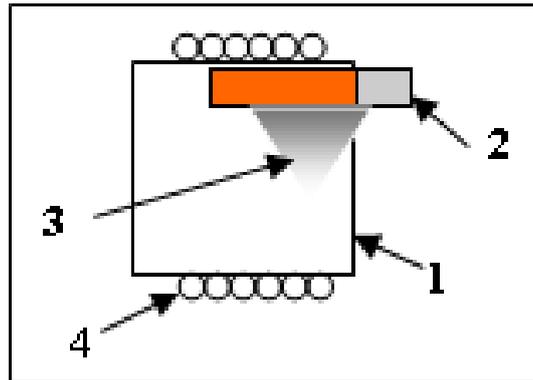


Figure III.12 une partie du substrat est à une température inférieure

1 : tube en quartz

2 : substrat

3 : spray

4 : bobine chauffante

Le diamètre des grains de la zone chaude sont plus grand que le diamètre des grains de la zone froide

D'après la **Figure III.13.b** un paramètre qui doit être pris en considération c'est le débit du spray durant le dépôt qui a une influence, et il faut rappeler que la durée du dépôt est très courte donc, d'autant que le flux du spray est minimal les dépôts obtenus ont une morphologie régulière c'est pourquoi pour le reste de nos dépôts on a minimisé la durée de dépôt pour minimiser le gradient de température.

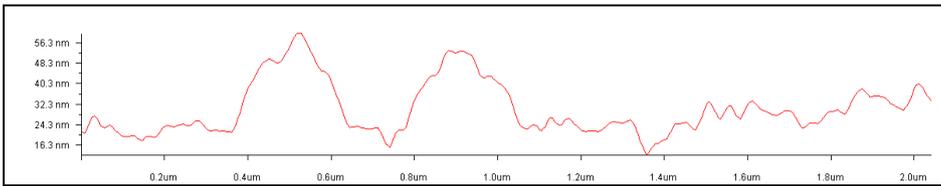
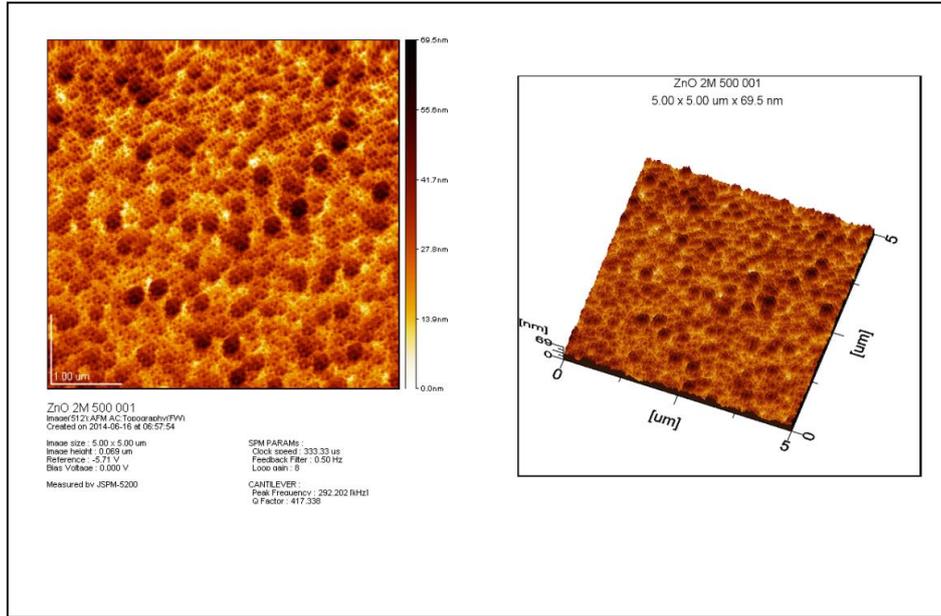


Figure III.13.a image du même échantillon pour une zone différente

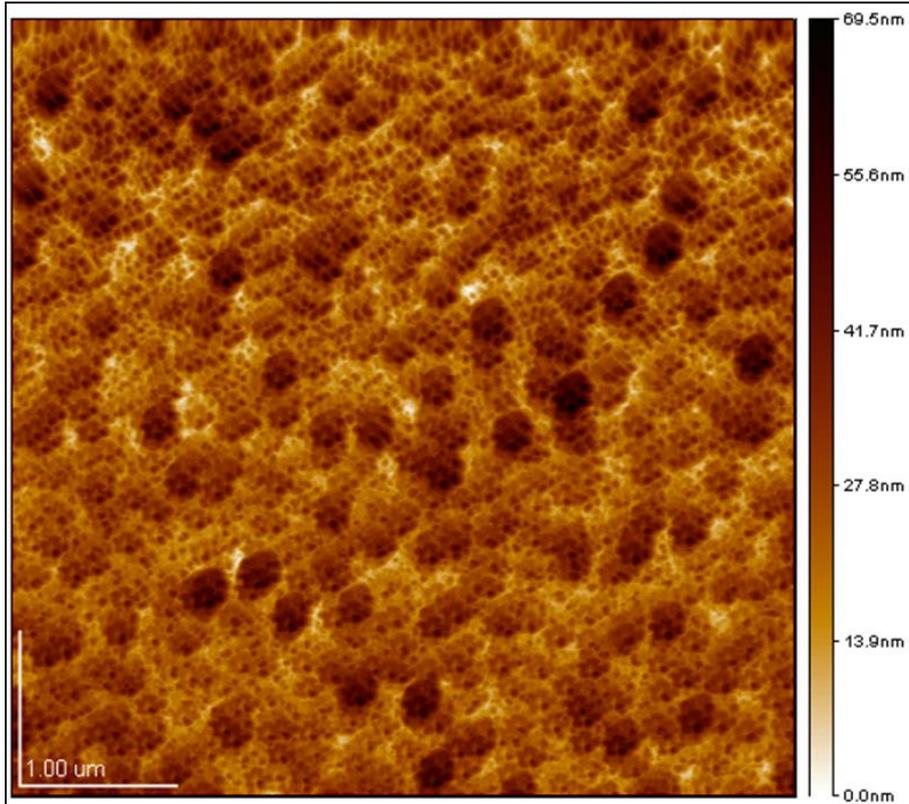


Figure III.13.b. Agrandissement de l'image de la structure en nid d'abeille

III.8. 4) effet du solvant

- Échantillon 5

Contrairement aux échantillons déjà élaborés, pour cet échantillon on a utilisé l'eau comme solvant au lieu du méthanol

Température de substrat : $T_s = 500^\circ\text{C}$

Substrat : le substrat est en verre

Concentration : la concentration est de 0.07 M

Technique : Bain Ultrasons (sans gaz vecteur)

On a conservé la même température de dépôt et on a déposé avec la même technique que l'échantillon précédent sauf que le solvant était de l'eau à la place du méthanol on a obtenu des couches avec des grains dont la taille est de (200 à 250nm) zone (1) **Figure III.14**

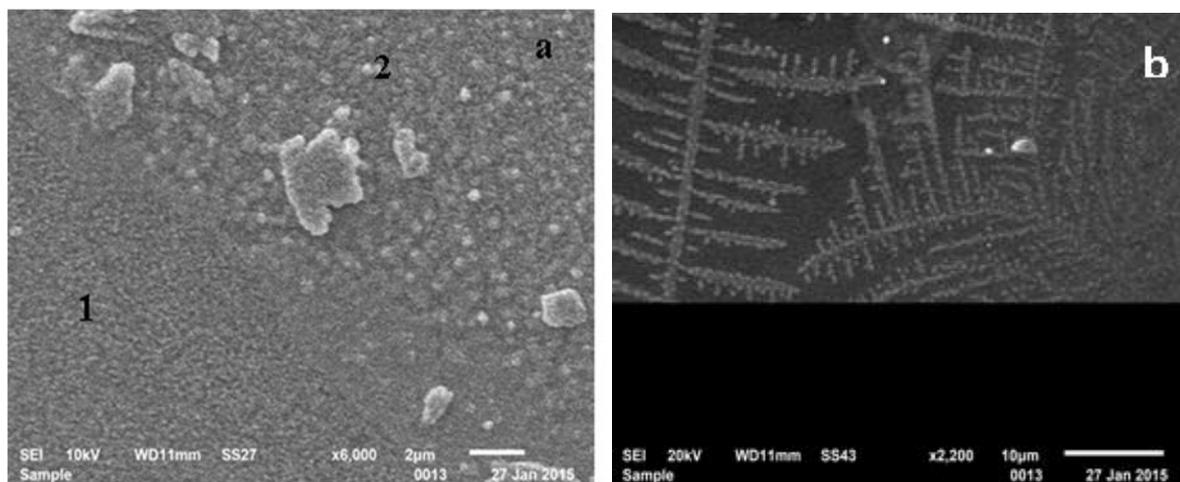


Figure III.14 échantillon élaboré par une solution dissous dans l'eau

la taille des grains est légèrement plus grande(200 à 250nm) que la taille des grains des échantillons dissous dans le méthanol ou la taille des grains est de(180 à 200nm) malgré que les paramètres sont les mêmes (température, type de substrat et la technique de dépôt) que l'échantillon précédent cette différence des tailles des grains est probablement à l'effet du solvant car le méthanol s'évapore plus rapidement que l'eau donc pour le méthanol, la microgouttelette sous l'effet de la température à proximité du substrat arrive avec un diamètre très réduit et en plus pour une même fréquence de pulvérisation(40 KHZ) le méthanol donne un aérosol de plus petites microgouttelettes à cause de sa tension superficielle inférieure à la tension superficielle de l'eau la **formule III.1**.

On remarque sur la **Figure III.14.a**, l'existence de deux zones la **zone (1)** qui est notre dépôt avec la taille des grains (200 à 250 nm) et une **zone(2)** où la taille des grains est de (380 à 500nm) cette taille importante des grains est due aux grandes microgouttelettes très grandes même, relativement les microgouttelettes du spray (c'est des crachats de gouttelettes d'environ

(300 μm) de diamètre selon la littérature ces grosse microgouttelettes abaissent la température, donc normalement on aura des tailles de grains plus petites mais les tailles des grains sont importantes, donc, le phénomène à un lien non pas avec la température mais avec le gradient de température, même chose pour des échantillons qu'on verra plus loin là où le diamètre des grains est grand à cause du diamètre important des gouttelettes. La couche dépend fortement du diamètre des microgouttelettes, même chose Pour la **Figure III.14 (b)** on obtient une croissance parallèle au substrat à cause des grands diamètres de gouttelettes donc Il y a un diamètre seuil là où on passe d'un dépôt par spray vers un dépôt par microptiage. Selon la littérature cette croissance est due à une croissance rapide principale suivant le plan (0001) et des croissances secondaire suivant le plan ($1\bar{1}00$), la **Figure III.14(c)** [31]

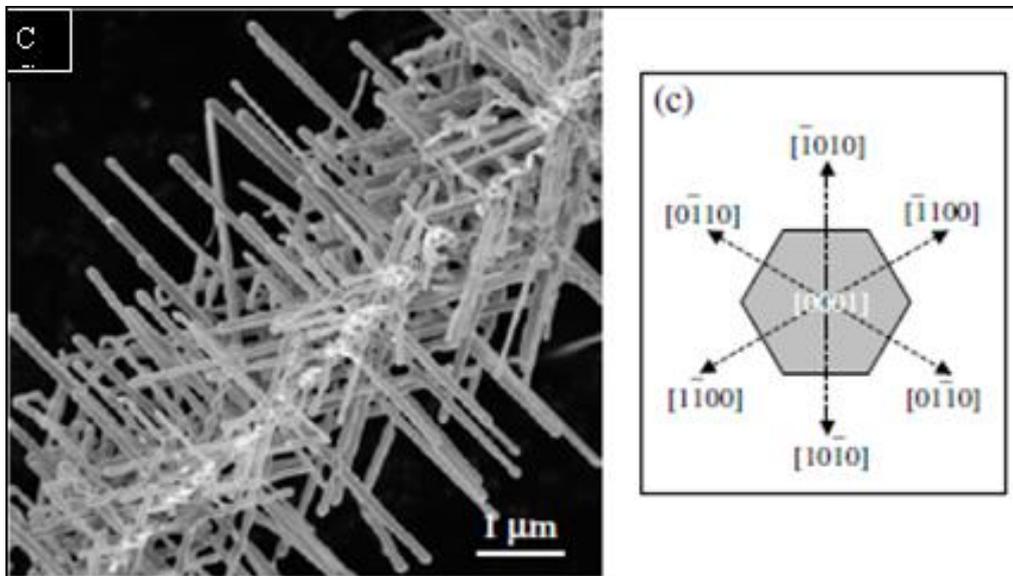


Figure III.14(c) croissance principale et secondaire [31]

La **Figure III.14(d)** donne un schéma qui montre la cinétique de croissances suivant les plans (principal et secondaires).

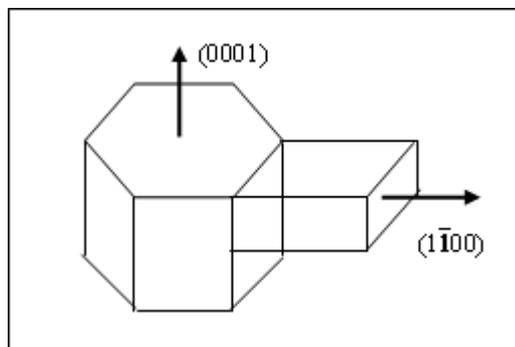


Figure III.14 (d) cinétique de croissance

III.8. 5- effet de la distance du jet

- Échantillons (6 et 7)

D'après les échantillons précédents la morphologie et la taille des grains ne sont pas fonction d'un paramètre bien précis par exemple. La taille des grains de l'échantillon (3) élaboré à 440°C est plus grande que la taille des grains de l'échantillon (4) élaboré à 500°C, selon la température on devait avoir le contraire mais ce n'est pas le cas, donc on doit valider plusieurs paramètres l'un des paramètres important est la distance du jet. On a élaboré deux échantillons avec des paramètres identique seulement la distance du jet qui est différente. Protocole :

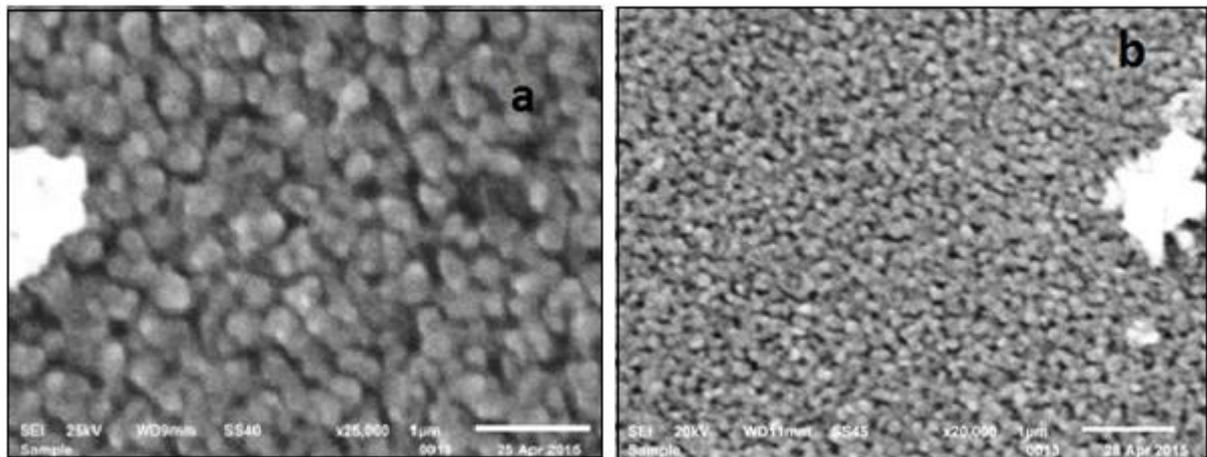
La température du dépôt est de 720°C

La Concentration est de 0.1M

Distance de jet pour échantillon 6 (a) : 1.5cm

Distance de jet pour échantillon 7(b) : 4.5cm

Les substrats sont en silicium

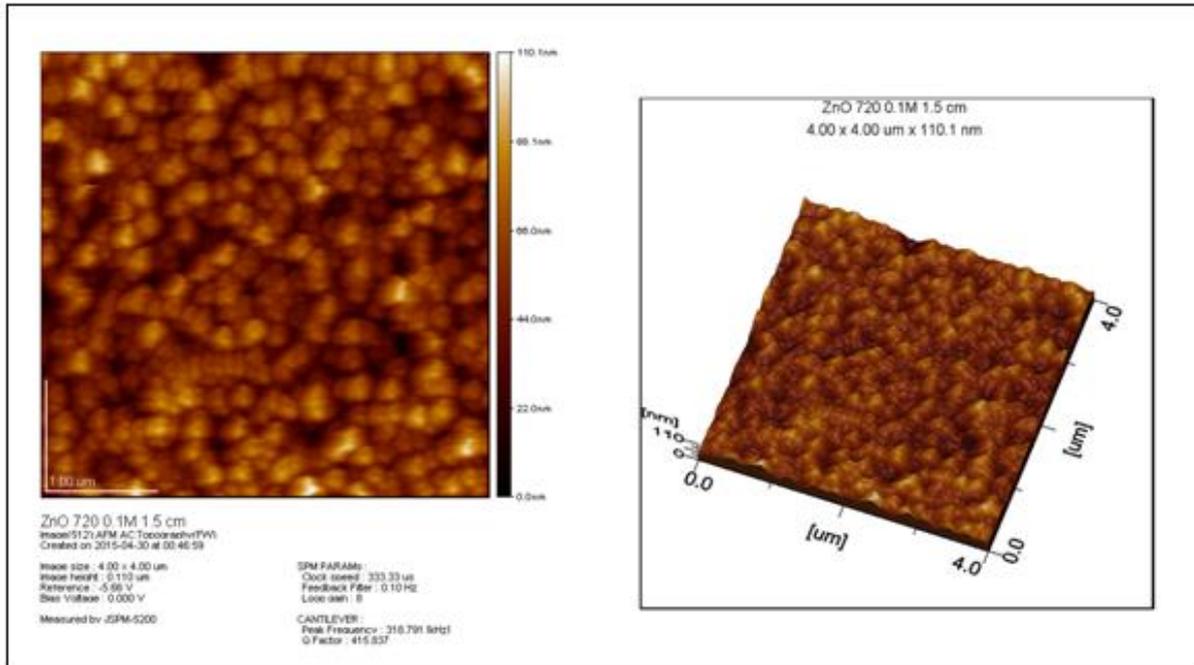


Figures III.15. Ts= 720°C [(a)distance du jet = 1.5cm, Ech-6] et [(b) distance jet=4.5cm Ech-7]

Selon les **figures III.15.(a)** et **III.15.(b)** la taille des grains est affecté par la distance du jet, a une distance de 1.5cm la taille des grains est de (250 à300 nm) or que pour une distance de 4.5 cm la taille des grains est de (110 à150 nm), car pour les microgouttelettes d'environ 3µm la distance de quelques centimètres dans une atmosphère chaude est considérable ,durant le parcours elle s'évaporent et leur tailles se réduit jusqu'à leur arrivées sur le substrat et sous l'effet de la température elles sont déviées de leur trajectoire donc elles sont étalée sur une grande surface et elle se cristallisent avant qu'elles diffusent les une vers les autres pour réaliser une coalescence (gros grains). La **figure III.16** est la photo AFM de l'échantillon 6 température de dépôt 720°C et distance du jet 1.5 Cm

Distance des jets (cm)	Diamètres des grains (nm)
1.5	250 à 300
4.5	110 à 150

Tableau III.1. Diamètres des grains en fonction des distances des jets



Figures III.16. Photo AFM de l'échantillon (6) $T_s=720^\circ\text{C}$ distance 1.5cm

III.8.6 effet de la concentration

L'un des paramètres qu'on a varié est la concentration, on a élaboré deux échantillons avec des concentrations différentes et on a gardé les autres paramètres identiques

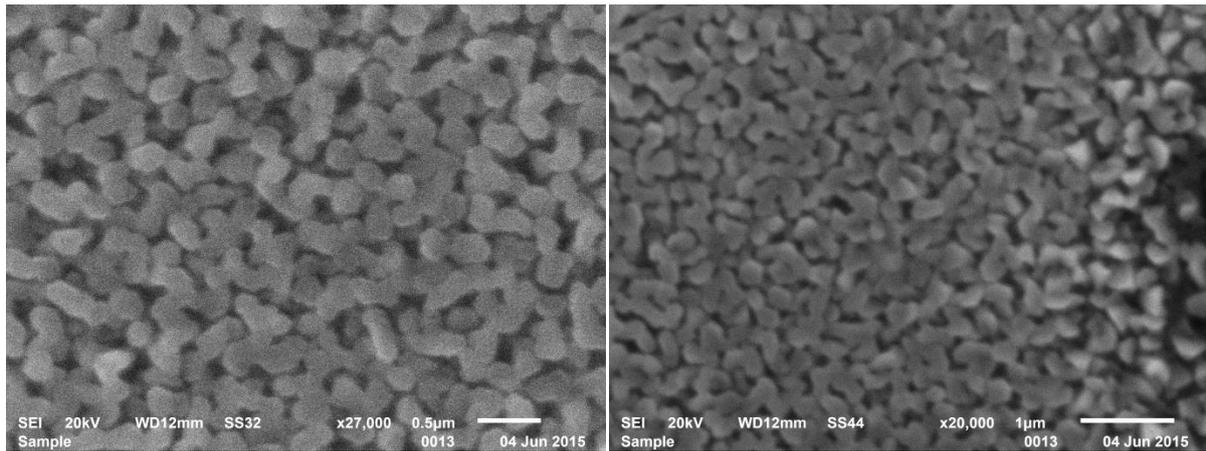
- Échantillons (8 et 9)

La température de dépôt est de 810°C

La concentration de l'échantillon 8 est 0.05 M

La concentration de l'échantillon 9 est 0.1 M

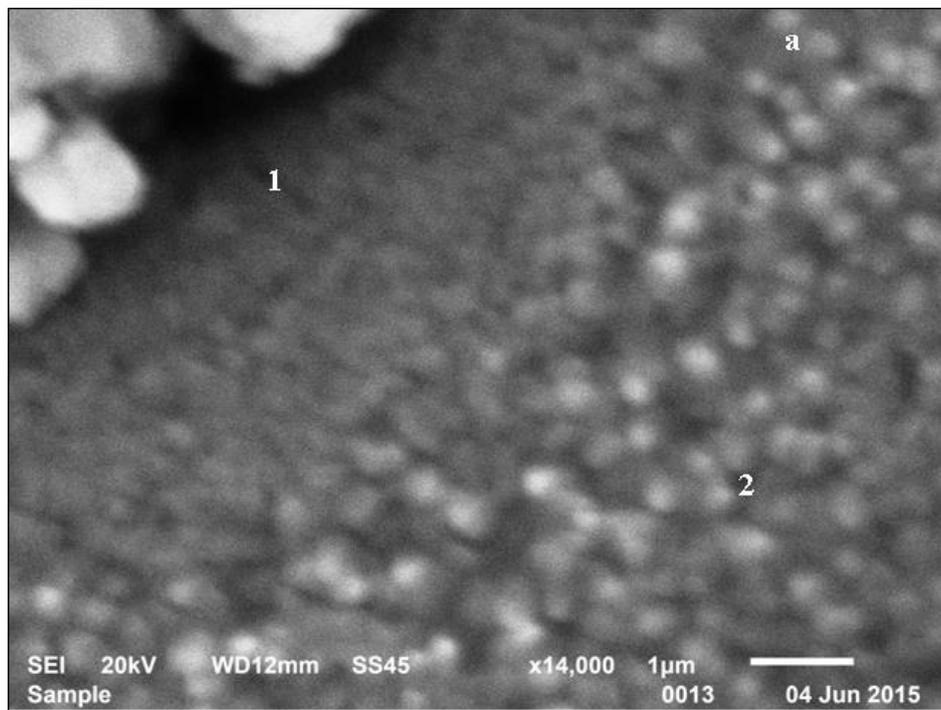
Le substrat est en silicium



Figures III.17 échantillon(8) élaboré à 810°C de concentration 0.05 M

La taille des grains est de (260 à 300) nm les grains sont de forme prismatique proche de la forme hexagonal et on remarque que la majorité des grains se sont collé les uns aux autres pour donner des grains allongés plus long on pense que le collage est dû à la température élevée **Figures III.17.**

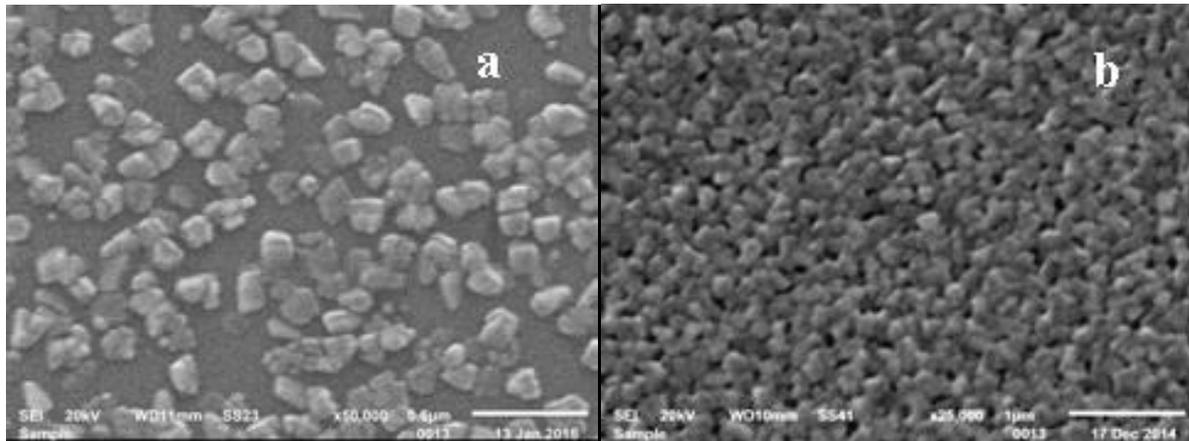
Pour l'échantillon (9) qui est déposé pour une concentration de 0.1 M on a observé deux morphologies, une morphologie granulaire **Figures III.18**, pour cette figure (structure granulaire) on voit l'existence de deux zones , une région ou la taille des grains est de l'ordre de (300 à 380) nm (zone 2) qui est notre dépôt(gros grains) est une (zone1) qui est à l'abri d'un sel ou la taille des grains est petit comparé à la (zone 2)



Figures III.18. Échantillon (9) l'existence de deux zones

Selon cette figure on constate que sous le sel il y a minimum de solution(matière) qui arrive c'est-à-dire qui' il est équivalent à un dépôt à très faible débit donc les grains se cristallisent avant d'avoir le temps de s'unir donc une autre fois l'effet du débit se manifeste échantillons (6 et7) et qui a un rôle important, revenons à la concentration ,on voit que sous les mêmes conditions de dépôt et de concentrations différentes , les grains de l'échantillon 8 (0.05 M) sont plus petit que les grains de l'échantillon(9)(0.1M)

D'autres échantillons (10 et 11) Ont confirmé la relation entre la concentration et les diamètres des grains, les **Figures III.19 [a et b]** montrent des échantillons élaborés à 650°C avec une concentration de 0.05M et 0.1M respectivement, l'échantillon(10) (0.05M) à des grains de diamètre d'environ 140nm l'échantillon (11) (0.1M) des tailles des grains de 220 a240 nm. Revenons à l'échantillon (9) (0.1M) il y a une région où Il y a des structures nano (des fibres liées avec un nœud) comme il est montré sur les **Figures III.20**



Figures III.19 effet de la concentration sur la taille des grains

Température (°C)	650		810	
Concentration [M]	0.05	0.1	0.05	0.1
Diamètre (n m)	140	(220 a240)	(260 à 300)	(300 à 380)

Tableau III.2 diamètres des grains en fonction des concentrations a T=650°C et T=810°C

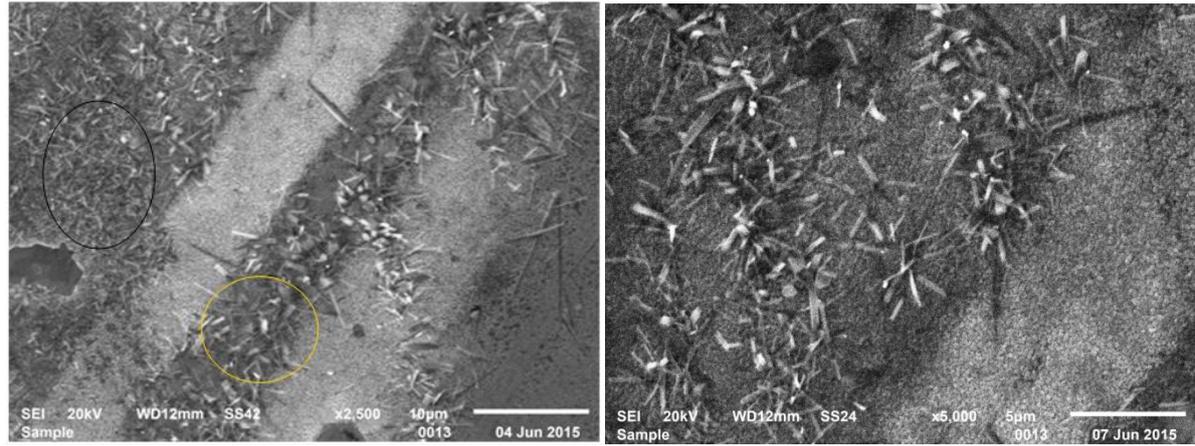


Figure III.20(b) images MEB des nanostructures en forme d'étoile

Les nano-étoile sont de différentes dimensions le cercle noir sur la **Figure III.20.a** montre les plus petites, et le cercle jaune montre celle qui ont des tailles plus grandes. La **Figure III.21** montre une représentation schématique des structures en étoiles

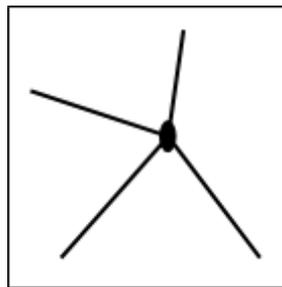
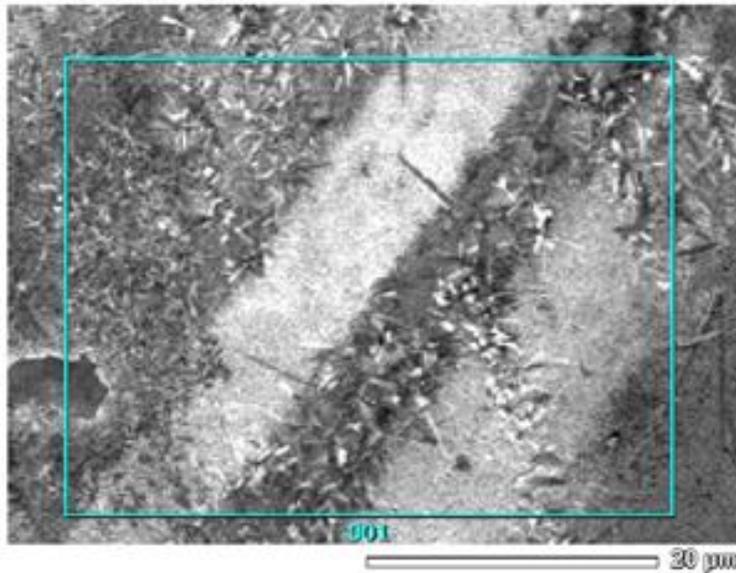


Figure III.21 forme de la nano structure

Une analyse EDS confirme qu'on a bien du ZnO comme il est montré sur la **Figure III.22**

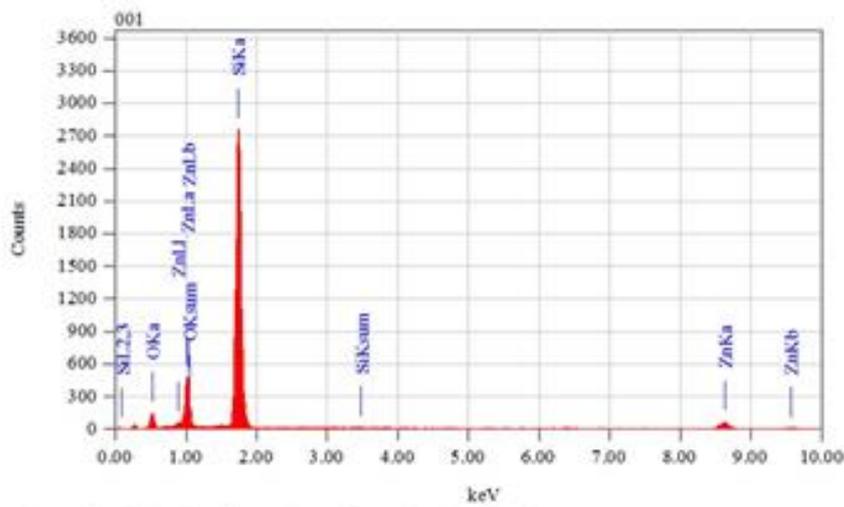
View000

JEOL 1/1



Title : IMG1

Instrument : 6610(LA)
Volt : 20.00 kV
Mag. : x 2,500
Date : 2015/06/04
Pixel : 256 x 192



Acquisition Parameter
Instrument : 6610(LA)
Acc. Voltage : 20.0 kV
Probe Current: 1.00000 nA
PKA mode : T3
Real Time : 30.35 sec
Live Time : 30.00 sec
Dead Time : 1 %
Counting Rate: 1368 cps
Energy Range : 0 - 20 keV

ZAF Method Standardless Quantitative Analysis
Fitting Coefficient : 0.0569

Element	(keV)	Mass%	Sigma	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
O K	0.525	13.71	0.17	23.83				10.9441
Zn K	8.630	16.48	0.36	7.01				17.9604
Si K	1.739	69.81	0.36	69.15				71.0955
Total		100.00		100.00				

JED-2300 AnalysisStation

JEOL

Figure III.22 image MEB analyse EDS des structures nano

III.8.7 Effet de la température de la solution sur le substrat

- Échantillon(12)

Durant les analyses de nos couches on a remarqué que plusieurs échantillons ont des zones avec différentes morphologies et des tailles différentes, pour l'échantillon (12) qui est élaboré à 650°C on a observé deux zones une zone au centre du dépôt et l'autre sur la périphérique on a vu une variation de morphologie et de taille des grains, sur **la figure III.23**

On voit sur la **photo. (a)** qui représente le **centre** du dépôt une morphologie avec les taille de grains de (130 a190) nm et sur la **photo. (b)**, qui représente la périphérique de la couche les tailles des grains sont de (220a280) nm avec quelque grains qui peuvent atteindre 330 nm cela est dû à l'effet de l'atténuation de température qui est importante au centre du dépôt à cause

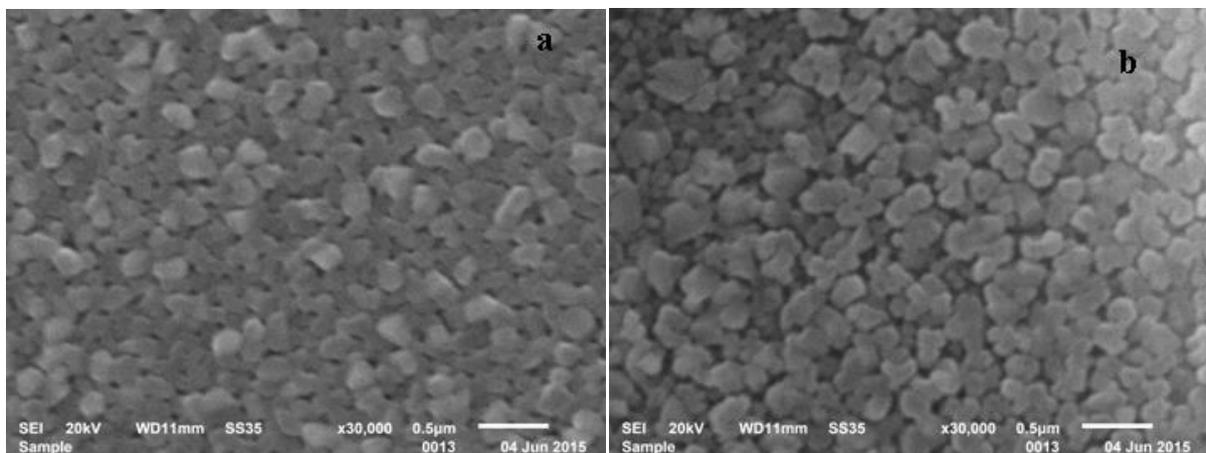


Figure III.23 photo MEB échantillon 12 (a-centre de la couche) (b-périphérique de la couche) de la grande masse de matière qui arrive au centre et à un faible gradient de température sur le périphérique de la couche ou arrivent des petites quantités de matière. Pour cet échantillon les gros grains sont à la périphérique où la température est plus élevée dans d'autre cas comme **l'échantillon(5)** le refroidissement du substrat a un effet inverse et on retrouve les gros grains au centre du dépôt où le refroidissement est intense ,d'autre échantillon qu'on verra plus tard où on observe des tubes de grandes taille à cause des grandes microgouttelettes qui provoquent des refroidissement importants et brusques donc comme on là déjà annoncé le phénomène a un lien avec le gradient de température et pas avec la température en question

- si le gradient de température est aigu on aura des gros grains dans la zone froide
Figure III.24.a. (1 : zone de gros grains, 2 : zone de petits grains)
- si le gradient de température est lent les gros grains sont sur le périphérique de la couche **figures III.24.b.** (1 : zone de gros grains, 2 : zone de petits grains)

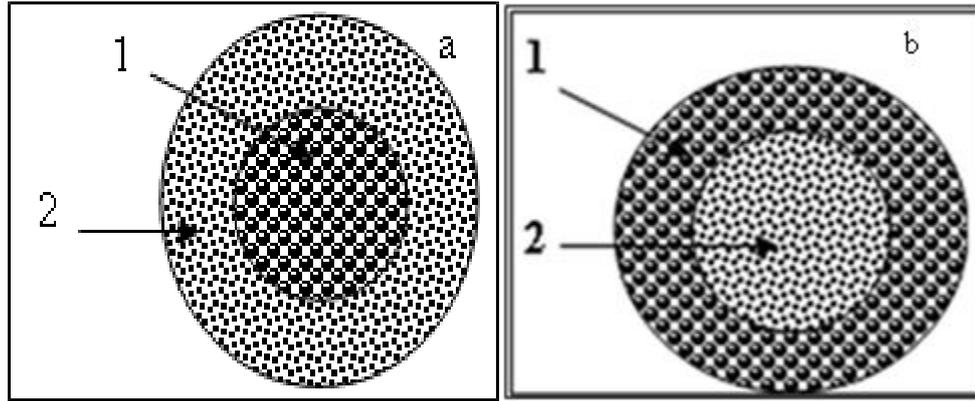


Figure III.24 l'effet du gradient de température sur le diamètre des grains

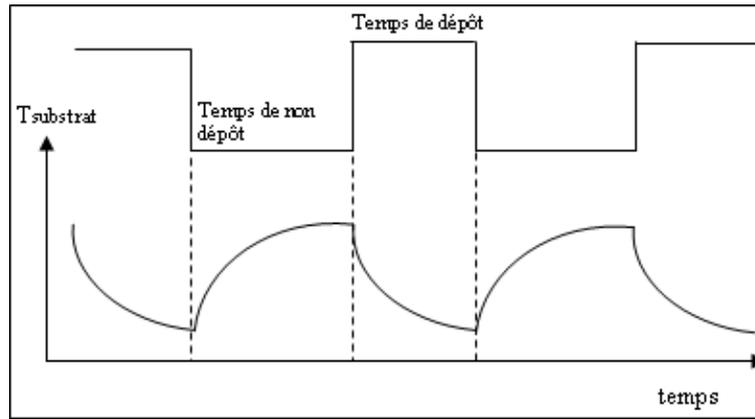
III.8. 8) Effet du débit de dépôt

On a vu pour l'échantillon 4 que pour un dépôt de très courte durée c'est à dire un minimum de solution (matière), la couche obtenue avait une forme très arrangé (anneaux) et spécialement à l'extérieur du dépôt là où la couche est déposée avec un faible débit et c'est ce qui a favorisé l'obtention des structures ordonnées. Pour vérifier ce phénomène nous avons élaboré des échantillons avec des débits faibles et alterné (discontinue) pour permettre au substrat de reprendre sa température initial après chaque chute de température durant la suppression du jet, ce paramètre liée à la durée de dépôt a été pris en compte après avoir vérifié que la température baisse considérablement sous l'effet du gaz vecteur la chute de température peut atteindre **100°C**

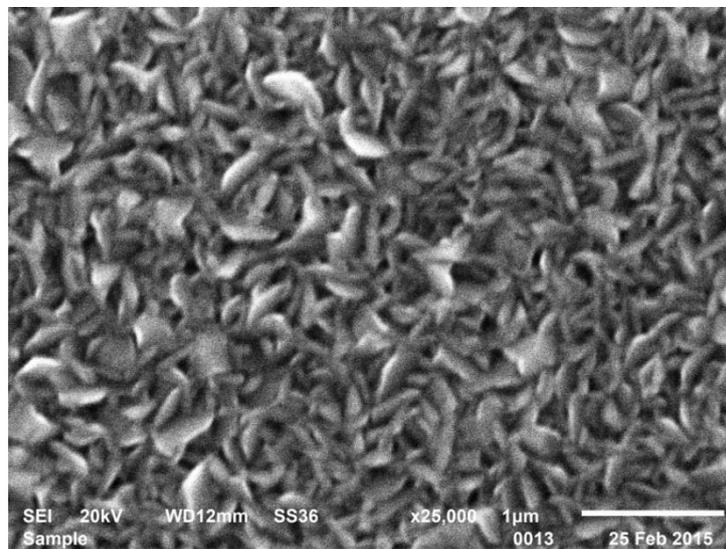
- Échantillon(13)

Nous avons élaboré un échantillon sur un substrat de silicium (Si) sous une température de 450°C et une concentration de 0.05 M en minimisant le débit du générateur, d'azote l'objective de l'expérience et de voir l'effet du jet discontinue sans respecter sa période et sa durée de discontinuité, car comme on le verra plus loin selon nos interprétations la période du jet est importante

La **Figure III.25** montre l'abaissement de température durant les jets



Figures III.25 dépôt par jet discontinue



Figures III.26 image MEB d'un échantillon déposé à 450°C

On peut constater que la structure des grains n'est ni granulaire ni aléatoire avec une forme régulière, c'est de structures nanométriques, on a refait l'expérience du dépôt alterné pour différentes températures (550°C)- (600°C)-et (700°C)

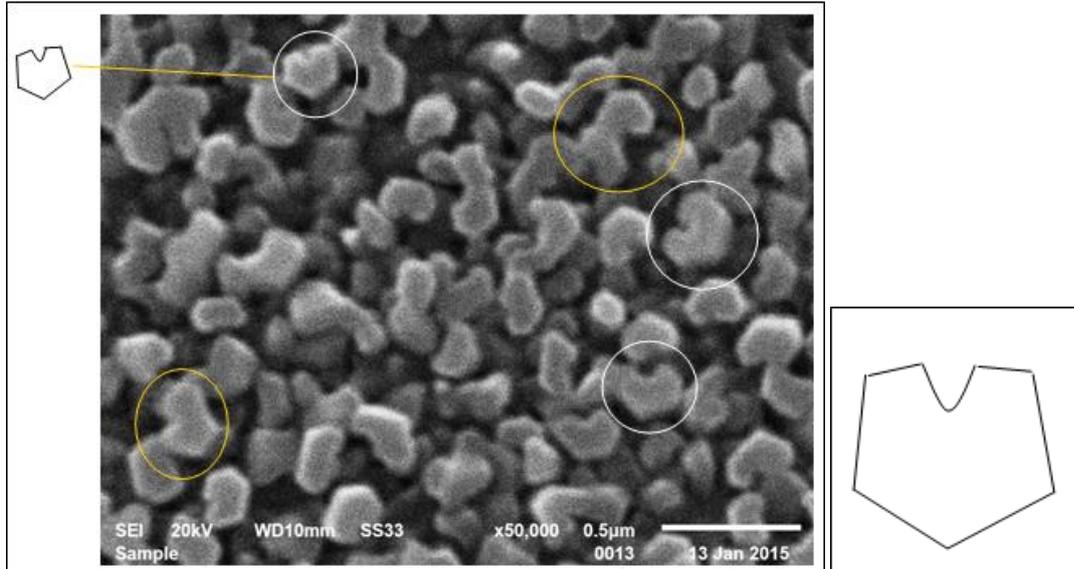
- Échantillon(14)

On a élaboré des échantillons avec la technique du dépôt alterné ou d'une façon exact, nous avons commencé à minimiser la durée du jet car depuis le début, le dépôt est alterné mais seulement avec une longue durée, l'échantillon 14 est déposé sous les conditions suivantes :

Température de dépôt $T_s=550^\circ\text{C}$

Concentration de la solution=0.1M

Substrat : silicium(Si)



Figures III.27 image MEB déposé à 550°C

Figures III.27.b forme du grain

La technique utilisée est le dépôt ultrasonique avec un gaz vecteur La structure obtenue est donné par la **Figures III.27** La forme des grains s'approche aussi de l'hexagonal mais avec une encoche sur l'un de ses cotés **Figures III.27.b** cercle blanc, d'autres particules (cercles jaunes) ont presque la même forme mais avec un coté de plus(6 coté) la taille moyenne des grains est de (170 à 200nm), sur la **Figures III.28** qui est l'image du même échantillon mais couvrant une large zone On voit des petites sphères de couleur blanche de 90nm

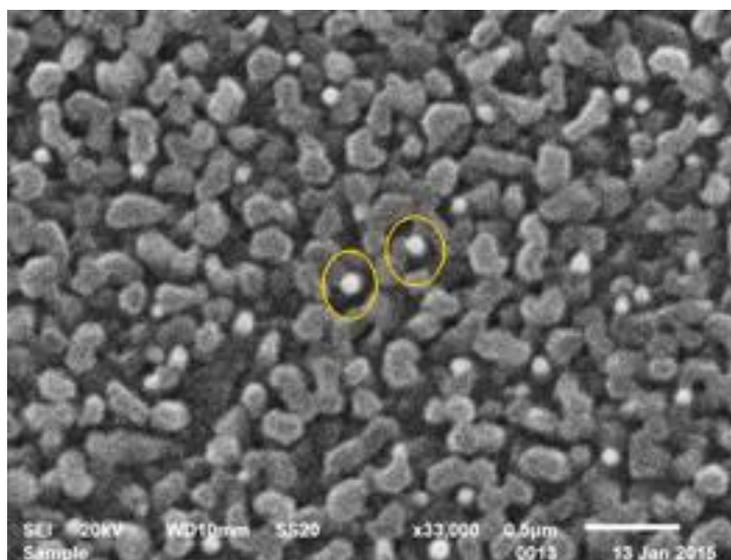


Figure III.28 image MEB qui montre des billes nanométrique

- Échantillon(15) (600°C)

Tout comme l'échantillon précédent l'intérêt pour cet échantillon est de voir l'influence de la durée du jet avec une température plus élevée que l'échantillon précédent pour voir l'effet de la température .l'analyse MEB de nos échantillon a donné les **Figures III.29** (a et b)

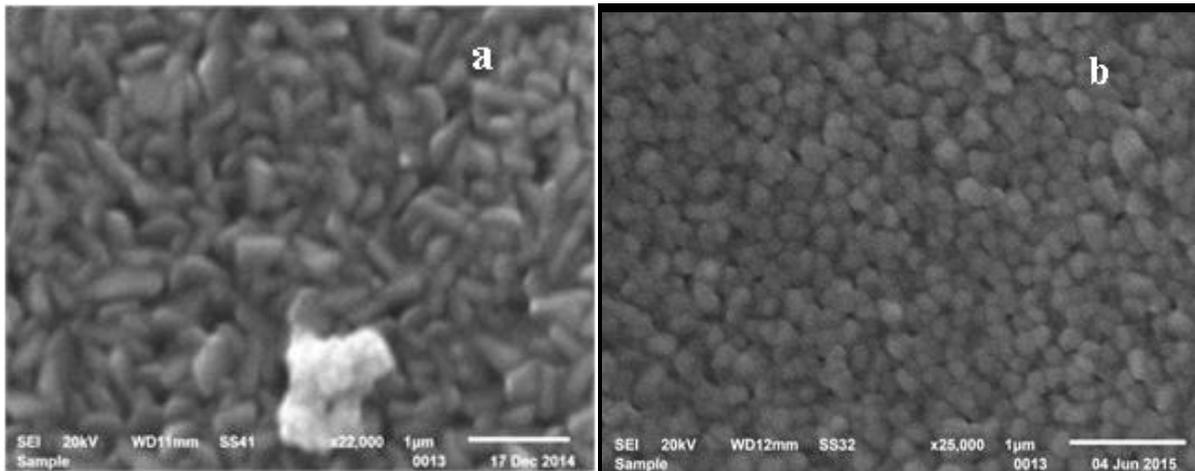
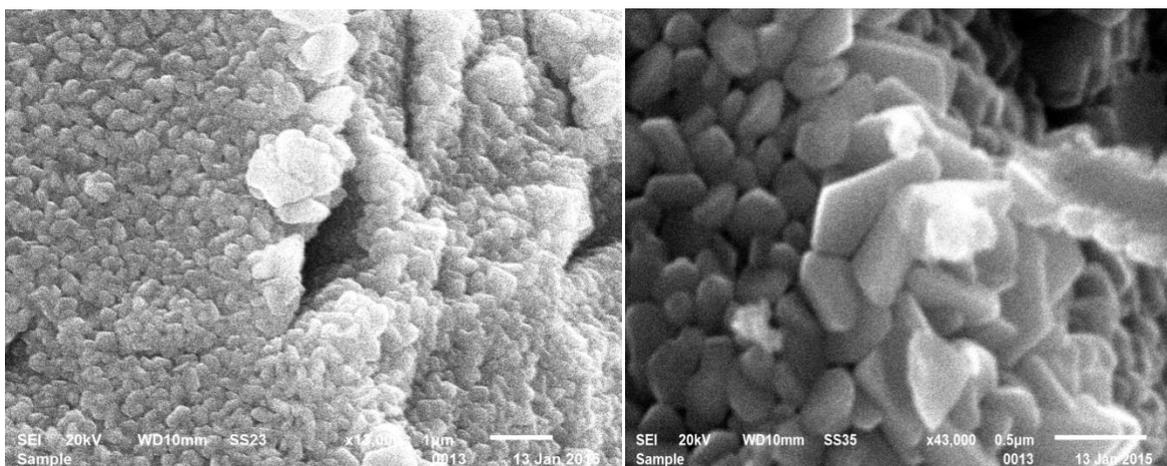


Figure III.29- image (a) zone extérieure du dépôt et (b) au centre du dépôt

Comme on le voit sur la figure III.29 on a deux zones une zone central avec une structure granulaire avec une taille des grains qui varie de (150 à 200) nm et une zone extérieur avec une taille des grains de (220 à 270) nm, la structure de l'image (a) n'est pas purement granulaire mais elle a une forme bien défini cela confirme ce que on a dit précédemment que les dépôt à faible débit cause un abaissement de température minimal ce qui favorise l'obtention de structures nanométriques intéressantes

- Échantillon(16)

Pour cet échantillon la température est de 700°C la concentration de la solution est de 0.1 M on applique toujours le dépôt alterné le substrat est un substrat de silicium les images obtenues par MEB sont représentées par la **Figure III.30**



Figures III.30. Image MEB à la bordure de l'échantillon

Les grains étaient de taille de (270-300) de forme prismatique qui s'approche de la forme hexagonale au centre de l'échantillon la structure est granulaire **Figure III.31**, les images de la **Figure III.30** sont présentes au bord de l'échantillon

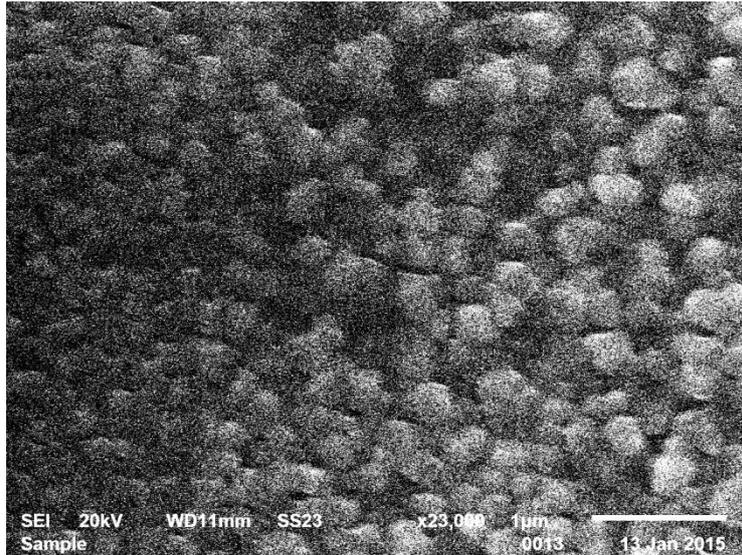


Figure III.31 image MEB au centre de l'échantillon

Jusqu'à présent pour les échantillons précédents (13 ,14 ,15 ,16) l'objectif est de voir l'effet de minimiser la durée du jet mais ces durées ne sont pas identiques donc on a élaboré une série d'échantillons à différentes concentrations et température avec une durée de jet identique pour reproduire les mêmes conditions de dépôt pour tous les jets (**effet de la reproductibilité**), mais même si on arrive à reproduire la durée du jet il est très difficile de garder la densité d'aérosol constante pour tous les jets, les échantillons sont élaborés sur du silicium d'orientation (111)

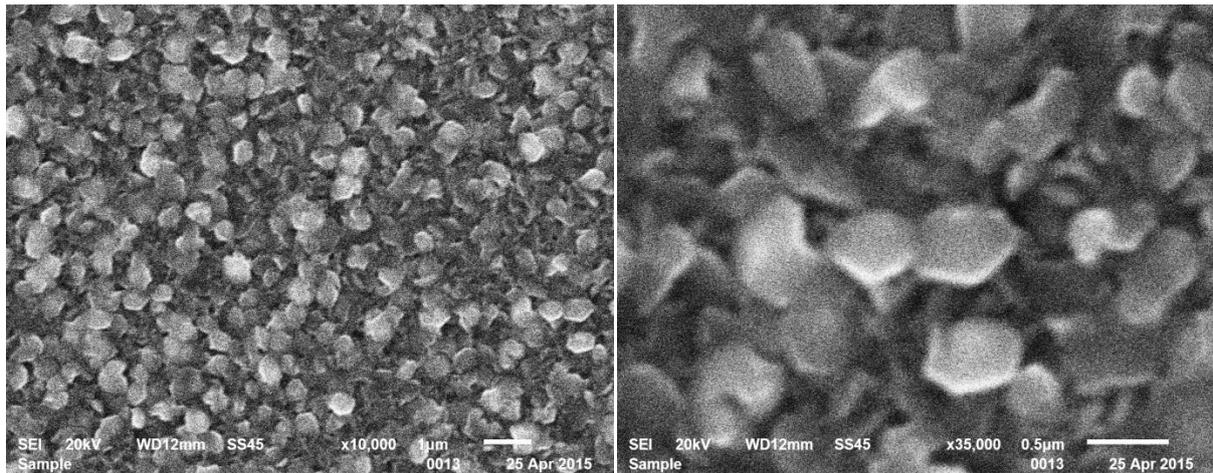
N.B

Durant notre travail chaque élaboration est suivie d'une observation mais qui reste ouverte jusqu'à l'observation d'autres échantillons pour tirer les points commun est la dépendance entre les paramètres, c'est pourquoi on n'a pas respecté l'ordre chronologique des expériences dans notre exposé

III.8.9.) effet de la Périodicité du jet

- Échantillon(17)

Le premier échantillon pour cette série est déposé à une température de dépôt $T_s=500^\circ\text{C}$ est une Concentration de 0.07M avec une durée de jets de trois secondes

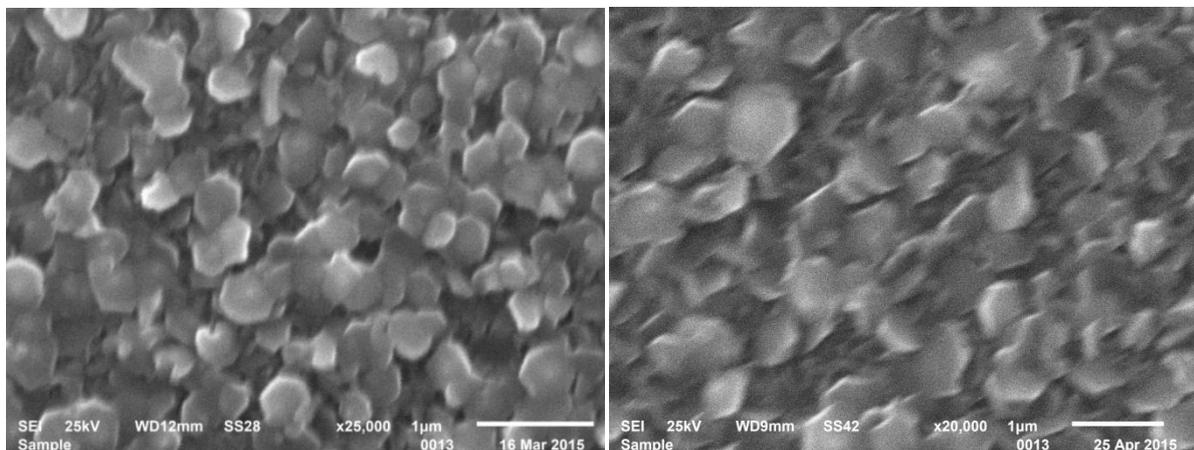


Figures III.32 échantillon(17) déposé à 500°C [c]=0.07M

Sur la **Figure.III.32** on voit une structure très régulière de forme hexagonal d'une taille d'environ (430 à 520nm), sur la photo gauche qui couvre une large zone on voit que le dépôt est uniforme sur toute la surface de l'échantillon

- Échantillon(18)

Pour cet échantillon on a gardé la même température de dépôt $T_s=500^\circ\text{C}$ et on a variée la concentration qui est de 0.1M le substrat est de même orientation (111) la durée du jet est fixe pour tous les échantillons qui est trois secondes



Figures III.33échantillon 18 déposé à 500°C [c]=0.1M

Comme pour l'échantillon (17) la **Figure III.33** montre une structure régulière des grains est ils ont une forme hexagonal et de taille très proche aux grains de l'échantillon(17) légèrement inférieur (400 à 500) Ilya une **ressemblance parfaite** entre l'échantillon 17 et18 une structure feuilleté et hexagonal

- Échantillon19

Pour cet échantillon on a fixé la température de dépôt à 600°C et la concentration de la solution de (0.07M) le substrat a l'orientation (111) et la période du jet est de trois secondes

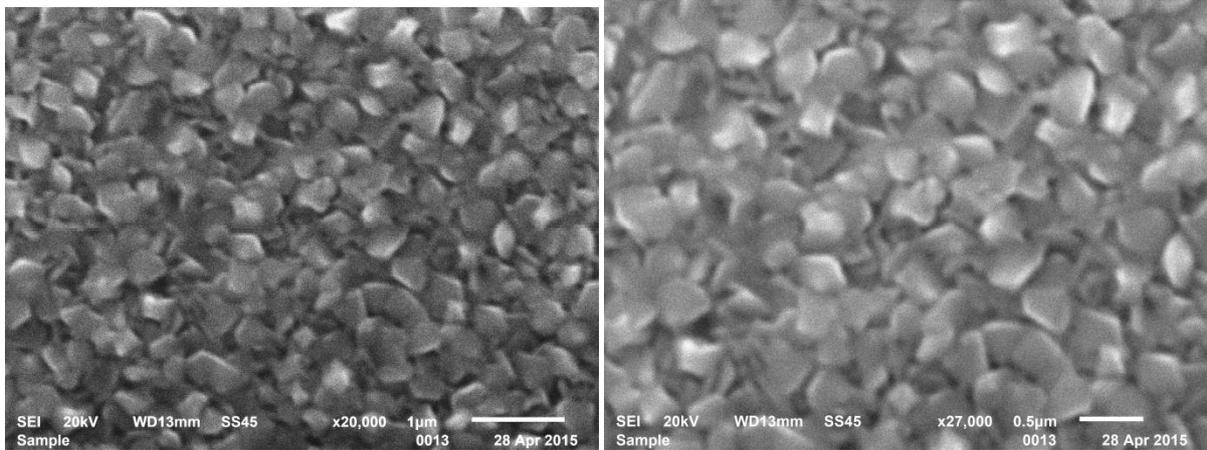
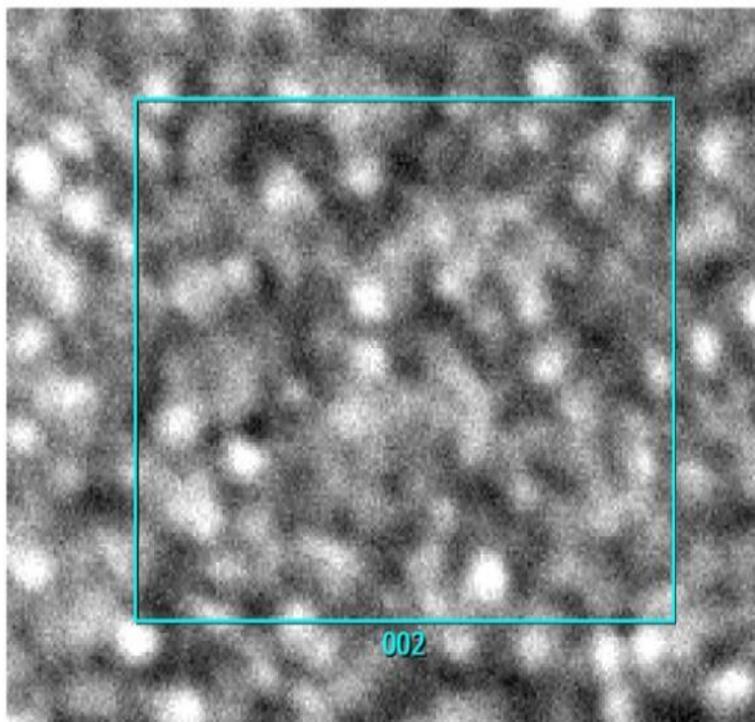


Figure III.34 échantillon déposé à 600°C et $[c]=0.07\text{M}$

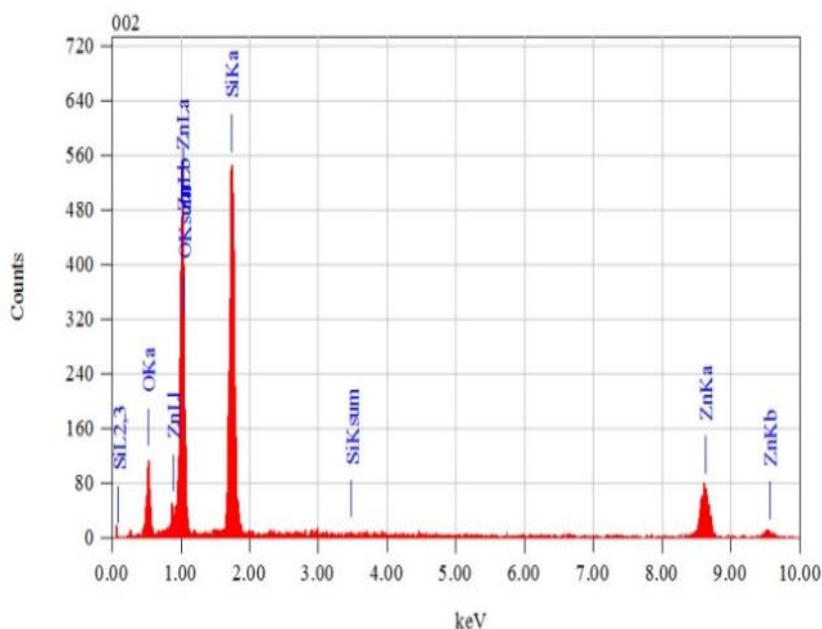
La **Figure III.34** montre les photos MEB de l'échantillon (19) comme pour les échantillons (17 et 18) la couche est formé d'une structures feuilletés mais **pas parfaitement hexagonal** c'est-à-dire que la morphologie est proche des deux échantillons précédent mais pas identique à cent pour cent

View001

JEOL 1/1



Title : IMG1
 Instrument : 6610(LA)
 Volt : 20.00 kV
 Mag. : x 20,000
 Date : 2015/04/28
 Pixel : 256 x 192



Acquisition Parameter
 Instrument : 6610(LA)
 Acc. Voltage : 20.0 kV
 Probe Current: 1.00000 nA
 PHA mode : T3
 Real Time : 30.18 sec
 Live Time : 30.00 sec
 Dead Time : 0 %
 Counting Rate: 547 cps
 Energy Range : 0 - 20 keV

ZAF Method Standardless Quantitative Analysis

Fitting Coefficient : 0.1151

Element	(keV)	Mass%	Sigma	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
O K	0.525	17.54	0.53	34.68				17.6805
Si K	1.739	39.57	0.66	44.57				31.5596
Zn K	8.630	42.89	1.31	20.75				50.7599
Total		100.00		100.00				

Figures III.35.Analyse (EDAX) échantillon(17)

Il faut insister sur le fait que la durée entre deux jets doit être suffisamment longue pour être sûr que le substrat a atteint sa température initiale pour que tous les jets soient identiques

- Échantillon 20

Pour l'échantillon 20 la température du dépôt est $T_s = 600^\circ\text{C}$ la concentration de la solution est $[c] = 0.1\text{M}$ on a essayé de garder la période du jet identique que celle des échantillons (17) (18) et (19)

La **Figure III.36** montre la morphologie de l'échantillon (20) on voit que c'est une morphologie presque identique à l'échantillon 19 une structure feuilletée mais pas parfaitement hexagonale.

Pour ces quatre échantillons (17, 18, 19 et 20) on a varié TROIS paramètres pour voir quel paramètre l'emporte sur l'autre, pour la paire d'échantillons (17 et 18) on a varié la concentration mais la température et la période du jet sont les mêmes. On remarque que la structure est parfaitement identique malgré la différence de concentration, pour la paire d'échantillons 19 et 20 aussi la structure est identique malgré la différence de concentration.

On compare pair à pair d'échantillons entre (17, 18) et (19, 20) on voit qu'il y a une ressemblance mais pas parfaite malgré qu'on a gardé la même période du jet donc comme conclusion c'est le paramètre de la température qui est plus dominant sans négliger la périodicité du jet qui est aussi influente sur la morphologie Et la structure des grains est

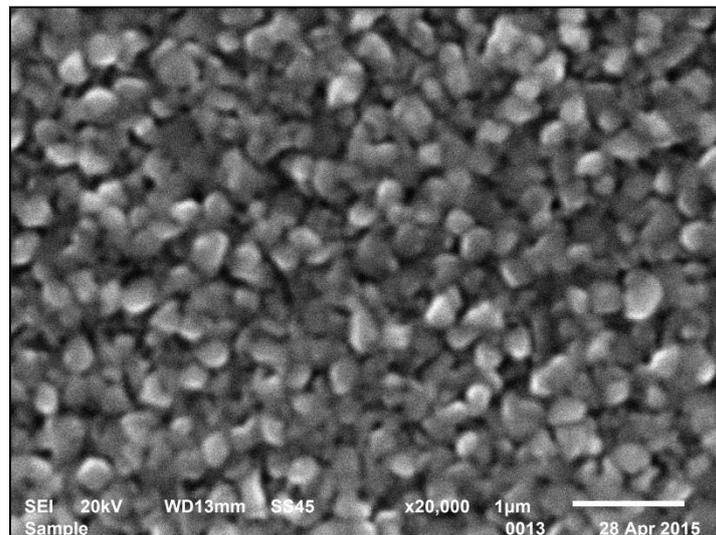


Figure III.36. Échantillon déposé à 600°C de concentration 0.1M

D'autant plus régulière si on arrive à reproduire les mêmes conditions à chaque jet, une interprétation est possible pour résumer le phénomène de dépôt ainsi que les conditions à respecter pour avoir des structures régulières.

Interprétation et récapitulation

Comme on l'a déjà dit le dépôt alterné est très efficace pour cet usage mais sous certain condition, sur la **Fig. III.37.a** représente le graphe d'un dépôt alterné ou on peut modéliser le phénomène

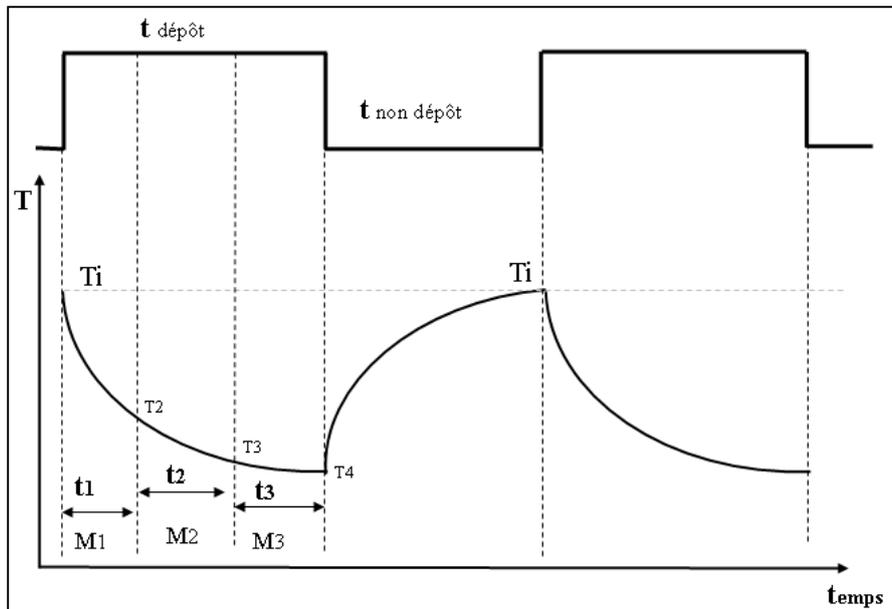


Figure. III.37.a. Graphe temporelle du dépôt alterné

On suppose au temps $t=0$ on commence notre dépôt, donc durant la période de temps t_1 il y aura une population N_1 qui va se déposer sur le substrat, les premières particules de cette population qui arrivent sur le substrat se déposeront à une température T_i (initial), et les particules qui suivent de cette population se déposeront à une température T_2 , si durant t_1 la différence de température $T_i - T_2$ n'est pas importante pour influencer la morphologie lors du dépôt, donc on aura une seule morphologie M_1 mais si on continue notre jeta partir de la température T_2 il y aura une deuxième morphologie M_2 durant t_2 qui va s'instaurer durant t_2 jusqu'à T_3 ou commence M_3 à cause de la chute de température et ainsi de suite **Figure III.37.a** c'est à dire la population N_1 se dépose à T_1 et N_2 à T_2 etc... Par conséquent on aura une concurrence de morphologie durant la croissance et un stress épitaxie important qui induit une mauvaise cristallisation (une structure non régulière) pour éviter ce conflit durant la croissance il faut que le $t_{\text{dépôt}}$ soit assez court pour éviter l'existence de plusieurs températures donc de plusieurs morphologies

Et le temps de non dépôt ($t_{\text{non dépôt}}$) doit être assez long pour être sûr d'atteindre la température initial T_i de cette façon il y aura une ressemblance entre les jets ce qui implique une morphologie unique **Figure III.37.b**

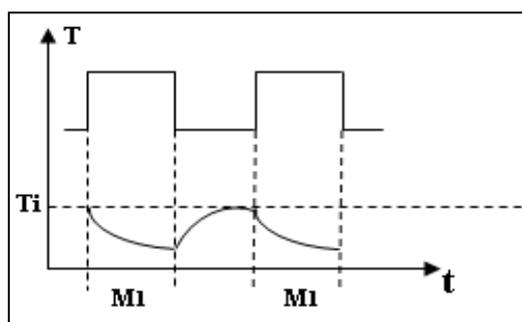


Figure III.37.b courte durée de dépôt

III.8.10 Effet du diamètre des microgouttelettes

On a vu au paragraphe III.8.4 que des grosses gouttelettes dues à des défauts de vibrations dans la tige provoquent des dépôts similaires au dépôt par micropiptage, aussi dans la technique du spray ultrason assisté par gaz vecteur, parfois il y a une coalescence importante ou des gouttes de solution suspendues sur les parois du tube en pyrex (proche de la sortie), sous l'effet du gaz vecteur des petites gouttelettes qui ont une très grandes tailles comparés au microgouttelettes du spray se défragmentent et viennent de se déposer sur le substrat (pour les petites distances de jet), sur la **Figure III.38.a** et **Figure III.38.b** on peut voir les photos prise par un microscope optique C'est des tubes de tailles qui varient de (700 a1600) nm

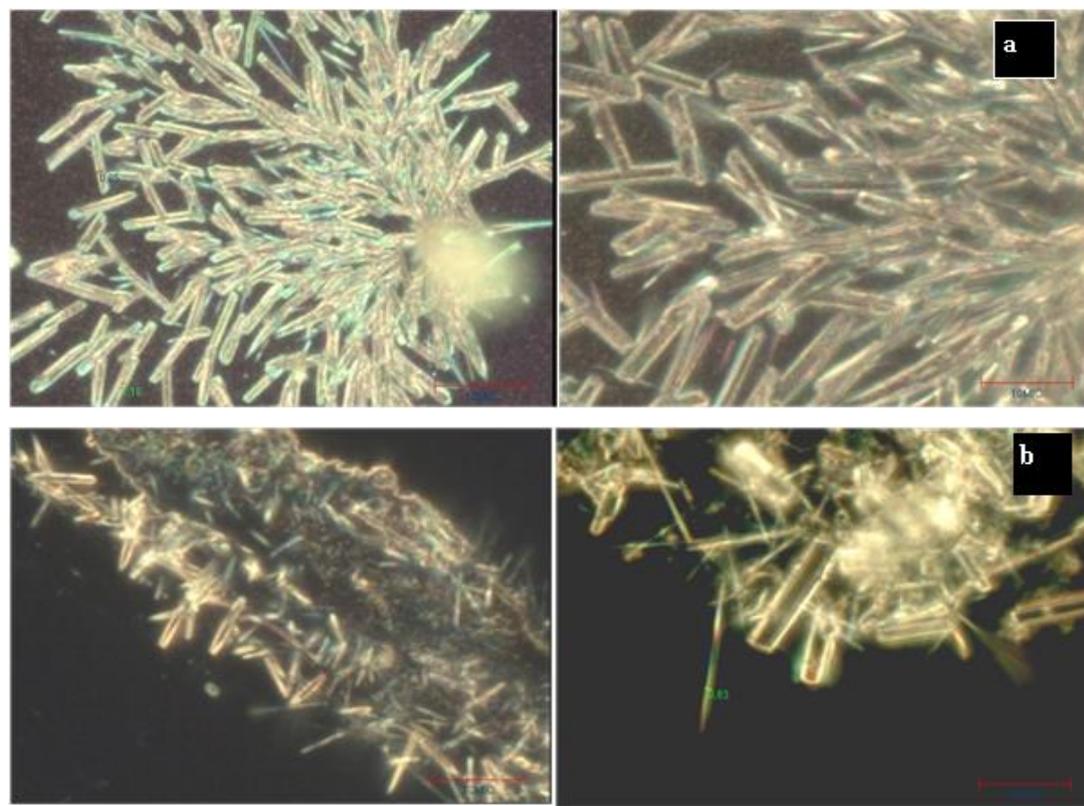


Figure III.38. (a) et (b). Microtubes dû aux grosses gouttelettes

On a déjà dit que les grosses gouttelettes provoquent des refroidissements et une croissance similaire à une croissance faite par micropiptage (parallèle au substrat) mais pour être exacte, d'après les travaux réalisés par micropiptage ce n'est pas la gouttelette de la micro pipette qui provoque la croissance parallèle des tubes, mais ces des gouttelettes qui rebondissent des grandes gouttelettes principales car la présence de ces micro-tubes se trouve à la frontière extérieure du dépôt donc comme conclusion il y a un diamètre D_i situé entre les diamètres des microgouttelettes de spray et les diamètres de micropipette, qui permet une croissance des micro-tubes **Figure III.39**

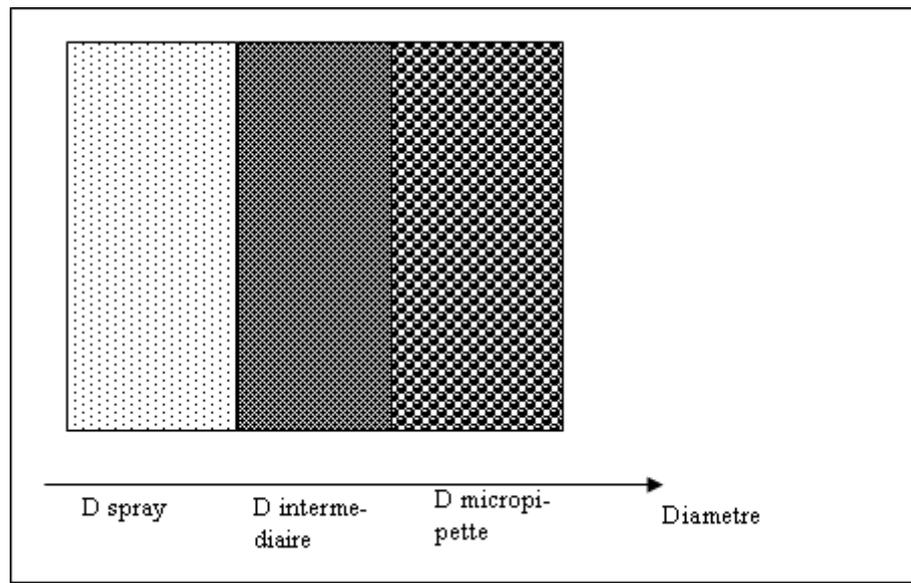


Figure III.39 distribution des diamètres

III.8.11. effet du recuit

Pour voir l'effet du recuit sur la croissance nous avons déposé une couche avec une courte durée après le dépôt le résultat de la caractérisation est la photo de la **Figures III.33** à droite après le recuit de l'échantillon à 500°C pendant une heure on a repris le dépôt mais d'après la caractérisation qui est l'image de la photo de **Figures III.33** à gauche on voit que le recuit n'a aucune influence sur la croissance c'est la première couche primaire qui guide la croissance

III.9 contraintes expérimentales

1. inflammabilité du méthanol

On a déjà dit qu'aux hautes températures on trouve des problèmes avec le méthanol, la **Figures III.40** montre le flux de solution en flamme à partir d'une température de 560°C

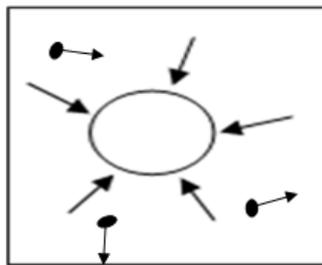


Figures III.40 flamme de solution pour les hautes températures

Si le substrat est à 560-600°C donc l'atmosphère a une température proche de 464°C [23] qui est la Température d'auto inflammation du méthanol

2. pression thermique anti cavitation

Pour la technique BUS le liquide se pulvérise à l'intérieur d'un tube en quartz ou règne une atmosphère chaude. Durant le dépôt pour les températures inférieures à (630°C à 650°C) en ne rencontre pas de problèmes, mais au-delà de 650°C la goutte de solution qui sorte de la seringue ne se pulvérise pas, cela est dû probablement à la pression provoquée par l'atmosphère chaude qui est supérieure à la pression de vapeur saturante ou la pression de cavitation **Figure III.41**



Figures III.41 pression provoqué par l'atmosphère de la haute température

Cette pression est liée à la température par le paramètre vitesse des particules de l'atmosphère par la loi :

$$P = \frac{1}{3} \cdot M \cdot n_v \cdot v \quad (\text{III.8}) \quad [30]$$

$$v = 1/2 k_b T \quad (\text{III.9})$$

M : masse des particules

n_V : nombre de particules par unité de volume

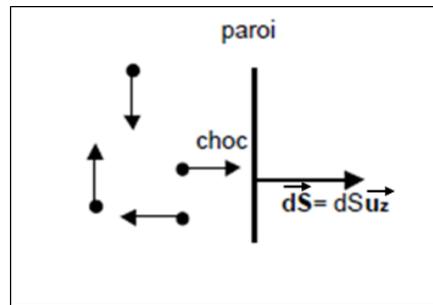
U : vitesse moyenne des particules

T : température

k_b : constante de Boltzmann

Origine physique

Résultat des très nombreux chocs des molécules sur les parois



Le modèle simplifié considère que 1/6 des molécules se déplacent dans la direction et le sens (+Oz),

Et que toutes les particules ont la même vitesse égale à la vitesse moyenne notée v_m

La variation de la quantité de mouvement lors d'un seul choc est donc

$$d\vec{p} = 2(mv_m)(-\vec{u}_z). \quad (\text{III.10})$$

Pendant dt , les particules parcourent une distance $l = v_m \cdot dt$; seules les particules se situant à une distance inférieure à l et ayant la bonne direction vont percuter la Paroi. Il y a donc

$$dN = \frac{1}{6} n_V (l \cdot dS) = \frac{1}{6} n_V (v_m \cdot dt \cdot dS) \quad (\text{III.11})$$

n_V : densité particulaire

Soit une force de choc entre la particule et la paroi

$$\vec{F}_{\text{paroi} \rightarrow \text{part.}} = \frac{d\vec{p}_{\text{tot}}}{dt} = \frac{1}{3} n_V \cdot m \cdot v_m^2 \cdot dS (-\vec{u}_z). \quad (\text{III.12})$$

$$P = \frac{F}{dS} = \frac{1}{3} n_V \cdot m \cdot v_m^2. \quad (\text{III.13})$$

Si on confond la vitesse quadratique à la vitesse moyenne on aura :

$$P = \frac{1}{3} n_V . m . u^2 \quad \text{(III.14)}$$

III.10. caractérisation électrique (pointe chaude)

On a vu au paragraphe II.11.1 la méthode de caractérisation par pointe chaude qui permet de renseigner sur le type du semiconducteur, on a appliqué cette technique sur quelque échantillon.

On a vu que la lecture sur multimètre est positive donc les échantillons sont de **type N**

III.11.conclusion et perspectives

a)conclusion

Le but de Notre travail était l'élaboration de couches minces et de les caractériser et d'étudier tous les paramètres qui entre en jeu pour l'obtention des couches minces nanostructureés et par la suite d'optimiser ces paramètres ,au premier lieu on a déterminé les paramètres qui influent la tailles des grains qui étaient la température et on a aussi déterminé les paramètres qui influencent la température du substrat lors de dépôt, en d'autres termes durant chaque dépôt il y a une concurrence entre les différents paramètres et à chaque dépôt c'est un paramètres qui l'emporte sur l'autre pour décider du résultat du dépôt

L'influence de La technique utilisée

On a vu l'influence de l'agitation ou il y a une différence entre l'observation de la solution à l'œil nue et l'état microscopique (Paragraphe III.8.1)

On a vu que le dépôt par spray ultrasonique sans gaz vecteur (grosses microgouttelettes) provoque une chute de température plus importante lors la présence du gaz vecteur (ventilation), et par conséquent une influence sur les diamètres des grains (Paragraphe III.8.2)

L'influence du débit

La structure régulière est obtenue après un dépôt à très courte durée, donc une petit quantité de matière qui est à son tour liée à la chute de température et par la suite de cette grande influence du débit et de la durée de dépôt, on a conçu une méthode ou un Protocol de dépôt qui est le dépôt alterné et on a essayé d'optimiser ce Protocol selon la période du jets et le temps de non dépôt. Un autre paramètre qui est aussi important qui est la reproductibilité des jets pour minimiser les concurrences de morphologie.

L'influence de la distance du jet

On a vu que deux échantillons élaborés sous la même condition mais à des distances de jet différentes ont montré un grand écart dans la taille des grains et qui remonte aussi au débit du dépôt et donc, (la chute de température)

Le diamètre des microgouttelettes

Le diamètre des microgouttelettes a une grande influence sur la qualité de la couche une influence qui est le diamètre des grains qui influence l'échange de chaleur qui est minimal et lent pour les petites microgouttelettes et il est maximal et rapide pour les grosses microgouttelettes ce qui fait passer la couche d'un dépôt par spray vers une couche qu'on obtient généralement par micropiptage

Influence du solvant

On a vu que les couches où on a utilisé le méthanol comme solvant étaient de meilleures qualités et la couche avait un diamètre de grain plus petit

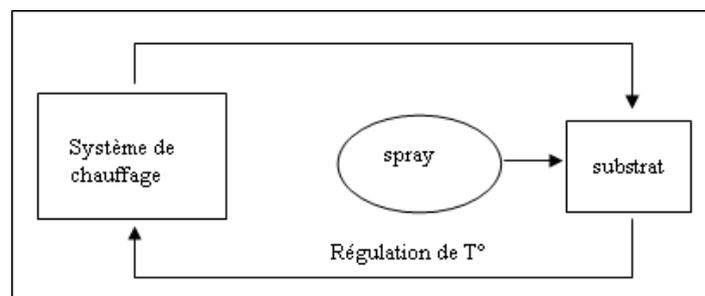
Priorité des paramètres

La dernière série d'échantillons (17, 18,19 et20) était la récapitulation pour déterminer les paramètres dominant durant le dépôt, et l'ordre de priorité durant leur concurrence on a vu que le paramètre majeur est la température, la période du jet aussi est d'une grande importance aussi, contrairement à la concentration qui a peu d'influence

b) perspectives

D'après les observations qu'on a fait l'inconvénient majeur pour l'obtention des structures régulières est le gradient important de température qui crée un conflit de morphologie durant l'arrivée des particules sur le substrat et qui est du à cause du jet contenu et du fort débit c'est pourquoi on avait recours au dépôt alterne (périodique), on propose un système théorique pour éviter ce gradient de température **Figures III.42**

C'est un système qui existe déjà (thermostat) mais il faut Just perfectionné son temps de réponse pour garder la température constante durant tout le dépôt et bien sûr pour facilite cette asservissement il faut un débit de jet très réduit



Figures III.42 système de régulation de température Ultrasensible

III.12.Bibliographie

- [1] Zhong Lin Wang-ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology Materials Science and Engineering (2009)
- [2] O Dimitrov¹, D Nesheva², Z Levi², I Miloushev Ultrasonically sprayed ZnO films: optical, electrical and gas sensing properties Institute of Electrochemistry and Energy Systems, Bas, Acad. G. Bonchev bl. 10, 1113, Sofia, Bulgaria Journal of Physics:ConferenceSeries398 (2012)
- [3] JiwenXua,, Hua Wanga,b, Ling Yang a, Low temperature growth of highly crystallized ZnO:Al films by ultrasonic spray pyrolysis from acetylacetonate salt Materials Science and Engineering B 5 February 2010
- [4] Zhiyong Fan and Jia G. Lu Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties University of California, Irvine, CA 92697, USA 7 January, 2005
- [5] bouzid khadidja élaboration et caractérisation de couche minces ZnO par pyrolyse pulvérisation par ultrasons et applications Université Kasdi Merbah -Ouargla 23 / 02 / 2012
- [6] Dimitri Hapiuk ZnO nanostructure : étude expérimentale de l'auto-organisation de nanoparticules et simulations numériques du dopage dans des phases expansées Materials Science. Université Claude Bernard - Lyon I, 2013.
- [7] Hafdallah Abdelkader Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique Université Mentouri Constantine 2007
- [8] benyahia El-Hachmi Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO Université Mentouri Constantine
- [9] Zouhair sofiani thèse de doctorat Université d'Angers Université d'Ibn Tofail le 4 Juin 2007
- [10] Said benramache Thèse de Doctorat Université Mohamed Khider Biskra-2012
- [11] Abdellah Moustaghfir Thèse de Doctorat 25 novembre 2004
- [12] abed siheme thèse de magister, élaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse Université Mentouri Constantine
- [13] Bouchoul ouahiba Capteur de gaz à nanostructure Université des Sciences et de la Technologie d'Oran« Mohamed boudiaf » 2012
- [14] Arab Louiza Élaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes Université Mentouri Constantine 04/ 11 /2012
- [15] T.Jesper Jacobsson Synthesis and characterisation of ZnO nanoparticles.Uppsalla Universitet Hötsterminen 2009
- [16] Stéphane Andrieu introduction aux couches minces et aux reseaux Université H. Poincaré, BP23954506 Vandoeuvre France Brasov, 2003

- [17] Larbeh youssef Thèse De Magister Université des Sciences et de la Technologie d'Oran **2011**
- [18] Mme BAKHA Yamna Thèse de Doctorat es Science, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (M.B) **2013**
- [19] M.-A. Pinault Technique de depot Master Matec-ceder **2006**
- [20] Bendimered mansour kamal Réalisation d'un capteur de gaz Université des Sciences et de la Technologie d'Oran **2009**
- [21] Microscope électronique à balayage JEOL JSM-6340F (en) Electron micro probe analysis : Merging of discoveries in physics, chemistry and microscopy, p. 19, département De géologie, université du Wisconsin-Madison.
- [22] Khaled Zhour Elaboration et Caractérisation des nano poudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel Université Med Khider Biskra
- [23] Wikipedia
- [24] G. Golan, A. Axelevitch B. Gorenstein Hot-Probe method for evaluation of impurities concentration in semiconductors Microelectronics Journal 37 910–915 29 March **2006**
- [25] Luis Lemoyene MDC UPMC laboratoire de mécanique physique
- [26] F Jean charreau Pascal tierce Muriel birocheau The ultrasonic generation of droplets for the production of submicron size particles Université de Paris XII **1996**
- [27] Miruna Dobre Ingénieur civil mécanicien université catholique de Louvain Faculté des sciences appliquées docteur en sciences appliquées MAI **2003**
- [28] L. B. valdest, member, ire Resistivity Measurements on Germanium proceedings of the I-R-February
- [29] Marie Lalo Thèse de doctorat École National supérieure de l'aéronautique et de l'espace **2006**
- [30] physique des solides et semiconducteurs et dispositifs, Pr olivier bonnaud institut d'électroniques et des télécommunications de rennes
- [31] Zhong Lin Wang Zinc oxide nanostructures: growth, properties and Applications Journal of Physics: Condensed Matter Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332-0245, USA **2004**