

THÈSE

En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat en Sciences

Présenté par :
Tab Abdelkader

Intitulé

Etude des Propriétés Optiques des Couches Minces de l'Oxyde de Zinc Préparées par la méthode Sol-Gel

Faculté : Physique

Département : Technologie des matériaux

Spécialité : Technologie des matériaux

Option : Physique

Sera Soutenu Publiquement le 02 juillet 2020 à 10H00

Devant le Jury Composé de :

<i>Membres de Jury</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Domiciliation</i>
<i>ADNANE MOHAMMED</i>	<i>Professeur</i>	<i>Président</i>	<i>USTO-MB Oran</i>
<i>HAMZAOUI SAAD</i>	<i>Professeur</i>	<i>Encadreur</i>	<i>USTO-MB Oran</i>
<i>GHAMNIA MOSTEFA</i>	<i>Professeur</i>	<i>Examineur</i>	<i>Univ- Oran 1 AB</i>
<i>KECHOUANE MOHAMED</i>	<i>Professeur</i>	<i>Examineur</i>	<i>USTHB Alger</i>
<i>HADJ-LARBI FAYCEL</i>	<i>MRA</i>	<i>Examineur</i>	<i>CDTA Alger</i>
<i>BAKHA YAMNA</i>	<i>MRB</i>	<i>Invité</i>	<i>CDTA Alger</i>

Dédicaces

Je dédie le présent travail aux âmes de mes chers parents et de leurs chers proches qu'il soit parmi nous ou dans l'au-delà.

A : Hacini Fatma qui présente pour moi une mère et un père

Je le dédie aussi à :

Ma petite famille : en premier, celle qui a choisi de m'accompagner pour le pire et le meilleur, ma femme Fatma; mes fils : Youcef Abdessalem, Ismail Abdeldjallil et Ahmed Abderrahmane ; mes filles : Ouissal Amira et Meriem Yakin.

Ma grande famille : mes frères, mes sœurs, ma belle-mère mes oncles, mes tantes et à tous leurs ascendants et descendants.

Je dédie aussi cet humble travail à :

Celui qui m'a enseigné les ABC de la physique, durant l'année Scolaire 1985/1986 au lycée de ma ville natale Professeur: Bouizem Yahia Membre du Laboratoire des Couches Minces et Matériaux pour l'Electronique «LP CMMÉ » à l'Université d'Oran 1 Ahmed Ben Bella.

Et à tous ceux qui ont participé à ma formation.

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au sein du Laboratoire du Microscope Electronique et des Sciences des Matériaux à l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran «Mohamed Boudiaf»

*Je tiens à remercier Professeur : **Adnane Mohamed** Chef du Département Technologie des Matériaux, d'avoir accepté de présider le jury de soutenance de ma thèse et de m'avoir fait part de ses connaissances*

*Je tiens à remercier Professeur: **Hamzaoui Saad** Directeur du Laboratoire du Microscope Electronique et Sciences des Matériaux «L.M.E.S.M» d'avoir accepté de m'encadrer, de me faire part de son savoir et de son savoir-faire de la confiance qu'il m'a fait, de son accompagnement jusqu'à la finalisation de ce travail.*

*Je tiens à remercier Professeur : **Ghamnia Mostefa** Directeur du Laboratoire des Sciences de la Matière Condensée « LSMC » d'avoir accepté de consacrer de son temps et de son effort pour participer au jury de soutenance de ma thèse.*

*Je tiens à remercier Professeur : **Kechouane Mohamed** d'avoir accepté de consacrer de son temps et de son effort pour participer au jury de soutenance de ma thèse.*

*Je tiens à remercier Monsieur : **Hadj-Larbi Faycel** Maitre de Recherche classe A et membre de l'équipe « **MEMS & Sensors** » au Centre de Développement des Technologies Avancées « CDTA » d'avoir accepté de de consacrer de son temps et de son effort pour participer au jury de soutenance de ma thèse.*

*Je tiens à remercier Madame : **Bakha Yamna** Responsable de la Plateforme de Microélectronique et Micro Système « **MEMS** » et chef de l'équipe « **MEMS & Sensors** » au Centre de Développement des Technologies Avancées « CDTA » d'avoir accepté de de consacrer*

de son temps et de son effort pour participer non seulement au jury de soutenance de ma thèse, mais aussi à son achèvement.

*Je tiens à remercier Docteur: **Zerdali Mokhtar** pour les caractérisations au Microscope à Force Atomique et les caractérisations DRX et de l'ensemble du savoir et savoir-faire dont il m'a fait part.*

*Je tiens à remercier Madame : **Boubarka Zohra** Directrice du Laboratoire Physique et Chimie des Matériaux Catalyse et Environnement « **LPCMCE** » pour les caractérisations optique avec le SPECORD 200 plus, sans oublier de remercier l'ingénieur de labo.*

*Je tiens à remercier Professeur: **Bousslama Mohamed** Directeur du laboratoire Matériaux et l'ensemble de son équipe pour les caractérisations de Photoluminescence.*

*Je tiens à remercier Professeur: **Khelil Abdelbacet** Directeur du Laboratoire des Couches Minces et Matériaux pour l'Electronique « **LPCMME** » pour la mesure d'épaisseur par Profilométrie.*

*Je tiens à remercier l'ensemble de mes collègues enseignants et doctorants avec lesquels nous avons échangé un savoir et un savoir-faire d'une valeur inappréciable, en particulier **Dr : Sahraoui Toufik**, mon chère frère et collègue **Dr Abderahmane Abdelkader** mes frères, sœurs, amis et futur Docteur :**M^r : Mansour Daoud ; M^r : Kadri Laid ; M^{me} Daoud Rym ; M^{me} Asma tadjji ; M^{elle} Asmaa Boualem et M^{elle} Zelagui Rahima.***

Je tiens à remercier l'ensemble de mes collègues de travail au CDTA, et en particulier ceux de la Plateforme Technologique de Micro fabrication et de la plateforme MEMS

*Un remerciement particulier à Monsieur : **Hamouche Khaled** qui m'a été d'un grand aide.*

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I: Etat de l'art.....	6
1. Introduction.....	6
2. Propriétés générales du ZnO	6
3. Propriétés structurales	8
4. Structure électronique de bandes.....	12
5. Propriétés électriques	13
6. Propriétés optiques de ZnO.....	14
7. Luminescence du ZnO	14
8. Propriétés piézo-électriques du cristal ZnO	15
9. Propriétés optoélectroniques de ZnO.....	16
10. Propriétés thermiques	18
10.1. Coefficient de dilatation thermique	18
10.2. Conductivité thermique.....	19
11. Applications de l'oxyde de zinc.....	19
11.1. L'industrie du caoutchouc	19
11.2. L'industrie pharmaceutique:.....	19
11.3. L'industrie de la peinture.....	20
11.4. L'industrie des céramiques.....	20
11.5. L'optoélectronique :.....	20
11.6. Le photovoltaïque :	21
11.7. L'industrie des capteurs chimiques :.....	22
11.8. La spintronique :.....	22

11.9. Nanogénérateur	23
11.10. Photocatalyseur	24
Chapitre II: Techniques de dépôts des couches minces.....	27
1. Introduction.....	27
2. Les techniques de dépôt par voie sèches.....	28
2.1 Dépôt physique en phase vapeur « PVD ».....	28
2.2 La pulvérisation cathodique.	28
2.3 Ablation Laser (PLD).....	29
2.4 Evaporation thermique sous vide.	30
2.5 L'épitaxie par jets moléculaires (MBE).....	30
3. Dépôt chimique en phase vapeur « CVD ».....	31
3.1 Epitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOCVD).....	32
3.2 Le dépôt par couches atomique (ALD).....	33
4. Technique de dépôt par voie humide	34
4.1 Le dépôt par spray pyrolyse	34
4.2 Dépôt par électrochimie:.....	35
4.3 Le procédé Sol-Gel	36
Chapitre III: Techniques de caractérisation utilisées.....	56
Introduction	56
1. Diffractométrie des rayons X (DRX).....	56
2. Caractérisation Optique.....	62
3. Le microscope à force atomique (AFM).....	64
4. La photoluminescence (PL)	65
5. Mesure de l'épaisseur:.....	67
Chapitre IV Expériences résultats et interprétations.....	70

Introduction	70
1- Préparation des substrats.....	70
2- Préparation de la solution.....	71
3- Caractérisation structurale.....	73
4- Photoluminescence	77
5- Profilométrie	79
6- Caractérisation optiques :.....	81
6-b) Energie de Gap	91
7- Caractérisation morphologique	93
Conclusions et perspectives	101

Introduction générale

Les couches minces de l'oxyde de zinc sont parmi les couches d'oxydes conducteurs transparents les plus étudiés ces dernières décennies au vu de la diversité de leurs propriétés optoélectroniques qui peuvent être considérablement modifiées selon les conditions de dépôt. Leurs applications couvrent un large spectre qui va du photovoltaïque, aux surfaces acoustiques, aux capteurs de gaz, d'humidité, aux diodes électroluminescentes ainsi qu'aux détecteurs de rayonnement ultraviolet.

La caractérisation optique est l'une des caractérisations les plus importante, vu les informations qu'elle nous révèle concernant le coefficient d'absorption l'épaisseur de la couche et l'énergie de gap qui est de l'ordre de 3.2 eV. Ainsi les rayonnements ultraviolets ayant une énergie supérieure à ce gap sont absorbés par le matériau, Cependant pour certaines conditions d'élaboration, nous avons constaté que les courbes de transmission des couches minces d'oxyde de zinc présentent des pics intenses dans la zone des ultraviolets alors qu'elles sont théoriquement absorbantes dans cette gamme, comme nous pouvons le voir sur la figure 0-1 représentant le type de courbe obtenus pour l'ensemble des échantillon élaboré durant la thèse de Magister. En absence d'une explication tangible et afin d'éviter d'en parler, la partie du spectre concernée a été carrément tronqué.

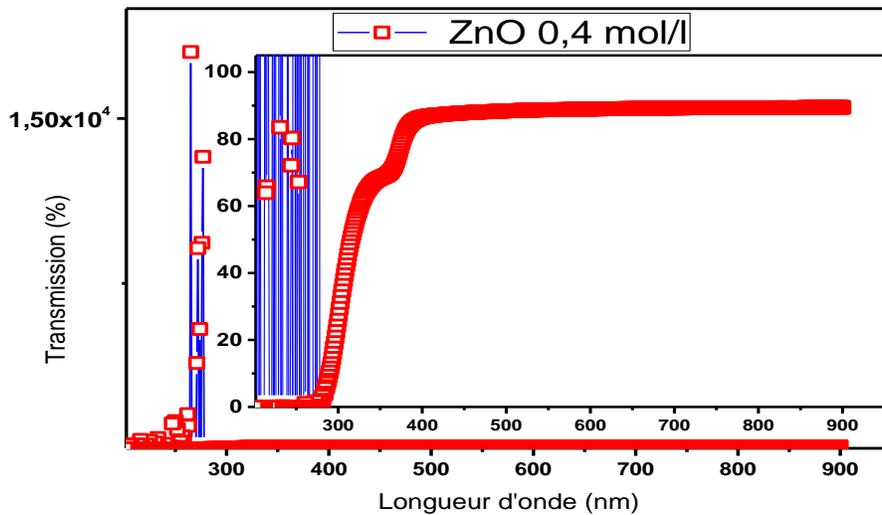


Figure i-1 : exemple de courbe de transmission obtenu lors de mes travaux de Magister.

Introduction générale

Par ailleurs d'autres auteurs [1]–[7] ont reporté des courbes de transmission s'atténuant au voisinage des trois cents nanomètres, puis reprenant la transmission dans la bande des ultraviolets, comme nous pouvons le voir sur les figures 0-2 à 0-4 reproduite à partir de leurs publications.

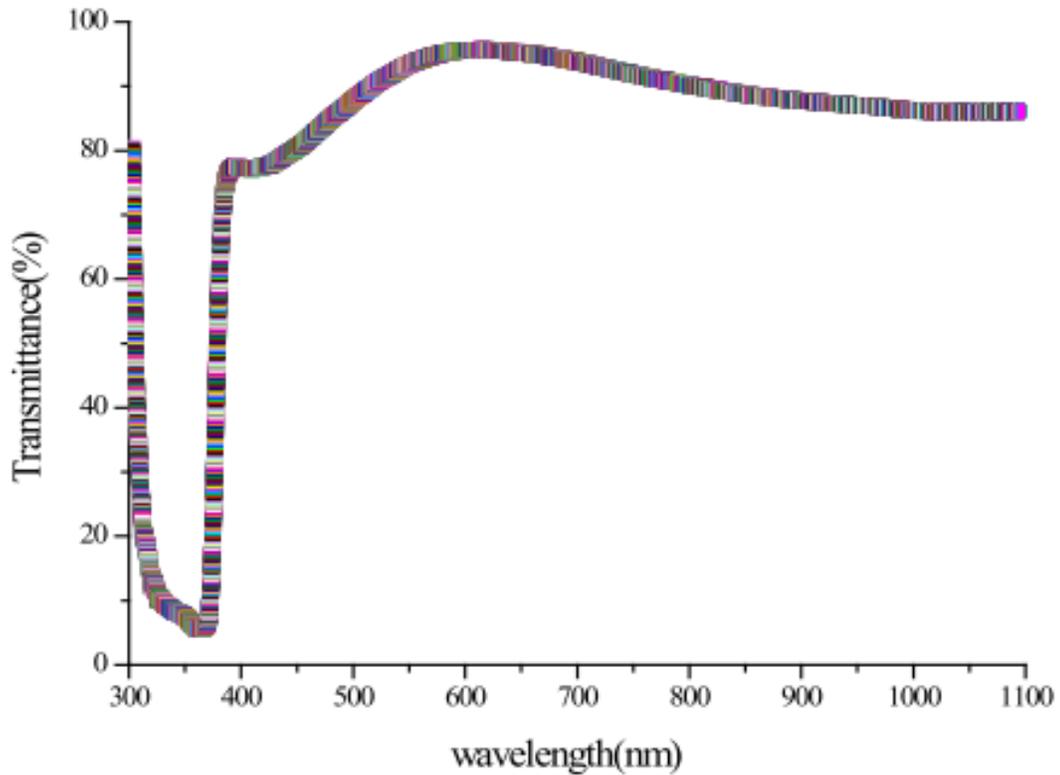


Figure i-2 : Courbe de Transmission obtenu par F.Z.Bedia et al [3].

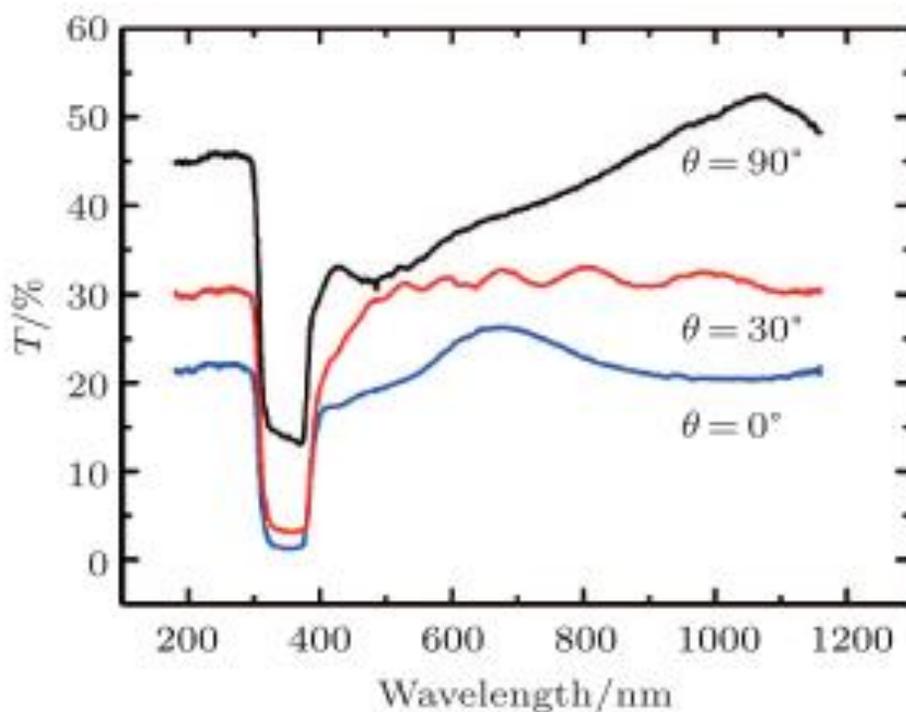


Figure i-3 Courbes de Transmission obtenues par K.HOU et al [1].

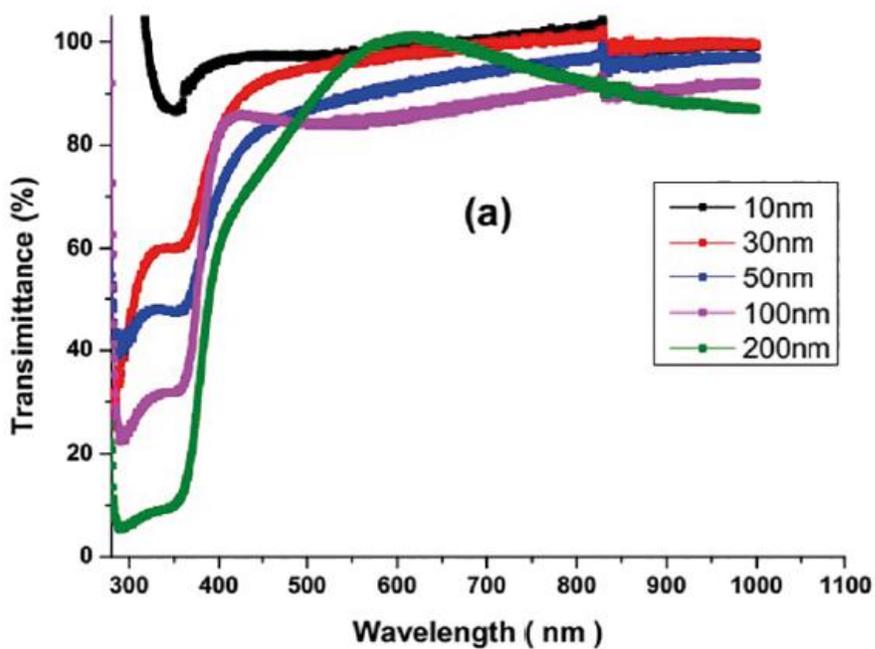


Figure i-4 : Courbes de Transmission obtenues par A.K. Jazmati et al [8].

Introduction générale

Dans le présent travail nous nous proposons d'élaborer des couches minces d'oxyde de Zinc présentant le même phénomène de transmission dans la bande des ultraviolets et de faire une étude sur son origine.

Le travail présenté dans cette thèse est organisé comme suit:

Nous présentons dans le premier chapitre l'état de l'art du matériau étudié avec ses principales caractéristiques ainsi que les principaux domaines d'utilisation.

Dans le deuxième chapitre nous abordons les principales techniques de dépôt des couches minces et leurs classifications, tout en se focalisant sur la technique Sol Gel utilisée pour la réalisation du présent travail.

Dans le troisième chapitre nous évoquons les principales techniques de caractérisations utilisées.

Dans le dernier chapitre nous allons voir en détail les étapes d'élaboration des échantillons, ainsi que les différentes manipulations durant les caractérisations optique et de photoluminescence des échantillons ainsi que l'interprétation des divers résultats obtenus.

CHAPITRE I
ETAT DE L'ART

Chapitre I: Etat de l'art

1. Introduction

En vertu de ses propriétés distinguées, l'oxyde de zinc est parmi les matériaux les plus étudiés durant ces dernières décennies et ayant connu de large application dans divers secteurs. Dans ce premier chapitre nous allons rappeler les principales caractéristiques de ce matériau citées et décrites par plusieurs auteurs dans divers ouvrages [9], [10][11][12][13] , tout en se focalisant sur les propriétés optiques qui sont l'objet de notre étude.

2. Propriétés générales du ZnO

La zincite est le nom du minerai attribué à l'oxyde de zinc, dans la nature il se présente à l'état solide sous l'aspect d'un cristal orange ou sous forme de poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle. La figure I-1 montre le ZnO naturel et la poudre de ZnO synthétisé par la voie sol-gel[14]. L'oxyde de zinc est incombustible et non explosif en cas d'incendie, il n'est pas toxique. Néanmoins, inhalé en grande quantité, il peut provoquer des irritations des voies respiratoires et en cas de contact prolongé et répété des irritations de la peau ou des yeux. Enfin son ingestion peut causer des douleurs abdominales (pancréas, foie), nausées et crampes. De tels désagréments sont susceptibles de se produire également chez les animaux, notamment les organismes aquatiques, c'est pourquoi l'oxyde de zinc est considéré comme dangereux pour l'environnement[15].



Figure I-1 : (a,b) ZnO naturel (c) poudre provenant d'une synthèse sol-gel [14].

Chapitre I Etat de l'art

Les principales caractéristiques physiques de l'oxyde de zinc sont représentées dans le tableau I-1[15]:

Tableau I-1 : Principales propriétés physiques de l'oxyde de zinc [15].

Propriétés	Valeurs
Masse Volumique (Kg/m ³)	5606
Température de fusion (°C)	1975
Conductivité thermique	0.6 - 1.2
Energie de Gap (eV)	3.0 – 3.3
Indice de réfraction	2.008, 2.029
Concentration des porteurs (cm ⁻¹)	Intrinsèque :10 ⁶ Type p :<10 ¹⁷ Type n
Masse effective de l'électron	0.24 m _e
Mobilité des électrons à 300 °K	200 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ (conduction de type n)
Masse effective des trous	0.59 m _e
Mobilité des trous à 300 °K	5 – 50 m ² V ⁻¹ s ⁻¹ (conduction de type p)
Résistivité intrinsèque 300°K (Ω	10 ¹⁰
Dopants type n	Ga Al In
Résistivité type n (Ω cm)	10 ⁻⁴ - 10 ⁻¹
Dopants type p	Li Cu N
Résistivité type p (Ω cm)	10 ⁶ - 10 ¹²

3. Propriétés structurales

Les travaux théoriques et expérimentaux menés par les chercheurs sur le mode de cristallisation de l'oxyde de zinc ont abouti aux phases illustrées sur la figure I-2:

1. **La phase B4 « Wurtzite »** (structure hexagonale) : c'est la phase la plus répandue dans la nature, elle est observée lors des dépôts sous des conditions normales de pression et de température [16].
2. **La phase B3 « Zinc Blende »** (cubique) : cette phase est observée lors des dépôts sur des substrats présentant une symétrie cubique [16].
3. **La phase B1 « Rocksalt »** (cubique NaCl) cette structure métastable est obtenue sous l'effet d'une pression (de l'ordre de 10 à 15 GPa) exercée sur la phase hexagonale wurtzite, elle peut persister à pression atmosphérique [16].
4. La structure cubique chlorure de césium prédite par les calculs théoriques à des températures extrêmement hautes n'a pas pu être observée expérimentalement [16].

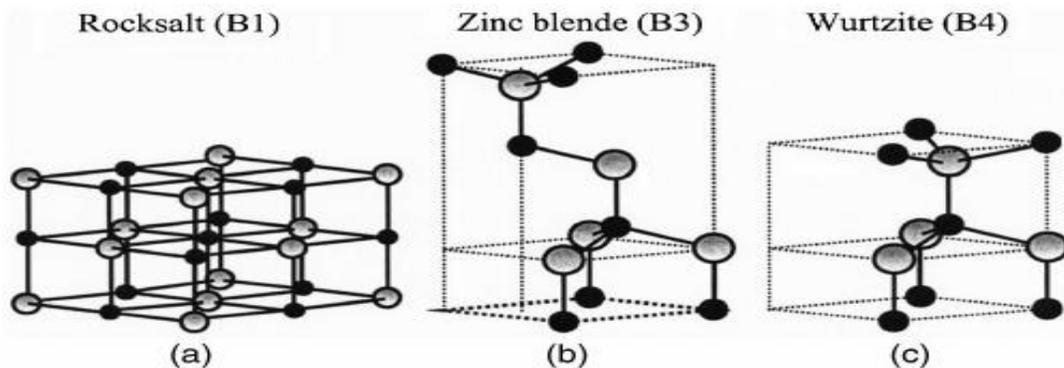


Figure I-2 les structures cristallines du ZnO (a) cubic rocksalt (B1), (b) cubic zinc blende(B3) et (c) hexagonal wurtzite (B4) [11].

Chapitre I Etat de l'art

Les travaux de F. Decremps et all [17] ont révélé que l'oxyde de zinc peut passer de la phase wurtzite à la phase rocksalt sous l'effet de la pression et de la température comme illustré sur la figure I-3.

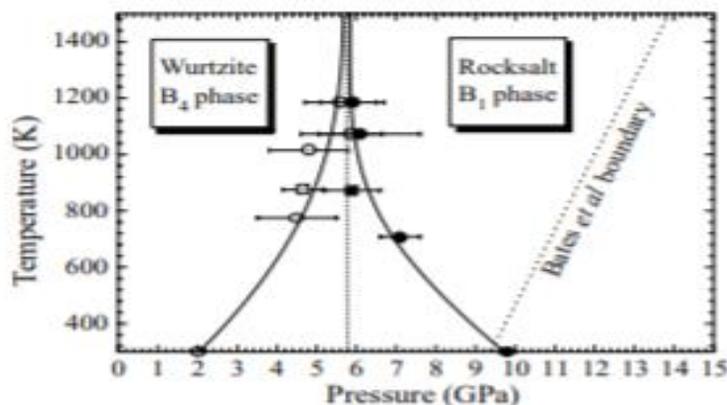


Figure I-3 diagramme de phase du ZnO, les symboles ouverts montrent les transitions B₄---B₁ et les symboles pleins montrent les transitions B₁---B₄ [17].

Sous conditions normales de pression et de température, l'oxyde de zinc se cristallise selon la structure hexagonale compacte «Wurtzite » comme illustré sur la figure I-4, les atomes d'oxygène et de zinc sont arrangés selon une interpénétration de deux mailles hexagonales séparées le long de l'axe C par la coordonnée μ définie par :

$$\mu = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2} \quad \text{Équation I-1}$$

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace P6₃mc [18].

$$\text{Zn: } (0,0,0) ; \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} \right)$$

$$\text{O: } (0,0,\mu) ; \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \mu + \frac{1}{2} \right) \quad \text{avec } \mu = 0.375 \text{ dans le cas idéal [16].}$$

Chapitre I Etat de l'art

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre, mais l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre il est déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe C. L'environnement de chaque ion ne possède pas une symétrie exactement tétraédrique, en effet, la distance entre les proches voisins dans la direction C est plus courte que pour les trois autres voisins. Ceci est à l'origine de la pyroélectricité du ZnO [18].

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène et vice versa ce qui donne une coordinance de 4 x 4.

Les paramètres de maille varient légèrement selon le mode et les conditions de dépôt et du recuit, selon Morkoç et Özgür

Le paramètre a varie de 3.2475 Å à 3.2501 Å et le paramètre c varie de 5.2042 Å à 5.241 Å [16].

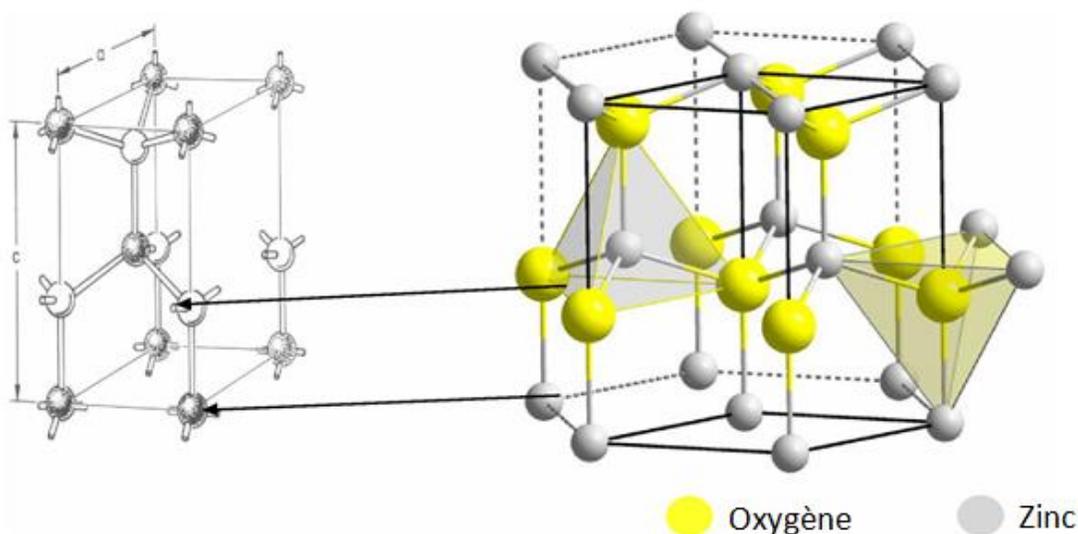


Figure I-4: ZnO, Structure cristalline (Wurtzite) [15] .

Les ions d'oxygènes O^{2-} sont disposés suivant un réseau hexagonal compact, et les ions de zinc Zn^{2+} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même

Chapitre I Etat de l'art

arrangement que les ions d'oxygènes, comme illustré sur la figure I-5. Cette maille compte donc 12 atomes : 2 sur les sommets, 7 à l'intérieur, 1 sur les bases et 2 sur les arêtes.

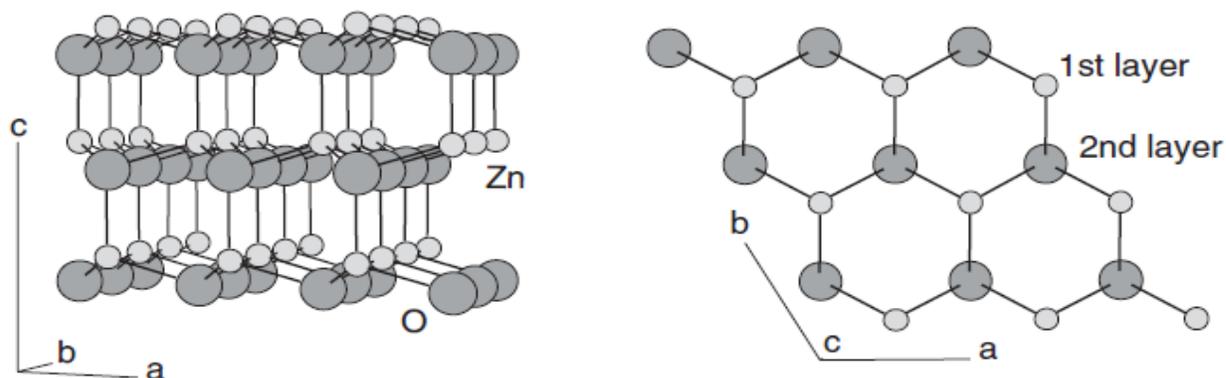


Figure I-5: Disposition des atomes de zinc et d'oxygène [11].

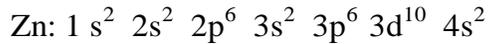
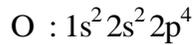
Les principales caractéristiques cristallographiques de l'oxyde de zinc sont présentées dans le tableau I-2

Tableau I-2 : Principales caractéristiques cristallographiques du ZnO selon Kermiche [19].

Réseau	Hexagonal wurtzite
Paramètres de maille	$a = 3.2499 \text{ \AA}$, $c = 5.2060 \text{ \AA}$, $c/a = 1.6019$
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+}	Suivant l'axe c $d=1.96 \text{ \AA}$, Pour les autres voisins $d=1.98 \text{ \AA}$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	$Zn^{2+} : 0.70 \text{ \AA}$, $O^{2-} : 1.32 \text{ \AA}$ (Pauling) [20], $Zn^{2+} : 0.78 \text{ \AA}$, $O^{2-} : 1.24 \text{ \AA}$ (Goldsmith) [21], $Zn^{2+} : 0.60 \text{ \AA}$, $O^{2-} : 1.38 \text{ \AA}$ (Shannon) [22]
Rayon atomique (Liaison covalente)	$Zn=1.31 \text{ \AA}$ $O=0.66 \text{ \AA}$

4. Structure électronique de bandes

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



L'oxygène étant électronégatif donc ayant la tendance à capter deux électrons afin de combler sa dernière couche, d'où les états 2p de l'oxygène forment les états du haut de la bande de valence, pour ce qui est du Zinc qui est électropositif donc ayant tendance à libérer les deux électrons de la couche périphérique donc les états 4s du zinc constituent les niveaux les plus bas de la bande de conduction du semi-conducteur.

La structure de bande illustrée sur la figure I-6 fait apparaître six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène pour le haut de la bande de valence et une forte contribution des états 4s du Zinc pour la bande de conduction.

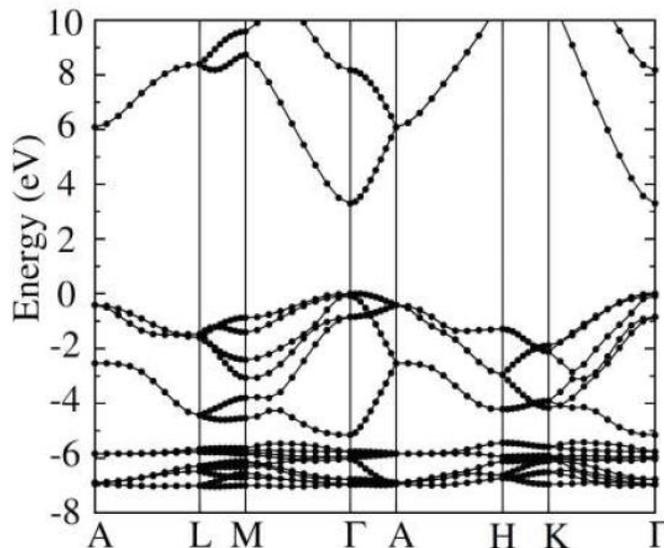


Figure I-6 : ZnO Structure de bande (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) [23].

Chapitre I Etat de l'art

Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point Γ , confirmant ainsi que l'oxyde de zinc est un semi-conducteur à gap direct qui varie de 3.2 eV à 3.39 eV et qui est étroitement dépendant du mode de préparation des dimensions et du dopage[18].

5. Propriétés électriques

Le comportement électrique de l'oxyde de zinc varie d'un isolant pour le ZnO stœchiométrique à un semi-conducteur en présence des défauts, tel que lacunes d'oxygène et interstitiels de zinc et à un conducteur pour des taux de dopage élevés. En effet la résistivité électrique varie de 10^{12} à 10^{-4} Ωcm selon la stœchiométrie et le dopage pouvant atteindre 10^{20} atomes/cm³, permettant ainsi d'avoir des résistivités très faibles (de l'ordre de 10^{-4} Ωcm) [18]. En outre l'amélioration de la conductivité peut se faire soit par le dopage ce qui augmente la concentration des porteurs libres mais diminue la transparence de la couche soit par l'augmentation de la mobilité en diminuant la diffusion par les défauts, donc en augmentant la taille de cristallites qui est fonction des conditions de dépôt[24]. Pour l'utilisation des couches minces de ZnO dans les dispositifs électroniques, il faut choisir le bon contact, qui peut soit être ohmique ou Schottky, dans ce dernier cas le contact agit comme une diode, le tableau I-3 [25] donne le type de contact obtenu entre quelques métaux usuels et l'oxyde de zinc.

Tableau I-3 : nature du contact selon le matériau déposé sur le ZnO[25].

Métal	Ag	Au	Pt	Pb	Ti	Al
Travail de sortie (eV)	4.26-4.74	5.1-5.47	5.12-5.93	5.22-5.6	4.33	4.06- 4.26
Type de contact	Ohmic/ schottky	Schottky	Schottky	Schottky	Ohmic	Ohmic

6. Propriétés optiques de ZnO

A l'état massif, l'oxyde de zinc est un matériau transparent dans la gamme du visible, absorbant dans l'ultraviolet et réfléchissant dans l'infrarouge, son indice de réfraction dans le visible est égal à 2 [15], alors qu'en couche mince, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption varient en fonction de la technique et des conditions de dépôt[26]. La valeur de l'indice de réfraction varie entre 1,90 et 2,20 [27]. La diminution du coefficient d'absorption et l'élargissement de la bande interdite sont des conséquences de l'amélioration de la stoechiométrie de ZnO [28], [29]. Certains dopages améliorent la conductivité du ZnO et affaiblissent légèrement sa transparence, ce qui justifie son classement dans la famille des oxydes transparents conducteurs dits TCO.

7. Luminescence du ZnO

Sous l'effet d'une excitation extérieure l'oxyde de zinc émet des radiations qui vont du proche UV (350nm), au visible (vert proche de 550 nm), pour les couches minces stoechiométriques la luminescence visible est liée aux défauts (émissions des niveaux profonds), tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène[30]. Ainsi l'étude de la luminescence visible reflète la qualité et la pureté du matériau[31], tandis que pour des films de ZnO déposés par pulvérisation RF Magnétron sur des substrats en silicium deux bandes de luminescence sont observées, l'une à 402 et l'autre à 384 nm. Après recuit à haute température, l'émission violette s'atténue, alors que l'ultraviolette persiste. Wang et al[32] ont interprété ces résultats par des transitions d'électrons entre les états de queue de la bande de conduction et ceux de la bande de valence pour la raie violette, et par la transition d'électrons de la bande de conduction à la bande de valence pour la raie ultraviolette.

De nombreux groupes de recherche ont adopté l'hypothèse que l'émission visible se compose de trois émissions principales: verte (515–530 nm), jaune-orange (570–600 nm) et rouge (660–680 nm), comme indiqué dans Figure I-7 (b) mais, l'interprétation de l'origine de ses émissions reste controversée, tels que les défauts de surface ou de faible profondeur, par

exemple : les lacunes en oxygène, les interstitiels en oxygène et en zinc et les hydroxydes de surface en tant que facteurs contributifs possibles[25].

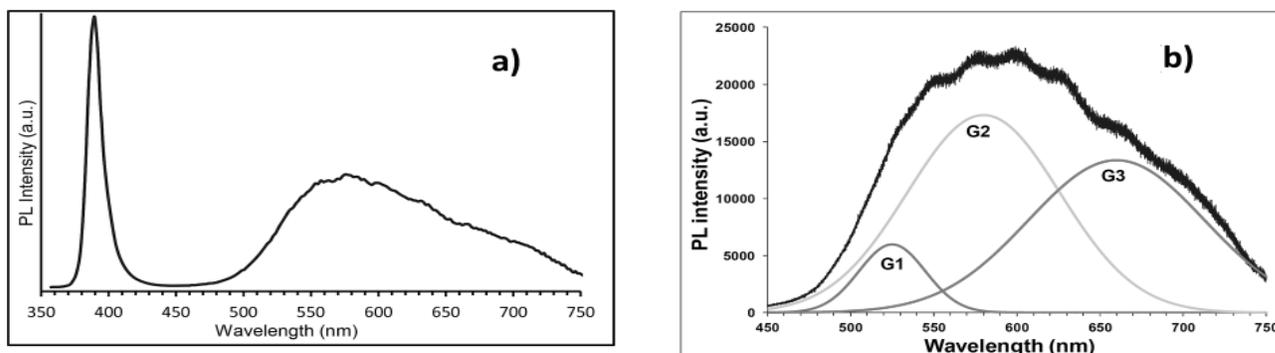


Figure I-7 : (a) Spectre de photoluminescence du ZnO, (b) Décomposition en gaussienne de la PL visible du ZnO [25].

8. Propriétés piézo-électriques du cristal ZnO

Le concept de piézoélectricité est basé sur le couplage entre les propriétés mécaniques et électriques du matériau, l'oxyde de zinc présente des propriétés de piézoélectricité, c'est-à-dire que sous l'effet d'une tension mécanique le cristal se polarise (effet direct) et inversement, l'application d'un champ électrique conduit à une déformation du cristal (effet inverse). Cette propriété est une conséquence de l'asymétrie dans la distribution des charges positives et des charges négatives dans la maille élémentaire de la structure wurtzite ce qui engendre un dipôle électrique entre le barycentre des charges positives et celui des charges négatives. Pour l'oxyde de zinc le coefficient de piézoélectricité d_{33} varie de 5.81 pm/V à 28.7 pm/V [33] et dépasse ainsi largement celui du Quartz d_{11} qui est de 2.31 pm/V [34], cette propriété fait du ZnO un bon candidat pour la génération et la détection des ondes Acoustiques. T. Brouri [35] a fait un comparatif des coefficients de piézoélectricité de quelques matériaux qui sont présentés dans le tableau I-4.

Tableau I-4 : comparatif des coefficients piezoelectrique de quelques materiaux [35].

Matériaux	Quartz	BaTiO ₃	PbTiO ₃	PZT	LiNbO ₃	ZnO
Coefficient Piézoélectrique d_{33} (10^{-12} m/V)	2.3	190	120	140	6	12.4

9. Propriétés optoélectroniques de ZnO

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à gap direct. Son gap électronique et l'énergie de son premier exciton ont font un matériau très prometteur pour les applications dans le domaine des lasers. Le tableau I-5 donne un état comparatif de l'énergie du gap, de l'énergie du premier exciton, de la structure et des paramètres de maille du ZnO avec d'autres semi-conducteurs utilisés dans l'industrie de la microélectronique [36].

Chapitre I Etat de l'art

Tableau I-5 : Comparatif des semi-conducteurs utilisés dans la microélectronique[36].

Groupe	Nom	Energie de Gap		Energie du 1er Exciton (meV)	Constante diélectrique relative	Structure	Paramètres de maille (Å)	
		4 K	300					
IIB-VIB	ZnO	3.44	3.3	59	8.1	Wurtzite	a:3.25	c: 5.21
	ZnS	3.91	3.8	40	8.3	Wurtzite	a:3.81	c: 0.23
		3.84	3.6	36	8.9	Zinc Blende		5.41
	ZnSe	2.82	2.6	17	8.8	Zinc Blende		5.67
	ZnTe	2.38	2.2	11	8.7	Zinc Blende		6.10
	CdS	2.58	2.4	27	8.6	Zinc Blende		5.83
		2.58	2.5	28		Wurtzite	a:4.13	c:6.75
	CdSe	1.84	1.7	15	9.4	Wurtzite	a:4.3	c:7.01
	CdTe	1.60	1.4	10	10.3	Zinc Blende		6.48
	IIIB-VB	GaN	3.28	3.2	25.2	9.3	Zinc Blende	
GaP		2.35	2.2	20.5	11	Zinc Blende		5.45
GaAs		1.52	1.4	4.2	13.2	Zinc Blende		5.65
InN		2.11	1.9	15.2	9.3	Wurtzite	a:3.53	c:5.7
InP		1.42	1.3	6.0	12.6	Zinc Blende		5.87
InAs			0.3		15.2	Zinc Blende		6.06
InSb		0.24	0.1	0.6	16.8	Zinc Blende		6.48
IVB-VIB	PbS	0.41	0.2		17.3			
IVB	Si	1.12	1.1	14.4	11.4	Diamond		5.43
	Ge	0.75	0.6	4.15	15.5	Diamond		5.66

10. Propriétés thermiques

L'étude des propriétés thermiques de l'oxyde de zinc est très importante, étant donné que le ZnO est déposé en couches minces sur différents substrats ou d'autres couches et donc astreint à subir une ou plusieurs phases de recuit, une différences importante dans les propriétés thermiques des différentes couches du dispositif conduirait à des fissures ou des décollements et ainsi agira d'une façon néfaste sur le dispositif à réaliser.

10.1. Coefficient de dilatation thermique

L'oxyde de zinc étant anisotrope les propriétés thermiques dépendent de l'orientation, on observe aussi une variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température comme illustré sur la figure: I-8.

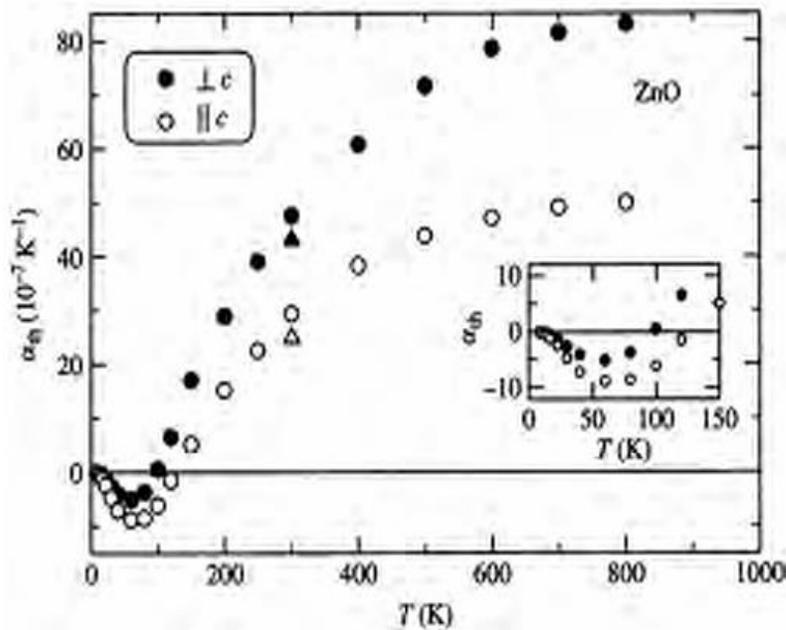


Figure I-8: variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température [11].

10.2. Conductivité thermique

La conductivité thermique est un paramètre très important pour un semi-conducteur, principalement lorsqu'on travaille avec les hautes températures, elle est très influencée par l'existence des défauts, les plus grandes valeurs mesurées expérimentalement sont :

$\kappa = 1.02 \pm 0.07$ et $1.16 \pm 0.08 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour la face Zn et $\kappa = 1.10 \pm 0.09$ et $0.98 \pm 0.08 \text{ W /cm K}$ pour la face Oxygène.

11. Applications de l'oxyde de zinc

La diversité des propriétés de l'oxyde de zinc, ainsi que la forte dépendance avec les conditions d'élaboration, ont fait du ZnO un matériau très promoteur et multifonctionnel, nous focalisons par la suite sur ses principaux domaines d'application.

11.1. L'industrie du caoutchouc

L'oxyde de zinc en poudre est utilisée comme additif dans l'industrie du caoutchouc en raison des améliorations qu'il apporte au caoutchouc, l'ajout d'une faible portion de 3 à 5% de poudre permet d'activer le procès de vulcanisation alors qu'une plus grande portion de 20 à 30% augmente la résistance à l'usure et ralenti le vieillissement du caoutchouc)[37][38].

11.2. L'industrie pharmaceutique

L'oxyde de zinc est principalement utilisé dans les crèmes avec des concentrations allant jusqu'à 40%, la crème est appliquée sous forme d'enduit pour protéger la peau contre les rayonnements Ultra-Violet, il protège aussi la peau superficiellement entamée par une irritation ou des écorchures. Il peut de même favoriser la cicatrisation de gerçures et il est utilisé couramment pour prévenir ou soigner l'érythème fessier du nourrisson (Talc).

11.3. *L'industrie de la peinture*

L'ajout de la poudre de l'oxyde de zinc à la peinture lui fait acquérir une meilleure rétention des couleurs, et une augmentation de la durabilité, un revêtement avec une peinture riche en zinc protège l'acier contre la corrosion sous des conditions pas trop agressives (marines ou industrielles)[39].

11.4. *L'industrie des céramiques*

L'oxyde de zinc en vue de ses propriétés thermiques diminue le coefficient de dilatation des céramiques avec lesquelles il est mélangé [40].

L'abondance et le faible cout, l'aspect non toxique de l'oxyde de zinc et l'évolution des techniques d'élaboration des couches minces ainsi que les caractéristiques physicochimique et optoélectronique ont ouvert à l'oxyde de zinc en couches minces de nouveaux horizons dans divers domaines d'applications dont nous énumérons les plus importants.

11.5. *L'optoélectronique*

Les propriétés optoélectronique et de luminescence de l'oxyde de zinc ainsi que son énergie d'exciton sont à la base de son utilisation dans la fabrication de capteur d'UV et des diodes électroluminescentes (LED) émettant dans le bleu pour des applications dans les afficheurs couleurs sur écrans plats[41], comme illustré sur la figure I-9.

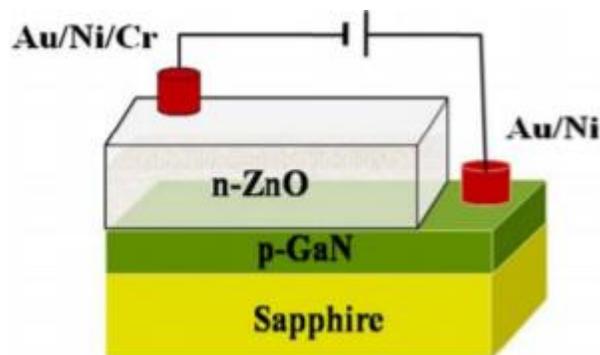


Figure I-9 : Schéma d'une LED à base de ZnO [42].

11.6. Le photovoltaïque

L'oxyde de zinc est transparent dans la gamme du visible, sa conductivité électrique s'améliore sous certaines conditions de dopage. La rugosité de sa surface augmente son pouvoir de diffusion de la lumière, faisant ainsi croître le trajet de la lumière dans les cellules solaires ce qui améliore leurs rendements[43]. La figure I-10 schématise une cellule photovoltaïque à base de ZnO. En outre la stabilité du ZnO lors de l'exposition à un plasma d'hydrogène par rapport à l'ITO et au SnO_2 favorise son usage comme TCO[44] pour certains procédés de dépôt de silicium utilisant un plasma d'hydrogène[43].

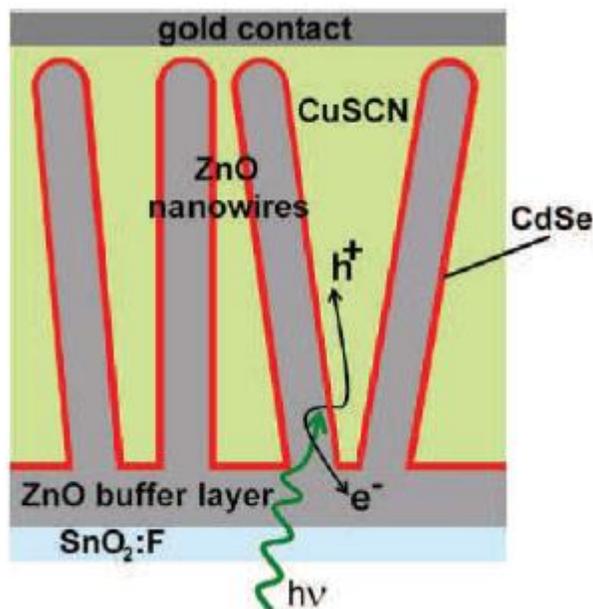


Figure I-10: Schéma d'une cellule photovoltaïque constituée de nanofilms de ZnO [35].

11.7. L'industrie des dispositifs à ondes acoustiques (SAW & BAW)

L'oxyde de zinc, vu sa piézoélectricité, est utilisé en couches minces dans les dispositifs à ondes acoustiques [45]–[49] pour : la génération, la détection et le filtrage, et aussi dans les résonateurs[50], [51], comme illustré sur la figure I-11.

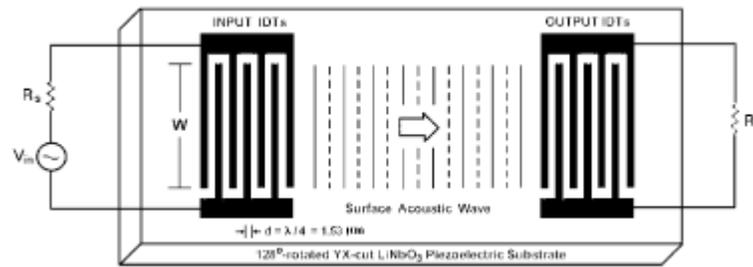


Figure I-11: structure d'une filtre SAW [52].

11.8. L'industrie des capteurs chimiques

Les caractéristiques physiques de l'oxyde de zinc sont influencées par le phénomène d'adsorption des gaz qui dépend de la taille des grains [53] et de la surface de contact. Comme nous l'avons précisé ultérieurement, l'oxyde de zinc admet une surface rugueuse ce qui augmente considérablement la surface de la couche sensible. C'est donc la principale raison de l'utilisation du ZnO comme couche sensible dans plusieurs type de capteurs d'humidité, de gaz[54]–[57] ou comme biocapteur de glucose dans le secteur médical [58].

11.9. La spintronique

La spintronique s'intéresse à l'étude de l'influence du spin de l'électron dans la conduction électrique, cet effet quantique apparait lorsqu'on a une alternance de couches minces ferromagnétique et non magnétique.

L'oxyde de zinc dopé Co est ferromagnétique alors qu'il est antiferromagnétique lorsqu'il est dopé Mn [59] déposé en couches minces dans une alternance de couches ferromagnétiques et non magnétiques il forme un dispositif dont la résistance électrique subit une baisse significative lors de l'application d'un champ magnétique externe. Cet effet est utilisé principalement dans la lecture des disques durs[60], dans la réalisation des transistors de Spin à effet de champ « SFET ». Ce type de transistor comme illustré sur la figure I-12 possède une source et un drain formés d'un matériau ferromagnétique et ayant des moments magnétiques parallèles et un canal formé par une hétéro-structure semi-conductrice séparé de la grille métallique par un isolant. En absence de tension de grille les électrons ayant un spin de même

sens que l'aimantation de la source et du drain peuvent traverser le canal, le transistor est alors en mode ON. Si on applique une tension à la grille le champ électrique induit dans le canal inverse le spin des électrons, aucun courant ne passe, le transistor est alors en mode OFF[61].

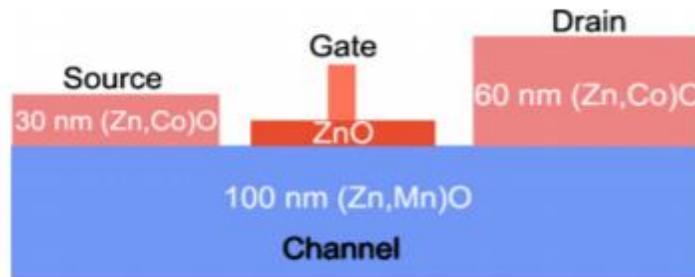


Figure I-12 : Schéma d'un transistor à effet de champ à base de ZnO [62].

11.10. Nanogénérateur

Les nano générateurs de courants schématisés sur la figure I-13, utilisent la piézoélectricité du ZnO pour transformer une énergie mécanique en énergie électrique[63]. Sous l'action d'une onde ultrasonique, l'électrode se déplace de haut en bas et fait vibrer les nanofils de ZnO en contact avec sa face en zigzag. Celle-ci agit comme un ensemble de pointes métalliques intégrés parallèles qui créent et collectent en continu de l'électricité à partir de tous les nanofils de ZnO.

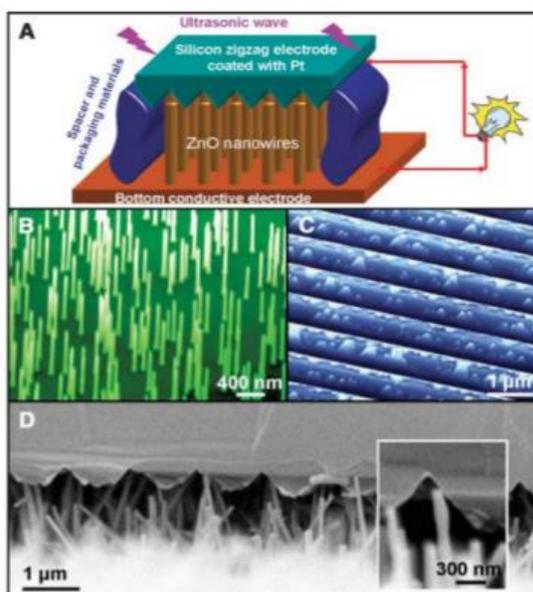


Figure I-13 : Nanogénérateurs entraînés par une onde ultrasonore. (A) Diagramme schématique montrant la conception et la structure du nanogénérateur, (B) les nanotube de ZnO alignés cultivés sur un substrat de GaN, (C) Électrode tranchée en zigzag, (D) Image SEM en coupe transversale du nanogénérateur [63].

11.11. Photocatalyseur

L'oxyde de zinc comme plusieurs autres semiconducteurs à large bande interdite peut être utilisé comme photocatalyseur. Une fois irradiée avec des photons d'énergie supérieure ou égale à son gap, on observe l'apparition de paires électrons trous qui peuvent être captées par des molécules adsorbées en surface. Ainsi des réactions d'oxydo-réduction vont avoir lieu, elles sont très utiles pour la dépollution des eaux, de l'air[14], le principe est schématisé sur la figure I-14.

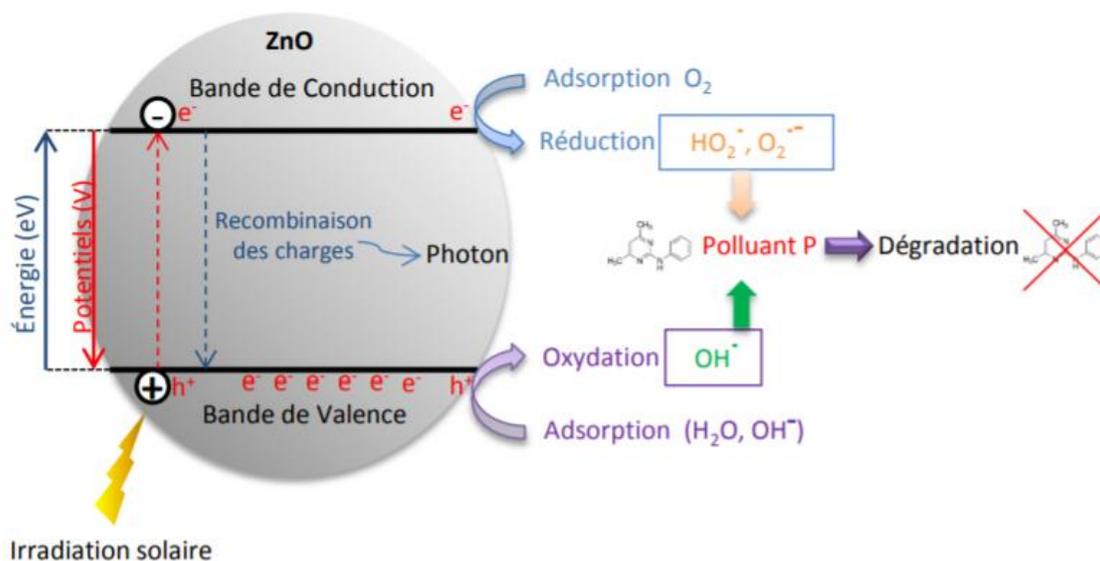


Figure I-14 : Schéma du principe de la photocatalyse sur une nanoparticule de ZnO [14].

Ce même principe peut être utilisé pour des revêtements autonettoyants en particulier pour les cellules solaires la figure I-15 montre la différence entre une vitre dotée d'un revêtement autonettoyante et une vitre simple [64].



Figure I-15: Photo comparative d'une vitre simple et d'une autre dotée d'un revêtement autonettoyant [65].

CHAPITRE II
TECHNIQUES DE DEPOT
DES COUCHES MINCES

Chapitre II: Techniques de dépôts des couches minces

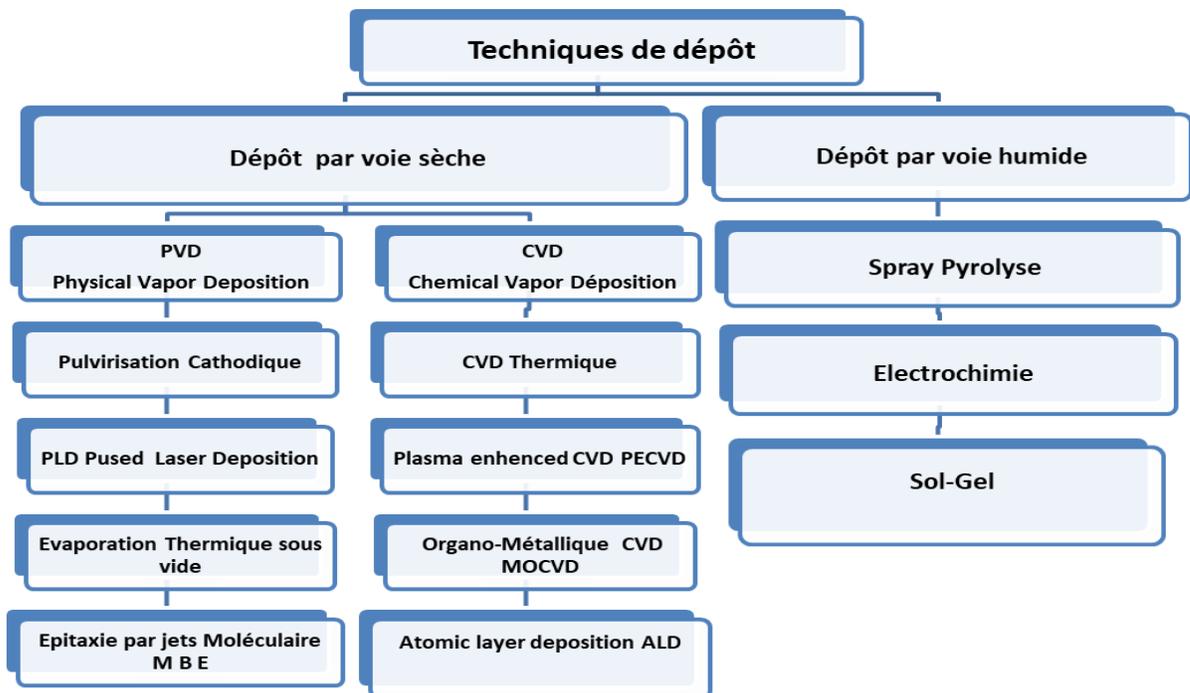
1. Introduction

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les propriétés des couches minces sont étroitement liées aux techniques de dépôt utilisées, en général ces techniques sont classées en deux types :

- dépôt par voie sèche
- dépôt par voie humide.

Les dépôts par voie sèche s'opèrent dans un milieu sec et sous vide et ils peuvent soit être des dépôts physique en phase vapeur (PVD) ou des dépôts chimiques en phase vapeur (CVD), tandis que les dépôts par voie humide s'opèrent sous pression atmosphérique par le biais d'un précurseur liquide.

Ces techniques de dépôts peuvent être classées selon l'organigramme suivant :



2. Les techniques de dépôt par voie sèches

2.1 Dépôt physique en phase vapeur « PVD »

En général lors d'un dépôt physique le matériau est élaboré par extraction de la matière [64], le processus se fait en étapes principales décrites comme suit [18] :

Etape de formation : dans cette étape il y'a formation des atomes, des molécules ou des clusters du matériau à déposer

Etape de transport : dans cette étape les espèces chimiques formées du matériau à déposer sont transportées vers le substrat.

Etape de dépôt et croissance: dans cette phase les atomes, molécules ou cluster se déposent sur le substrat et le film croit au fur et à mesure.

Plusieurs techniques ont été développées pour ce type de dépôt, on distingue les procédés suivants:

2.2 La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique schématisée sur la figure II-1 consiste à appliquer une tension électrique dans une atmosphère raréfiée entre une cible solide (cathode) et un substrat fixé sur l'anode, on observe l'apparition d'un plasma qui bombarde la cible générant ainsi une vapeur métallique qui va se condensé sur le substrat [66]. Cette pulvérisation cathodique se fait en mode DC pour des cibles conductrices et en mode RF pour des cibles isolantes.

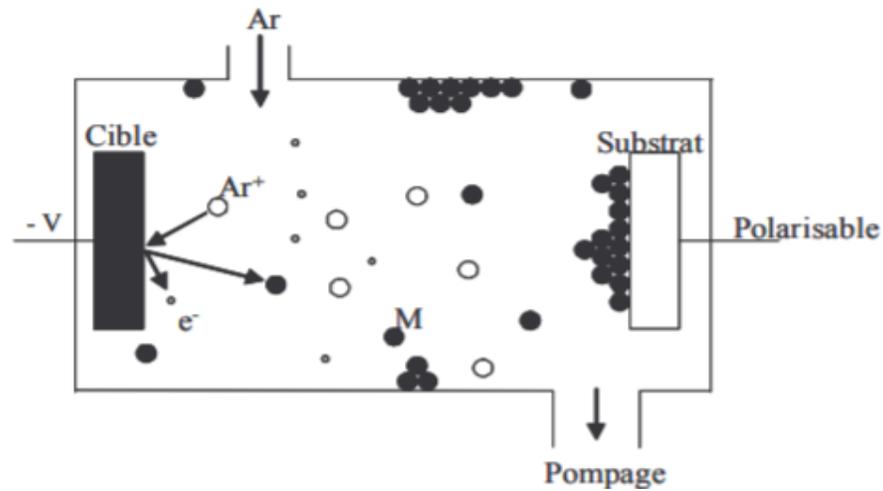


Figure II-1 : Schéma du principe de la pulvérisation cathodique [66].

2.3 Ablation Laser (PLD)

Dans cette technique schématisée sur la figure II-2 l'ablation de la matière de la cible se fait en l'excitant par un laser impulsionnel et sous un vide très poussé, la matière éjectée se dépose sur un substrat placé en vis-à-vis de la tâche de plasma induite par le laser. Les caractéristiques du dépôt dépendent du matériau cible, de sa morphologie et aussi des caractéristiques du laser (longueur d'onde et durée de l'impulsion). Pour des lasers de type UV le seuil d'ablation est de l'ordre de 10 à 50 MW/cm² [67].

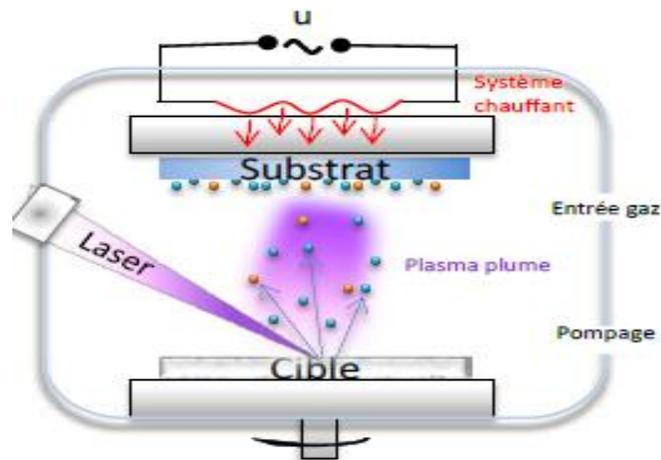


Figure II-2 : Principe de l'ablation par un faisceau laser pulsé [14].

2.4 *Evaporation thermique sous vide*

Cette technique schématisée sur la figure II-3 se fait sous vide poussée de l'ordre de 10^{-5} mbar. La cible placée dans un creuset est chauffée jusqu'à l'évaporation du matériau qui se dépose ensuite sur un substrat mis en face du creuset, cependant le chauffage de la cible se fait soit par différentes méthodes : effet joule, arc électrique, bombardement électronique ou induction magnétique. La température requise pour obtenir la vapeur dépend du matériau et de la pression dans l'enceinte.

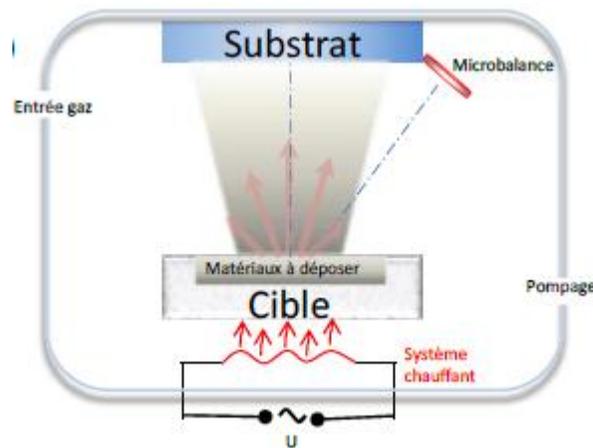


Figure II-3 Schéma du principe du dépôt par évaporation thermique [14].

2.5 *L'épitaxie par jets moléculaires (MBE)*

Initialement développée pour la croissance cristalline des semi-conducteur cette technique s'opère en ultravide ($P < 10^{-7}$ mbar), l'évaporation des constituants élémentaires placés dans des cellules à effusion de Knudsen pour obtenir une croissance épitaxiée sur des substrats monocristallins. La température du substrat, l'ultravide, la vitesse de croissance sont des paramètres importants [68]. La figure II-4 présente un schéma de cette technique.

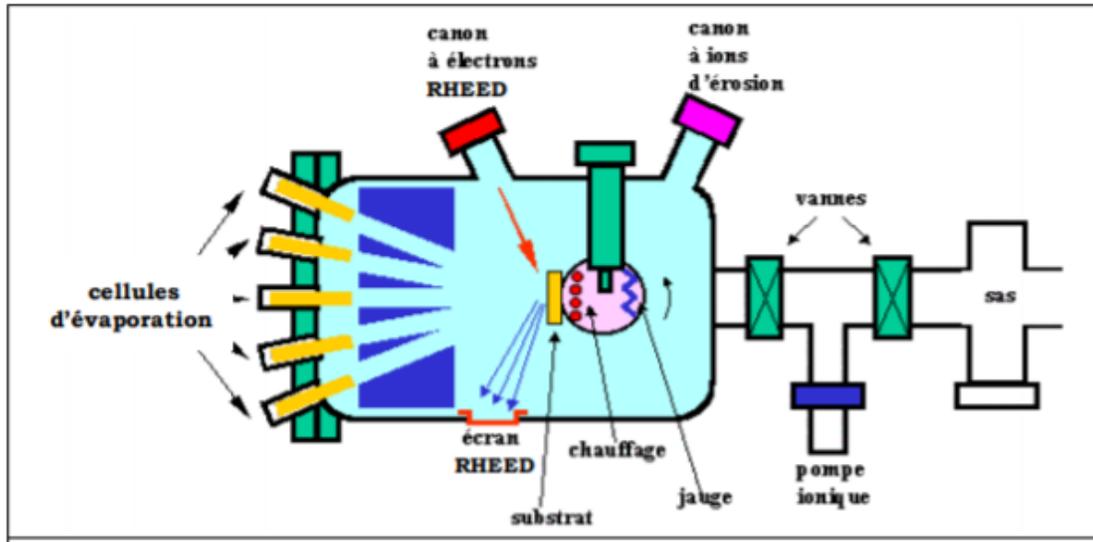


Figure II-4: Schéma de l'épitaxie par jets moléculaires (MBE) [68].

3. Dépôt chimique en phase vapeur « CVD »

La méthode chimique consiste à élaborer le matériau par réaction chimique, ou décomposition de molécules [64]. Pour la CVD les réactifs sont introduit à l'état gazeux et interagissent dans l'enceinte, le matériau résultant de la réaction se dépose sur le substrat. Ce procédé, relativement à faible cout, permet d'obtenir des matériaux d'une bonne pureté et de contrôler la stœchiométrie. Plusieurs méthodes CVD ont connu le jour et se sont développées au cours des dernières décennies.

Parmi ces méthodes, nous pouvons citer :

- ✓ Le dépôt chimique en phase vapeur réalisé sous pression atmosphérique (APCVD).
- ✓ Le dépôt chimique en phase vapeur réalisé sous faible pression (LPCVD).
- ✓ Le dépôt chimique en phase vapeur réalisé sous pression réduites de l'ordre de : 10^{-8} mbar (UHVCVD) [69].
- ✓ Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) comme illustré sur la figure II-5.

Chapitre II : Techniques de dépôts des couches minces

- ✓ Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma généré par micro-onde pour augmenter le taux réactionnels des précurseurs (MPCVD).
- ✓ Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par laser (LECVD)
- ✓ Le dépôt chimique en phase vapeur à base de précurseurs organométalliques (MOCVD)
- ✓ Le dépôt par couches atomique (ALD) [70].

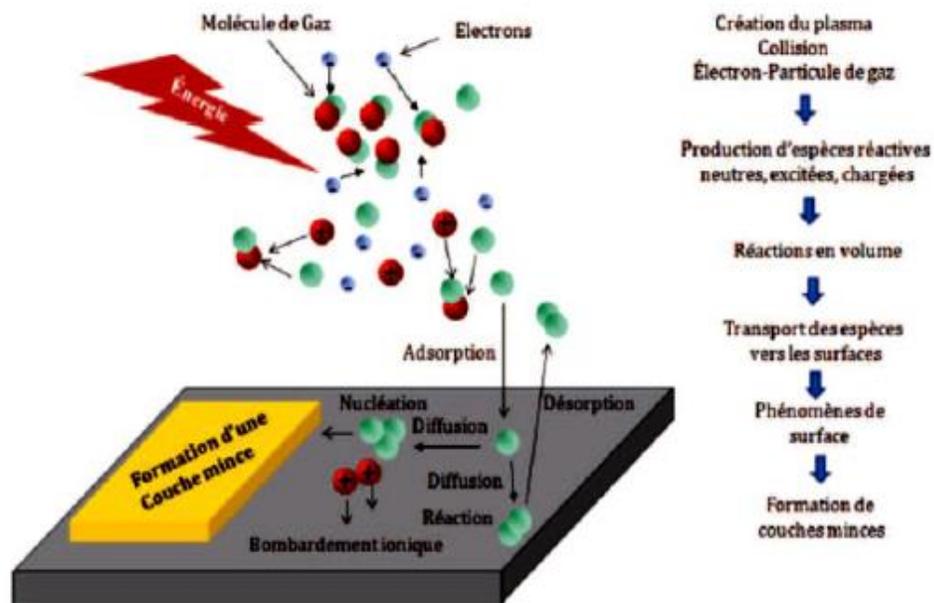


Figure II-5: Schéma représentatif des différents processus de la PECVD [71].

3.1 Epitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOCVD)

La MOCVD doit son nom au précurseur qui est sous forme organométalliques et peut être thermiquement instable, dans ce cas il est conservé à température ambiante et injecté en microquantité ce qui permet une évaporation instantanée de la solution injectée et cela afin d'éviter la décomposition de la solution avant sa vaporisation permettant ainsi de contrôler la stœchiométrie du dépôt [72].

3.2 Le dépôt par couches atomique (ALD)

Cette technique permet de déposer des couches atomiques sur un substrat, son principe est schématisé sur la figure II-6, elle consiste à exposer le substrat à des flux gazeux successifs selon les étapes suivantes [73] :

1^{ère} étape : exposition au flux gazeux réactif A.

2^{ème} étape : évacuation pour éliminer le réactif A n'ayant pas réagi et les dégagements gazeux de la réaction.

3^{ème} étape : exposition au flux gazeux réactif B.

4^{ème} étape : évacuation pour éliminer le réactif B n'ayant pas réagi et les dégagements gazeux de la réaction.

Ces quatre étapes forment un cycle qui doit être répéter autant de fois que nécessaire jusqu'à l'obtention de l'épaisseur souhaitée, ce procédé permet d'avoir d'excellent recouvrement quel que soit le relief de la surface du substrat, mais l'usage de l'ALD reste limité dans l'industrie en raison de la lenteur de la technique.

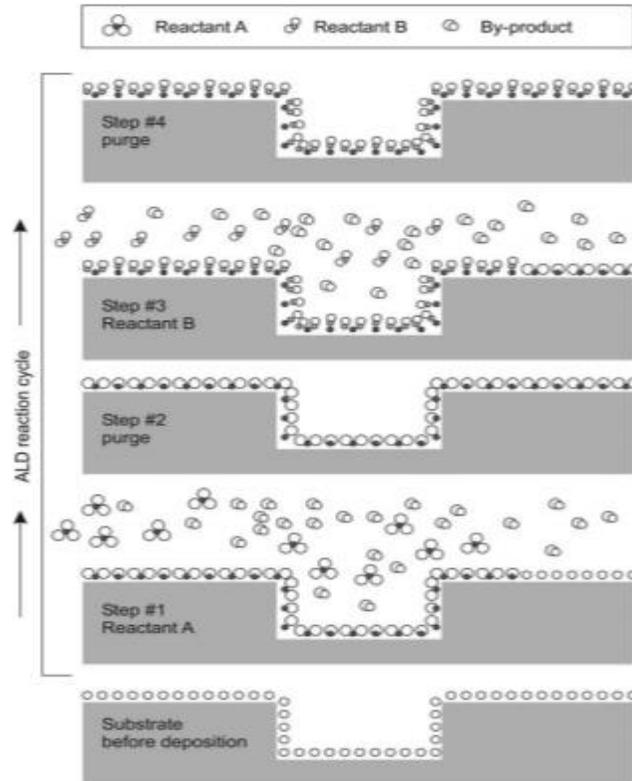


Figure II-6 : Schéma illustratif d'un cycle de réaction du dépôt par couche atomique (ALD) [73].

4. Technique de dépôt par voie humide

4.1 Le dépôt par spray pyrolyse

La technique spray pyrolyse schématisée sur la figure II-7 consiste à revêtir un substrat initialement chauffé avec une couche d'un matériau initialement contenu dans une solution, on utilise une buse et un gaz vecteur pour atomiser le liquide et projeter les petites gouttelettes sur le substrat chauffé et on continue jusqu'à avoir l'épaisseur de la couche désirée qui dépend non seulement du volume de la solution mais aussi de sa concentration et de son pH [74].

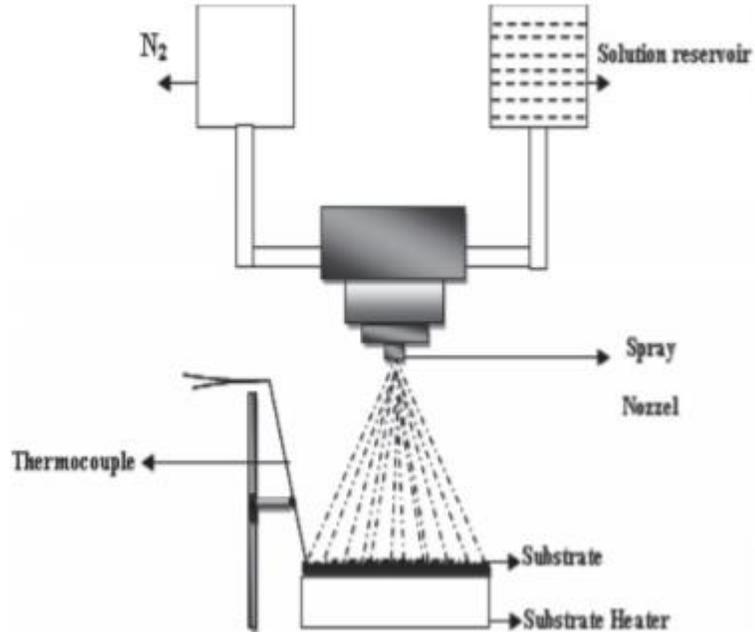


Figure II-7 : schéma du dispositif de dépôt par Spray pyrolyse [75].

4.2 Dépôt par électrochimie

Le principe du dépôt électrochimique des oxydes métalliques repose sur l'état du système « solution, électrode ». Lorsque le système est en équilibre chimique aucune réaction ne se produit à l'interface, mais une fois l'équilibre rompu on observe une réaction d'oxydation où une réaction de réduction:

- ***L'oxydation directe d'une électrode métallique*** : ce procédé est utilisé lorsqu'on veut recouvrir un métal par une couche protectrice, le métal est utilisé comme électrode sur laquelle une couche d'oxyde se dépose.
- ***L'oxydation anodique d'ions métalliques dissous*** : la réalisation de ce type de dépôt ne peut se faire que si le matériau présente au moins deux degrés d'oxydation solubles dans la solution, et qu'il soit insoluble dans l'électrolyte [35], [76].

Chapitre II : Techniques de dépôts des couches minces

- **L'électrodéposition cathodique par élévation locale du pH** : une réaction de réduction des hydroxydes OH^- se déclenche à l'interface **cathode - électrolyte** ceci se traduit par une augmentation du pH à l'interface [35].

L'oxyde de zinc est synthétisé en utilisant l'électrodéposition cathodique par élévation locale du pH, les précurseurs suggérés dans la littérature sont oxygénés [77], ou avec de l'eau oxygénée [78], ou avec des nitrates [79].

4.3 Le procédé Sol-Gel

Le procédé sol-gel est connu depuis 1845, grâce aux travaux d'Ebelen qui a été le premier à décrire la synthèse de la silice à partir d'un alkoxyde de silicium, le premier brevet d'utilisation de cette technique dans le monde industrielle a été déposé en 1939 par une firme allemande « Shott-Glaswerke» pour le dépôt par dip coating de SiO_2 destinés à la fabrication de rétroviseur, cette technique est dite aussi « chimie douce » parce qu'elle s'effectue à des températures relativement basses par rapport à celles employées dans d'autres techniques. Ce procédé est souvent utilisé pour le dépôt des oxydes métalliques, il consiste à créer un réseau d'oxydes par polymérisation. Il est ainsi possible d'obtenir des espèces plus ou moins condensées qui forment des "gels", à partir des "sols" donc c'est la transformation **d'une solution** à base de précurseurs en phase **liquide** en un **solide**., elle est engendré par une réaction d'hydrolyse suivi d'une réaction de condensation. Le gel est en fait une phase solide qui englobe un liquide

Le principal réactif dans le procédé sol-gel est le précurseur [80], les plus préférés sont les alcoxydes métalliques et les alcoxysilanes qui réagissent facilement avec l'eau. L'alcool (éthanol, CH_3OH et l'isopropanol) est un solvant mutuel des alcoolates et de l'eau qui ne sont pas miscibles [81]. Parfois, l'ajout d'un catalyseur comme l'acide chlorhydrique, l'ammoniac, l'hydroxyde de Potassium ou de sodium est nécessaire pour les réactions d'hydrolyse et de condensation alors que la diéthanolamine, l'hydroxyde de tétraméthylammonium et l'éthylène diaminetétraacétate, sont ajoutés pour stabiliser le sol afin d'éviter sa transformation rapide en gel.

La méthode sol-gel permet l'élaboration de plusieurs oxydes très purs et sous diverses morphologies (monolithes, films minces, fibres, poudres) d'où son intérêt dans la technologie, elle

Chapitre II : Techniques de dépôts des couches minces

peut se faire par voie inorganique (colloïdale) ou par voie métallo-organique (polymérique) selon le précurseur.

- **Voie inorganique** ou **colloïdale**: la solution est obtenue à base de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures), cette voie peu chère est difficile à contrôler, toutefois, elle est privilégiée pour la réalisation des matériaux céramiques.
- **Voie métallo-organique** ou **polymérique** : le sol est obtenu à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

Le dépôt en utilisant la technique Sol-Gel s'effectue selon les étapes suivantes :

- 1- préparation de la solution et transition sol - gel
- 2- le dépôt du film
- 3- le traitement thermique « séchage et recuit »

4.3.1 Préparation de la Solution et Transition Sol - Gel

La solution est obtenue par la dissolution du précurseur dans un solvant, l'ajout de l'eau est obligatoire si la solution n'en contient pas, car sans eau on ne peut avoir de réaction d'hydrolyse.

4.3.2 L'hydrolyse

C'est la première réaction dans le processus Sol-Gel, la solution est préparée en général à partir d'un alkoxyde de formule $M(OR)_n$ où :

M : désigne le métal

R : un groupe organique alkyle (C_nH_{2n+1}).

n : la valence du métal

Chapitre II : Techniques de dépôts des couches minces

Cette phase est caractérisée par la dissolution du précurseur dans le solvant et par une réaction chimique d'hydrolyse qui diffère selon le PH de la solution, mais en général, elle se résume à la substitution du groupe OR par un groupe OH et la libération d'un groupe R-OH, comme schématisé sur la figure II-8

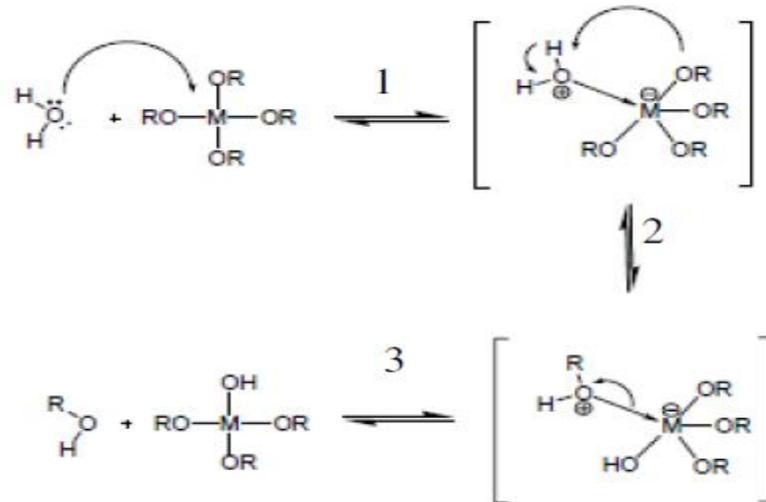
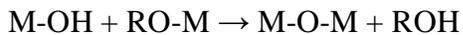


Figure II-8 Schématisation du mécanisme de la réaction d'hydrolyse [14].

4.3.3 La Condensation ou Gélification

La condensation c'est la réaction de polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes, elle ne peut être opérée sans hydrolyse du moins partielle de l'alcoxyde, comme schématisé sur la figure II-9 pour un métal ayant une valence égale à quatre (4), la réaction de condensation est donnée par:



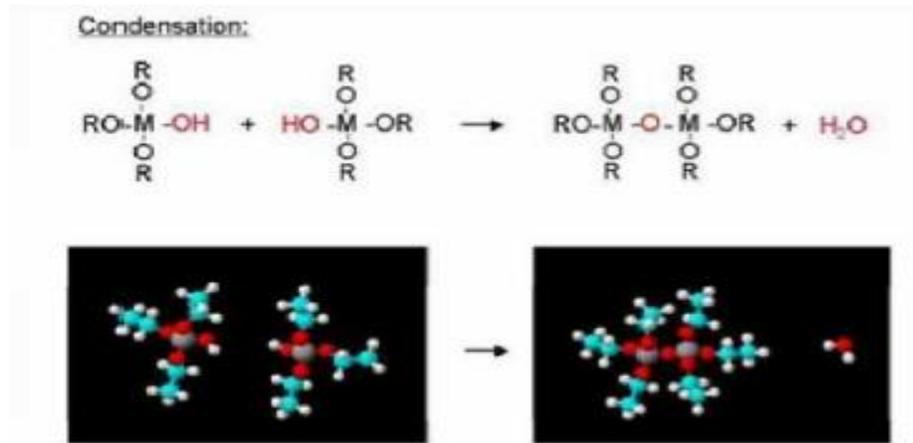


Figure II-9: Schématisation de la réaction de condensation [82].

Cette réaction est spécifique par son résultat qui est un pont «métalloxane» (M-O-M) avec une augmentation provisoire de la coordinence du métal. Deux mécanismes entrent en jeu: l'alcoxolation et l'oxolation.

➤ **L'alcoxolation**

Cette réaction schématisée sur la figure II-10, se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé. Cette réaction est plus probable lorsque le rapport molaire H₂O/alcoxyde initial est inférieur à l'unité.

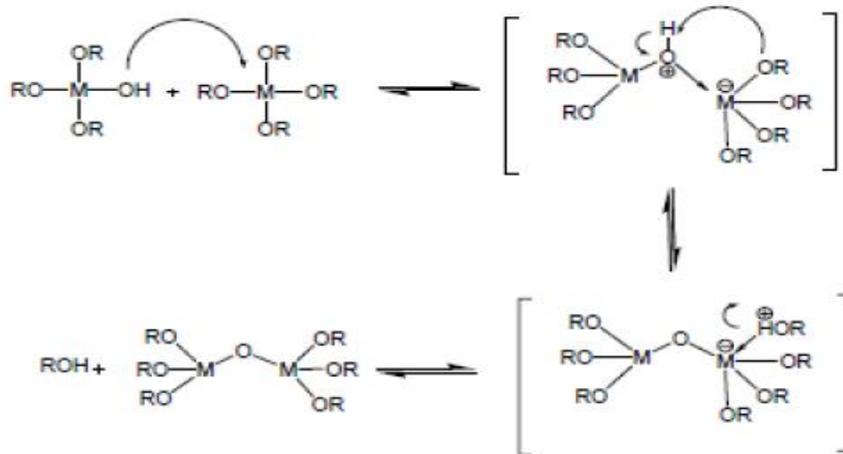


Figure II-10 : Schématisation du mécanisme d'alcoxolation [14].

➤ *L'oxolation*

Cette réaction comme le montre la figure II-11 se fait entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés, et produit une molécule d'eau et un pont métaloxane.

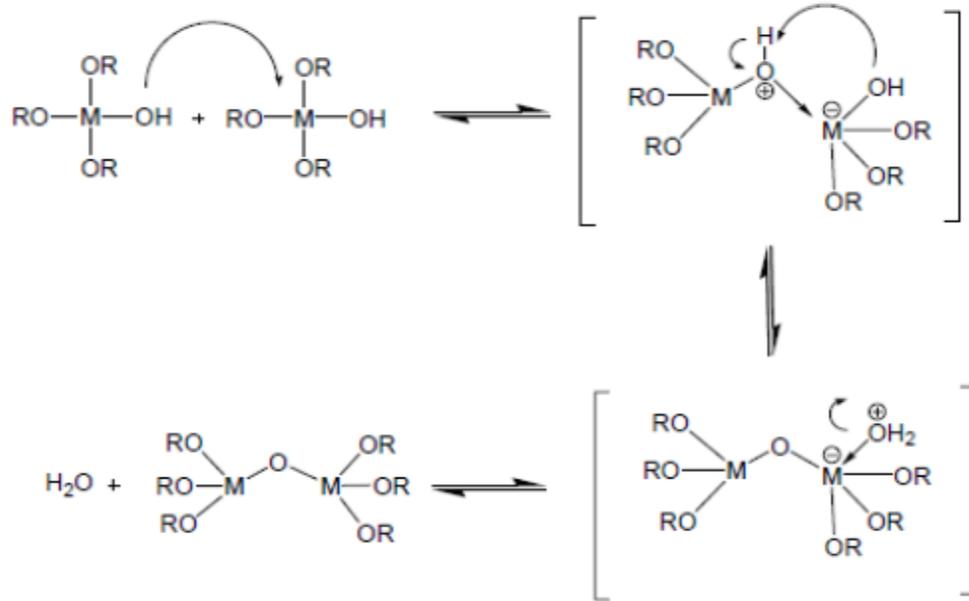


Figure II-11 : schématisation du mécanisme de l'oxolation [14].

4.3.4 La transition sol-gel

Étant donné que la condensation est anisotrope nous avons l'apparition d'amas qui vont croître en chaîne polymérique, au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, lorsque l'ensemble de ces amas atteint la dimension du contenant réactionnel, la viscosité devient infinie: c'est le point de transition sol-gel. La figure II-12 montre l'évolution de la viscosité de la solution lors de la transition Sol-Gel en fonction du temps, t_g correspond au temps de gélification [83]. Une fois que les réactions sont terminées, les amas sont incorporés dans un seul et toutes les liaisons sont utilisées le gel est ainsi formé. Cette transformation s'accompagne d'une augmentation de la viscosité.

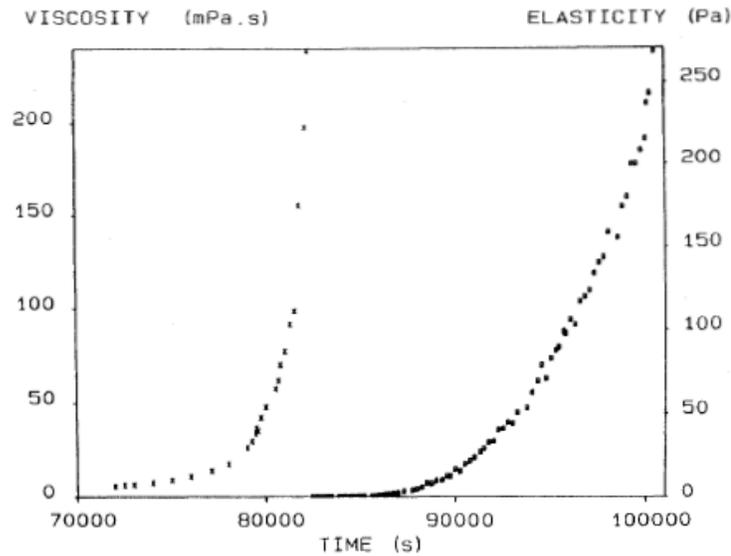


Figure II-12: Évolution de la viscosité et de l'élasticité en fonction du temps d'un gel de silice [83].

4.3.5 Paramètres influençant la transition sol gel

La transition sol gel se fait par des réactions chimiques et comme toute réaction chimique elle est influencée par :

- **La température:** lorsqu'on élève la température, la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation augmente.
- **le type et la concentration en alcoxyde:** le type de l'alcoxyde dépend de l'oxyde métallique à déposer, quant à la concentration elle est importante lors de la condensation : plus elle augmente, plus les molécules aptes à se lier sont proches les unes des autres, ce qui augmente les vitesses de nucléation, diminuant ainsi le temps de gélification.
- **La nature du métal :** la cinétique des réactions d'hydrolyse croît avec l'électronégativité et le nombre de coordination du métal

La nature du groupe alkyl (C_nH_{2n+1}): lorsque l'encombrement stérique du groupe alkyl augmente, l'hydrolyse devient plus lente. En général, la coordinence du métal diminue lorsque

Chapitre II : Techniques de dépôts des couches minces

l'encombrement (taille et ramification) de la chaîne alkyle augmente [84], le tableau II-1 représente les ligands usuels.

Tableau II-1: Les ligands usuels [83].

<i>Alkyl</i>		<i>Alkoxy</i>	
methyl	•CH ₃	methoxy	•OCH ₃
ethyl	•CH ₂ CH ₃	ethoxy	•OCH ₂ CH ₃
<i>n</i> -propyl	•CH ₂ CH ₂ CH ₃	<i>n</i> -propoxy	•O(CH ₂) ₂ CH ₃
<i>iso</i> -propyl	H ₃ C(•C)HCH ₃	<i>iso</i> -propoxy	H ₃ C(•O)CHCH ₃
<i>n</i> -butyl	•CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	<i>n</i> -butoxy	•O(CH ₂) ₃ CH ₃
<i>sec</i> -butyl	H ₃ C(•C)HCH ₂ CH ₃	<i>sec</i> -butoxy	H ₃ C(•O)CHCH ₂ CH ₃
<i>iso</i> -butyl	•CH ₂ CH(CH ₃) ₂	<i>iso</i> -butoxy	•OCH ₂ CH(CH ₃) ₂
<i>tert</i> -butyl	•C(CH ₃) ₃	<i>tert</i> -butoxy	•OC(CH ₃) ₃
<hr/>			
<i>Other</i>			
acetylacetonate	$\text{H}_3\text{COC}(\bullet\text{O})\text{CH}_2(\text{O}\bullet)\text{COCH}_3$ $\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & \\ & & & & & & \\ \text{H} & - \text{O} - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - \text{O} - & \text{H} \\ & & & & & & & & \\ & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & & \\ & & & \text{O} & & \text{O} & & & \\ & & & \bullet & & \bullet & & & \end{array}$		
acetate	$\bullet\text{OOCCH}_3$ $\begin{array}{ccc} & \text{H} & \\ & & \\ \text{H} & - \text{C} - & \text{O} \bullet \\ & & \\ & \text{H} & \\ & & \text{O} \end{array}$		

Dot (•) indicates bonding site. Parentheses indicate atom with available bond.
n = normal (meaning a linear chain), *sec* = secondary, *tert* = tertiary.

- **Le solvant** : les alcoxydes sont en général peu ou non miscibles dans l'eau. Il est donc nécessaire de mélanger ces précurseurs, l'eau (et éventuellement le catalyseur) dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser comme solvant l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier la cinétique des réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique. Le choix du solvant est également dicté par des impératifs de procédé (facilité de séchage, intégrité du matériau final), de toxicité éventuelle ou de contraintes environnementales (émission de composés organiques volatils).

Chapitre II : Techniques de dépôts des couches minces

Artaki et al [85] ont étudié l'influence du solvant sur la cinétique des réactions et la nature des particules synthétisées sans catalyseur, ce qui a permis de classer les solvants en trois catégories :

- les solvants protiques et polaires (méthanol, formamide)
 - les solvants aprotiques et polaires (diméthylformamide, acétonitrile)
 - les solvants aprotiques et apolaires (dioxane)
- **Le pH du sol** (choix du catalyseur): Le pH joue un rôle important dans l'évolution des réactions : les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur la réaction. Le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR et donc l'hydrolyse, tandis que l'anion OH^- attiré par le métal, favorise la formation de liaisons M-O-M par condensation. L'évolution des réactions d'hydrolyse et de condensation en fonction du pH est représentée sur la figure II-13

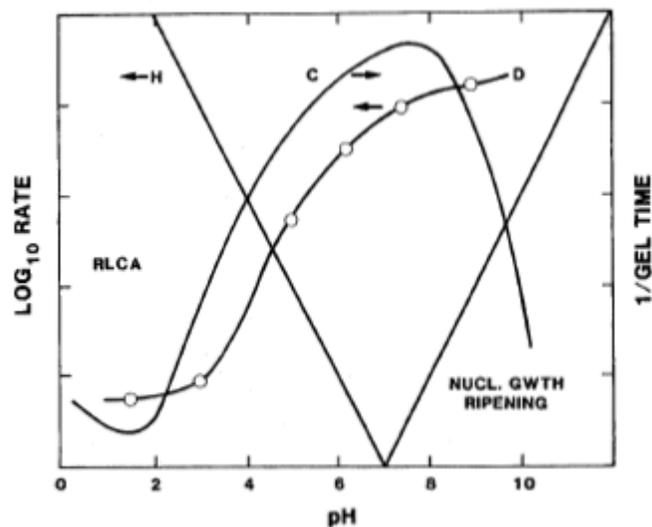


Figure II-13: représentation schématique de l'évolution de la cinétique des réactions H hydrolyse C condensation et D dissolution [83].

L'assemblage des amas polymériques est influencé par le pH de la solution, la figure II-14 schématise les résultats obtenus selon le type de catalyse (acide ou basique)

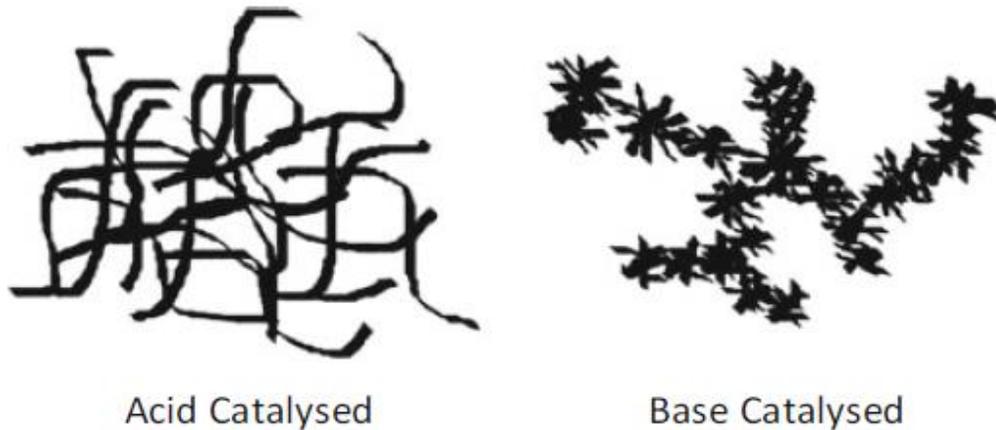


Figure II-14 Sol obtenu pour une catalyse acide et celui d'une catalyse basique [86].

Une catalyse acide favorise l'assemblage des amas polymériques en fibre alors qu'une catalyse basique mène à des amas de forme sphérique

➤ Le taux d'hydrolyse W (moles d'eau rajoutées par mole de métal) :

Ce taux est un paramètre très influant sur l'aspect final du matériau car la quantité d'eau rajoutée lors de l'hydrolyse conditionne la formation des espèces condensées :

- $W < 1$: formation de clusters, la condensation est gouvernée par la formation de ponts μOR et $\mu\text{-OXO}$.

- $W \gg 10$: tous les groupes alkoxy sont substitués et un réseau d'oxyde est ainsi formé. De plus, la constante électrique élevée du milieu aqueux conduit à une dissociation acide ou basique des groupes OH de surface ce qui favorise la formation de gels identiques à ceux qui sont obtenus à partir des solutions aqueuses.

4.3.6 Vieillessement des gels

Lorsqu'on laisse reposer le gel certains phénomènes peuvent apparaître :

Chapitre II : Techniques de dépôts des couches minces

- Le module d'élasticité augmente comme décrit sur la figure II-15 du fait que les réactions de condensation se poursuivent et les groupes MOH voisins et initialement éloignés peuvent condenser entre eux

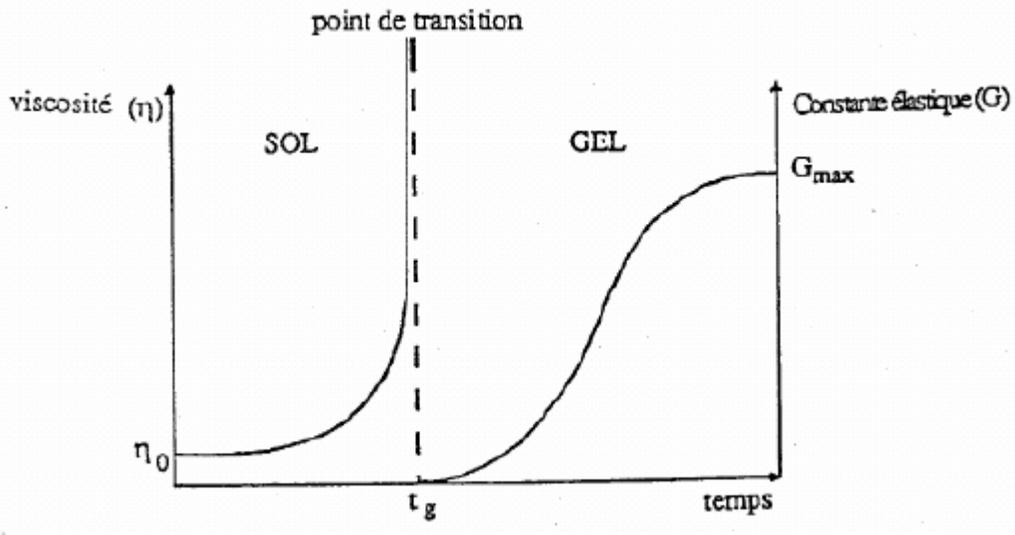


Figure II-15 Évolution du module d'élasticité durant le vieillissement [82].

Une partie du liquide est expulsé en surface et le gel occupe moins de volume, ceci est appelé phénomène de synérèse, ce phénomène est due à la contraction du réseau solide et l'expulsion du liquide interstitiel comme décrit sur la figure II-16

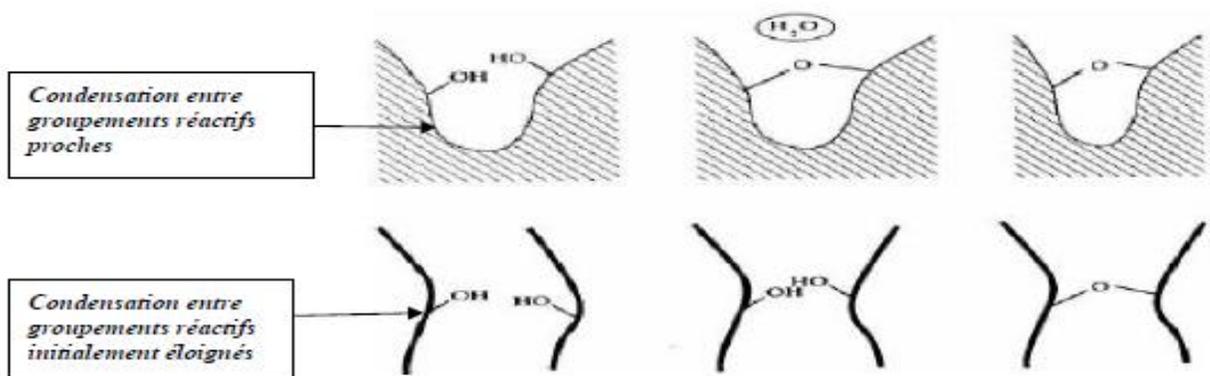


Figure II-16: schématisation du phénomène de synérèse [83].

Chapitre II : Techniques de dépôts des couches minces

Au cours de la phase de vieillissement, un autre mécanisme participe aux transformations structurales des gels. Il s'agit de phénomènes de dissolution et re-précipitation. Plus les particules sont petites plus elles sont instables et solubles.

4.3.7 Techniques de dépôt par voie Sol-Gel

Plusieurs techniques de dépôt par voie sol-gel ont été développées. Chaque méthode ayant des caractéristiques particulières, le choix de la méthode de dépôt dépend essentiellement des caractéristiques du substrat telles que sa géométrie, sa taille et aussi sa mouillabilité (aptitude à recevoir un dépôt) et sa tension de surface.

➤ *Dip-Coating* ou « *trempage - tirage* »

Cette méthode consiste tout simplement à immerger le substrat dans la solution et le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière, comme décrit sur la figure II-17

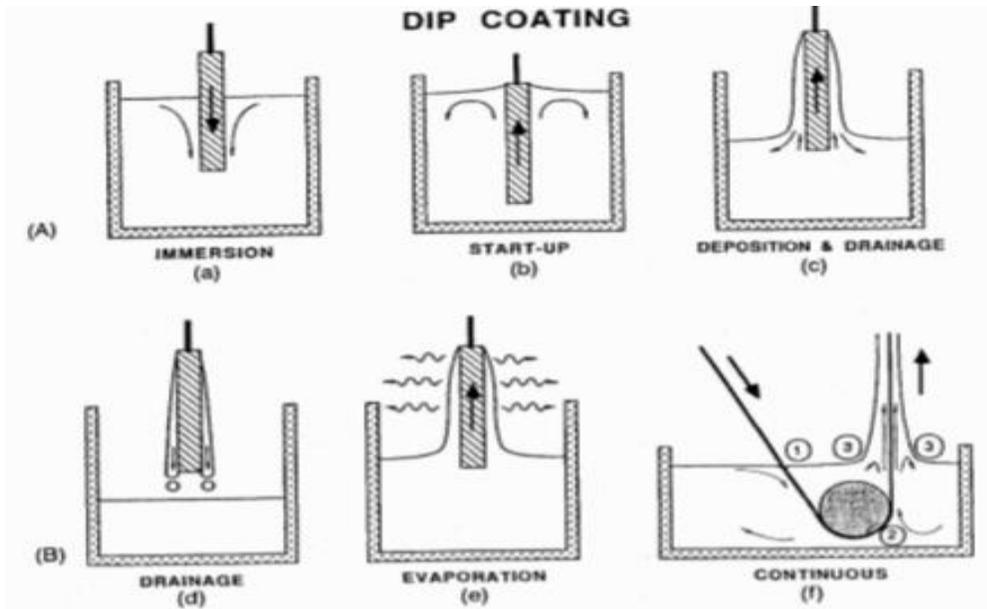


Figure II-17 : (a - e) les étapes du dépôt par dip-coating (f) dépôt continu [83].

Chapitre II : Techniques de dépôts des couches minces

Le substrat en retrait emporte une partie de la solution qui subit plusieurs transformations dues essentiellement à l'aspect de la solution contenant des alcools volatiles et des espèces chimiques qui s'accrochent aux surfaces du substrat en particulier le gel en formation, l'effet du tirage du substrat engendre des changements structuraux qui sont schématisés sur Figure II-18.

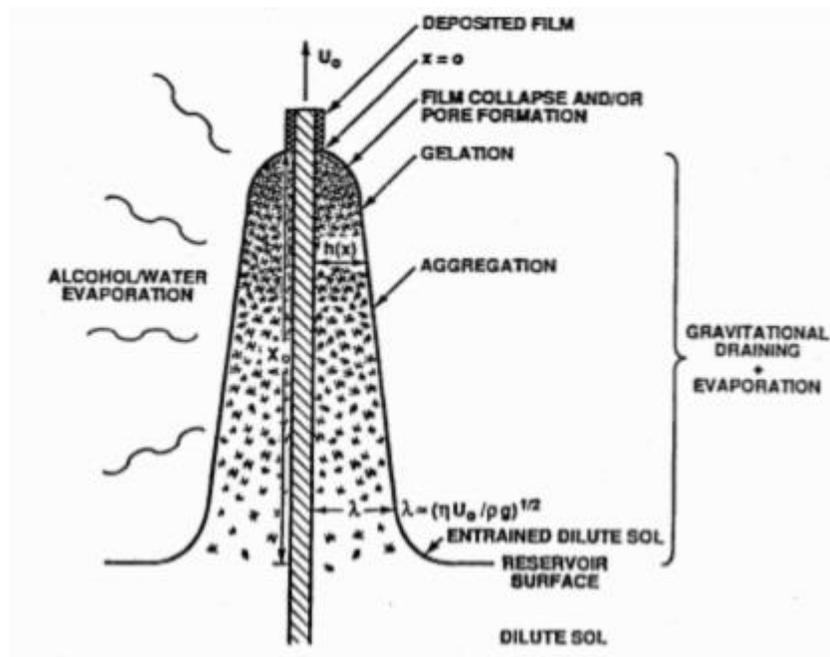


Figure II-18 : Schématisation des phénomènes intervenant lors du retrait du substrat [83] .

➤ *Centrifugation ou spin ou spin coating*

Une goutte de la solution est déposée sur le substrat qui est en position horizontale rattaché par un scotch double face à un support pouvant être animé d'un mouvement de rotation. La solution est étalée sur la surface par centrifugation, l'épaisseur de la couche est modérée par l'effet de la force centrifuge. La couche est d'autant plus mince que la vitesse de rotation est plus grande. Cette technique est facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés et donne d'excellents résultats sur les substrats plans de petites surfaces (quelques cm^2). Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases comme schématisé sur la figure II-19.

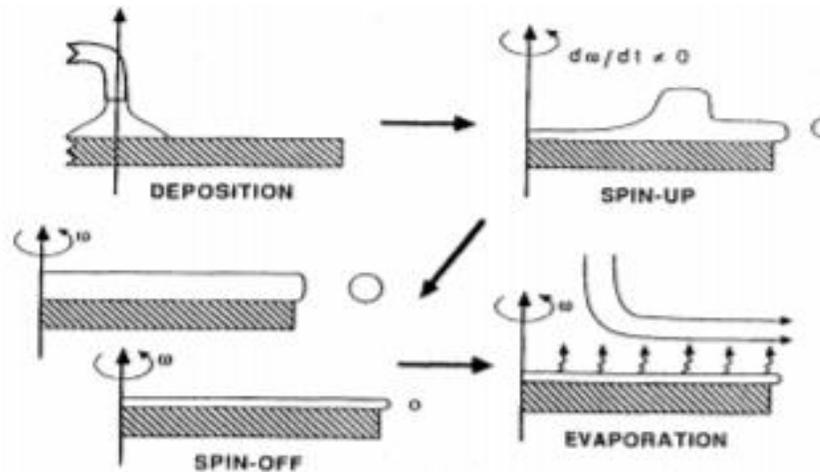


Figure II-19 : étapes du dépôt d'une couche mince par centrifugation « spin coating » [83].

➤ *L'enduction laminaire ou roll-coating*

On fait défiler le substrat à l'aide d'une table mobile sous un rouleau dont la surface est couverte par une couche de la solution, ce procédé permet le traitement de grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans le domaine industriel, il est similaire à celui de l'impression avec une ronéo. Une schématisation de cette technique est présentée sur la figure II-20.

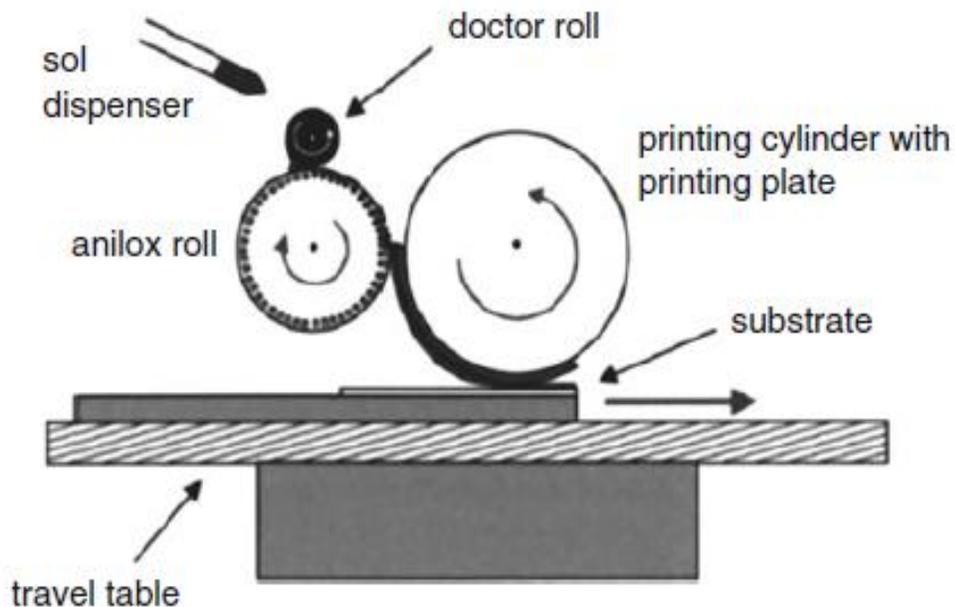


Figure II-20 : schématisation de la technique de dépôt par « roll coating » [84].

➤ *L'aérosol-gel ou le spray-coating*

Ce procédé consiste à générer sous l'effet d'un piézo excitateur un brouillard de solution, le fluide porteur est utilisé pour amener le brouillard jusqu'au substrat où il va se déposer. Le principe de cette technique est schématisé sur la figure II-21

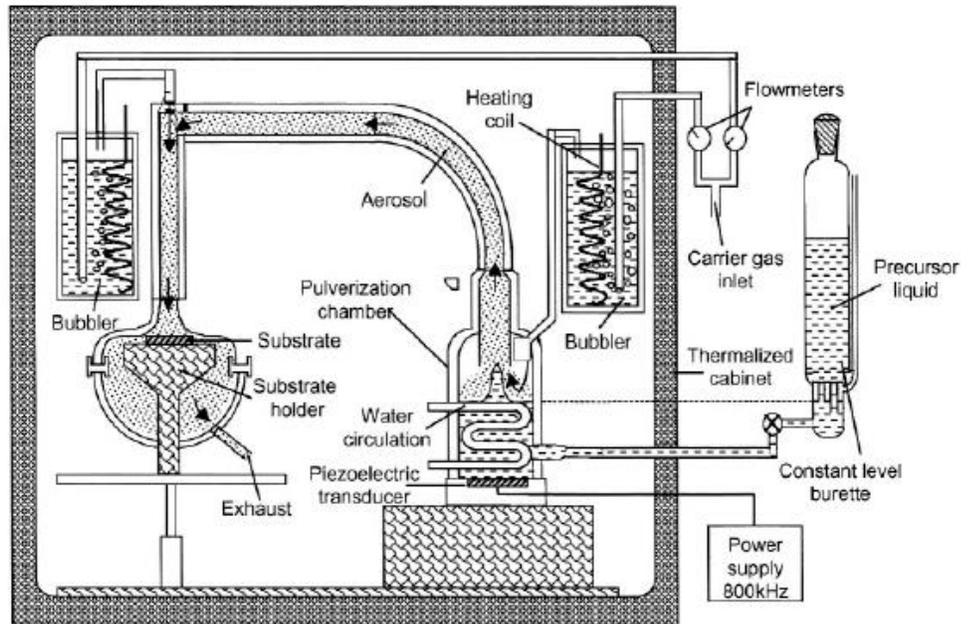


Figure II-21: schématisation du dépôt par aerosol-gel ou spray coating [87].

Cette technique est intéressante pour recouvrir des objets à surfaces complexes. Cependant son utilisation est plus difficile à mettre en œuvre pour des grandes surfaces. Pour cette raison, on utilise simplement un pistolet de peinture (ou aérographe) pour le dépôt du coating, les conditions d'utilisation sont, dans ce cas, proches d'une cabine de peinture pour les carrosseries.

4.3.8 *Traitement thermique «séchage et recuit »*

Le traitement thermique se fait en deux étapes un séchage et un recuit.

➤ *Séchage*

La phase de séchage est une étape délicate et très importante dans la réalisation des couches, elle a pour but d'éliminer par évaporation la quasi-totalité du solvant emprisonné dans la structure du gel, mais cela peut engendrer des fissures et des déformations de la couche pouvant rendre le dépôt inutilisable. La température de séchage dépend essentiellement du solvant ainsi que de la structure que l'on veut obtenir. Généralement le séchage entraîne un effondrement de la structure donc l'obtention d'un xérogel. En pratique il y'a deux types de séchage : le séchage évaporatif et le séchage supercritique

• *Le Séchage Evaporatif*

Le séchage évaporatif ou classique est un séchage en atmosphère contrôlée «généralement, chauffage à pression atmosphérique ou sans chauffage sous une pression réduite» on obtient par ce processus un xérogel. Néanmoins ce type de séchage peut endommager la structure du gel par fissuration, gonflement ou éclatement même de la couche.

Lors du séchage évaporatif, le solvant interstitiel s'échappe à travers les pores du gel et transite de l'état liquide à l'état gazeux ce qui génère des tensions capillaires à l'interface liquide gaz. Ces tensions sont d'autant importantes que les pores sont petits et peuvent détruire complètement les pores eux-mêmes ou créer des fissures comme schématisé sur la figure II-22.

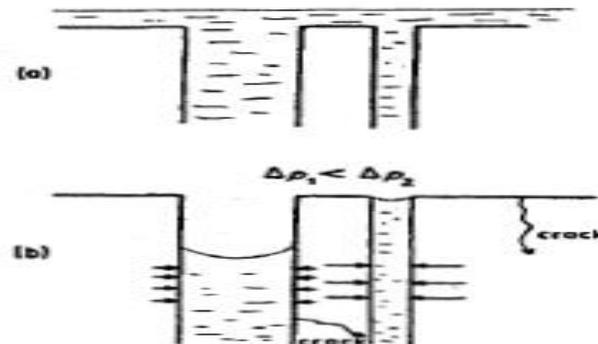


Figure II-22: schématisation des fissures dues aux forces capillaires a) le liquide couvre la surface avant le séchage b) le pore large se vide avant alors que le petit pore subit une grande tension qui le fait fissurer [83].

Chapitre II : Techniques de dépôts des couches minces

Des travaux expérimentaux sur l'évolution des contraintes et des fissures lors du chauffage des gel ont démontré que le début de fissuration se produit à une température qui dépend de la vitesse de chauffage, de l'épaisseur du film, du rapport eau / alcoxyde et de l'humidité [71].

Pour éviter les fissures et dommages des dépôts lors de ce type de séchage, on procède par:

- ✓ Le choix d'un solvant ayant une faible tension de surface, les alcools sont les solvants les plus adéquats.
- ✓ L'augmentation de la taille des pores: plus les pores sont grands, plus la pression capillaire est faible, d'où les risques d'apparition de fissures sont minimales.
- ✓ L'introduction d'additifs chimiques tels que le formamide permet d'homogénéiser la distribution des pores et de réduire les tensions entre les parois des pores voisins de tailles différentes et ainsi réduire les risques de fissures [71].
- ✓ Le renforcement de la rigidité du gel, qui peut se faire par l'augmentation de la matière solide dans le solvant initial qui va affecter certaines propriétés du matériau final tel que la transmission et la conductivité de la chaleur [88].
- ✓ Le traitement chimique de la surface du gel par des agents de silylation permet de remplacer les groupes hydroxyles (-OH) ou éthoxy (-OC₂H₅) en surface des gels par des groupements non condensables (typiquement des groupes alkyles), ainsi les réactions de condensation lors du séchage sont alors fortement réduites.

- ***Autres types de séchage***

Il existe d'autres types de séchage, lors desquels on se réfère au diagramme binaire du solvant, le gel déposé est placé dans un autoclave et le chauffage s'opère en suivant le chemin indiqué par la flèche bleu sur la figure II-23, les variations de la pression et de la température sont contrôlées de telle manière que les phases liquide et gazeuse du solvant sont indiscernables, avec disparition des forces de tensions superficielles.

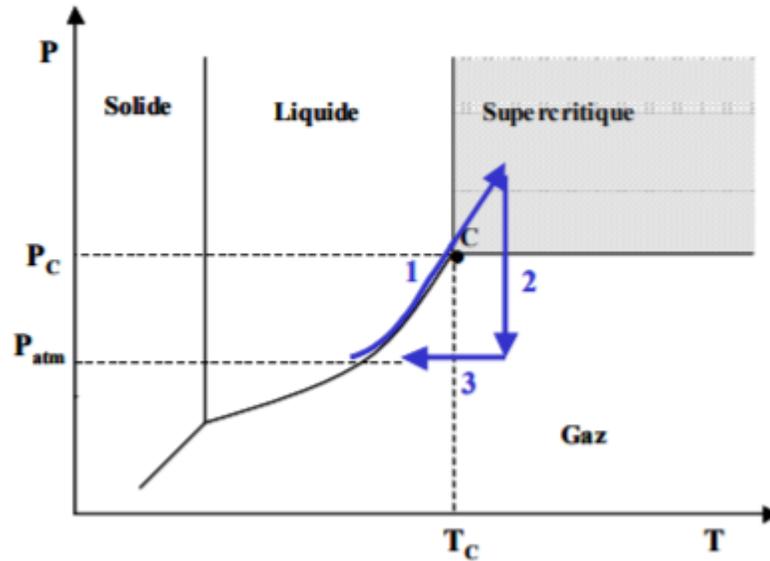


Figure II-23 : Diagramme binaire et séchage supercritique [89] .

➤ *Le Recuit*

Le recuit est un deuxième traitement thermique qui permet:

- l'élimination des composés organiques (groupe alkyl -OR) restants après la phase de séchage
- La cristallisation des espèces et la densification du matériau.

Lors du recuit le matériau cristallise et se contracte ce qui fait apparaître des contraintes mécaniques permettant ainsi de fermer les pores de la couche, la réduction du volume du dépôt, mais il se peut qu'il y ait apparition de fissures et craquelures si les coefficients de dilatation thermique de la couche et celui du substrat sont très différents. Le substrat plus épais impose sa déformation à la couche déposée, provoquant ainsi des fissures et des craquelures. Le recuit peut être réalisé sous différentes conditions sous air, sous azote ou sous argon. Ses paramètres ont une très grande influence sur les propriétés finales du matériau, il est généralement réalisé à des températures entre 300 et 700°C. Pour des températures supérieures on dit que l'on opère une calcination.

4.3.9 Avantages et inconvénients du procédé sol gel

➤ *Avantages*

Le procédé sol gel présente plusieurs avantages dont nous citons :

- Simplicité du procédé et rapidité d'exécution.
- revêtement simultané des deux faces du substrat en une seule opération (dip coating) et la possibilité de former des multicouches.
- possibilité de réaliser des revêtements multicomposants en mélangeant simplement les alcoxydes correspondants dans la solution de départ.
- Le dépôt se fait sous conditions normales de pression et de température
- Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basses température sur des supports sensibles à la chaleur.
- Ce procédé permet de réaliser aussi bien des monolithes, des films, des fibres que des poudres de taille uniforme. Il permet aussi de contrôler précisément la stoechiométrie
- Comme les propriétés des couches dépendent fortement de la méthode de préparation, le procédé sol-gel permet d'avoir: une excellente homogénéité due à la dispersion des précurseurs en solution, un contrôle facile de l'épaisseur et une capacité de produire des revêtements de formes complexes et aussi d'introduire des dopants à partir des précurseurs
- Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux (véritables nanocomposites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques.

Chapitre II : Techniques de dépôts des couches minces

➤ *Inconvénients*

Les principaux inconvénients sont :

- coût élevé de certains précurseurs.

- les nombreux critères chimiques à contrôler (notamment les quantités relatives alcoxydes / eau /solvant) qui gouvernent la structure finale du matériau faisant apparaitre une certaine complexité sous l'apparence simple de la mise en œuvre du procédé.

- l'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de courts circuit lors des tests électriques.

- la maîtrise délicate du procédé en temps de réactions

- la maîtrise des réactions chimiques se complique de plus en plus lorsqu'on élabore des composés ternaires

CHAPITRE III
TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION
UTILISÉES

Chapitre III: Techniques de caractérisation utilisées

Introduction

Les techniques de caractérisations structurales, optiques, morphologiques et électriques sont souvent utilisés, tandis que d'autres le sont moins, ceci dépend essentiellement des caractéristiques à étudier et de l'usage dédié à la couche déposée. Dans le présent chapitre, nous présentons les techniques de caractérisations que nous avons utilisé pour caractériser les échantillons d'oxyde de zinc élaborés par voie sol-gel par la méthode spin coating dans le cadre de la recherche sur les propriétés optiques de ce matériau en couches minces.

1. Diffractométrie des rayons X (DRX)

La caractérisation par diffraction des rayons X est une technique universellement reconnue pour l'identification de la structure cristallographique de la matière, son principe schématisé sur la figure III-1, repose sur le phénomène de la diffusion cohérente des rayons X par les électrons des atomes réparties sur les plans réticulaires, ces atomes se comportent comme des sources cohérentes de rayons X qui interfèrent d'une façon constructive selon certaines valeurs de l'angle θ obéissant à la condition de Bragg décrite par la formule suivante :

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = n \lambda$$

Équation III-1

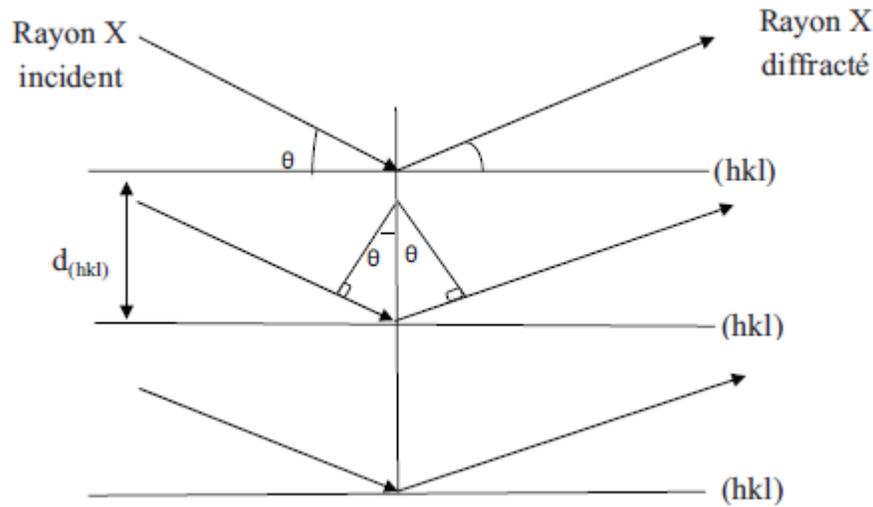


Figure III-1 : Schéma du principe de la diffraction des rayons X.

L'intensité des pics de diffraction est d'autant plus élevée que la densité d'atome dans les plans réticulaires considérés est élevée.

Le spectre obtenu dit diffractogramme est considéré comme l'empreinte du matériau analysé, la présence d'un pic au moins suffit pour dire que le matériau est cristallin et pas amorphe, l'identification des phases cristallines présentes dans le matériau se fait de nos jours d'une façon automatique en utilisant un logiciel qui fait le traitement et la comparaison avec les fiches ASTM de références qui sont plus de 250.000 fiches. En outre la détermination des paramètres de maille se fait en connaissant les distances inter réticulaires et la phase cristallographique. Pour l'oxyde de zinc cristallisant dans la phase wurtzite les paramètres de mailles sont liés aux distances inter réticulaires par la formule suivante :

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

Équation III-2

Chapitre III : Techniques de caractérisation utilisées

La taille des cristallites peut aussi être déduite du diffractogramme en utilisant la formule de Scherrer [90]

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Équation III-3}$$

D: diamètre moyen des cristallites dans la direction perpendiculaire à la famille de plan (hkl).

K : facteur de forme. Ce facteur est pris généralement égal à 0,9 pour des cristallites de forme isotrope ou quasi-isotrope, mais une étude plus détaillée de ce facteur a été établie par J.I. Langford et A.J.C. Wilson [91] qui ont donné un tableau de valeurs de K dépendant de la forme des cristallites, des indices hkl des plans réticulaires ainsi que de la raie des rayons X utilisés.

β : largeur à mi-hauteur de pic considérée, comme illustré sur la figure III-2.

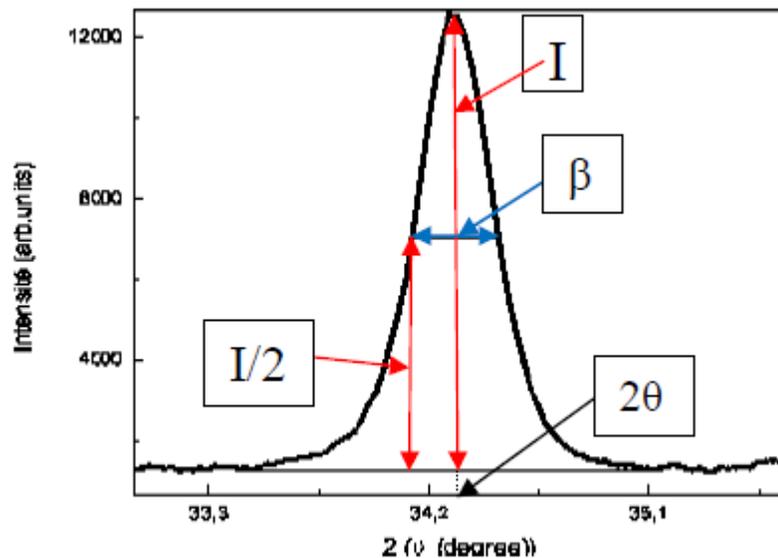


Figure III-2: schématisation de la détermination de la largeur à mi-hauteur.

Chapitre III : Techniques de caractérisation utilisées

La présence de dislocations dans le matériau affecte les conditions de diffraction des rayons X par l'échantillon, comme illustré sur la figure III-3.

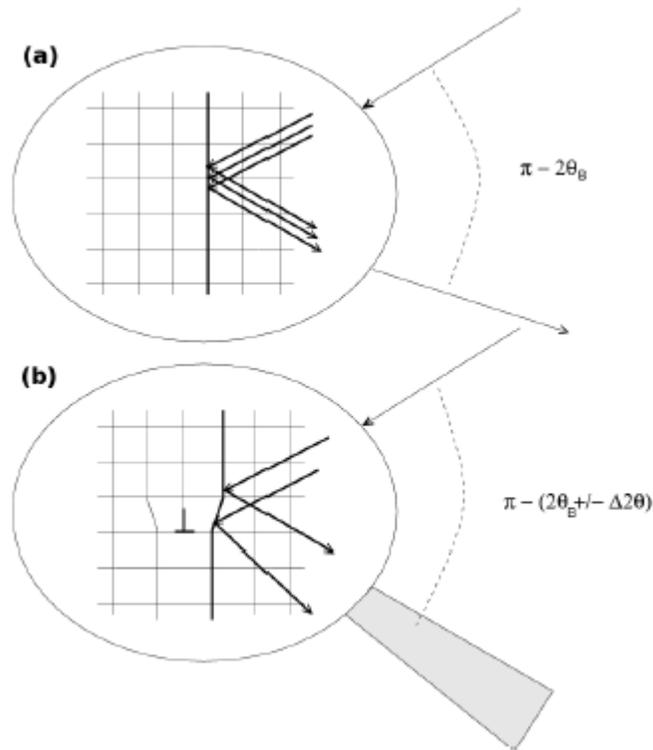


Figure III-3 : a) diffraction par un cristal parfait, b) diffraction en présence d'une dislocation [92].

La densité de dislocation δ est calculée en utilisant la formule :

$$\delta = \frac{1}{D^2}$$

Équation III-4

Le nombre moyen \tilde{N} de plans hkl existant dans une cristallite de taille D peut être déduit en faisant le rapport de la taille de cristallite par rapport à la distance inter réticulaire par l'équation III-5:

$$\tilde{N} = \frac{D}{d_{hkl}}$$

Équation III-5

Nous pouvons aussi déterminer la longueur de la liaison Zn-O qui traduit la distance entre un atome de Zinc et un atome d'Oxygène liée, en utilisant l'expression donnée par l'équation III-6 [93]

$$L = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{2} - u\right)^2 c^2}$$

Équation III-6

Avec u paramètre donné par la formule :

$$u = \frac{a^2}{3c^2} + 0.25$$

Équation III-7

Le stress est une grandeur qui traduit les contraintes appliquées au cristal, affectant directement la distance inter réticulaire et par conséquent, induisant un décalage du pic de diffraction. Il peut être calculé en utilisant les données de la diffraction des rayons X par l'équation III-8 [6].

$$\sigma = \left[2c_{13} - \frac{(c_{11} + c_{12})c_{33}^{film}}{c_{13}} \right] e_{zz}$$

Équation III-8

Avec

$$e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c}$$

Équation III-9

$$c_{33}^{film} = \frac{0.99c_{33}^{cristal}}{1 - e_{zz}} \quad \text{Équation III-10}$$

Avec : $c_{11} = 209.7GPa$, $c_{12} = 121.1GPa$, $c_{13} = 105.1GPa$, $c_{33} = 210.9GPa$,
 $c_0 = 5.20661\text{Å}$

L'orientation préférée de la croissance du matériau peut elle aussi être déduite en faisant une comparaison entre les coefficients de texture, qui sont donnés par l'équation III-11 [93] :

$$Tc_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)} / I_0(hkl)}{\frac{1}{n} \sum_n I_{(hkl)} / I_0(hkl)} \quad \text{Équation III-11}$$

$I_{(hkl)}$: étant l'intensité du pic (hkl).

$I_0(hkl)$: étant l'intensité du pic de référence.

n : le nombre de pics.

Pour les couches minces de faibles épaisseurs le diffractomètre est utilisé en mode rasant, comme illustré sur la figure III-4. Pour la configuration gonio, les rayons X ayant un pouvoir pénétrant peuvent atteindre le substrat en verre, induisant l'apparition d'une bosse importante sous forme de cloche, et masquant ainsi les pics de diffraction de la couche minces déposée.

Le diffractomètre : EMPYREAN Panalytical utilisé pour la caractérisation des couches est configuré avec les paramètres suivant :

Chapitre III : Techniques de caractérisation utilisées

- Mode : Rasant
- Intervalle de balayage 2θ de : 20 à 90 deg
- Pas de balayage : 0.053 deg
- Alimentation du générateur des rayons X : 40 mA, 30 KV.

Une fois les data obtenus, ils sont traités à l'aide du logiciel High Score afin d'identifier les pics et les comparer avec les fiches ASTM sélectionnées dans la base de données comptant plus de 250000 fiches ASTM.

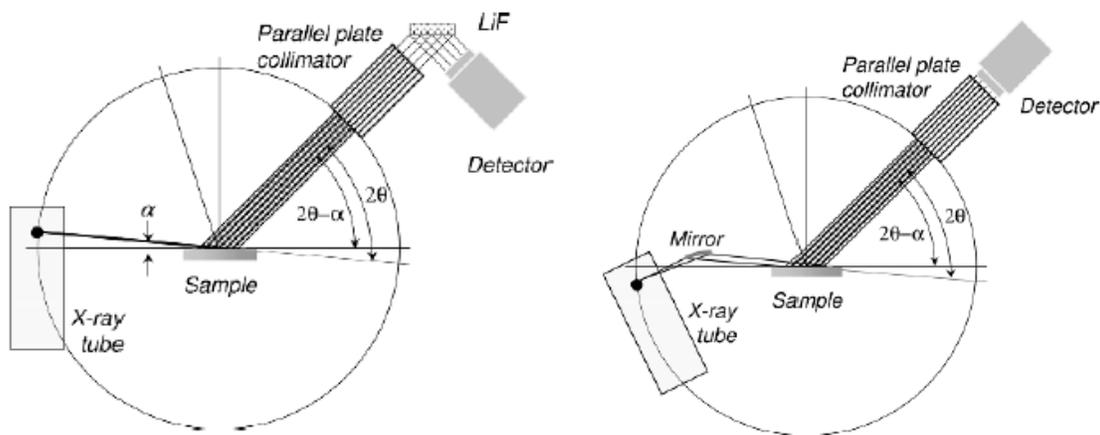


Figure III-4: Les configurations fréquentes utilisées en mode rasant, le tube des rayons X étant en focalisation linéaire [94].

2. Caractérisation Optique

La caractérisation optique est une technique de spectroscopie qui se base de l'irradiation sous incidence normale de l'échantillon étudié par un rayonnement dont on fait varier la longueur d'onde du domaine de l'ultraviolet jusqu'à l'infrarouge proche ou lointain selon le type d'analyse et selon l'équipement utilisé. L'analyse peut se faire en mode transmission ou en mode absorption et certain équipement sont même doté de l'analyse en mode réflexion. Le spectre de transmission obtenue reflète le rapport de l'intensité de lumière transmise à celle incidente lorsque l'échantillon est irradié avec un rayonnement de longueur d'onde donnée. Pour l'étude de la transmission optique d'une couche mince déposée sur un substrat, on doit utiliser un substrat nu comme référence afin de mesurer la transmission optique de la couche mince. L'emplacement du substrat de référence est

Chapitre III : Techniques de caractérisation utilisées

bien spécifié dans les spectrophotomètres bi-faisceaux (comme le Perkin Elmer lambda 20), alors que pour les spectrophotomètres mono-faisceau, le substrat de référence est passé en premier lieu et les données de la mesure sont sauvegardées et pris comme intensités initiales. La figure III-5 décrit les parties optique des spectrophotomètres Perkin Elmer lambda 20 et Specord 210 plus.

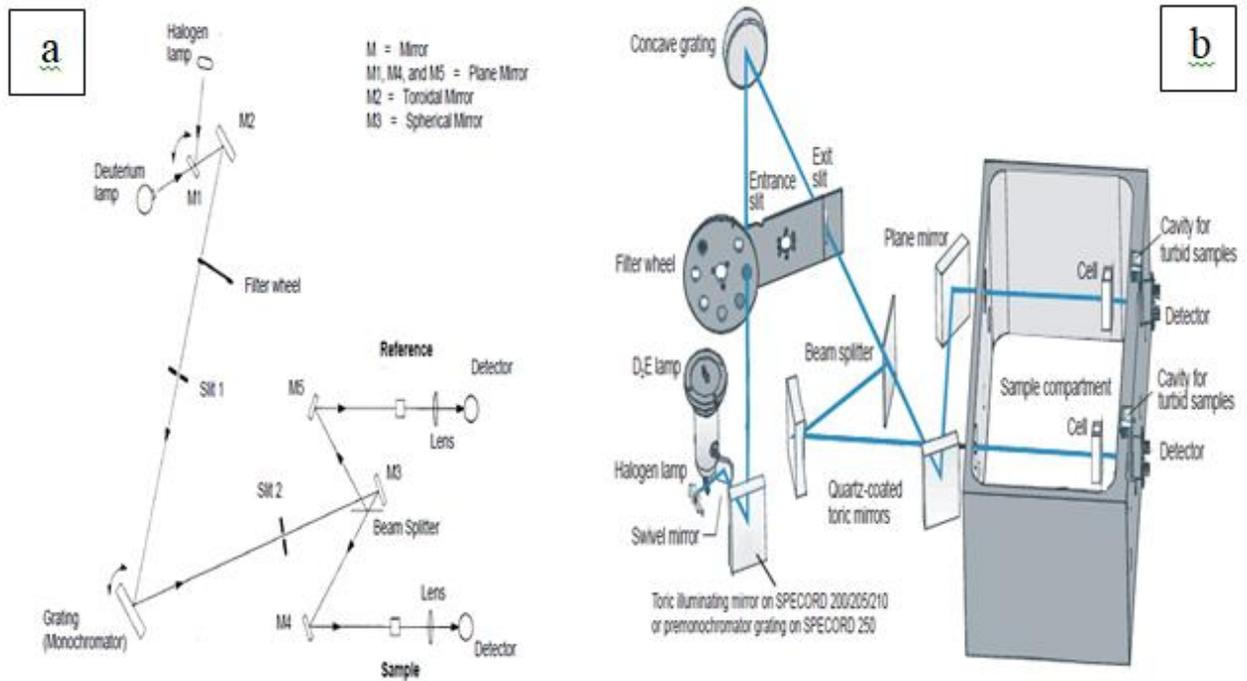


Figure III-5: description de la partie optique : (a) Perkin Elmer lambda 20 et (b) Specord 210 plus d'après les manuels d'installation et guide de maintenance des deux équipements.

➤ Gap optique

L'exploitation du spectre de transmission nous permet de calculer l'énergie de gap du matériau lorsque son épaisseur est connue. Pour cela et dans le cas d'un matériau à gap direct, on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du rayonnement incident, l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe coupe l'axe des abscisses (énergie) en un point dont l'abscisse correspond à l'énergie du gap comme illustré sur la figure III-6.

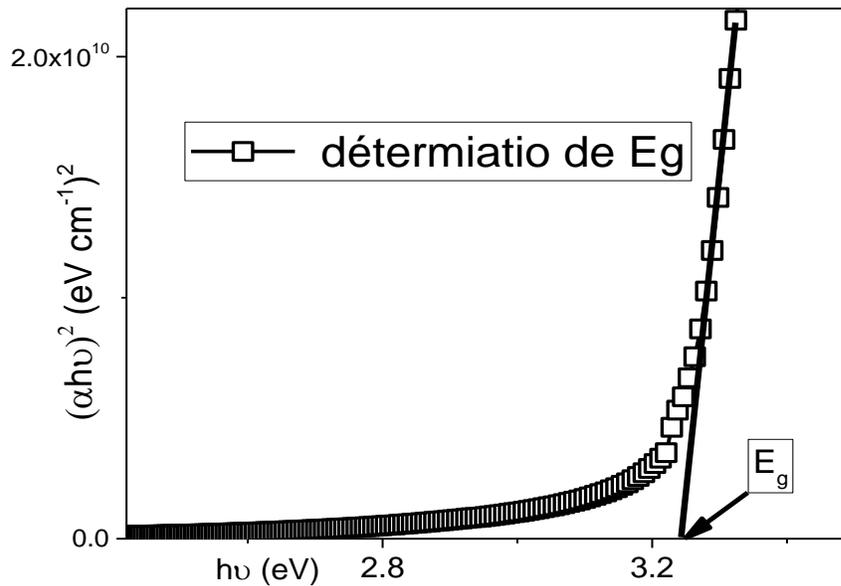


Figure III-6: Détermination du gap optique par la méthode de l'extrapolation.

3. Le microscope à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique est un instrument de caractérisation de surface, il permet de déterminer principalement la topographie à l'échelle micro et nanométrique de la surface de l'échantillon étudié. Le balayage de la surface se fait par l'intermédiaire d'une pointe très fine de quelques atomes à son bout que l'on rapproche suffisamment de la surface pour subir l'effet des forces électrostatiques appliquée par les atomes de cette surface qui devient de plus en plus intense lorsque la pointe est plus proche. Cette pointe fixée à l'extrémité d'un micro levier flexible (cantilever) transmet l'effet de ses forces au levier, la minime vibration du levier est amplifiée par le biais d'un faisceau laser incident sur la face supérieur du levier portant la fine pointe. Le faisceau laser réfléchi subit une variation de son angle de réflexion, lorsque la pointe vibre, le signal réfléchi est ensuite collecté par un capteur de lumière plan, le signal électrique est traité et visualisé sur l'écran d'un ordinateur, comme illustré sur la figure III-7.

L'analyse des flexions du micro-levier permet de déterminer le parcours exact de la pointe, ainsi que la mesure des forces d'interactions intervenant entre elle et l'échantillon, un balayage de la surface considérée permet de voir sa topologie.

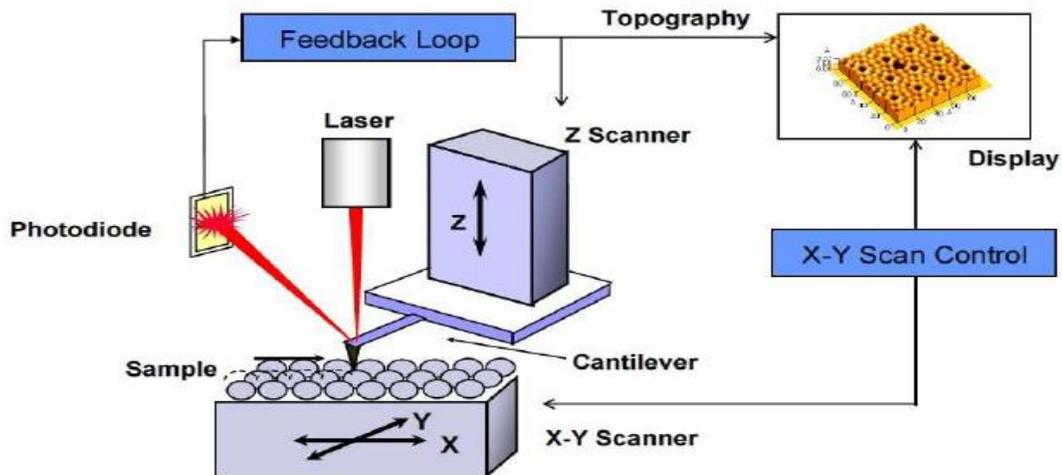


Figure III-7: Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique (AFM) [19].

4- La photoluminescence (PL)

La photoluminescence est un phénomène de luminescence induit par une excitation photonique, lorsque les électrons liés d'un matériau sont excités par un rayonnement dont l'énergie est suffisante pour leur permettre de migrer temporairement vers un état énergétique supérieur « dit excité ». Ces électrons finissent par retourner à leurs états fondamentaux en libérant le surplus d'énergie qu'ils ont acquis sous forme de phonons ou de photons si la désexcitation est radiative. On observe alors l'émission d'un photon, généralement l'excitation du matériau se fait par un rayonnement ayant au minimum une énergie égale au gap du matériau. La mesure du rayonnement émis se fait à l'aide d'un équipement permettant de donner l'intensité émise pour chaque longueur d'onde, on obtient ainsi un spectre d'intensités étalé sur des domaines de longueur d'onde. Nous avons utilisé comme source d'excitation, un laser He-Cd émettant à une longueur d'onde de 325 nm, avec une puissance de 30 mW et un appareil Horiba iHR 550 pour analyser le rayonnement photo émis par l'échantillon. Le porte échantillon est orienté de tel sorte que le signal émis ne provoque pas la saturation du capteur de la caméra CCD, comme illustré sur la figure III-8. Cette contrainte nous oblige à changer l'orientation du porte échantillon, pour les différents échantillons. L'analyse des résultats de la photoluminescence mesurée est qualitative et non quantitative. Une photo du dispositif expérimental de mesure de la photoluminescence est présentée sur la figure III-9.

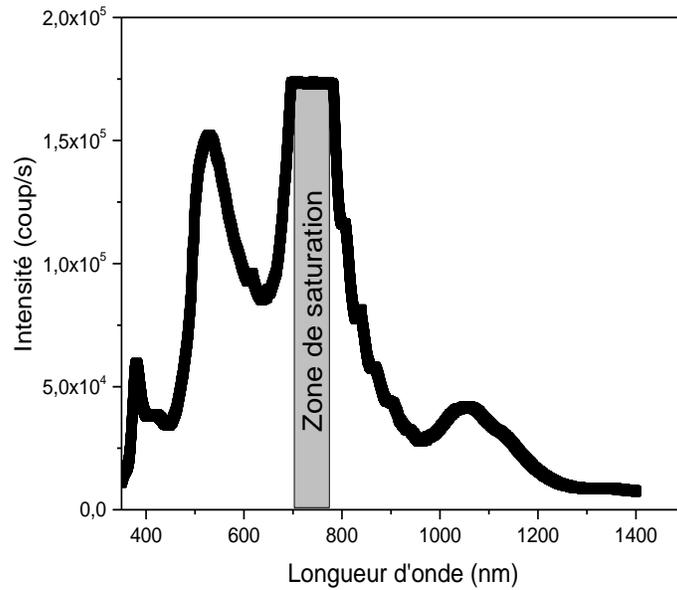


Figure III-8 : Spectre de photoluminescence de l'un de nos échantillons présentant une zone de saturation.

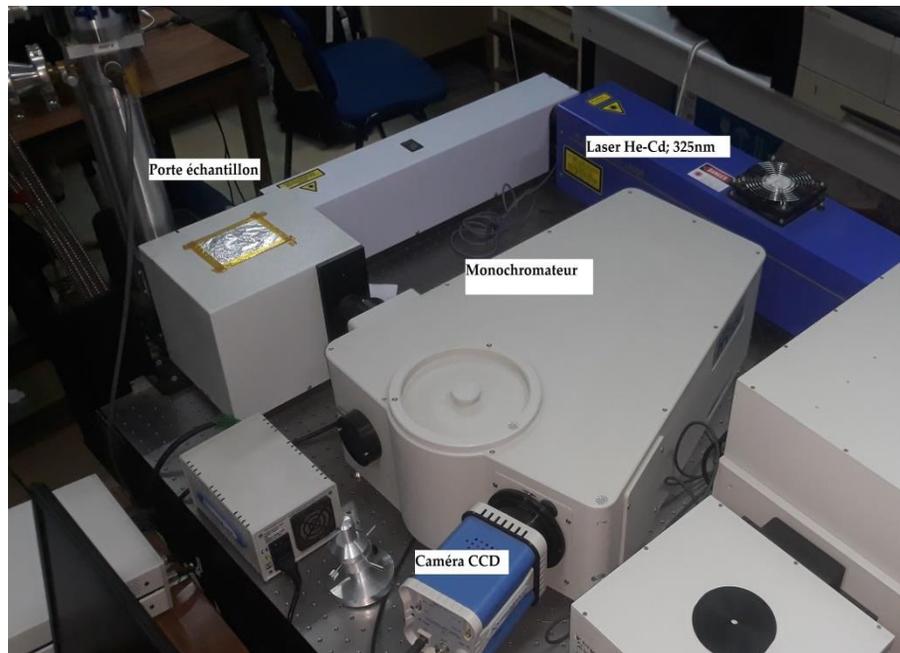


Figure III-9: photo des équipements utilisés pour la mesure de la photoluminescence.

5- *Mesure de l'épaisseur*

La mesure de l'épaisseur d'une couche mince peut se faire en utilisant un ellipso mètre ou un profilomètre, dans notre cas nous avons utilisé un profilomètre Bruker (figure III-10).



Figure III-10: Photo du profilomètre Bruker utilise pour la mesure de l'épaisseur

La technique de mesure consiste à faire déplacer le bot d'une aiguille micrométrique sur le substrat qui doit obligatoirement contenir une zone sans dépôt, le passage de l'aiguille de cette zone vers la zone de dépôt présente un palier, la variation de la hauteur de l'aiguille du profilomètre est considérée comme épaisseur de la couche mince déposée comme illustré sur la figure III-11.

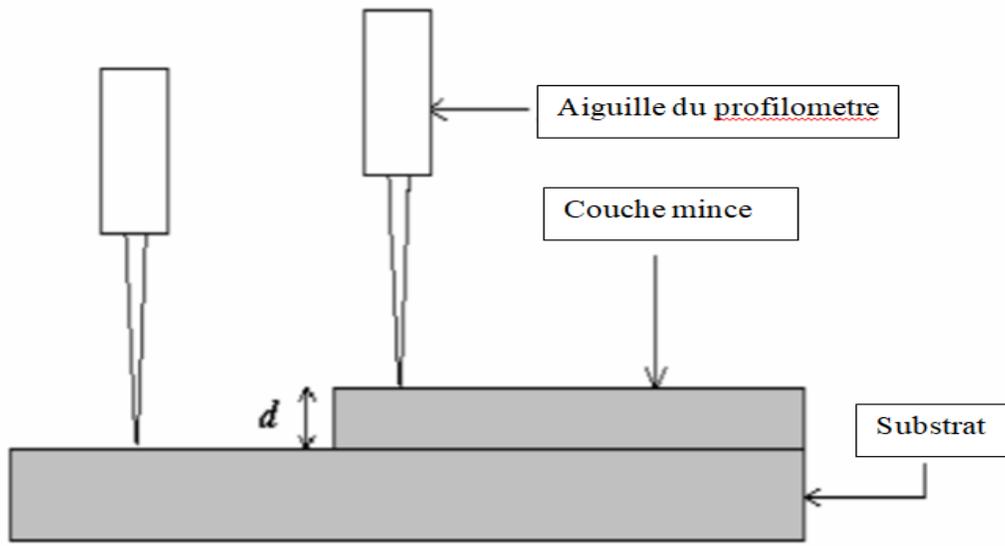


Figure III-11: Schématisation du principe de fonctionnement d'un profilomètre.

La figure III-12 fait apparaître le type de résultats obtenus lors de la mesure de l'épaisseur d'un de nos échantillons

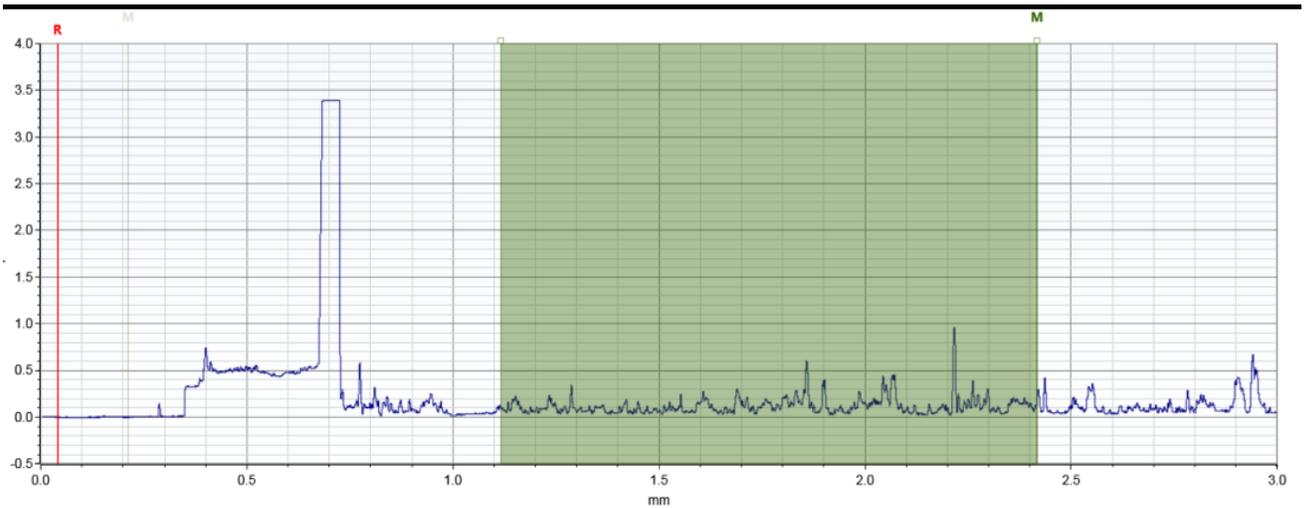


Figure III-12: Tracé obtenu lors de la mesure de l'épaisseur.

CHAPITRE IV
EXPERIENCES RESULTATS
& INTERPRETATIONS

Chapitre IV Expériences résultats et interprétations

Introduction

La réussite du dépôt d'une couche mince est la conséquence de plusieurs paramètres qui interviennent lors des différentes phases d'élaboration à savoir :

- ✓ La bonne préparation de la surface d'accueil
- ✓ La maîtrise de la préparation de la solution et des conditions qui régissent le mécanisme réactionnel.
- ✓ Le dispositif utilisé pour le dépôt et les conditions de manipulations.
- ✓ La maîtrise des conditions de recuit et de préservation des couches déposées

1- Préparation des substrats

La réalisation d'un bon dépôt commence par la préparation d'un bon substrat sain de toutes contaminations, il doit être aussi soigneusement nettoyé et conservé, toute défaillance dans cette étape aura des conséquences sur la qualité et les propriétés du dépôt.

Dans ce travail, les lames de verre, d'épaisseur 1 mm, utilisées comme substrats ont subi un nettoyage minutieux selon le protocole énuméré ci-dessous :

- ✓ Rinçage des béciers et des substrats avec du savon liquide et de l'eau (pendant vingt minutes), jusqu'à la sensation d'un frottement audible.
- ✓ Nettoyage et rinçage à l'eau distillée.
- ✓ Nettoyage physico-chimique en introduisant les substrats dans différents bains à ultrason à une température de 35 °C.

Chapitre IV : Expériences Résultats et Interprétations

- Nettoyage avec de l'éthanol pendant 20 minutes.
- Nettoyage avec de l'acétone pendant 20 minutes.
- Nettoyage avec de l'eau distillée pendant 20 minutes.
- ✓ Séchage des substrats, en utilisant un flux d'azote qui permettra d'éliminer les dernières gouttes d'eau restantes sur les substrats.

2- Préparation de la solution

Dans ce travail, le choix du protocole est dicté par le but de l'étude, nous avons utilisé l'acétate de zinc déshydraté ($C_4H_6O_4Zn, 2H_2O$), de pureté 99%, de masse molaire $M=219.51$ g/mole comme précurseur et l'éthanol ($C_2H_6O_2$) à 96% de pureté, de masse molaire $M=46.07$ g/mole avec une masse volumique de 0.803Kg/Litre, comme solvant [1].

Notre objectif porte sur la reproduction de couches minces présentant le même phénomène de transmission dans le domaine des Ultraviolets, que ceux préparées lors de notre travail de magister afin de faire une étude sur l'origine de ce phénomène et son interprétation physique.

Ce phénomène a été observé pour les dépôts de faibles épaisseurs, nous avons ainsi gardé le même protocole de préparation de la solution avec une molarité de 0.3 mole/litre, une agitation et un chauffage à 60°C pendant trente minutes, Nous avons utilisé une pipette pour déposer une goutte de la solution sur le substrat de verre placé dans le spin-coater de marque HOLMARC model HO-TH-05. Le spin-coater est programmé à mille rotations par minute pendant trente secondes. La solution restante subit un premier cycle de centrifugation de mille rotations par minute pendant cinq minutes. Une fois le cycle terminé, on prend à l'aide d'une nouvelle pipette une goutte du fond de la solution et nous procédons à un nouveau dépôt, en gardant le même programme pour le spin-coater. La solution est centrifugée une deuxième fois pendant cinq minutes, en augmentant le nombre de rotation de mille tours par minute. On dépose à nouveau selon les mêmes paramètres du spin-coater, tout en reconduisant le même cycle jusqu'à atteindre une centrifugation de la solution à quatre

Chapitre IV : Expériences Résultats et Interprétations

milles rotations par minute. Nous obtenons ainsi des dépôts avec des solutions ayant subi des cycles de centrifugation différents comme résumé sur le tableau IV-1.

Tableau IV-1 : récapitulatif des échantillons préparés.

Échantillons	Sol1	Sol2	Sol3	Sol4	Sol5
Nombre de cycles de centrifugation	0	1	2	3	4
Dernière centrifugation (rpm)	0	1000	2000	3000	4000

Le recuit a été effectué à une température de 450°C pendant trois heures, mais avec trois paliers pendant la phase de chauffage. Le premier à 80°C, le second à 100°C et le troisième à 120°C de deux minutes chacun, dans le but d'assurer une évaporation modérée des différentes substances liquides emprisonnées dans le gel déposé à savoir : éthanol, éthanoate d'éthyle, eau et acide acétique. Ce choix est dicté par le fait qu'une évaporation rapide provoque des tensions excessives sur les pores et risque d'endommager la couche déposée.

En fait, en plus de la phase de recuit le présent travail diffère de celui du magister par :

- La centrifugation de la solution obtenue avant le dépôt qui a pour but de séparer les agrégats par tailles et donc une homogénéisation des grains déposés et ainsi l'homogénéisation de la taille des pores obtenus dans les couches déposées, ce qui permettra d'éviter les fissurations et dommages lors de la phase de recuit.
- La technique du dépôt utilisée est le spin coating au lieu du Dip coating, donc le dépôt se fait sur une seule face au lieu des deux faces, et s'étale sur le substrat sous l'effet de la vitesse de rotation au lieu de l'action de la pesanteur, ce qui permet d'avoir des couches plus minces avec des épaisseurs homogènes.

3- Caractérisation structurale

La caractérisation structurale a été opérée au laboratoire sur un diffractomètre EMPYREAN PANalytical avec une source des rayons X à cible de cuivre émettant à une longueur d'onde $\lambda_{Cu}=1.54060 \text{ \AA}$. Le choix de la configuration à incidence rasante est dicté par la faible épaisseur des couches obtenues, le traitement des spectres obtenus est effectué en utilisant le logiciel X'Pert High Score. Il a révélé la présence d'une structure ZnO poly cristalline avec les pics prépondérants des plans (100), (002) et (101) de la phase wurtzite. On observe sur la figure IV-1 un léger décalage des pics, et un changement de texture pour l'échantillon réalisé avec la solution 5.

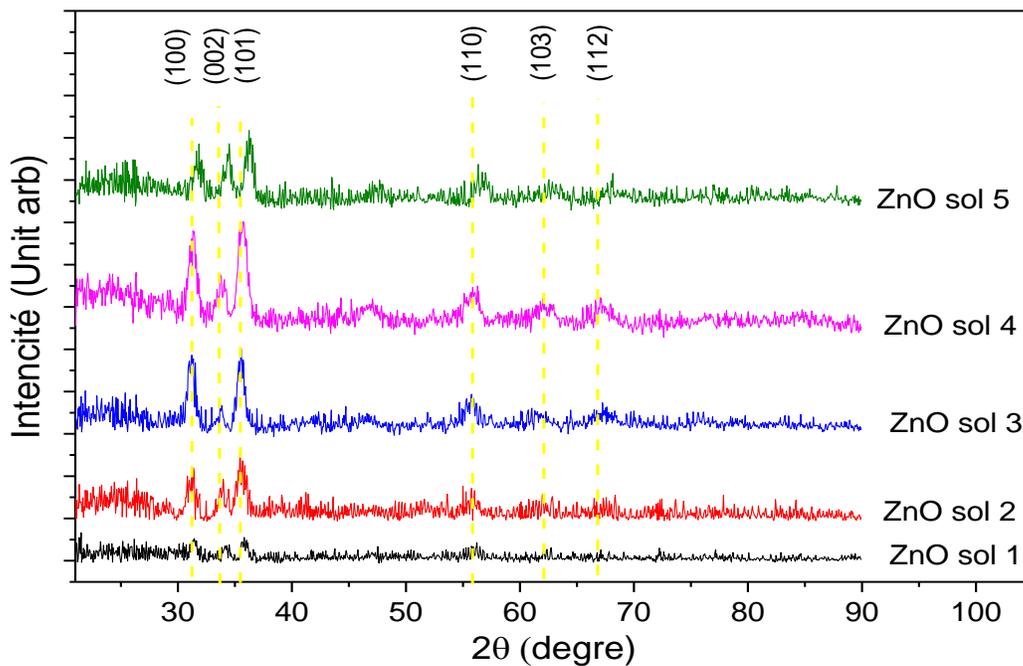


Figure IV-1 : Diffractogramme des rayons X des couches de ZnO déposées sur substrats de verre.

L'exploitation des diffractogrammes des rayons X nous a permis le calcul de plusieurs paramètres qui sont représentés sur le tableau IV-2 suivant:

Chapitre IV : Expériences Résultats et Interprétations

Tableau IV-2 : Résultats trouvés et calculés par diffraction des rayons X.

Indice	2θ	FWHM [°2Th.]	d_{hkl} [Å]	TC(hkl)	D_{hkl} [Å]	δ $\times 10^{-5}$ \checkmark nm ⁻²	\checkmark	Paramètres de maille
ZnO sol1		fiches ASTM 01-075-1533 et 01-073-8765						
(100)	31.45	0.76	2.84	1.12	108.14	8.55	38.05	a = 3.28 Å
(002)	34.28	0.76	2.61	0.70	108.93	8.43	41.67	c = 5.23 Å
(101)	35.84	0.76	2.50	1.18	109.40	8.36	43.69	vol= 24.38 Å ³
ZnO sol 2		fiche ASTM 01-074-9940						
(100)	31.16	1.02	2.87	0.92	81.05	15.22	28.25	a = 3.31 Å
(002)	33.93	1.02	2.64	0.67	81.62	15.01	30.91	c = 5.28 Å
(101)	35.54	0.76	2.52	1.41	109.31	8.37	43.30	vol= 25.08 Å ³
ZnO sol 3		fiche ASTM 01-076-8930						
(100)	31.11	0.76	2.87	1.12	108.05	8.56	37.80	a = 3.32 Å
(002)	33.78	0.66	2.65	0.56	125.19	6.38	47.22	c = 5.30 Å
(101)	35.49	0.76	2.53	1.32	109.29	8.37	43.24	vol= 25.26 Å ³
ZnO sol 4		fiche ASTM 01-071-3830						
(100)	31.40	0.73	2.85	1.18	113.06	7.83	39.70	a = 3.29 Å
(002)	33.84	0.83	2.65	0.45	99.52	10.10	37.60	c = 5.29 Å
(101)	35.84	0.94	2.50	1.36	88.94	12.64	35.53	vol= 24.77 Å ³
ZnO sol 5		fiche ASTM 01-078-4604						
(100)	31.79	1.02	2.81	0.68	81.17	15.17	28.86	a = 3.25 Å
(002)	34.36	0.76	2.61	0.97	108.95	8.42	41.78	c = 5.21 Å
(101)	36.41	1.018	2.47	1.35	82.18	14.81	33.33	vol= 23.82 Å ³

Chapitre IV : Expériences Résultats et Interprétations

L'évolution des paramètres a et c ainsi que du volume de la maille élémentaire sont représentés sur la figure IV-2, on remarque que le maximum est atteints pour la solution 3, et que les paramètres de maille a et c évoluent de la même manière, cette évolution uniforme selon les trois directions indique que le stress appliqué est uniforme selon les trois directions de l'espace. L'évolution de la distance inter réticulaire est représentée sur la figure IV-3 et révèle un comportement identique à celui des paramètres de maille.

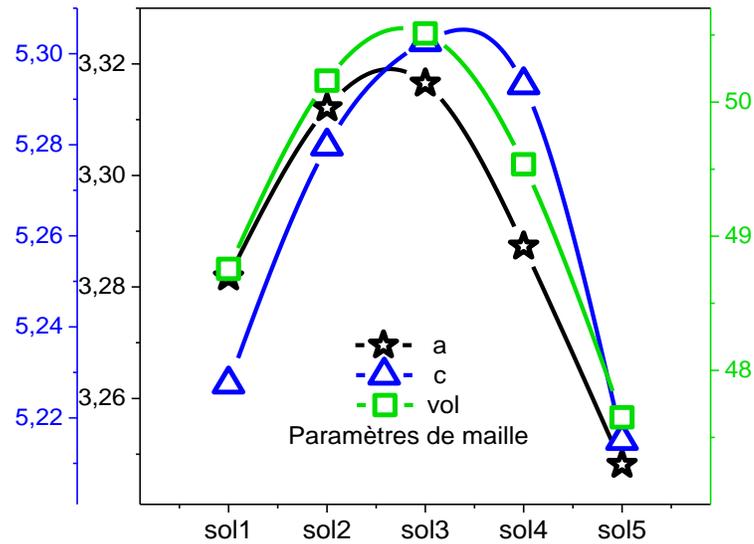


Figure IV-2 : Évolution des paramètres de la maille élémentaire.

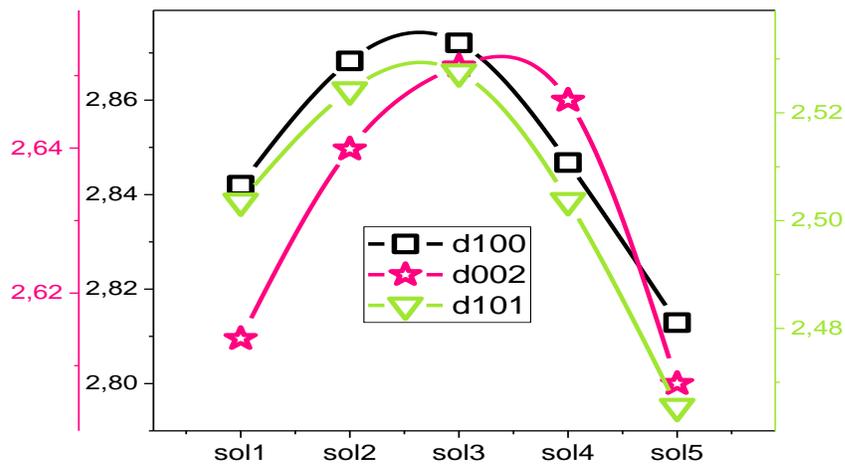


Figure IV-3 : Évolution de la distance inter-réticulaire.

Chapitre IV : Expériences Résultats et Interprétations

L'évolution des coefficients de texturation selon les trois directions illustrée sur la figure IV-4 montre qu'ils sont indépendants.

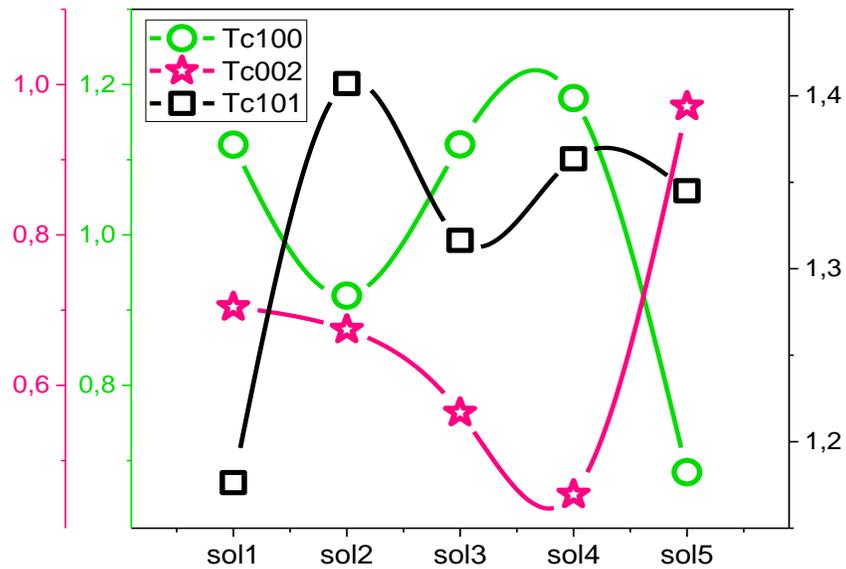


Figure IV-4 : Évolution du coefficient de texturation.

La figure IV-5 montre que la taille des cristallites évolue d'une façon indépendante, selon les trois orientations.

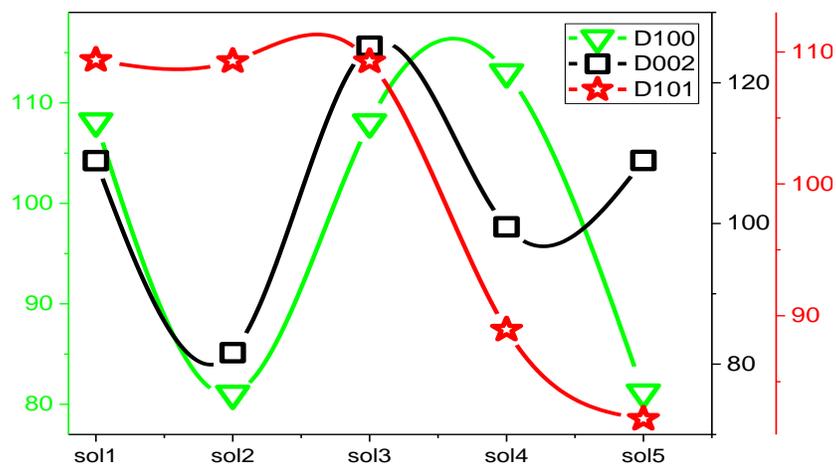


Figure IV-5 : Évolution de la taille de cristallite.

Chapitre IV : Expériences Résultats et Interprétations

La longueur de la liaison Zn-O étant liée aux paramètres de maille évolue d'une manière similaire. De même que le stress σ appliqué comme nous pouvons le voir sur la figure IV-6.

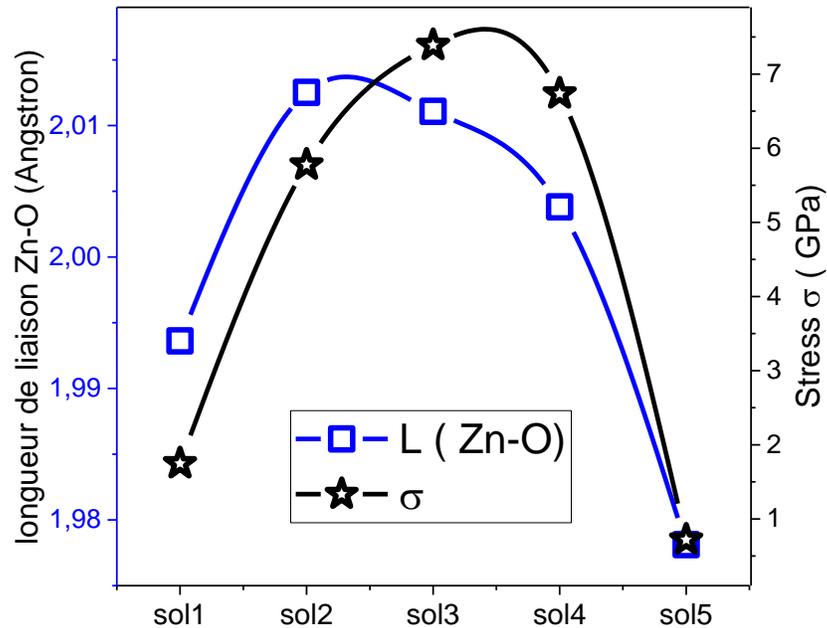


Figure IV-6 : Évolution de la longueur de la liaison Zn -O et du Stress σ .

4- Photoluminescence

L'expérience de la photoluminescence a été réalisée avec un appareil Horiba iHr 550, sous une excitation laser de 325 nm et à la température ambiante. Comme nous l'avons déjà précisé ultérieurement, cette analyse est qualitative et non quantitative, néanmoins elle nous a été très bénéfique afin de démontrer la présence de la photoluminescence visible dans tous nos échantillons en sus de sa présence pour le substrat de verre nu (figure : IV-7), nous remarquons l'apparition d'un pic de photoluminescence au voisinage du gap du matériau, d'autre part lorsqu'on fait une comparaison relative de l'allure des courbes de photoluminescence nous remarquons l'accentuation de la photoluminescence verte au voisinage de 530nm ainsi que l'apparition d'une bosse étendue au proche infrarouge.

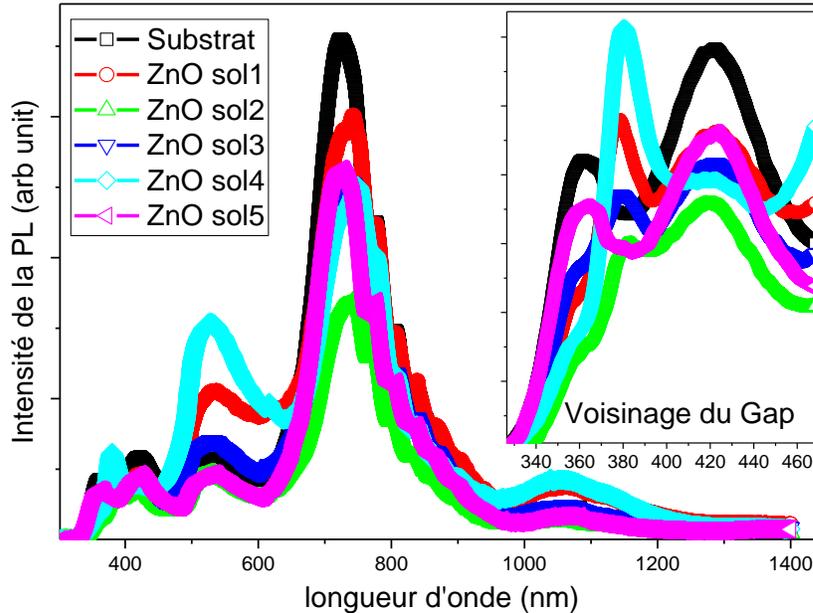


Figure IV-7 : Spectres de photoluminescence obtenus pour le substrat et les couches déposées.

Une deuxième et nouvelle expérience de photoluminescence a été réalisée, dans le but de voir la durée de vie de la photoluminescence des échantillons. Nous avons en première étape réaliser une expérience de photoluminescence ordinaire et une fois l'analyse terminée nous avons stoppé l'excitation laser en fermant le diaphragme et procédé immédiatement à une nouvelle mesure de la photoluminescence, les résultats illustrés sur la figure IV-8 montrent qu'il y a encore des émissions dans le visible et l'infrarouge malgré l'arrêt de l'excitation. Nous avons conclu qu'il s'agit d'un phénomène de la phosphorescence.

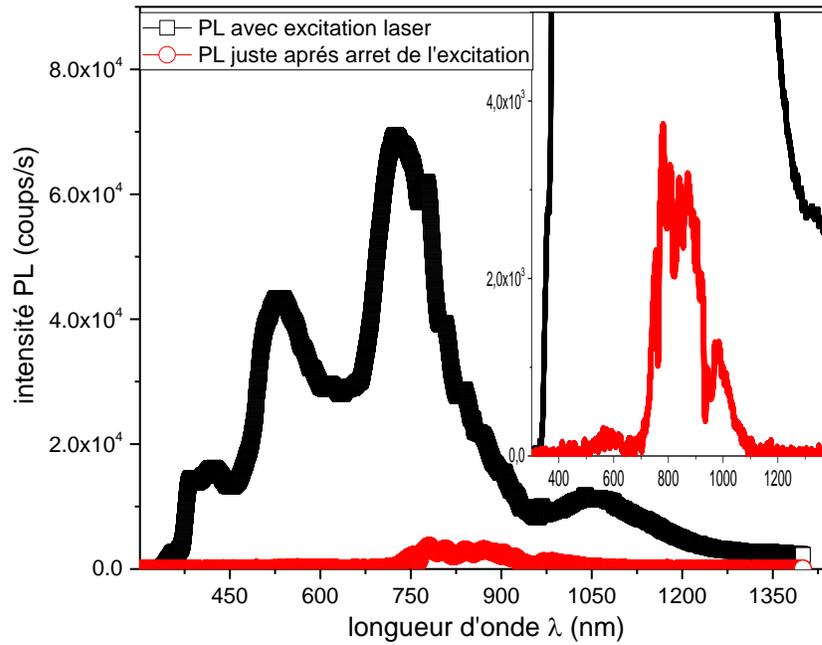


Figure IV-8 : Spectres de PL obtenus en présence de l'excitation et juste après l'arrêt de l'excitation.

5- Profilométrie

La mesure par profilométrie nous révèle un aspect rugueux des couches déposées comme illustré sur la figure IV-9, les épaisseurs trouvées sont énumérés sur le tableau :IV-3

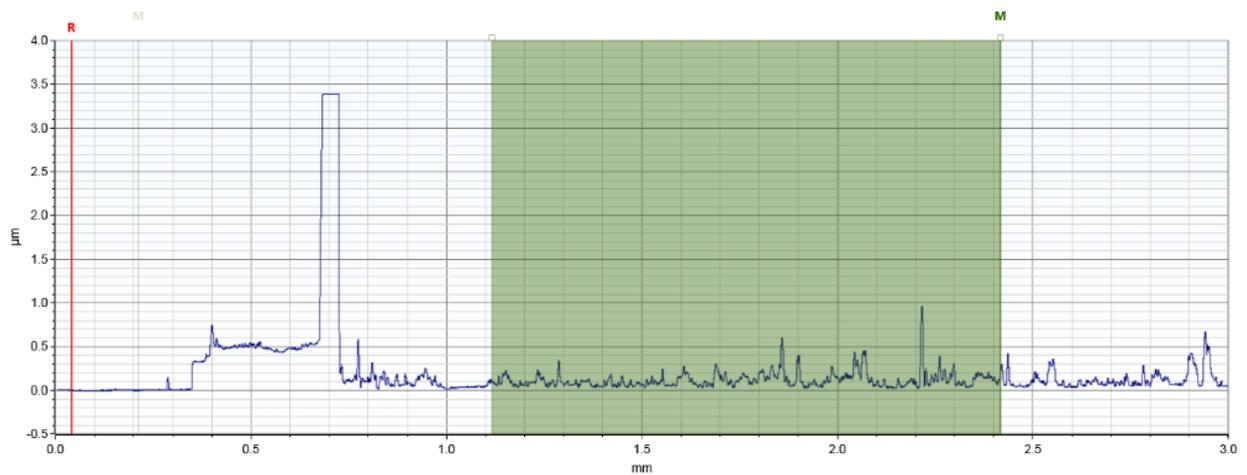


Figure IV-9 Exemples d'images obtenus par profilométrie.

Chapitre IV : Expériences Résultats et Interprétations

Tableau IV-3 : des valeurs trouvées pour la mesure de l'épaisseur.

Echantillon	ZnO sol1	ZnO sol2	ZnO sol3	ZnO sol4	ZnO sol5
Épaisseur (nm)	170	200	300	120 & 140	200 & 230
Résolution (nm)	167	167	37	55	55
Force appliquée au stylet (mg)	7	7	6	6	6
Incertitude relative (%)	--	--	--	15	14

Les valeurs obtenues lors de la mesure de l'épaisseur des divers échantillons, nous donnent l'ordre de grandeur des épaisseurs des couches déposées et ne peuvent être utilisées pour montrer la présence ou l'absence d'une dépendance de l'épaisseur avec la solution utilisée, ceci est dû en fait à plusieurs facteurs :

- La mesure a été faite au bord du dépôt qui se caractérise en générale par une augmentation de l'épaisseur, induite par la technique de dépôt.
- Les paramètres de mesures (résolution et force appliquée au stylet) n'ont pas été conservés.
- La résolution utilisée pour les deux premiers échantillons est de l'ordre de la mesure
- Les mesures effectuées sur le même échantillon ont donné des résultats avec une incertitude relative supérieure à 10%.

6- Caractérisation optiques

La caractérisation optique des échantillons s'est déroulée en plusieurs expériences :

6-a.i 1ere expérience: Mesure standard

Analyse standards comme montré sur la figure IV-10

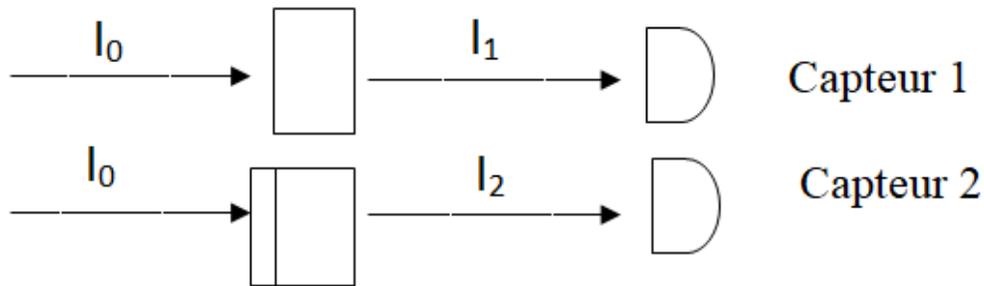


Figure IV-10 :Description schématique d'une mesure de transmission standard.

6-a.ii 2^{eme} expérience: Mesure avec échantillon inversé

Nous avons inversé l'échantillon comme montré sur la figure IV-11 de tel sorte que la lumière incidente vient du coté substrat.

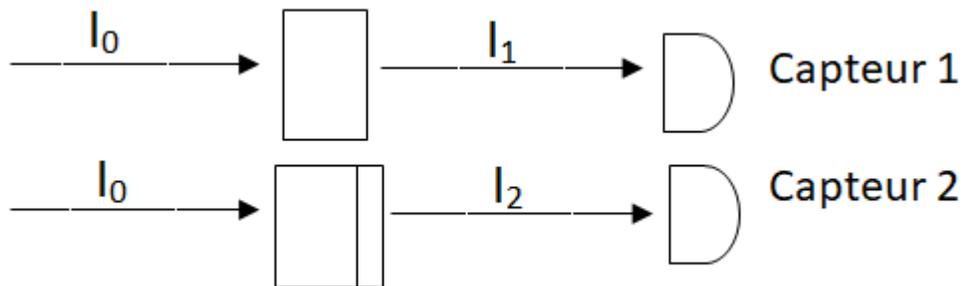


Figure IV-11 : Représentation schématique de la mesure avec échantillon inversé.

Chapitre IV : Expériences Résultats et Interprétations

L'analyse des spectres de transmission de tous les échantillons obtenus montre la présence d'une transmission dans la bande des ultraviolets avec une différence observable pour le même échantillon entre la mesure en face dépôt et celle en face substrat comme illustré sur la figure IV-12. Pour la vérification de l'équipement nous avons fait une mesure à vide et une mesure de la transmission du substrat en verre nu, les spectres de la figure IV-13 montrent que l'équipement de mesure ne présente aucune anomalie.

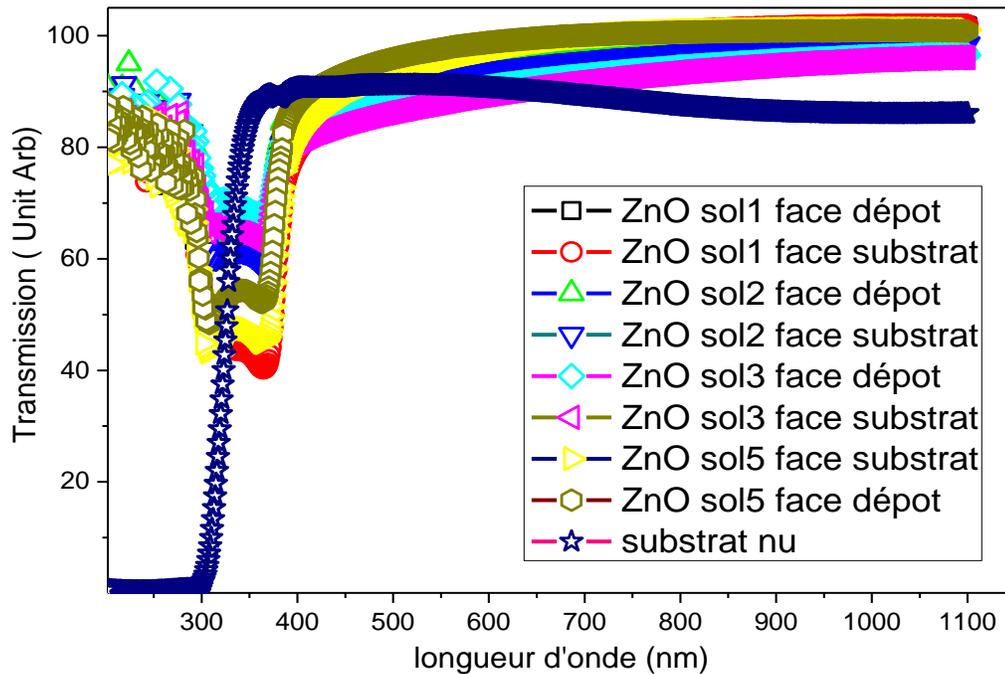


Figure IV-12 : Courbes de transmission obtenues en face dépôt et en face substrats.

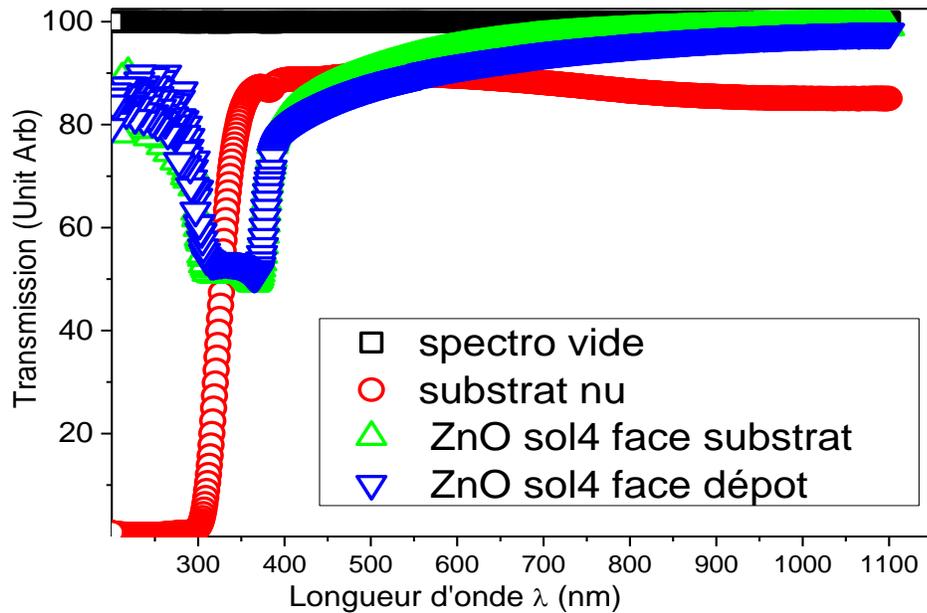


Figure IV-13 : Courbes de transmission du ZnO sol4 en face dépôt, en face substrat, substrat nu et spectro vide.

La mesure de la transmission de tous les échantillons en face dépôt ou en face substrat, révèle quatre comportements différents selon la gamme de longueur d'onde :

- Première gamme de 1100 à 410 nm caractérisé par une forte transmission (supérieure à 80%)
- Deuxième gamme de 410 à 365 nm marquant un affaiblissement de la transmission atteignant un minimum de 40% pour le ZnO sol1.
- Troisième gamme de 364 à 324 nm apparition d'une légère augmentation de la transmission.
- Quatrième gamme de 323 à 200 nm révélant une augmentation de la transmission dépassant les 80% au bord de la gamme.

Des spectres semblables ont été reportés par certains auteurs [1]–[3], tandis que d'autres auteurs [4]–[7] ont reporté des courbes de transmission s'annulant au voisinage des trois cents nanomètres suivi d'une apparition de la transmission dans la bande des UV .

6-a.iii 3^{eme} expérience: Mesure comparative avec un autre spectrophotomètre

Nous avons réalisé de nouvelles mesures de la transmission de nos échantillons dans un autre laboratoire « LPCMCE » et avec un autre spectrophotomètre de type SPECORD 210/plus, les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV-14.

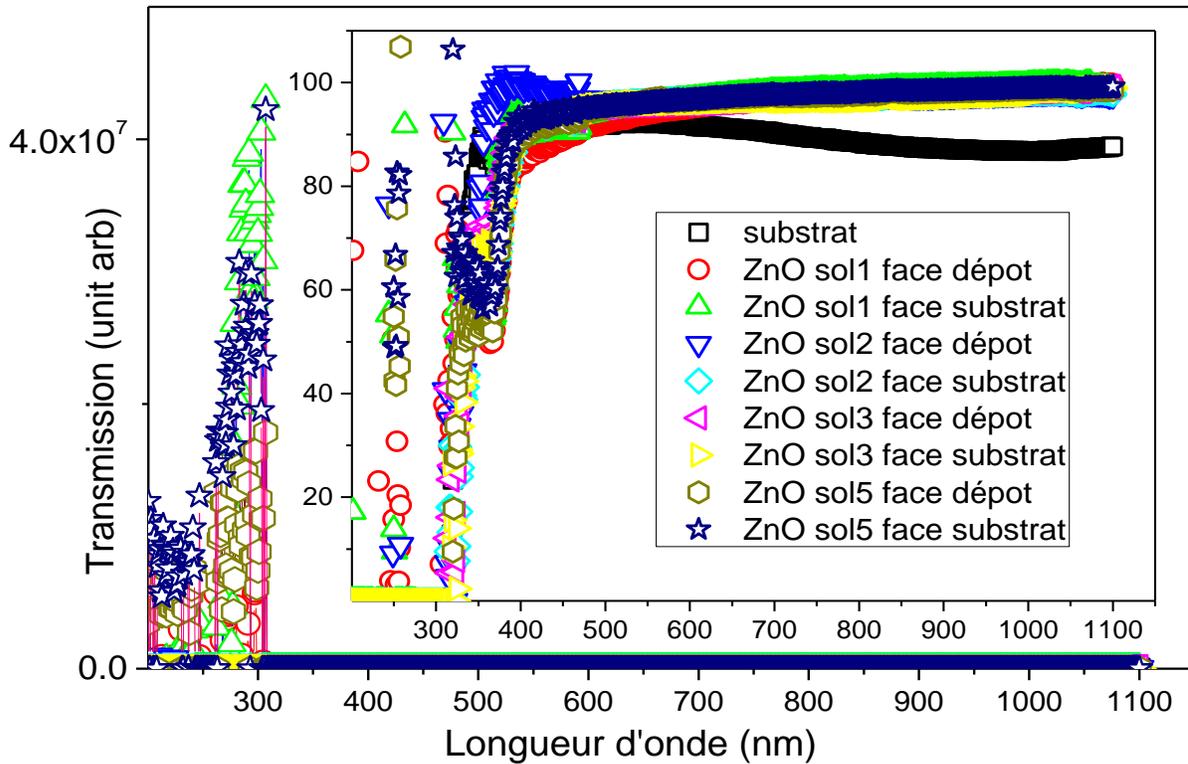


Figure IV-14 : Courbes de transmission obtenues avec le SPECORD.210/plus.

Les courbes de transmission obtenues présentent des Pics très intenses dans la région des Ultraviolets pour certains échantillons alors qu'elle est nulle pour d'autres dans cette même région, en particulier pour les échantillons dont la mesure en face substrat est passée en premier lieu comme on peut le voir sur la figure IV-15.

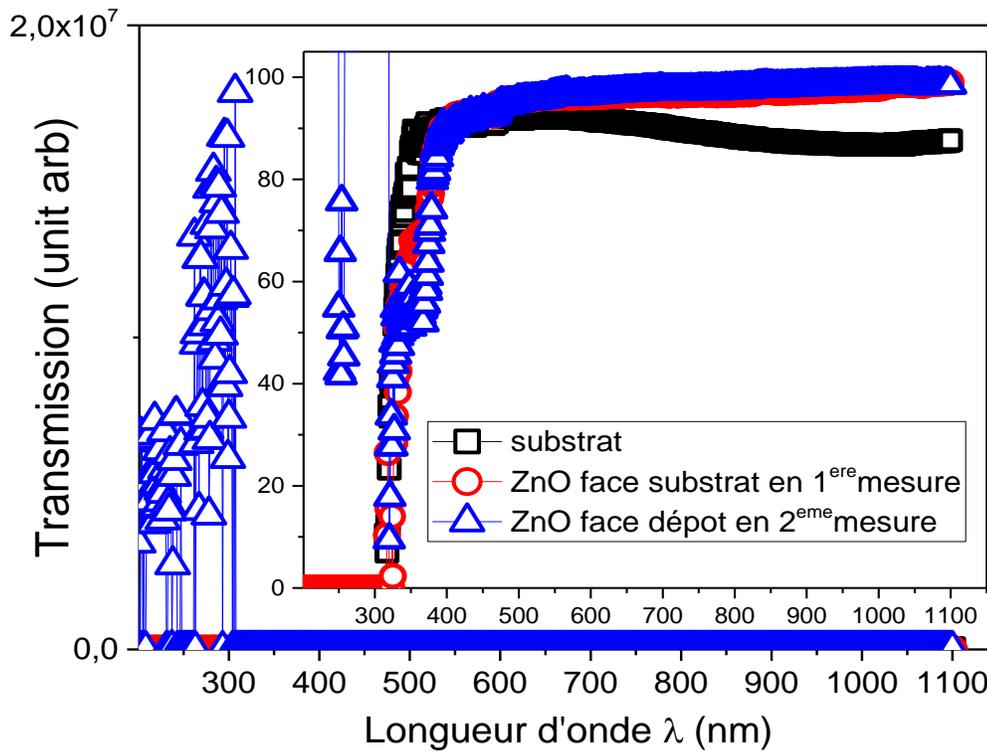


Figure IV-15 : Courbes de transmission réalisées dans l'ordre: face substrat puis face dépôt.

6-a.iv 4^{ème} expérience: Mesure par rapport à l'air

Nous avons mesuré la transmission du substrat en verre par rapport à l'air puis celle de la couche déposée sur substrat par rapport à l'air, en incidence face couche et en incidence face substrat comme schématisé sur les figures : IV-16, IV-17 et IV-18 respectivement.

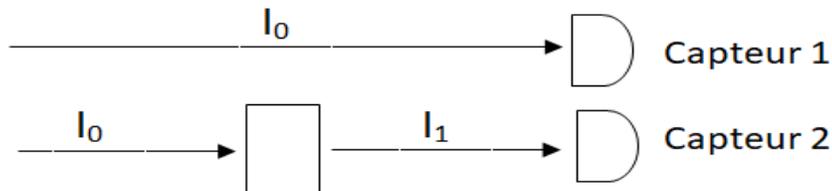


Figure IV-16 : schématisation de la mesure de la transmission du substrat par rapport à l'air.

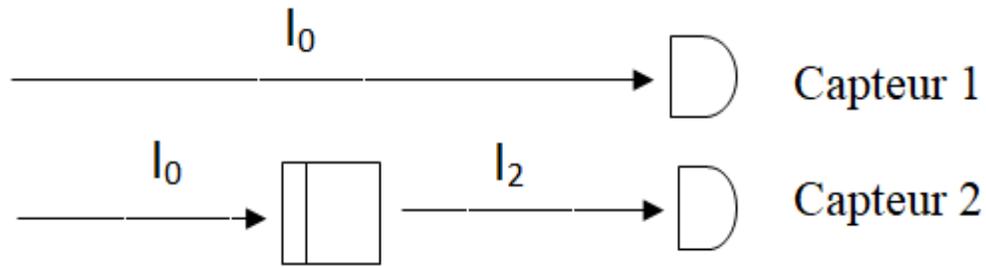


Figure IV-17 : schématisation de la mesure de transmission en face dépôt par rapport à l'air.

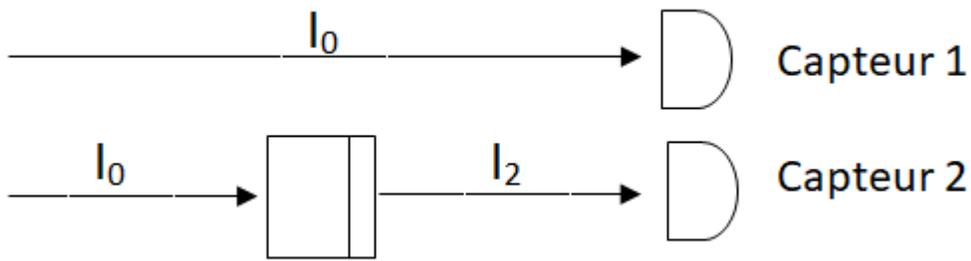


Figure IV-18 : schématisation de la mesure de transmission en face substrat par rapport à l'air.

La mesure de la transmission a été refaite par rapport à l'air « Transmission de la couche et du substrat », et pour retrouver la transmission de la couche du ZnO déposée nous avons utilisé le formalisme suivant :

$$T_{c+s} = \frac{I_2}{I_0} \quad \text{Équation IV-1}$$

avec

$$I_2 = I_0 - (I_{abs\ c} + I_{ref\ c} + I_{abs\ s} + I_{ref\ s}) \quad \text{Équation IV-2}$$

et

$$T_s = \frac{I_1}{I_0} \quad \text{Équation IV-3}$$

avec

$$I_1 = I_0 - (I_{abs\ s} + I_{ref\ s}) \quad \text{Équation IV-4}$$

et:

I_0 : Intensité de la lumière incidente

I_1 : Intensité de lumière transmise par le substrat

I_2 : Intensité de lumière transmise par le système (couche + substrat)

$I_{abs\ s}$: Intensité de lumière absorbée par le substrat

$I_{ads\ c}$: Intensité de lumière absorbée par la couche

$I_{ref\ s}$: Intensité de lumière réfléchit par le substrat

$I_{ref\ c}$: Intensité de lumière réfléchit par la couche

T_c : Transmission de la couche

T_s : Transmission du substrat

T_{c+s} : Transmission du système (couche + substrat)

$$\text{Or : } T_c = \frac{I_2}{I_1} \quad \text{donc} \quad T_c = \frac{T_{c+s}}{T_s} \quad \text{Équation IV-5}$$

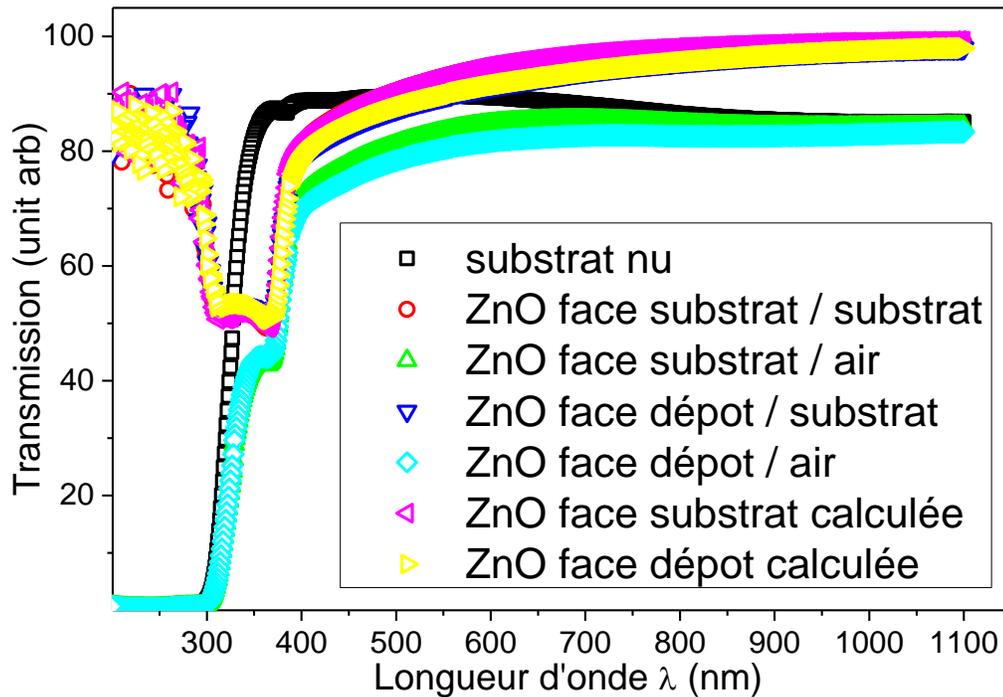


Figure IV-19 : Comparatif des courbes de transmission: couche du ZnO par rapport à l'air, par rapport au substrat et calculée.

La figure IV-19 montre que les résultats de la transmission calculée à partir de l'équation IV-5 sont identiques à ceux mesurés auparavant, malgré que la transmission dans les ultraviolets disparaisse lorsqu'on mesure par rapport à l'air. Ceci est dû en fait que le rapport calculé se fait par rapport à l'intensité de lumière passant à travers l'air, qui est très grande dans ce cas, alors qu'elle du même ordre lorsque la mesure se fait par rapport au substrat.

6-a.v Analyse des résultats

Le spectre de transmission du substrat nu montre que pour les longueurs d'ondes inférieures à 300 nm l'intensité transmise est nulle donc lors de la mesure pour l'échantillon inversé « incidence du côté substrat », la couche ne reçoit aucune radiation dans cette gamme et lors de la mesure du côté dépôt le substrat absorbe toutes les radiations de longueur d'onde inférieur à 300 nm. D'autre part l'oxyde de zinc est absorbant dans la zone des UV, particulièrement pour les rayonnement ayant des longueurs d'onde inférieure à $\lambda \leq 300$ nm dont l'énergie est supérieure à l'énergie du gap du

Chapitre IV : Expériences Résultats et Interprétations

ZnO, on devrait aussi avoir une transmission nulle dans cette région. Cependant l'expérience montre qu'on obtient une transmission supérieure à 50% avec le Perkin Elmer Lambda 20 et des pics très intenses avec le SPECORD 200/plus. De plus, le calcul de la transmission de la couche à partir des mesures faite par rapport à l'air nous montre qu'il y a effectivement un rayonnement transmis dans la région des UV, ce qui nous mène à conclure que le rayonnement transmis dans cette zone est différent du rayonnement incident, donc sa longueur d'onde est différentes de celles indiquée sur le spectre, et du fait qu'il passe à travers le substrat de verre et la couche du ZnO déposée donc ce rayonnement ne peut être que du visible ou de l'infrarouge.

Cette conclusion a été confirmée par les résultats de la photoluminescence présentée sur la figure IV-7 montrant une forte photoluminescence dans la gamme du visible, lors de l'excitation de l'échantillon avec un rayonnement laser de 325 nm.

Quant à la différence entre les courbes de transmissions obtenues en utilisant le spectrophotomètre SPECORD figure: IV-15 et celles obtenues en utilisant le spectrophotomètre Lambda 20 dans la gamme des UV, elle s'explique par :

Pour la mesure de l'échantillon inversé « incidence face substrat » le Lambda 20 indique une transmission variant entre 80% et 50% alors que le SPECORD montre une transmission nulle, ce résultat confirme aussi notre conclusion et il est dû en fait à la différence entre les modes de balayage utilisés par les deux équipements, le lambda 20 fait un balayage de 1100 à 200 nm alors que le SPECORD fait un balayage inverse donc des faibles longueurs d'ondes vers les plus grandes. Pour ce dernier, lors de la mesure de l'échantillon inversé le substrat de verre absorbe la lumière incidente, donc aucune excitation ne parvient à la couche du ZnO et comme résultat une transmission nulle, alors que lors de la mesure en incidence face dépôt la couche est excitée par un rayonnement UV induisant une photoluminescence dans le visible et l'infrarouge, donc passant à travers la couche de ZnO et à travers le substrat d'où l'apparition d'une transmission. Cependant pour le Lambda 20 lors de la mesure en incidence face dépôt le substrat de verre se comporte de la même manière et absorbe les radiations de longueurs d'onde comprise entre 300 et 200nm, mais la couche de ZnO a déjà subi l'excitation des longueurs d'onde allant de 1100nm à 301nm et en dernier lieu les plus énergétiques, elle continue alors à émettre le reste du temps de la mesure par

Chapitre IV : Expériences Résultats et Interprétations

phosphorescence comme confirmé sur la figure IV-8 et comme résultat on observe une transmission non nulle, contrairement à la mesure faite au SPECORD.

Pour ce qui est de la présence des pics intenses lors de la mesure avec le SPECORD alors que pour le Lambda 20 la courbe est inférieure à 100% cette différence n'est pas liée à l'échantillon étudié mais elle est dû à notre avis à l'intensité des UV émis par la lampe de Deutérium de chaque équipement, celle du SPECORD est plutôt neuve alors que la lampe du Lambda 20 ancien équipement est à demi-vie.

Quant au décalage entre les courbes de transmission de l'échantillon et de l'échantillon inversé, dans la gamme du visible, nous avons procédé à une nouvelle expérience.

6-a.vi 5^{eme} expérience: Nouvelle procédure

Avant de faire la mesure nous avons laissé l'échantillon sous obscurité pendant plusieurs heures puis nous avons procédé à la mesure en commençant par la face substrat, puis nous avons inversé notre échantillon « incidence face dépôt » pour la deuxième mesure et en troisième lieu nous avons inversé à nouveau l'échantillon « incidence face substrat » pour une dernière mesure.

Les résultats de cette expérience sont présentés sur la figure IV-20, nous voyons clairement une augmentation de la transmission de l'échantillon en incidence face substrat dans la zone 400 à 1100 nm et ceci est dû à un apport supplémentaire de photoluminescence suite à l'excitation de la couche du ZnO durant la deuxième mesure que l'on arrive à détecter quelques minutes plus tard, malgré que l'on est dans la zone de forte transmission, donc le décalage observé entre les deux courbes de transmission est la conséquence de la photoluminescence de l'échantillon, car théoriquement et en absence du phénomène de photoluminescence les deux spectres doivent être confondu.

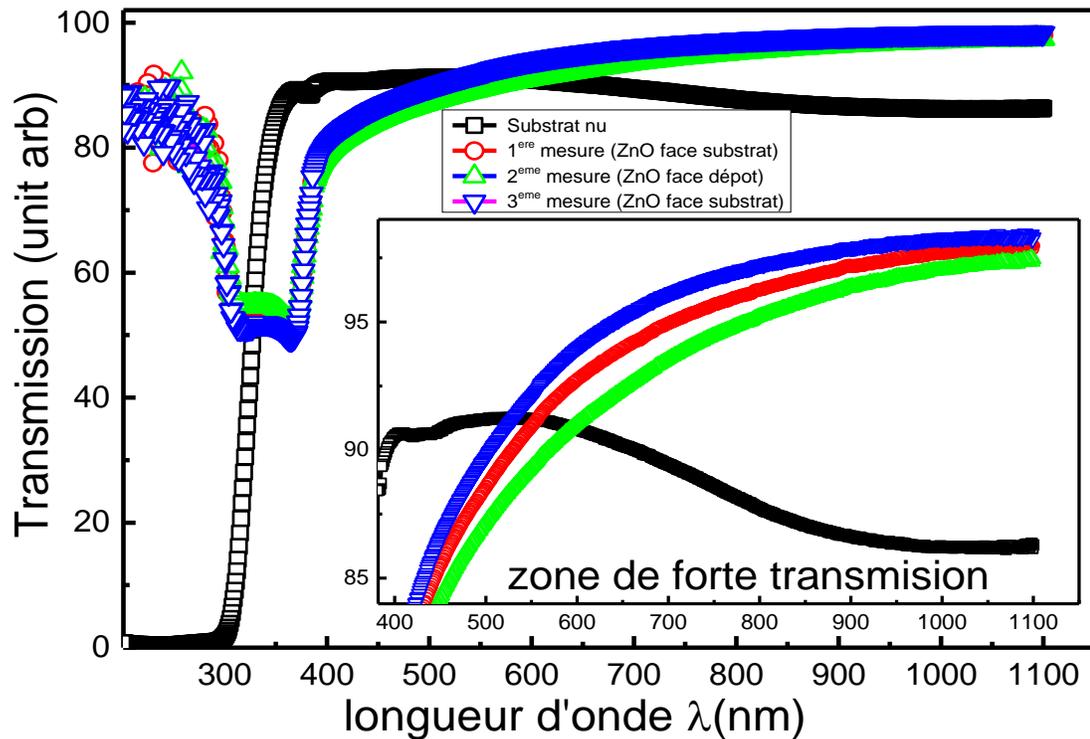


Figure IV-20: Spectres de transmission de l'échantillon initialement à l'ombre dans l'ordre mentionné.

6-b) *Énergie de Gap*

Pour le calcul de l'énergie du gap, nous avons procédé par trois manières différentes :

- En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$, en se basant sur les résultats de la transmission faite par Lambda 20 par rapport au substrat de verre illustré sur la figure: IV-21

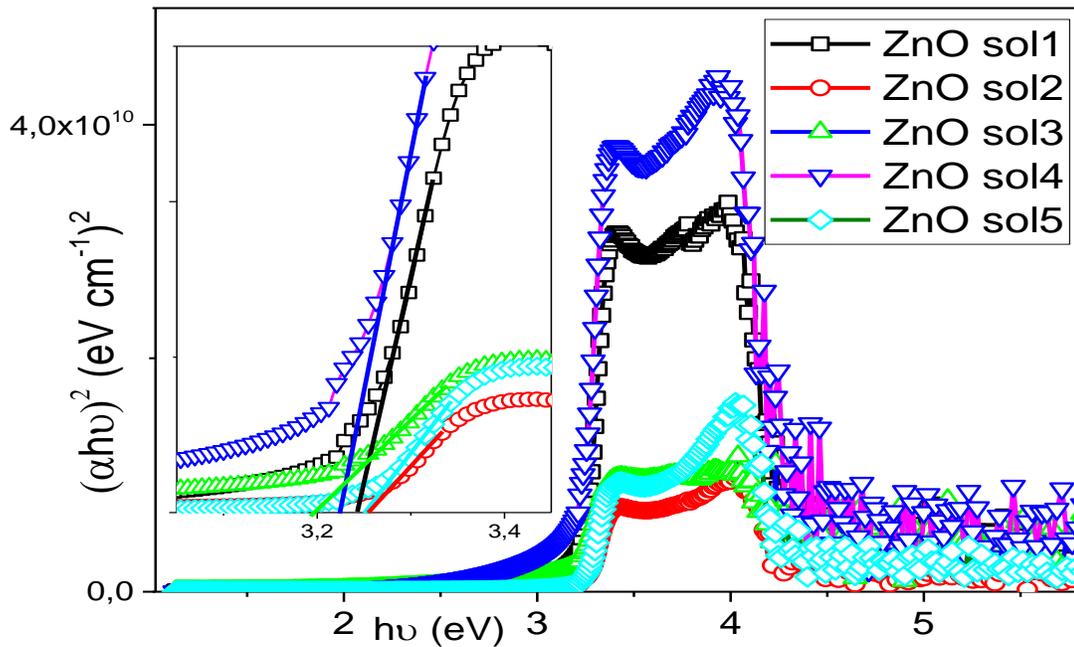


Figure IV-21: Détermination du gap en utilisant les résultats de la transmission par rapport au substrat faite avec Perkin Elmer Lambda 20.

- En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$, en se basant sur les résultats de la transmission faite par Lambda 20 par rapport à l'air illustré sur la figure: IV-22

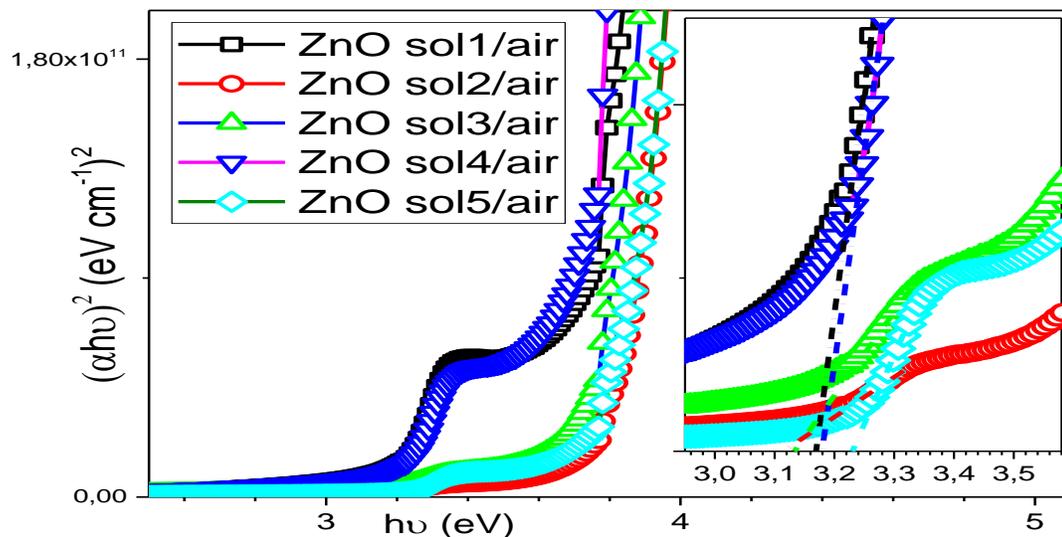


Figure IV-22 : Détermination du gap en utilisant les résultats de la transmission par rapport au substrat faite avec Perkin Elmer Lambda 20.

Chapitre IV : Expériences Résultats et Interprétations

- En se basant sur les spectres de photoluminescence présenté sur la figure IV-7, les résultats obtenus sont mentionnés sur le tableau IV-4

Tableau IV-4 : État comparatif du calcul de l'énergie du gap.

Echantillons	Energie du Gap (eV) en utilisant les spectres de :		
	T % (ZnO/substrat)	T % (ZnO/air)	Photoluminescence
ZnO sol1	3.24	3.17	3.28
ZnO sol2	3.25	3.12	3.26
ZnO sol3	3.20	3.13	3.27
ZnO sol4	3.22	3.18	3.26
ZnO sol5	3.25	3.23	3.28

Les résultats obtenus en utilisant les spectres de transmission par rapport à l'air sont sous-estimés, les résultats les plus fiables sont ceux déduits à partir des spectres de la photoluminescence, la variation de l'énergie du gap est minime.

7- Caractérisation morphologique

Les images des échantillons réalisés en utilisant un microscope à force atomique : JEOL5200 sont présentés sur les figures : IV-23 à IV-27.

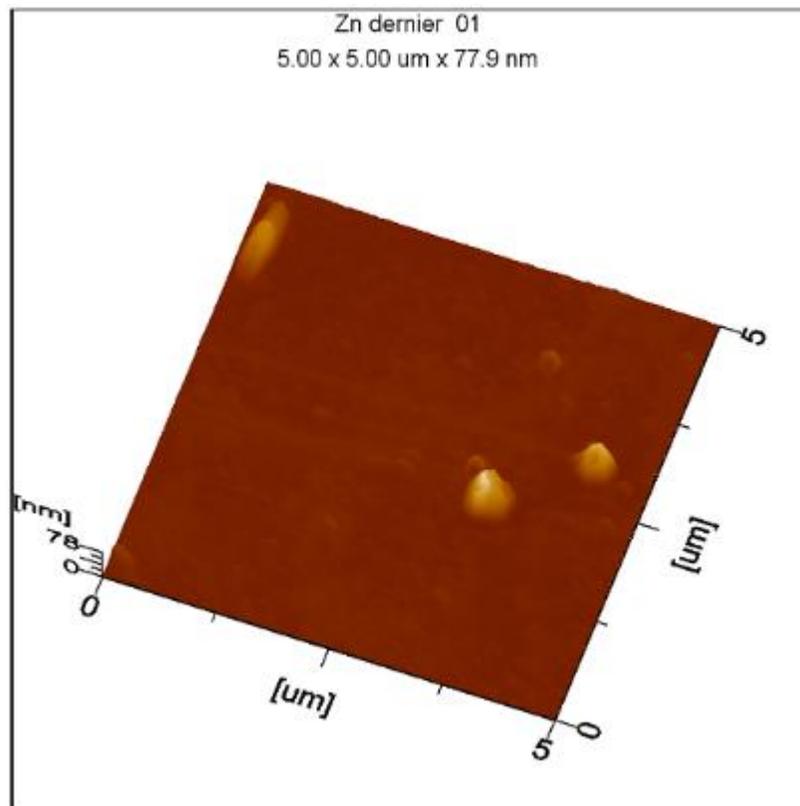


Figure IV-23 : Image AFM pour l'échantillon ZnO sol 1 (5x5 μm).

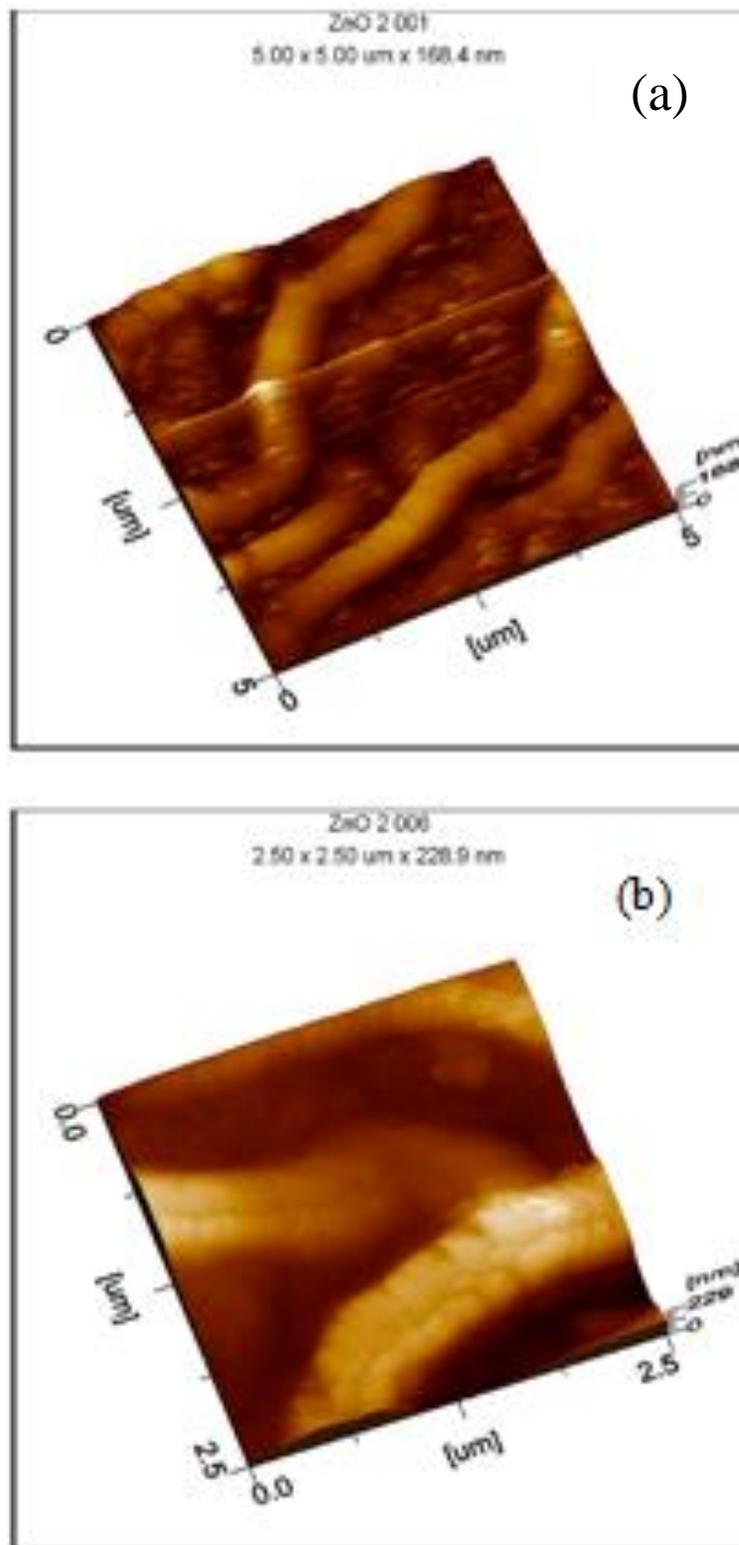


Figure IV-24: Image AFM pour l'échantillon ZnO sol 2 : a (5x5 μm) et b (2.5x2.5 μm).

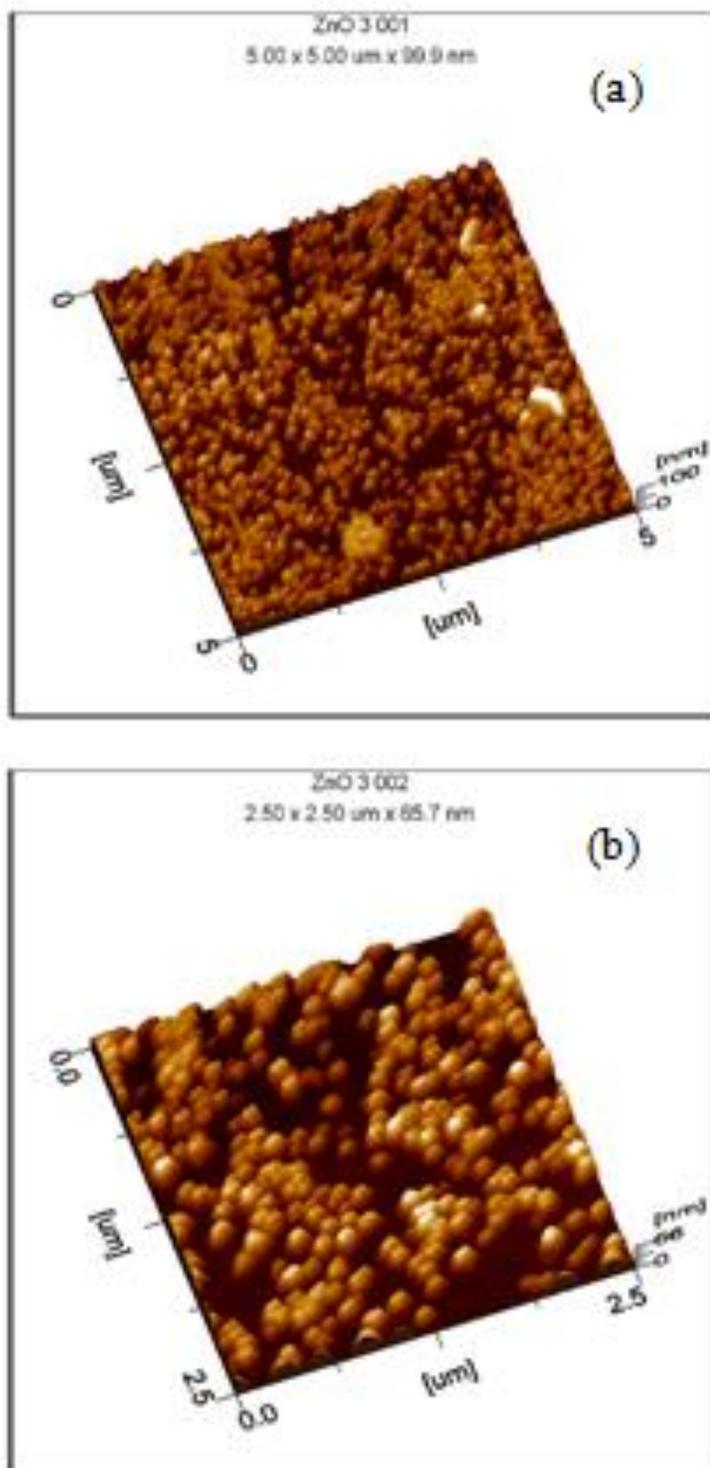


Figure IV-25: Image AFM pour l'échantillon ZnO sol 3 : a (5x5 μm) et b (2.5x2.5 μm).

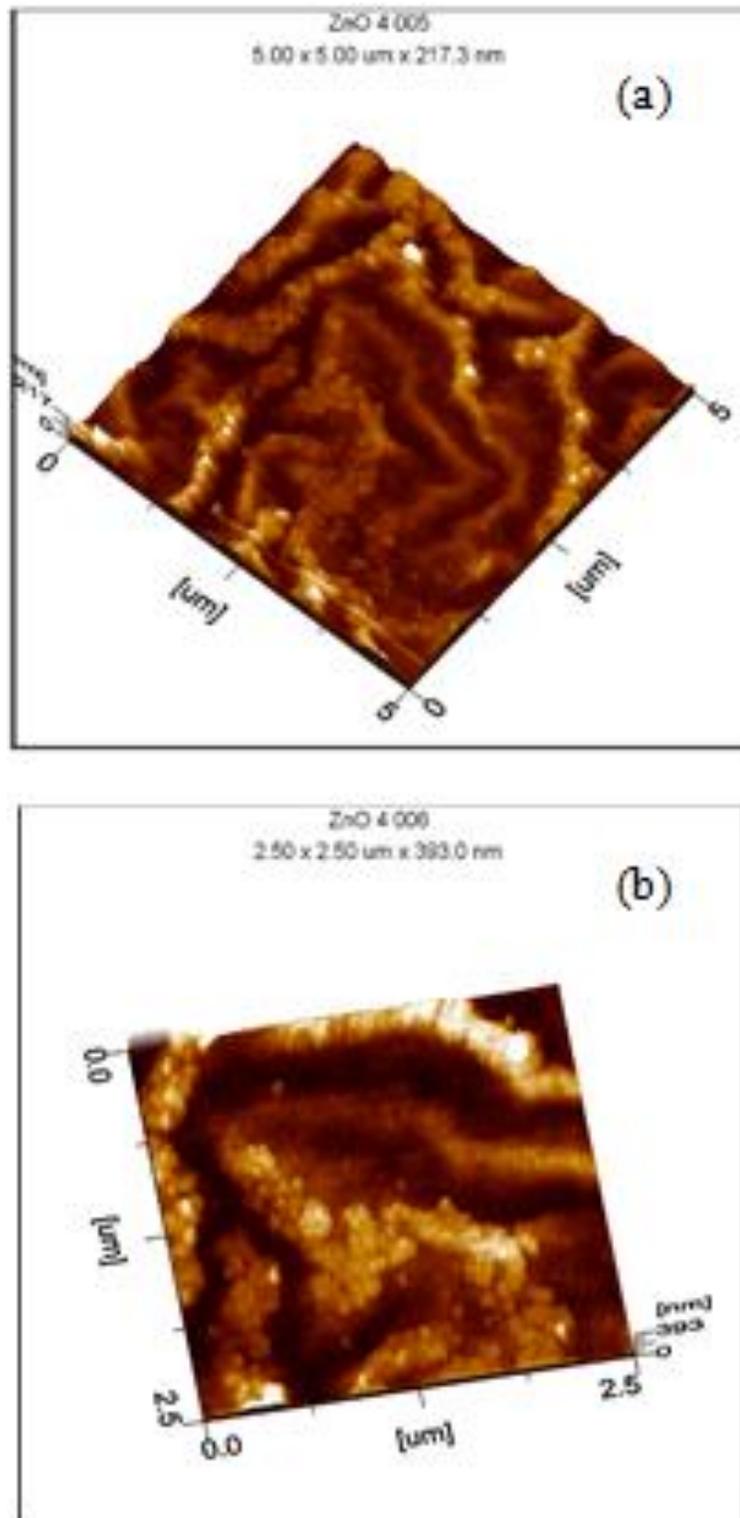


Figure IV-26: Image AFM pour l'échantillon ZnO sol 4 : a (5x5 μm) et b (2.5x2.5 μm).

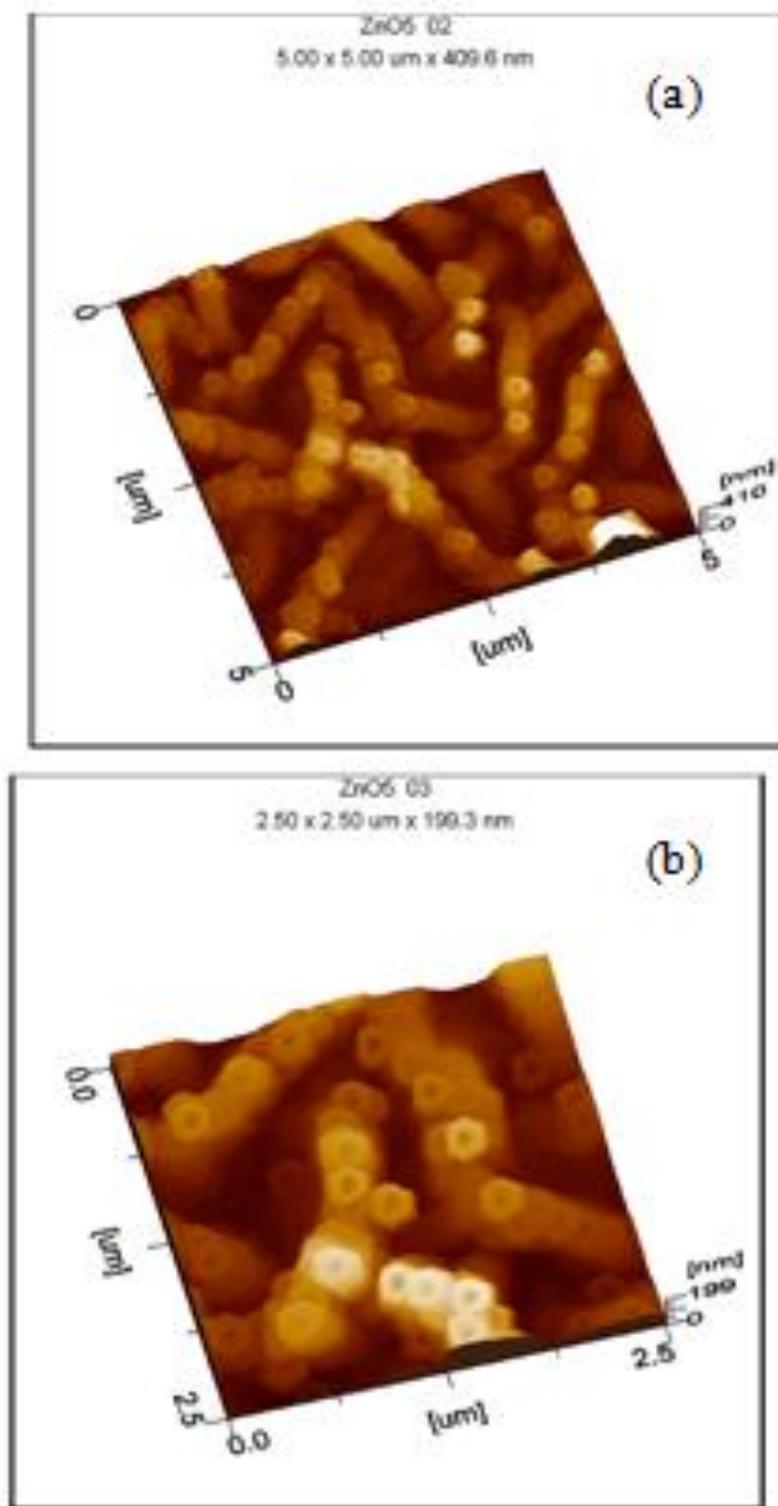


Figure IV-27: Image AFM pour l'échantillon ZnO sol 5 : a (5x5 μm) et b (2.5x2.5 μm).

Chapitre IV : Expériences Résultats et Interprétations

Nous constatons une grande différence entre la couche élaborée avec la solution 1 n'ayant subi aucune centrifugation et les autres dépôts à base de solutions ayant subi au moins un cycle de centrifugation, l'effet de l'homogénéisation de la granulation apparait avec la centrifugation de la solution, la couche réalisée à base de la solution 5 se caractérise par un empilement d'écrou hexagonal semblable. L'agrandissement illustré sur les figures IV-28 et IV-29 nous a permis de voir que les écrous empilés sont formés de grains semblables cette différence de structure est à l'origine de la différence constatée dans les résultats de la diffraction des rayons X (coefficients de texturation, stress, longueur de liaison Zn-O,...).

Le dépôt à base de la solution 5 se caractérisant par une morphologie différente, présente le plus fort coefficient de texturation selon l'orientation (002), la plus faible longueur de liaison Zn-O et le plus faible stress

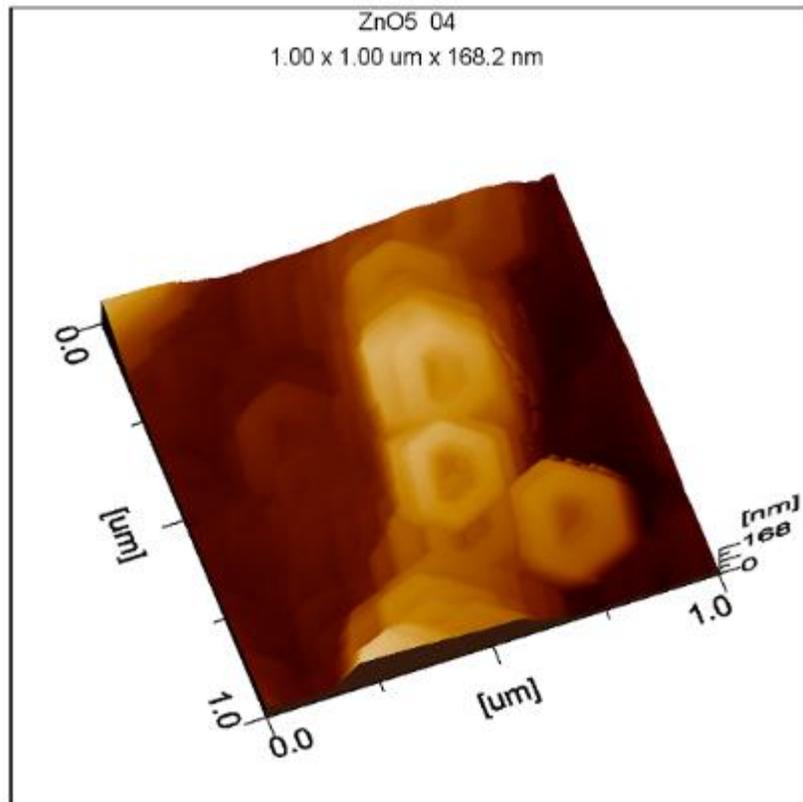


Figure IV-28: Image AFM pour l'échantillon ZnO sol 5 (1x1µm).

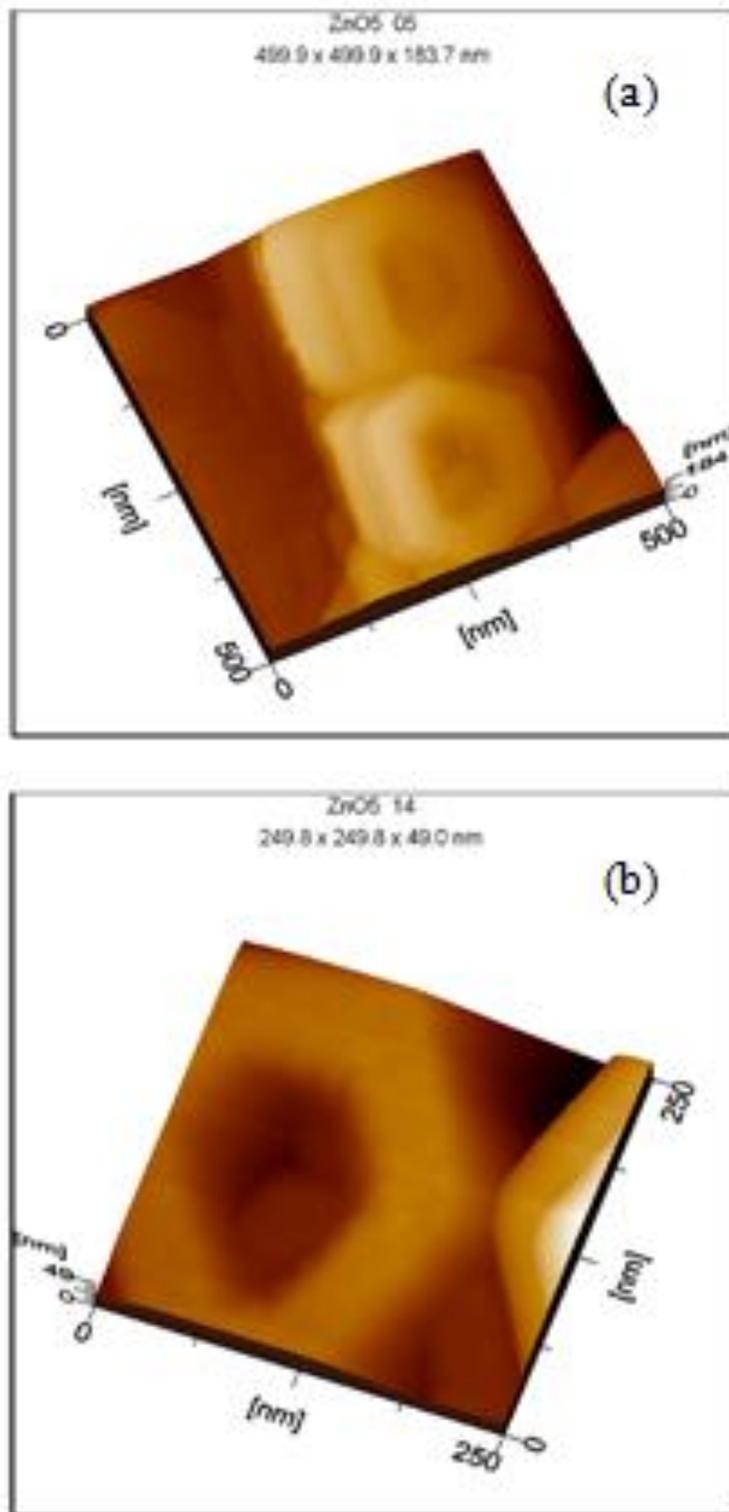


Figure IV-29: Image AFM pour l'échantillon ZnO sol 5 : a ($0.5 \times 0.5 \mu\text{m}$) et b ($0.25 \times 0.25 \mu\text{m}$).

Conclusions et perspectives

Les objectifs de ce travail de thèse portent sur :

- Le dépôt de couches minces de ZnO par voie sol-gel présentant le même phénomène de transmission optique dans la région des ultraviolets, déjà observé dans la caractérisation des échantillons élaborés en thèse de magister.
- L'étude de ce phénomène afin de déterminer son origine.

Le dépôt des couches minces sur des substrats en verre est réalisé par spin coating, en utilisant la technique sol-gel, la solution est préparée d'une manière très simple et avec les moyens de bord existant au laboratoire, en dissolvant de l'acétate de zinc dans l'éthanol, et pour éviter la fissuration des couches lors de la phase de recuit nous avons procédé d'une part à la centrifugation de la solution afin d'uniformiser la taille des grains ce qui a permis d'homogénéiser la porosité des couches déposés, et d'une autre part, le recuit a été réalisé en palier, pour permettre aux substances emprisonnées et à tour de rôle une évaporation lente ce qui permet de réduire la tension sur les pores.

La caractérisation optique, montre que tous les échantillons élaborés présentent une transmission dans la bande des ultraviolets. Nous avons pu ainsi reproduire des dépôts présentant le phénomène visé par la présente étude. Les différentes expériences faites en utilisant le spectrophotomètre nous ont permis de prévoir l'existence de la photoluminescence visible qui a été confirmée plus tard, les investigations menées ont révélés que la photoluminescence visible des couches de ZnO déposées sur les substrats de verre est à l'origine de l'apparition du phénomène de transmission dans les UV. La mesure de transmission des couches nanométrique de ZnO engendre l'apparition de la photoluminescence qui devient de plus en plus importante dans le domaine des ultraviolets conduisant ainsi à des résultats erronés de la transmission, alors que dans le domaine du visible et de l'infrarouge l'apport de la photoluminescence n'est pas aussi important et donc l'erreur commise sur la transmission dans ce domaine est acceptable.

Conclusions et perspectives

Les caractérisations morphologiques et structurales ont révélé une influence importante de la centrifugation de la solution sur la couche déposée conduisant ainsi à une forme en écrou hexagonal, non observée auparavant et ayant des valeurs minimales en stress, en longueur de liaison Zn-O, en distance inter-réticulaire et donc d'une grande stabilité.

En perspectives une étude quantitative du rayonnement transmis par les couches déposées permettra certainement de dévoiler plus d'informations plus précises liées au phénomène étudié.

L'élargissement du domaine de variation de la vitesse et du temps de centrifugation de la solution ainsi que l'usage du dopage permettra une maîtrise de la morphologie des couches déposées et la prospection de nouvelles formes.

Références

- [1] K. Hou, Y. Bin Zhu, et L. Qiao, « Comparative research on the optical properties of three surface patterning ZnO ordered arrays », *Chinese Phys. B*, vol. 24, n° 12, 2015, doi: 10.1088/1674-1056/24/12/127703.
- [2] A. K. Jazmati et B. Abdallah, « Optical and structural study of ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering at different thicknesses: A comparison with single crystal », *Mater. Res.*, vol. 21, n° 3, p. 1-6, 2018, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2017-0821.
- [3] F. Z. Bedia, A. Bedia, et B. Benyoucef, « Electrical properties of ZnO/p-Si heterojunction for solar cell application », *Int. J. Mater. Eng.*, vol. 3, n° 4, p. 59-65, 2013.
- [4] M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah, et M. Mollar, « Etude des propriétés physiques des couches minces de ZnO dopées Al, préparées par la méthode de «sol-gel» associée au «spin coating» », *Afrique Sci. Rev. Int. des Sci. Technol.*, vol. 2, n° 3, 2006.
- [5] Y. Bouznit, Y. Beggah, et F. Ynineb, « Sprayed lanthanum doped zinc oxide thin films », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, n° 7, p. 2967-2971, 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.11.019.
- [6] B. Rahal, B. Boudine, A. R. Khantoul, M. Sebais, et O. Halimi, « Colloidal synthesis of nanostructured pure ZnO and Cd doped ZnO thin films and their characterization », *Optik (Stuttg.)*, vol. 127, n° 17, p. 6943-6951, 2016, doi: 10.1016/j.ijleo.2016.05.006.
- [7] P. S. Shewale, J. H. Kim, A. V Moholkar, et M. D. Uplane, « Structural and Optical Properties of Undoped ZnO Thin Films Synthesized by Advanced Spray Pyrolysis with Different Thickness », *J. Shivaji Univ (Science Technol.)*, vol. 41(2) 2015.
- [8] A. K. Jazmati et B. Abdallah, « Optical and structural study of ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering at different thicknesses: a comparison with single crystal », *Mater. Res.*, vol. 21, n° 3, 2018.
- [9] H. Morkoç et Ü. Özgür, *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology*. John Wiley & Sons, 2008.
- [10] Z. C. Feng, *Handbook of zinc oxide and related materials: volume two, devices and nano-engineering*. CRC press, 2012.

- [11] K. Ellmer, A. Klein, et B. Rech, *Transparent conductive zinc oxide: basics and applications in thin film solar cells*, vol. 104. Springer Science & Business Media, 2007.
- [12] C. Jagadish et S. J. Pearton, *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications*. Elsevier, 2011.
- [13] C. F. Klingshirn, A. Waag, A. Hoffmann, et J. Geurts, *Zinc oxide: from fundamental properties towards novel applications*, vol. 120. Springer Science & Business Media, 2010.
- [14] A. Rosset, « Thèse de Doctorat: Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire », université de Perpignan Via Domitia, 2017.
- [15] P.-M. Chassaing, « Thèse de Doctorat: Quelques illustrations du rôle de la surface dans des nanoparticules de ZnO », Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2009.
- [16] Ü. Özgür *et al.*, « A comprehensive review of ZnO materials and devices », *J. Appl. Phys.*, vol. 98, n° 4, p. 11, 2005.
- [17] F. Decremps, J. Zhang, et R. C. Liebermann, « New phase boundary and high-pressure thermoelasticity of ZnO », *EPL (Europhysics Lett.)*, vol. 51, n° 3, p. 268, 2000.
- [18] A. Moustaghfir, « Thèse de Doctorat: Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate », Université Blaise Pascal, 2004.
- [19] F. Kermiche, « Thèse de Doctorat: Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique », université Frères Mentouri Constantine, 2015.
- [20] L. Pauling, « The sizes of ions and the structure of ionic crystals », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 49, n° 3, p. 765-790, 1927.
- [21] V. M. Goldschmidt, « Crystal structure and chemical correlation », *Ber. Dtsch. Chem. Ges*, vol. 60, p. 1263-1296, 1927.
- [22] R. D. Shannon, « Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides », *Acta Crystallogr. Sect. A Cryst. physics, diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.*, vol. 32, n° 5, p. 751-767, 1976.
- [23] P. Zu *et al.*, « Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature », *Solid State Commun.*, vol. 103, n° 8, p. 459-463, 1997.

- [24] S. Zargou, S. M. C. Sari, A. R. Senoudi, M. Aida, N. Attaf, et I. F. Hakem, « Effect of solution flow rate on growth and characterization of nanostructured ZnO thin films deposited using spray pyrolysis », *J. Mater.*, vol. 7, n° 9, p. 3134-3147, 2016.
- [25] Y. Leprince-Wang, *Piezoelectric ZnO nanostructure for energy harvesting*, vol. 1. John Wiley & Sons, 2015.
- [26] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, et M. Jacquet, « Structural and optical properties of sputtered ZnO films », *Thin Solid Films*, vol. 348, n° 1-2, p. 165--172, 1999.
- [27] T. K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, et S. Uthanna, « Physical properties of zinc oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering at different sputtering pressures », *Cryst. Res. Technol. J. Exp. Ind. Crystallogr.*, vol. 35, n° 10, p. 1193-1202, 2000.
- [28] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, et C.-H. Fischer, « Optical properties of ZnO thin films: ion layer gas reaction compared to sputter deposition », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, n° 19, p. 3518-3520, 2002.
- [29] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu, et T. Z. Fahidy, « On the transmittance properties of electrolytically deposited thin zinc oxide films », *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 31, n° 19, p. L71, 1998.
- [30] W. Li *et al.*, « Characteristics of ZnO: Zn phosphor thin films by post-deposition annealing », *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 169, n° 1-4, p. 59-63, 2000.
- [31] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, et K. Matsubara, « Growth of high-quality epitaxial ZnO films on α -Al₂O₃ », *J. Cryst. Growth*, vol. 201, p. 627-632, 1999.
- [32] Q. P. Wang, D. H. Zhang, Z. Y. Xue, et X. T. Hao, « Violet luminescence emitted from ZnO films deposited on Si substrate by rf magnetron sputtering », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 201, n° 1-4, p. 123-128, 2002.
- [33] K. Zhang, Y. Zhao, F. He, et D. Liu, « Piezoelectricity of ZnO films prepared by sol-gel method », *Chinese J. Chem. Phys.*, vol. 20, n° 6, p. 721, 2007.
- [34] D. ROYER et V. KMETIK, « Mesure Optique De Constantes Piézoélectriques À L'Aide D'Une Sonde Interférométrique Hétérodyne », *Le J. Phys. IV*, vol. 02, n° C1, p. C1-785-C1-788, 1992, doi: 10.1051/jp4:19921171.

- [35] T. Brouri, « Thèse de Doctorat: Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO », Université Paris-Est, 2011.
- [36] D. Bera, L. Qian, et P. H. Holloway, *Phosphor Quantum Dots*. 2008.
- [37] R. Weber, H. Block, et N. Lonhoff, « United States Patent [151 Date of Patent »:, 1997.
- [38] CLAYTON W. BEDFORD., « 1,613,573 », 1927.
- [39] F. Valero, « Les peintures anticorrosion-Etat actuel des possibilités », *Matériaux Tech.*, vol. 66, n° 11-12, p. 366-371, 1978.
- [40] J.-M. Haussonne, *Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique*. PPUR presses polytechniques, 2002.
- [41] Z. Sofiani, « Thèse de Doctorat: Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO », université d'Angers, 2007.
- [42] J. Y. Lee *et al.*, « A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN heterostructure LED », *Thin Solid Films*, vol. 17, n° 517, p. 5157-5160, 2009.
- [43] S. Faÿ, « Thèse de Doctorat: l'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires », Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2003.
- [44] L. Li, T. Zhai, Y. Bando, et D. Golberg, « Recent progress of one-dimensional ZnO nanostructured solar cells », *Nano Energy*, vol. 1, n° 1, p. 91-106, 2012.
- [45] M. J. Fernández *et al.*, « Discrimination of volatile compounds through an electronic nose based on ZnO SAW sensors », *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 127, n° 1, p. 277-283, 2007.
- [46] N. W. Emanetoglu, C. Gorla, Y. Liu, S. Liang, et Y. Lu, « Epitaxial ZnO piezoelectric thin films for saw filters », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 2, n° 3, p. 247-252, 1999.
- [47] P. Verardi *et al.*, « Scanning force microscopy and electron microscopy studies of pulsed laser deposited ZnO thin films: application to the bulk acoustic waves (BAW) devices », *J. Cryst. Growth*, vol. 197, n° 3, p. 523-528, 1999.
- [48] X. Y. Du *et al.*, « ZnO film for application in surface acoustic wave device », in *Journal of Physics:*

Conference Series, 2007, vol. 76, n° 1, p. 12035.

- [49] M. Zerdali, S. Hamzaoui, F. H. Teherani, et D. Rogers, « Growth of ZnO thin film on SiO₂/Si substrate by pulsed laser deposition and study of their physical properties », *Mater. Lett.*, vol. 60, n° 4, p. 504-508, 2006.
- [50] J. P. Atanas, R. Al Asmar, A. Khoury, et A. Foucaran, « Optical and structural characterization of ZnO thin films and fabrication of bulk acoustic wave resonator (BAW) for the realization of gas sensors by stacking ZnO thin layers fabricated by e-beam evaporation and rf magnetron sputtering techniques », *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 127, n° 1, p. 49-55, 2006.
- [51] T. Yanagitani, M. Kiuchi, M. Matsukawa, et Y. Watanabe, « Characteristics of pure-shear mode BAW resonators consisting of (1120) textured ZnO films », *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 54, n° 8, p. 1680-1686, 2007.
- [52] I.-T. Tang, H.-J. Chen, W. C. Hwang, Y. C. Wang, M.-P. Houg, et Y.-H. Wang, « Applications of piezoelectric ZnO film deposited on diamond-like carbon coated onto Si substrate under fabricated diamond SAW filter », *J. Cryst. Growth*, vol. 262, n° 1-4, p. 461-466, 2004.
- [53] J. Xu, Q. Pan, et Z. Tian, « Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor », *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 66, n° 1-3, p. 277-279, 2000.
- [54] L. Wang *et al.*, « A Au-functionalized ZnO nanowire gas sensor for detection of benzene and toluene », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, n° 40, p. 17179-17186, 2013.
- [55] M. S. Wagh, G. H. Jain, D. R. Patil, S. A. Patil, et L. A. Patil, « Modified zinc oxide thick film resistors as NH₃ gas sensor », *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 115, n° 1, p. 128-133, 2006.
- [56] N. H. Al-Hardan, M. J. Abdullah, et A. A. Aziz, « Sensing mechanism of hydrogen gas sensor based on RF-sputtered ZnO thin films », *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, n° 9, p. 4428-4434, 2010.
- [57] J. Guo, J. Zhang, M. Zhu, D. Ju, H. Xu, et B. Cao, « High-performance gas sensor based on ZnO nanowires functionalized by Au nanoparticles », *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 199, p. 339-345, 2014.
- [58] A. Umar, M. M. Rahman, S. H. Kim, et Y. B. Hahn, « ZnO nanonails: synthesis and their application as glucose biosensor », *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 8, n° 6, p. 3216-3221, 2008.

- [59] T. Chanier, « Thèse de Doctorat: Propriétés magnétiques et structure électronique des semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI », université de Provence - AixMarseille I, 2008.
- [60] A. Fert, « The present and the future of spintronics », *Thin Solid Films*, vol. 517, n° 1, p. 2-5, 2008.
- [61] L. Kalla, « Thèse de Doctorat: Composants semiconducteurs: Approches quantiques et Classiques », université Larbi Ben M'hidi - Oum El Bouaghi-, 2017.
- [62] F. Pan, C. Song, X. J. Liu, Y. C. Yang, et F. Zeng, « Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films », *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 62, n° 1, p. 1-35, 2008.
- [63] X. Wang, J. Song, J. Liu, et Z. L. Wang, « Direct-current nanogenerator driven by ultrasonic waves », *Science (80-.)*, vol. 316, n° 5821, p. 102-105, 2007.
- [64] L. Yang, « Thèse de Doctorat: Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu », Université du Littoral Cote d'Opale, 2012.
- [65] G. Hajar, « Thèse de Doctorat: Synthèse des couches minces nanostructurées de ZnO : application pour les surfaces autonettoyantes », Université Abdelmalek Essaadi Tanger, 2019.
- [66] P. Briois, « Thèse de Doctorat: Synthèse par pulvérisation cathodique et caractérisation d'électrolytes solides en couches minces pour piles a combustible à oxydes solides (SOFC) fonctionnant à température intermédiaire ». Institut national polytechnique de lorraine, 2005.
- [67] B. J. Jin, Sh. Bae, S. Y. Lee, et S. Im, « Effects of native defects on optical and electrical properties of ZnO prepared by pulsed laser deposition », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 71, n° 1-3, p. 301-305, 2000.
- [68] F. Abdo, « Thèse de Doctorat: Croissance de couches minces de silicium par épitaxie en phase liquide à basse température pour applications photovoltaïques », 'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2007.
- [69] I. Brodie et J. J. Muray, *The physics of micro/nano-fabrication*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [70] P. Brault, « Thèse de Doctorat Mécanismes élémentaires d'intéraction particules-surfaces », Université de Saint-Etienne, 2005.
- [71] A. Doret *et al.*, « Evolutions physico-chimiques à l'interface vitrocéramique/plasma », 2009.

- [72] F. Felten, « These de Doctorat: Synthèse et caractérisation de couches minces d'oxydes déposées par CVD à injection », Institut national polytechnique de Grenoble INPG, 1996.
- [73] R. L. Puurunen, « Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process », *J. Appl. Phys.*, vol. 97, n° 12, p. 9, 2005.
- [74] F. Caillaud, A. Smith, et J. Baumard, « Effect of pH of the solution on the deposition of zinc oxide films by spray pyrolysis », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, n° 4, p. 998-1002, 1993.
- [75] Y. Bakha, K. M. Bendimerad, et S. Hamzaoui, « ZnO and Al-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis for ethanol gas sensing », *Eur. Phys. Journal-Applied Phys.*, vol. 55, n° 3, 2011.
- [76] J. Lee, H. Varela, S. Uhm, et Y. Tak, « Electrodeposition of PbO₂ onto Au and Ti substrates », *Electrochem. commun.*, vol. 2, n° 9, p. 646-652, 2000.
- [77] S. Peulon et D. Lincot, « Mechanistic study of cathodic electrodeposition of zinc oxide and zinc hydroxychloride films from oxygenated aqueous zinc chloride solutions », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, n° 3, p. 864-874, 1998.
- [78] T. Pauporté et D. Lincot, « Hydrogen peroxide oxygen precursor for zinc oxide electrodeposition II—mechanistic aspects », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 517, n° 1-2, p. 54-62, 2001.
- [79] M. Izaki et T. Omi, « Electrolyte optimization for cathodic growth of zinc oxide films », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, n° 3, p. L53-L55, 1996.
- [80] L. L. Hench et J. K. West, « The sol-gel process », *Chem. Rev.*, vol. 90, n° 1, p. 33-72, 1990.
- [81] M. Wilson, K. Kannangara, G. Smith, M. Simmons, et B. Raguse, *Nanotechnology: basic science and emerging technologies*. CRC Press, 2002.
- [82] H. Benelmadjat, « Thèse de Magister: Elaboration et caractérisation des composés dopés par des agrégats nanométriques de semiconducteurs », UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, 2007.
- [83] B. C. Jeffrey et G. W. Scherer, « Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing ». Academic Press Inc, 1990.
- [84] L. C. Klein, *Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes*. William andrew, 1988.

- [85] I. Artaki, T. W. Zerda, et J. Jonas, « Solvent effects on the condensation stage of the sol-gel process », *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 81, n° 3, p. 381-395, 1986.
- [86] M. A. Aegerter, N. Leventis, et M. M. Koebel, « Advances in sol-gel derived materials and technologies », *Aerogels Handbook; Springer New York, NY, USA*, 2011.
- [87] S. Sakka et H. Kozuka, *Handbook of sol-gel science and technology. 1. Sol-gel processing*, vol. 1. Springer Science & Business Media, 2005.
- [88] E. Hümmer, X. Lu, T. Rettelbach, et J. Fricke, « Heat transfer in opacified aerogel powders », *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 145, p. 211-216, 1992.
- [89] Y. Masmoudi, « Thèse de Doctorat: Étude du séchage au CO₂ supercritique pour l'élaboration de matériaux nanostructurés : application aux aérogels de silice monolithiques », École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2007.
- [90] A. L. Patterson, « The scherrer formula for X-ray particle size determination », *Phys. Rev.*, vol. 56, n° 10, p. 978-982, 1939, doi: 10.1103/PhysRev.56.978.
- [91] J. Il Langford et A. J. C. Wilson, « Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 11, n° 2, p. 102-113, 1978.
- [92] C. Nisr, « Thèse de doctorat: Caractérisation des dislocations in situ dans les minéraux sous haute pression », Université de Lille 1, 2011.
- [93] S. Ilican, Y. Caglar, et M. Caglar, « Preparation and characterization of ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating method », *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 10, n° 10, p. 2578-2583, 2008.
- [94] M. Birkholz, P. F. Fewster, et C. Genzel, *Thin film analysis by x-ray diffraction*, vol. 3, n° 527. 2006.