

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES-EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :
Série :

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique

Option : cristallographie

THEME

*Caractérisation structurale et optique
de couches minces formées par des agrégats
des nanocristaux de ZnO*

Par :

BENYAHIA El-Hachmi

Soutenu le :

Devant le jury :

| | | |
|---------------------|------------|--|
| Président : | M. SEBAIS | <i>Prof.</i> Université Mentouri-Constantine |
| Rapporteur : | O. HALIMI | <i>Prof.</i> Université Mentouri-Constantine |
| Examineurs : | B. BOUDINE | <i>Prof.</i> Université Mentouri-Constantine |
| | M. BOUDRAA | <i>MCA</i> . Université Mentouri-Constantine |

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cristallographie du Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri - Constantine.

Que le professeur O. HALIMI de l'Université Mentouri – Constantine veuille bien trouver ici, le témoignage de mon extrême reconnaissance pour m'avoir accueillie au sein de son équipe. Elle a bien veillé à ma formation grâce à ses qualités scientifiques et humaines. Je la remercie de m'avoir confié et dirigé ce travail avec aptitude.

J'adresse mes remerciements les plus respectueux à Mr M. SEBAIS professeur à l'Université Mentouri - Constantine pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire mais aussi pour son aide précieuse .

Je remercie vivement Monsieur B. BOUDINE professeur à l'Université Mentouri - Constantine pour son aide. Aussi il me fait l'honneur de juger ce travail, j'en suis profondément honoré.

Qu'il me soit permis de remercier chaleureusement Monsieur M. BOUDRAA Maître de conférence A à l'Université Mentouri - Constantine pour avoir si aimablement accepté de juger ce travail.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur A. CHELOUCHE Maître de conférence A à l'Université de Bejaia pour m'avoir aidé à réaliser des mesures de caractérisation des échantillons étudiés.

Je suis également reconnaissant à mes nombreux collègues pour l'aide morale qu'ils m'ont accordé.

Enfin, merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE..... 1

Chapitre I : PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU COMPOSE ZnO

| | |
|--|----|
| I.1. Introduction..... | 3 |
| I.2. Propriétés de ZnO massif | 3 |
| I.2.1. Propriétés cristallographiques du ZnO | 3 |
| I.2.2. Propriétés électriques de ZnO | 6 |
| I.2.3. Propriétés électroniques et optiques..... | 8 |
| I.2.3.1. Propriétés électroniques | 8 |
| I.2.3.2. Propriétés optiques de ZnO..... | 9 |
| I.2.4. Effet piézoélectrique | 10 |
| I.2.5. Les propriétés mécaniques..... | 10 |
| I.3. Propriétés des couches minces de ZnO..... | 10 |
| I.3.1. propriétés structurales des couches minces de ZnO..... | 11 |
| I.3.1.1. Concentration de la solution | 11 |
| I.3.1.2. Substrat | 11 |
| I.3.2. Propriétés optiques des couches minces de ZnO..... | 12 |
| I.3.3. Propriétés électriques des couches minces de ZnO | 13 |
| I.3.4. Propriétés magnétiques des couches minces de ZnO | 15 |
| I.3.5. Propriétés chimiques et catalytiques | 15 |
| I.4. propriétés des nanoparticules de ZnO | 15 |
| I.4.1. Propriétés structurales | 16 |
| I.4.2. Propriétés électroniques et de transport de nanoparticules de ZnO | 17 |
| I.4.3. Propriétés optiques de nanoparticules d'oxyde de zinc | 18 |
| I.4.4. Propriétés piézoélectriques..... | 19 |
| I.4.5. Propriétés électriques | 20 |
| I.4.6.1. Propriétés électriques des nanofils de ZnO..... | 20 |
| I.5 Conclusion | 21 |

Chapitre II : ELABORATION DES COUCHES MINCES DU ZnO

| | |
|---|----|
| II.1- Introduction..... | 22 |
| II.2. Définition d'une couche mince..... | 23 |
| II.3. Méthodes d'élaboration des couches minces..... | 24 |
| II.3.1. Méthodes chimiques..... | 24 |
| II.3.1.1. Préparation des matériaux solides par voies chimiques douces..... | 24 |
| II.3.1.1.1. Méthode colloïdale..... | 24 |
| II.3.1.1.2. Méthode sol gel..... | 25 |
| II.3.1.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)..... | 25 |
| II.3.1.2.1. Spray pyrolyse..... | 26 |
| II.3.1.2.2. Spray ultrasonique :..... | 26 |
| II.3.2. Méthodes physiques..... | 27 |
| II.3.2.1. Dépôts physiques en phase vapeur..... | 27 |
| II.3.2.2. La pulvérisation cathodique..... | 27 |
| II.3.2.3. Ablation laser..... | 28 |
| II.3.2.4. L'évaporation sous vide..... | 28 |
| II.4. Elaboration des couches minces par la voie Sol-Gel..... | 28 |
| II.4.1. Historique de la méthode Sol-Gel..... | 28 |
| II.4.2. Généralités..... | 30 |
| II.4.3. Polymérisation minérale..... | 31 |
| II.4.4. Gélification et structure du gel..... | 33 |
| II.4.5. Influence du pH..... | 33 |
| II.4.6. Vieillissement du gel..... | 34 |
| II.4.7. Séchage des gels..... | 34 |
| II.4.8. Structure d'un aérogel..... | 36 |
| II.5. Mise en œuvre et techniques de dépôt..... | 36 |
| II.5. Couches minces..... | 37 |
| II.6. Avantages et inconvénients..... | 38 |
| II.6.1. Les avantages du procédé Sol-Gel..... | 38 |
| II.6.2. Les limites du procédé Sol-Gel..... | 38 |
| II.7. Préparation du Sol..... | 38 |

| | |
|--|----|
| II.7.1. Choix des substrats..... | 38 |
| II.7.2. Préparation de la solution pour déposer ZnO pur..... | 39 |
| II.7.3. Nettoyage des substrats..... | 39 |
| II.7.4. Dépôt des couches | 40 |
| II.7.5. Traitement des couches | 40 |
| II.7.5.1. Séchage des couches | 40 |
| II.7.5.2. Recuit thermique des couches | 40 |
| II.7.6. Irradiation UV des couches..... | 41 |
| II.7.7. Préparation des solutions de dopage..... | 42 |
| II.8. Conclusion | 42 |

CHAPITRE III : CARACTERISATION STRUCTURALE DES COUCHES MINCES DU ZNO

| | |
|--|----|
| III.1. Introduction..... | 43 |
| III.2. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X..... | 43 |
| III.2.1. Principe de la diffraction des rayons X | 43 |
| III.2.2. Principe de fonctionnement du diffractomètre | 44 |
| III.2.3. Caractérisation par DRX des couches minces de ZnO | 45 |
| III.2.3.1. Diagrammes de diffraction X des échantillons de couches minces de ZnO pur | 45 |
| III.2.3.1.1. Cas d'un échantillon de 6 dépôts après séchage mais sans recuit thermique et sans irradiation UV (<i>Effet du séchage</i>) | 45 |
| III.2.3.1.2. Cas d'un échantillon de 6 dépôts après séchage et irradiation UV mais sans recuit thermique (<i>Effet de l'irradiation UV</i>)..... | 46 |
| III.2.3.1.3. Cas d'un échantillon de 6 dépôts après séchage et recuit thermique (<i>Effet du recuit thermique</i>) | 47 |
| III.2.3.2. Diagrammes de diffraction des rayons X de couches minces de ZnO dopé par Fe..... | 48 |
| III.2.3.2.1. Cas d'un échantillon de 6 dépôts dopé Fe:10% après séchage et recuit thermique mais sans irradiation UV (<i>Effet du recuit thermique et de la concentration du dopage</i>) | 48 |
| III.2.3.2.2. Cas d'un échantillon de 6 dépôts dopé Fe:10% après séchage et irradiation UV mais sans recuit thermique (<i>Effet de l'irradiation UV et de la concentration du dopage</i>) | 49 |
| III.3. Caractérisation par spectroscopie Raman..... | 50 |
| III.3.1. Introduction..... | 50 |
| III.3.2. Principe de la spectroscopie Raman..... | 50 |

| | |
|---|----|
| III.3.3. Principe de fonctionnement d'un spectromètre Raman | 51 |
| III.3.4. Caractérisation des couches minces de ZnO par spectroscopie Raman | 52 |
| III.4. Caractérisation par spectroscopie INFRAROUGE | 54 |
| III.4.1. Introduction | 54 |
| III.4.2. Principe de la spectroscopie infrarouge | 54 |
| III.4.3. Principe du spectrophotomètre infrarouge | 55 |
| III.4.4. Caractérisation des couches minces de ZnO par spectroscopie Infrarouge | 56 |
| | 56 |
| III.5-Conclusion | 57 |

Chapitre IV : CARACTERISATION OPTIQUE DES COUCHES MINCES DE ZnO

| | |
|--|----|
| IV.1. Introduction..... | 58 |
| IV.2. Caractérisation par absorption optique UV-visible | 58 |
| IV.2.1. Principe de l'absorption optique UV-Visible | 58 |
| IV.2.2. Principe du spectrophotomètre UV-Visible | 59 |
| IV.2.3. Caractérisation par absorption optique des couches minces de ZnO pures | 60 |
| IV.2.3.1. Cas d'une couche de ZnO ayant subi uniquement un séchage (effet du séchage) | 60 |
| IV.2.3.2. Cas d'une couche de ZnO ayant subi un séchage et une irradiation UV (effet de l'irradiation UV) | 60 |
| IV.2.3.3. Cas d'une couche de ZnO ayant subi un séchage et un recuit thermique (effet du recuit thermique)..... | 61 |
| IV.2.4. Gap optique de la couche mince de ZnO après irradiation UV et après recuit thermique..... | 62 |
| IV.2.5. Cas d'une couche de ZnO ayant subi un séchage plus un recuit thermique (effet du séchage et du recuit thermique) | 64 |
| IV.2.5.1. Cas d'une couche de ZnO ayant subi un séchage, un recuit thermique et une irradiation UV (effet du séchage, du recuit thermique et de l'irradiation UV)..... | 65 |
| IV.2.5.2. Gaps optiques de la couche mince de ZnO après recuit thermique et puis après irradiation UV | 66 |
| IV.2.4. Spectre d'absorption optique d'une couche mince de ZnO de 8 dépôts après séchage et recuit thermique..... | 67 |
| IV.2.4.1. Gaps optiques de la couche mince de ZnO de 8 dépôts après recuit thermique et puis après irradiation UV | 70 |
| IV.2.4. Spectre d'absorption optique d'une couche mince de ZnO de 8 dépôts après séchage et deux recuits thermiques | 71 |

| | |
|---|------------------------------------|
| IV.3. Caractérisation par photoluminescence | 72 |
| IV.3.1.Principe de la photoluminescence | Erreur ! Signet non défini. |
| IV.3.2. Caractérisation par photoluminescence d'une couche mince de ZnO après irradiation UV et recuit thermique..... | 73 |
| IV.4. CONCLUSION..... | 75 |
| CONCLUSION GENERALE..... | 76 |
| REFERENCE | 77 |

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc (ZnO) se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement, de nouvelles voies de recherche en optoélectronique suscitent un vif intérêt pour ce matériau du fait de ses multiples propriétés : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyennement forte, haute résistivité, faiblement hygrophile. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets [1].

L'oxyde de Zinc est un semi-conducteur transparent à gap direct et à large bande interdite (3.37 eV) avec une énergie de liaison excitonique assez élevée de 60 meV. Il attire de plus en plus l'attention des chercheurs et ce en raison de son association unique de plusieurs propriétés intéressantes telles que, la non-toxicité, les très bonnes propriétés électriques, optiques et piézoélectriques, la stabilité chimique ainsi que son faible coût de production.

Cette diversité fait que ZnO trouve de nombreuses applications dans différents domaines tels que les dispositifs optoélectroniques, acousto-optiques, piézoélectriques et comme détecteur de gaz ainsi que catalyseur photochimique. Toutes ces propriétés sont directement liées à la structure, la morphologie, la taille et les défauts dans les cristallites de ZnO lesquels dépendent largement de la méthode de préparation. ZnO peut être obtenu par des méthodes physiques et chimiques sous forme massive, couche mince et poudre micro- ou nanocristalline.

L'influence de la nanostructuration sur les propriétés optiques et électroniques de ZnO nécessite des nanoparticules de très bonne qualité d'où le besoin de développer des méthodes d'élaboration plus adaptées pour l'obtention de nanoparticules de ZnO avec des propriétés spécifiques. Parmi les méthodes mises en œuvre jusqu'à présent, le procédé sol-gel attiré beaucoup d'attention en raison de sa simplicité dans la fabrication et la contrôlabilité de la taille des nanocristallites de ZnO. Le présent travail constitue une contribution au développement des méthodes et techniques d'élaboration des couches minces de ZnO par la proposition et la mise en œuvre d'une version photo-assistée du procédé Sol-gel, qui est basée sur le principe de la photosynthèse..

Ce mémoire est composé de quatre chapitres, une introduction et une conclusion générale.

Dans le premier chapitre sont exposés les résultats d'une recherche bibliographique exclusivement dirigée vers l'étude des principales propriétés (électriques, optiques, piézoélectriques et catalytiques) de ZnO sous toutes ses formes : massif, couche mince, et nanomatériau.

Dans le deuxième chapitre est donné un bref aperçu sur les plus importantes méthodes d'élaboration des couches minces du semi-conducteur ZnO. La synthèse par la méthode sol-gel est particulièrement décrite pour mettre en évidence ses avantages et ses inconvénients. Dans ce chapitre sont aussi données les étapes du protocole suivi pour l'élaboration des couches minces de ZnO étudiées dans le cadre de ce travail. Le protocole est celui de la méthode sol-gel mais avec une modification qui consiste à soumettre la couche mince à une irradiation UV au lieu d'un recuit thermique. Une fois les nouvelles conditions d'élaboration fixées, les couches de ZnO ont été déposées par la technique du dip-coating. Aussi des tentatives d'élaboration, par cette nouvelle méthode, de couches minces de ZnO dopées par du fer (Fe) ont été réalisées.

La caractérisation structurale des échantillons élaborés (couches minces ZnO) a fait l'objet du troisième chapitre. Cette caractérisation a été réalisée par différentes techniques complémentaires telle que la diffraction X, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie Raman. Toutes ces techniques confirment la formation du composé ZnO. La taille des cristallites (structure hexagonale) des agrégats qui constituent les couches de ZnO a été estimée, par la diffraction X, à quelques nanomètres.

Les résultats de la caractérisation optique à température ambiante, des couches minces de ZnO, par la mesure de l'absorption optique dans le domaine UV-Visible et par la mesure de la photoluminescence, sont donnés dans le quatrième chapitre. Les bandes d'absorption et de luminescence observées témoignent d'une activité optique assez intense chez les couches minces de ZnO élaborées.

Dans la conclusion sont regroupés et mis en évidence les résultats scientifiques du travail accompli.

CHAPITRE I
PROPRIETES PHYSICO-
CHIMIQUES DU COMPOSE ZnO

I.1. INTRODUCTION

L'activité des "oxydes semi-conducteurs" est centrée sur le ZnO, et ses alliages. Comme la plupart des autres filières de semi-conducteurs à large bande interdite (gap), le ZnO a d'abord été étudié dans les années 70 avant d'être délaissé par la microélectronique. L'étude de ce matériau a réapparu depuis une dizaine d'années en raison de ses propriétés fondamentales attractives, des progrès techniques réalisés en matière de synthèse et d'épitaxie de films minces, et des premiers résultats indiquant la possibilité de convertir la conductivité de ce semi-conducteur du type n en type p.

Le ZnO est un semi-conducteur de large gap, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications comme par exemple les varistances employées pour limiter les grandes coupures de tension (dispositifs électroniques en céramique polycristalline possédant des caractéristiques courant-tension non linéaires). Il peut également trouver des applications en optoélectronique, cathodoluminescence, photoluminescence, électroluminescence, comme sonde de produit chimique dans les couches minces ou encore comme matériel piézoélectrique et pour la détection des gaz.

Les principaux avantages du ZnO sont:

- Un effet piézoélectrique élevé ($e_{33} = 1,2 \text{ C/m}^2$) ; le plus élevé de tous les semi-conducteurs,
- Une conductivité thermique élevée ($\kappa = 0,54 \text{ W/cm}$),
- La plus grande énergie de liaison d'exciton de tous les semi-conducteurs ($E_I = 60 \text{ meV}$ à 550 K)
- Une mobilité μ de dérive qui se sature à des champs plus élevés que GaN (attractant pour les dispositifs à hautes fréquences),
- Un Module de cisaillement très élevé ($\sim 45.5 \text{ GPa}$), ce qui indique la stabilité du cristal (exemple : $18,35 \text{ GPa}$ pour ZnSe, $32,6 \text{ GPa}$ pour GaAs et $51,37 \text{ GPa}$ pour Si) [1].

I.2. PROPRIETES DE ZnO MASSIF

1.2.1. Propriétés cristallographiques de ZnO

Un monocristal idéal de ZnO est constitué d'atomes de zinc et d'oxygène liés de façon covalente, c'est-à-dire que les atomes de zinc et d'oxygène mettent leurs électrons en commun afin de remplir leurs couches électroniques respectives, jusqu'à une configuration plus favorable. Cependant, en raison de la forte électronégativité de l'oxygène qui attire à lui les électrons du zinc, la liaison Zn-O revêt un caractère partiellement ionique, i.e. polaire. En effet, l'ionité dite de Philips de la liaison Zn-O est de 0,61 et la frontière au-delà de laquelle une liaison est considérée comme essentiellement ionique est de 0,68 [2]. Cette caractéristique de la liaison Zn-O a une implication dans la

cristallographie de ZnO, dont la maille est du type wurtzite aux conditions normales de température et de pression et de type NaCl à hautes températures et hautes pressions [3].

La maille wurtzite correspond à des composés covalents et les propriétés de symétrie de cette maille placent ZnO dans le groupe d'espace P63mc. La figure I.1c présente un schéma de la maille wurtzite de ZnO, les différentes distances caractéristiques du réseau cristallin sont récapitulées dans le tableau 1.1.

Le paramètre généralement utilisé pour caractériser la maille cristalline est $u = 1/3(a/c)^2 + 1/3$ [3]. On peut voir ce paramètre comme une caractérisation de l'anisotropie du réseau, qui dans le cas du monocristal parfait vaut : $u = 3/8$.

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

| a (Å) | c (Å) | c/a | $u = 1/3(a/c)^2 + 1/3$ | Référence |
|--------------|--------------|------------|--|--------------------------|
| 3,249 | 5,204 | 1,602 | 0,382 | Karzel et al. (1996) [4] |
| 3,286 | 5,241 | 1,595 | 0,383 | Catti et al. (2003) [5] |
| 3,247 | 5,2075 | 1,603 | * | Desgreniers (1998) [6] |

Lorsque la pression augmente, ce type de structure devient rapidement instable à cause de son anisotropie et autour de 10 GPa à température ambiante, il se produit une transition de la phase wurtzite à la phase NaCl qui cristallise en phase cubique à faces centrées et qui est illustrée sur la figure 1.1a [7]. Ce type de maille cristalline amène une diminution du volume de la maille élémentaire d'environ 17 % [8] et est typique des composés ioniques. Elle est métastable pour ZnO aux CNTP, ce qui illustre bien l'ionicté partielle de la liaison Zn-O. La dernière forme cristallographique possible pour ZnO est la phase zinc-blende présentée sur la figure 1.1b. Cette phase reste peu étudiée et est accessible en faisant croître du ZnO sur un substrat lui aussi cristallisé en zinc-blende [8].

Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. L'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules de l'oxyde maintiennent, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolarité des liaisons Zn-O [9].

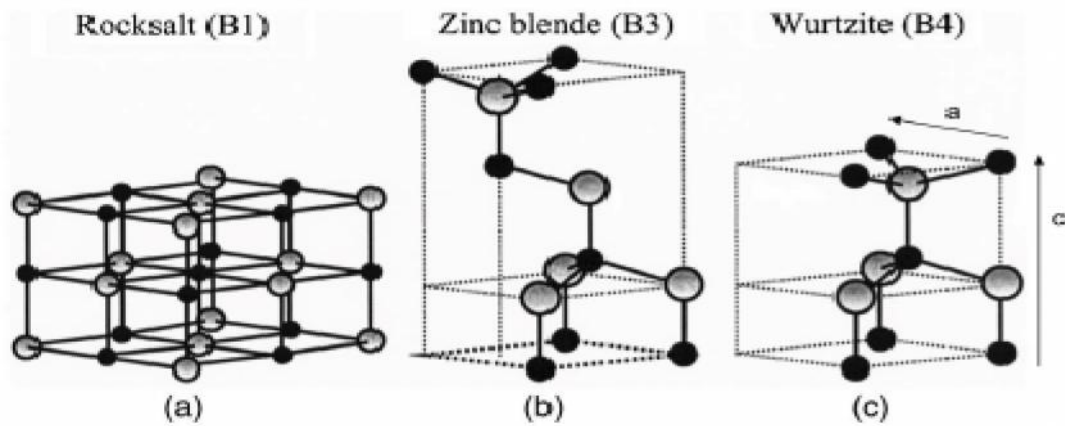


Figure I.1: Structure cristalline de ZnO :
a) type NaCl ; b) type Zinc-blende ; et c) type wurtzite [3]

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau I.2, on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [9], laissant des espaces vides de rayon $0,95\text{\AA}$. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du ZnO [10].

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

| Liaison covalente | Zn neutre : 1.31 \AA° | O neutre : 0.66 \AA° |
|-------------------|---|---|
| Liaison ionique | Zn^{2+} : 0.70 \AA° | O^{2-} : 1.32 \AA° [11] |
| | Zn^{2+} : 0.78 \AA° | O^{2-} : 1.24 \AA° [12] |
| | Zn^{2+} : 0.60 \AA° | O^{2-} : 1.38 \AA° [13] |

L'empilement de la structure wurtzite est AaBbA de plans Zn et O successifs. La maille élémentaire est de type prismatique et constituée de:

- deux atomes de Zn occupant les sites $(0, 0, 0)$ et $(1/3, 2/3, 1/2)$
- deux atomes de O occupant les sites $(0, 0, 3/8)$ et $(1/3, 2/3, 7/8)$

L'oxyde de zinc appartient au groupe spatial $P6_3mc$ [7,18] et il possède:

- un réseau primitif
- un axe hélicoïdal 6_3 d'ordre 6, parallèle à l'axe $[0001]$, constitué d'une rotation de $120^\circ / 3$ autour de l'axe c plus une translation de $c / 2$.
- un miroir plan de type (0110) perpendiculaire à l'axe $[0110]$ et parallèle au plan formé par les axes a et c .
- un plan de glissement c perpendiculaire à l'axe $[0110]$ et parallèle au plan (0110) qui est la combinaison d'un miroir plan m avec une translation de $c/2$.

Le tableau I.3 regroupe les caractéristiques cristallographiques du semi-conducteur ZnO.

D'autre part le ZnO appartient à la classe cristalline 6mm et vu la disposition alternée des atomes, la structure wurtzite de ZnO présente une polarité cristallographique le long de l'axe c.

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

$$0.225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad (I.1)$$

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

L'origine de cette condition provient de la considération suivante

➤ Pour une structure H.C, on a :

$$R_a + R_c = \frac{3}{8}c, \quad \frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \quad (I.2)$$

$$2R_a < a \quad (I.3)$$

➤ Comme la structure HC dérive de la structure C.F.C de la blende, on a aussi :

$$\frac{R_a}{R_b} \leq 0.414 \quad (I.4)$$

Tableau I.3 : Caractéristiques cristallographiques du semi-conducteur ZnO [14].

| Réseau | | Hexagonal | Wurtzite |
|--|-------------------|--|---------------------------|
| Paramètre de la maille | | a= 3.2499 Å° c= 5.2060 Å° | c/a= 1.6019 Å° |
| Distance entre O ⁻² et Zn ⁺² (Les plus proches) | | Suivant l'axe c Pour les trois autres | d= 1.96 Å° d= 1.98 Å° |
| Rayon ionique pour une coordination tétraédrique | Liaison covalente | Zn neutre= 1.31 Å° | O neutre= 0.66 Å° |
| | Liaison ionique | Zn ⁺² = 0.60 Å° | O ⁻² = 1.38 Å° |
| Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique | | Zn ⁺² = 0.60 Å° | O ⁻² = 1.38 Å° |

I.2.2. Propriétés électriques de ZnO

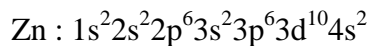
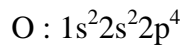
ZnO est un semi-conducteur dégénéré de type n, La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs de charges (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration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

Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap de ZnO. Srikant et Clarke [13] annoncent que ce gap à température ambiante est de 3,3 eV ; tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3,15 eV explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement 3,2 eV) est souvent rapportée. Ainsi, le gap à température ambiante du ZnO est compris entre 3,2 et 3,3 eV.

Une conductivité élevée ($> 5.10^3 \text{ }^{-1}.\text{cm}^{-1}$) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [14]. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 cm^2/Vs . En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de $\sim 200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$.

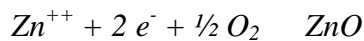
La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aoki et al. en 2001 [15].

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



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. Donc pour former une liaison ionique l'atome de zinc doit céder ces deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbitale 2p pleine à 6 électrons.

La réaction de formation (stœchiométrie) est la suivante :



La figure I.2 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Dans cette structure il existe en réalité six bandes résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc.

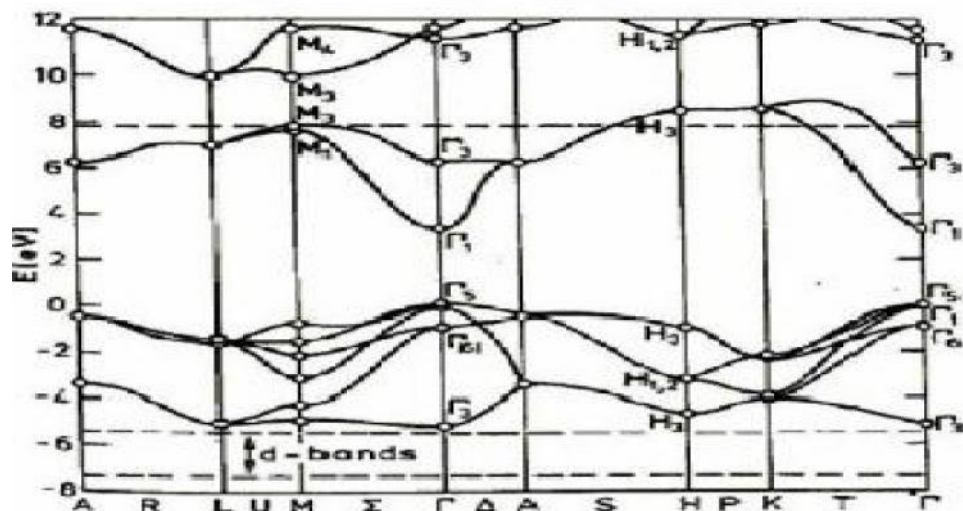


Figure I.2 : Structure de bande du ZnO
(la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) [16].

Cette figure indique que c'est un semi-conducteur à gap direct vu que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point .

Quant à ses propriétés de conduction, le ZnO stœchiométrique est isolant mais il devient dégénéré de type n suite à la présence de défauts systématiques comme les lacunes d'oxygène et les atomes de zinc en position interstitielle. Le gap à température ambiante de ZnO peut avoir une valeur de 3.37 eV[17].

1.2.3. Propriétés électroniques et optiques

1.2.3.1. Propriétés électroniques

La structure électronique de ZnO a fait l'objet de différentes études théoriques au cours de ces dernières années. Ces études ont permis de calculer la structure de bande de ZnO en utilisant des calculs ab initio généralement basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT [18,19] Un exemple de structure électronique de ZnO calculée dans le cadre du premier principe, est présenté sur la figure 1.3. On constate l'existence d'une bande vide d'états entre 0 et 3,4 eV. Cette bande est la bande interdite ou "gap" du matériau. Le niveau de Fermi d'un monocristal idéal se situe au centre de cette bande. Ces deux caractéristiques confèrent à ZnO son caractère de semi-conducteur à grand "gap", puisqu'il ne conduit pas le courant mais la barrière énergétique à franchir pour le rendre conducteur, bien qu'importante, ne suffit pas à faire de lui un isolant.

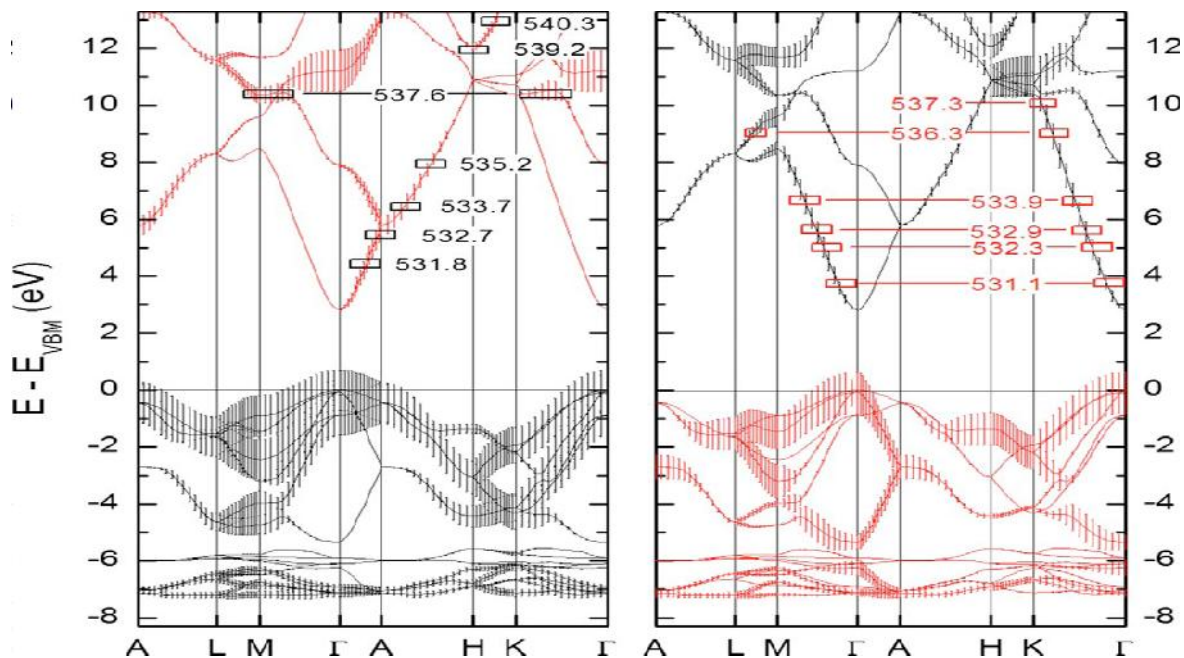


Figure I.3 : Structure électronique de ZnO calculée par "hybridDFT" dans l'espace réciproque[20].

Les résultats sont discriminés selon les orbitales considérées soit P_{xy} en noir et P_z en rouge. Les barres d'erreur représentent la force des différentes contributions. Les points de l'axe des abscisses représentent les points de haute symétrie de la première zone de Brillouin. Les valeurs indiquées sur la figure n'ont pas de signification sorties du contexte du texte original de Preston et al [20].

L'autre point remarquable de la figure 1.3 est que dans l'espace réciproque, le point où $k=0$ correspond à un minimum absolu d'énergie de la bande de conduction et un maximum absolu d'énergie de la bande de valence, ce qui fait de ZnO un semi-conducteur à gap direct. Ce dernier point est extrêmement important pour l'optique puisqu'il signifie qu'un électron promu dans la bande de conduction a la possibilité de se désexciter radiativement en émettant un photon UV.

Si l'on expose un monocristal parfait à une source de photons plus énergétiques que le gap, et que l'on mesure l'énergie des photons issus de la désexcitation des électrons promus de la bande de valence à la bande de conduction, on constate que leur énergie est inférieure à celle du gap. En effet, la promotion d'un électron de la bande de valence dans la bande de conduction du matériau va créer un vide de charge dans la bande de valence. Cette charge de signe positif est appelée trou. L'électron promu dans la bande de conduction et le trou présent dans la bande de valence sont alors liés par une interaction coulombienne au sein de la structure cristalline. Ils se comportent comme une seule et même quasiparticule appelée exciton qui peut être délocalisée au sein du réseau cristallin. L'énergie de l'interaction coulombienne qui lie l'électron et le trou formant l'exciton peut être estimée très facilement en considérant la paire électron trou comme un atome hydrogénoïde. On obtient alors l'énergie de liaison de l'exciton qui, dans le cas de ZnO est de 60 meV ainsi que la distance moyenne entre l'électron et le trou, appelée rayon de Bohr, qui est égale à 2,3 nm dans ZnO [21] Cette énergie de liaison est bien supérieure à l'énergie de l'agitation thermique à température ambiante qui est de 23 meV, ce qui veut dire que l'exciton créé ne sera pas annihilé thermiquement. On s'attend donc à ce que ZnO possède des propriétés d'émission excitonique très efficaces à température ambiante, contrairement à son concurrent direct GaN, qui possède pour sa part un exciton plus faiblement lié (26 meV). Cette propriété fondamentale est à l'origine du regain d'intérêt de la communauté optoélectronique pour ZnO.

I.2.3.2. Propriétés optiques de ZnO

L'oxyde de zinc est un matériau transparent ayant un indice de réfraction égal à 2 [22]. Il fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultraviolets. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. Ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, diffé-

rentes bandes de photoluminescence ont été observées. Elles vont du proche UV ($\lambda = 350\text{nm}$), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de $\lambda = 550\text{ nm}$).

I.2.4. Effet piézoélectrique de ZnO

Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75 [23]). Cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car comme nous l'avons vu précédemment les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non centrosymétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition de moments dipolaires. Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. C'est pourquoi la piézoélectricité de ZnO a été intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'application telle que les résonateurs d'ondes acoustiques et les modulateurs acousto-optiques.

I.2.5. Les propriétés mécaniques

ZnO est un matériau relativement doux avec une dureté approximative de 4,5 sur l'échelle de Mohs . Ses constantes élastiques sont plus petites que celles des semi-conducteurs III-V pertinents, tel que GaN. La capacité calorifique, la conductivité thermique élevée, la faible dilatation thermique et la température de fusion élevée de ZnO sont bénéfiques pour la céramique.

Parmi les semi-conducteurs à liaisons tétraédriques, il a été indiqué que le ZnO a le plus haut tenseur piézoélectrique comparable à celui de GaN et AlN. Cette propriété en fait un important matériel pour de nombreuses applications piézoélectriques , qui requièrent un grand couplage électromécanique.

I.3. PROPRIETES DES COUCHES MINCES DE ZnO

Une couche mince d'un matériau donné est par définition un empilement d'atomes dont l'épaisseur est fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres ; ceci entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre l'état massif et l'état de couche mince d'un matériau est liée au fait que dans le premier état on néglige généralement le rôle des limites dans les propriétés tandis que dans le cas des couches minces c'est l'inverse. Donc plus l'épaisseur est faible plus cet effet de bi-dimensionnalité est exacerbé. Inversement, lorsque

l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

I.3.1. propriétés structurales des couches minces de ZnO

L'étude bibliographique de la structure des couches minces de ZnO préparées par voie sol-gel et colloïdale a révélé qu'elles cristallisent dans le système hexagonal (wurzite) avec une orientation préférentielle suivant l'axe c [24,25]. Les pics rapportés par la majorité des études appartiennent aux plans : (002), (100), (101), (102), (110), (103), (112) [26,27]. Leur intensité peut être augmentée en augmentant le traitement thermique ; ce qui engendre également une augmentation de la taille des cristallites [27,28]. En plus de l'influence du traitement thermique, la structure des couches minces de ZnO est également affectée par certains facteurs tels que la concentration de la solution, le type de substrat sur lequel la couche est déposée et la nature de l'élément de dopage.

I.3.1.1. Influence de la concentration de la solution

Lors du dépôt de la couche mince, l'intensité des pics peut être modulée par le changement de la concentration de la solution [28] (Fig.I.4).

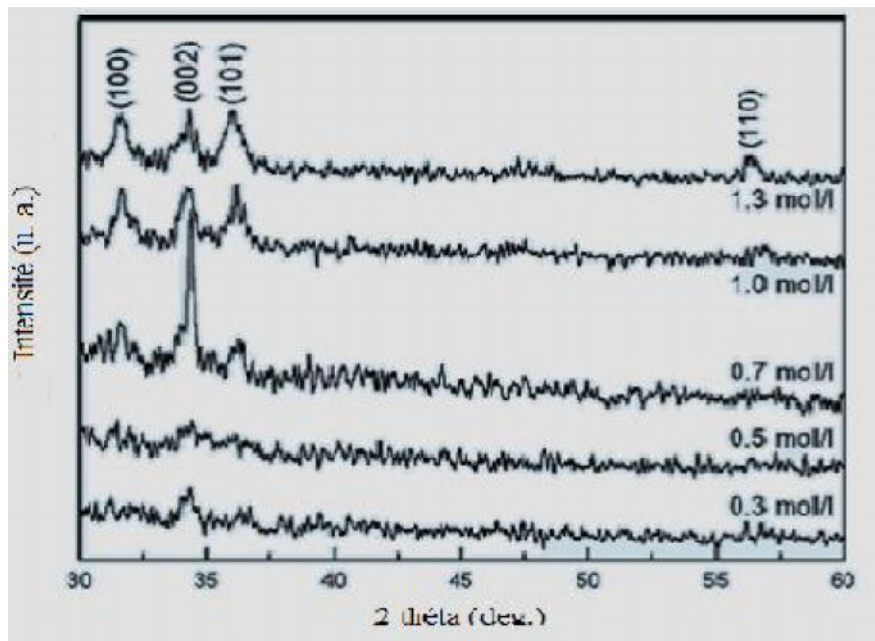


Figure I.4 : Influence de la concentration sur l'intensité des pics de diffraction des rayons X d'une couche mince de ZnO élaborée par sol-gel [28].

I.3.1.2. Influence du substrat

Les propriétés structurales de la couche à déposer sont fortement liées à la nature du substrat. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel que le

verre, un substrat monocristallin de silicium par exemple, ou un substrat conducteur comme l'ITO (indium thin oxyde). Donc il résulte de cette caractéristique essentielle qu'une couche mince est anisotrope par construction.

I.3.2. Propriétés optiques des couches minces de ZnO

Lorsqu'on passe de l'état massif à l'état de couche mince, les propriétés optiques diffèrent considérablement. Ces propriétés dépendent de la méthode d'élaboration, la qualité des couches minces, le traitement thermique appliqué, le type et la concentration du dopant. Par exemple un dopage des couches minces de ZnO à l'aluminium (Al) donne lieu à un décalage du gap lorsque la concentration du dopant augmente. M. Sahal et al [29] ont montré que le gap augmente de 3.22 eV pour des couches de ZnO non dopées à 3.44 eV pour celles dopées par l'Al à une concentration de 3%.

L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite. Dans les couches minces de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds (niveaux virtuels entre la bande de conduction et la bande de valence), tels que les interstitiels de zinc, les lacunes d'oxygène et des impuretés introduites par dopage par exemple [30]

Dans le cadre de l'exemple précédant et pour la même concentration de dopage en Al il y a apparition d'une large bande verte à 500 nm dans le spectre de la photoluminescence qui est due, selon M. Sahal et al [29] aux défauts provoqués dans la structure de ZnO par l'incorporation de l'aluminium. Des traitements thermiques dans le domaine de (600-950°C) provoquent également un grand changement dans le comportement optique. Il a été reporté que le bord d'absorption est déplacé vers le bleu (blue-shift) pour des traitements thermiques inférieurs à 750°C et vers le rouge (redshift) pour des traitements thermiques supérieurs à 750°C. Ce décalage est dû au changement de la qualité des films de ZnO avec l'augmentation de la température car à partir de 750°C elles commencent à se dégrader [26].

Le passage à une faible épaisseur fait également intervenir les effets du confinement quantique induit par la diminution de taille, cet effet se concrétise par un déplacement du bord d'absorption vers les grandes énergies et par un élargissement des bandes d'absorption, des pics de photoluminescence et également une augmentation du gap optique du matériau. Sous forme de couche mince, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction du ZnO a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 [31].

Les mesures de transmission montrent qu'elle est élevée dans la région visible avec une limite d'absorption abrupte à 375 nm [32]. L'augmentation du nombre de couches (Fig.I.6) révèle une diminution de la transmission et un décalage du gap optique vers les grandes longueurs d'onde.

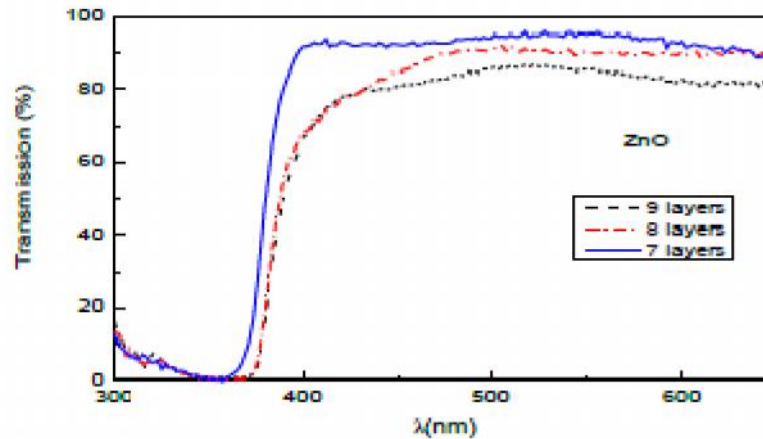


Figure I.6 : Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO non dopées en fonction du nombre de couches [29].

I.3.3. Propriétés électriques des couches minces de ZnO

L'oxyde de zinc en couches minces présente une bande interdite d'environ 3,3eV [28,32]. Cette valeur peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [33,34]. Il est possible de modifier largement les propriétés de l'oxyde de zinc par dopage :

- Soit en s'écartant de la stoechiométrie du ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène.
- Soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F⁻, Cl⁻).

La conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs (électrons) ce qui est attribuée aux défauts dans la structure. En pratique, on obtient uniquement par dopage une conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/cm³), permettant d'atteindre des résistivités très faibles.

Les propriétés électriques de ZnO sont fonctions du type et de la concentration du dopant, par exemple dans le cas du dopage à l'yttrium (Y), la résistivité est inférieure à celle de ZnO non dopé ; ceci est dû à la contribution des ions Y³⁺ substituant les ions Zn²⁺ (Fig.I.7). Il est reporté également que, la résistivité électrique dépend du taux de dopage car dans cet exemple elle augmente avec la diminution de la mobilité causée par la ségrégation des dopants dans les joints de grains [35].

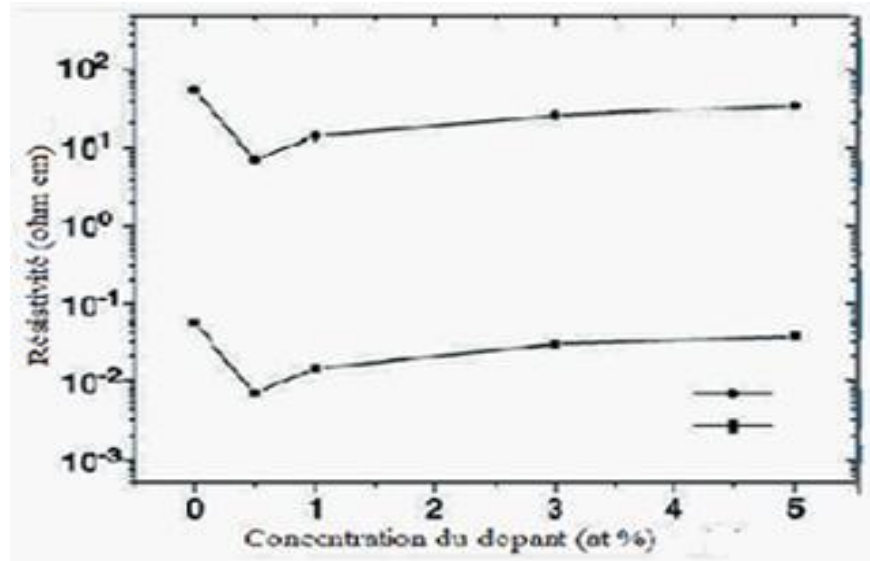


Figure I.7 : Résistivité électrique de ZnO dopé par l'Yttrium. La courbe en haut correspond au préchauffage à l'air alors que la courbe en bas correspond au préchauffage dans une atmosphère d'azote avec 5% d'hydrogène [35].

Dans le cas d'un dopage à l'aluminium, la résistivité diminue avec l'augmentation de la concentration du dopant et atteint sa valeur minimale de 9 $\Omega \cdot \text{cm}$ à 2% de Al, ensuite elle augmente de nouveau comme le montre la figure I.8.

Cette diminution peut être expliquée par l'augmentation du nombre de porteurs de charges provenant des ions Al^{3+} incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels des cations de Zn^{2+} . L'accroissement de la concentration conduit à une diminution dans la mobilité de porteurs résultant de l'excès d'Al [29].

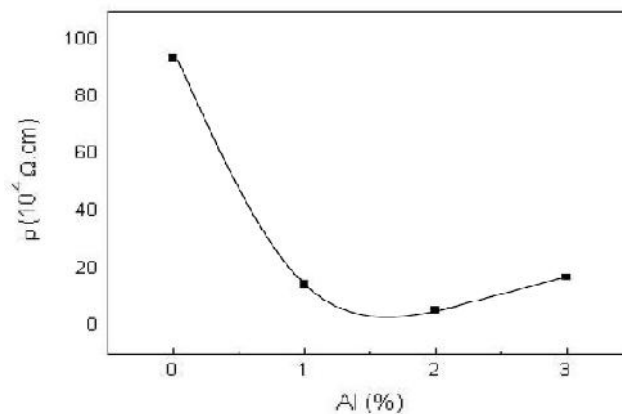


Figure I.8 : résistivité électrique des films de ZnO:Al en fonction de la concentration du dopant Al [29].

Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 cm²/V.s. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de 200 cm²/V.s [36].

I.3.4. Propriétés magnétiques des couches minces de ZnO

Les couches minces de ZnO dopées avec des métaux de transition, sont actuellement très étudiées dans le cadre des recherches sur les propriétés magnétiques des matériaux appelés “ Semi-conducteurs magnétiques dilués ” (DMS). En particulier l'objectif est d'obtenir un DMS ferromagnétique avec une température de Curie supérieure à l'ambiante. Il a été montré que la plupart des métaux de transition peuvent être insérés dans la matrice de ZnO et ce avec des teneurs importantes (5 à 40 % suivant l'ion à insérer) [37].

Par exemple l'incorporation du cobalt (Co) dans la matrice du ZnO par ablation laser, a montré un couplage ferromagnétique faible avec une température de Curie proche de l'ambiante alors que pour des couches dopées magnésium (Mn) un couplage antiferromagnétique fort a été mis en évidence. A noter que, dans le cas de Mn, des théoriciens prédisent le passage de l'antiferromagnétisme dans le cas ZnO - type n au ferromagnétisme pour ZnO - type p.

I.3.5. Propriétés chimiques et catalytiques

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H₂S, CO₂, H₂, CH₄) [38]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [39].

Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec de bonnes propriétés chimiques. Un nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de Zn (OH)₂. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH₃ et Zn (OH)₂ par activation ultrasonique en milieu aqueux [40].

I.4. PROPRIETES DES NANOPARTICULES DE ZnO

Lorsque la taille d'un matériau atteint les dimensions nanométriques, ces propriétés physiques changent considérablement sous l'effet du confinement quantique induit par la diminution de taille.

I.4.1. Propriétés structurales des nanoparticules de ZnO

Depuis la découverte des nanobelts d'oxydes semi-conducteurs en 2001 [41], les nanostructures ont rapidement évolués en raison de leurs importantes applications en optique, optoélectroniques, catalyse et en piézoélectricité. Ainsi, la découverte de nouvelles structures a été réalisée par différentes techniques. Nous citons par exemple, la synthèse par voie organométallique et la technique de sublimation thermique en phase vapeur- solide qui consiste à évaporer la poudre de l'oxyde à haute température.

Le ZnO constitue probablement la famille des nanostructures la plus riche de tous les matériaux, les différentes structures de nanoparticules qui ont été réalisées à partir de la poudre de ZnO sont les nanocombs, les nanorings, les nanosprings, les nanobows, les nanobelts, les nanowires et les nanocages, la figure I.9 montre ces nanostructures réalisées par évaporation thermique de la poudre de ZnO en contrôlant la cinétique, la température de croissance et la composition chimique de la source (poudre de ZnO) [42].



Figure I.9: Différentes formes des nanostructures de ZnO obtenues par évaporation thermique [42].

Les nanobelts fabriqués par cette technique présentent une grande pureté et uniformité ainsi qu'une bonne qualité structurale exempte de dislocations. C'est pour quoi, ces nanomatériaux ont trouvé plusieurs champs d'application comme dans les détecteurs de gaz [43] et les nanorésonateurs [44]. La croissance dépend de la composition du matériau source car tout changement entraîne la modification de la morphologie de la nanoparticule résultante. P.X. Gao et Z.L. Wang [45] ont utilisé un mélange de poudre de ZnO et de SnO₂ comme source car la décomposition de SnO₂ à haute température permet de séparer Sn de O. A ce moment là, Sn jouera le rôle de catalyseur et permettra d'amorcer la croissance des nanoparticules de ZnO.

I.4.2. Propriétés électroniques et de transport des nanoparticules de ZnO

L'Oxyde de Zinc (ZnO) est un semi-conducteur à large bande interdite directe ($E_g = 3,37\text{eV}$ à température ambiante), ce qui correspond à une transition dans le proche ultraviolet (UV). Comme la plupart des autres filières de semi-conducteurs à large bande interdite, ZnO a d'abord été étudié dans les années 70 avant d'être délaissé en microélectronique. L'étude et la croissance de ce matériau reviennent en force depuis 2-3 ans en raison de ses propriétés fondamentales attractives, des progrès techniques réalisés en matière de synthèse et des premiers résultats indiquant la possibilité de convertir la conductivité de ce semi-conducteur du type n vers le type p [46,47]. Les domaines d'intérêt pour les alliages à base de ZnO et les hétérostructures associées sont l'optoélectronique, l'électronique de spin et la microélectronique appliquée à la détection de gaz [48]. Sous forme de nanoparticules (NP), les propriétés électroniques sont profondément modifiées et dépendent de la taille, de la forme et de l'état de surface des nanocristaux. L'intérêt est, bien sûr, de contrôler ces paramètres pour ajuster à volonté ces propriétés.

La connexion électrique d'assemblées de NP de ZnO présente un intérêt dans de nombreux domaines: l'élaboration de capteurs photosensibles dans l'ultraviolet, de capteurs chimiques [46,47] (en raison de la forte sensibilité de la conductivité du ZnO à différents gaz), ou de lasers [48] émettant dans l'ultraviolet. Des résultats originaux ont été obtenus sur les propriétés de transport des NP de ZnO, qui sont élaborées par synthèse organométallique, et donc entourés de ligands organiques (Fig.I.10). Lorsqu'ils ne sont pas éclairés, les échantillons possèdent une résistance supérieure à 20GW G . Cette résistance diminue de 3 ordres de grandeur sous éclairage, montrant la création de paires électrons-trous dans les NP.

La modulation lors de la synthèse chimique des propriétés intrinsèques de ces particules et des ligands qui les entourent offre la possibilité de mieux comprendre les mécanismes de conduction dans des assemblées de particules semi-conductrices [49], et d'élaborer des dispositifs électriques de propriétés variables en fonction des utilisations envisagées (capteurs de gaz, laser, photodétecteurs).

Les NP élaborées par voie organométallique présentent des propriétés de luminescence originales du fait du confinement des porteurs et des défauts de surface. Ces derniers sont responsables d'une émission dans le visible [50], en particulier dans le jaune et le bleu selon la longueur d'onde d'excitation. Des études portant sur la nature et les mécanismes responsables de ces émissions ont été récemment rapportées [51]. Du fait de son intérêt potentiel pour la mise au point de nano-lasers UV à température ambiante, l'émission stimulée sous pompage optique proche du gap a également été analysée [48].

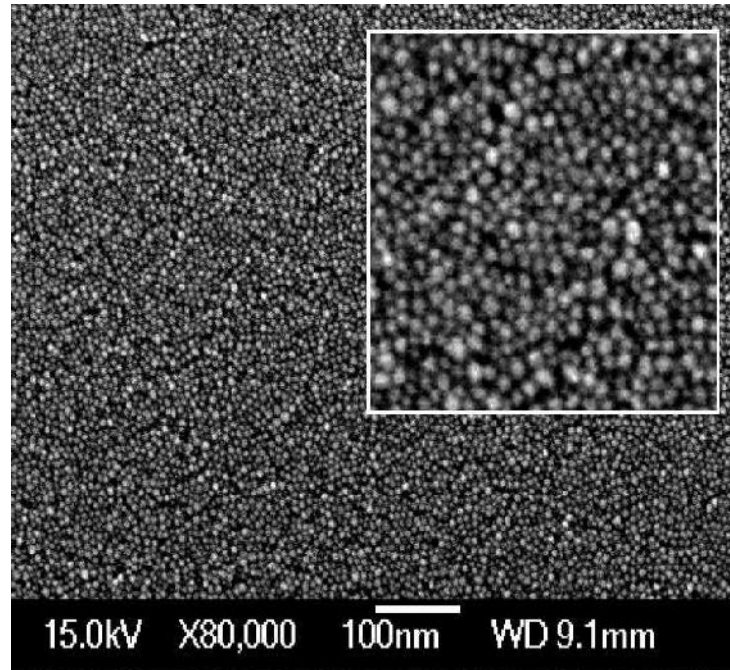


Figure.I.10 :Monocouche auto-organisée de nanoparticules de 5 nm de ZnO, élaborée en introduisant un substrat dans le milieu réactionnel [48].

I.4.3. Propriétés optiques des nanoparticules de ZnO

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à grand gap direct présentant des propriétés de luminescence dans le proche ultraviolet et dans le visible. Les propriétés d'émission des nanoparticules de ZnO dans la région du visible dépendent fortement de la méthode de synthèse employée car ces propriétés sont associées à des défauts de surface (Fig. I.11). Récemment, a été mise au point une nouvelle méthode de synthèse par voie organométallique pour la préparation, à température ambiante, de nanoparticules de ZnO cristallines de taille et de forme contrôlées [52,53].

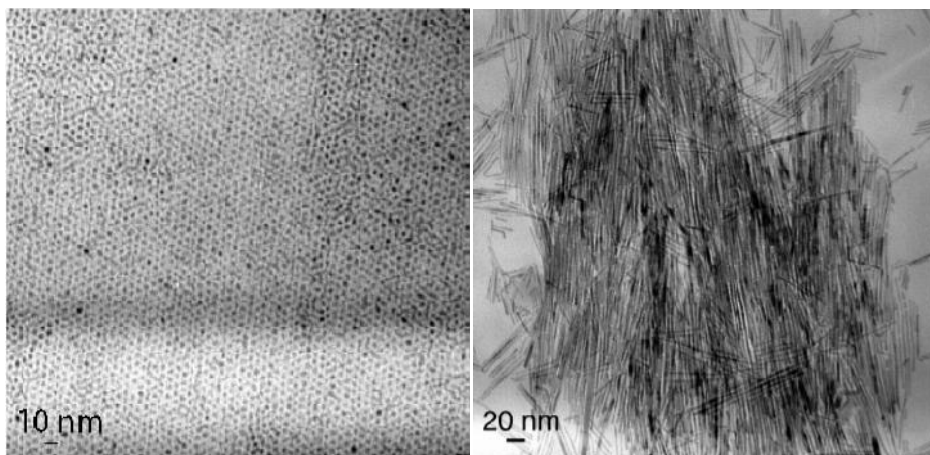


Figure I.11: Nanoparticules isotropes de ZnO et nanobatonnets [52].

Les études sur les propriétés d'émission de ces nanoparticules et des nanobatonnets cristallins de ZnO préparés par cette méthode de synthèse ont permis d'observer une forte influence de la forme des particules et du ligand utilisé lors de la synthèse sur les propriétés de luminescence dans le domaine du visible. Ont été observées deux émissions différentes à 440 et 580 nm qui sont associées à la présence de défauts de surface des nanoparticules. La première de ces émissions correspond à l'émission jaune situées à 580 nm et ayant une durée de vie de 1850 ns pour des particules de 4,0 nm. La seconde émission à 440 nm est observée uniquement lorsque des ligands amines sont présents.

Il a été remarqué que la modification de l'intensité relative entre les deux émissions est reliée à une localisation spécifique du ligand amine à la surface des particules. De façon surprenante, une excitation sélective permet d'observer une émission soit jaune, soit bleu ou encore blanche (FigI.12), cette dernière correspondant à la superposition des deux premières.

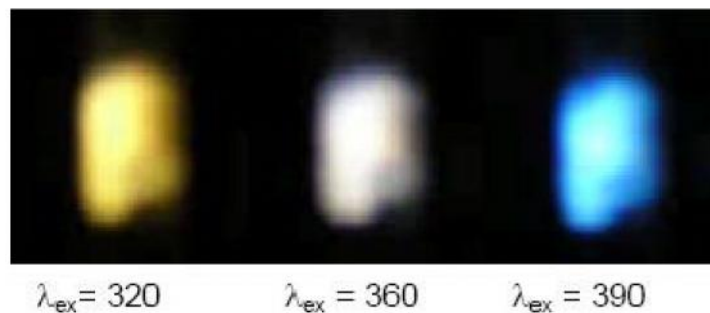


Figure I.12: Variation de l'émission en fonction de la longueur d'onde d'excitation.[54]

Des nano agrégats de ZnO ont été réalisés par ablation laser en phase gazeuse, c'est une méthode efficace de dépôt de films minces de matériaux nanostructurés, leurs processus de condensation et de cristallisation a lieu dans un gaz ambiant (oxygène ou hélium) et les nanocristaux ainsi formés arrivent déjà refroidis sur le substrat. Ces films présentent une excellente qualité optique. Dans le trajet du faisceau laser une émission dans la région spectrale de l'ultraviolet a été observée, les spectres de cette émission dépendent fortement de la puissance du laser. Pour une puissance faible le spectre observé est constitué de deux bandes de luminescence centrées à 3.27 et 3.06 eV. Ces bandes de luminescence sont attribuées aux nano-agrégats de ZnO. [55]

I.4.4. Propriétés piézoélectriques des nanoparticules de ZnO

Les principaux avantages de la structure wurtzite sont l'absence de centre de symétrie et la polarité des surfaces. De ce fait la surface de ZnO peut être décrite par une alternance de plans composés d'ions O^{2-} et Zn^{2+} le long de l'axe C. L'opposition des charges ioniques produit des surfaces polaires chargées positivement (0001) de Zn et négativement (0001) de O. Ceci est à l'origine de la création de moment dipolaire et d'une polarisation spontanée le long de l'axe C [56]. La propriété

piézoélectrique des nanocristaux de ZnO a été également étudiée pour leurs applications potentielles dans les systèmes nanoélectromécaniques. Le coefficient piézoélectrique de nanocristaux de ZnO a été mesuré par MFA (Microscope à Force Atomique). Le coefficient piézoélectrique de la surface (0001) des nanocristaux est beaucoup plus grand que celui de la surface (0001) à l'état massif.

I.4.5. Propriétés électriques des nanoparticules de ZnO

Les propriétés électriques de ZnO deviennent intéressantes lorsqu'on passe du massif à l'échelle nanométrique. En générale, les propriétés électroniques des nanoparticules sont profondément modifiées et dépendent de la taille, de la forme et de l'état de surface des nanomatériaux. Les nanoparticules de ZnO présentent un intérêt dans de nombreux domaines comme l'élaboration de capteurs photosensibles dans l'ultraviolet, de capteurs chimiques, ou de laser émettant dans l'ultraviolet. Les études menées sur les nanoparticules de ZnO élaborées par synthèse organométallique ont montré que lorsqu'ils ne sont pas éclairés, les échantillons possèdent une résistance supérieure à 20 G . Cette résistance diminue d'un facteur de 3 sous éclairage montrant ainsi la création de paires électrons trous dans les nanoparticules. [57].

I.4.6.1. Propriétés électriques des nanofils de ZnO

Des nanofils de ZnO ont été élaborés par électrodéposition, une technique à faible coût et très intéressante du moment qu'elle permet un contrôle de la qualité et des propriétés électriques des nanofils. Le principe de cette méthode est représenté dans la figure I.13:

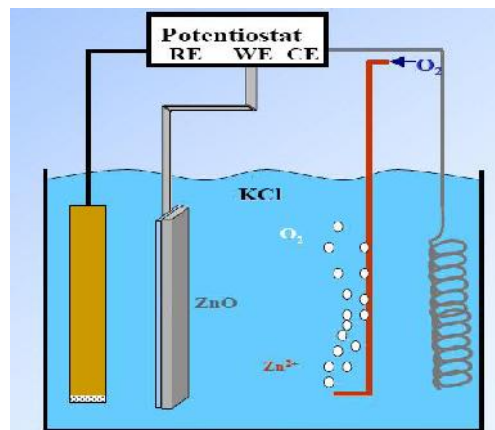


Figure I.13: principe de l'électrodépôt des nanofils de ZnO [58].

La caractérisation structurale de ces nanofils démontre qu'ils cristallisent dans la phase wurtzite et croissent le long de l'axe c. Leur caractérisation optique démontre une forte diffusion dans la gamme 400-800nm et un gap de 3.35 eV [59]. Ces nanofils sont principalement utilisés dans la fabrication des cellules solaires nanostructurés dont la figure I.14 représente une cellule solaire à base de nanofils.

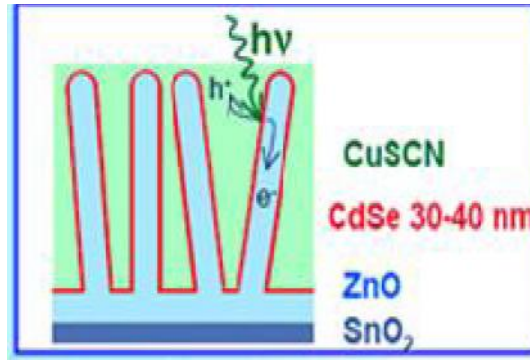


Figure I.14 : Cellule solaire à base de nanofils [60].

1.5 CONCLUSION

De nos jours, l'utilisation de ZnO sous forme de couches minces est devenue fréquente dans le domaine technologique : Que se soit en électronique, en optique, en chimie, ou en mécanique. Le ZnO en couche mince occupe désormais une place de choix. Les films minces de ZnO sont utilisés comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin ainsi ils peuvent être utilisés dans les cellules solaires photovoltaïques [61,62]. Ils sont utilisés dans les varistors et dans les dispositifs électroniques tels que les redresseurs et les filtres. Ils sont également utilisés en télécommunications dans les résonateurs (pour les communications radio) et dans les traitements d'images ainsi que dans les dispositifs à ondes acoustiques de surface [63]. Les propriétés optiques de ZnO en couche mince sont exploitées dans les capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. De même ZnO peut être utilisé pour la fabrication de photodétecteur ultraviolet. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les couches minces de ZnO peuvent être utilisées comme détecteur de pression. Leurs propriétés chimiques leur confèrent la particularité de détection de gaz [64] et font de ZnO un très bon matériau pour la détection de gaz néfastes.

L'étude bibliographique menée sur l'oxyde de zinc (ZnO) a permis de donner une présentation de ses propriétés structurales, électriques et optiques afin de mieux comprendre les mécanismes responsables de ces propriétés. L'oxyde de zinc existe comme on vient de le voir sous trois formes : massif, couches minces et nanoparticules ; il a des propriétés très intéressantes, il est piézoélectrique, pyroélectrique, très conducteur, bon absorbant, catalyseur, non toxique et abondant sur terre. C'est pourquoi, il trouve des applications dans d'innombrables domaines. Son importance ne cesse de croître rivalisant ainsi avec les matériaux en course pour l'amélioration des nouvelles technologies.

CHAPITRE II
ELABORATION DES COUCHES
MINCES DU ZnO

II.1- INTRODUCTION

De nombreuses voies de synthèse de matériaux semi-conducteurs sont pratiquées au sein des laboratoires, utilisant des procédés soit à haute soit à basse température ainsi que diverses voies de mise en forme de ces matériaux.

Procédés à hautes températures

— Réactions à l'état solide, sous atmosphère contrôlée (Ar, N₂, H₂ et gaz de carburation ou sulfuration) ou sous vide primaire. Température des enceintes jusqu'à 1400°C.

— Traitements thermo-chimiques de verres et de gels.

Procédés à basse températures

— Voies chimiques douces telles que co-précipitation ou procédé sol-gel ou implantation ionique dans des matrices oxydes

— Synthèse hydrothermale ($t < 250^{\circ}\text{C}$)

Mise en forme des Matériaux

— Films minces par spin-coating ou dip-coating

— Films minces par pulvérisation cathodique, ablation laser

— Films épais par coulage de barbotines

— Broyage

— Films minces de nanoparticules auto organisées

Depuis ces vingt dernières années les couches minces d'oxyde de zinc ont connu un intérêt croissant dans de nombreuses recherches en raison de ses multiples applications potentielles. L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire de type (II-VI) non toxique en comparaison avec le CdS, semi-conducteur, photoconducteur, piézoélectrique et il peut servir de guide d'onde optique. C'est un cristal à structure hexagonale de type Wurtzite appartenant à la classe 6mm. Il a un grand gap de l'ordre de 3.37 eV et se caractérise par un coefficient de transmission de 90 % environ dans le spectre visible. Sa conductivité peut être contrôlée par les paramètres d'élaboration au moyen d'un dopage avec des impuretés, habituellement les éléments du groupe III. En outre, les films de ZnO ont montré une bonne stabilité chimique contre le plasma d'hydrogène [65] ce qui est important dans la fabrication des cellules solaires basés sur le Si-H. Les couches minces de ZnO peuvent tout aussi bien être employées en tant que fenêtres optiques que comme électrodes pour des piles solaires [65,66] en plus de leur utilisation dans les varistors [67] et les sondes de gaz [68].

De nombreuses techniques de dépôt ont été utilisées pour la fabrication des couches minces de ZnO, telles que l'ablation laser [69], RF magnétron Sputtering [70], la déposition en phase vapeur [71], le Spray pyrolysis [72] et le processus sol-gel [73,74] ...etc.

Dans ce travail, les couches minces de ZnO non dopées et dopées par Fe ont été préparées par la technique sol-gel photo-assistée associée à la technique de dépôt par trempage dite « dip-coating » sur des substrats en verre. Nous rapportons les résultats de l'étude structurale, électrique et optique des couches minces élaborées

Dans le cadre de ce mémoire, nous présenterons d'abord quelques techniques tout en réservant un développement plus approfondi à la méthode sol-gel photo-assistée, technique qui a été choisie pour l'élaboration des échantillons étudiés dans le cadre de ce travail.

II.2. DEFINITION D'UNE COUCHE MINCE

Par principe, une couche mince d'un matériau est telle que l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnelle) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [75].

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

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

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

Ainsi, une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur, pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple. Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante : une couche mince est *anisotrope* par construction.

En pratique, on peut distinguer deux grandes familles de méthodes d'élaboration de couches minces, celles qui font appel à un gaz porteur pour déplacer le matériau à déposer d'un récipient au substrat et qui s'apparentent aux techniques de diffusion utilisées dans la fabrication des composants

actifs, et celles qui impliquent un environnement à pression très réduite et dans lesquelles le matériau à déposer sera véhiculé grâce à une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique.

II.3. METHODES D'ELABORATION DES COUCHES MINCES

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

- Méthodes physiques.
- Méthodes chimiques.

Les techniques les plus utilisées de dépôts des couches minces découlant de ces deux catégories sont regroupées dans le diagramme (fig. II-1) suivant :

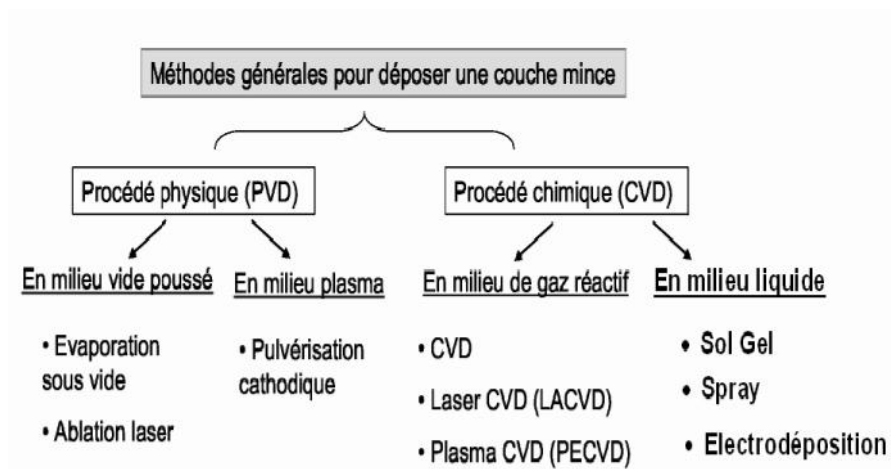


Figure II.1: Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces [76].

II.3.1. Méthodes chimiques

II.3.1.1. Préparation des matériaux solides par voies chimiques douces

II.3.1.1.1. Méthode colloïdale

Dans cette technique, le dépôt est réalisé à partir d'une solution colloïdale préalablement élaborée. L'état colloïdal, ou solution colloïdale, est un état de la matière demi liquide. Il s'agit d'une dispersion de matière dans un liquide (solvant), structuré en granules nommées micelles (agrégat de molécules en solution colloïdale) de diamètre variant généralement entre 2 et 200 nm.

L'obtention d'une telle solution est régit par un phénomène de solvatation, ce dernier consiste à détruire les liens électrostatiques entre les atomes et les molécules du matériau à dissoudre et les remplacent par de nouveaux liens avec ses propres molécules et conduit à une nouvelle structure.

En d'autres termes la solvatation est une proche association entre les molécules du solvant et la molécule ou les ions du soluté. La stabilité d'une solution colloïdale résulte de l'équilibre entre les

interactions attractives et les interactions répulsives qui s'exercent sur les particules. Ces interactions dépendent notamment de la température et du pH de cette dernière.

II.3.1.1.2. Méthode sol gel

A la fin des années 70, les procédés sol gel ont été développés et largement utilisés pour produire des matériaux présentant des propriétés particulières dans le domaine optique, électronique, chimique ou mécanique.

Ces procédés s'effectuent dans des conditions de chimie douce à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse, d'où leur originalité. Ils peuvent être utilisés dans différents domaines tels que l'élaboration de matériaux hyper poreux, la synthèse du verre, de céramique et de composés hybrides organo-métalliques.

Possédant des propriétés inédites à partir de précurseurs en solution, c'est dans la réalisation de dépôt en couches minces qu'ils trouvent leur principale application.

II.3.1.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Les techniques de dépôt chimique en phase vapeur impliquent comme leur nom l'indique la formation d'un film sur un substrat à partir de réactions chimiques entre précurseurs mis sous leurs formes gazeuses au moyen d'une énergie d'activation. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats chauffés.

Cette réaction chimique nécessite un apport de chaleur du substrat réalisé soit par effet joule, induction, radiation thermique ou laser.

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

- Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique [77] ou à basse pression [78] ;
- Le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi « spray pyrolysis » à partir de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel; cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale [79,80] ;
- Le dépôt par couche atomique (ALD) [81] ou epitaxiée (ALE) [82] et la photo-ALE [83] ;
- Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [84], la photo-CVD [85], et récemment le dépôt électrophorèse pour les films « nanofils » de ZnO [86].

La technique CVD constitue un excellent moyen pour obtenir des films de bonne qualité en terme de morphologie et de propriétés, elle permet la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit ; le contrôle de la composition durant le dépôt, la réalisation d'un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence.

La technique CVD présente beaucoup d'inconvénients, par exemple des difficultés matériels et des dispositifs expérimentaux assez complexe et coûteux. A cela s'ajoute le choix des précurseurs qui doivent être stables en température et suffisamment volatils pour être évaporés. Mais l'inconvénient majeur est lié au fait que des flux importants de gaz extrêmement toxiques et potentiellement explosifs sont générés pendant le dépôt. Il est donc indispensable d'adjoindre à ce dispositif un système d'élimination des gaz toxiques garantissant un seuil de toxicité en dessous du seuil minimal lorsqu'ils sont rejetés dans l'atmosphère.

II.3.1.2.1. Spray pyrolyse

Cette méthode consiste à projeter une solution vaporisée de deux ou plusieurs composés réactifs à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé ce qui permet d'activer thermiquement la réaction chimique entre les composés réactifs et le substrat [87]

II.3.1.2.2. Spray ultrasonique :

Une solution contenant les différents constituants du composé est pulvérisée, en fines gouttes par un générateur à ultrasons de 40 KHz . Il permet la transformation de la solution au niveau du nozzle en un jet de gouttelettes très fines de $40\mu\text{m}$ de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats qui sont chauffés, à une température, comprise entre 250 et 400°C , qui permet l'activation de la réaction chimique. Dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [88].

A ces températures, certains produits de la réaction seront immédiatement éliminés (des éléments volatiles), il ne reste que le composé à former (Oxyde de Zinc) qui se dépose sur le substrat.

L'expérience peut être réalisée à l'air [89], et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr [90].

La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit:

(1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec.

(2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

II.3.2. Méthodes physiques

II.3.2.1. Dépôts physiques en phase vapeur

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes :

- La création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules),
- Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat,
- Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

II.3.2.2. La pulvérisation cathodique

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique (Fig. II.2). Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible) [91,92].

Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stoechiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [93].

L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de production fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites.

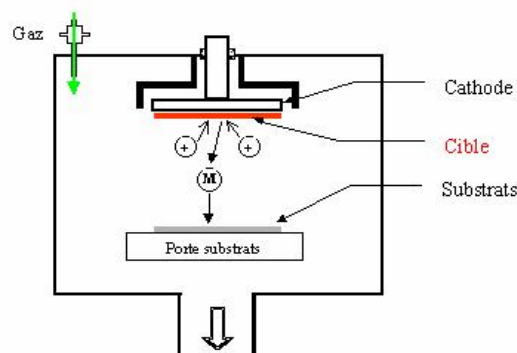


Figure II.2: Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [94].

II.3.2.3. Ablation laser

L'ablation laser (*PLD Pulsed Laser Deposition*) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau (Fig. II. 3) dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts).

Le dépôt de couches minces de ZnO par PLD a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température [91]. La microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des couches de ZnO sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante. L'élévation de pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène [93].

L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique.

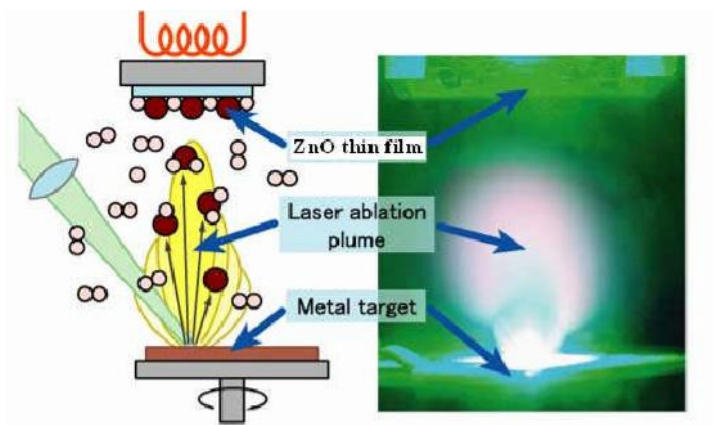


Figure II.3 : Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser[93].

II.3.2.4. L'évaporation sous vide

L'évaporation d'un matériau à déposer est obtenue en le chauffant par l'un des différents moyens : effet Joule, induction (couplage d'un générateur haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique (Fig. II.4). Dans le but d'augmenter la vitesse du film mince, l'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa) [95].

Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes. Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire de donner au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur [96].

D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation sont:

- la dissociation des oxydes.
- la réaction des matériaux à évaporer avec ceux avec lesquels ils sont en contact.
- les dégazages, la décomposition, les micro-explosions des matériaux à évaporer.
- la difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ.

L'évaporation reste, toute fois, une méthode particulièrement appréciée car on élabore ainsi des matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression est faible, ce qui est le cas pour le procédé d'épithaxie par jets moléculaires [97,98]. Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors équilibre thermodynamique.

La littérature montre que ce procédé est aussi bien adapté à l'élaboration des couches ZnO. En effet différentes couches minces de ZnO dopé ou non, ont été préparées avec succès par évaporation sous vide [99,100].

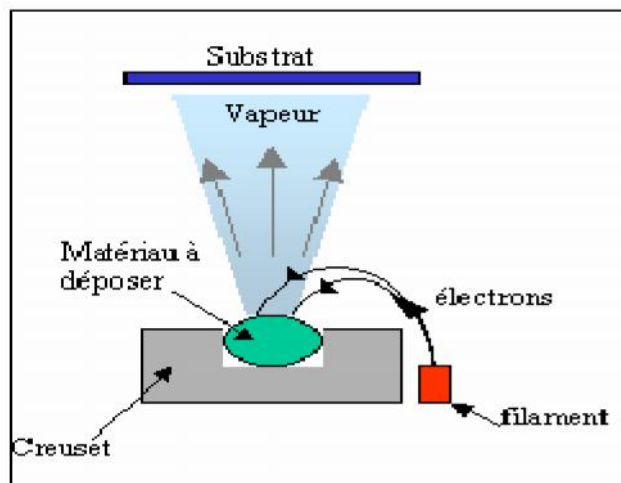


Figure II.4: Schéma conventionnel d'une évaporation thermique[95].

II.4. ELABORATION DES COUCHES MINCES PAR LA VOIE SOL-GEL

II.4.1. Historique de la méthode Sol-Gel

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques.

Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ces conditions offrent également la

possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, possédant des propriétés inédites.

Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application.

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen, qui décrit dès 1845 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». Le procédé sol-gel était né mais il fallut attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière. Dans les années 1930, la firme allemande Schott Glaswerke utilise pour la première fois le procédé de polymérisation sol-gel pour la fabrication de récipients en verre puis de rétroviseurs. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939.

Le principe du procédé sol-gel, autrefois appelé « chimie douce », repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. Il s'agit d'un processus de conversion en solution d'alcoxydes métalliques, tels que les alcoxydes de silicium, zirconium, aluminium, titane, ... L'espèce métallique soluble peut aussi contenir des constituants organiques qui peuvent être ajustés selon les applications

II.4.2. Généralités

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ». Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée « sol ». La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation.

Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable (un gel peut présenter un caractère élastique, mais pas de viscosité macroscopique). Le gel correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals.

Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé temps de gel (ou point de gel).

Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont :

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

La figure II.5 résume le principe du procédé sol – gel.

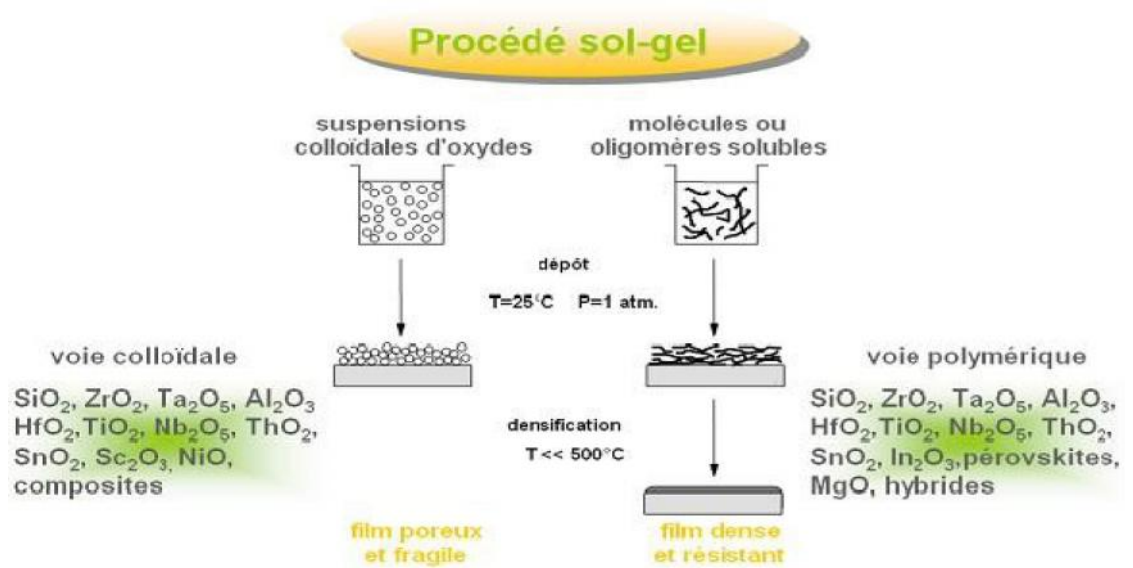


Figure II.5: Schéma conventionnel pour le procédé Sol-Gel [101].

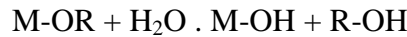
Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxyde et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M.

II.4.3. Polymérisation minérale

L'élaboration de réseaux d'oxydes (oxo- ou hydroxo-polymères), par procédé sol-gel, se déroule via des réactions de polymérisations inorganiques en solution à partir de précurseurs moléculaires (Fig. II.6), généralement des alcoxydes métalliques : M(OR)_n où M est un métal de degré d'oxydation n (par exemple : Si, Ti, Zr, Al, Sn) et OR un groupement alcoxyde correspondant à un alcool déprotonné. Cette polymérisation se déroule en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation. L'hydrolyse et la condensation d'alcoxydes métalliques sont équivalentes à une substitution nucléophile des ligands alcoxy par des espèces hydroxylées XOH.



- **Réaction d'hydrolyse (cas où $X=H$)**



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

- **Réaction de condensation (cas où $X=M$)**

Elle consiste en la conversion des fonctions hydroxy (ou plus rarement alcoxy) en espèces M-O-M. Cela correspond à la formation du réseau macromoléculaire minéral qui peut alors se faire via des réactions de polycondensation (formation de ponts oxo par réactions d'oxolation) avec élimination d'eau ou d'alcool :



Il s'agit d'une oxolation. La liaison entre atomes est assurée par un pont oxo (-O-).

- **Cas des alcoxydes de silicium**

Les alcoxydes de silicium réagissent très lentement avec l'eau, et sont d'ailleurs indéfiniment stables en l'absence d'eau. C'est pourquoi, la synthèse de gels de silice requiert une étape d'hydrolyse. Les précurseurs commerciaux les plus répandus sont les tétraméthoxy- et tétraéthoxysilanes (en abrégé TMOS et TEOS respectivement). Les alcoxydes de silicium étant non miscibles à l'eau, on utilise un co-solvant (généralement l'alcool parent) pour effectuer la réaction.

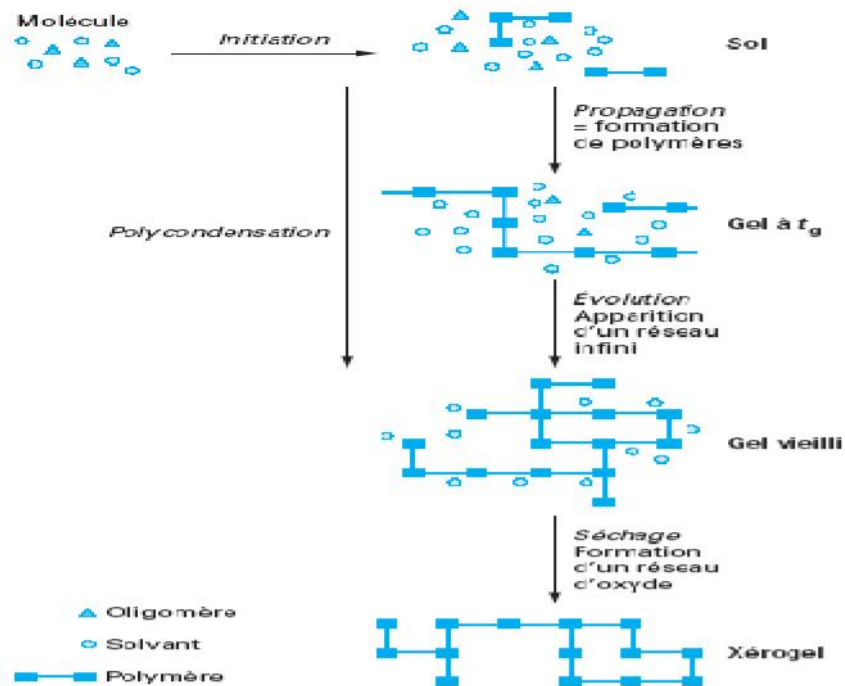


Figure II.6: Description schématique du processus de polymérisation sol-gel [101].

L'étape d'hydrolyse étant très lente avec l'eau pure, on ajoute toujours un catalyseur, qui peut être un acide ou une base. Comme on le verra plus tard, ces deux types de catalyseurs conduisent à deux types de gels très différents.

Dans le cas, par exemple, de la synthèse d'un verre de silice, on utilise un alcoxyde de silicium $\text{Si}(\text{OR})_4$.

→ Hydrolyse : $\text{Si-OR} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Si-OH} + \text{ROH}$ (par ex. $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4 + 4 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

→ Condensation : $\text{Si-OH} + \text{RO-Si} \Rightarrow \text{Si-O-Si} + \text{ROH}$ ou $\text{Si-OH} + \text{HO-Si} \Rightarrow \text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O}$

II.4.4. Gélification et structure du gel

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

Les paramètres influençant les réactions sont la température, le pH, la nature du précurseur et du solvant et les concentrations des réactifs. Cependant, les plus significatifs sont le pH et le rapport $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{M}]$.

II.4.5. Influence du pH

Un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique. Un fort taux d'hydrolyse (pH acide) favorise donc la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique. Sous catalyse acide, qui est la voie de synthèse la plus rapide, le gel formé est appelé « gel polymérique », on obtient après gélification une structure ouverte comme le montre la figure II.7.

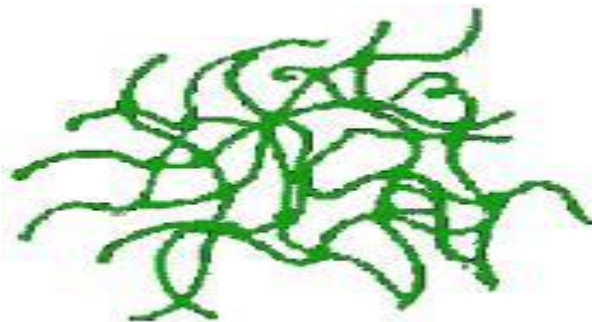


Figure II.7 : Gel polymérique [101].

Un taux faible d'hydrolyse (pH basique) favorise plutôt la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale (Fig. II.8). Dans le cas de la catalyse basique, la taille des pores est contrôlable (contrairement à la catalyse acide). Le gel formé est appelé « gel colloïdal » et possède une structure à larges pores (clusters).

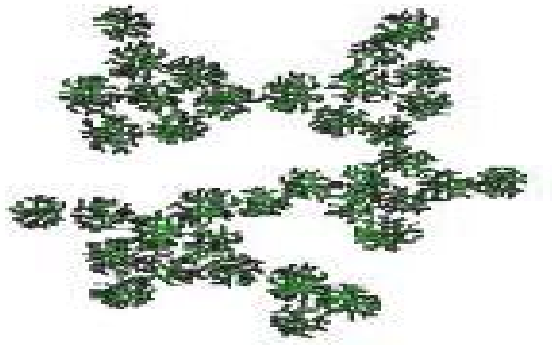


Figure II.8 : Gel colloïdal [101].

Par exemple, l'hydrolyse de la silice, selon qu'elle a lieu en milieu acide ou basique, donne des produits totalement différents. En milieu acide, on obtient une structure polymérique en chaîne qui conduit à des films denses, tandis qu'en milieu basique on forme des particules colloïdales qui donnent des films poreux.

II.4.6. Vieillissement du gel

La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point de gel ; elle se poursuit. L'ensemble de ce processus d'évolution du gel au cours du temps est appelé vieillissement.

Le vieillissement du gel se traduit par des modifications physico-chimiques qui ont lieu après la gélification. 3 processus peuvent se produire :

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

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

II.4.7. Séchage des gels

Une fois gélifié, le matériau subit le séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume.

Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux (Fig.II.9).

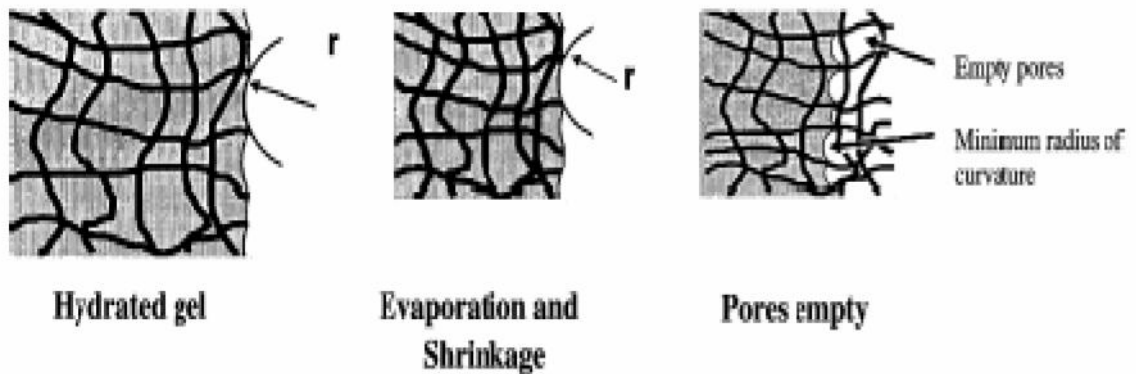


Figure II.9 : Evaporation des solvants [101].

Il existe plusieurs types de séchages permettant d'obtenir des matériaux de types différents (Fig.II.10).

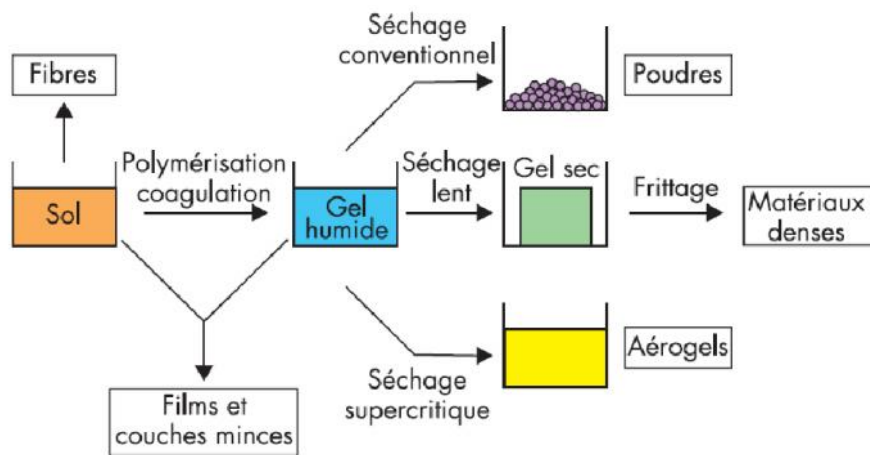


Figure II.10 : Types de séchages [101].

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

L'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau. Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. Le séchage du gel

constitue une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel. La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau.

aérogel : séchage en conditions critiques (dans une autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume

L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aéro-gel n'ayant subi aucune densification. On obtient ainsi un matériau très poreux avec des propriétés d'isolation exceptionnelles. Le passage du "sol" au "gel", dont la viscosité peut être contrôlée, permet également la réalisation de fibres et de films sur divers supports par trempage ou vaporisation.

II.4.8. Structure d'un aérogel

Les xérogels sont généralement plus denses que les aérogels.

Si le sol-gel permet d'obtenir des matériaux de grande pureté et homogénéité à compositions variées, voire exotiques, la voie liquide d'élaboration autorise également une mise en forme très diversifiée.

À partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux denses ou massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films ou couches minces (Fig. II.11).

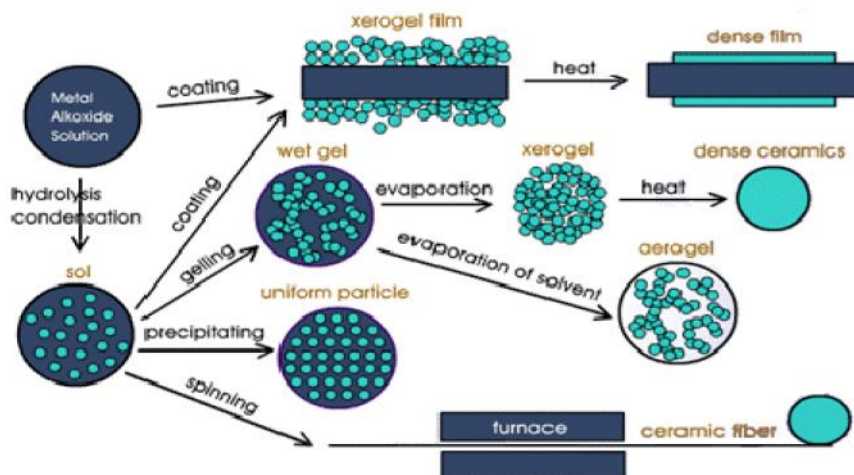


Figure II.11 : Différentes formes des matériaux (denses ou massifs) [101].

Lors de la synthèse par voie inorganique, des particules colloïdales de solides indépendantes sont souvent formées dans la 1ère étape du procédé. Cela mène alors à un sol. Chaque particule colloïdale possède une structure interne d'enchevêtrements plus ou moins denses. Dans la 2ème étape, ces particules vont se lier entre elles afin de former un réseau tridimensionnel de structure ouverte. Cela mène alors au gel. Selon le mode de séchage, ce procédé peut amener à la formation de matériaux très denses que sont les céramiques [101].

II.5. MISE EN ŒUVRE ET TECHNIQUES DE DEPOT

Les deux procédés les plus connus pour la réalisation de couches minces avec contrôle de l'épaisseur déposée sont le trempage-retrait (dip-coating) et l'enduction centrifuge (spin-coating).

Les deux procédés sont utilisés à température ambiante et pression ordinaire (Fig. II.12). Les épaisseurs des films sont contrôlées par variation de la vitesse de dépôt.

Le trempage consiste à plonger la pièce à revêtir directement dans un bain d'alcoxyde. Les réactions d'hydrolyse-condensation se produisent ensuite spontanément à l'air. Cette technique permet de réaliser, en une seule opération, des dépôts sur les deux faces d'un vitrage de plusieurs m². L'épaisseur des films peut varier de 100 nm à quelques micromètres.

Dans le cas des dépôts à la tournette (spin-coating), les processus sont similaires à ceux intervenant pour le trempage et l'état xérogel est atteint en quelques minutes. Le sol n'étant souvent pas très visqueux, il est possible d'obtenir des dépôts fins et uniformes, qui peuvent être ensuite transformés en verres par traitement thermique.

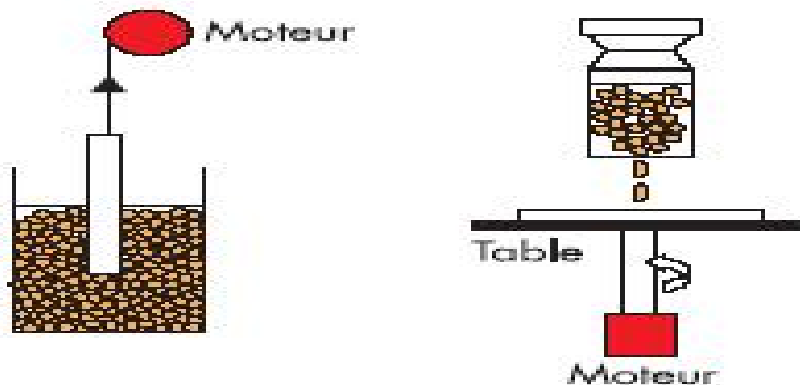


Figure II.12 : Trempage/retrait

Enduction centrifuge

II.5.Couches minces

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

tement simultané des deux faces et la possibilité de former des multi-couches. Il permet également de réaliser des revêtements multi-composants (SiO₂-TiO₂) en mélangeant simplement les alcoxydes correspondants dans la solution de départ.

Il est aussi possible d'optimiser la morphologie des films en fonction des applications recherchées : films poreux ou denses selon le pH de l'hydrolyse de la silice par exemple. Un composé organique peut également être ajouté à la matrice minérale. Il permet de réduire le degré de liaison, d'augmenter l'adhésion du film et surtout d'introduire des groupes fonctionnels réactifs.

Le procédé sol-gel permet de réaliser des couches minces sur des supports très différents : verres, céramiques, métaux, polymères. Il ouvre, de ce fait, la porte à des applications très variées.

Les principales applications des revêtements sol-gel ont pour objet la modification des propriétés optiques : coloration, antireflet, absorption des UV, pouvoir réfléchissant, contraste des écrans cathodiques. La tendance actuelle pour créer de nouveaux produits verriers, avec de nouvelles fonctionnalités, est de modifier la surface du verre par un dépôt plutôt que de changer sa composition. Le procédé sol-gel permet de réaliser des films colorés transparents ou opalescents qui trouvent des applications dans les lampes halogènes, les verres automobiles ou encore les bouteilles.

II.6. AVANTAGES ET INCONVENIENTS

II.6.1. Les avantages du procédé Sol-Gel

- ☞ Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur

- ☞ Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux (véritables nanocomposites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques

- ☞ Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération

- ☞ Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération

II.6.2. Les limites du procédé Sol-Gel

- ☞ Coût des précurseurs alcoxydes élevé

- ☞ Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs

Les procédés sol-gel ne sont évidemment pas compétitifs pour la production de forts tonnages de verre. Cependant, ils peuvent trouver des créneaux intéressants pour la fabrication de produits à forte valeur ajoutée. En particulier, l'élaboration de couches minces à propriétés mécanique ou climatique, électrique ou électronique, magnétique ou optique, est sûrement la voie la plus prometteuse pour l'émancipation d'un tel procédé dans la mesure où les inconvénients cités sont alors minimisés.

La plupart des développements industriels concernent aujourd'hui le dépôt de revêtements et l'élaboration de verres organo-minéraux

II.7. PREPARATION DU SOL

II.7.1. Choix des substrats

Le choix des substrats est dicté par :

- l'adhésion : la solution doit adhérer au substrat.
- La composition chimique du substrat : le substrat ne doit pas contaminer les couches déposées par diffusion au cours des recuits.
- les propriétés physiques : les propriétés physiques des substrats doivent être en accord avec le type d'étude qu'on veut mener, par exemple pour l'étude des propriétés optiques de guidage d'onde il est impératif de choisir un substrat ayant un indice de réfraction inférieur à celui du matériau à déposer. Un autre exemple est celui du coefficient de dilatation thermique, ce dernier doit être adéquat avec les recuits effectués.

II.7.2. Préparation de la solution pour déposer ZnO pur

La solution se compose :

- ☞ d'une masse de l'acétate de zinc deux fois hydraté $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ diluée dans 25 cm^3 d'éthanol (C_2H_5OH) de manière à obtenir une solution 0.1 molaire (0.1 mol/l) donc la masse équivalente à cette concentration se calcule comme suit :

La masse molaire de $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ est : 219.5 g/mol ($65.5 + 2 \times (12 + 3 \times 1 + 2 \times 16) + 2 \times 18$)

Pour une concentration molaire de 0.1 mol/l la masse sera 21.95 g/l

I.e. : $21.95\text{ g} \rightarrow 1\text{ l} = 1000\text{ cm}^3$

$m \rightarrow 25\text{ cm}^3 \quad m = 25 \times 21.95 / 1000 = 0.54875\text{ g}$

Remarque

On pèse cette masse de l'acétate de zinc deux fois hydraté puis on le verse dans les 25 cm^3 d'éthanol mesuré à l'aide d'un bécher gradué

- ☞ quelques gouttes (0.18 ml) d'un catalyseur qui est le MEA (monoéthanolamine ou tout simplement l'éthanolamine ETA) de formule chimique C_2H_7NO ($NH_2-CH_2-CH_2-OH$) de même concentration que la solution précédente i.e. : 0.1 mol/l.
- ☞ on met le barreau magnétique dans le bécher qui contient la solution puis on pose ce lui ci sur l'agitateur thermique tout en contrôlant la température et dès qu'elle atteint la valeur 60° on la laisse durant 1 heure de temps après on stoppe l'agitation thermique pour laisser la solution se stabiliser pendant 24h.

II.7.3. Nettoyage des substrats

Les substrats utilisés dans le cadre de ce travail sont des lames de verre de silice SiO_2 , d'indice de réfraction $n = 1,513$ pour une longueur d'onde incidente $\lambda = 632,8\text{nm}$, et de température de transition vitreuse $T_g = 650^\circ$. Avant de les tremper dans la solution, ces lames sont préparées selon le protocole suivant :

1. Nettoyage à l'eau distillée dans une cuve à ultra son
2. Rinçage à l'alcool
3. Rinçage à l'acétone
4. Séchage

L'opération s'effectue pour 8 échantillons (substrats de verre) lavés (respectivement à l'aide de l'eau distillée, l'alcool, l'acétone) puis séché

II.7.4. Dépôt des couches

Après les 24h de repos de la solution :

Le substrat en verre, soigneusement préparé, est immergé dans la solution de dépôt à température et humidité de la salle de préparation. Après quelques secondes (15s) de trempage on le remonte à vitesse constante ($v = 4,6\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$). Pendant la phase de montée, on arrête l'agitation afin de stabiliser la surface de contact et éviter ainsi la formation de couches minces striées. On maintient immobile, hors de la solution de dépôt, le substrat recouvert d'une couche mince.

Pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils, Après chaque trempage le substrat imprégné est séché à une température de $T_s = 100^\circ\text{C}$ pendant 10mn. En effet le dépôt brut est gorgé d'eau, de solvant et d'autres impuretés organiques. Le soumettre à une température d'une centaine de degré l'expurgerait en grande partie de ceux-ci.

Le même travail se répète pour 8 échantillons jusqu'à la formation de 6 ou 8 couches.

II.7.5. Traitement des couches

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

II.7.5.1. Séchage des couches

Le séchage des couches minces est une étape très importante et très délicate car elle correspond à l'évaporation des solvants, c'est donc l'une des causes qui rend la réalisation d'un matériau solide difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau.

Nous nous sommes basés sur les études bibliographiques pour choisir la température et le temps de séchage adéquats. Ainsi, nos échantillons ont été séchés à 100°C pendant une durée de 10 mn [83]

II.7.5.2. Recuit thermique des couches

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

De tels défauts peuvent rendre l'échantillon inutilisable. Alors, nos échantillons (échantillon 5 avec 8 couches et l'échantillon 6 avec 6 couches) ont été recuits à 500°C pendant une durée d'une heure.

II.7.6. Irradiation UV des couches

L'irradiation des couches par une irradiation assez énergétique UV de longueur d'onde $\lambda=254\text{nm}$ pendant un temps conséquent de 9 heures permet d'exercer une influence sur les cristallites de ZnO. Cette influence permet d'agir sur la cinétique de croissance des cristallites. En effet cette influence permet non seulement une croissance mais aussi elle peut conférer aux cristallites des morphologies particulières et par conséquent les couches minces de ZnO peuvent acquérir des propriétés inédites

II.7.7. Préparation des solutions de dopage

Le choix du dopant est motivé par l'amélioration des propriétés physico-chimiques des couches minces de ZnO.

La solution se compose :

☞ d'une masse de l'acétate de zinc deux fois hydraté $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ diluée dans 25 cm³ d'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) de manière à obtenir une solution de 0.1 mol/l donc la masse qui équivaut à cette concentration se calcule comme suit :

La masse molaire de $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ est : 219.5 g/mol ($65.5 + 2 \times (12 + 3 \times 1 + 2 \times 16) + 2 \times 18$)

Pour une concentration molaire de 0.1 mol/l la masse sera 21.95 g/l

I.e. : 21.95 g \rightarrow 1 l = 1000 cm³

m \rightarrow 30 cm³ m = $30 \times 21.95 / 1000 = 0.6585\text{g}$

Pour le dopage par des couches de ZnO on a utilise des solutions de differences concentrations.

☞ Une masse de FeCl_2 présente 10% de la masse de l'acétate de Zinc deux fois hydraté ie. $m' = m \times 10\%$ ou $m' = 0.6585 \times 10 / 100 \Rightarrow m' = 0.06585\text{g}$

☞ Une masse de FeCl_2 présente 5% de la masse de l'acétate de Zinc deux fois hydraté ie. $m' = m \times 5\%$ ou $m' = 0.6585 \times 5 / 100 \Rightarrow m' = 0.032925$

☞ Une masse de FeCl_2 présente 2% de la masse de l'acétate de Zinc deux fois hydraté ie. $m' = m \times 2\%$ ou $m' = 0.6585 \times 2 / 100 \Rightarrow m' = 0.01317\text{g}$

☞ Une masse de FeCl_2 présente 1% de la masse de l'acétate de Zinc deux fois hydraté ie. $m' = m \times 1\%$ ou $m' = 0.6585 \times 1 / 100 \Rightarrow m' = 0.006585\text{g}$

Remarque

On pèse les deux masses, celle de l'acétate de zinc deux fois hydraté et celle du chlorure ferreux puis on les verse dans les 30 cm^3 d'éthanol mesurés à l'aide d'un bécher gradué.

☞ Quelques gouttes (1.8ml) d'un catalyseur qui est le MEA (monoéthanolamine ou tout simplement l'éthanolamine ETA) de formule chimique $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$ ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$) de même concentration que la solution précédente i.e. :0.1mol/l.

☞ on met le barreau magnétique dans le bécher qui contient la solution puis on pose celui-ci sur l'agitateur thermique tout on contrôlant la température et desquelle atteint la valeur 60°C on la laisse durant 1 heure de temps après on arrête l'agitation thermique pour laisser la solution se stabiliser pendant 24h

II.8. CONCLUSION

Au cour de ce chapitre nous avons donné un aperçu sur les méthodes les plus importantes et les plus utilisées pour l'élaboration des couches minces, nous avons ensuite opté pour la méthode Sol-Gel à cause des multiples avantages qu'elle présentent.

Pour élaborer nos couches minces de ZnO nous avons d'abord commencé par une recherche bibliographique qui nous a guidé notre choix pour trouver les conditions d'élaboration, or la qualité de nos couches a parés bonne

Les techniques adoptées pour l'élaboration des échantillons étudiés, dip-coating et spin-coating, sont faciles à mettre en oeuvre et peu onéreuses. L'obtention des échantillons s'effectue à température ambiante et sans contraintes particulières. Les deux techniques utilisent des réactifs en solution et permettent d'obtenir des films minces de dimensions appréciables. La maîtrise de ces deux techniques nous a permis d'élaborer avec succès les couches minces pour ZnO pur et ZnO dopé.

CHAPITRE III
CARACTERISATION
STRUCTURALE DES COUCHES
MINCES DU ZnO

III.1. INTRODUCTION

L'identification des matériaux nécessite des techniques de caractérisation différentes et complémentaires ; nous décrirons dans ce chapitre les trois techniques que nous avons utilisées pour caractériser nos couches minces de ZnO pures et dopées par le Fer. Ces techniques sont la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge. Par le biais de ces trois méthodes nous pouvons déduire la structure et le degré de cristallinité, mettre en évidence l'incorporation d'éléments de dopage dans la structure de base, faire ressortir l'existence des différentes phases dans les matériaux élaborés et faire apparaître les groupements chimiques présents.

III.2. CARACTERISATION STRUCTURALE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

La diffraction des rayons X est une méthode très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Elle s'applique à des milieux cristallins possédant un arrangement périodique ordonné. Elle permet d'identifier facilement les phases cristallisées présentes par comparaison avec des bases de données de plus de 69500 composés répertoriés (JCPDF). Aussi elle permet de déterminer plusieurs paramètres structuraux tels que les paramètres de maille, les positions cristallographiques des atomes, la taille et l'orientation des cristallites constituant le matériau.

III.2.1. Principe de la diffraction des rayons X

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 0.01 et 10 Å. Mais le domaine utilisé pour la caractérisation des matériaux est 0.1-10Å. La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente qui se produit lorsqu'ils interagissent avec la matière organisée. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Elle dépend donc de la structure cristallographique. Lorsqu'un faisceau incident de rayons X monochromatiques est focalisé sur l'échantillon à caractériser, il interagit avec le nuage électronique des atomes. Si l'échantillon présente une structure cristalline il peut y avoir un phénomène de diffraction, lorsque les ondes associées aux rayons X sont en phase, ce qui arrive lorsque la condition de Bragg est satisfaite :

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

où

$d_{(hkl)}$ représente la distance inter-réticulaire du réseau cristallin.

λ est la longueur d'onde du faisceau incident.

n est un entier qui représente l'ordre de la réflexion.

θ représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon.

Cette condition dépend de la distance entre les plans réticulaires du réseau cristallin, ainsi chaque famille de plans de distance inter-réticulaire $d_{(hkl)}$ est à l'origine d'un faisceau diffracté sous un angle d'incidence θ .

III.2.2. Principe de fonctionnement du diffractomètre

Comme tous les appareils utilisant les rayonnements corpusculaires ou photoniques le diffractomètre est constitué de trois éléments fondamentaux: La source du rayonnement (tube à rayons X), le porte échantillon (goniomètre) et le système de détection.

La figure III-1 représente un diffractomètre Bruker D8 Advance [102]. Dans ce type de diffractomètre la source des rayons X est fixe alors que le détecteur est animé d'un mouvement de rotation de vitesse $\omega = 2d/dt$. Le détecteur donc tourne d'un angle 2θ tandis que le goniomètre qui porte l'échantillon tourne d'un angle θ . Un balayage des angles est alors effectué. Lorsqu'un angle correspondant à une famille de plans (hkl) où la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée. Après la détection des photons, le compteur les transforme en charge électrique, ensuite ils sont amplifiés par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du spectre avec les différents pics de diffraction.

La procédure d'identification du réseau cristallin est basée sur la méthode des poudres dans laquelle on suppose que la probabilité de trouver une famille de plans (hkl) en position de Bragg est identique à toute autre famille (h'k'l') ce qui est le cas dans un assemblage de cristaux fins ou dans un échantillon polycristallin.

C'est de cette façon qu'on construit la banque de données des échantillons de référence JCPDF. Une fois que le composé est identifié, on peut vérifier par exemple si l'échantillon présente une orientation préférentielle en comparant les intensités diffractées de chaque pic avec celles de l'échantillon de référence en poudre.

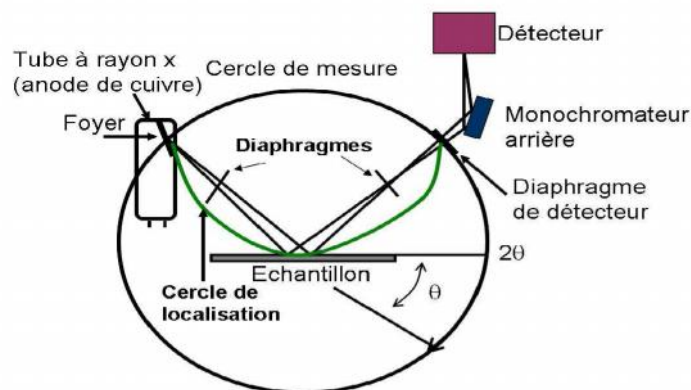


Figure III.1: Schéma de principe du montage d'un diffractomètre RX [102].

III.2.3. Caractérisation par DRX des couches minces de ZnO

Pour caractériser nos échantillons de couches minces de ZnO nous avons utilisé un diffractomètre de type Bruker D8 Advanced (Fig.III.2) utilisant un rayonnement X provenant de l'émission K du Cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,5402 \text{ \AA}$.



Figure III.2 : Image d'un diffractomètre Bruker D8Advanced

III.2.3.1. Diagrammes de diffraction X des échantillons de couches minces de ZnO pur

III.2.3.1.1. Cas d'un échantillon de 6 dépôts après séchage mais sans recuit thermique et sans irradiation UV (Effet du séchage)

Le spectre de la diffraction X d'une couche mince de ZnO (échantillon A de 6 dépôts) déposée sur un substrat en verre et après séchage à 100°C pendant 10mn (Fig.III.3) a montré qu'il n'y a pas de pics de diffraction ce qui signifie que le séchage à 100°C ne permet pas la formation de ZnO (Pas de formation de cristallites de ZnO de taille appréciable). Le séchage ne permet alors que l'évaporation des solvants utilisés pour la préparation des solutions.

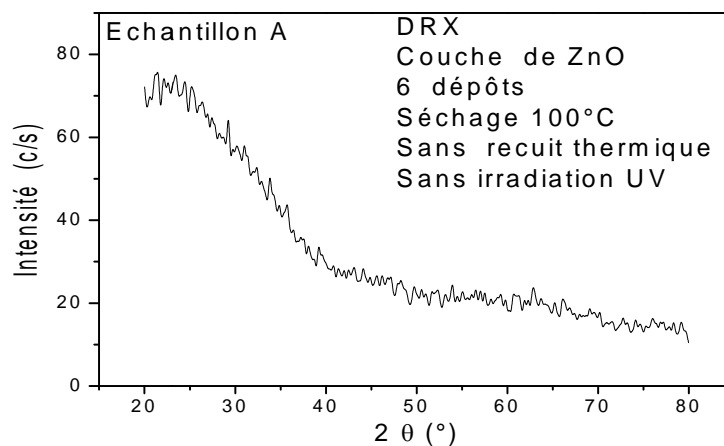


Figure III.3 : Spectre de diffraction X d'une couche mince de ZnO déposée sur un substrat en verre et après séchage à 100°C pendant 10 mn

III.2.3.1.2 Cas d'un échantillon de 6 dépôts après séchage et irradiation UV mais sans recuit thermique (*Effet de l'irradiation UV*)

Le spectre de la diffraction X de l'échantillon A après avoir subi une irradiation UV d'une longueur d'onde $\lambda=254\text{nm}$ pendant 9 heures est montré sur la figure III.4. On peut observer des pics de diffraction de faible intensité, ce qui signifie qu'il y a eu formation des cristallites ZnO mais de tailles très petites due à la faible intensité de l'irradiation UV qui est de 8W.

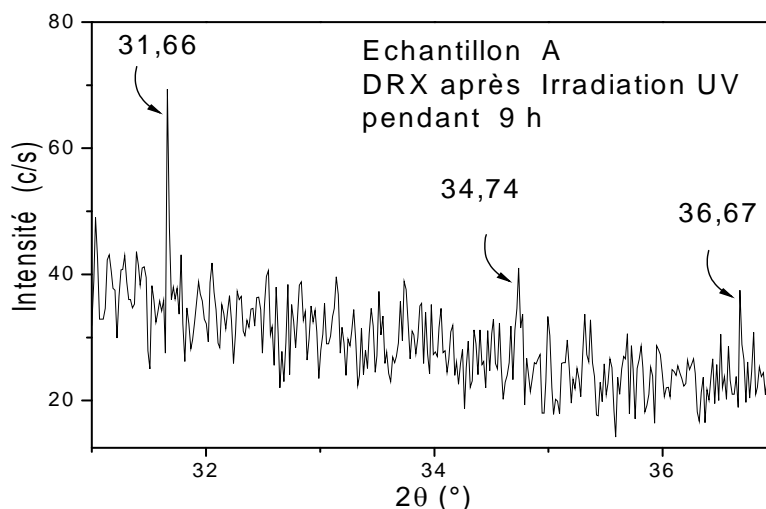


Figure III.4 : spectre de diffraction X d'une couche mince de ZnO déposé sur un substrat en verre après séchage à 100°C pendant 10 mn et irradiation de 9h

On remarque l'apparition de trois pics qui sont situés à $2\theta = 31.66^\circ$, $2\theta = 34.74^\circ$ et $2\theta = 36.67^\circ$ et qui correspondent aux plans (100), (002) et (101) de la structure hexagonale (type wurtzite) de ZnO d'après le fichier JCPDS N°36 1451 (Tabl.III.1). L'apparition de ces trois pics indique une orientation aléatoire des cristallites de ZnO avec une légère préférence pour la direction [100].

Tableau III.1 : Fiche JCPDS de ZnO.

| 36-1451 | | Wavelength= 1.5418 | | | | |
|---|--------------------------------|--------------------|------|-----|---|---|
| ZnO | | 2θ | Int. | h | k | l |
| Zinc Oxide | | 31.706 | 57 | 1 | 0 | 0 |
| | | 34.451 | 44 | 0 | 0 | 2 |
| | | 36.283 | 100 | 1 | 0 | 1 |
| | | 47.349 | 25 | 1 | 0 | 2 |
| Zincite, syn | | 56.623 | 32 | 1 | 1 | 0 |
| Rad.: CuKα1 λ: 1.540590 | Filter: Graph Mono | d-sp: Diff. | | | | |
| Cut off: 17.7 | Int. Diffract. | 1/Icon | | | | |
| Ref: McMurdo, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986) | | 63.901 | 29 | 1 | 0 | 3 |
| | | 66.441 | 4 | 2 | 0 | 0 |
| | | 68.076 | 25 | 1 | 1 | 2 |
| | | 69.184 | 11 | 2 | 0 | 1 |
| | | 72.630 | 2 | 0 | 0 | 4 |
| | | 77.028 | 1 | 2 | 0 | 2 |
| Syn: Hexagonal | S.G.: P6 ₃ mc (186) | 81.450 | 1 | 1 | 0 | 4 |
| a: 3.24982(9) | b: c: 5.20661(15) A. | 92.801 | 3 | 0 | 1 | 0 |
| α: | β: | γ: | z: 2 | mp: | | |
| Ref: Ibid. | | 95.405 | 6 | 2 | 1 | 1 |
| | | 98.730 | 4 | 1 | 1 | 4 |
| | | 103.063 | 2 | 2 | 1 | 2 |
| | | 104.253 | 3 | 1 | 0 | 5 |
| | | 107.556 | 1 | 2 | 0 | 4 |
| | | 110.555 | 3 | 3 | 0 | 0 |
| | | 116.458 | 6 | 2 | 1 | 3 |
| | | 121.737 | 4 | 3 | 0 | 2 |
| | | 125.367 | 1 | 0 | 0 | 6 |
| | | 134.180 | 3 | 2 | 0 | 5 |
| | | 136.752 | 1 | 1 | 0 | 6 |
| | | 138.768 | 2 | 2 | 1 | 4 |
| | | 143.195 | 3 | 2 | 2 | 0 |
| Color: Colorless | | | | | | |
| Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA, CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). $a(100) = \pm 0.01$. A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, spinel-type is reported by Kaczewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called chinese white, PZC, n°4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[Cell]: 47.62. | | | | | | |

III.2.3.1.3. Cas d'un échantillon de 6 dépôts apes séchage et recuit thermique (Effet du recuit thermique)

Le spectre de la caractérisation par diffraction X d'un échantillon B après un recuit thermique de 500°C pendant 1h (Fig.III.5) montre qu'il y a des pics de diffraction d'intensité appréciable et que les cristallites de ZnO ont tendance à croître suivant la direction [002]. Les deux pics observés sont situés à $2\theta = 34.53^\circ$ et $2\theta = 36.33^\circ$ correspondants aux plans (002) et (101) de la structure hexagonale de ZnO (Tabl.III.1). La croissance orientée suivant la direction [002] des cristallites de ZnO des couches déposées sur des substrats en verre a déjà été observée par plusieurs chercheurs [103].

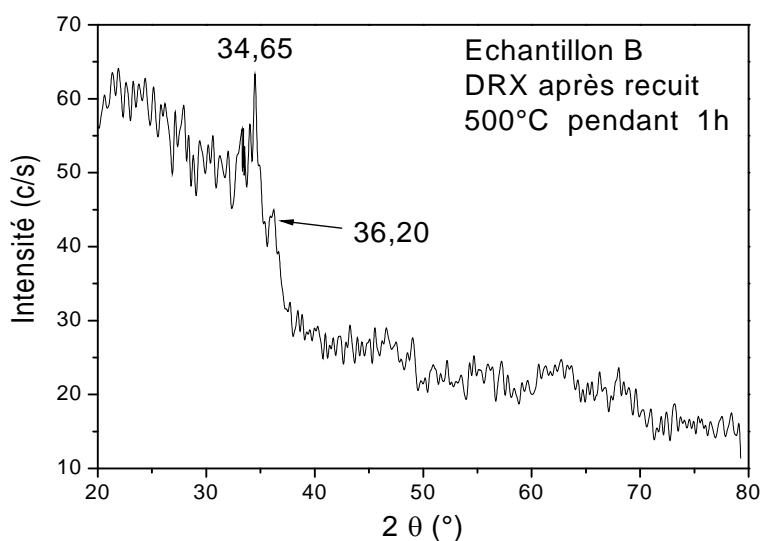


Figure III.5: spectre de diffraction X d'une couche mince de ZnO déposée sur un substrat en verre après séchage à 100°C de 10 mn et recuit à 500°C de 1h

En appliquant la relation de Scherrer (III-2) [104,105] (en supposant que les cristallites de ZnO sont sphériques), aux pics de diffraction nous avons pu déterminer les tailles moyennes des différentes cristallites qui forment la couche mince de ZnO déposée sur un substrat en verre. Les résultats sont regroupés dans le tableau III.2.

$$d = \frac{0,9 \lambda}{\Delta(\theta) \cos \theta} \quad \text{III. 2}$$

Où

d : la taille (diamètre) des nanocristaux.

λ : la longueur d'onde des rayons X utilisés.

$\Delta(\theta)$: la largeur à mi-hauteur mesurée pour chaque pic de diffraction.

θ : l'angle de diffraction de Bragg de chaque pic de diffraction.

Tableau III.2 : Tailles moyennes des cristallites de ZnO

| Plan de diffraction (hkl) | 2θ (°) | Taille moyenne (nm) |
|---------------------------|---------------|---------------------|
| (002) | 35.65 | 6.30 |
| (101) | 36.20 | 12.95 |

III.2.3.2. Diagrammes de diffraction des rayons X de couches minces de ZnO dopé par Fe

III.2.3.2.1 Cas d'un échantillon de 6 dépôts dopé Fe:10% après séchage et recuit thermique mais sans irradiation UV (*Effet du recuit thermique et de la concentration du dopage*)

La diffraction X d'un échantillon de couche mince de ZnO dopé par 10 % de fer après un séchage à 100°C et un recuit à 500°C de 1h mais sans irradiation UV a donné le spectre présenté sur la figure III.6.

Le spectre ne dévoile pas de pics de diffraction car la couche de ZnO dopé Fe:10% est dans un état amorphe.

Cette concentration de Fe relativement élevée a empêché la croissance des cristallites de ZnO.

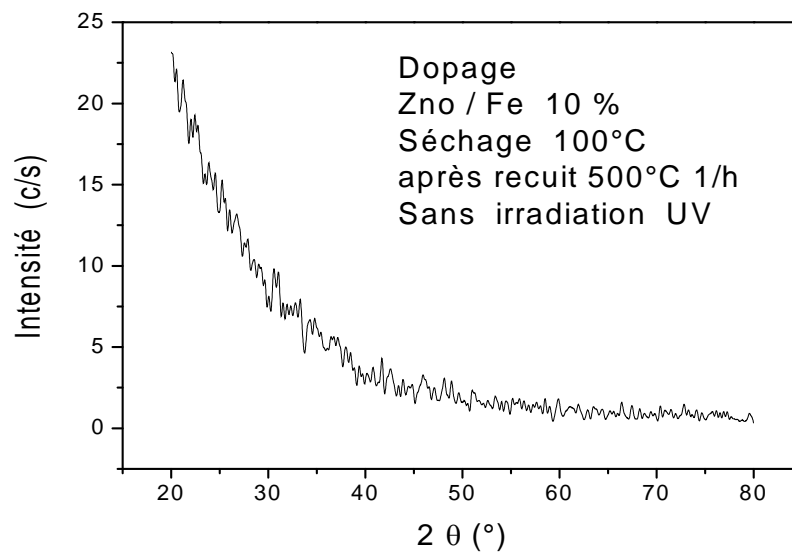


Figure III.6 : spectre de diffraction X d'une couche mince de ZnO dopé par 10% de Fe déposé sur un substrat en verre après séchage à 100°C de 10 mn, recuit à 500°C de 1h et sans irradiation UV

III.2.3.2.2. Cas d'un échantillon de 6 dépôts dopé Fe:10% après séchage et irradiation UV mais sans recuit thermique (*Effet de l'irradiation UV et de la concentration du dopage*)

La diffraction X d'un échantillon de couche mince de ZnO dopé par 10 % de fer après un séchage à 100°C et une irradiation UV de 9h mais sans recuit thermique a fourni le spectre présenté sur la figure III.7.

Sur ce spectre on ne voit pas de pics de diffraction car la couche de ZnO dopé Fe:10% est dans un état amorphe, car la concentration de Fe est relativement élevée ce qui a empêché la croissance des cristallites de ZnO.

Nous remarquons que pour une forte concentration de dopage de ZnO par du Fe, la formation et la croissance des cristallites de ZnO sont ralenties dans le cas d'un traitement optique et aussi dans le cas d'un traitement optique par irradiation UV

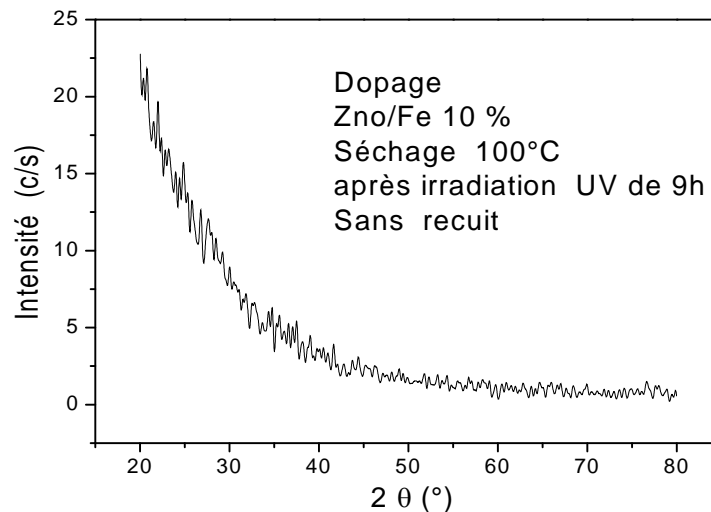


Figure III.7 : spectre de diffraction X d'une couche mince de ZnO dopé par 10% de Fe déposée sur un substrat en verre après séchage à 100°C de 10 mn, après irradiation UV de 9h et sans recuit thermique

Afin de minimiser l'effet de la concentration du dopage sur la croissance des cristallites de ZnO nous avons déposé des couches de ZnO avec une concentration réduite jusqu'à 1%. Le spectre de la diffraction X recueilli est présenté sur la figure III.8. Cette fois aussi on n'a pas observé de pics de diffraction.

Nous pensons qu'il faut augmenter le temps soit du traitement thermique soit celui de l'irradiation UV ou bien encore augmenter le nombre de dépôts pour avoir des couches de ZnO plus épaisses.

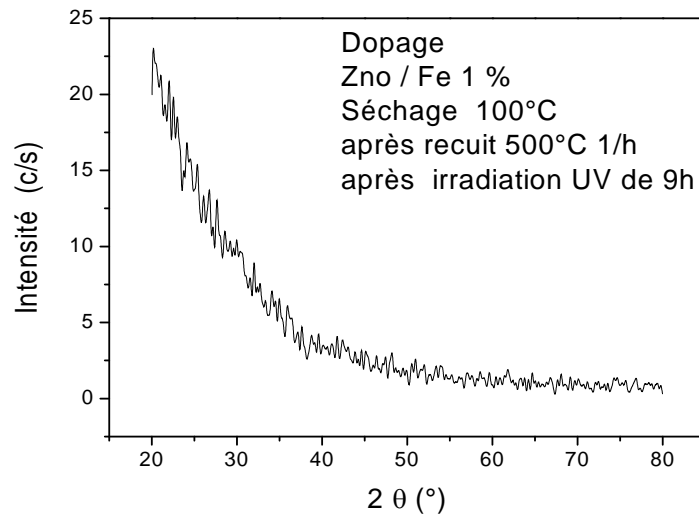


Fig.III.8 : spectre de diffraction X d'une couche mince de ZnO dopé par 1% de Fe déposée sur un substrat en verre après séchage à 100°C de 10 mn, après irradiation UV de 9h et recuit thermique de 100°C de 1 h

III.3. CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

III.3.1. Introduction

La spectroscopie Raman des solides est une méthode d'analyse des matériaux non destructive, rapide, et surtout elle est sensible à l'ordre à courte distance, ce qui permet d'obtenir des informations différentes mais complémentaires des techniques de la diffraction X.

La spectroscopie Raman permet de détecter de très faibles variations structurales en fonction d'un paramètre externe (température, pression, contrainte etc...) ce qui fait d'elle un outil idéal pour étudier des transitions de phases structurales. Elle permet aussi de détecter la présence d'impuretés en faible quantité (0.5%). Elle permet également la caractérisation des matériaux cristallisés ou amorphes (verres, catalyseurs, semi-conducteurs, matériaux carbonés, composés inorganiques et organométalliques, minéraux, polymères...).

C'est une des rares méthodes qui permet, à température ambiante, d'obtenir une caractérisation vibrationnelle ou chimique d'un matériau.

Les raies d'un spectre Raman (Stokes et anti-Stokes) sont caractéristiques de la composition chimique du matériau, de sa structure cristalline ainsi que de ses propriétés électroniques.

III.3.2. Principe de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est basée sur l'effet Raman, phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence ν_0 , une

partie de la lumière est absorbée et une partie est diffusée soit avec la même fréquence, c'est la diffusion élastique ou Rayleigh, soit avec une fréquence différente c'est la diffusion Raman. Si ν (diffusée) < ν_0 (incidente) on a une diffusion Raman Stokes, si ν (diffusée) > ν_0 (incidente) on a une diffusion Raman anti-Stokes d'intensité beaucoup plus faible [106].

Un spectre Raman est donc une empreinte vibrationnelle et rotationnelle du composé analysé au niveau moléculaire et/ou cristallin. Il se présente comme un ensemble de raies d'intensité variable dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes dans la molécule et dont l'observation est permise par les règles de sélection de la symétrie moléculaire (Fig.III.9).

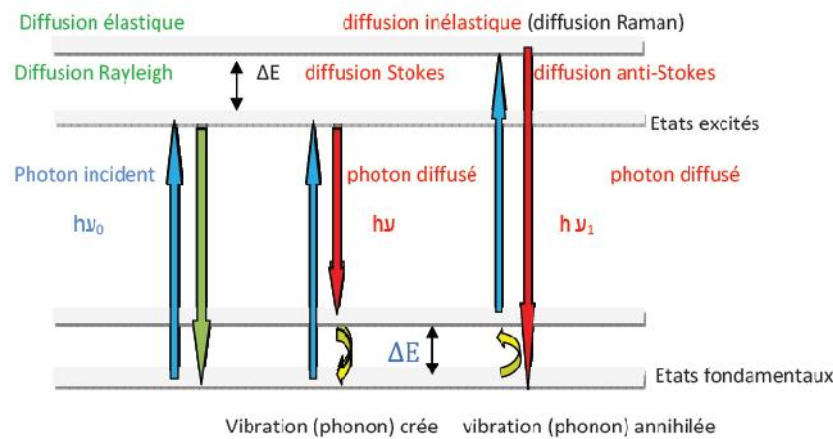


Figure III.9: Processus de diffusion Raman [106].

III.3.3. Principe de fonctionnement d'un spectromètre Raman

Le principe de fonctionnement (Fig. III.10) consiste à focaliser (avec une lentille) un faisceau de lumière monochromatique (donc une seule couleur, typiquement un faisceau laser) sur l'échantillon et à analyser la lumière diffusée en retour. Cette lumière est recueillie à l'aide d'une autre lentille et envoyée dans un monochromateur, son intensité est alors mesurée avec un détecteur.

Un spectromètre Raman est typiquement constitué par:

- d'une source de lumière monochromatique intense (un Laser).
- d'un compartiment échantillon pour études en mode macroscopique ou en mode microscopique.
- d'un monochromateur, élément dispersif à haute résolution pour la séparation des fréquences Raman.
- d'un détecteur : monocanal (photomultiplicateur) ou multicanal.
- d'un ordinateur de pilotage.

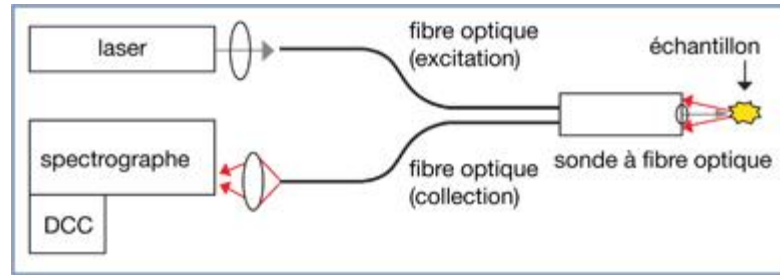


Figure III.10: Schéma de principe d'un spectromètre Raman [106].

III.3.4. Caractérisation des couches minces de ZnO par spectroscopie Raman

Les couches minces de ZnO ont été caractérisées par spectroscopie micro Raman à l'aide d'un spectrophotomètre de type Jobin - Yvon muni d'un microscope Olympus DX40 et utilisant un laser Helium Neon (He-Ne Raman rouge) de longueur d'onde d'excitation $\lambda=632,8$ nm dont la puissance est de 6mW

Le ZnO appartient au groupe d'espace $P6_3mc$. La théorie des groupes prédit la présence des modes de vibration A_1 (mode de vibration du phonon optique transversal et longitudinal), E_1 (mode de vibration du phonon optique transversal et longitudinal), E_2 (mode bas et mode haut) et deux modes B_1 , toute fois les principaux modes sont : $1A_1$ (TO) + $1A_1$ (LO) + $1E_1$ (TO) + $1E_1$ (LO) + $2E_2$, les deux modes B_1 ne sont pas actifs. Les modes A_1 (TO), A_1 (LO), E_1 (TO), E_1 (LO), E_2 (bas) et E_2 (haut) sont situés respectivement à 376 cm^{-1} et 578 cm^{-1} , 418 cm^{-1} , 583 cm^{-1} , 101 cm^{-1} et 436 cm^{-1} [107].

Les figures III.11 et III.12 présentent les spectres Raman obtenus respectivement à partir d'une couche mince de ZnO qui a subi une irradiation UV pendant 9 heures et d'une couche mince de ZnO qui a subi un recuit thermique de 500°C pendant 1 heure.

Le tableau III.2 regroupe les nombres d'onde des différents modes vibrationnels observés pour les deux couches. Les résultats obtenus sont spécifiques de la structure hexagonale (wurtzite) de ZnO et sont en accord avec ceux rapportés dans de nombreux travaux [107,108].

Les différences remarquées entre les deux spectres sont probablement dues aux conditions de préparations qui ne sont pas entièrement identiques et qui certainement ont conduit à l'obtention de cristallites de ZnO de taille, de morphologie et d'orientation différentes.

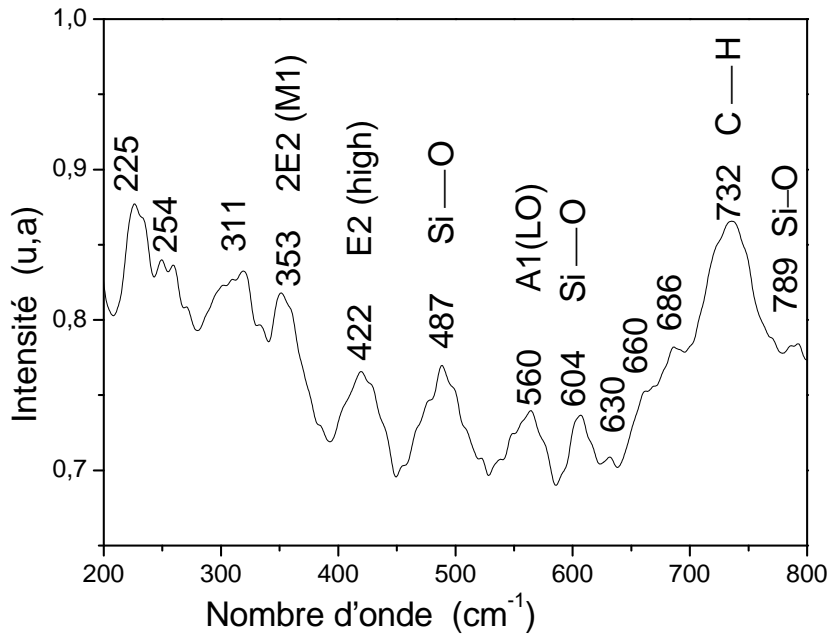


Figure III.11 Spectre Raman d'une couche mince de ZnO
(Une irradiation UV pendant 9 heures)

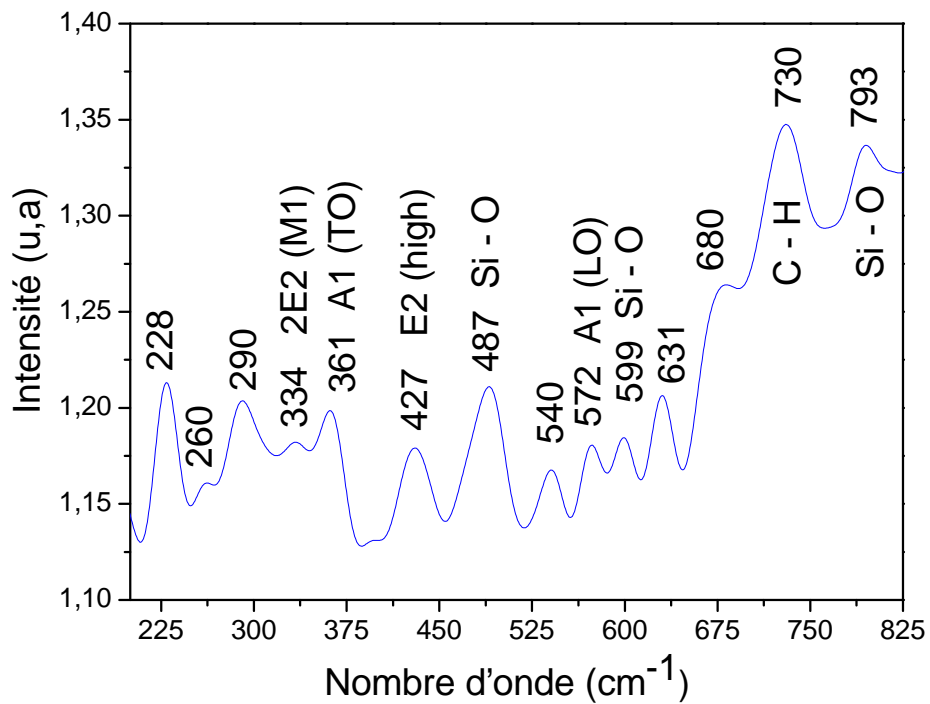


Figure III.12 Spectre Raman d'une couche mince de ZnO
(Un recuit thermique de 500°C pendant 1 heure)

Tableau III.2 : Nombres d'onde et modes vibrationnels correspondants

| Nombre d'onde (cm-1) Echantillon A | Nombre d'onde (cm-1) Echantillon B | Mode vibrationnel |
|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------|
| 225 | 228 | Z-O |
| 254 | 260 | Z-O |
| 311 | 290 | Z-O |
| | 334 | 2E2 (M1) |
| 354 | 361 | A1 (TO) |
| 422 | 427 | E2 (high) |
| 487 | 487 | Si - O |
| | 540 | Z-O |
| 560 | 572 | A1 (LO) |
| 604 | 599 | Si - O |
| 630 | 631 | Z-O |
| 660 | | Z-O |
| 686 | 680 | Z-O |
| 732 | 730 | C - H |
| 789 | 796 | Si - O |

III.4. CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

III.4.1.Introduction

Le spectre IR, est une véritable carte d'identité de la molécule, extrêmement riche en informations. Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les bandes d'absorption aux différentes liaisons rencontrées dans les composés.

Le dépouillement du spectre se fait en s'appuyant sur des tables fournies. La consultation des tables et le croisement des résultats permettent à ce stade une attribution probable des bandes et une identification des groupements chimiques correspondants.

III.4.2. Principe de la spectroscopie infrarouge

Une molécule peut être représentée par un ensemble d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. Sous l'action de l'agitation thermique; les molécules vont être animées de mouvements de translation, de rotation et de vibrations en ce qui concerne leurs liaisons chimiques. Ces vibrations se font à différentes fréquences qui dépendent de la nature des liaisons ainsi que de leur environnement.

Il est à noter que la plupart des fréquences des vibrations moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique. Ainsi si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à une des fréquences des vibrations de la molécule.

Cet état excité ne dure qu'une fraction de seconde et le retour à l'état fondamental libère l'énergie absorbée sous forme de chaleur. Les mesures par transformée de Fourier des absorbances permettent d'effectuer le dosage à des teneurs et quantités de matière très faibles.

Cette technique permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes, d'effectuer l'analyse de la composition chimique et d'accéder directement à la structure moléculaire des matériaux analysés.

III.4.3. Principe du spectrophotomètre infrarouge

Le spectrophotomètre IR dispose d'une source de rayonnement infrarouge, d'un réseau optique et d'un système permettant de diviser le faisceau en deux (l'un servant de référence et l'autre est utilisé pour analyser la substance étudiée) et enfin d'un photomètre transformant l'énergie reçue en énergie électrique. Le photomètre est couplé à un enregistreur (Fig.III.13).

Les positions des bandes d'adsorption d'un spectre IR sont repérées soit en longueur d'onde (nm) soit en nombre d'onde ν (cm^{-1}).

Le système de détection mesure la différence d'énergie entre les deux faisceaux et émet un signal proportionnel à cette différence. L'intensité absorbée est d'autant plus grande que la variation est importante.

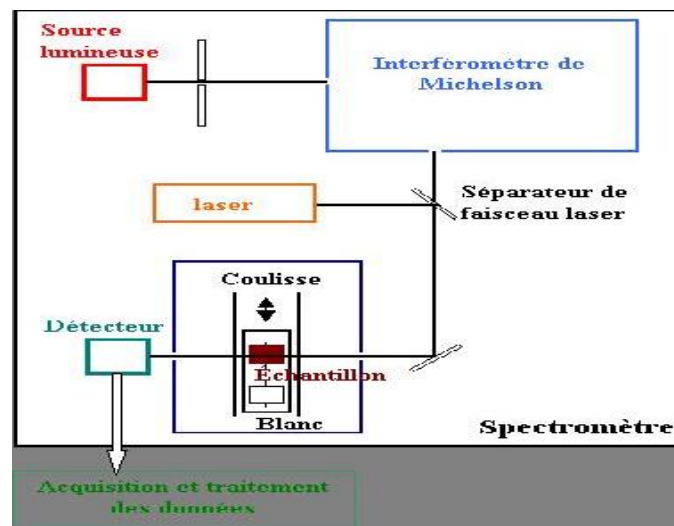


Figure III.13 : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier

III.4.4. Caractérisation des couches minces de ZnO par spectroscopie Infrarouge

Les figures III.14 et III.15 représentent les spectres infrarouges en mode absorption obtenus respectivement à partir d'une couche mince de ZnO qui a subi une irradiation UV pendant 9 heures et d'une couche mince de ZnO qui a subi un recuit thermique de 500°C pendant 1 heure.

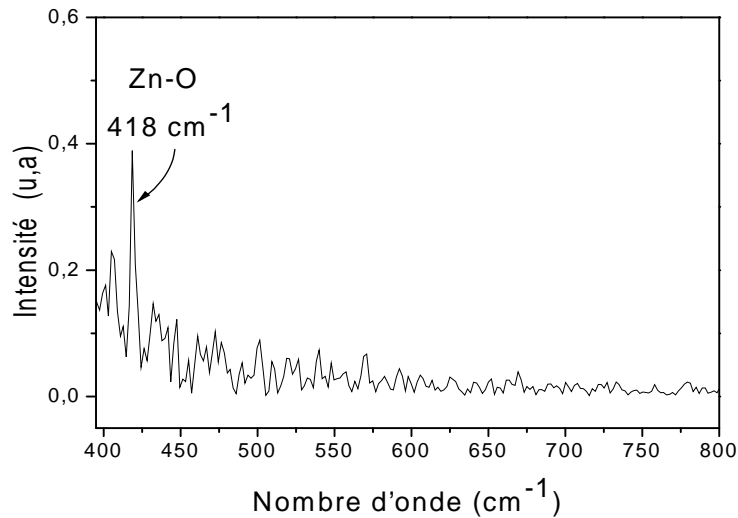


Figure III.14 : Spectre infrarouge d'une couche ZnO ayant subit une irradiation par UV pendant 9 heures

La bande située à 418 cm⁻¹ est typique à ZnO. Elle a été observée par X.Q. Wei [108] et elle est attribuée à l'absorption des vibrations de flexion de la liaison Zn-O.

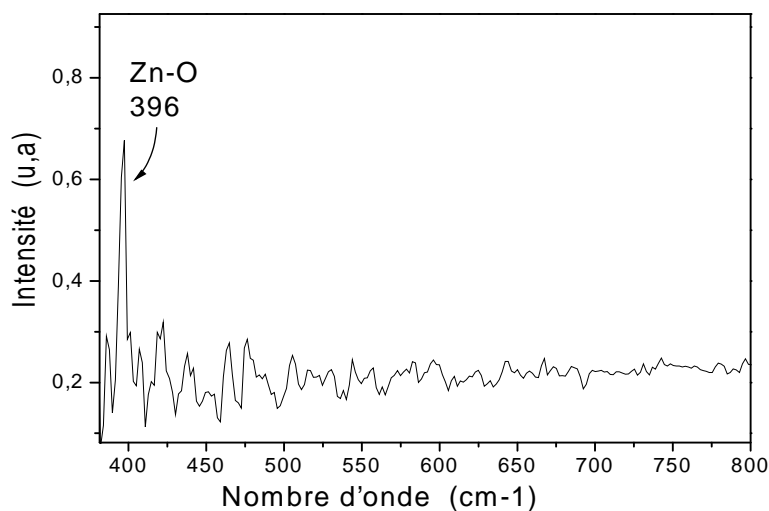


Figure III.15 : Spectre infrarouge d'une couche ZnO ayant subit un recuit thermique de 500°C pendant 1 heure

La bande située à 396 cm^{-1} à aussi été observée par les chercheurs [109] qui ont étudié les propriétés structurales et optiques de couches minces de ZnO dopées par Al et élaborées par la méthode sol-gel. Elle a aussi été observée par d'autres chercheurs [110] pour des couches minces de ZnO dopées par Co, donc on peut déduire que cette bande est propre à ZnO.

Les deux bandes observées chez les deux couches sont très proches et certainement elles sont dues au même mode de vibration. Le décalage constaté est probablement dû aux différences dans la méthode d'élaboration des deux couches.

III-5 CONCLUSION

Les trois méthodes de caractérisation structurale (diffraction X, spectroscopie Raman et infrarouge) des couches minces de ZnO élaborées par la méthode sol-gel selon deux processus différents (par un recuit thermique ou par une irradiation UV) ont confirmé la formation du composé ZnO de structure hexagonale (type wurtzite). Les tailles moyennes des cristallites de ZnO sont d'ordre nanométrique et elles ont été estimées à 6.30nm, 1.23nm.

Les légères différences observées dans les résultats de la caractérisation structurale sont dues aux processus d'élaboration qui peuvent conduire à des tailles et morphologies différentes des cristallites de ZnO.

Pour les solutions de ZnO dopées par du Fer, la formation et la cristallisation est ralentie par la présence du dopage et ce phénomène a été observé par plusieurs autres chercheurs [111].

CHAPITRE IV
CARACTERISATION OPTIQUE
DES COUCHES DE ZnO

IV.1. INTRODUCTION

Après avoir fait une étude structurale de nos couches minces de ZnO nous allons maintenant nous intéresser à leurs propriétés optiques par l'étude de leurs spectres de la densité optique (absorbance) et de la photoluminescence.

Les méthodes optiques permettent de déterminer un certain nombre de paramètres optiques. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques, d'être non destructives et ne nécessitent pas la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques.

On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

- Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que les mesures de l'absorption, de la transmittance et de la réflectance (spectrophotométrie UV Visible).
- Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que la photo et la cathodoluminescence (effet de luminescence), et les mesures ellipsométriques.

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

IV.2. CARACTERISATION PAR ABSORPTION OPTIQUE UV-VISIBLE

La caractérisation par absorption optique est devenue un outil important pour caractériser optiquement les échantillons transparents. A titre d'exemple elle est fortement utilisée pour mettre en évidence les effets du confinement quantique induit par la faible taille des cristallites et déterminer le gap optique du matériau.

Les mesures de densité optique effectuées à température ambiante sur nos échantillons ont été réalisées par un spectrophotomètre UV-visible du type Shimadzu UV 3101 PC dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 190 nm à 3200 nm.

IV.2.1. Principe de l'absorption optique UV-Visible

Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules.

Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour passer d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm.

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

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la variation de la concentration du constituant de ce milieu. On peut déterminer la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue.

En analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique. Ces méthodes d'analyses sont intéressantes car elles permettent de travailler sur de faibles quantités de substances et sont non destructrices vis-à-vis de l'échantillon. Elles s'appliquent à un très grand nombre de dosages.

IV.2.2. Principe du spectrophotomètre UV-Visible

Le spectrophotomètre UV-Visible est constitué de trois parties principales : La source du rayonnement, le porte échantillon et référence, et le système de mesure comme le montre la figure IV-1.

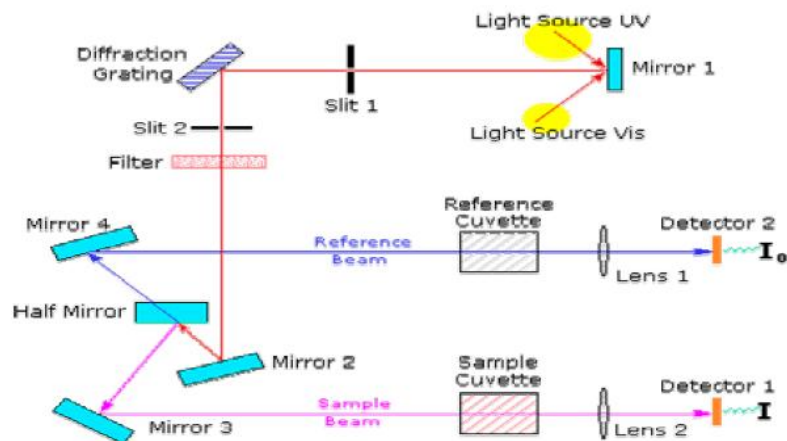


Figure IV-1: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [112]

A la sortie de la source, la lumière est polychromatique. Le monochromateur schématisé dans la figure rend le faisceau monochromatique. A la sortie de ce dernier le faisceau est envoyé sur deux miroirs, chacun des faisceaux résultants traverse ensuite soit l'échantillon soit la référence. Ensuite les deux faisceaux sont envoyés sur un photomultiplicateur puis vers un enregistreur.

IV.2.3. Caractérisation par absorption optique des couches minces de ZnO pures

IV.2.3.1. Cas d'une couche de ZnO ayant subi uniquement un séchage (effet du séchage)

La caractérisation par absorption UV-Visible d'un échantillon qui a subi un séchage à 100°C de 10mn mais sans recuit thermique et sans irradiation UV (Fig.IV.2) a montré qu'il n'y a aucune absorption propre à ZnO ce qui signifie que le séchage ne suffit pas à provoquer la formation de ZnO (Pas de formation de cristaux de ZnO de taille appréciable).

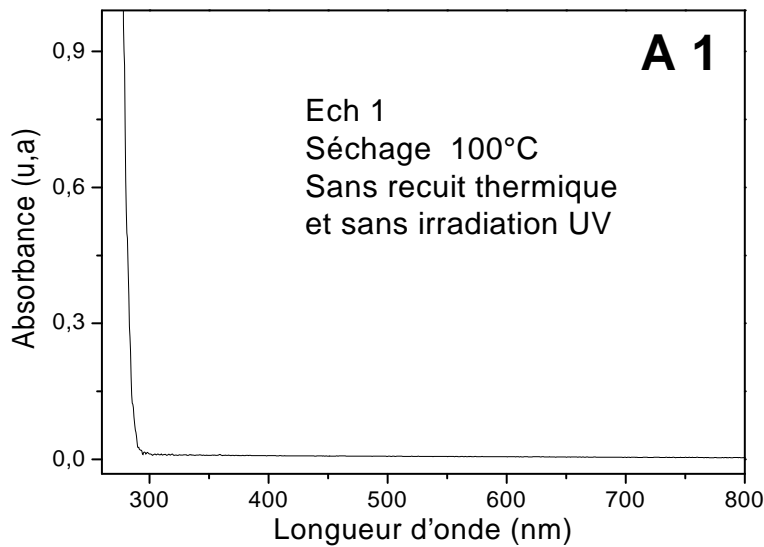


Figure IV.2: Spectre d'absorption UV-Visible d'une couche mince de ZnO déposée sur un substrat en verre après séchage à 100°C de 10 mn, sans irradiation UV sans recuit thermique

IV.2.3.2. Cas d'une couche de ZnO ayant subi un séchage et une irradiation UV (effet de l'irradiation UV)

La caractérisation par UV-Visible de l'échantillon précédent après qu'il soit irradié pendant 9h par une irradiation UV d'une longueur d'onde $\lambda=254\text{nm}$ (Fig.IV.3) a montré qu'il y a un début d'absorption dû à l'amorçage de la formation de ZnO, ce qui signifie qu'une irradiation UV peut provoquer la formation de ZnO (formation de cristallites de ZnO de taille appréciable).

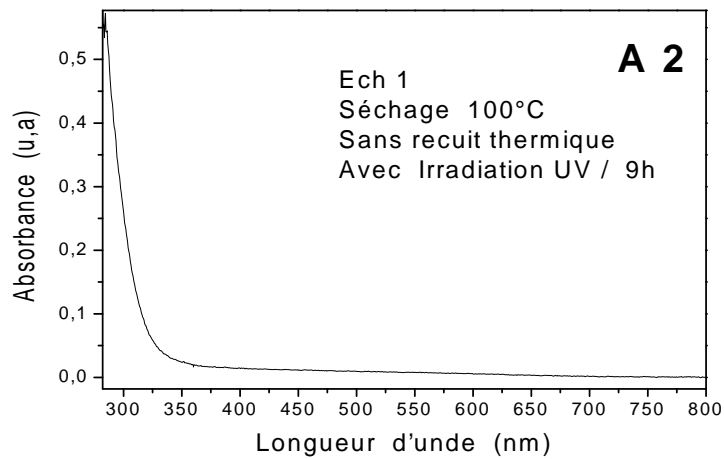


Figure IV.3 : spectre d'absorption UV-Visible d'une couche mince de ZnO déposée sur un substrat en verre après séchage à 100°C de 10 mn et irradiation UV de 9h sans recuit thermique

IV.2.3.3. Cas d'une couche de ZnO ayant subi un séchage et un recuit thermique (effet du recuit thermique)

La caractérisation par absorption UV-Visible d'une couche mince de ZnO ayant subi un recuit thermique à 500°C de 1heure (Fig.IV.4) a montré qu'il y a un épaulement d'absorption assez large (300-350nm) dû à la formation des cristallites ZnO, ce qui signifie qu'un recuit thermique provoque la formation de ZnO en un temps relativement court (formation de cristallites de ZnO de taille appréciable).

La largeur de l'épaulement indique une certaine dispersion de la taille des cristallites de ZnO.

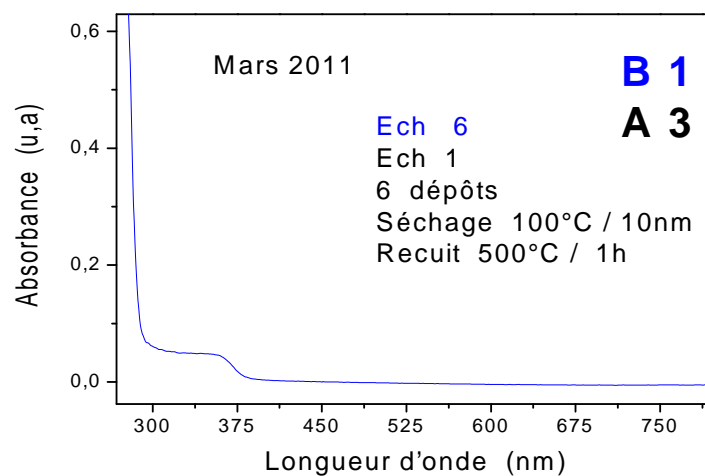


Figure IV.4 spectre d'absorption UV/Visible d'une couche mince de ZnO déposée sur un substrat en verre après séchage à 100°C de 10 mn et un recuit à 500°C de 1h

Pour mettre en évidence l'effet de l'irradiation UV et du recuit thermique sur les cristallites de ZnO, nous avons comparé les spectres de l'absorption optique précédents.

On voit bien (Fig.IV.5) que le seuil d'absorption, après l'irradiation UV ainsi qu'après le recuit thermique, se déplace vers les grandes longueurs d'onde. Ce déplacement permet de penser qu'il y a bien eu formation des cristallites de ZnO.

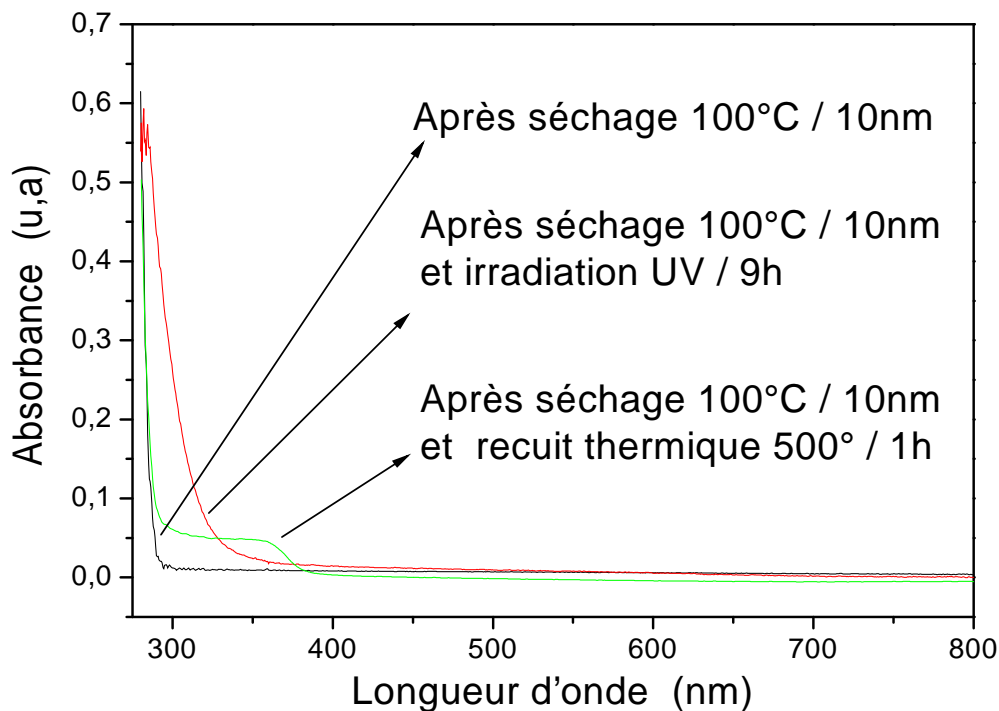


Figure IV.5 : Comparaison des deux spectres d'absorption UV-Visible d'une couche mince de ZnO déposée sur un substrat en verre après séchage à 100°C de 10 mn, sans recuit thermique mais après irradiation UV

IV.2.4. Gap optique de la couche mince de ZnO après irradiation UV et après recuit thermique

Les gaps optiques de la couche mince de ZnO avant et après irradiation UV d'une longueur d'onde $\lambda=254\text{nm}$ ont été déterminés par la méthode de la dérivée seconde (Fig.IV.6, Fig.IV.7 et Fig.IV.8).

Ils ont été estimés respectivement à 4.40eV, 4.23eV et 4.18eV qui sont des valeurs bien plus importantes par rapport à celles de ZnO massif $E_{g(\text{ZnO massif})} = 3.37\text{eV}$.

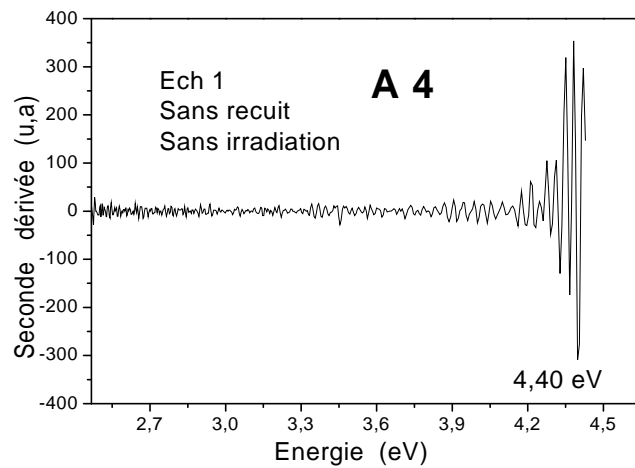


Figure IV.6 : Gap optique d'une couche mince de ZnO déposée sur un substrat en verre après séchage à 100°C de 10 mn, sans recuit thermique et sans irradiation UV

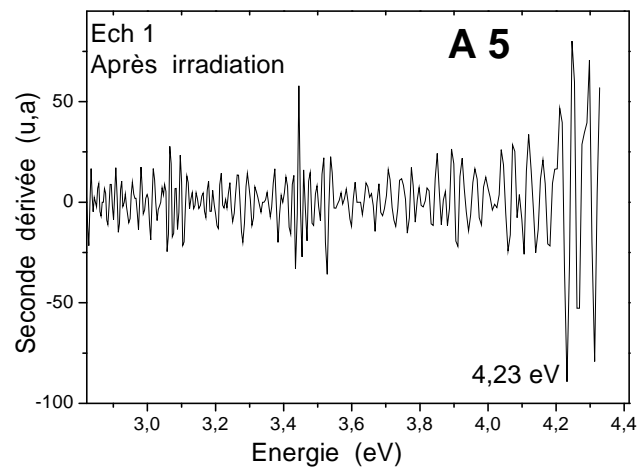


Figure IV.7 : Gap optique d'une couche mince de ZnO déposée sur un substrat en verre après séchage à 100°C de 10 mn, sans recuit thermique et après irradiation UV

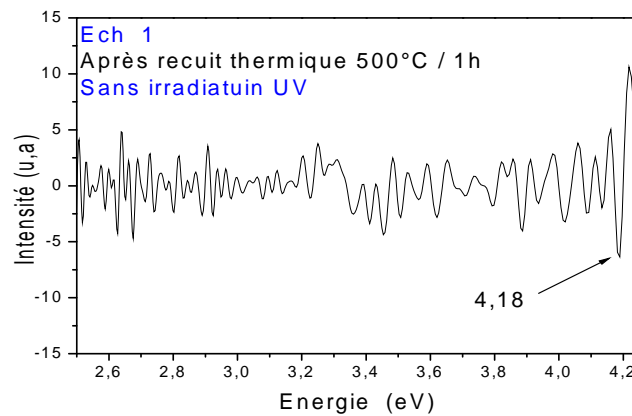


Figure IV.8 : Gap optique d'une couche mince de ZnO déposée sur un substrat en verre après séchage à 100°C de 10 mn, après recuit thermique et sans irradiation UV

La variation du gap optique des cristallites (E_c) en fonction de la taille peut être exprimée par la relation suivante [113] :

$$E_c = E_g + \frac{h^2}{8 \mu R^2} - \frac{1.8 e^2}{4 f \nu_0 \nu_\infty R} \quad \text{IV 1}$$

Où E_g est le gap du cristal massif.

μ est la masse effective ($1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$).

m_e^* la masse effective de l'électron (pour ZnO ; $m_e^* = 0.28m_e$)

m_h^* la masse effective du trou (pour ZnO ; $m_h^* = 0.5m_e$)

m_e la masse de l'électron

ϵ_∞ La constante diélectrique en haute fréquence

R est le rayon de la cristallite

En utilisant les données des travaux de Dijken et son équipe [114] on aura pour le cas de ZnO la relation suivante:

$$E_c = 3.37 + \frac{2.10}{R^2} - \frac{0.297}{R} \quad \text{IV 2}$$

Les rayons moyens des « cristallites » sont d'ordre nanométrique

Cas du séchage seulement $\rightarrow R_1=1.29\text{nm}$

Cas du séchage avec une irradiation UV $\rightarrow R_2=1.39\text{nm}$

Cas du séchage avec un recuit thermique $\rightarrow R_3=1.44\text{nm}$

IV.2.5. Cas d'une couche de ZnO ayant subi un séchage plus un recuit thermique (effet du séchage et du recuit thermique)

Le spectre d'absorption UV-Visible de la couche mince de ZnO ayant subi **en premier** un recuit thermique à 500°C de 1 heure après le séchage à 100°C est donné par la figure IV.9.

On constate la présence d'un épaulement d'absorption vers 357nm qui est propre à ZnO. La largeur de l'épaulement renseigne sur une dispersion de la taille des cristallites de ZnO qui constituent la couche mince.

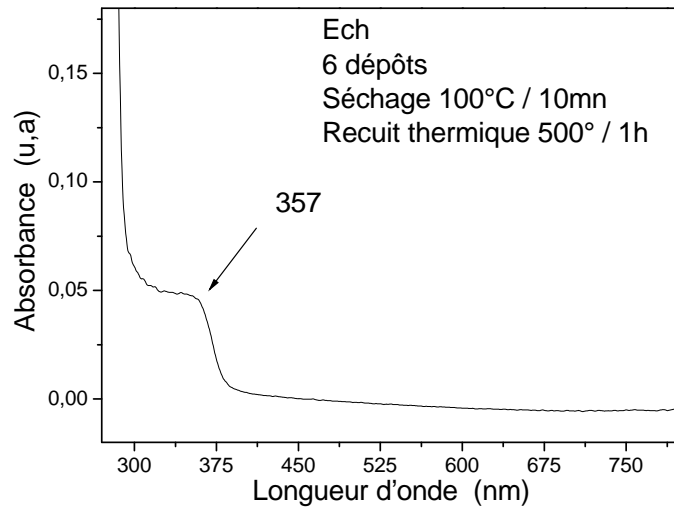


Figure IV.9 : spectre d'absorption UV-Visible d'une couche mince de ZnO déposée sur un substrat en verre après un séchage à 100°C de 10 mn, un recuit à 500°C de 1h mais sans irradiation UV de 9h

IV.2.5.1. Cas d'une couche de ZnO ayant subi un séchage, un recuit thermique et une irradiation UV (effet du séchage, du recuit thermique et de l'irradiation UV)

La caractérisation par l'absorption UV-Visible d'une couche mince de ZnO ayant subi un recuit thermique à 500°C de 1heure et puis une irradiation UV de 9h ($\lambda=254\text{nm}$) a montré qu'il y a un épaulement d'absorption étendu entre 300 et 350nm) dû à la croissance des cristallites ZnO (Fig.IV.10).

Ceci prouve que l'irradiation UV permet la croissance des cristallites de ZnO dont la formation a été entamée par le recuit thermique. L'épaulement est moins large et il indique une dispersion de la taille des cristallites de ZnO moins importante.

La comparaison des spectres de l'absorption optique d'une couche mince de ZnO ayant subi un séchage de 100°C, un recuit thermique à 500°C pendant 1 heure et puis une irradiation UV ($\lambda=254\text{nm}$) (Fig.IV.11), fait apparaître un déplacement du seuil d'absorption de la couche mince de ZnO après que celle-ci soit soumise à une irradiation UV

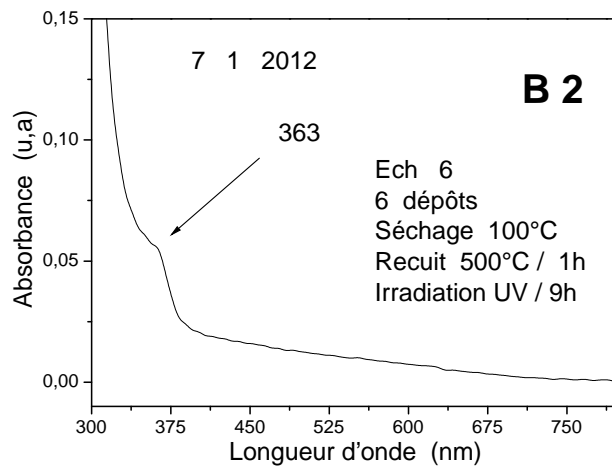


Figure IV.10 : spectre d'absorption UV-Visible d'une couche mince de ZnO déposée sur un substrat en verre après un séchage à 100°C de 10 mn, un recuit à 500°C de 1h et puis une irradiation UV de 9h

Le déplacement du seuil vers les grandes longueurs d'onde indique une augmentation de la taille des cristallites de ZnO. C'est-à-dire que l'irradiation favorise la croissance des cristallites de ZnO.

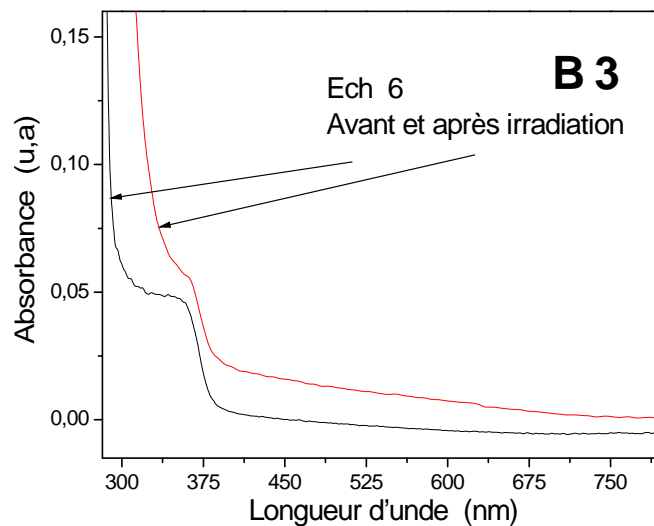


Figure IV.11 : Spectres de l'absorption optique d'une couche mince de ZnO déposée sur un substrat en verre avant et après irradiation UV après un séchage à 100°C de 10 mn et un recuit à 500°C de 1 h

IV.2.5.2. Gaps optiques de la couche mince de ZnO après recuit thermique et puis après irradiation UV

Les gaps optiques de la couche mince de ZnO après séchage à 100° de 1 heure suivi d'un recuit à 500°C de 1 heure et puis poursuivi par une irradiation UV de 9 heures ($\lambda=254\text{nm}$) sont déterminés en utilisant la méthode de la seconde dérivée (Fig.IV. 12 et Fig.IV.13). Les valeurs trouvées sont respectivement 4.43eV et 4.37eV.

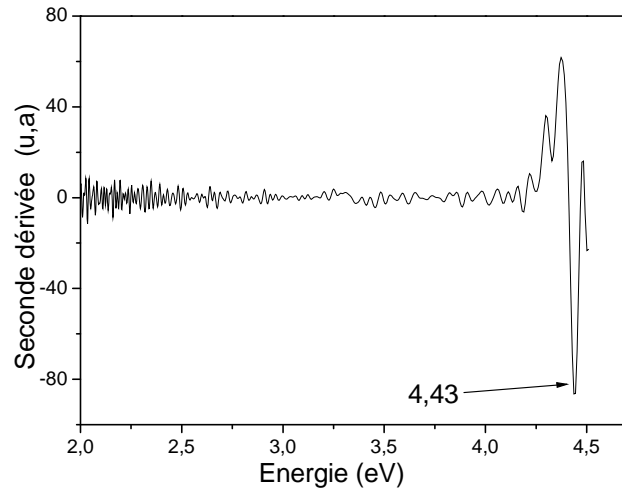


Figure IV.12 : Gap optique d'une couche mince de ZnO déposée sur un substrat en verre après séchage à 100°C de 10 mn et recuit thermique à 500° de 1h mais sans irradiation UV

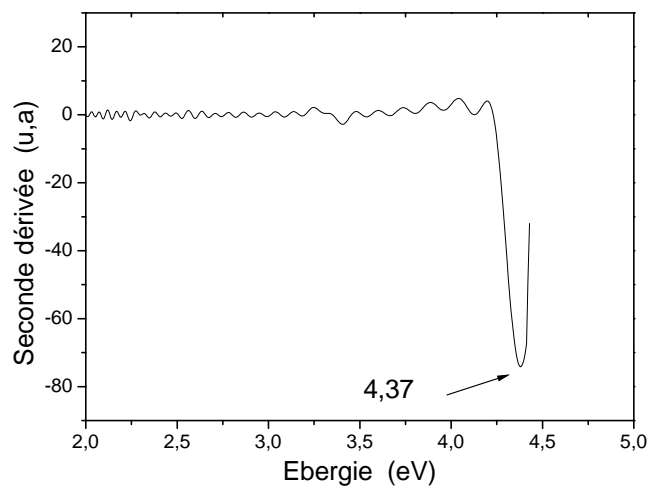


Fig.IV.10 : Gap optique d'une couche mince de ZnO déposée sur un substrat en verre après séchage à 100°C de 10 mn, recuit thermique à 500°C de 1h et irradiation UV de 9h

Elles sont plus importantes que celle de ZnO massif. Cette augmentation du gap est due au confinement optique induit par la très faible (nanométrique) taille des cristallites qui constituent la couche mince de ZnO.

Le rayon moyen des cristallites ZnO est d'ordre nanométrique et il est égal à :

Cas du séchage plus un recuit thermique $\rightarrow R_3=1.27\text{nm}$

Cas du séchage plus recuit thermique plus irradiation UV $\rightarrow R_2=1.31\text{nm}$

IV.2.4. Spectre d'absorption optique d'une couche mince de ZnO de 8 dépôts après séchage et recuit thermique

Nous avons aussi voulu voir l'effet du nombre de dépôts sur les propriétés des couches minces de ZnO élaborées.

a) Sans irradiation

La caractérisation par absorption optique dans le domaine UV-Visible d'une couche mince de ZnO de 8 dépôts après un séchage à 150°C de 10 mn et un recuit à 500°C de 2h mais sans irradiation UV (Fig.IV.11) a montré une absorption assez importante vers les courtes longueurs d'onde marquée par le début de la formation d'un pic excitonique vers $\lambda=357\text{nm}$. Aussi on peut constater une dispersion de la taille des cristallites de ZnO assez importante

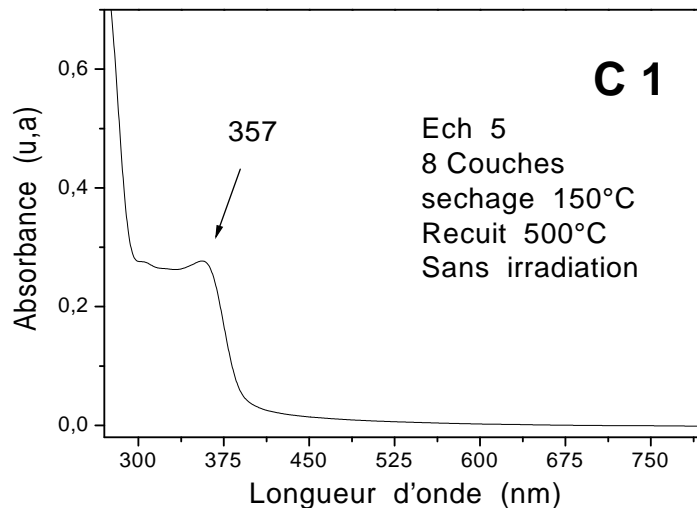


Figure IV.11 : Spectre absorption optique d'une couche mince de ZnO de 8 dépôts après séchage à 150°C de 10 mn et recuit à 500°C de 2h mais sans irradiation UV

b)Après irradiation

Après avoir soumis l'échantillon précédent à une irradiation UV de longueur d'onde $\lambda=254\text{nm}$ on obtient le spectre d'absorption optique montré sur la figure IV.12. On constate qu'il y a eu un déplacement du seuil d'absorption vers les grandes énergies par rapport au spectre avant irradiation UV ce qui permet de déduire qu'il y a eu croissance de la taille des cristallites de ZnO car le gap des semi-conducteurs diminue avec l'accroissement de la taille des cristallites.

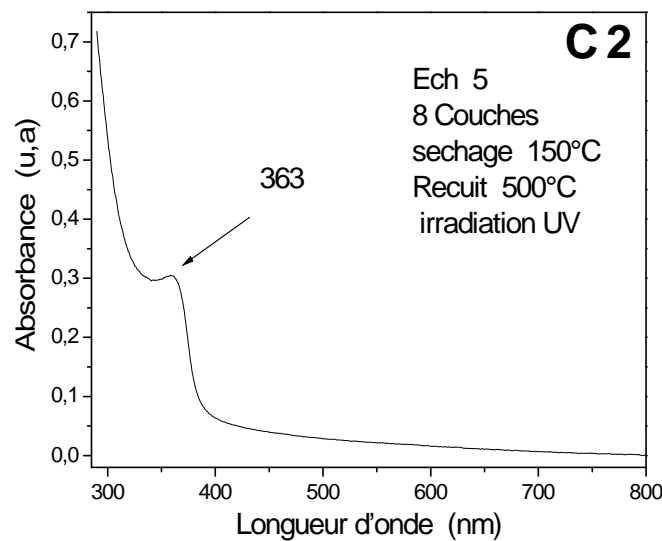


Figure IV.12 : Spectre absorption optique d'une couche mince de ZnO de 8 dépôts après séchage à 150°C de 10 mn et recuit thermique à 500°C de 2h plus irradiation UV de 9h

La comparaison des spectres de l'absorption optique d'une couche mince de ZnO ayant subi un séchage de 100°C, un recuit thermique à 500°C pendant 2 heure et puis une irradiation UV ($\lambda=254\text{nm}$) (Fig.IV.13), permet d'observer que le déplacement du seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'onde de la couche mince de ZnO après que celle-ci soit soumise à l'irradiation UV est très faible (de l'ordre de 0.06nm) ce qui signifie que plus le temps du recuit est important plus l'augmentation de la taille des cristallites de ZnO due à l'irradiation UV est faible. Donc l'influence de l'irradiation sur les cristallites de taille importante est très faible.

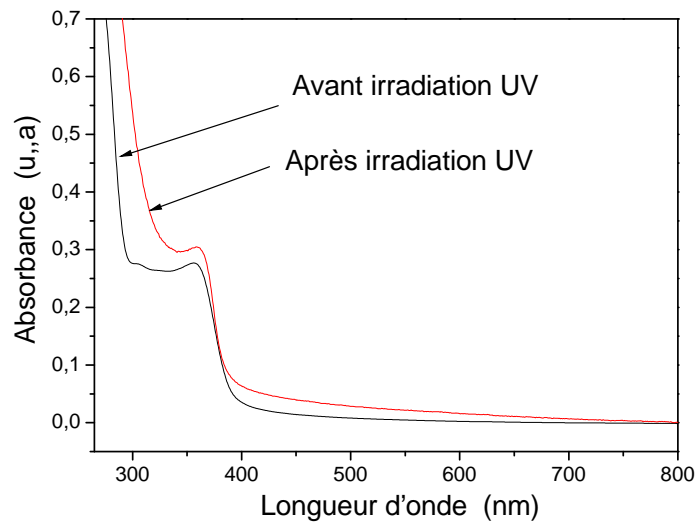


Figure IV.13 : Comparaison des deux spectres d'absorption UV-Visible avant et après irradiation d'une couche mince de ZnO de 8 dépôts après séchage à 150°C de 10 mn, recuit à 500°C de 2h

IV.2.4.1. Gaps optiques de la couche mince de ZnO de 8 dépôts après recuit thermique et puis après irradiation UV

Les gaps optiques de la couche mince de ZnO de 8 dépôts après séchage à 100°C de 10nm suivi d'un recuit à 500°C de 2 heures et puis poursuivi par une irradiation UV de 9 heures ($\lambda=254\text{nm}$) sont déterminés en utilisant la méthode de la seconde dérivée (Fig.IV.14 et Fig.IV.15). Les valeurs trouvées sont respectivement 4.52eV et 4.24eV.

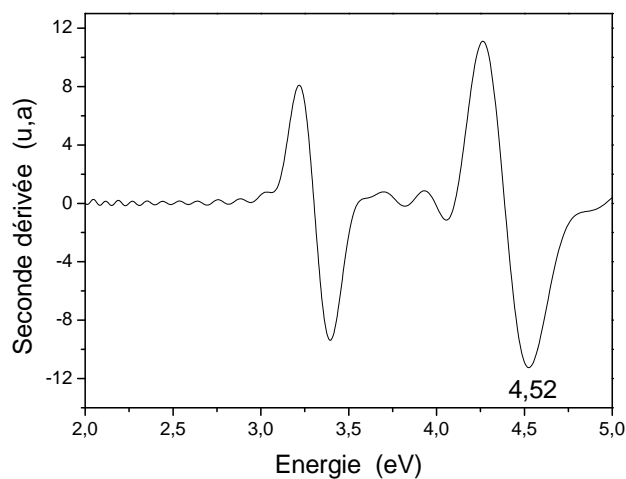


Figure IV.14 : le gap optique d'une couche mince de ZnO de 8 dépôts déposée sur un substrat en verre après séchage à 100°C de 10 mn, recuit thermique à 500°C de 2h mais sans irradiation UV

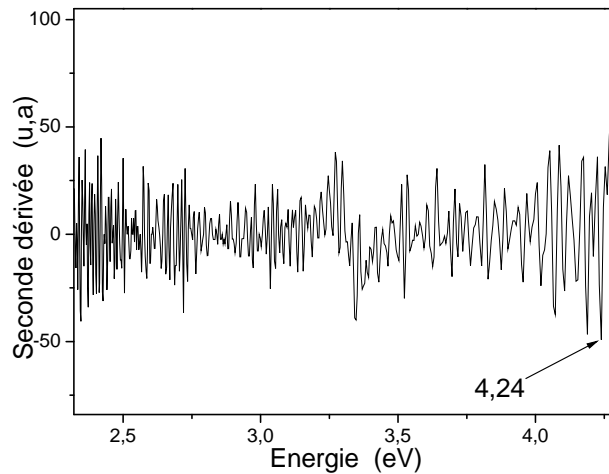


Figure IV.15 : le gap optique d'une couche mince de ZnO de 8 dépôts déposée sur un substrat en verre après séchage à 100°C de 10 mn, recuit thermique à 500°C de 2h et une irradiation UV

Le rayon moyen des cristallites ZnO en utilisant la relation

$$E_c = 3.37 + \frac{2.10}{R^2} - \frac{0.297}{R}$$

est égal à :

Cas du séchage plus un recuit thermique → R=1.27nm

Cas du séchage plus recuit thermique plus irradiation UV → R=1.31nm

IV.2.4. Spectre d'absorption optique d'une couche mince de ZnO de 8 dépôts après séchage et deux recuits thermiques

La figure IV.16 présente les spectres d'absorption optique d'une couche mince de ZnO constituée de 8 dépôts après des recuits thermiques de 1 heure et de 2 heures.

Ces spectres permettent d'observer le déplacement du seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'onde avec le temps du recuit. Ce déplacement indique qu'il y a eu croissance des cristallites de ZnO avec le temps du recuit thermique, cette croissance n'est pas importante car après une heure de recuit les cristallites de ZnO ont atteint la taille critique pour la température de recuit utilisée qui est de 500°C.

Donc pour avoir une croissance plus importante il faut hausser plus la température du recuit thermique.

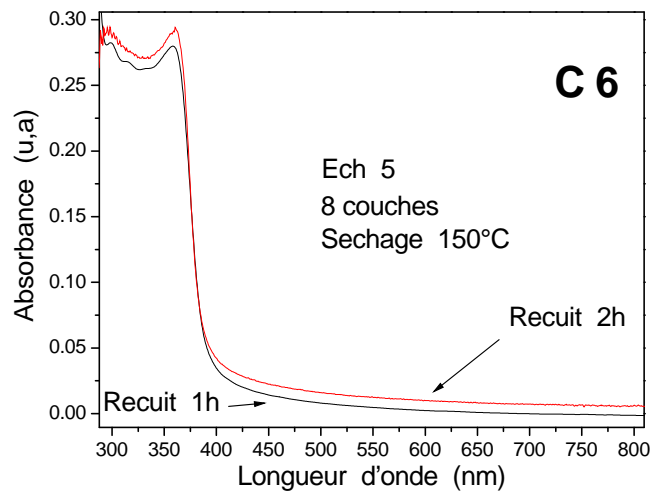


Figure IV.16 : Spectre absorption optique d'une couche mince de ZnO de 8 dépôts après séchage et recuits thermiques pour 1h et 2h.

IV.3. CARACTERISATION PAR PHOTOLUMINESCENCE

La photoluminescence est une puissante technique de spectroscopie optique permettant de caractériser les matériaux semi-conducteurs et les isolants. Elle est un outil servant à étudier la configuration des bandes d'énergie des solides de même que leurs niveaux d'impuretés. Il existe d'autres formes de luminescence utilisant d'autres sources d'excitation. Par exemple, l'électroluminescence est la lumière émise par un corps traversé par un courant électrique. La cathodoluminescence résulte du bombardement par un faisceau d'électrons. La triboluminescence est due à une excitation mécanique alors que la chimiluminescence fait suite à une réaction chimique.

IV.3.1.Principe de la photoluminescence

Son principe de fonctionnement est simple : on excite les électrons du milieu étudié à l'aide d'un rayonnement (généralement monochromatique) et l'on détecte la lumière émise par ce dernier (Fig. IV.17). En général, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation. En pratique, l'intensité émise par les solides est souvent très faible. Il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation de même qu'un système de détection performant.

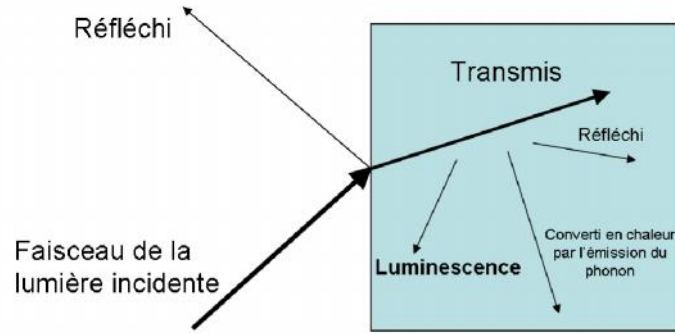


Figure IV.17: Principe de la photoluminescence

IV.3.2. Caractérisation par photoluminescence d'une couche mince de ZnO après irradiation UV et recuit thermique

Les mesures de PL ont été effectuées à basse température avec les échantillons montés sans contrainte dans un cryostat à gaz d'échange dont la température est fixée à environ 15 K. La source d'excitation était la lumière monochromatique d'une lampe à vapeur de mercure. Le signal de la PL a été analysé avec un spectromètre triple TRIVISTA et un photodétecteur InGaAs refroidi à l'Azote-liquide.

Le spectre d'émission de photoluminescence d'une couche pure de ZnO, excitée par une radiation de longueur d'onde $\lambda = 313$ nm est montré sur la figure IV.18. Ce spectre montre plusieurs bandes situées dans le domaine du visible et du proche ultraviolet.

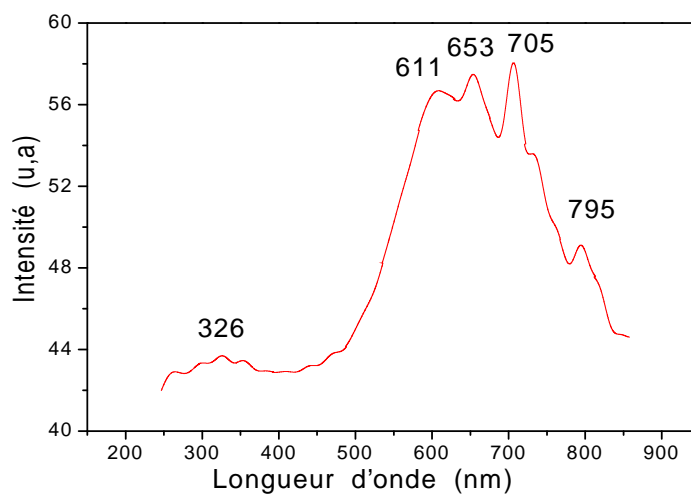


Fig.IV.18: Spectre de photoluminescence de la couche de ZnO pure

La déconvolution du spectre expérimental de la photoluminescence selon un ajustement gaussien multi-pics est illustrée en figure IV.19. Elle fait apparaître 5 bandes d'émission centrées à 326, 611, 653, 705 et 795nm correspondant respectivement aux énergies 3.80, 2.03, 1.89, 2.37, 1.76 et 1.56 eV. Le calcul de déconvolution a été réalisé à l'aide du logiciel Origin Lab 7.0

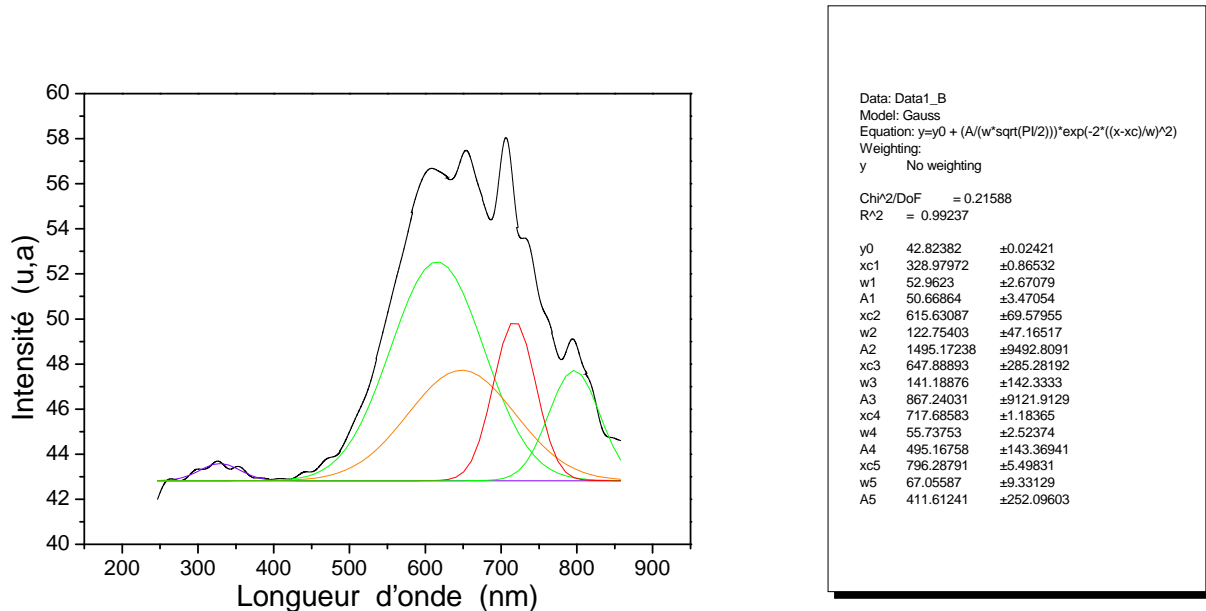


Fig.IV.19: Déconvolution par des gaussiennes du spectre de photoluminescence de la couche de ZnO pure

Les bandes de la photoluminescence qui apparaissent à des énergies inférieures au gap de ZnO qui est de 3.37 eV peuvent être attribuées à des transitions à partir de niveaux d'énergie situés dans la bande interdite qui sont associés à des défauts dans les couches de ZnO. (Présence d'impuretés des solvants ou de lacunes d'oxygène ou bien des atomes interstitiels de Zn ou encore des imperfections de structure).

Pour l'identification des défauts responsables de chaque bande d'émission, plusieurs travaux ont été réalisés mais sur des échantillons de ZnO élaborés par des méthodes différentes. Il n'y a pas une unanimité sur l'origine des différentes bandes d'émission mais il y a certaines hypothèses qui plus ou moins se complètent à cause de la grande diversité des défauts, de la taille et de la morphologie possibles pour les cristallites de ZnO.

La bande centrée à 325nm située dans le domaine ultraviolet est attribuée aux transitions excitoniques entre les bandes de conduction et de valence. Des résultats similaires ont été rapportée dans la littérature.

IV.4 CONCLUSION

La caractérisation optique des matériaux élaborés a permis de constater une différence importante dans les spectres des matrices pures et des matrices dopées et pour les spectres des matériaux élaborés suivant le traitement thermique utilisé.

Elle est caractérisée par l'apparition d'un bord d'absorption abrupte accompagné par des bandes d'absorption dans le domaine du visible et du proche ultraviolet. Cette absorption est due à la présence des cristallites des semi-conducteurs de dopage. L'intensité et la position des bandes et du bord d'absorption dépendent de la nature chimique et de la taille des cristallites du semi-conducteur de dopage ainsi que du traitement thermique qui fait varier la taille des cristallites incorporées dans la matrice hôte.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail de thèse nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation structurale et optique des couches minces de ZnO pures et dopées par du Fe. Les échantillons ont été élaborés par la méthode sol-gel et par la méthode sol-gel photo-assistée. Les couches minces ont été déposées sur des substrats en verre en utilisant la technique de dépôt par dip-coating.

La caractérisation structurale a été effectuée par les techniques : Diffraction des Rayons X, spectroscopie Raman et spectroscopie infrarouge.

La caractérisation optique a été réalisée par la mesure de l'absorption optique et de la photoluminescence.

La caractérisation structurale par DRX a confirmé la formation des cristallites de ZnO de structure hexagonale. Les couches ainsi formées présentent une certaine texture car les cristallites présentent une orientation préférentielle suivant l'axe [002]. La taille des cristallites de ZnO est très faible et a été estimée à quelques nanomètres. Cette taille augmente lorsque les couches sont soumises à un recuit thermique ou à une irradiation UV.

La diffraction X a montré que le dopage par du Fe ralentit considérablement la croissance des cristallites de ZnO même pour des dopages de faibles concentrations.

La caractérisation par spectroscopie Raman et par spectroscopie infrarouge ont confirmé la formation des cristallites de ZnO de structure hexagonale de type Wurtzite en faisant apparaître des bandes correspondant aux modes vibrationnels et à la liaison de Zn-O.

La caractérisation par la mesure de l'absorption optique a permis de mettre en évidence la transparence dans le domaine du visible et une absorption importante dans l'ultraviolet avec un seuil abrupte vers 375nm. Ce seuil se déplace vers les grandes énergies avec le recuit thermique ou bien avec l'irradiation UV d'une longueur d'onde de 254nm.

La caractérisation par la mesure de la photoluminescence a permis d'observer une première bande de faible intensité dans le domaine ultraviolet centrée à 325nm (3.81eV) qui est due à une transition bande à bande. La deuxième bande est située dans le domaine du visible et elle est centrée vers 650nm (1.90eV). Elle est due à des transitions vers des défauts piégés dans la bande de valence qui peuvent être des lacunes d'oxygène, des atomes interstitiels de Zn ou encore des anti-sites de Zn et O.

Pour mieux mettre en évidence les effets de l'irradiation UV sur la taille des cristallites de ZnO, sur leur qualité cristalline ainsi que sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO élaborées, une étude plus détaillée est nécessaire en faisant varier la longueur d'onde et l'intensité de l'irradiation UV.

REFERENCES

REFERENCES

- [1]- Z. Sofiani, thèse de doctorat, Université d'Angers - Université d'Ibn Tofail (2007).
- [2]- PHILLIPS, J. C., Ionicity of the chemical bond in crystals, *Reviews of Modern Physics*, 42(3), p. 317, (1970).
- [3]- Ozgur, U and all; A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of Applied Physics*, 98(4), pp.041301–103, (2005).
- [4]- Bates, C. H., White, W. B., et Roy, R., New High-Pressure polymorph of zinc oxide, *Science*, 137(3534), p. 993, (1962).
- [5]- Ashrafi, A. et Jagadish, C., Review of zincblende ZnO : stability of metastable ZnO phases, *Journal of Applied Physics*, 102(7), pp. 071101–12, (2007).
- [6]- Karzel, H. and all, Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures, *Physical Review B*, 53(17), pp. 11425, (1996).
- [7]- Catti, M., Noel, Y., et Dovesi, R., Full piezoelectric tensors of wurtzite and zinc blende ZnO and ZnS by first-principles calculations, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(11), pp. 2183–2190, (2003).
- [8]- Desgreniers, S., High-density phases of ZnO : structural and compressive parameters, *Physical Review B*, 58(21), p. 14102, (1998).
- [9]- G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université, Montpellier II, France, (2002).
- [10]- J. L. Deschanvres, B. Bochu et J. C. Joubert, *J.Phys.I. III France* 4, 1243-1251(1994).
- [11]- B. J. Lokhand, M. D. Uplane, *App. Surf. Sci.* 167 243-246 (2000).
- [12]- Van Heerden, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, *Materials Science and Engineering B*103,9(2003).
- [13]- A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, *Material Chemistry and Physics* 80 438-445 (2003).
- [14]- S.Uthanna, T.K.Subramanyam, B. Srinivasulu and G.M. Rao; *optical mater.* 19 p. 461-469 (2002).
- [15]- V. Srikant, D.R. Clarke, *J. App. Phys.*, 83, 5447 (1998).
- [16]- K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, *Thin solid films* 1, 102 (1986).
- [17]- T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, p-Type ZnO Layer Formation by Excimer Laser Doping, *physica status solidi b*, 229, 2, 911(2001).
- [18]- Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [19]- Z. Y. Xiao, Y. C. Liu, D. X. Zhao, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, X. W. Fan, *Journal of luminescence* 122-123 (2007).
- [20]- Preston and all Band structure of ZnO from resonant x-ray emission spectroscopy, *Physical Review B*, 78(15), pp. 155114–4, (2008).
- [21]- Schroer, P., Krueger, P., et Pollmann, J., First-principles calculation of the electronic structure of the wurtzite semiconductors ZnO and ZnS, *Physical Review B*, 47(12), p. 6971, (1993).
- [22]- Djuricic et Leung, Y. H., Optical properties of ZnO nanostructures, *Small*, 2(8-9), pp. 944–961, (2006).
- [23]- *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press(1975).
- [24]- S. J. Chen, Y. C. Liu, H. Jiang, Y. M. Lu, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, X. W. Fan. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 285, 30 (2005).
- [25]- H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*. Bristol and philadelphia: Institute of Physics Publishing, (1998).
- [26]- N. Ho kim, H. Woo kim, *Materials Letters* 58, 938 (2004).
- [27]- S.W. Xuea,b, X.T. Zu a, W.L. Zhouc, H.X. Deng a, X. Xiang a, L. Zhang a, H. Dengd. *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 448, Issues 1-2, Pages 21-2 (2008).
- [28]- R.Ghosh, G.K.Paul, D.Basak, *Materials research bulletin* 40, 1905-1914 (2005).
- [29]- S. Y Kuo, W. Chun Chen, C. P Cheng, *Superlattices and microstructures* 39, 162-170(2006).
- [30]- Y. S Kim a, W. P Tai b, S. J Shu *Thin Solid Films* 491, 153–160 (2005).

- [31]- W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res., B169, 59 (2000).
- [32]- E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films 348, 165 (1999).
- [33]- D. Bao, H. Gu, A. Kuang, Thin solid films 312, 37 (1998).
- [34]- M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, App. Phys. Lett., 80, 3518 (2002).
- [35]- F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D: Appl. Phys., 31 (1998).
- [36]- Q. Yu, H. Yang, W. Fu, L. Chang, J. Xu, C. Yu, R. Wei, K. Du, H. Zhu, M. Li, G. Zou, Thin solid films (2006).
- [37]- [http:// www.cn-zinc-oxide.eu/product.htm](http://www.cn-zinc-oxide.eu/product.htm)
- [38]- Y. Zheng, N. Jedrecy et J.F. Pétroff, Y. Bernard et D. Demaille, Semi conducteurs magnétiques dilués (2002).
- [39]- J. M. Davidson, C. H. Lawrie, and K. sohail Ind. Eng. Chem. Res., 34, 2981 (1995).
- [40]- T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, J. Am. Chem., 57, 2850 (1953).
- [41]- Y. Iida, AIST, materials today, 3, 14 (2003).
- [42]- Z.W. Pan *et al.* Science 291, 1947 (2001).
- [43]- Z. Lin Wang, materials today, 26-33 (2004).
- [44]- E. Comini *et al.* Appl. Phys. Lett. 81 10, 1869 (2002).
- [45]- X.D. Bai *et al.* Appl. Phys. Lett. 82 26, 4806 (2003).
- [46]- P.X. Gao and Z.L. Wang. J. Phys. Chem. B 106 49, 12653 (2002).
- [47]- Z. Fan *et al.*, Appl. Phys. Lett. 85, 5923 (2004).
- [48]- Y. Zhang *et al.*, Appl. Surf. Sci. 242, 212 (2005).
- [49]- M.H. Huang *et al.*, Science 292, 1897 (2001).
- [50]- W. Xue *et al.*, Phys. Rev. B 38, 9093 (1988).
- [51]- M. Kahn *et al.*, Adv. Func. Material 15, 458 (2005).
- [52]- M. L. Kahn, M. Monge, V. Collière, F. Senocq, A. Maisonnat, B. Chaudret, Adv. Func. Mater. 15, 458 (2005).
- [53]- L. Kahn, M. Monge, A. Maisonnat, B. Chaudret, French Patent CNRS, PCT/FR/04/00850 (2004).
- [54]- M. Monge, M. L. Kahn, A. Maisonnat, B. Chaudret, Angew. Chem. Int. Ed. 42, 5321 (2003).
- [55]- M. L. Kahn, M. Monge, E. Snoeck, A. Maisonnat, B. Chaudret, Small, 1, 221 (2005).
- [56]- A. Yamamoto, T. Kido, T. Goto, Y. Chen, T. Yao, Solid State Comm., 29-122 (2002).
- [57]- I. Mora Sero, J. Bisquert. GDR Nanofils, Université Jaume I. Castello. Espagne (2007).
- [58]- J.B. Yoo, A. L. Fahrenbruch, R. H. Bube, J. Appl. Phys. 68 4694 (1990).
- [59]- J. B. Baxter, E.S. Aydil, Sol. Energ. Mat. Sol. C. 90 607(2006).
- [60]- W. Water, S. Y. Chu, Y. D. Juang, S. J. Wu, Mater. Lett. 57 998 (2002).
- [61]- H. Xu, X. Liu, D. Cui, M. Li, M. Jiang, Sensor. Actuat. B-Chem. 114 301(2006).
- [62]- D.J. Goyal, C. Agashe, M.G. Takwale, B.R. Marathe, V.G. Bhide; J. Mater. Sci. 27 4705 (1992).
- [63]- R. Bhatt, H. Sankaranarayanan, C.S. Ferekides, D.H. Morel; Proceedings of the 26th PVSC, Anaheim, CA, vol. 171, 383(1997).
- [64]- S. Ezhilvalavan, T.R.N. Kutty; Mater. Chem. Phys. 49, 258 (1997).
- [65]- M.L. de la Olvera, R. Asomoza, Sens. Actuators 45, 49(1997).
- [66]- J.A. Sans, A. Segura, M. Mollar and B. Mar ; Thin Solid Films 453-454, 251 (2004).
- [67]- Y. Kashiwaba, and all ; J. Crystal Growth 221, 431 (2000).
- [68]- F. Paraguay, D. W. Estrada, L.D.R. Acosta, N.E. Andrade, M. Miki-Yoshida; Thin Solid Films 350, 192(1999).
- [69]- M.N. Kamalasanan, S. Chandra; Thin Solid Films 288, 112(1996).
- [70]- M. de la Olvera, A. Madonado, R. Asomoza, M. Melendez-Lira ; Sol. Energy Mater and Solar Cells 41, 61-71 (2002).
- [71]- S. Kuo, W. Chen, F. Lai, C. Cheng, H. Kuo, S. Wang, W. Hsieh; J. Crystal Growth 287, 78(2006).

- [72]- Géraldine HUERTAS « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pou des Couches Minces Microbatteries au Lithium » Thèse de doctorat. Lyon, (2005).
- [73]- Sihem Abed Elaboration et Caractérisation de Couches Minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse (2005).
- [74]- C. H. Lee, L. Y. Lin, Thin Solid films, App. Surf .Sci. 92, 163-166 (1996).
- [75]- B.Boudine, thèse doctorat d'état, université Mentouri , Constantine,(2005).
- [76]- G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université, Montpellier II, France, (2002).
- [77]- B. J. Lokhand, M. D. Uplane, App. Surf. Sci. 167, 243-246 (2000).
- [78]- Van Heerden and all, Materials Science and Engineering B103 p. 9-15 (2003).
- [79]- A. Bougrine and all, Material Chemistry and Physics 80, 438-445 (2003).
- [80]- B.N. Pawar, S.R. Jadar, M.G. Takwal. Solar Energy Materials & solar cell. Vol. 91 P258 (2007)
- [81]- J. Song and all, Journal of the Korean Physical Society, pp. 219-224 (1996).
- [82]- J. L. Van Heerden, R.Swanepoel, Thin Solid Films 299, 72-77 (1997).
- [83]- M. T. Duffy and W. Kern, *RCA review* A25, 754-770 (1970).
- [84]- F-Josef Haug, Thesis of doctorat, Swiss Federal Institute of technologie Zurich (2001).
- [85]- G. K.Wehner, Phys.Rev. pp.690 (1971).
- [86]- B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, Materials Letters 57, 573-579 (2002).
- [87]- Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [88]- Yan-mei Jiang, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud (1992).
- [89]- L. Tomasini (Sollac, Groupe Usinor), La Revue de Métallurgie-CIT (2001).
- [90]- A. Benzagouta, Thèse de doctorat, Université de Constantine (2004).
- [91]- S. J. Chen and all : Journal of Crystal Growth 240, 467-472 (2002).
- [92]- J. Jacque Bessot, S. Audisio, Techniques de l'ingénieur; traitement de surface M5,4 pp. 1655-1660 (1989).
- [93]- D. Dijkamp, Y. H. Min-Lee et W.L.Mc, Appl. Phys.Lett.51, 619 (1987).
- [94]- D. Vaufrey , Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512 ; (2003).
- [95]- www.librecours.org/document/4/402.pdf.
- [96]-[http:// www. dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1](http://www.dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1)
- [97]- Sandrine Ithurria Ihuillier; these de doctorat, université Piere et Marie Curie, Paris (2010).
- [98]- K. F. Konan, B. Hartiti, B. Aka, A. Ridah, K. Dakhsi, Y. Arba, P. Thevenin. ISSN 1813-548X (2010).
- [99]- A. A. Davydov, A.A. Glebkin : Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.8(10):1731-1733(1972).
- [100]- I. A.Maksimova and all : USSR Inventor's Certificate no.844609 (1981).
- [101]- X. Ke, F. Shan, Y. Shin Park, Y. Wang, Wenzhe, T. Won Kang and D. Fu, Surface and coatings technology, Volume 201, Issue 15, 6797-6799 (2007).
- [102]- B. Trodi, these de magister, université Mentouri Constantine (2006).
- [103]- Santi Maensiri and all. Journal of Crystal Growth 289: 102-106 (2006) .
- [104]- A. A. davydov, a. A. Glebkin: Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 8(10):1731-1733 (1972).
- [105]- I. A. Maksimova and all; USSR Inventor's Certificate no. 844609 (1981).
- [106]- h. M. Manasevit, W. I. Simpson : J. Electrochem. Soc. 118(4): 644-651 (1971).
- [107]- Y. Caglar and all; Spectrochimica Acta Part A 67: 1113-1119 (2007).
- [108]- X.Q. Wei et al. / Materials Chemistry and Physics 101, 285-290 (2007) .
- [109]- A. Van Dijken, E.A.meulenkamp, D.Vanmaekelbergh, A.meijerink, J.Lum. 90, 123 (2000).
- [110]- O. Halimi, these doctorat d'état, université Mentouri, Constantine (2005).
- [111]- E.Dieguez, A.Cintas, P.Hernandez, J.M.Cabrera, Journal of Crystal Growth 73, p193 (1985).
- [112]- P. Mille: Opt. Eng. 15(5) : 451-459 (1976).
- [113]- H. Hartman and all; J. Mater. Sci. 26: 4917- 4923 (1991).
- [114]- V.Dijken, E.A.Meulenkamp, D.Vanmekelbergh, A.Meijrink, J.Lumin, 87-89, 454 (2000).

Résumé

Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO

Ce travail porte sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces de ZnO qui ont été synthétisées à température proche de l'ambiante en utilisant une méthode Sol-Gel-photoassistée et la technique de dépôt dip-coating «Trempage-Tirage». Le protocole de préparation des couches de ZnO consiste à mélanger le précurseur d'acétate de zinc dihydraté et le solvant 2-méthoxyéthanol avec le monoéthanolamine comme stabilisateur. Après dépôt les couches sont irradiées par un rayonnement UV et ou subissent un recuit thermique.

La caractérisation structurale des couches minces de ZnO a été réalisée par diffraction des rayons X. Elle a confirmé la formation des cristallites de ZnO et a permis de déterminer la taille nanométrique des cristallites.

Une première caractérisation par mesure d'absorption optique, dans le domaine UV – visible, a montré un déplacement du seuil d'absorption pour les couches ZnO vers les hautes énergies (courtes longueurs d'ondes) par rapport à celui du cristal massif de ZnO. Ce décalage est dû au confinement quantique induit par effet de réduction de la taille.

Une deuxième caractérisation optique par mesure de la photoluminescence a montré que les échantillons élaborés présentent des bandes d'émission intenses dans le domaine visible et du proche UV. Cette émission intense fait des matériaux élaborés des candidats potentiels pour des applications pratiques dans le domaine de l'optique et du photovoltaïque.

Mots Clés : *Couches Minces, ZnO, irradiation UV, diffraction des rayons X, absorption optique, photoluminescence, Sol-Gel, Dip-Cointing..*

ABSTRACT

Optical and structural characterization of thin films formed by aggregates of ZnO nanocrystals

This thesis concerns the development and characterization of thin films of ZnO, which were conducted at temperatures close to room temperature using the Sol-Gel photo assisted method with a deposition technique “Dip Coating.” The samples were prepared according to the protocol following: mixing the precursor of zinc acetate dehydrate and the solvent 2-methoxyethanol with monoethanolamine as a stabilizer.

Structural characterization of thin films of ZnO was carried out by X-ray diffraction. It confirmed first, the formation of crystallites of ZnO for samples irradiated by UV light and secondly to determine their crystal structures and their small size does not exceed a few of nanometers.

Characterization by measurement of optical absorption in the UV-visible area, showed a shift of absorption edge for ZnO layers to high energies (short wavelengths) compared to that of bulk crystal of the latter. This discrepancy is due to quantum confinement effect induced by size reduction.

A second optical characterization by photo luminescence measurement showed that the samples prepared exhibit intense emission bands in the visible and near UV.

This observation led us to practical applications in area of optics and photovoltaics.

Keywords: Thin film, ZnO, UV light, X-ray diffraction, Optical absorption, Photoluminescence, Sol-Gel, Dip-Coating.

المخلص

دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية لرقائق مشكلة من نانوبلورات ZnO

هذا العمل يخص تحضير ودراسة رقائق ZnO المحضرة عند درجة الحرارة العادية باستعمال طريقة صول الجال المعدلة و تقنية Dip – Coating .

تحضير أنصاف النواقل تم بواسطة تخليط المواد:

acétate de zinc dihydraté , le solvant 2-méthoxyéthanol , le monoéthanolamine

بعد التحضير الرقائق تم وضعهم تحت اشعاع UV .

الدراسة البنيوية لأنصاف النواقل ZnO تمت بواسطة انعراج الاشعة السينية RX وقد اظهرت تكون بلورات أنصاف النواقل ZnO و سمحت بتحديد الحجم النانومتري للبلورات أنصاف النواقل ZnO .

الدراسة الأولية باستعمال امتصاص الضوئي في المجال UV لأنصاف النواقل ZnO اظهرت انزياح حافة الامتصاص نحو الطاقات العليا و هذا راجع للحجم الصغير لنانوبلورات أنصاف النواقل ZnO .

الدراسة بواسطة الانبعاث الفوتوضوئي لأنصاف النواقل ZnO اظهرت ان العينات المحضرة لها حزمة انبعاث شديدة في المجال المرئي و القريب UV . هذا الانبعاث يجعل من المواد المحضرة عناصر مؤهلة لاستعمال لتطبيقات في مجال الضوئي و الكهربائي .

الكلمات المفتاح :

رقائق ZnO , الاشعة السينية RX , الاشعة UV , امتصاص الضوئي , الانبعاث الفوتوضوئي , طريقة صول الجال , Dip – Coating .