République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère De L'Enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique
Université -Dr.Yahya Fares de Médea
Faculté De Science



Mémoire
Présentée Pour Master
En : Physique
Spécialité : Physique des matériaux
Par :

SAADOUNE Dalila
MESSAOUDI Sanaa

Réalisation d'un appareillage Spin-Coating en vue de dépôt des couches minces de ZnO par voie Sol-Gel

---

Soutenue publiquement, le 14/06/2017, devant le jury composé de :

Mr Houatis D	M.A.A	Univ.Médea	Président
Mr Dehbaoui M	M.C.A	Univ.Médea	Examinateur
Mr Boukaoud A	M.C.B	Univ.Médea	Examinateurs
Mr Media E.M	M.A.A	Univ.Médea	Promoteur
Mr Radjai M	M.A.A	Univ.Médea	Co-Promoteur

Dédicace

Grâce à dieu le tout puissant, qui m'a donné la volonté et qui m'a éclairé vers le bon chemin.

Je dédie ce travail à :

A mes chers parents ; vous vous êtes dépensés pour moi sans compter. En reconnaissance de tous les sacrifices consentis par tous et chacun pour me permettre d'atteindre cette étape de ma vie.

Vous resterez toujours dans mon cœur.

A Mes chers frères et très chers sœurs, leurs maries et leurs enfants ; particulièrement ma petite Chérie Nourhan.

Spécial dédicace à mes chers amis : Ahlem, Hanane, Zahia,Fatima zahra, fathia et seloua.

A tous les gens qui ma bien aidés le long de mon parcours universitaire surtout monsieur Bakhti Ahmed Amine.

A ma copine sanaa qui faire partie de ce travail.

A tous les membres de ma promotion.

A tous mes enseignants(e).

Enfin, à tous ceux que j'aime.

Dalila

Dédicace

Rien n'est aussi beau à offrir que le fruit d'un labeur
qu'on dédie du fond
Du cœur à ceux qu'on aime et qu'on remercie en
exprimant la gratitude et
la reconnaissance durant toute notre existence.
Je dédie ce modeste travail à : A mon très cher père
tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir etm'encourager.
Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection
A ma très chère mère
Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te
remercier comme il se doit.
Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta
présence à mes côtés
A toujours été ma source de force pour affronter les
différents obstacles.
A la plus belle ma grand-mère et ma grand père.
A mes très chers frères Maroine et Ali.
et ma belles sœurs toutou pour leur encouragement et leur
Soutien Puisse Dieu vous donne santé, bonheur, courage
et surtout réussite A feu Basma
Et à toutes mes amies, surtout mes meilleure et très
chère amie Wahiba ,Nesrine , aussi à Fatima el zahra .
A mon binôme Dalila qui est très gentille.
A toute ma famille ainsi qu'à mes amis.
Atous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer....

MESSAOUDI Sanaa

Remerciements

Nous commençons par remercier ALLAH, notre seigneur, de nous avoir donné, la santé, la volonté, et la patience durant toutes nos parcours, afin d'accomplir ce modeste travail.

Au terme de ce travail, Nous remercions notre encadreur Mr. Media El Mahdi, qu'il à fait preuve d'une grande patience et un grand apport pour la réalisation de ce travail, Ses conseils, ses orientations ainsi que son soutien moral et scientifique nous à permet de mener à terme de ce projet.

Tous le respect et les mots de remercies à notre Co-promoteur Mr Radjai M pour son soutien, ses aides, ses conseils directifs.

Nos remerciements sont également aux membres du jury, Mr Houatis Dj, Mr. Boukaoud A et Mr. Dehbaoui M pour leurs collaboration durant l'évaluation de ce travail et leur participation au jury de soutenance.

Nous tenons à exprimer toute nos reconnaissances et nos vifs remerciements aux :

- Directeur du Hall technologique au niveau de l'université de Médéa, Mr Benkiar Dj par ses conseils, les ingénieurs des laboratoires de chimie pour leurs aides en ce qui concerne le materiel qui'il nous aut pour realiser notre travail et l'utilisation des Laboratoires.

- Directeur du laboratoire LMSOM au niveau de l'université USTHB à Alger, notre chère doctorante Mdme Seddik A qui nous a orientés durant l'élaboration des couches minces.

- Directeur du Laboratoire de biologie au niveau de la faculté des sciences sous la direction de Mdme Tifoura A pour faire la caractérisation optique.

- Directeur du Laboratoire de recherches scientifique au niveau de la faculté des sciences humain sous la direction de Mdme Torkmane N pour faire la caractérisation Infrarouge.

Enfin, nos remerciements vont aussi à nos collègues et amis pour leurs encouragements, particulièrement l'enseignante Bouchali A.

Résumé

Ce travail présente l'élaboration des couches minces de l'oxyde de zinc. Nous avons utilisé pour le dépôt des couches minces, le procédé sol-gel par voie spin coating. Cette nouvelle méthode a été adoptée, car elle présente l'avantage d'avoir des dépôts de bons qualités et elle est simple et économique. Le dispositif expérimental de la technique spin coating est réalisé au sein de l'université de Médéa à partir de simple moyens ; à savoir un moteur HDD de bon caractéristiques recyclé, un générateur stable usé, ce dernier est comparable aux appareillages dédiés au laboratoire de recherche scientifique. Ce résultat est confirmé à partir de plusieurs caractérisations des propriétés physiques des couches minces obtenues ; morphologique, optique, électrique et infrarouge pour donner à la fin une comparaison des résultats de notre échantillons avec celle de la littérature.

mots clés :sol gel, spin coating, oxyde de zinc, couche mince

Abstract

This work presents the élaboration of thin films of zinc oxide (ZnO). We used for the deposition of thin films, the sol-gel process based on spin coating technique. This new method has been adopted, because it has the advantage of good qualities deposits, its simplicity and economic efficiency. The experimental device of the spin coating technique is realized within the physique laboratory (Hall technology at the University of Médéa) from simple means ; a motor HDD of good characteristic, a worn stable generator of potential. The latter is comparable to the equipment designed to the scientific research laboratory. This result is confirmed from several characteristics of the physico-chemical properties of the obtained thin films : Morphological, optical, electrical and infrared ; to give at the end a comparison of the results of our work with that of the literature.

Keywords : sol gel, spin coating, zinc oxide, thin films

Liste des sigles

APCVD	Atmospheric pressure chemical vapor depositionr
CVD	Chemical vapor depositionr
Eg	Energie de gap
HDD	hard disque dur
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
HPCVD	Hybrid Physical-Chemical Vapor Deposition
LPCVD	low pressure chemical vapor deposition
MBE	Molecular Beam Epitaxy
PVD	Physical vapor deposition
TCO	Transparent Conducting Oxide

Table des matières

Introduction générale **1**

1 Etude bibliographique **3**

1.1 Introduction 3

1.2 Les couches minces 3

1.2.1 Domaines d'applications des couches minces 4

1.3 L'oxyde de zinc 5

1.3.1 Propriétés structurales : 5

1.3.2 Propriétés électriques de ZnO 7

1.3.3 Propriétés optiques de ZnO : 8

1.3.4 Domaines d'applications des couches minces de ZnO 9

1.4 Méthodes de dépôt des couches minces 10

1.5 Dépôts physiques en phase vapeur 11

1.5.1 Pulvérisation cathodique 12

1.5.2 Ablation laser : 13

1.5.3 L'évaporation sous vide : 13

1.5.4 Epitaxie par jet moléculaire (MBE) : 14

1.6 Méthode chimique : 15

1.6.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) : 15

1.6.2 Spray pyrolyse : 16

1.6.3 Sol-Gel : 17

1.7 La méthode de sol gel : 18

1.7.1 Principe de sol-gel : 18

1.7.2 Mécanismes réactionnels : . . . 19
1.7.3 Transition sol-gel . . . 20
1.7.4 Les paramètres influençant la cinétique des réactions : . . . 21
1.7.5 Traitement Thermique . . . 21
1.8 Méthodes de dépôt des couches minces par voie sol gel . . . 23
1.8.1 Méthode de la tournette (centrifugation ou spin coating) . . . 23
1.8.2 Trempage –Tirage (Dip-coating) . . . 26
1.9 Conclusion . . . 27

2 Réalisation de spin coating 28
2.1 Introduction . . . 28
2.2 préparation d'appareil . . . 28
2.2.1 La fabrication de spin coating : . . . 28
2.2.2 Dispositif de séchage . . . 33
2.2.3 Le four de recuit . . . 33
2.3 Elaboration des couches minces de ZnO . . . 34
2.3.1 Préparation de la solution de l'oxyde de zinc . . . 34
2.3.2 Préparation des substrats . . . 36
2.3.3 Dépôt des couches minces . . . 38
2.3.4 Traitement thermique des couches minces . . . 39
2.4 Conclusion . . . 40

3 Résultats et disscussions 41
3.1 Introduction . . . 41
3.2 Caractérisation morphologique . . . 41
3.2.1 La microscopie optique . . . 41
3.3 Caractérisations optiques . . . 43
3.3.1 Spectrophotométrie UV-Visible . . . 43
3.3.2 Discussion des résultats . . . 44
3.4 Caractérisation par spectroscopie infrarouge FTIR . . . 47
3.4.1 Principe de la spectrophotomètre infrarouge . . . 47

3.4.2 Discussion des résultats 49
3.5 Caractérisation électrique 50
3.5.1 Le type du semi-conducteur 50
3.5.2 L'Effet Hall 51
3.6 Conclusion 52

Bibliographie **55**

Table des figures

1.1 Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle [6]. 5
1.2 : Représentation schématique de la structure cristallographique würtzite de ZnO [2]. 6
1.3 : Structure de bande du ZnO (la référence correspond au maximum d'énergie de la bande de valence [10]. 7
1.4 : Spectre typique de transmittance optique d'une couche mince de ZnO déposé sur le verre par PLD [8]. 9
1.5 : Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces [4]. . . 11
1.6 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [19]. 12
1.7 : Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [20]. 13
1.8 : Schéma conventionnel d'une évaporation thermique [21]. 14
1.9 : Schéma de principe de la croissance cristalline par la technique MBE [4]. 15
1.10 Schéma de principe de la croissance cristalline par spray pyrolyse [7]. . . . 17
1.11 : Technique de déposition Sol-Gel : a- spin coating ; b- dip coating [36]. . . 18
1.12 : Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin [40]. . . . 19
1.13 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel [32]. 20
1.14 : Influence du séchage et recuit sur la porosité des couches [6]. 22
1.15 Dépôt de couches minces par spin coating : les quatre étapes du dépôt [27]. 25
1.16 d'appareil du dip coating 27
1.17 Etapes principales de la méthode du dip coating [6]. 27

2.1 dispositif expérimental réalisé du spin-coating. 29

2.2 Moteur disque dur " hard disque dur ". 30
2.3 Schémas illustratif des composantes d'un disque dur [46]. 30
2.4 Protocole expérimental électrique pour le calcul de la vitesse 31
2.5 Générateur stable " recyclé à partir d'un PC ". 32
2.6 un porte substrat 32
2.7 Dispositif expérimental de séchage. 33
2.8 Four de recuit au niveau de l'aboratoire LMSOM 34
2.9 Préparation de la solution. 35
2.10 Découpage. 36
2.11 Schémas illustratif des étapes de nettoyage des substrats. 37
2.12 Dépôt des couches minces de l'oxyde de zinc en utilisant le spin coating. . . 38
2.13 Séchage des couches minces 39
2.14 Dispositions des substrats. 40

3.1 Microscope optique. 42
3.2 Morphologie d'un échantillon de 03 trois couches " dépôt par holmarck spin coating". 42
3.3 Morphologie d'un échantillon de 03 trois couches " dépôt par spin coating réalisé". 42
3.4 Représentation schématique du spectrophotomètre UV Visible [10]. 43
3.5 Dispositif expérimental de la spectroscopie UV-visible. 44
3.6 Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde (spin coating réalisé). 44
3.7 Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde (holmark spin coating). 45
3.8 Spectres d'absorption en fonction de la longueur d'onde (spin coating réalisé). 46
3.9 Spectres d'absorption en fonction de la longueur d'onde (holmark spin coating). 46
3.10 Schéma de principe d'un spectromètre a transformée de Fourier [40]. 48
3.11 Image du spectrophotomètre Infra rouge. 48

3.12 Spectre infrarouge de nanoparticule de ZnO[24]. 49
3.13 Spectres de transmittance obtenues par FTIR des échantillons de 3 couches. 49
3.14 Le principe de la technique dite " la pointe chaude ". 51
3.15 Appareillage de l'effet Hall. 52

Introduction générale

Les oxydes transparents et conducteurs TCO (Transparent Conductive Oxides), sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour plusieurs applications.

L'oxyde de zinc préparé en couche mince a plusieurs particularités ; (le rendement de conversion photovoltaïque, le gap optique, le coefficient d'absorption, faible coût et nature non toxique... etc.), qui font de ce matériau un sérieux candidat pour des différents domaines d'applications tels que l'électronique, l'optoélectronique, et surtout les dispositifs photovoltaïques.

Dans ce sens, et pour ces raisons bénéfiques, nous avons choisi l'oxyde de zinc comme matériau d'étude.

Les techniques d'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc sont nombreuses. On peut citer l'élaboration par voie physique PVD (Physical Vapor Deposition), qui regroupe principalement l'évaporation, la pulvérisation et l'ablation laser. On peut citer aussi la voie chimique CVD (Chemical Vapor Deposition), qui regroupe principalement deux types de technique ; sous vides tel que PECVD, et sans vide tel que sol gel et spray pyrolyse. Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à élaborer des couches minces de l'oxyde de zinc par le procédé Sol-Gel associé au spin coating. L'appareil de spin coating utilisé lors des dépôts est réalisé au niveau de l'université de Médéa.

Nous sommes intéressé à la réalisation d'un spin coating, pour la raison de la faisabilité de sa fabrication, il necessite pas d'équipement important. C'est un dispositif peut se réaliser à partir des composants de recyclage d'un micro ordinateur. D'une autre part, pour gagner une nouvelle technique d'élaboration dans notre université qui est un peut

chère à l'échelle des appareillages destinées aux laboratoires de recherches.

On peut diviser notre travail en deux parties principales ; une partie de réalisation de l'appareillage spin coating et un simple dispositif de séchage. La deuxième partie, c'est la validité de l'appareil réalisé en vue des dépôts de couches minces de l'oxyde de zinc. la déposition des couches minces est effectuée au laboratoire physique au niveau de l'université de Médéa, où on a réalisé un appareillage de spin coating, aussi au laboratoire LMSOM au niveau de la faculté de physique de l'université USTHB à Alger, où il existe un appareille spin coating de type Holmarck. Ceci, pour faire à la fin une comparaison à partir de différentes caractérisations des propriétés physico-chimiques des couches minces de l'oxyde de zinc obtenu.

Ce mémoire est organisé de la façon suivante

Le premier chapitre expose, l'état de l'art de l'oxyde de zinc où nous présentons quelques données sur les propriétés physiques et les domaines d'applications de cet oxyde, ainsi que les différentes techniques de dépôts qui permettent à ce jour d'obtenir des couches d'oxydes transparents et conducteurs.

Le deuxième chapitre décrit les différentes étapes expérimentales suivies pour l'élaboration ; en premier partie la réalisation de l'appareil spin coting et ses composantes ainsi que la préparation de dispositif de séchage. En deuxième partie, nous décrivons les étapes de dépôts des couches minces de l'oxyde de zinc et son traitement thermique

Dans le troisième chapitre nous exposons les résultats de quelques techniques de caractérisation, afin de déterminer quelques propriétés des échantillons obtenues, et nous discutons en détail les résultats, nous terminons ce mémoire par une conclusion générale dans laquelle nous dégageons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenu durant ce parcours de travail.

Chapitre 1

Etude bibliographique

1.1 Introduction

Ce chapitre rappelle le contexte général ainsi que les bases bibliographiques nécessaires à la compréhension de l'étude, on commencera dans un premier temps par quelques donneés générales sur les couches minces en présentant un état de l'art sur les couches minces de ZnO avec ses propriétés et ses principales applications, puis on décriera les techniques utilisées pour leurs synthèses et plus particulièrement le sol-gel par voie spin coating.

1.2 Les couches minces

Une couche mince est défini par une fine pellicule d'un matériau déposée sur un autre matériau, ce dernier appelé substrat dont l'épaisseur de la couche est en général de dimension très petite par rapport aux dimensions du substrat, elle a été fortement réduite de tell sorte qu'elle varie de quelques nm à quelques μm[1][2]. Cette propriété c'est la première caractéristique d'une couche mince.

La majorité des propriétés physiques peut être perturbée par cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau. Le matériau à l'état massif et à l'état de 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, au contraire les

effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est évident que plus l'épaisseur sera faible, plus cet effet de bidimensionnellité 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. C'est la différence essentielle entre les deux formes de matériaux. Les propriétés structurales de la couche qui y est déposée, sont très fortement influencées par le substrat [4]. Aussi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle soit déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin comme le silicium. L'intérêt des couches minces provient essentiellement de deux caractéristiques : d'une part, l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques à cause du déficit et de la cherté des matériaux. D'autre part, la simplicité des technologies mises en œuvre pour leur réalisation.

Les couches minces sont produites par une grande variété des matériaux. Citons les métaux, les alliages, les composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques, les semiconducteurs et les polymères [3].

1.2.1 Domaines d'applications des couches minces

Depuis une dizaine d'années, les couches minces sont utilisées dans des domaines d'applications variés. Au milieu du $20^{ème}$ siècle, les couches minces ont connu un essor industriel important, majoritairement dans certaine application. De nos jours, les couches minces sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans plusieurs domaines tels que le magnétisme, dans ses applications pour les capteurs, les micro−actionneurs ou encore l'enregistrement magnétique (stockage).

Dans le domaine de l'optique, on trouve les couches réflectrices et antireflets. Dans le domaine électrique, les couches conductrices métalliques, la mécanique avec les couches abrasives ou résistantes à l'usure et la chimie avec les couches protectrices [4].

1.3 L'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc (ZnO) parmi les semi-conducteurs à large gap, il a été étudié par la microélectronique, utilisé dans déférents domaines. Depuis quelques années, l'étude de ce matériau a réapparu grace à ses propriétés fondamentales attractives, parmi les matériaux en course ce composée a conféré une place maîtresse.

Les composantes non toxiques de ZnO sont le principal avantage qui nous permet de l'utilisé sans la moindre nuisance ou risque biologique, de plus ce matériau est très abondant sur terre, il est aussi un atout indéniable par ce qu'il permet de réduire les coûts de production.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un composé chimique réalisé à partir de zinc et d'oxygène. Zn est le symbole de zinc, son numéro atomique 30, sa couleur est le bleu-gris. Ce matériau recouvre environ 0.02 de la lithosphère[2][3][6]. Ce composée est recyclable à l'infini, il préserve ses propriétés physiques et chimiques.

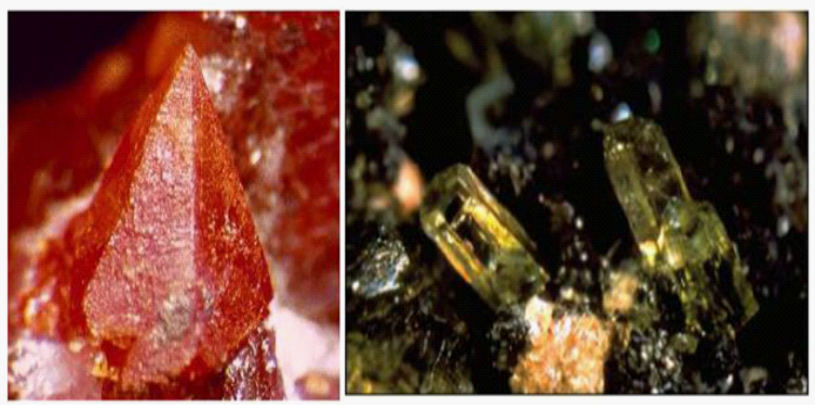


FIG. 1.1 – Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle [6].

1.3.1 Propriétés structurales :

A l'état naturel l'oxyde de zinc nommé zincite, cristalise dans le systeme hexagonale wurtzite où $\left(a = b = 3.25\,\text{Å}\right)$ et $\left(c = 5.207\,\text{Å}\right)$, avec un rapport de $\frac{c}{a} = 1.601$, le

groupe d'espace d'une maille hexagonale $P63mc$[7][10]. Cette structure est représentée par des empilements hexagonaux compacts enchevêtrés de zinc et d'oxygène (Zn–O–Zn–O) décalé l'une par apport à l'autre suivant la direction de l'axe c, il existe deux autres structure de ZnO, le cubique zinc blende (croissance épitaxiale sur un substrat cubique) et la rocksalt (structure NaCl). Dans un réseau hexagonal de type Würtzite, les ions d'oxygènes O^{2-} sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, où les ions de zinc Zn^{2+}occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène, seulement 40 % du volume du cristal est occupé par les atomes du zinc et de l'oxygène, laissant des espaces vides de rayon 0.95 Å. Dans certaines conditions, il est possible que des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Il ya quatre atomes par maille dans la structure Wurtzite dont les positions sont : Zn :(0, 0,0) ; (2/3,1/3,1/2) et O :(0, 0,3/8) ; (2/3,1/3,7/8) chaque atome de zinc se situe au centre d'un site tétraédrique dont les extrémités sont les oxygènes[6][9][10].

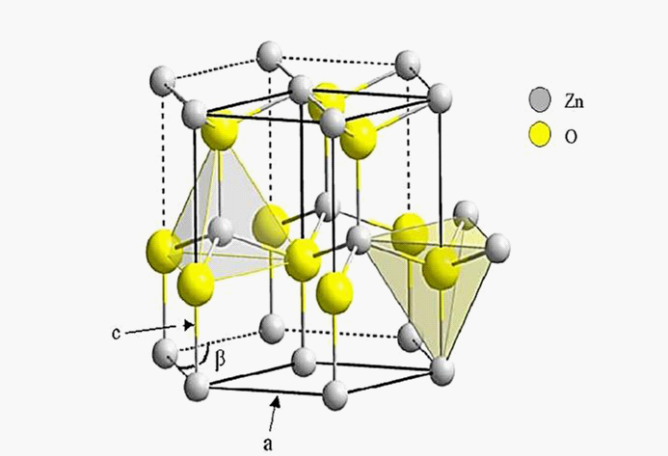


FIG. 1.2 – : Représentation schématique de la structure cristallographique würtzite de ZnO [2].

1.3.2 Propriétés électriques de ZnO

L'oxyde de zinc est semi conducteur de type n, les configurationes électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont [10][11] :

O : $1s^2\ 2s^2 2p^4$

Zn : $1s^2\ 2s^2 2p^6 3s^2\ 3p^6 3d^{10} 4s^2$[5]

Dans le semi-conducteur ZnO, la bande de valence est formée par les états 2p de l'oxygène et la bande de conduction est constituée par les états 4s du zinc. L'atome de zinc doit céder deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène, ce dernier aura par la suite une orbital 2p plaine à 6 électrons afin de former une liaison ionique. Donc le ZnO est formé par la réaction suivante :

$Zn^{++} + 2e - + O^2 \longrightarrow$ ZnO [11]

La figure 1.3 illustre l'allure de la structure des bandes de ZnO. Dans cette structure il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, et le bas de la bande de conduction à une forte contribution des états 4s du Zinc.

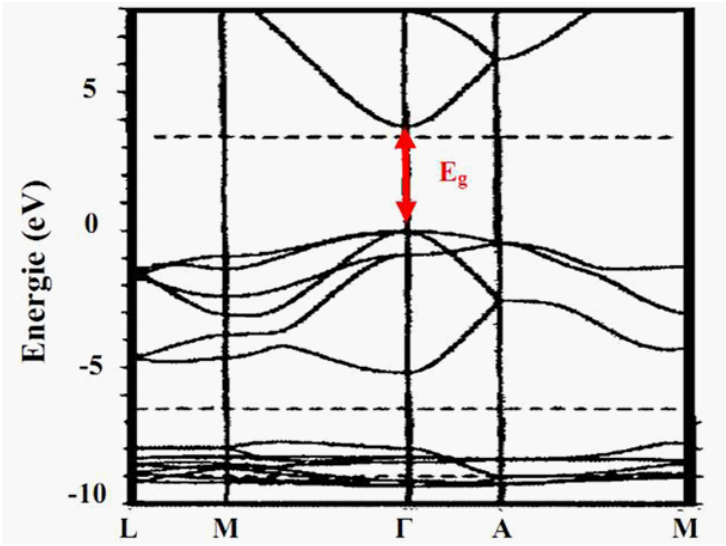


FIG. 1.3 – : Structure de bande du ZnO (la référence correspond au maximum d'énergie de la bande de valence [10].

Dans cette figure on observe que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situes au même point Γ , donc le ZnO est un semi-conducteur

à gap direct [10][11].

Quant a 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. La valeur du gap de ZnO est aux alentours de 3.37 eV à température ambiante [11].

1.3.3 Propriétés optiques de ZnO :

Les propriétés optiques d'un matériau peuvent être expliqueés à partir de l'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau).

Le semi-conducteur absorbe complètement l'onde électromagnétique qui interagit avec lui si l'énergie associée a l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-a-dire cette énergie doit être au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite. L'oxyde de zinc sous la forme massive a un indice de réfraction qui égal à 2.0 [3], sous la forme d'une couches minces son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches.On trouve l'indice de réfraction a une valeur variant entre 1.7 et 2.2 [12] suivant les auteurs, la diminution des coefficients d'absorption et l'augmentation de l'énergie de la bande interdite permet d'améliorer la steochiometrie du ZnO[13][16][17][18].

D'après la littérature, on peut distinguer trois zones spectrales dans un spectre UV–Visible selon le spectre de la réflexion et de la transmission de ZnO[14][15] :

- En premiere zone ; dans l'ultraviolet, il y a une forte absorption de la lumière par les électrons de la bande de valence, qui transitent vers la bande de conduction. La transmission décroit rapidement et s'annule.

- En deuxième zone ; dans le visible, la transmission est importante ; alors que l'absorption est très faible.

- En troisièmes zone ; dans l'infrarouge, la zone d'absorption par les porteurs libres est marquée par une transmission faible à nulle et une réflexion élevée.

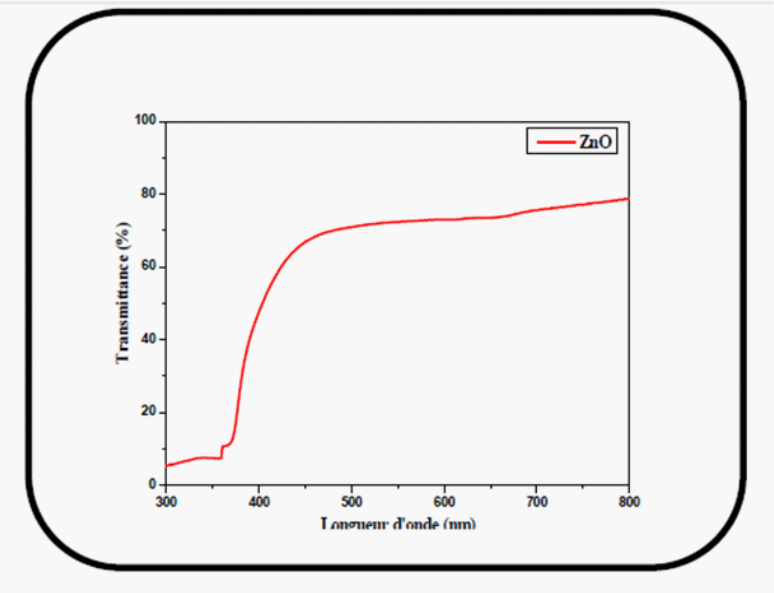


FIG. 1.4 – : Spectre typique de transmittance optique d'une couche mince de ZnO déposé sur le verre par PLD [8].

1.3.4 Domaines d'applications des couches minces de ZnO

Dans le domaine de la technologie modèrne, l'utilisation de ZnO sous forme de couches minces est devenue fréquente dans différents domaines électronique, optique, chimie ou en mécanique.

Le ZnO occupe une place très importante dans ces domaines, citons quelques unes de ces principales applications :

• Les films minces de ZnO sont utilisés dans les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin comme conducteur transparent, ils sont utilisés aussi pour les cellules solaires photovoltaïques de plus on l'utilise dans les dispositifs électroniques tels que les redresseurs et les filtres, utilisés en télécommunications dans les résonateurs, ils peuvent être utilisés dans les traitements d'images ainsi que dans les dispositifs à onde acoustique de surface.

• Les propriétés optiques de ZnO en couche mince, nous permet de l'exploiter dans les capteurs intégrés de guides d'ondes optiques, également il nous aide à la fabrication de photodétecteur ultraviolet. Dans ce cas précis les couches sont souvent dopées avec de l'aluminium

•On peut utiliser les couches minces de ZnO aussi comme détecteurs de pression en raison de leurs propriétés piézo-électriques.

•Les couches minces de ZnO peuvent être utilisé pour la détection des gaz pour ces propriétés chimique. Parmi les gazes nous citons l'exemple méthane, et lorsqu'il est mélangé à l'air, il est très volatil, il peut même exploser suite à son inflammabilité. Pour cela il est néfaste plus de 20 fois que le CO2[3]. C'est pourquoi il est très intéressant de détecter sa présence dans notre environnement et dans notre atmosphère. Les dernières recherches ont démontré que le ZnO en couches minces est un très bon candidat pour la détection du méthane.

1.4 Méthodes de dépôt des couches minces

On peut trouver plusieurs méthodes de dépôt des couches minces pures ou sous forme d'alliage. Soit par voie liquide, à travers les techniques les plus fréquentes telles que le dépôt chimique en solution, l'électro-dépôt par synthèse électrochimique, la voie sol-gel. Soit par voie vapeur, d'après les méthodes physiques « PVD » et les méthodes chimiques «CVD ».

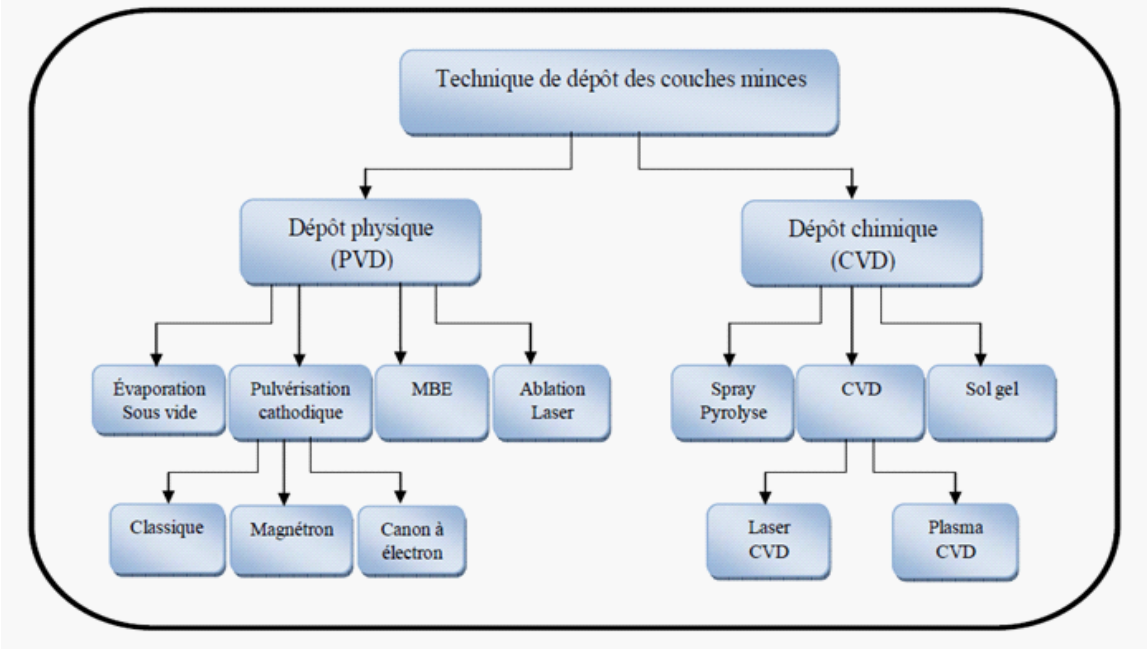


FIG. 1.5 – : Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces [4].

1.5 Dépôts physiques en phase vapeur

Les procédés par PVD (Physical Vapor Déposition) basé principalement sur les techniques suivantes : l'évaporation, l'ablation laser, Epitaxie par jet moléculaire (EJT). Pulvérisation sous toutes ses formes. On peut distinguer trois étapes pour la réalisation d'une couche :

- La création des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules).

- Ces espèces transportées en phase vapeur de la source vers le substrat,

- Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

1.5.1 Pulvérisation cathodique

Dans cette technique, on met le substrat dans une enceinte contenant un gaz (généralement de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Le rôle de cette décharge est pour ioniser les atomes de gaz. Une déférence de potentiel accélère les ions qui viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible).

Des atomes sont arrachés de la cathode sous l'impact des ions accélérés, ces atomes sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, en plus de l'argon on introduit dans l'enceinte un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés afin de former le matériau que l'on désire obtenir. C'est ce qu'on appelle une pulvérisation cathodique réactive. Cette technique nous permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible.

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

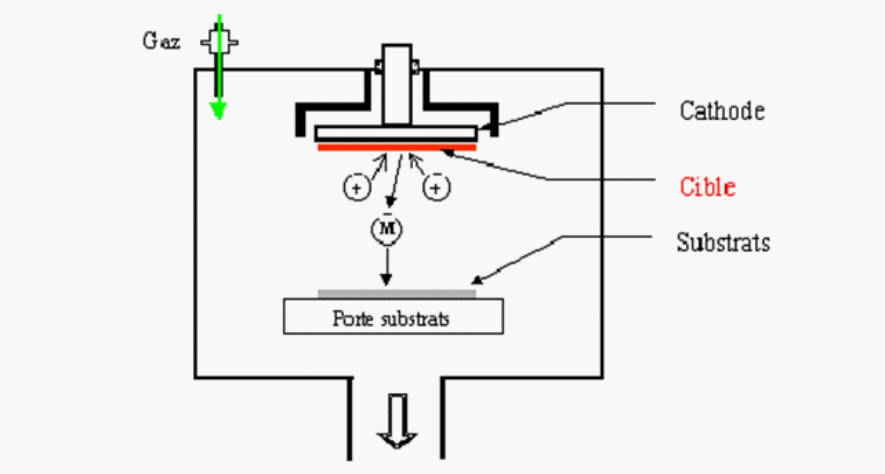


FIG. 1.6 – : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [19].

1.5.2 Ablation laser :

Le principe de l'ablation laser (PLD Pulsed Laser Deposition) est de focaliser un faisceau laser sur un matériau pour 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). Dans cette méthode on doit diminuer les défauts et augmenter la taille des grains à fin d'améliorer la qualité des dépôts. La simplicité est parmi les avantages de cette technique. Mais leur coût reste encore très élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique.

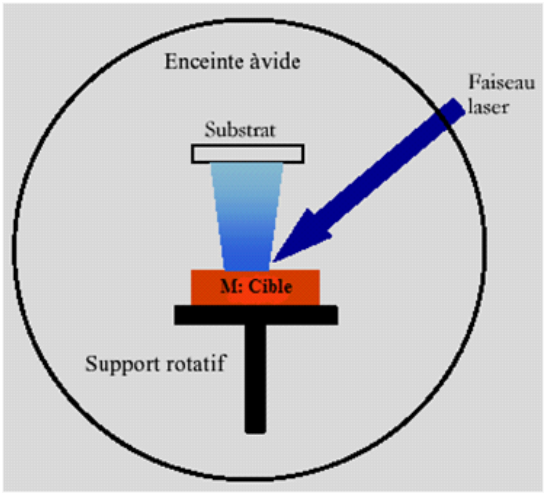


FIG. 1.7 – : Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [20].

1.5.3 L'évaporation sous vide :

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau en le chauffant par l'un des différents moyens : effet Joule, induction (couplage d'une génératrice haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique. L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3}a 10^{-4} Pa) [21] pour augmenter la vitesse de la formation du film mince.

Les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes si la pression n'est pas suffisamment basse. Puisque 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, pour réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. On obtient les meilleurs résultats sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur.

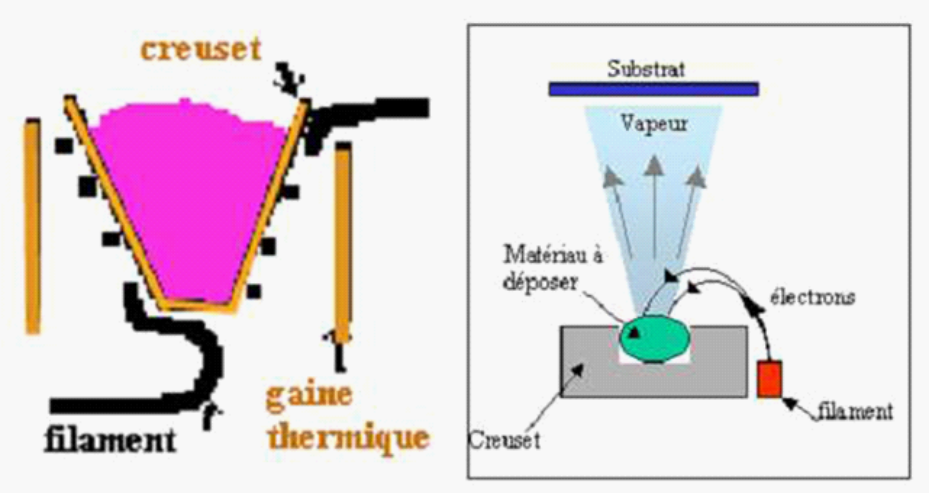


FIG. 1.8 – : Schéma conventionnel d'une évaporation thermique [21].

1.5.4 Epitaxie par jet moléculaire (MBE) :

En 1960 cette technique a pris naissance aux Etats-Unis. L'Epitaxie par jet moléculaire consiste à faire interagir des flux atomiques ou moléculaires dans une température adéquate ces flux dirigés vers un substrat généralement monocristallin. La MBE est une méthode basée principalement sur trois températures particulièrement adaptée au dépôt des composés $III-V$ du fait de leur évaporation non congruente. Grace à elle on contrôle la vitesse de croissance et de faire des profils graduels de dopage. Dans cette technique la rugosité obtenue peut être inférieure à 1 nm. A l'origine, le vide relativement poussé est (10^{-10}Torr)[6][10] entraîne souvent une déficience en oxygène dans les oxydes déposés. Depuis, cette technique est assistée par oxygène et aboutit à des résultats très intéressants. On lui confère de nombreuses sources (à effusion thermique, à gaz, à bombardement

électronique, à filament, électrochimique et ions).

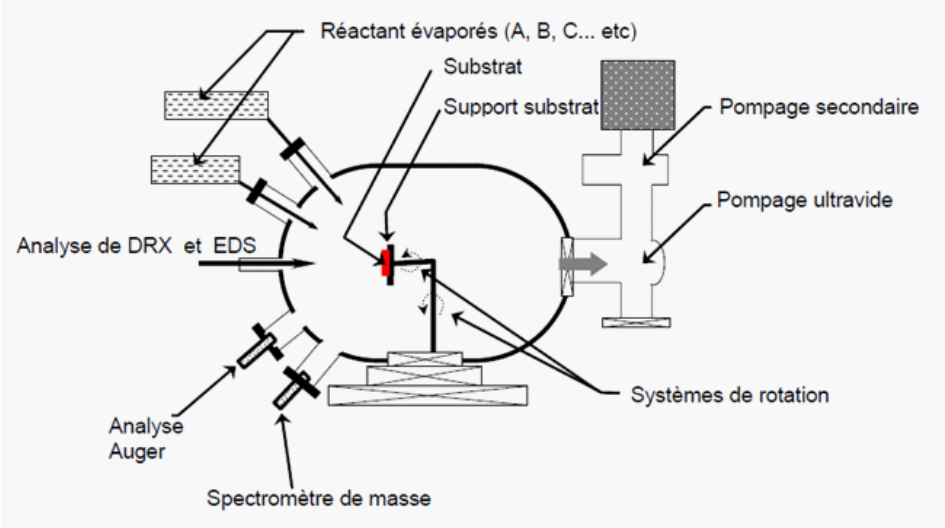


FIG. 1.9 – : Schéma de principe de la croissance cristalline par la technique MBE [4].

1.6 Méthode chimique :

Il existe deux types de techniques dans les méthodes CVD ; dépots sous vide et dépots sans vide :

1.6.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

La méthode CVD (Chemical Vapor Deposition) généralement permet d'effectuer des dépôts de matériaux sur un substrat à partir d'une réaction chimique de ces espèces en phase vapeur. On réalise le dépôt à partir d'une phase gazeuse du matériau qui réagit sur le substrat. Ce dernier généralement chauffé pour fournir une énergie d'activation qui est essentielle au déclenchement de la réaction chimique (de décomposition ou de combinaison), et nous permet une mobilité suffisante des atomes afin de former la structure désirée. La chaleur de substrat est réalisée par effet joule, induction, radiation thermique ou laser. Dans cette technique, on a plusieurs paramètres parmi lesquelles la température, la pression, la présence d'un plasma, la nature des produits volatils. . . .etc. C'est pourquoi

on a des variantes du CVD classique . L'influence de la pression a donné naissance aux processus LPCVD qui consiste des dépôts à basse pression, ces derniers sont uniformes sur des objets de formes diverses, au contraire la haute pression a donné naissance au HPCVD. La pression atmosphérique nous donne APCVD. A coté de cela la présence d'un plasma a introduit les procédés : PECVD par l'assistance d'un plasma pour obtenir des dépôts à des températures plus basses ce qui augmente la qualité et la vitesse de dépôt.

1.6.2 Spray pyrolyse :

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à travers un atomiseur, sur un substrat chauffé, la température de ce dernier permet d'activer thermiquement la réaction chimique entre les composés réactifs et le substrat. Dans cette technique la réalisation de l'expérience peut être à l'air, dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction), sous un vide environ, de 50 Torr [22][23][24]. On peut résumer la description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse dans les étapes suivantes :

(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.

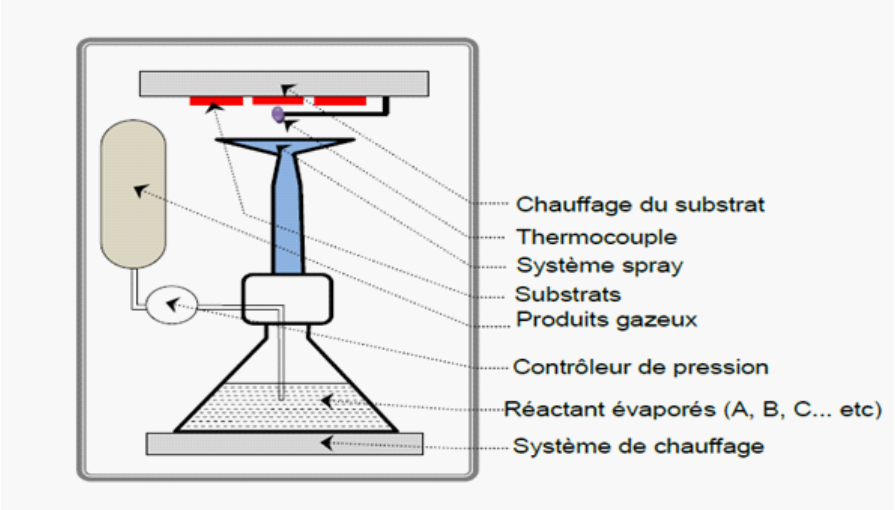


FIG. 1.10 – Schéma de principe de la croissance cristalline par spray pyrolyse [7].

1.6.3 Sol-Gel :

Cette nouvelle technique de synthèse a pris naissance depuis la deuxième moitié du vingtième siècle. Le nom du procédé sol-gel correspondant à l'abréviation de «solution-gélification » [30][36][38][43]. Les techniques qui peuvent être utilisées pour le dépôt des couches minces sur un substrat donné sont : le "spin-coating", et le " dip-coating".

Le principe de ces techniques est le suivant : une solution à base de précurseur en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à basse température.

Les étapes de la formation des films par la méthode sol gel peuvent être résumées comme suit :

Tirage ou centrifugation $\Longrightarrow$ séchage $\Longrightarrow$ recuit

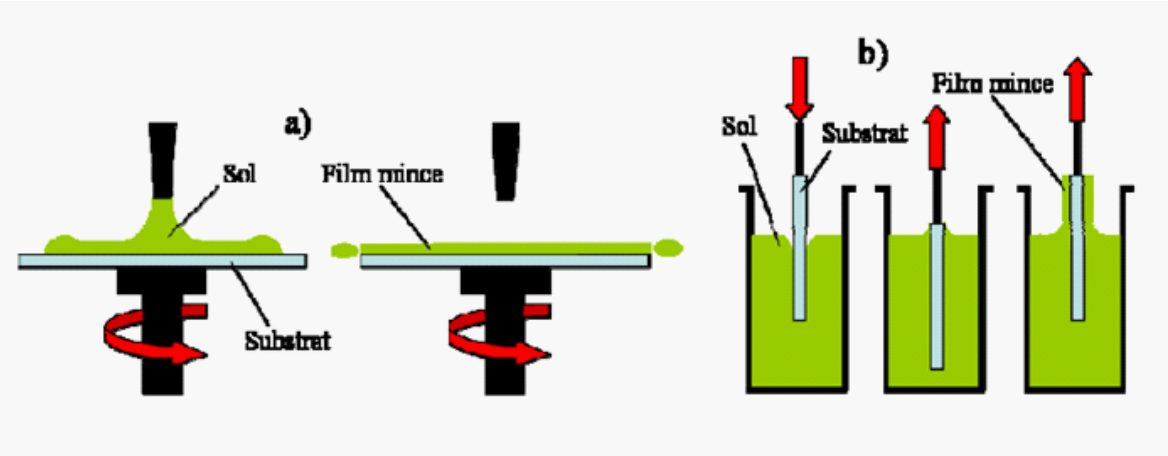


FIG. 1.11 – : Technique de déposition Sol-Gel : a- spin coating ; b- dip coating [36].

1.7 La méthode de sol gel :

1.7.1 Principe de sol-gel :

Le procédé sol-gel [2], consiste à aboutir à un matériau solide à partir d'une solution liquide par des réactions chimiques.

La solution de départ contient en général un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Ces derniers sont dosés de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. Le précurseur est imposé par la nature du matériau souhaité et les propriétés chimiques du précurseur. Enfin un traitement thermique adéquat faisant intervenir des phénomènes physiques et mécaniques nous permet d'obtenir un matériau de bonne qualité [34][39].

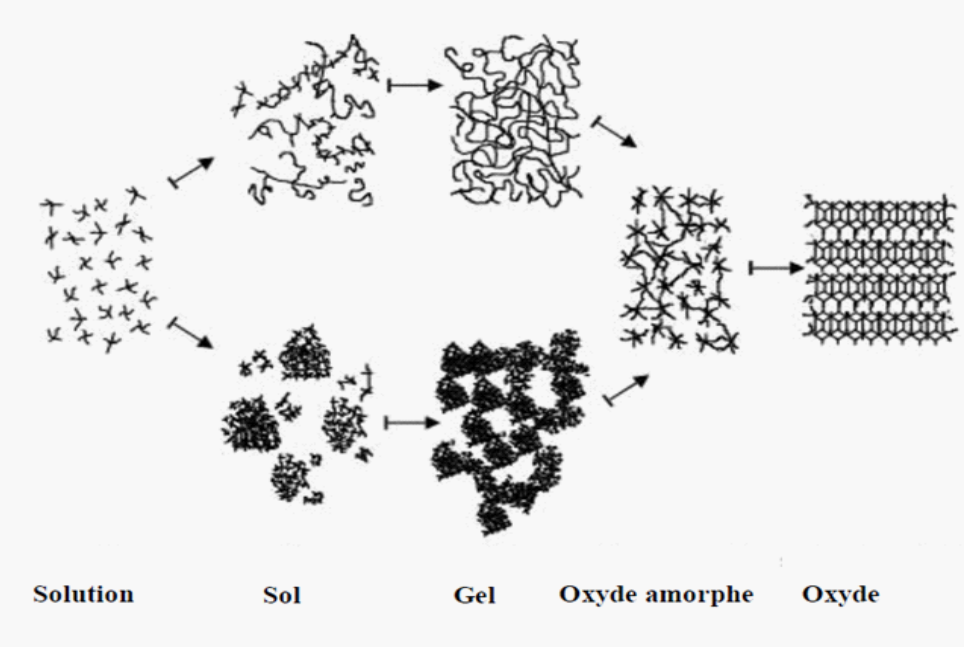


FIG. 1.12 – : Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin [40].

1.7.2 Mécanismes réactionnels :

L'exposé des différentes étapes de formation de l'oxyde permettra par la suite de comprendre le rôle de chaque constituant des solutions élaborées [25][26]. Le procédé sol-gel repose sur deux réactions : l'hydrolyse et la condensation[27][28][29]

L'hydrolyse

Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements –OR doit débuter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles –OH :

M-(OR) n + H2O ⟶ HO-M-(OR) n-1 + R-OH [37]

La condensation

Deux étapes de réactions peuvent succéder à l'hydrolyse pendant lesquelles des liaisons se forment et le réseau commence à croître

M-OH + YO-M ⟶ M-O-M + Y-OH (Y=H ou R) [36]

1.7.3 Transition sol-gel

Il y a une création d'amas polymériques dont la taille croit avec le temps au cours de la polymérisation, la viscosité devient également infinie quand l'un de ces amas atteint une dimension infinie, c'est-à-dire la taille du récipient, c'est ce qu'on appelle le point de transition sol gel. Ce point est illustré sur la figure 1.13

L'amas continue à évoluer en incorporant les groupements polymériques plus petit à partir de ce point. Le gel est formé quand toutes les liaisons ont été utilisées.

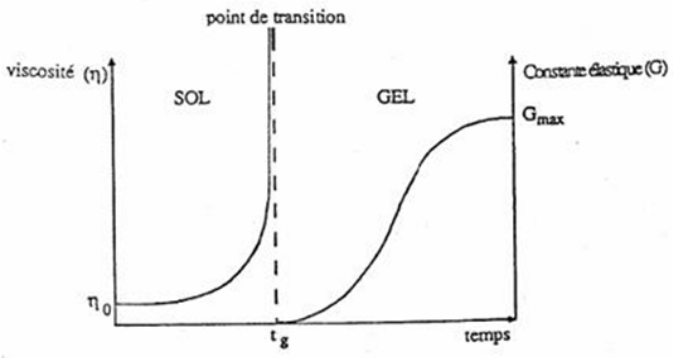


FIG. 1.13 – : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel [32].

Le point tg correspond au temps au bout du quel la transition sol gel est atteinte. La figure 1.13 explique le comportement mécanique de la solution car elle présente l'évolution de la viscosité du sol en fonction du temps. Une fois que la viscosité devient infinie le gel est complètement formé.

1.7.4 Les paramètres influençant la cinétique des réactions :

La température : ce paramètre intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides [6].

Le choix de procureure et de sa concentration : on choisit les procureurs à partir de leur réactivité, et le type d'échantillon que l'on veut élaborer. [33][35]

En plus de ces deux paramètres il ya aussi le chois de solvant et le pH de sol. [40][41][44]

1.7.5 Traitement Thermique

Il est possible de préparer le matériau souhaité lorsque l'élaboration de la solution est complète, pour une opération d'évacuation du solvant les gels doivent être sèches, ce traitement basé sur deux étapes ; les suivantes :

Le Séchage :

C'est le point de démarrage dans le traitement thermique ou la température est base entre 20 et 200°C afin d'évaporer les solvants piégés dans la structure du gel humide (alcool, eau) suivi par les condensations entre groupes M-OH présents dans le gel [36][11].

Les canaux existants dans le matériau sol-gel poreux permettent de produire le procédé d'évaporation. Ce dernier se produit grâce aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux.

Le recuit

C'est la deuxième phase dans le traitement thermique est nécessaire dans la formation du matériau.

Ce traitement à deux fonctions principales : d'une part l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ, d'autre part, la densification du matériau.

Généralement les recuits sont réalisés aux températures comprises entre 300 °C et 700 °C [32][42].

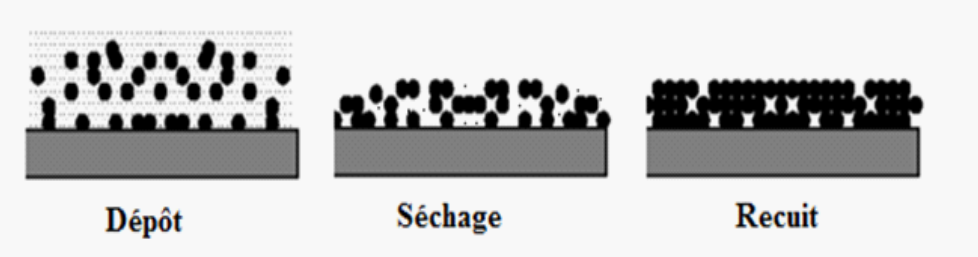


FIG. 1.14 – : Influence du séchage et recuit sur la porosité des couches [6].

Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel

Comme les autres procédés, la méthode sol gel aussi a des avantages et des inconvénients. On résume les avantages comme suivants :

- Faible cout énergétique : L'élaboration de matériau à basse température et à pression atmosphérique permet de réduire potentiellement les coûts de fabrication.

- La simplicité et les nombreux paramètres de synthèses : sur lesquels il est possible de contrôler la structure permettent par exemple d'obtenir des matériaux de bons qualités.

- Des matériaux sur mesure : dans cette avantage le contrôle des réactions de condensation nous permet d'orienter la polymerisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.

.- Une meilleure homogénéité du matériau et pureté tres élevées.

- Dépôt des couches minces sur les deux faces du support en une seule opération dans le dip coating.

- Dans une seule opération on peut réaliser des dépôts multi-composants.

Ces avantages n'interdissent pas qu'il ya aussi des inconvénients :

- Le cout élevé de certains précurseurs alcoxydes.

- La maitrise délequate du procède demande un long temps.

- Consommation des quantités importante de solvants dans les manipulations de dip coating.

- La faiblesse d'épaisseur des couches c'est le majeur inconvénient dans ce procèdes, en plus pour obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage c'est pourquoi les risques de craquelures sont

multiplie car les premières couches déposées subissent toutes les séchages successifs, ce qui augmente les risques de court circuit lors des tests électriques.

1.8 Méthodes de dépôt des couches minces par voie sol gel

Pour déposer les couches minces avec la technique sol-gel, on a deux méthodes bien connues : le spin-coating et le dip-coating. Ces deux précédentes ont été développées pour le dépôt des couches sur un substrat choisi. Chacune à des propres caractéristiques, dans ces méthodes le choix de dépôt dépend des caractéristiques du substrat tel que sa géométrie ou sa taille. On les utilise à température et pression ordinaires afin de donner des films homogènes dont l'épaisseur est contrôlée.

1.8.1 Méthode de la tournette (centrifugation ou spin coating)

Principe du procédé Spin Coating

Cette méthode consiste à épandre une goutte de la solution (gélifiée) sur un substrat tournant . Au centre du substrat, la solution est versée de façon manuelle ou mécanique. Cette technique dépend sur l'équilibre entre deux forces : les forces centrifuges déterminées par la vitesse de rotation du substrat et les forces de viscosité précisée par la viscosité de la solution. L'utilisation du spin-coating nous permet de fabriquer les couches minces inférieures à 1 μm[33][37]

Etapes du procédé Spin Coating

Les particules qui sont précipités dans la solution lors de sa préparation sont éliminées par un micro filtre, ou bien il faut s'assurer l'absence des precipités. Les précipites pourraient entrainer des défauts dans la couche déposée. Généralement la réalisation de cette technique repose sur quatre étapes principales :

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

Dans cette étape, on doit verser la solution au centre du substrat. Il peut être immobile ou entraîné dans une rotation adéquate pour étaler la solution sur la surface du substrat. Habituellement, quelques gouttes c'est la quantité versée sur le substrat. Dans cette étape pour recouvrir toute la surface du substrat il est nécessaire de s'assurer que la quantité du sol versée est suffisante, afin d'éviter la présence des zone non recouverte en matière.

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

Dans la deuxième étape on accélère le mouvement de rotation du substrat dés le début de la rotation jusqu'à sa vitesse de rotation finale désirée (généralement 5000 tr/mn). L'expulsion de la solution de la surface vers l'extérieur par le mouvement de rotation est la caractéristique principale de cette étape. La solution s'étale lentement au début puis la rotation du substrat conduit le liquide à s'étaler radialement vers l'extérieur et à recouvrir la totalité du substrat par la force centrifuge. La couche devient très mince et les forces de viscosité équilibrent parfaitement les forces centrifuges quand le substrat atteint sa vitesse finale désirée.

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

Dans cette étape, la vitesse de rotation de substrat est constante (phase uniforme) et le comportement d'amincissement de la couche liquide se fait graduellement ou il est dominé par les forces visqueuses de la solution. En effet, l'écoulement de la solution en amincissant est agi par les forces centrifuge celle-ci jusqu'au point où suffisamment le solvant est évaporé et l'augmentation de la viscosité à un niveau où l'écoulement cesse.

Lorsque l'étape de spin-up prend sa place quelques secondes après l'étape de « spin–off » prend aussi sa place afin d'homogénéise le film liquide en épaisseur.

- $4^{ème}$ étape : évaporation :

Le principe de cette étape consiste à tourner le substrat à vitesse décroissante (phase décéléré), le comportement d'amincissement de la couche est dominé par l'évaporation du solvant. Ce dernier active les réactions d'hydrolyse et de condensation menant à la formation d'un film gelifié. A ce stade, la solution est gelée immédiatement et l'effet de la viscosité devient négligeable sur l'écoulement de la solution. C'est Meyerhofer qui a étudié

ce comportement.[32]

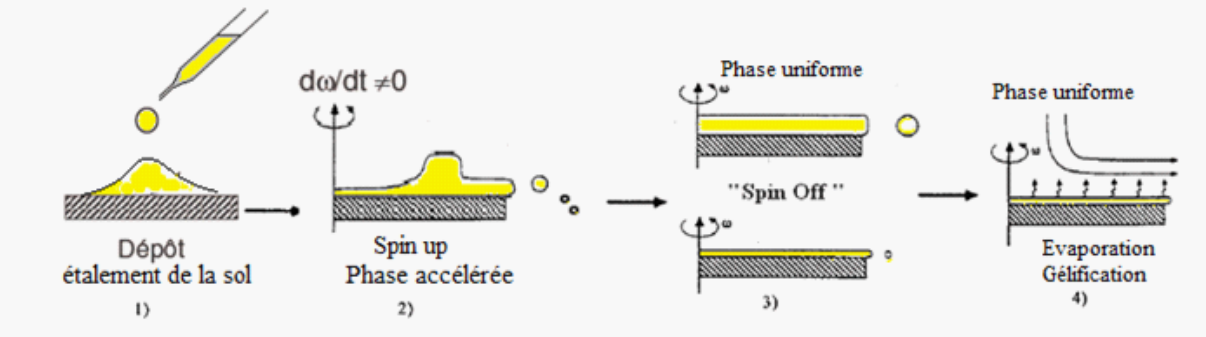


FIG. 1.15 – Dépôt de couches minces par spin coating : les quatre étapes du dépôt [27].

Une fois le mouvement de rotation est arrêté. Pour utiliser les couches élaborées on doit les passer sur un traitement thermique dans le but d'obtenir la phase désirée

On peut citer quelques paramètres influençant le procédé de spin–coating :

La nature de la solution telle que la viscosité, vitesse de séchage, tension de surface, ...etc. et les paramètres de dépôts (vitesse de rotation, accélération, absence de vibration lors de la rotation) sont les propriétés sur les quelles dépendent le dépot. Le contrôle de paramètres permet de moduler le calcul d'épaisseur du filme déposé. Cette dernière peut estimer par plusieurs modèles, Meyerhofer c'est lui qui a publié un modèle prenant en compte les paramètres entrant en jeu lors du dépôt après un contrôle des paramètres de rotation ; pour une solution dont la viscosité est donnée l'épaisseur a été donnée par la relation suivante

$h = c(\frac{3\eta e}{2\rho\omega^2})^{\frac{1}{3}}$: [27]

Avec :

c :une constante.

e : la vitesse d'évaporation.

η : la viscosité de la solution.

ω : la vitesse de rotation.

ρ : la densité de la solution.

1.8.2 Trempage –Tirage (Dip-coating)

L'instrumentation et la mise en œuvre sont également très simples. Pour obtenir un film d'épaisseur régulière, il suffit d'immerger le substrat dans la solution puis le retirer après certain temps d'immersion ou la vitesse constante sous des conditions très contrôlés et stable. Les étapes suivantes décrivent le procédé Dip coating [49][50] :

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

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

La vitesse d'extraction, la concentration ainsi que la viscosité de la solution et le temps d'immersion sont les principaux paramètres qui affectent l'épaisseur du dépôt par ce procédé, l'augmentation de ces paramètres provoque la croissance d'épaisseur des filme[51][52]

D'autre coté la régularité du déplacement ou l'inclinaison du substrat sont des conditions techniques qui peuvent influencer dans des proportions plus ou moins importantes l'épaisseur des dépôts

L'instrumentation nécessaire à la technique du dip-coating et ses principales étapes sont présentés dans les schémas suivants

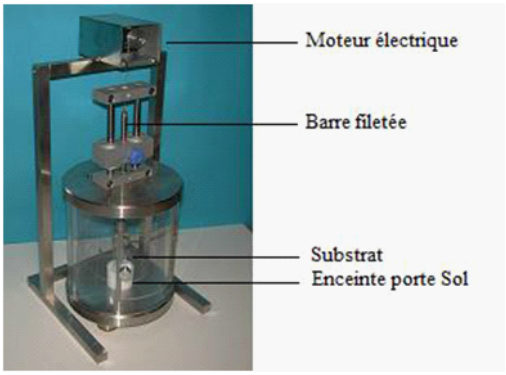


FIG. 1.16 – d'appareil du dip coating .

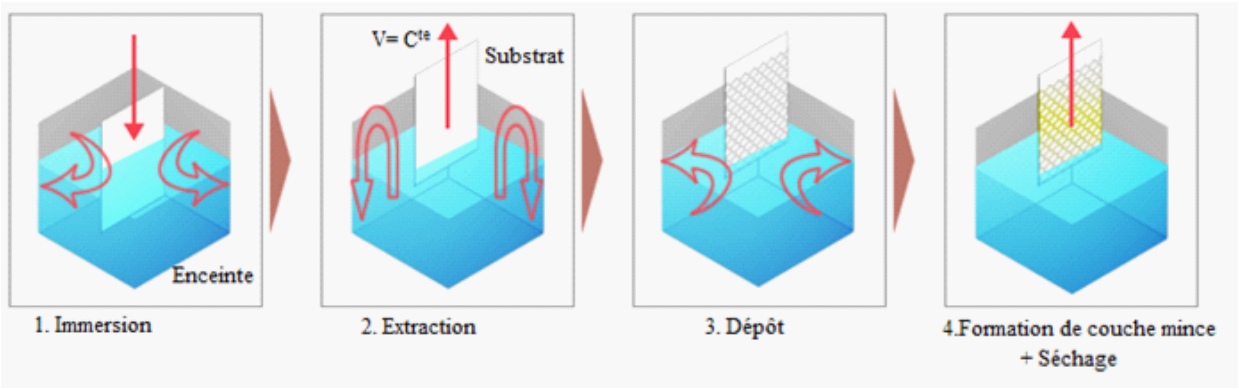


FIG. 1.17 – Etapes principales de la méthode du dip coating [6].

1.9 Conclusion

Après avoir montrer l'intérêt des couches minces de ZnO et les nombreuses techniques de leurs élaborations. Dans le cadre de ce mémoire, nous avons fait un choix de voie sol-gel associé au spin coating comme technique d'élaboration des couches minces de ZnO en réalisant un appareillage de spin coating, qui est une technique chimique à plusieurs avantages : moins chère, disponibilité des composants pour fabriquer un spin coating, la réalisation de cette dernière sera détaillée dans le prochain chapitre.

Chapitre 2

Réalisation de spin coating

2.1 Introduction

Le but principale de ce travail, c'est la réalisation d'un appareil spin coating, qui nécessite un moteur optimale de quelques caractéristiques intéressantes, absence des vibrations, une grande vitesse et stable de l'ordre de 4500 tr/mn.

Ce chapitre présente notre travail expérimental, il peut divisé en deux partie ; réalisation de l'appareillage et le dépôt des couches minces. Dans un premier temps nous exposerons tous les appareilles utilisés lors de l'élaboration, spécialement la fabrication de l'appareillage spin coating, puis nous décrirons le protocole de dépôt des couches minces de l'oxyde de zinc avec cette appareil fait maison au sein de l'université de Médea.

2.2 préparation d'appareil

2.2.1 La fabrication de spin coating :

L'appareil spin coating qu'on a réalisé, est composé de deux parties principales ; partie alimentation et partie moteur. La figure 2.1 représente les composantes de l'appareil.

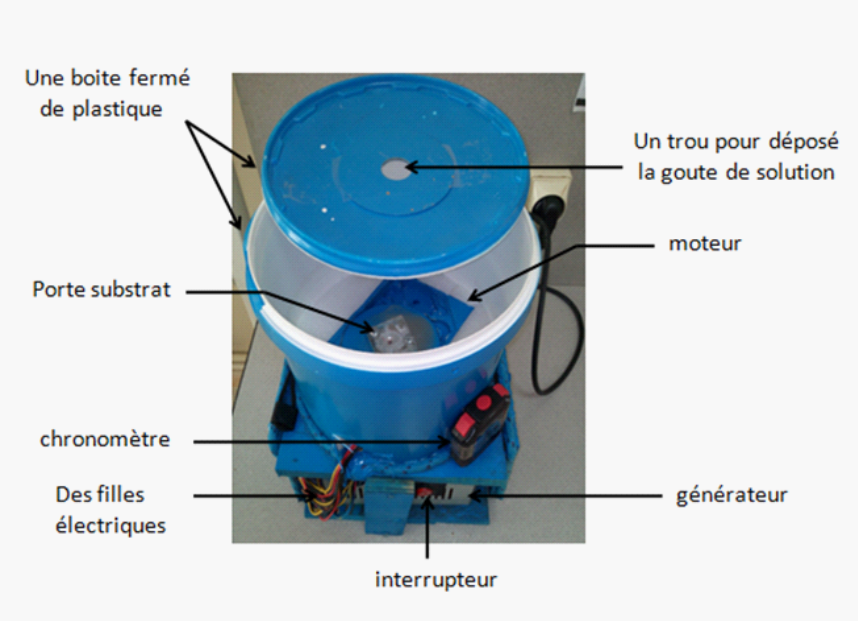


FIG. 2.1 – dispositif expérimental réalisé du spin-coating.

Le moteur :

nous avons utilisé un moteur HDD " hard disque dur " de récupération à partir d'un vieux PC de bureau. Le domaine principale d'utilisation de ce type de moteur c'est dans les ordinateurs, spécialement dans le stockage des données. Vue de ses avantages du coté mécanique nous a permis de choisir ce genre de moteur, on a profité de ses avantages par ce qu'il représente des conditions principales dans la méthode spin coating, ou il existe deux propriétés essentiels ; la première consiste à l'absence des vibrations pendant la rotation [44], car les fabricant de ce genre de moteur exige l'absence des vibrations pour avoir une bonne lecture des données sur le disque dur. La second, c'est la grande vitesse de rotation, parce que la technologie moderne nécessite une vitesse de lecture très importante, d'ailleurs la vitesse de lecture est parmi les options des micro ordinateurs à laquelle on fait notre choix.

Pour vérifier ces deux caractéristiques on à fait une recherche bibliographie pour comprendre le principe de fonctionnement mécanique de ce moteur et on a vérifié la valeur de la vitesse de rotation grâce à un montage simple. Ce dernier se trouve au niveau du hall de technologie. Il est composé d'un capteur optique et un simple chronomètre

manuel.

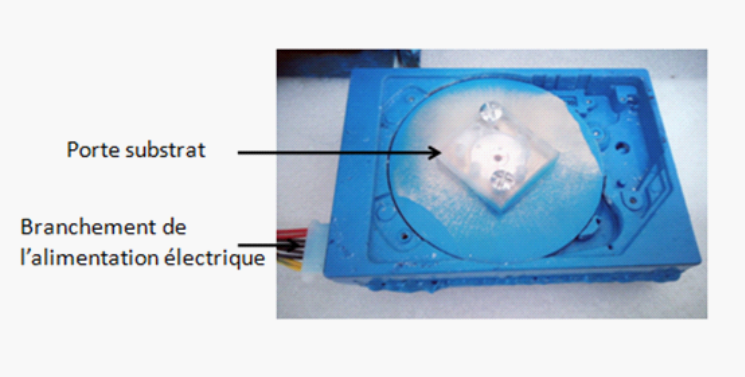


FIG. 2.2 – Moteur disque dur " hard disque dur ".

Principe de fonctionnement mécanique : Le moteur est constitué d'un circuit imprimés qui contrôle le disque, un moteur électrique pour faire tourner le disque à grande vitesse, des bras qui contiennent les têtes de lecture et écriture ; les extrémités des bras sont séparé et le disque tourne entre les deux, les têtes ne touches jamais le disque mais l'espace entre la tête et la surface du disque est cinque fois plus minces qu'un cheveu humain 10 μm. [45] Ceci nous confirme l'absence des vibrations lors des rotations a grande vitesse.

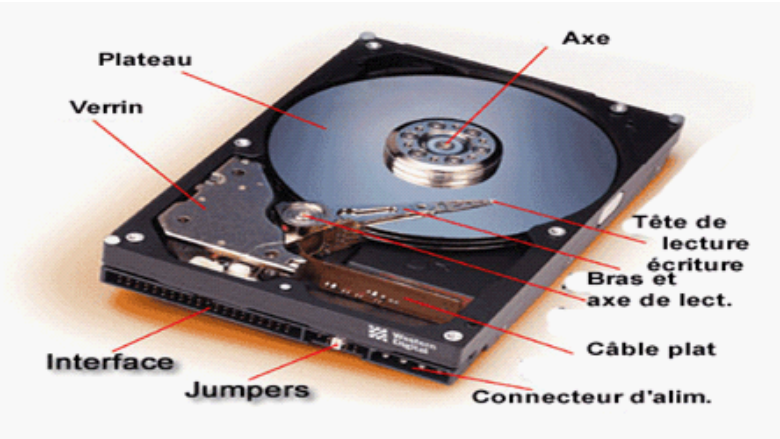


FIG. 2.3 – Schémas illustratif des composantes d'un disque dur [46].

Vitesse de rotation : Pour calculer la vitesse de rotation en fonction du temps on à mesuré le nombre de tours par minute à l'aide d'un capteur et un chronomètre, en plaçant une petite tige en bois au centre de rotation du porte substrat. L'orsqu'on alimente le moteur, la tige passe par le capteur qui détecte à chaque fois un passage pour donner à la fin le nombre de rotation pendant une minute, il affiche la valeur de 4523 tours/min Après plusieurs expériences, on peut dire que le moteur tourne pour une moyenne de 4500trs/min.

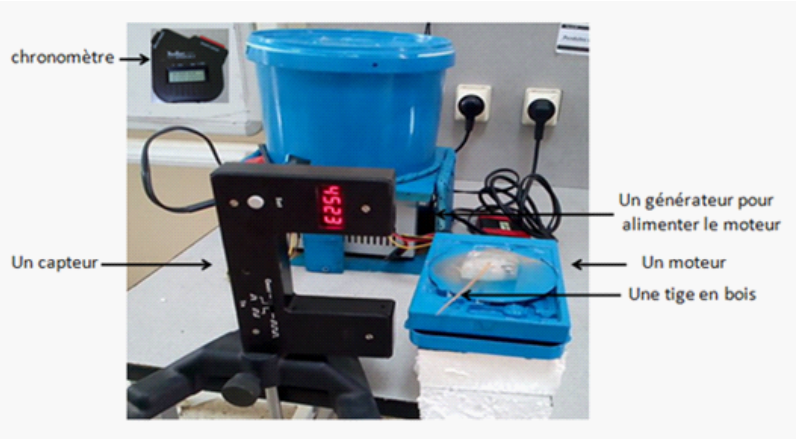


FIG. 2.4 – Protocole expérimental électrique pour le calcul de la vitesse .

la partie alimentation :

Pour avoir un générateur de tension stable, on est besoin d'une alimentation électrique stable qui fait tourner le disque à une vitesse de 4500 tour/min, pour cela, on a choisi un générateur d'alimentation PC (recyclé) pour alimenter le moteur et un interrupteur pour démarrer et arrêter le moteur.



FIG. 2.5 – Générateur stable " recyclé à partir d'un PC ".

Le porte substrat :

Pour fixer l'échantillon affin de le faire tourner à des grandes vitesses, on à utilisé un porte substrat épais en plexiglass pour former un support carré placé exactement au centre de rotation du moteur pour minimiser les phénomènes du moment d'inertie sur le substrat.

Sur la surface de ce support on a mis sur le porte dubstrat deux vis réglables pour fixer le substrat au cours des dépôts.

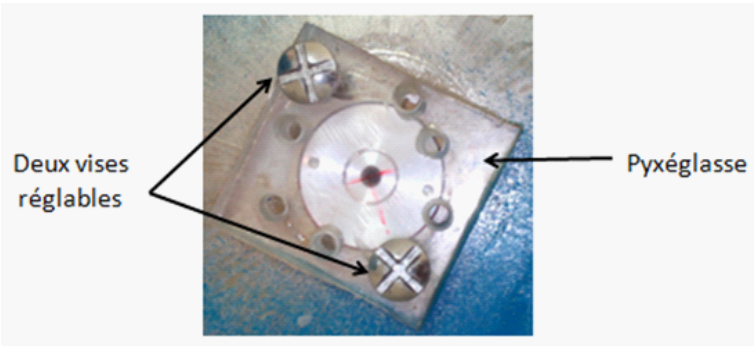


FIG. 2.6 – un porte substrat .

2.2.2 Dispositif de séchage

Le séchage est une étape très importante dans la réalisation des matériaux de qualité ; elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Pour faire sécher les couches minces, il est nécessaire de préparer un dispositif de séchage (Fig 2.7) ; il est constitué d'une plaque chauffante, un support pour maintenir le substrat au dessus de la plaque chauffante, une couverture en verre pour éviter l'effet de l'aire et les contaminations, un chronomètre pour optimiser le temps de séchage et un thermomètre à afficheur numérique pour optimiser la température de séchage.

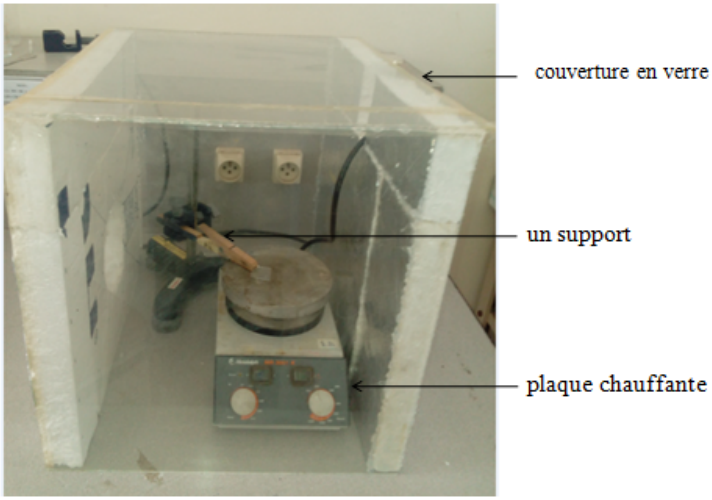


FIG. 2.7 – Dispositif expérimental de séchage.

2.2.3 Le four de recuit

La deuxième partie du traitement thermique des couches minces c'est le recuit. Les couches minces sont amorphes après l'opération de séchage. Le recuit, permet d'une part l'élimination des espéces organiques résiduelles après le séchage, et d'autre part la densification du matériau par cristallisation. Pour faire cette étape on à utilisé un four de recuit à température variable à pression atmosphérique,

On pose les substrats sur une lame en quartz dans un tube en verre qui supporte des températures de 600 °C à l'intérieure du four.



FIG. 2.8 – Four de recuit au niveau de l'aboratoire LMSOM .

2.3 Elaboration des couches minces de ZnO

2.3.1 Préparation de la solution de l'oxyde de zinc

Les produits chimiques utilisés dans la préparation de la solution sont :

- Acétate de zinc Dihydraté (C_4 H_6 O_4 Zn $2H_2O$) : c'est un précurseur, sa décomposition conduit des particules d'oxyde de zinc [47].
- Diéthanolamine(DEA) (CH_2CH_2OH) 2NH) : joue le rôle d'un stabilisateur, il sert à maintenir les ions métalliques dans la solution et éviter les précipitations [47].
- Ethanol (CH_3CH_2OH) : il occupe le plus grand volume, les précurseurs sont peu ou pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger ces précurseurs avec le solvant. Le choix du solvant est dicté par des impératifs de procédé (facilité de séchage, intégrité du matériau final) [47].

La solution se compose :

D'une masse de l'acétate de zinc dihydrate dissous dans 30 ml de l'éthanol de manière à obtenir une solution de (0.75 mol/l)

Donc la masse équivalente à cette concentration se calcule comme suit :

La masse molaire de (C_4 H_6 O_4 Zn $2H_2O$) est : 219.5 g/mol

((219.5× 0.75/1)× 30)/1000

Pour une concentration molaire de 0.75mol/l, la masse sera 4.9389g.

On pèse cette quantité de l'acétate de zinc à l'aide d'une balance très sensible, puis on le verse dans 30 ml de l'éthanol.

A l'aide d'une pipette graduée, on ajoute quelques gouttes (2.15 ml) du stabilisateur DEA (diéthanolamine)

On met le barreau magnétique dans la fiole qui contient la solution puis on pose celui ci sur l'agitateur thermique, toute on fixant la vitesse de l'agitation $200 trs/mn$

Dés que la température atteint la valeur $60\,°C$, on maintient le chauffage et l'agitation durant 3 heures. La solution se stabilise pendant $24h$ à la température ambiante.

La fiole est bien fermée et enrobée par le papier aluminium, pour éviter l'évaporation de la solution et minimiser les réactions chimiques qui peuvent être provoqués par la lumière de la salle.

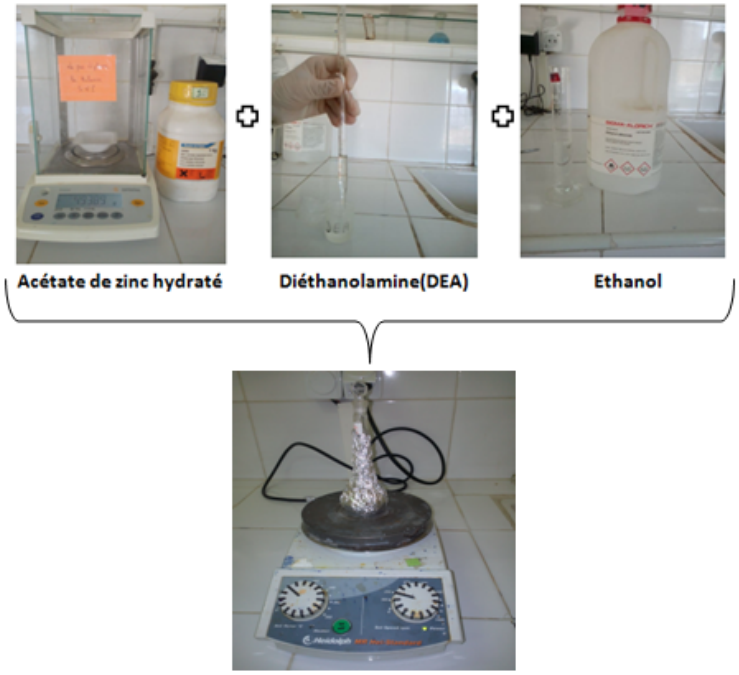


FIG. 2.9 – Préparation de la solution.

2.3.2 Préparation des substrats

Les couches minces de l'oxyde de Zinc étudiées dans ce travail sont déposées sur les lames de verre Microscopique. Le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison du bon accord de coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec les méthodes de caractérisations. De plus le verre permet de minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat, et aussi sa transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des couches minces, il est choisi pour des raisons économiques. Dans la préparation de nos échantillons, nous avons deux étapes :

A- Découpage

La déposition de couches minces se fait sur des substrats qui respectent les dimensions de porte substrat dans l'appareil, nos substrats sont obtenus par découpage des lames de verres « microscope slide » en dimension$(25 \times 25mm)$. La figure 2.10 représente la manière utilisée dans cette étape ainsi que les dimensions de notre substrat.

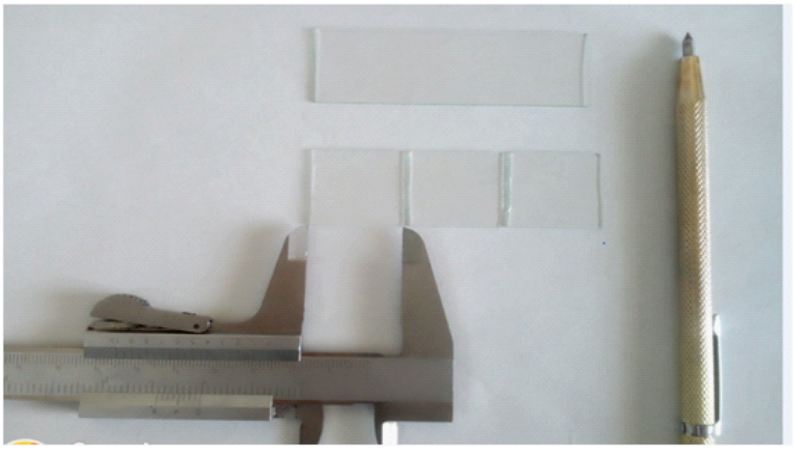


FIG. 2.10 – Découpage.

B- Nettoyage

La qualité des dépôts des échantillons dépend de la propreté et l'état de surface des substrats. Le nettoyage est donc une étape importante. Il faut éliminer toute trace de

graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte à l'œil nu, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur les substrats, et son uniformité (épaisseur constante).

Avant d'utiliser les substrats, ils sont d'abord nettoyés selon le protocole suivant :

1- Nettoyage dans un détergent simple de vaisselle : les lames sont plongées pendant trente minutes dans un bain de savon dans de l'eau distillée.

2- Rinçage à l'eau distillée,

3- Nettoyage dans l'éthanol, pendant cinq minutes

4- Un dernier nettoyage avec l'eau distillée, pendant cinq minutes

5- A la fin en sèche les substrats dans une étuve à $60°C$ pendant une vingtaine de minutes

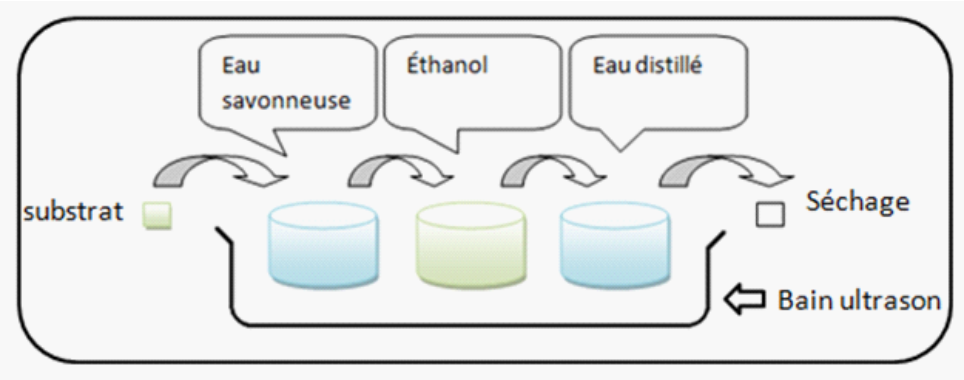


FIG. 2.11 – Schémas illustratif des étapes de nettoyage des substrats.

Précautions à prendre pour une manipulation sans danger

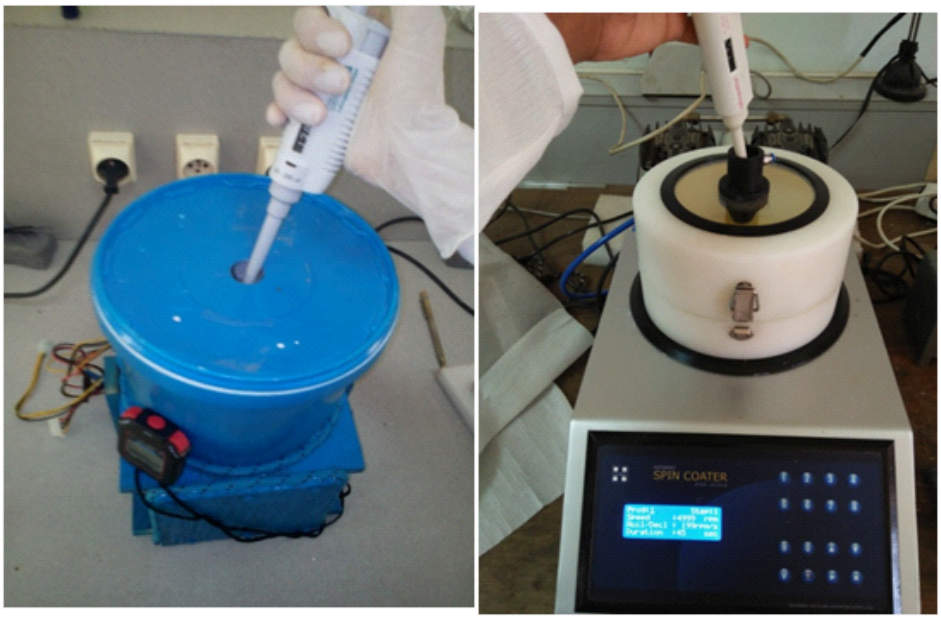
Pour éviter les dangers des produits chimiques et quelques instruments, il faut toujours se protéger en portant une blouse (les matières synthétiques peuvent être attaquées par des solvants ou peuvent être inflammables), des gants adaptés et des lunettes de protection. Il est nécessaire aussi de ventiler le Laboratoire pour éviter les gaz dangereux ou les mauvaises odeurs.

2.3.3 Dépôt des couches minces

Apres les $24h$ de repos de la solution, le substrat en verre, soigneusement préparé, on monte un substrat sur le support en le fixant avec les vis. On prélève à l'aide d'une micro pipette une petite quantité de la solution ($120\,\mu$m) qu'on dépose sur sur la surface du substrat. On lance la rotation de $4500tr/mn$ pendant quelques secondes. Dans notre cas, on laisse le substrat tourne pendant une minute.

Afin de donner une crédibilité à notre travail, nous avons fait des expériences sur notre appareillage et d'autres expériences avec les mêmes conditions de travail dans un autre appareil de type Holmarc, (appareil déstiné au laboratoire de recherche de type Spin coating).

Nous avons élaboré les couches minces de l'oxyde de Zinc en utilisant les deux appareilles spin coating. Pour l'étape de séchage, nous avons utilisé un dispositif simple afin d'avoir une homogeneite de temperature et eviter la poussière.



Au niveau hall technologique Au niveau de labo LMSOM

FIG. 2.12 – Dépôt des couches minces de l'oxyde de zinc en utilisant le spin coating.

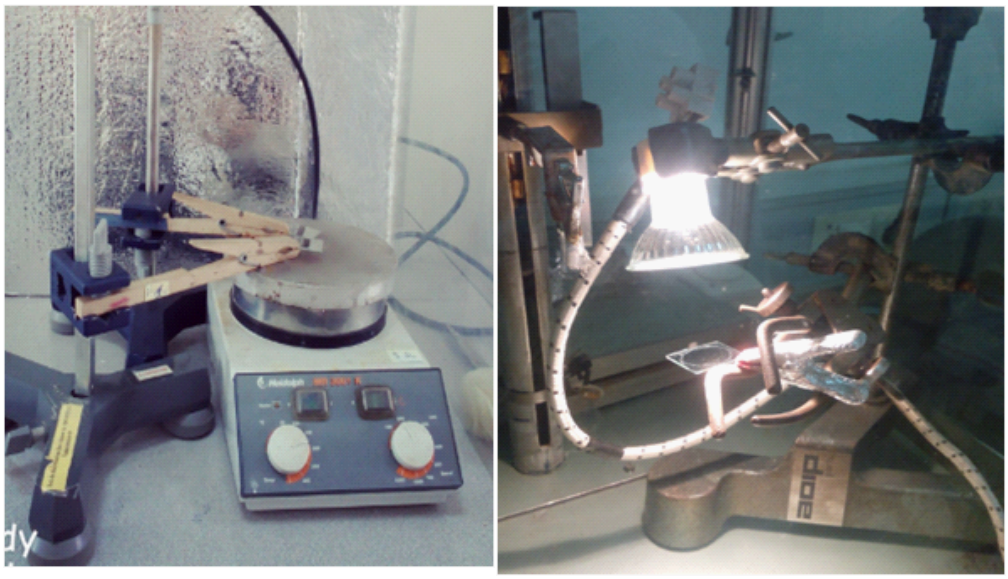
2.3.4 Traitement thermique des couches minces

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

Le séchage :

A la fin de chaque dépôt ; nous récupérons l'échantillon juste après le dépot pour faire un séchage à $90\,°C$ pendant 10 min, laissant une petite distance entre la surface du substrat et la surface de la plaque chauffante pour évité les chocs thermique. On laisse aussi les substrats se refroidir jusqu'à la température ambiante après chaque séchages et avant de faire le dépôt de la couche suivante, afin d'éviter les chocs thermique qui risquent de casser les couches déposées.

On répète cette procédure plusieurs fois pour réaliser une série d'un tels nombre des couches successives pour chaque échantillon. Pour nos couches le processus de dépôt-séchage a été répété n fois. Ce qui donne respectivement, n couches.



A : Au niveau de hall technologique B : Au niveau de labo LMSOM

FIG. 2.13 – Séchage des couches minces .

Le recuit :

Nous nous sommes basés sur les études bibliographiques [48] pour choisir la température et le temps de recuit adéquat. Nous avons fixé une température de 450 °C pendant une durée de 3 heurs. il faut noter qu'apres le temps de recuit, on laisse les échantillons à l'intérieure pendant la nuit pour refroidir en évitant les chocs thermiques.

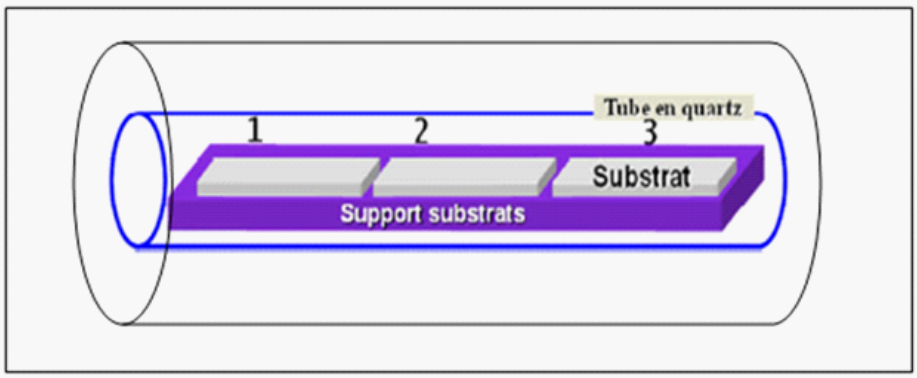


FIG. 2.14 – Dispositions des substrats.

2.4 Conclusion

D'après les couches minces qu'on a obtenue en utilisant les deux appareils spins coating et d'après la comparaison des couches en vue de l'œil humain. on remarque que la solution était bien étalée sur la surface du substrat et le dépôt se passe de la même façon dans les deux appareilles en conservant les mêmes conditions d'élaboration, Mais on ne peut pas baser seulement sur l'échelle de l'œil humain pour donner une comparaison scientifique. Le chapitre suivant explique comment on optimise les propriétés de nos échantillons.

Chapitre 3

Résultats et disscussions

3.1 Introduction

Notre étude consiste a réalisé des couches minces par les deux appareilles, l'un est réalisé à l'université de MEDEA. L'autre, au laboratoire LMSOM de l'université USTHB. Afin de donner une crédibilité scientifique pour notre travail, nous allons présenter quelques méthodes de caractérisations utilisées pour étudier les différentes propriétés physiques des échantillons obtenus, suivi d'une discussion sur les résultats obtenues. Ces résultats portent sur les caractérisations, optique par spectroscopie UV- visible, morphologique par microscope optique, électrique par l'Effet Hall et caractérisation par spectroscopie FTIR.

3.2 Caractérisation morphologique

3.2.1 La microscopie optique

La microscopie optique est un appareil permettant d'accéder à l'information morphologique des couches minces de ZnO. L'homogénéité de nos dépôts sol-gel a tout d'abord été examinée par microscopie optique. Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique équipé d'une caméra numérique permettant l'acquisition des images obtenues. Ce microscope optique permet d'obtenir une image à grossissement($\times 100$).

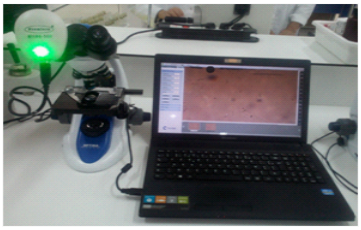


FIG. 3.1 – Microscope optique.

L'analyse microscopique de la morphologie de la surface des deux échantillons de trois couches, nous à permis d'avoir les images suivantes :



FIG. 3.2 – Morphologie d'un échantillon de 03 trois couches " dépôt par holmarck spin coating".



FIG. 3.3 – Morphologie d'un échantillon de 03 trois couches " dépôt par spin coating réalisé".

D'après les deux images, on observe que la surface est homogène dans tous les endroits pour les deux échantillons.

3.3 Caractérisations optiques

3.3.1 Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie étudie les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et des tailles des cristallites. Elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques.

L'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser c'est le principe de cette technique ou l'échantillon absorbe ou transmet une partie du faisceau incident. Quand un substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules sont provoqués, la lumiere est absorbé par un ou plusieurs électrons afin de sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie [57][59]

Les spectres d'absorption optique des échantillons investis dans le cadre de notre travail sont réalisés à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type NANO 300(faculté des sciences Université de Médéa). Son principe est schématisé sur la figure.

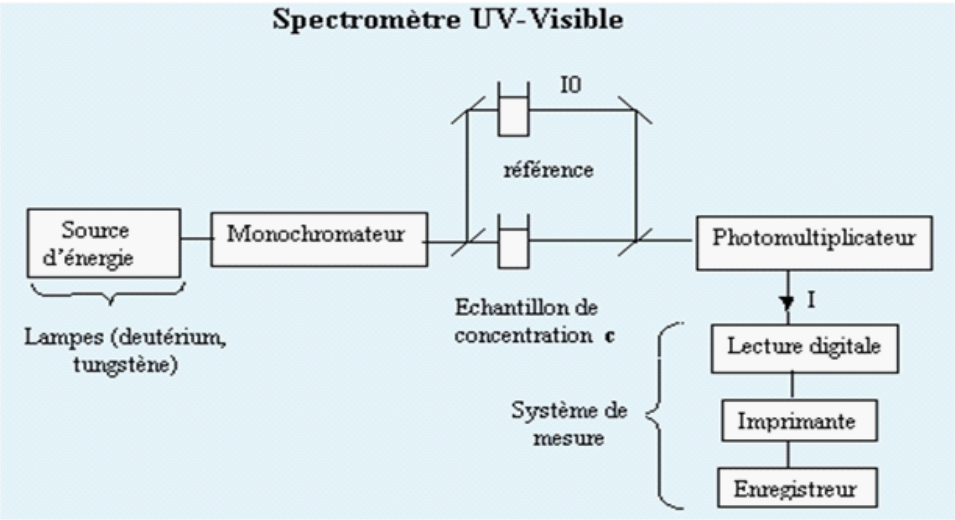


FIG. 3.4 – Représentation schématique du spectrophotomètre UV Visible [10].



FIG. 3.5 – Dispositif expérimental de la spectroscopie UV-visible.

3.3.2 Discussion des résultats

A- transmittance

L'oxyde de zinc présente des propriétés optiques intéressantes pour plusieurs applications. Dans cette section, nous allons marquer les résultats obtenues d'analyse des principales grandeurs optiques des échantillons étudiés comme la transmittance et le gap optique.

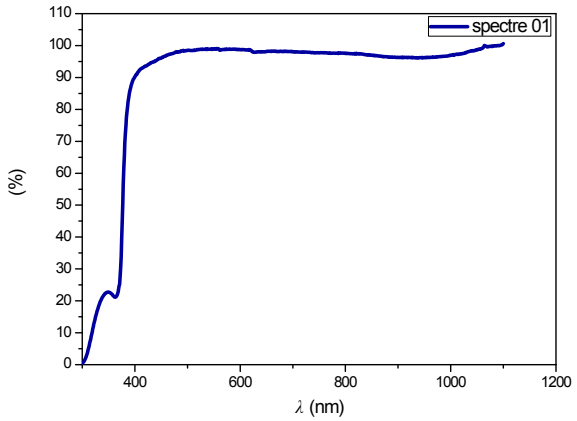


FIG. 3.6 – Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde (spin coating réalisé).

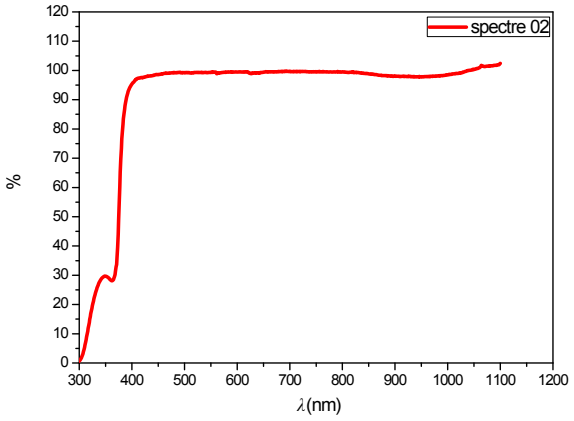


FIG. 3.7 – Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde (holmark spin coating).

La caractérisation optique de nos couches minces de ZnO à été faite dont la gamme spectrale de longueur d'onde de 190 nm à 1100 nm avec un pas de 1nm. Cette spectroscopie peut nous donner la transmittance en fonction de longueur d'onde.

Les figure 3.6, 3.7 représentent les courbes de transmittance des échantillons de trois couches déposées par les deux appareilles. On remarque que l'allure des deux courbes est très proche. On constate aussi que les valeurs de transmittance de nos couches minces dans le domaine visible, changent entres les limites de l'intervalle (95%, 97 %). la transmission dans la gamme 300nm-370nm augmentent brusquement pour se stabiliser à 95%. On remarque aussi que les deux spectres portent la même valeur de la transmittance dans le domaine visible, ce qui est rapportée aussi par plusieurs auteurs [50],[51],[52].

Mesure de l'énergé de gap :

Le type de spectre obtenu est en fait l'évolution de l'absorption en fonction de la Longueur d'onde

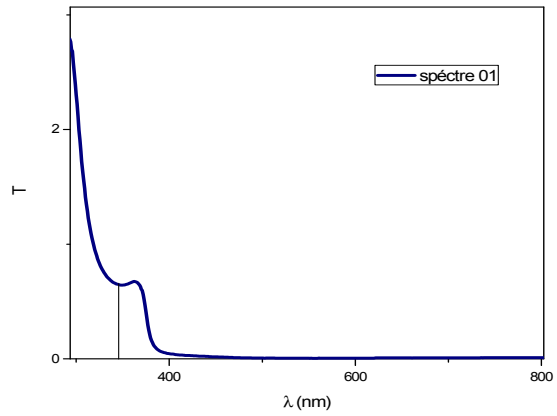


FIG. 3.8 – Spectres d'absorption en fonction de la longueur d'onde (spin coating réalisé).

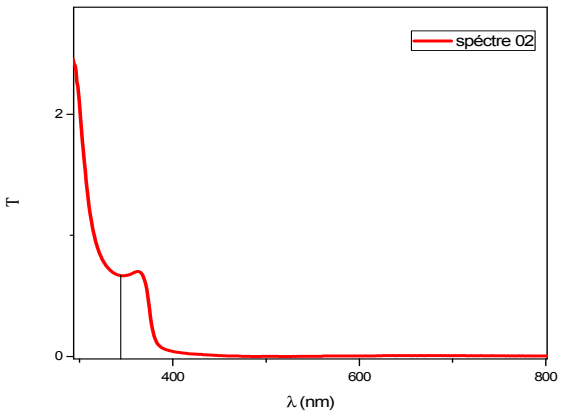


FIG. 3.9 – Spectres d'absorption en fonction de la longueur d'onde (holmark spin coating).

On observe qu'il y a une région de forte absorption ; elle région correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400nm$) dans les films de ZnO. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande.

A partir des spectres d'absorption, on peut déduire le gap optique par un simple calcul.

D'après la littérature, on peut dire qu'il existe plusieurs méthodes pour calculées l'énergie de gap. Parmi ces méthodes on à utilisées la relation suivant :

$Eg = \frac{hc(ev/\text{Å})}{\lambda}$ [53]

ou la valeur de la longueur d'onde (λ) correspond à la premiere absorbance minimale.

Donc les valeurs de la bande interdite de nos couches de ZnO se situe à $3.35ev$ et $3.36ev$.

Ces deux valeurs sont très proches avec celle de la littérature $3.37ev$ [54]

3.4 Caractérisation par spectroscopie infrarouge FTIR

La spectroscopie IR est une technique d'analyse permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans un échantillon et d'en caractériser les groupements moléculaires afin d'obtenir de nombreuses informations sur la conformation et les éventuelles interactions[42][48].

On définit les fréquences des vibrations de la molécule comme un état excité qui ne dure qu'une fraction de seconde et le retour à l'état fondamental libère l'énergie absorbée sous forme de chaleur[33][37].

3.4.1 Principe de la 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 figure 3.8. Les positions des bandes d'adsorption d'un spectre IR sont repérées soit en longueur d'onde (nm) soit en nombre d'onde en (cm^{-1}) [32][48]. 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 [37][40]

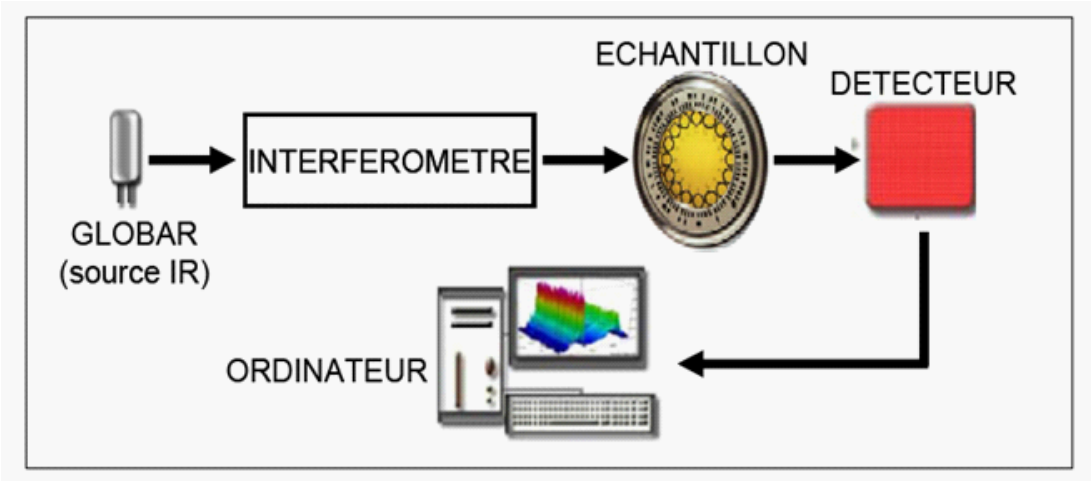


FIG. 3.10 – Schéma de principe d'un spectromètre a transformée de Fourier [40].



FIG. 3.11 – Image du spectrophotomètre Infra rouge.

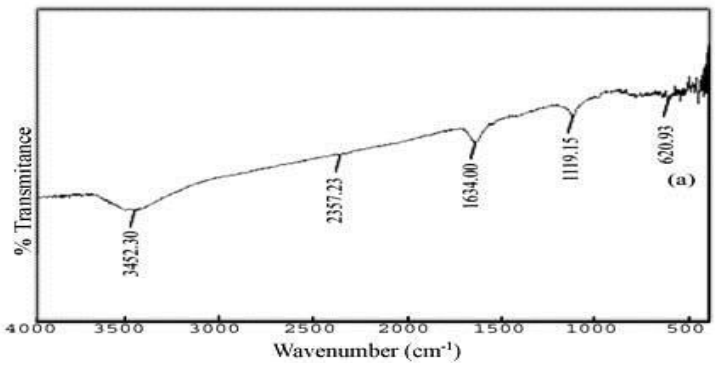


FIG. 3.12 – Spectre infrarouge de nanoparticule de ZnO[24].

3.4.2 Discussion des résultats

La figure 3.13, représentent les spectres infrarouges en mode transmittance obtenus pour le verre comme reference et pour les couches de ZnO.

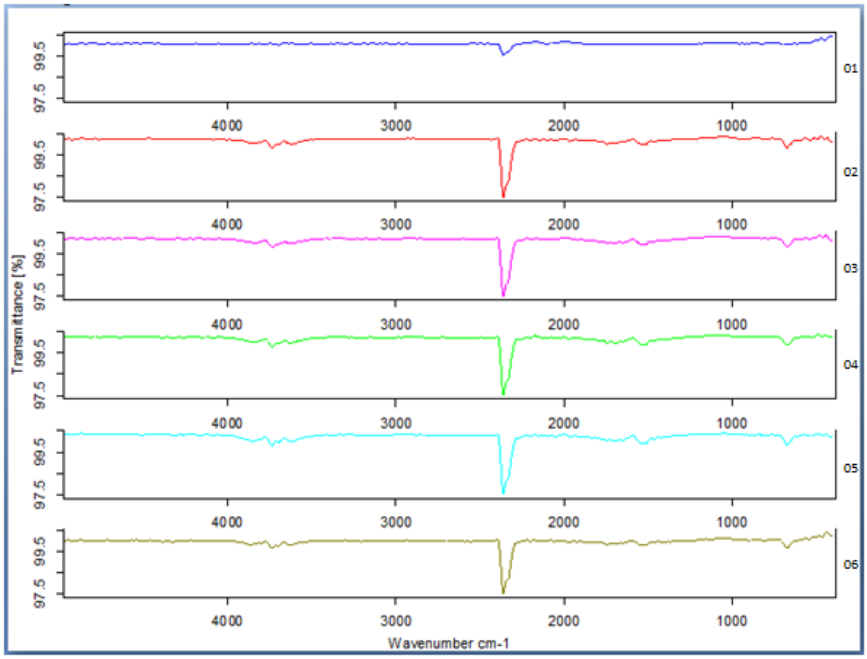


FIG. 3.13 – Spectres de transmittance obtenues par FTIR des échantillons de 3 couches.

Signification des courbes :

01 : verre seule

02,03 : échantillons 2 couches

04, 05 : échantillons 3 couches

06 : échantillon 6 couches

Le premier spectre correspond au verre seule, en observe l'absence des pics aux alentours de 674, 1600, et 3700 .

les autres spectre correspond au échantillios de ZnO déposés avec les deux appareils. On observe plusieurs pics distribués de la même façon dans les spectres. on enregistre la présence d'un pic localise au nombre d'onde $3700cm^{-1}$, ce pic est attribué aux liaisons O-H, autre pic aussi est situé a 2300 cm^{-1} qui correspond a liaisons CO plus important que celui observé dans le verre nu, ceci peut s'expliquer par la penetration de dioxyde de carbon dans notre matrice après chaque dépot. Cet bande de transmittance est le résultat des conditions expérimentales dans lesquelles a lieu la préparation des couches minces qui se fait à l'air ambiant (présence du dioxyde de carbone et d'oxygène) et la présence de l'eau. On a enregistre deux autres pics aux nombres d'onde aux alentours de 1600cm-1, et un pic aux environ de $674cm^{-1}$ ces derniers sont liés aux modes de vibration Zn-O

3.5 Caractérisation électrique

3.5.1 Le type du semi-conducteur

Détermination du type de semi-conducteur par la technique de la pointe chaude [60]. Cette technique figure (3.14) consiste à déterminer le type du semi-conducteur. Elle est efficace pour déterminer le type de sa conductivité. Pour faire cette expérience, il suffit simplement d'appliquer une source de chaleur (fer à souder dans notre cas) sur l'un des electrodes et de relier le semi-conducteur à un ampèremètre. Le fer à souder va jouer le rôle d'une source de chaleur pour l'une des éléctrodes de l'ampèremètre qui va indiquer une valeur positive ou négative ; ce qui permet d'en déduire le type des porteurs majoritaires (sens positif (type n), sens négatif (type p)). [60].

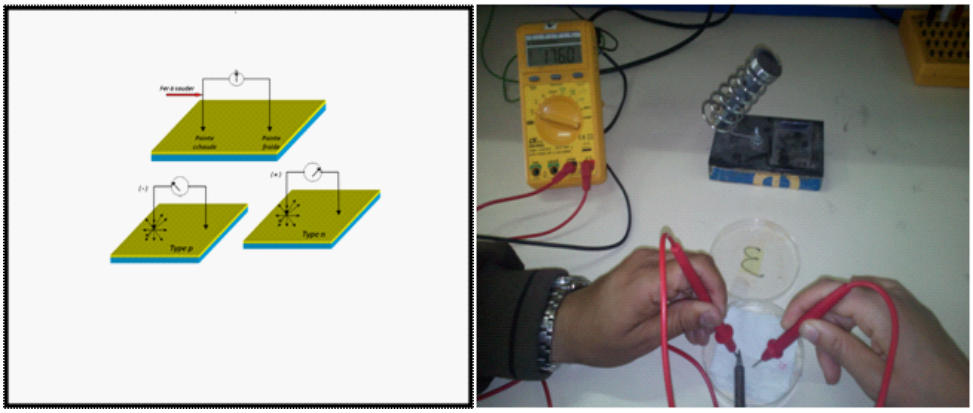


FIG. 3.14 – Le principe de la technique dite " la pointe chaude ".

La détermination thermoélectrique du type de conductivité des couches par la technique de l'électrode chauffée nous a permis de confirmer que nos couches présentent une conductivité de type n (conductivités dues aux électrons).

3.5.2 L'Effet Hall

Cette méthode est complémentaire à la méthode de Van Der Paw, elle permet de mesurer directement la concentration des porteurs de charge (N_H) et la mobilité [**?**].

Le principe physique de base sur lequel repose l'effet Hall est la force de Lorentz. Quand un électron se déplace, sous l'effet d'un champ électrique, dans une direction perpendiculaire à un champ magnétique appliqué, il subit une force perpendiculaire au plan formé par sa trajectoire. Pour un semi-conducteur de type n, les porteurs de charge sont principalement des électrons qui ont une densité N_H. Prenons un semi-conducteur de forme rectangulaire, un courant I circule le long de l'axe x de droite à gauche, en présence d'un champ magnétique orienté selon la direction z. Les électrons, subissant la force de Lorentz, s'écartent de la ligne de courant, selon la direction y. Cette dérive des électrons provoque un excès de charges sur le côté de l'échantillon, induisant une chute de potentiel entre les deux côtés de l'échantillon [58][60].

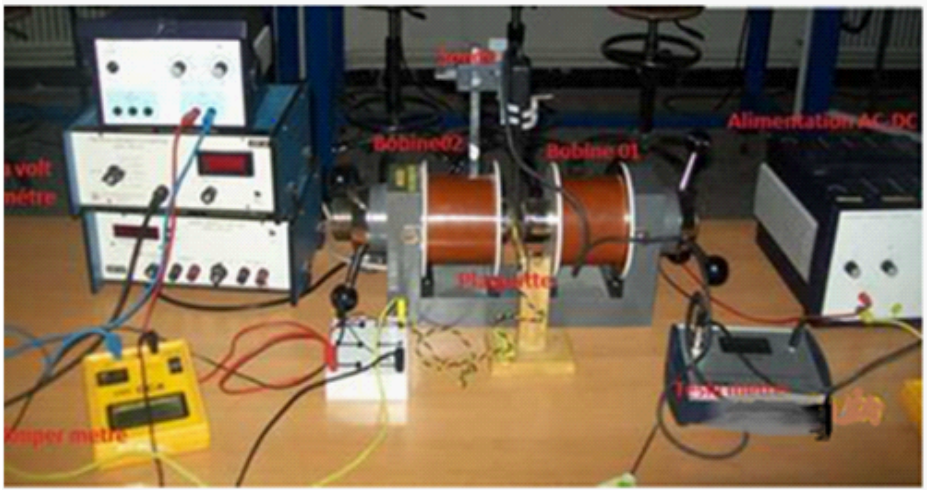


FIG. 3.15 – Appareillage de l'effet Hall.

Pour nos échantillons on ne remarque aucune tension de hall ce qui explique ce résultat est l'oxydation de la surface des couches. D'un autre coté, on peut faire cette caractérisation a partir des contactes ohmique sur la surface des substrats, ce qui n'est pas accessible a notre université.

3.6 Conclusion

D'après les différentes caractérisations, à savoir l'analyse par microscope optique qui montre que les couches sont plus au moins homogènes. Les mesures optiques par tansmittence et absorbances UV –visible nous confirme que les couches minces de ZnO présentent des propriétés des semiconducteurs qui sont transparent dans le visible, avec un gap de 3.36ev. Ces résultats confirment l'importance de nos couches minces dans les domaines technologique, dans l'électronique, dans l'optoélectronique et dans les dispositifs photovoltaïque. Et Enfin, nous avons déposé avec succès des couches minces de l'oxyde de zinc avec un matériel spin coating réalisé au sein de notre université.

conclusion générale

Ce mémoire est basé sur la réalisation d'un appareillage spin coating, suivi d'une élaboration des films minces de l'Oxyde de Zinc pur. Au cours de ces travaux, nous avons acquis une expérience des dépôts des couches minces par la methode sol gel par voie spin coating . Cette technique très intéressante, présente l'avantage d'utiliser une chimie douce et de conduire à des produits de haute pureté, une bonne homogénéité des dépôts sur des surfaces qui peuvent être larges et complexes.

Nous avons acquis aussi une expérience de fabrication d'un appareil spin coating qui n'existe plus à l'échelle de notre université, donc on a gagné une nouvelle technique d'élaboration disponible pour les autres étudiants de l'utilisé pour les dépôts des couches minces de ZnO et d'autres matériaux tel que le SnO2, le TiO2....etc.

Le dépôt des couches minces de l'oxyde de zinc au niveau du laboratoire LMSOM en utilisant le spin coating comercialisé par le groupe Holmark nous a permis de vérifier la validité de notre dispositif spin coating par plusieurs caractérisations effectuées sur les couches minces.

Afin d'obtenir des informations sur nos échantillons elaborés, on a fait appel a caracterisations

Caractérisation morphologique par un microscope optique, propriétés optiques qui fourni les mesure de la transmittance et l'absorbance afin de soustraire la bande passante, le gap optique.

Caractérisation par spectroscopie infrarouge pour verifier la presence de la molécule ZnO

On a obtenu des bons résultats proches de ceux de la littérature.

Les résultats de cette étude, nous permettrons d'un autre coté de corréler le spin

coating réalisé et d'un autre coté, de contrôler les propriétés des couches déposées. Enfin, nous avons déposé avec succès des couches minces de ZnO sur des substrats en verre par la méthode Sol Gel par voie spin coating.

Bibliographie

[1] BOURAKI K /Elaboration et Caractérisation Electrique de L'oxyde D'étain en Couches Minces Dépose par PECVD en fonction de la Pression d'Oxygène, mémoire de Mastère, soutenue le : 14 /06 /2016, Université de Médéa.

[2] MAHROUG A / étude Des Couches Minces d'oxyde de zinc dope Aluminium Et Cobalt Elaborées par le Technique Sol Gel-Spin Coating. Application A La Photodetection et Au Photo courant, Soutenu le : 01/ 06/ 2015, Université Mentouri-Constantine.

[3] MEDJNOUN K /Etude De Réalisation De Semi-conducteurs Transparents ZnO Dope Vanadium En Couches Minces Pour Application Photovoltaïques, mémoire De Doctorat, soutenue le : 07/09/2015, Université De Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, Alger.

[4] SARAH M/Contribution A L'étude Des Propriétés De Films ZnO, mémoire De Magister, Soutenue Le :13/12/2010, Université Mentouri Constantine, Alger.

[5] ZHU H, PKES J, BUNTE E et al. «Study of ZnO : Al Films for Silicon Thin Film Solar Cells », in journal Applied Surface Science, (Elsevier, 2012), P. 268-275.

[6] MAACHE M / Elaboration de films minces d'oxydes semi-conducteurs par voie Sol-Gel, Thèse de Doctorat, Soutenu le : 16/03/ 2014, Université Mohamed Khider De, Biskra.

[7] MORTEZAALI A, TAHERI O , HOSSEINI ZS et al. «Thickness Effect Of Nanostructured ZnO Thin Films Prepared By Spray Method On Structural, Morphological And Optical Properties », in journal Microelectronic Engineering, (Elsevier, 2016), P.19-23.

[8] VINODKUMAR R, NAVAS I, PORSEZIAN K et al. «Structural, Spectroscopic and Electrical Studies Of Nanostructured Porous ZnO Thin Films Prepared By Pulsed Laser Deposition », in journal Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolécular Spectroscopy, (Elsevier, 2014), P. 724-732.

[9] SAIDANI T , ZAABAT M , AIDA M S et al.«Influence Of Annealing Temperature On The Structural, Morphological And Optical Properties Of Cu Doped ZnO Thin Films Deposited By The Sol-Gel Method », in Journal Super lattices and Microstructures,(Elsevier , 2014) ,P .47-53.

[10] GAHTAR A / Elaboration Et Caractérisation De Couches Minces ZnO Dopées En Aluminium Déposées Par Spray Ultrasonique, Soutenu le :14/12/2010, Universitaire El Oued.

[11] KHALED Z /Elaboration Et Caractérisation des Nanapoudres De ZnO Par Voie Sol Gel, mémoire de master, soutenue le :2013/2014, Med khider, biskra, Alger.

[12] FALAHATGAR S, GHODSI, FE. « Optical characterization of nanostructured MnO2 ZnO thin films prepared from acetate-based sol- gel precursors», in journal Optik-International Journal for Light and Electron Optics, (Elsevier,2016),P.1059-1065.

[13] Li Wang, Li Yingyi, Du Guoping et al.«Enhanced Electrical And Optical Properties Of Boron-Doped Zno Films Grown By Low Pressure Chemical Vapor Deposition For Amorphous Silicon Solar Cells», in journal Ceramics International,(Elsevier,2016),1361-1365.

[14] SONG HOOYOUNG , KIM JAE-HOON , KIM EUN KYU et al.«Annealing Effects On The Optical And Morphological Properties Of Zno Nanorods On Azo Substrate By Using Aqueous Solution Method At Low Temperature», in Journal of Nanoscale research letters, (Springer New York,2014), P.632.

[15] Kim Min Su, Yim Kwang Gug, Cho Min Young et al. «Post-Annealing Effects On The Structural And The Optical Properties Of Zno Thin Films Grown By Using The Hydrothermal Method », in Journal of the Korean Physical Society, (Korean Physical Society,2011), P. 515-519.

[16] CHAIRA N, VERA M, LEAL C AL et al. «Microstructural and Optical Characterization Of Single And Multilayers Of ZnO For Tfts Active Layer», in Journal Semi-conductor, (Scientific \ Academic Publishin,2016), P.68-70.

[17] ABDULLIN K, GABDULLIN M, GRITSENK L et al. «Electrical, Optical, and Photoluminescence Properties Of Zno Films Subjected To Thermal Annealing And Treatment In Hydrogen Plasma», in Journal Semiconductor, (Springer, 2016), P.1010, 2014.

[18] Kim MS, Yim KG, Cho MY et al. «Post-annealing effects on the structural and the optical properties of ZnO thin films grown by using the hydrothermal method », in Journal of the Korean Physical Society, (Springer New York, 2011), P.515,519.

[19] HAIRECHE S/Elaboration et Caractérisation De L'oxyde d'Etain en Couches Minces Contenant des Impuretés de SbY, Sb+3 ET Sb+5 , mémoire de Doctorat, soutenue le le : janvier 2014, Université De Saad Dahlad de Blida.

[20] KERMICHE F / Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique, mémoire de Doctorat, Soutenu le :2015, Université Frères Mentouri Constantine.

[21] KAMLI K / Elaboration Et Caractérisations Physico-chimique des couches Minces De Sulfure D'étain Par Spray Ultrasonique : Effet Des Sources D'étain, mémoire Magister, soutenu le : 25 / 04 / 2013, Université Mohamed Khider-Biskra.

[22] DINIA A, HASSANAIN N. «Elaboration De Couches Minces D'oxydes Transparents Et Conducteurs Pa Spray CDV Assiste Par Radiation Infrarouge Pour Applications Photovoltaïque », in journal Sciences des matériaux Strasbourg P.196 (2012).

[23] KARAKAYA S ,OZBAS O et al. «Boron Doped Nanostructure Zno Films Deposited By Ultrasonic Spray Pyrolysis », in Journal Applied Surface Science,(Elsevier,2015), P.177-182.

[24] KUMAR, H. RANI, R et al. « Structural and Optical Characterization of ZnO Nanoparticles Synthesized by Microemulsion Route » in journal International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy, 26-36

[25] PENG S, TANG Y, JIN l et al.«Comparison Of The Electro-Optical Performance Of ZnO : Al And ZnO : B Thin Films Derived By Sol-Gel Method », in Journal Surface and Coatings Technology, (Elsevier,2017), P.251-255.

[26] AMURLU H, KESMEZ M, BURUNKAYE et al. «Sol-gel thin films with anti-reflective and self-cleaning properties », in Journal Chemical Papers, (2013), P. 461-471.

[27] ONAGH C, SHERIDAN F, Butler T et al. «Characterisation of sol-gel-derived silica films» , in Journal of Solar energy materials and solar cells,(Elsevier,1990), P.72-77.

[28] BRINKER, JEFFREY C, HURD Alan J « Fundamentals of Sol-Gel Dip-Coating», in Journal of de Physique III, (EDP Sciences, 1994), P.1231-1242.

[29] BRINKER C, SCHERER G, ROTH E et al. « Sol- gel-glass : II. Physical and structural evolution during constant heating rate experiments», in Journal of Non-Crystalline Solids, (Elsevier, 1985), P. 345-368.

[30] BONINO P, XUEREB E, ESTEBAN J et al. « Les Revêtements Sol-Gel Pour L'anti-corrosion », in journal Open Archive Toulouse Archive Ouverte (OATAO) Toulouse, France, P.41-50.

[31] WAEL H /Elaboration Par Voie Sol-Gel Et Etude Microstructurale De Gels Et De Couches Minces De Sno2, mémoire de Doctorat, soutenue le : 14/12/2009, Université de Limoges.

[32] BENCHOUK A/ Epoxydation Du Cyclo Hexene Par 2% TiO2-SiO2, mémoire de Master, soutenue le : 30/06/2011,Université Abou -Bakr Belkaid , Tlemcen,alger.

[33] Ouissem T / Etude Des Matériaux Hybrides Organiques Inorganiques Elaborés Par Le Procédé Sol-Gel, mémoire de Doctorat, soutenue le : 12/12/2011, Université de Reims.

[34] SANDRINE C / Evolutions Structurale Et Microstructurale De Precurseurs D'oxyde De Tellure Elaborés Par Voie Sol Gel, mémoire de Doctorat, soutenue le : 15/05/2003, Université de Limoges.

[35] CHRISTOPHE B/ Influence Des Paramètres De Synthèse Sur Les propriétés D'une Optode Chimique Préparée Par Procede SOL-GEL, mémoire de doctorat, soutenue le 6 novembre 2000, MONTPELLIER II

[36] CHELOUCHE S / Propriétés des fenêtres optiques ZnO : Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, mémoire Magister, soutenu le : 19/12/2012, Université Ferhat Abbas – Sétif.

[37] MOHAMED J / Caractérisations Mécaniques Et Microstructurales Des Lm De Zircone Obtenus Par MOCVD Et Sol-Gel, mémoire de Doctorat, Soutenue le : 28/06/ 2011, de l'Université de Paris-Sud.

[38] Marouani1 A, Bouaouadja1 N, Castro Y, et al. / Amélioration De L'état De Surface D'un Verre Sable Par Déposition D'une Couche Mince De SiO2 Par Voie Sol-Gel.

[39] Mennad. A / Les Techniques De Dépôt De Couches Minces Et Leurs Applications, in journal Revue des Energies Renouvelables, P. 713 – 719.

[40] Tchenar Y / Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes MxOy-Al2O3 (M = Cr, Cu, V) et de 5% RuO2/V2O5-Al2O3. Application à l'oxydation du cyclohexane, mémoire de Doctorat, soutenu le : 22/09/2013, UNIVERSITE DE Tlemcen.

[41] DAOUDI K / Elaboration Et Caractérisation De Films Minces D'oxyde D'indium Dope A L'étain Obtenus Par Voie Sol- Gel. Potentialité Pour La Réalisation D'électrodes Sur Silicium Poreux, mémoire de Doctorat, soutenue le : 04/10/2006, Université Claude Bernard – Lyon

[42] KACEL T / Couches minces de SnO2 nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations, Soutenue le : 01/07/2007, Université Ferhat Abbas –SETIF

[43] Levy, D LEVY, David et al. «Photochromic sol- gel materials », in journal Chemistry of materials, P. 2666-2670,(1997).

[44] AVNIR, David, BRAUN et al. «Enzymes and Other Proteins Entrapped in Sol-Gel Materials», in journal Chemistry of Materials, P.1605-1614, (1994).

[45] YIMSIRI P, MACKEY M Ret al. «Fundamental Understanding and Modeling Of Spin Coating Process : A Review », in Journal of Indian Journal of Physics, (Springer, 2009), P.493-502.

[46] SAHU N, PARIJA B, PANIGRAHI S et al. «Leveling of thin films over uneven substrates during spin coating», in Journal of Physics of Fluids A : Fluid Dynamics, (AIP, 1990), P. 1937-1944.

[47] CHANG J, SUN B, BREIBY D et al. «Enhanced Mobility of Poly (3-Hexylthiophene) Transistors by Spin-Coating from High-Boiling-Point Solvents», in Journal of Chemistry of Materials, (ACS Publications, 2004), P. 4772-4776.

[48] WAEL H /Elaboration Par Voie Sol-Gel Et Etude Microstructurale De Gels Et De Couches Minces De Sno2, mémoire de Doctorat, soutenue le Le :14/12/2009, Université De Limoges.

[49] GANGULI, DREWIEN, ANDERSON et al. « Continuous Formation Of Supported Cubic and Hexagonal Mesoporous Films By Sol–Gel Dip-Coating», in journal of Nature, P.364-368, (1997).

[50] BRINKER, FRYE, HURD et al. «Fundamentals of sol-gel dip coating », in journal Thin solid films, P.97-108, (1991).

[51] HUANG, MICHAEL H, BRUCE S.« In Situ Luminescence Probing Of The Chemical and Structural Changes During Formation Of Dip-Coated Lamellar Phase Sodium Dodecyl Sulfate Sol- Gel Thin Films», in journal of the American Chemical Society, P.3739-3745, (2000).

[52] HUANG, MICHAEL H, SOYEZ et al. «In Situ Fluorescence Probing Of Molecular Mobility And Chemical Changes During Formation Of Dip-Coated Sol- Gel Silica Thin Films », in journal Chemistry of Materials , P. 231-235,(2000).

[53] Messmer, Hans-Peter The. «Indispensable PC Hardware Book», in journal Addison-Wesley, P.1273, (2002).

[54] Noziéres J, «tètes de lecture et de mémoire magnétique »,in journal grocus technology .5pgace Robert Schuman .38025cedex .

[55] BEKKOUCHE M / Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de Zno pures et dopées en Bi par voie Sol-Gel , mémoire de Mastère, soutenue le 2013/2014, Université Med Khider Biskra.

[56] AURBACH, DORON, MARKOVSKY et al. « Review On Electrode–Electrolyte Solution Interactions, Related To Cathode Materials For Li-Ion Batteries», in Journal of Power Sources, P. 491-499, (2007).

[57] Baghriche L/ élaboration et Caractérisation des Couches minces D'oxyde de Zinc et Sulfure de Zinc Préparées par Spray Ultrasonique, mémoire de Magister, Soutenue le 30 / 09 / 2015, Université Freres Mentouri.

[58] TAABOUCHE Al Etude Structurale et Optique de Films Minces ZnO élaborés par Voie Physique et/ou Chimique, mémoire de Doctorat, Soutenue le 08 /06 /2015, Université Frères Mentouri.

[59] ELKAIEM A/ Contribution au Développement des Matériaux Nano-Composites à Base de ZnO et Polymère Etude Structural et Optique, mémoire de Magistère, Soutenue le 27/ 05 / 2015, Université Frères Mentouri.

[60] KERMICHE F/Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique, mémoire de Magistère, Soutenue le 27/ 05 / 2015, Université Frères Mentouri.

[61] LARBAH Y/ Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TCO/ZnS/CIS, mémoire de Magister, Soutenue le 2010/2011, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran

ملخص

يعرض هذا العمل المتواضع انجاز جهاز تدوير مستقر ذو سرعة عالية لغرض تثبيت طبقات رفيعة من أكاسيد المعادن فوق الشفرات الزجاجية بطريقة الترسيب المجمد. بعد التحقق من فاعلية هذا الجهاز الذي تم صنعه في جامعة المدية بوسائل بسيطة ، تم التحقق من مصداقية الجهاز المصنوع عن طريق تثبيت الأشعة تحت الحمراء، المجهرية والكهربائية طبقات من اكسيد الزنك فوق شفرات زجاجية. التحاليل ، بينت صحة وجود طبقات من اكسيد الزنك بمواصفات اكاديمية.

بالمطابقة مع مناشر في المجلات العالمية حول تثبيت طبقات اكسيد الزنك ومقارنة الجهاز المصنوع مع الجهاز الموجود في جامعة باب الزوار، هذا الأخير مصنف ضمن المنتوجات عالية الجودة في الحقل العلمي، تم اعتماد الجهاز المحلي بمثابة تقنية جديدة في جامعة المدية بإنتاج محلي.

الكلمات المفتاحية: طبقات رفيعة، أكسيد الزنك، جهاز تدوير مستقر، الترسيب المجمد