



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et
de la Vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la matière
Filière de Physique
Spécialité: Physique énergétique et énergie renouvelable

Réf. :

Présenté et soutenu par :
Mohamdi Nassima
Abibsi Chahrazad

Le : 26-6-2022

**L'effet de la molarité sur les propriétés des couches minces
du ZrO_2 élaborées par voie Sol-Gel (spin coating).**

Jury :

Mme.	Lehraki Nadia	MCB	Université Med Khider de Biskra	Président
Mme.	Saidi Hanane	Pr	Université Med Khider de Biskra	Rapporteur
Mme.	Nouadji Malika	Dr	Université Med Khider de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2021-2022

الله أكبر

Dédicace

Je dédie ce travail :

*A mes chers parents qui ont toujours été la grande source
d'inspiration derrière tous mes efforts et réalisations. Merci
d'être toujours mes meilleurs supporters À mes frères et mes
soeurs*

.À tous les membres de la famille : mohamdi et abibsi

À mes amis

.À tous les étudiants de science de la matière

.Et à tous ceux qui m'ont soutenu

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier Allah le tout-puissant qui m'a donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail.

*En premier lieu, un grand remerciement à mon encadreur Madame **Saidi Hanane**, professeur à l'université de Biskra qui m'a encouragée dans cette étude et qui a été disponible tout le temps, merci pour la confiance qu'il m'a accordée.*

*Je remercie très sincèrement, **Lehraki Nadia** enseignante à l'université de Biskra qui m'a fait l'honneur de présider le jury.*

*Mes remerciements les plus élogieux à Dr **Nouadji Malika**, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner notre travail.*

*Je tiens à adresser un grand merci aux membres du laboratoire de recherche de Couches minces de l'université de Biskra : **Benkhetta Okba**, **Toumi Rania**, **Djehaiche Nour El houda**.*

Sommaire

Dédicace	i
Remerciement.....	ii
Sommaire	iii
Introduction générale... ..	1

Chapitre I: Généralités sur le dioxyde de zirconium (ZrO_2).

I.1. Définitions des matériaux diélectriques	3
I.2. Classifications des matériaux diélectriques	3
I.2.1 Matériaux piézoélectriques	4
I.2.2 Matériaux pyroélectriques.....	4
I.2.3 Matériaux ferroélectriques	4
I.3. Polarisation diélectrique.....	4
I.4. Propriétés d'un diélectrique.....	4
I.4.1 Propriétés électriques.....	4
I.4.2 Propriétés mécaniques	5
I.5. Le dioxyde de zirconium.....	5
I.6. Structures cristallines	5
I.7. Système Zr-O.....	6
I.8. Les applications de dioxyde de zirconium	7
I.9. Production et formation de la zircone.....	8
I.10. Les propriétés du dioxyde de zirconium (ZrO_2).....	8
I.10.1 Propriétés physiques du zirconium.....	8
I.10.2 Propriétés élastiques du Zirconium	9
I.10.3 Propriétés mécaniques du Zirconium	9

Chapitre II: Techniques de dépôt et méthodes de caractérisation des couches minces.

II.1. Notions générales sur les couches minces	12
II.1.1 Définition d'une couche mince.....	12
II.1.2 Mécanismes de croissance d'une couche mince.....	12
II.1.3 Classification des modes de croissance des couches minces.....	12
II.1.4 Procédure de dépôt des couches minces.....	13

II.2. Techniques de dépôt des couches minces.....	14
II.2.1 Dépôt physique en phase vapeur (PVD)	14
II.2.2 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	15
II.2.3 Dépôt par spray pyrolyse	15
II.2.4 Méthode sol -gel.....	16
II.2.4.1 Principe et description du procédé Sol-Gel	17
II.2.4.2 Mécanismes réactionnels de la méthode sol-gel	17
II.2.4.3 La transition sol-gel	19
II.2.4.4 Séchage du gel.....	20
II.2.4.5 Les différentes méthodes de dépôt de couches minces par sol-gel	21
II.2.4.6 Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel.....	22
II.3. Méthodes de caractérisation des couches minces	23
II.3.1 Diffractométrie des rayons X (DRX).....	23
II.3.2 La spectroscopie (UV-VISIBLE).....	25

Chapitre III: Procédures expérimentales.

III.1. Dépôt des couches minces.....	33
III.1.1 Montage expérimentale	33
III.2. Les solutions utilisées dans le dépôt	33
III.2.1. Le précurseur	34
III.2.2. Le solvant	34
III.2.3. Le catalyseur.....	35
III.3. Préparation de la solution de dépôt.....	35
III.4. Les substrats.....	36
III.4.1 Choix du substrat de dépôt... ..	36
III.4.2. Nettoyage des substrats	36
III.5. Traitement thermique	36
III.5.1. Le séchage des couches minces.....	36
III.5.2. Recuit des couches minces	36
III.6. Caractérisation structurale	38
III.6.1. L'épaisseur des couches minces de ZrO_2	38
III.7. Diffraction des rayons X.....	38
III.7.1. Taille des grains D et la densité de dislocation δ	40
III.7.2. La déformation.....	41
III.8. Caractérisations optiques par spectroscopie UV-VISIBLE	41

III.8.1 Spectres de réflectance	41
III.8.2 L'énergie de gap (E_g)	42
III.8.3. L'indice de refraction	43
Conclusion générale... ..	45

Introduction générale

Depuis ces vingt dernières années, de nombreux travaux traitent l'élaboration de couches minces par différents procédés de dépôt en vue de fonctionnaliser la surface des matériaux afin de leur procurer des propriétés superficielles particulières [1]

Un matériau est **diélectrique** s'il ne contient pas de charges électriques susceptibles de se déplacer de façon macroscopique. Autrement dit, c'est un milieu qui ne peut pas conduire le courant électrique. A ce titre, on l'appelle par fois **isolant électrique**. On compte parmi ces milieux le verre et de nombreux plastiques [2].

La communauté scientifique s'intéresse particulièrement au zirconium qui est un candidat de choix pour diverses applications technologiques. Ce matériau réfractaire a connu des débouchés importants dans l'industrie électronucléaire grâce à sa résistance à la corrosion à des températures élevées et à sa transparence aux neutrons thermiques.

Parmi les diélectriques, on trouve le dioxyde de zirconium (ZrO_2) connu par ses propriétés intéressantes (Sensible à l'humidité, non toxique, indice de réfraction élevé et transparent dans le domaine visible avec un large gap optique). Pour cela le dioxyde de zirconium utilisé dans plusieurs applications comme: (**électronique, optiques, thermiques.....**).

L'objectif de cette mémoire est de réaliser des couches minces de ZrO_2 à partir de la technique spin coating ultrasonique.

Dans ce travail, on va étudier l'influence de la concentration sur les propriétés des couches minces de dioxyde de zirconium. Pour cela on a réalisé une série d'échantillons sur les substrats du verre, pour les échantillons préparés en verre en but d'amélioration la cristallinité, on va faire le recuit à $600^\circ C$.

Pour étudier l'effet de la concentration de la solution sur les propriétés structurales et les propriétés optique de ZrO_2 ,

Ce mémoire est organisé en trois chapitres :

➤ Dans le premier chapitre, on présente une étude bibliographique consacrée aux diélectriques. On précise ensuite les propriétés générales du dioxyde de (cristallographiques, optiques) et quelques applications de cet oxyde zirconium.

➤ Dans le deuxième chapitre : on va présenté une description des couches minces et quelques différents procédés de dépôt, qui permet d'obtenir des couches minces, ainsi que les méthodes de caractérisations structurales, optiques, morphologiques et électriques dans ce travail.

➤ Le troisième chapitre est consacré à la discussion et l'interprétation des résultats obtenus, caractérisation structurale, optique des couches minces élaborées.

Enfin, nous terminons ce travail par une conclusion générale et un résumé.

[1] Abdelouahab Gahtar, «Elaboration et caractérisation de couches minces ZnO dopées en aluminium déposées par spray ultrasonique », Mémoire de magister, Universitaire el oued, 2010.

[2] Radwan Dib, « Caractérisation de couches diélectriques et magnétiques de structures multicouches par cavité résonante microonde », Thèse de doctorat, L'université jean Monnet de saint Etienne et de l'université libanaise, 2014.

Chapiter1 :
Généralités sur le dioxyde
zirconium(ZrO₂)

Ce chapitre est consacré à la présentation de quelques propriétés diélectriques, puis quelques propriétés de dioxyde de zirconium (cristallographiques, optiques) et l'application de cet oxyde.

I-1 Définition des matériaux diélectriques

Diélectrique, matériau isolant ou très mauvais conducteur de courant électrique. Lorsque les diélectriques sont placés dans un champ électrique, pratiquement aucun courant ne les traverse car, contrairement aux métaux, ils n'ont pas d'électrons librement liés ou libres qui peuvent dériver à travers le matériau. Plutôt, polarisation électrique se produit. Les charges positives à l'intérieur du diélectrique sont déplacées minutieusement dans la direction du champ électrique, et les charges négatives sont déplacées minutieusement dans la direction opposée au champ électrique. Cette légère séparation de charge, ou polarisation, réduit le champ électrique à l'intérieur du diélectrique [1].

I-2 Classifications des matériaux diélectriques

Les matériaux diélectriques sont généralement classés en trois sous groupes selon leurs susceptibilité à la polarisation sous l'effet d'une contrainte extérieure (**figure I.1**) [2] :

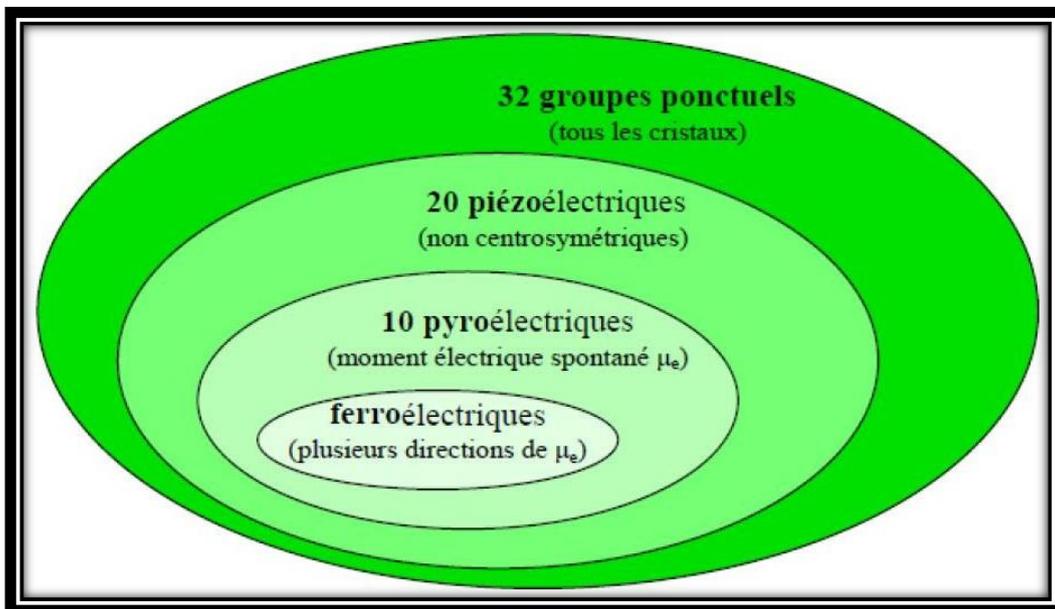


Figure I.1 : Classes des matériaux diélectriques [2]

I.2.1 Matériaux piézoélectriques:

Ce sont des matériaux qui ne possèdent pas un centre de symétrie, polarisable sous l'effet d'une contrainte mécanique extérieure et inversement. Parmi les 32 classes de symétries ponctuelles, il ya 20 groupes piézoélectriques.

I.2.2 Matériaux pyroélectriques:

Ces matériaux possèdent un axe polaire unique, polarisable spontanément selon cet axe, cette polarisation dépend généralement de la température, Sous le flux d'une chaleur sont capable d'émettre un courant. Les plus couramment utilisés sont $BaTiO_3$ et $LiTaO_3$. il y a 10 classes parmi les matériaux piézoélectriques qui sont pyroélectriques.

I.2.3 Matériaux ferroélectriques :

C'est un sous groupe des matériaux pyroélectriques, possèdent une polarisation spontanée pouvant être modifiée ou renversée par l'application d'un champ électrique. Le célèbre matériau ferroélectrique c'est le $BaTiO_3$.

I.3. Polarisation diélectrique

La polarisabilité est une propriété importante d'un diélectrique sous l'action d'un champ électrique externe. En soumettant un matériau diélectrique à un champ électrique de pulsation ω , plusieurs mécanismes des polarisations s'opposant à l'action du champ peuvent être observés et contribuent à sa permittivité globale. Le champ appliqué impose aux ions des oscillations et met en rotation les molécules polaires. Les forces qui assurent la cohésion de la matière s'opposent à l'action de ce champ électrique, entraînant ainsi un échauffement thermique [3].

I.4. Propriétés d'un dielectrique :

I.4.1. Propriétés électriques

La permittivite du materiau dielectrique doit etre la plus basse possible, comme il a été precedemment discute. Afin d'etre un bon isolant il doit presenter un faible courant de fuite, afin de ne pas engendrer de fonctionnement incontrôle des transistors. Sa resistance de claquage doit supporter les champs electriques auxquels il ser soumis. Il doit aussi presenter une haute fiabilite, une faible dissipation et une faible charge fixe [4].

I.4.2. Propriétés mécaniques

Le matériau doit être homogène en composition à travers toute la couche et l'épaisseur du dépôt uniforme sur toute la plaque de façon à éviter des variations locales de ses propriétés et permettre la reproductibilité du procédé. Le matériau doit adhérer à son substrat ou à la couche du dessous afin qu'une bonne tenue mécanique soit assurée, ainsi que pour éviter l'infiltration d'espèces chimiques aux interfaces pouvant conduire à d'importants problèmes de fiabilité. Il doit aussi présenter un haut module d'élasticité afin d'être intégré convenablement [4].

I.5. Le dioxyde de zirconium

Le zirconium (Zr), de numéro atomique 40, est un métal de transition appartenant à la colonne IV-b de la classification périodique des éléments, il est le voisin vertical du titane et du hafnium avec lesquelles il partage une grande affinité pour l'oxygène. Il existe trois phases cristallographiques du zirconium [5] (voir la Figure I.2.). L'oxyde de zirconium de formule chimique ZrO_2 , appelé zircone, fait partie des matériaux fonctionnels grâce à ses caractéristiques diélectriques, sa conductivité thermique et sa stabilité chimique. Il se développe aussi naturellement lors de l'oxydation du zirconium et de ses alliages [6].

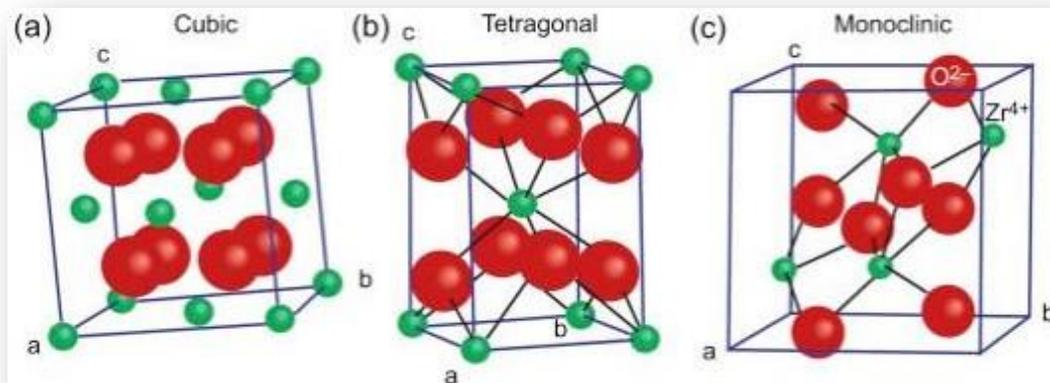


Figure I.2 : Illustrations des mailles cristallines du zirconium [7].

I.6. Structures cristallines

À l'équilibre thermodynamique, la zircone (ZrO_2) se forme poudre existe sous trois formes cristallographiques. À pression atmosphérique, la phase monoclinique est stable jusqu'à $1170^{\circ}C$, puis se transforme par chauffage en une phase (tétragonale) stable jusqu'à $2370^{\circ}C$. Par contre dans les couches minces ZrO_2 formé à la ($600^{\circ}C$) [8] Au-delà de cette température, la zircone est présente sous sa forme cubique, structure de type fluorine CaF_2 ,

avant d'atteindre sa température de fusion de $2680^\circ C$. Le Tableau I-1 résume les caractéristiques cristallographiques de la zircone [6].

Tableau I-1. Structures cristallographiques de la zircone à pression atmosphérique (sauf mention contraire) [6].

Structures cristallines	Monoclinique	Quadratique	Cubique
Paramètres de maille (nm et $^\circ$)	a : 0,53129 b : 0,52125 c : 0,51471 β : $99,218^\circ$ $\alpha=\delta=90^\circ$	a : 0,5120 b : 0,5120 c : 0,5250 β : 90° $\alpha=\delta=90^\circ$	a: 0,5124 $\alpha=\beta=\delta=90^\circ$
Température de transition ($^\circ C$)	$T \leq 1170$	$1170 \leq T \leq 2370$	$T \geq 2370$
Masse volumique (g/cm ³)	5,56	6,1	5,83

I.7. Système Zr-O

Le diagramme d'équilibre Zr-O indique que la seule phase stable de l'oxyde de zirconium est ZrO_2 (zircone), il existe trois formes allotropiques de cette phase qui sont: monoclinique, tétragonal et cubique, (Figure I.3). La solubilité de l'oxygène dans le zirconium α est élevée avec un large domaine de solution solide qui s'étend jusqu'à un pourcentage en masse de 26 % d'oxygène alors qu'elle est plus faible dans la phase à haute température Zr- β . Les températures de transition, qui sont sensibles aux impuretés sont, du monoclinique au tétragonal à $1170^\circ C$, tétragonal-cubique à $2370^\circ C$. Le domaine d'existence de la phase cubique s'étend jusqu'à $2680^\circ C$ [9].

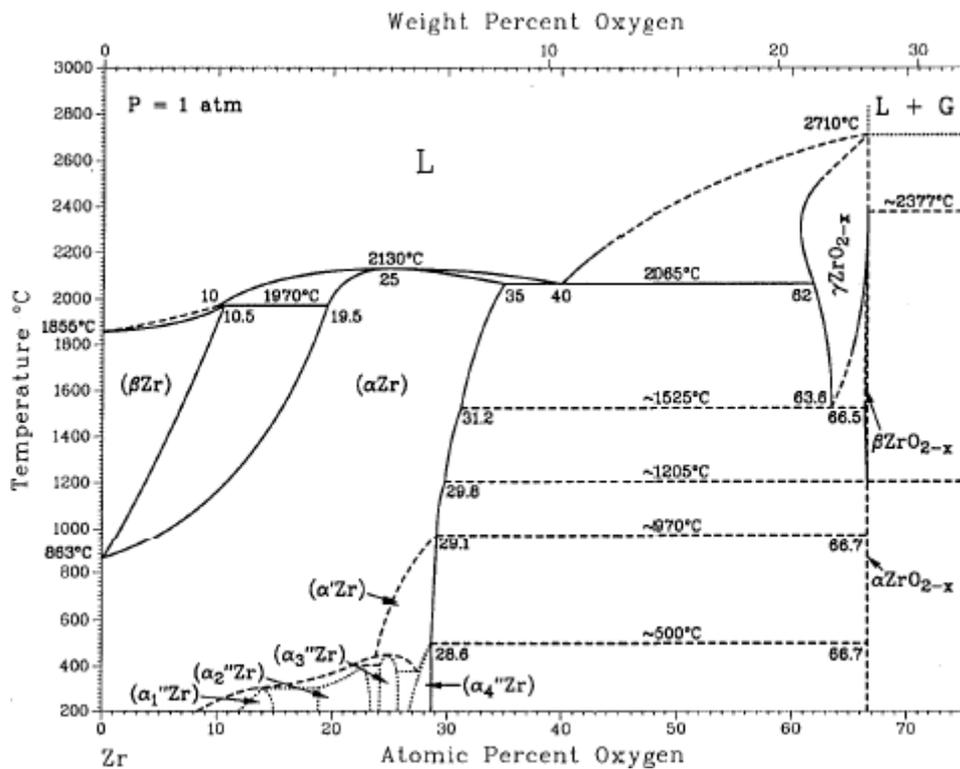


Figure I.3 : Diagramme binaire du système Zr-O [10].

I.8. Les applications de dioxyde de zirconium :

L'oxyde de zirconium est un matériau réfractaire utilisé pour diverses applications [11].

- **Application électronique** : Grâce à sa bonne isolation électrique, la zircone est utilisée dans la fabrication des composants électroniques tels que les transistors, les nouvelles générations de mémoires de stockage non volatile et les condensateurs de stockage.

- **Applications optiques**: L'oxyde de zirconium présente des propriétés optiques intéressantes (un indice de réfraction élevé de l'ordre de 2,12 et une transparence élevée d'environ 42%). Il est utilisé dans la conception des miroirs en laser appareillages d'infrarouge.

- **Applications thermiques** : La zircone dopée est un bon isolant thermique. Elle est par exemple utilisée dans les turbines à gaz en vue de protéger les pièces métalliques Et limiter le transfert thermique.

- **Applications sanitaires** : Grâce à ses propriétés mécaniques, sa durabilité et sa bonne biocompatibilité, la zircone est une biocéramique qui est de plus en plus utilisée pour la fabrication des prothèses dentaires.

•**Applications nucléaires** : La zircone est un bon candidat pour le confinement des actinides dans sa structure stable. En effet, il peut présenter une première barrière dans le cas du stockage direct des déchets radioactifs dans les milieux géologiques. La communauté scientifique s'intéresse donc de plus en plus à ce matériau du fait qu'il ouvre de nouvelles perspectives en matière de technologie.

I.9. Production et formation de la zircone :

Les applications de la zircone dans les divers domaines, évoquées plus haut dans la section II, sont liées principalement à ses propriétés. Plusieurs méthodes ont été développées afin de produire ce matériau d'intérêt. Les plus connues sont la synthèse par hydrolyse forcée, par la méthode sol-gel via l'hydrolyse ou la condensation d'alkoxydes métalliques et la synthèse sous pression autogène par précipitation homogène ou encore la synthèse par micelle inverse.

L'avantage de ces méthodes de synthèse réside dans le fait que l'on peut contrôler les propriétés physico-chimiques des solides synthétisés (taille, structure, composition, etc) selon les conditions de synthèse [11].

I.10. Les propriétés du dioxyde de zirconium (ZrO_2):

I.10.1 Propriétés physiques du zirconium :

À pression atmosphérique ambiante, le zirconium peut exister sous deux variétés allotropiques [12]:

- ⊙ en dessous de $863^\circ C$, il est de structure hexagonale compacte (variété α) ;
- ⊙ au-dessus de $863^\circ C$, sa structure est cubique centrée (zirconium β).

Quelques propriétés physiques sont regroupées dans le (tableau I.3) ci-dessous.

Tableau I.3. Quelques propriétés physiques du zirconium [12]

Rayon atomique	0.160 nm
Rayon ionique	0.080 nm
Masse volumique (à $20^\circ C$)	6490 kg.m^{-3}
Température critique de supraconductivité	0.61 k
Résistance à la traction (à l'état recuit)	350-390 Mpa

I.10.2 Propriétés élastiques du Zirconium :

Le comportement élastique du Zirconium est anisotrope, par conséquent les propriétés élastiques varient en fonction des directions cristallographiques, ceci peut être constaté dans le tenseur d'élasticité ci-dessous d'un monocristal de Zirconium exprimé dans un repère cristallographique à température ambiante [13].

I.10.3 Propriétés mécaniques du Zirconium :

Les propriétés mécaniques du Zirconium non allié sont très influencées par la teneur en impuretés du métal en particulier l'oxygène, l'azote et l'hydrogène. Ces éléments en introduisant dans les sites interstitiels provoquent une légère déformation du réseau [13].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Britannica, Les rédacteurs de l'Encyclopédie. "Diélectrique". *Encyclopedia Britannica*, 16 avril 2021, <https://www.britannica.com/science/dielectric>. Consulté le 20 avril 2022.
- [2] Rabah Bounouioua, « Les effets des phases du dioxyde de Titane sur les propriétés structurales et diélectriques des céramiques du type BaTiO₃ + x % mole Fe₂O₃ », Thèse doctorat, Université Frères Mentouri Constantine 1, 2019.
- [3] Radwan Dib, « Caractérisation de couches diélectriques et magnétiques de structures multicouches par cavité résonante microonde », Thèse doctorat, l'université Jean Monnet de Saint Etienne et de l'université libanaise, 2014.
- [4] Wilfried Puyrenier, « Etude d'un matériau diélectrique poreux de type SiO₂CH₃. Effet des post-traitements plasma et de nettoyage et intégration », Thèse doctorat, université Montpellier 2, 2007.
- [5] M. Benoît Mazerès, « Étude expérimentale et modélisation de l'oxydation et des transformations de phases associées dans les gaines en alliage de zirconium », thèse de doctorat, université de Toulouse, 2013.
- [6] Josiane Christelle Djuidje Dzumgam, « Synthèse et résistance mécanique des couches d'oxyde de zirconium », Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, 2018.
- [7] Saad B.H. Farid, Structure, microstructure, and properties of bio ceramics, In Woodhead Publishing Series in Biomaterials, Bio ceramics: For Materials Science and Engineering, Wood head Publishing, 2019, Pages 39-76,
- [8] OLUWABI, Abayomi T., KATERSKI, Atanas, CARLOS, Emanuel, et al. Application of ultrasonic sprayed zirconium oxide dielectric in zinc tin oxide-based thin film transistor. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, vol. 8, no 11, p. 3730-3739.
- [9] Karim Benouareth, « Étude de l'interaction entre le zirconium en couche mince et un substrat en acier », thèse de doctorat, université frères mentouri Constantine 1, 2018.
- [10] M. Guillaume Zumpicchiati, « Modélisation numérique de la diffusion-corrosion des alliages de zirconium », Thèse de doctorat, l'université Paris Saclay, 2015.
- [11] Wiem Zouari, « Étude de la solubilité de l'oxyde de zirconium et de sa réactivité de surface en milieux aqueux », Thèse de doctorat, université Bretagne Loire, 2021.

[12]Sana Labidi«Elaboration des nanoparticules d'oxyde de zirconium par voie sol-gel: Mise en forme et application pour la synthèse de biodiesel », Thèse de doctorat, l'université paris 13,2015.

[13] Belkacem Benchehida, « étude de l'influence de l'hydrogene sur la structure et les propriétés mécaniques des alliages de zirconium », mémoire de master, université Abdelhamid ibn badis de mostaganem, 2013.

Chapitre II
Technique de dépôt et
méthodes
de caractérisation des
couches minces

Ce chapitre contient trois parties. Le premier est consacré à la définition et le mécanisme de formation de la couche mince. Dans la deuxième partie, on a donné une description des diverses techniques de dépôt des couches minces et en particulier le procédé Sol Gel. Dans la dernière partie, nous présentons le principe des différentes méthodes utilisées pour caractériser les couches minces.

I I.1. Notion générale sur les couches minces

I I.1.1. Définition d'une couche mince

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposée sur un autre matériau, appelé «substrat ». Le but de la couche mince est de donner des propriétés particulières à la surface de la pièce tout en bénéficiant des propriétés massives du substrat par exemple [1]:

✓ **conductivité électrique**: métallisation de la surface, par exemple; pour observer un échantillon isolant au microscope électronique à balayage.

✓ **optique**: tain du miroir, traitement antireflet des objectifs d'appareil photo, nickelage des casques de pompiers pour réfléchir la chaleur (infrarouges), dorure de leur visière pour éviter l'éblouissement.

✓ **Economique**: élaboration des composants électroniques avec peu d'étape technologique.

I I.1.2. Mécanismes de croissance des couches minces

Dans un grand nombre de techniques de dépôt, la croissance de la couche mince se fait atome par atome (ou molécule par molécule). La formation de la couche se divise alors en quatre étapes [2]:

1. La condensation.
2. La nucléation.
3. La coalescence.
4. La croissance.

I I.1.3. Classification des modes de croissance des couches minces

On distingue 3 modes de croissance [3]:

- ✓ Mode îles (3D ou multicouches) appelé Volmer-Weber (VW).

- ✓ Mode couche par couche (2D) appelé Frank-van der Merwe (FvdM).
- ✓ Mode mixte appelé Stranski-Krastanov (SK).

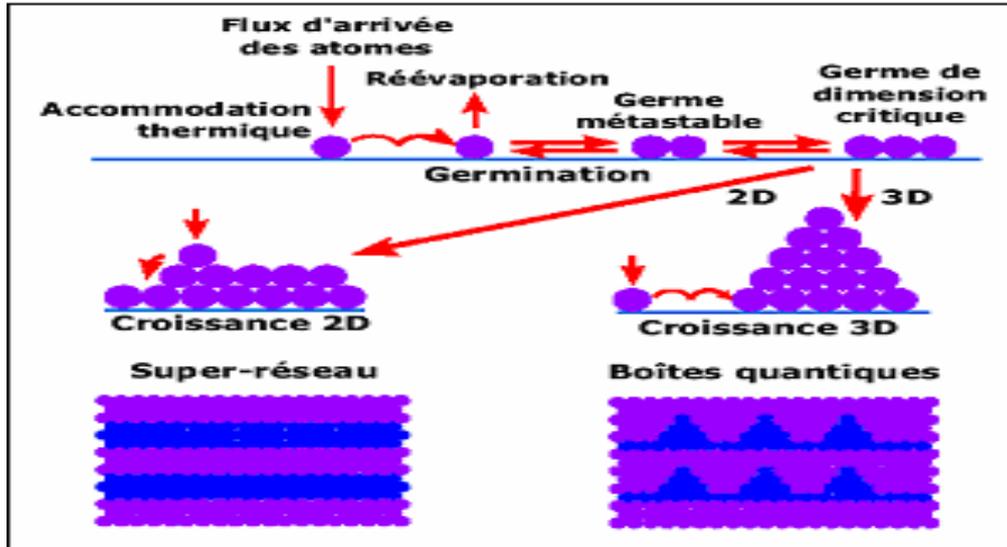


Figure II.1: les trois modes de croissance d'une couche mince [4].

I I.1.4.Procédure de dépôt des couches minces

Tous les procédés de dépôt des couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la (figure II.2)

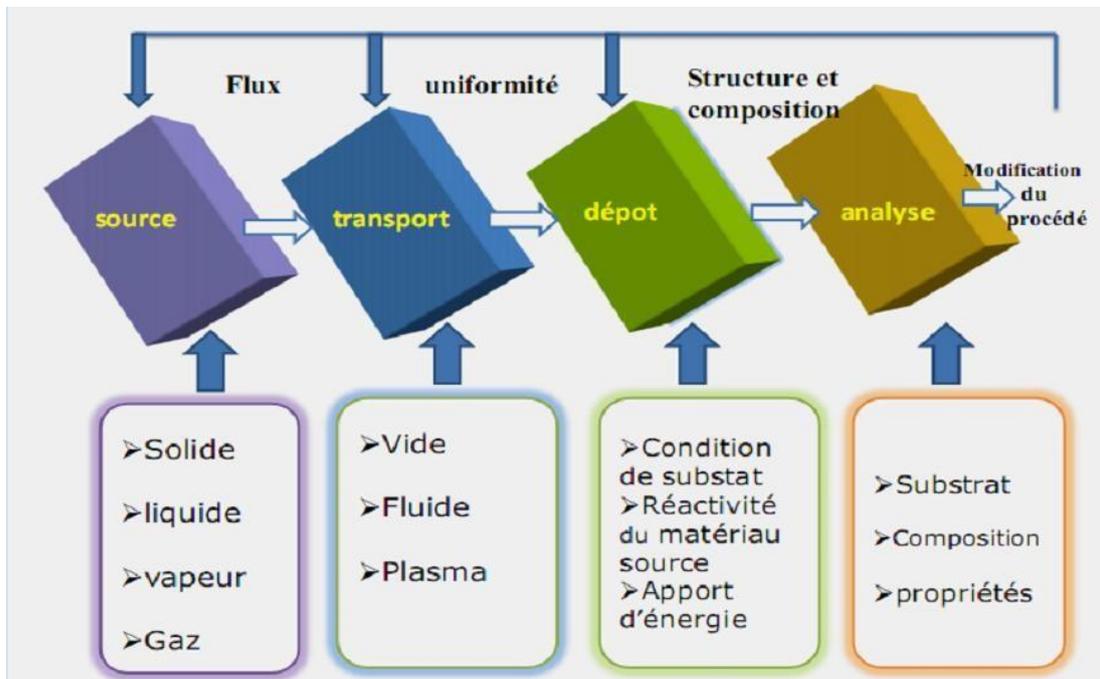


Figure II.2 : les étapes du procédé de fabrication de couches mince [2]

II.2. Techniques de dépôt des couches minces

L'appellation couche mince est réservée à des films d'épaisseur micronique ou submicronique. Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces sous vide font appel à la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Déposition) et de dépôt en phase vapeur physique (PVD : Physical Vapor Déposition). La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la (figure II.3) [5].

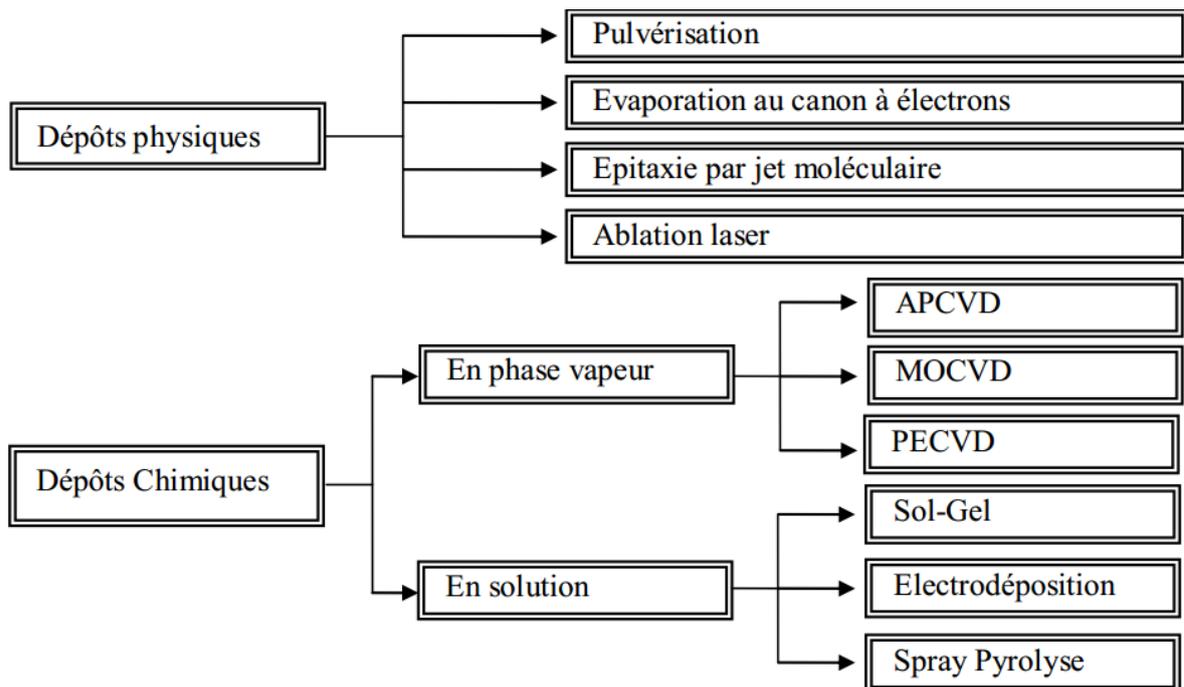


Figure II.3 : Schéma synoptique des différentes techniques de dépôts de couches minces [5]

II.2.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

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

Exemples de la technique physique de dépôt [6]:

- Evaporation thermique sous vide.
- Epitaxie par jets moléculaires.
- Pulvérisation cathodique
- Dépôt par laser pulsé.

II.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La déposition par les techniques de dépôt chimique en phase vapeur est réalisée grâce à une réaction chimique initiée par des précurseurs gazeux. La réaction est activée par la température du substrat qui fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique [7].

Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont [8]:

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

II.2.3. Dépôt par spray pyrolyse

Une solution de deux ou plusieurs composés réactifs est vaporisée puis projetée à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation thermique de la réaction chimique entre les composés réactifs et le substrat. L'expérience peut être réalisée soit à l'air, soit sous atmosphère contrôlée [9].

La description de la formation des films par la méthode spray ultrasonique peut être résumée comme suit [10] :

1. Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
2. Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat puis l'activation de la réaction chimique entre les composés.

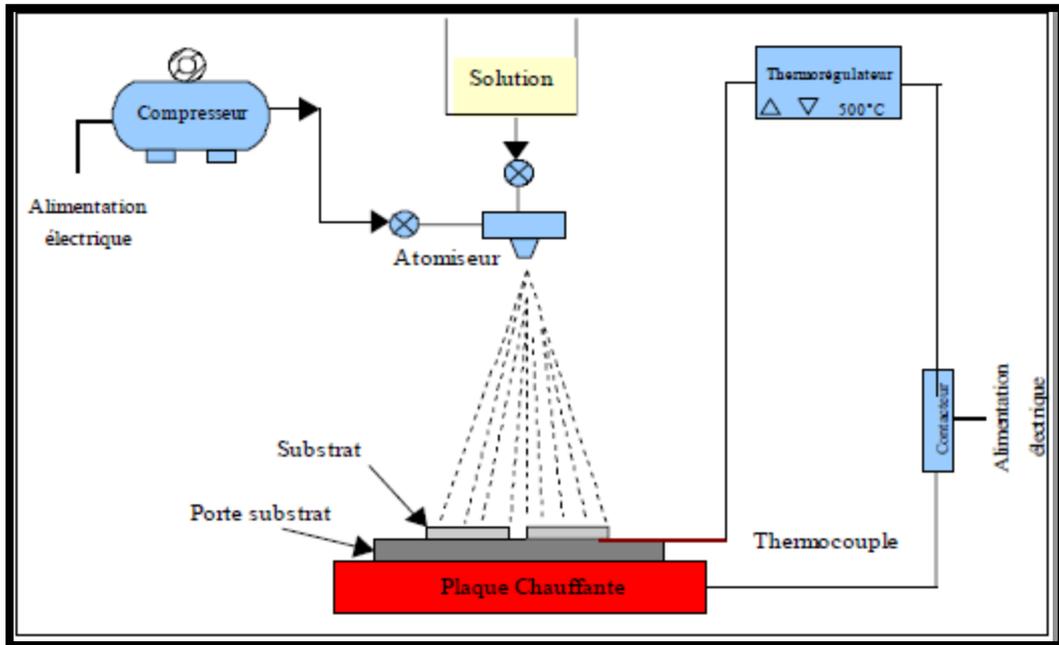


Figure II.4: Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [11]

II.2.4. Méthode sol-gel

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique et les biomatériaux. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques. Le principe de base du procédé sol-gel est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante [12]

Processus sol-gel en quatre grandes étapes [13]:

1. L'étape physico-chimique où prédominent les paramètres chimiques, c'est en fait l'étape de préparation de la solution de dépôt,
2. L'étape de dépôt des couches minces où les paramètres physico-chimiques jouent un rôle important. C'est à cette étape que se forme la couche mince de gel,

3. L'étape de séchage où la température joue un rôle fondamental. A ce stade se forme la couche mince de xérogel amorphe,

4. L'étape de densification par traitements thermiques où les paramètres physiques et mécaniques influent grandement sur les performances de la couche finale. Dans cette étape, se forme le matériau cristallin et acquiert ses propriétés finales.

II.2.4.1.Principe et description du procédé Sol-Gel

Le principe de base repose sur le processus solution-gélification en utilisant un précurseur chimique constitué des atomes métalliques du matériau souhaité en solution pour former un réseau d'oxyde par des réactions de polymérisation inorganique suivant divers mécanismes par une succession de réactions d'hydrolyse condensation de précurseurs, qui peut être à son tour traité thermiquement, une étape de séchage suivie d'un traitement thermique qui permet l'élimination des composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique [6].

L'élaboration des matériaux par le procédé Sol-Gel transite donc, par quatre étapes importantes [6]:

1. Mise en solution des précurseurs de base.
2. Gélification.
3. Séchage.
4. Eventuellement, un traitement thermique (recuit).

II.2.4.2.Mécanismes réactionnels de la méthode sol-gel

Les alkoxydes métalliques sont premièrement dilués dans un solvant organique (Généralement de l'alcool). Leur transformation sol-gel (solidification) intervient à travers un mécanisme de polymérisation inorganique basé sur deux réactions: l'hydrolyse et la condensation des alkoxydes

✓ *L'hydrolyse*

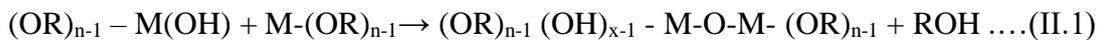
Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements –OR est une étape d'activation nécessaire pour générer des groupements hydroxyles –OH. La réaction d'hydrolyse est présentée sur la (figure II.4) [12].

✓ La condensation

La réaction de condensation est également un mécanisme complexe qui a lieu dès que des groupements hydroxyles sont formés. On doit considérer, lors de la condensation, deux mécanismes compétitifs : l'alcoxolation et l'oxolation [9].

- **Alcoxolation**

La réaction se produit entre deux alkoxydes métalliques dont l'un seulement est partiellement hydrolysé. Son mécanisme réactionnel est semblable à celui de l'hydrolyse [12].



- **Oxolation**

Le mécanisme reste le même si ce n'est que le groupe partant est une molécule d'eau. Tout comme l'hydrolyse, les réactions de polycondensation n'augmentent pas la coordination des centres métalliques.

La réaction se produit entre deux alkoxydes partiellement hydrolysés [12]:



✓ La polycondensation:

La réaction se produit entre deux alkoxydes métalliques dont l'un seulement est partiellement hydrolysé. Son mécanisme réactionnel est semblable à celui de l'hydrolyse. Les chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par polycondensation pour former des amas. Cette réaction constitue la polymérisation proprement dite des précurseurs. Les différentes étapes sont résumées dans la (figure II.5). La taille des amas croît en s'accompagnant d'une augmentation de la viscosité de la solution. Lorsque toutes les liaisons auront été utilisées, le gel est formé. La transformation de la solution en un gel solide est alors appelée la transition sol-gel. A partir de cet instant l'amas infini, appelé fraction gel, continue à incorporer les groupements polymériques plus petits, et la constante élastique du gel augmente [9].

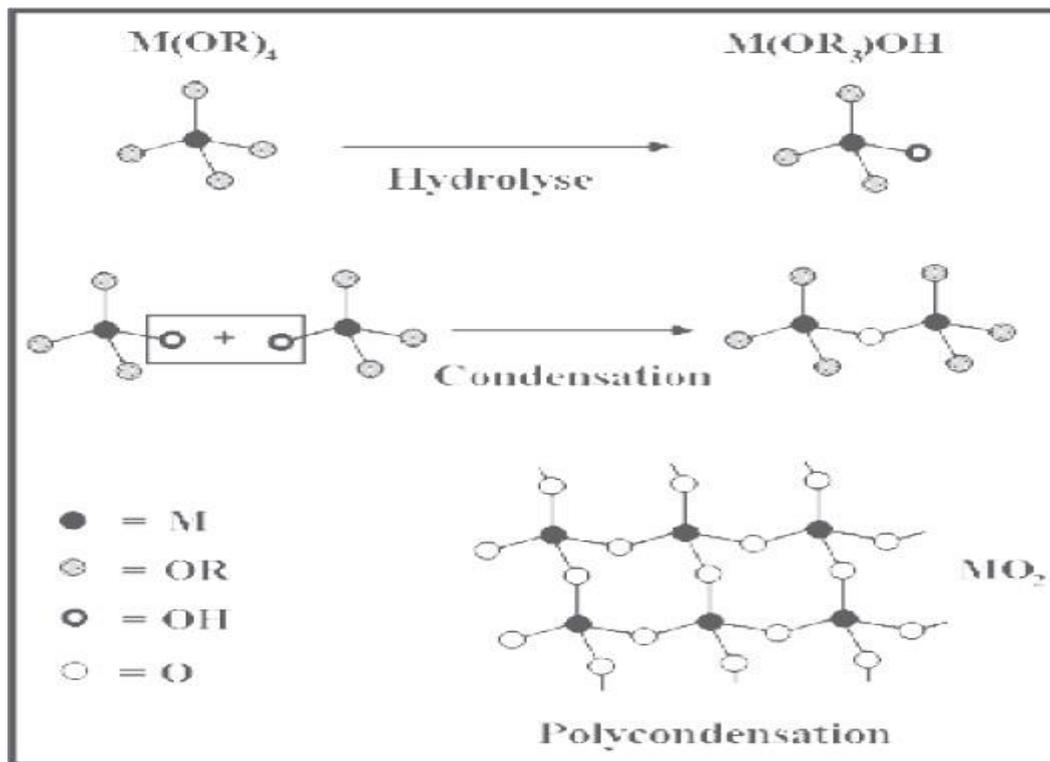


Figure II.5 : Hydrolyse, condensation et polycondensation d'un alcoxyde métallique [9].

II.2.4.3. La transition sol-gel :

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui se rassemblent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est à dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie:

C'est le point de transition Sol-Gel, à partir de cet instant, l'amas infini appelé «fraction gel » continue à grossir en incorporant les groupements polymériques les plus petits.

Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique en phase gel G (ou module de Coulomb). L'évolution de la viscosité d'un

sol et celle de son module de Coulomb sont ainsi présentés schématiquement sur (Figure II.6) en fonction du temps. A la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées. Leurs éliminations se fait par évaporation [14].

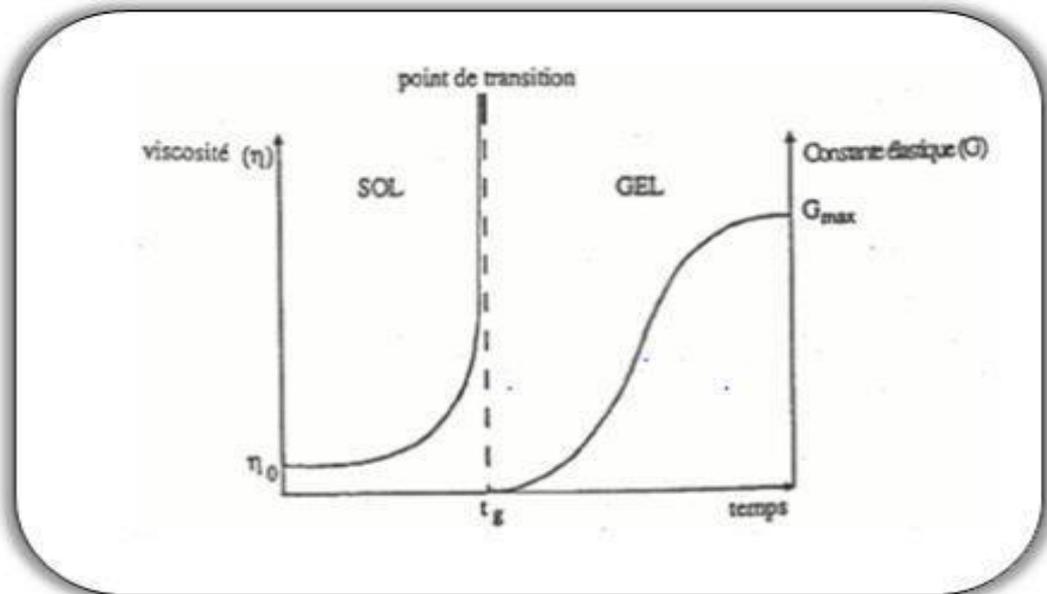


Figure II.6 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ; t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte [14].

I.2.4.4. Séchage du gel

Le séchage est un traitement thermique à basse température pour faire évaporer les solvants piégés dans la structure du gel humide et poursuivre les condensations entre groupes M-OH présents dans le gel existe plusieurs types de séchage mais deux voies principales sont mentionnées ci-dessous et définies dans la figure (Figure II.7).

- **L'aérogel :**

Les « aérogels » résultent d'un séchage supercritique du gel. La phase de séchage est exécutée dans une autoclave qui permet de surpasser le point critique (pression P_c , température T_c du solvant présent dans les pores il n'y a alors plus distinction entre les phases liquide et vapeur. L'aérogel occupe à peu près le même volume que le gel humide et a une structure extrêmement poreuse constituée de branches de silice connectées aléatoirement.

- Le xérogel :

Les xérogels sont au contraire des gels séchés à température proche de l'ambiante et sous une pression atmosphérique. Le volume du matériau sec est en général bien inférieur au volume du gel humide [13].

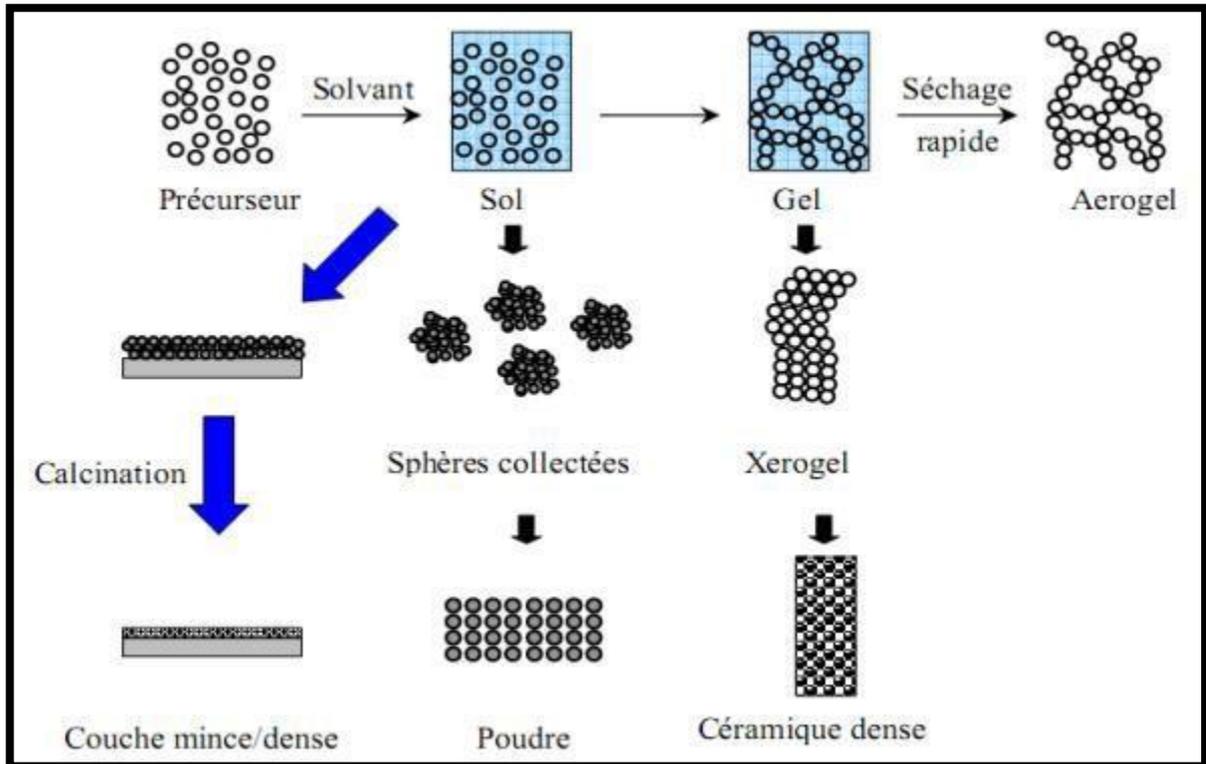


Figure II.7 : Diversité des matériaux sol-gel et de leur mise en forme [15]

I I.2.4.5. Les différentes méthodes de dépôt de couches minces par sol-gel

a. Spin coating (Centrifugation)

Le spin-coating consiste à étaler le sol par centrifugation sur un substrat tournant à une vitesse élevée (plusieurs milliers de tours par minute). Ce procédé commence tout d'abord par dépôt d'un excès de sol sur le substrat immobile, puis ce dernier est mis en rotation, de cet effet le liquide est étalé et l'excédai de liquide déposé est évacué [7].

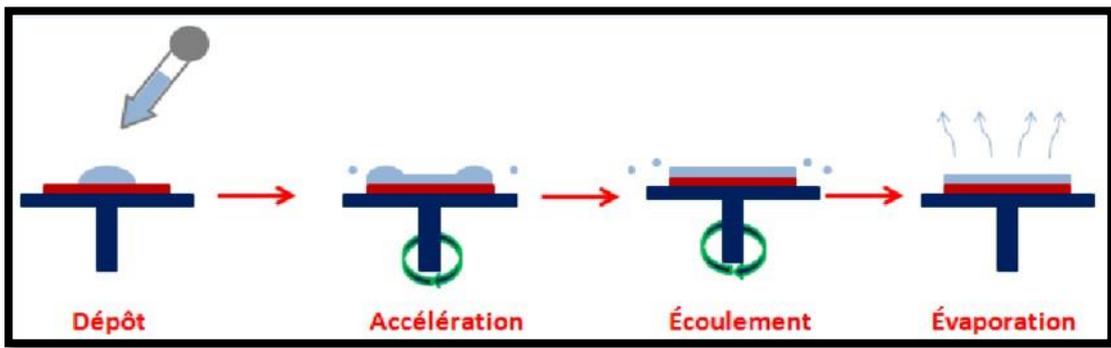


Figure II.8: la technique spin coating [16].

b. Trempage-tirage ou dip-coating

Pour le dip-coating, le revêtement de la couche sur le substrat s'effectue par tirage lent (quelques cm/min) et vertical d'un substrat immergé préalablement dans le sol de façon à y déposer une couche mince liquide qui conduira, après évaporation du solvant, drainage du liquide en excès et polymérisation du dépôt, à un film xérogel (gel contenant encore du solvant) [7].

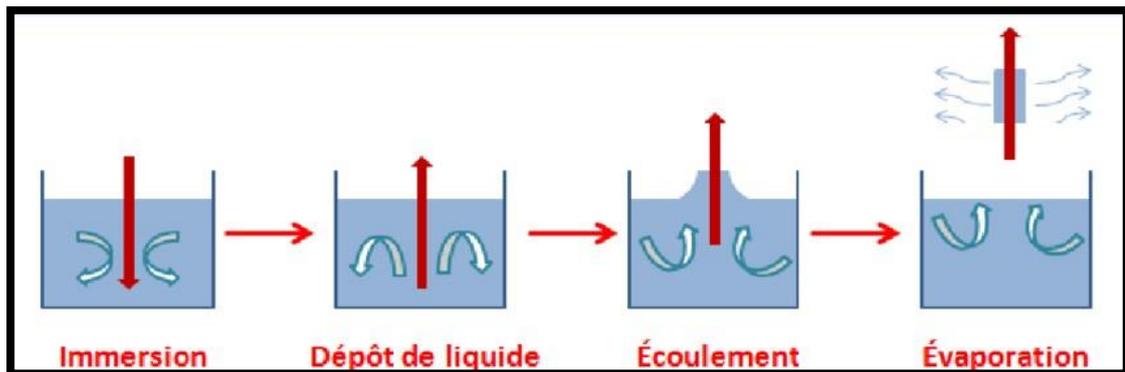


Figure II.9 : Principe de la technique dip-coating [17].

II.2.4.6. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel

. Les avantages du procédé sol-gel [18]:

- Obtention des poudres fines.
- Une meilleure homogénéité chimique du système.
- Contrôle de la structure et de la composition à l'échelle moléculaire.
- Synthèse de nouvelles phases cristallines à partir de solides non cristallins.
- Les pertes par évaporation sont minimisées, ainsi que la pollution de l'air.

- La synthèse des matériaux se fait à des températures relativement basses en comparant à la méthode par voie solide, d'où une économie d'énergie thermique.

- Possibilité de dopage relativement simple en phase sol

. Les inconvénients du procédé sol gel [18]:

- Des groupements hydroxyles et des carbonates restent après traitement thermique.

- La durée d'obtention des gels peut varier d'heures à des jours.

- Un retrait du gel important lors du séchage.

- Coût des précurseurs très élevé.

I I.3. Méthodes de caractérisation des couches minces

I I.3.1. Diffractométrie des rayons X (DRX)

Cette caractérisation est réalisée en grande partie par une technique de base utilisant la Diffraction des rayons X (DRX).

Cette technique permet la détermination de la structure cristalline et la taille des grains des oxydes. Elle est basée sur la diffraction des rayons-X sur un échantillon après interaction avec les atomes du matériau. Son principe est assez simple, on peut le résumer comme suit: lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier (condition de Bragg). Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur [19], comme il est illustré sur la (Figure II.10.).

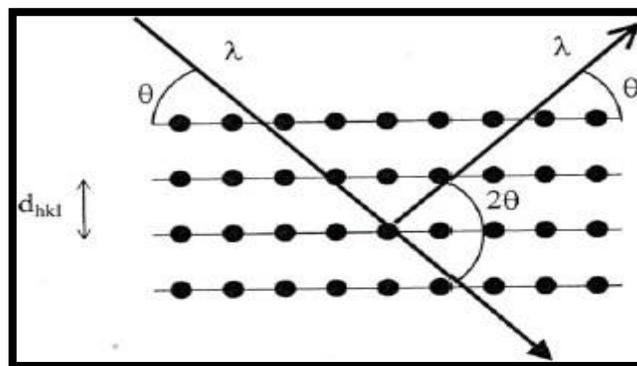


Figure II.10: Famille de plans cristallins en condition de Bragg [19].

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg [3] :

$$n \lambda = 2dhkl \sin \theta \quad (\text{II-1})$$

Où

d_{hkl} : la distance inter-réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l) exprimé en (Å°).

θ : l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à les plans (hkl) exprimé en degrés.

λ : la longueur d'onde des photons X exprimé en (Å°).

II.3.1.1. La Taille des grains D

A partir des spectres donnés par diffraction des rayons X, et en se servant de la relation de Scherrer [20] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.2})$$

Où :

D : Taille moyenne des grains dans l'échantillon

λ : Longueur d'onde des rayons X utilisés

θ : Angle de diffraction

β : Largeur à mi-hauteur des pics de diffraction

II.3.1.2. Densité de dislocation δ

A partir de la taille de grain on peut calculer la densité de dislocation δ en utilisant la relation suivante [3] :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{II.3})$$

II.3.1.3. La déformation(ϵ)

Pour calculé la déformation en utilisés la relation suivante [21] :

$$s = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (\text{II.4})$$

β : Est la largeur à mi-hauteur du pic calculé en radians (FWHM : Full width at half maximum).

θ : l'angle de Bragg correspondant à la position du plan principal en radians

II.3.2. Spectroscopie UV-Visible définition

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer le domaine suivant : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur (la Figure (II.11)), par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-Visible (200-800nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film. Et de déterminer ses caractéristiques optiques; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [22].

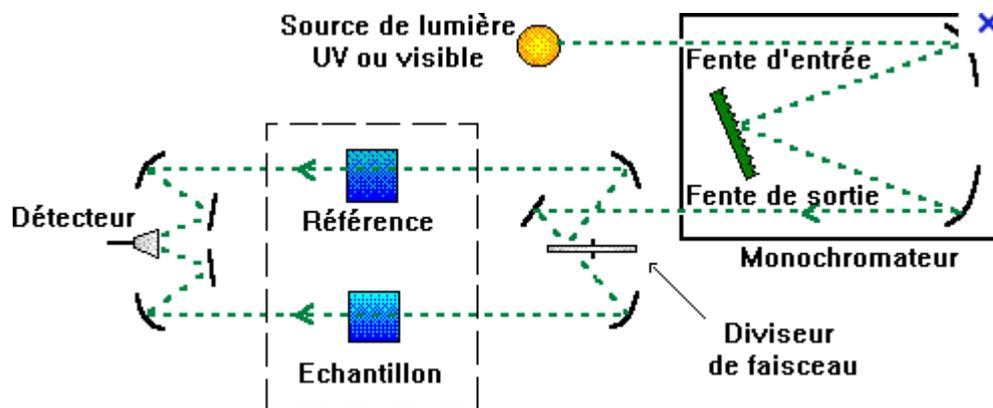


Figure II.11: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [23].

II.3.2.1. Gap optique

La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Tauc, où E_g est relié au coefficient d'absorption α par [24] :

$$(\alpha h \nu)^2 = A(h \nu - E_g) \quad (\text{II.5})$$

A : est une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe,

E_g : est le gap optique exprimé en eV,

$h\nu$: est l'énergie photonique en eV.

En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, on peut déterminer par extrapolation jusqu'à

$(\alpha h\nu)^2=0$, la valeur du gap optique E_g , comme le montre l'exemple de la (figure II.12)

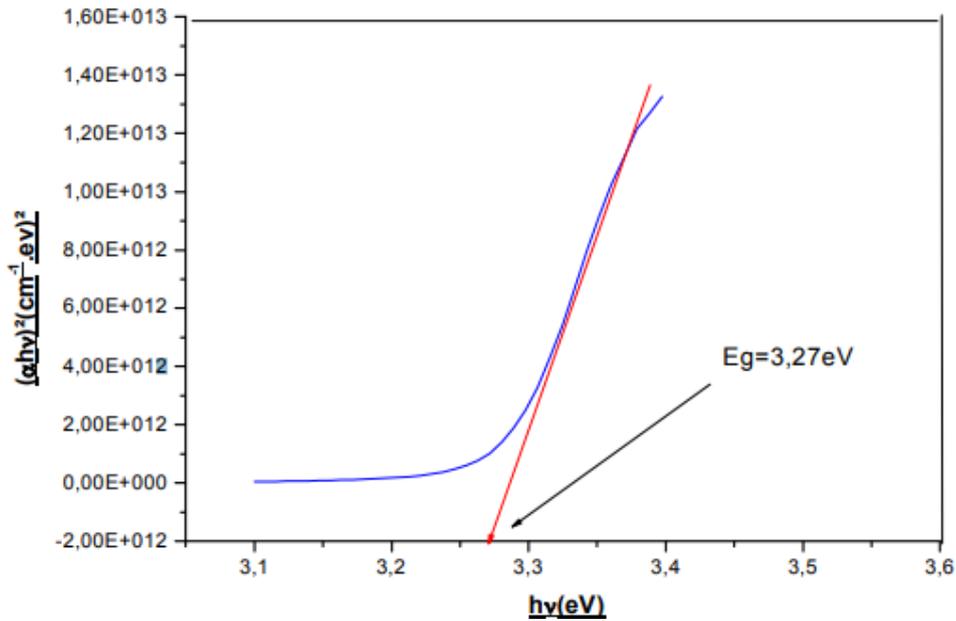


Figure II.12: Détermination du gap à partir d'un spectre réflectance [25].

I I.3.2.2.indice de réfraction :

L'indice de réfraction est donné dans la relation suivante [26]:

$$n = \frac{(1+R)^{1/2}}{(1-R)^{1/2}} \quad (\text{II.6})$$

n: indice de réfraction

R:réflectance

II.3.3. Mesure de l'épaisseur par méthode de différence de masse

On calcule l'épaisseur utilisant la méthode de différence de masse [27] :

$$d = \frac{\Delta m}{s \times \rho} \quad (\text{II.7})$$

Où

Δm : est la différence de masse du substrat avant et après le dépôt.

S : est la surface de l'échantillon.

ρ : est la densité de la couche. La masse volumique du zirconium dans la phase tétragonal $\rho=6.10\text{g/cm}^3$ [28].

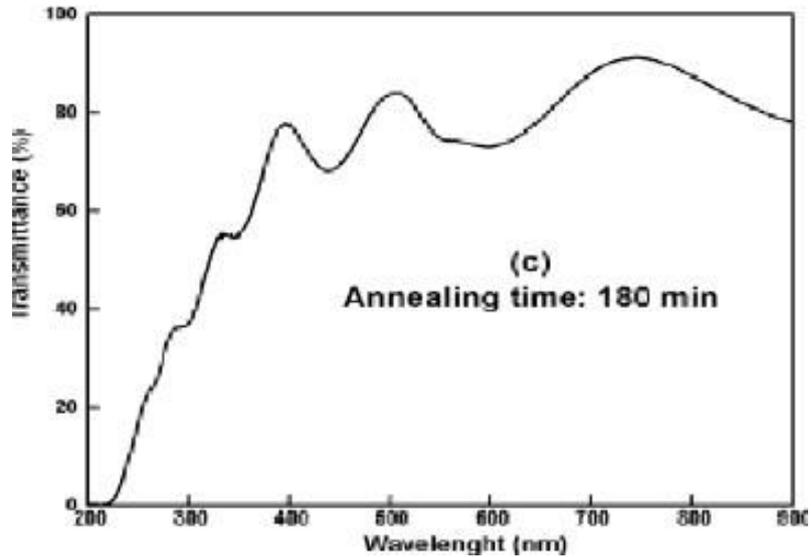


Figure II.13 Spectre de transmission de film de ZrO₂ [29].

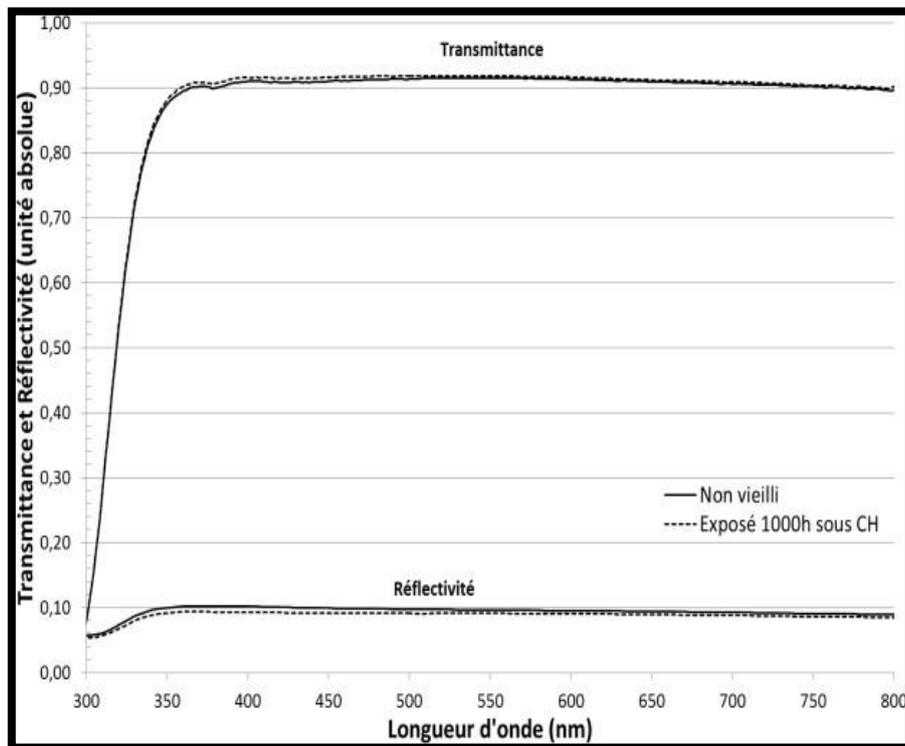


Figure II.14 : Transmittance et réflectivité de deux échantillons de verre [30].

En comparant les courbes d'absorption du zirconium et du verre, nous remarquons que : Le bord absorbant du zirconium est inférieur à celui du verre C'est-à-dire que le zirconium absorbe à des longueurs d'onde inférieures à celles du verre, Nous avons donc utilisé la méthode de réflectance.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Meriem Charrouf, «L'effet de la concentration de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'indium (In_2O_3) élaborées par spray Ultrasonique», Mémoire de master, Université Med Khider -Biskra ,2016.
- [2] Rania Toumi, Aicha Karbiche, «L'effet des solvant sur les propriétés des couche minces TiO_2 élaborées par spray pyrolyse ultrasonique», Mémoire de master, UniversitéMed Khider -Biskra ,2021.
- [3] Okba Ben khetta, «Effet de la concentration de la solution sur les propriétés des couches minces de dioxyde de titane déposées par spray pyrolyse ultrasonique», Mémoire de master, Université Med Khider -Biskra ,2019.
- [4] Abdelkader Hafdallah, «Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique», Mémoire de master, université mentouri-Constantine, 2007.
- [5] Abdelbaki NID, kamal Touati hamad, Riadh Far, «L'effet de la molarité de nickel sur les propriétés des couches minces d'oxyde de nickel NiO élaborées par la technique de spray pyrolyse alimentée par énergie solaire», Mémoire de master, Université Echahid Hamma Lakhdar d'El-Oued, 2019.
- [6] Dyhia Aoun, Tarek Banouh, «Elaboration des couches minces par le procédé Sol-Gel type Spin Coating», Mémoire de master, Université Akli Mohand Oulhadj-Bouira- ,2018.
- [7] Saad Rahmane, «élaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulverisatio magnetron», Mémoire de master, Université Mohamed Khider - Biskra, 2008.
- [8] Soumia Berouis, Dalal Bensefira, «Elaboration et caractérisation de couche mince NiO:Co», Mémoire de master, Université Mohamed Khider - Biskra, 2019.
- [9] Radhia Messsemeh, « Caractérisation des couches minces d'oxyde de titane (TiO_2)obtenue par sol-gel (spin-coating): L'effet de la concentration de la solution», Mémoirede master, Université Mohamed Khider - Biskra, 2016.
- [10] Achour Rahal, «Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO su des verres ordinaires», Mémoire de master, université d'eloued, 2013.

- [11] Houyem Slimi, « Élaboration et caractérisation de couches minces Co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques », Thèse de doctorat, Université du Littoral Côte d'Opale, 2019.
- [12] Mourad Khechba, « Elaboration et étude des couches minces d'oxyde d'étain », Thèse de doctorat, université des frères mentouri Constantine 1, 2018.
- [13] Roumaïssa Ben attia, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) obtenue par procédé Sol-Gel : l'effet de la température du recuit », Mémoire de master, Université Mohamed Khider - Biskra, 2016.
- [14] Nadjat Madhi, « L'effet des températures du traitement thermique sur les Caractéristiques des couches minces TiO₂ super-hydrophilique élaboré par voie sol gel (Dip coating) », Mémoire de master, Université Mohamed Khider - Biskra, 2019.
- [15] Sonia Hammachi, « Couches minces nanocristallines et texturées d'oxyde de Zinc préparées par Sol-Gel », Mémoire de master, Université M'hamed Bougara de Boumerdès, 2017.
- [16] Films piézoélectriques sans plomb par une approche sol gel et applications potentielles dans les MEMS - Scientifique Figure on ResearchGate. Available from: https://www.researchgate.net/figure/5-Principe-de-depot-par-Spin-Coating_fig56_317082104 [accessed 24 Apr, 2022]
- [17] Films piézoélectriques sans plomb par une approche sol gel et applications potentielles dans les MEMS - Scientifique Figure on ResearchGate. Available from: https://www.researchgate.net/figure/4-Depot-par-Dip-Coating_fig17_317082104 [accessed 24 Apr, 2022]
- [18] Ghada Hassanine, Amina Hassani, « Synthèse, caractérisation et propriété Photocatalytique d'un composite à base de Fer et Bismuth BiFeO₃-Bi₂O₃ », Mémoire de master, Université Mohamed Khider - Biskra, 2018.
- [19] Sihem Makhdjoug, Hassiba Anseu, « Elaboration par « spray pyrolyse ultrasonique » et caractérisations optique et structurale de couches minces d'oxydes métalliques : oxydes de zinc et de fer utilisables en photocatalyse », Mémoire de master, Université Larbi ben M'hidi Oum el Bouaghi, 2019.
- [20] Hichem Lekiket, « Elaboration et Caractérisation des hétérojonctions à base de couches minces de ZnO et ZnO », Mémoire de master, université mentouri – Constantine, 2008.

- [21] ZERIBI, F., ATTAF, A., DERBALI, A., et al. Dependence of the Physical Properties of Titanium Dioxide (TiO₂) Thin Films Grown by Sol-Gel (Spin-Coating) Process on Thickness. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2022, vol. 11, no 2, p. 023003.
- [22] Abderrahmane Gana, «l'effet de la pression sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray pyrolyse», mémoire de master, université Mohamed Khider - Biskra, 2014.
- [23] Warda Touat, «Etude des spectres de transmittance UV-visible-NIR relevés sur des couches mince, par des modèles théoriques appropriés», Mémoire de master, Université Larbi ben M'hidi Oum el Bouaghi, 2014.
- [24] Abdellah Moustaghfir, «Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc.application à la photoprotection du polycarbonate», thèse de doctorat, université blaise pascal, 2004.
- [25] Amel Djadal, « L'effet de l'amplitude d'onde ultrasonique sur les propriétés optiques et électriques des couches minces de ZnO déposées par spray ultrasonique», Mémoire de master, Université Mohamed Kheider - Biskra, 2012.
- [26] Yahia, A., Attaf, A., Saidi, H., Dahnoun, M., Khelifi, C., Bouhdjer, A. & Ezzaouia, H. (2019). Structural, optical, morphological and electrical properties of indium oxide thin films prepared by sol gel spin coating process. Surfaces and Interfaces, 14, 158-165.
- [27] Hadjer Hamed, Fatima Meddah, « L'influence du taux du Nickel sur les propriétés des couches minces du Co₃O₄ élaborées par spray Pneumatique », Mémoire de master, Université Mohamed Khider - Biskra, 2021
- [28] Mulaudzi, M. G. (2015). AB initio study of structural stability and electronic properties of ZrO₂-xSx for 0 < x < 2 (Doctoral dissertation).
- [29] A. Hojabri* and S. Pour Mohammad, « Optical Properties of Nano-Crystalline Zirconia Thin Films Prepared at Different Post-Oxidation Annealing Times», Department of Physics, Karaj Branch, Islamic Azad University, Karaj, Iran, 2015.
- [30] Etude du vieillissement des verres : corrélation entre émissivité apparente (IR) et transmittance (visible) - Scientifique Figure on ResearchGate. Available from: https://www.researchgate.net/figure/a-Transmittance-et-reflectivite-de-deux-echantillons-de-verre-sodocalcique-de-2-mm_fig2_278771720 [accessed 27 Apr, 2022]

Chapitre III
Procédures
Expérimentales

Dans ce chapitre, nous visons essentiellement l'élaboration et Méthodes de calcul des paramètres des couches minces d'oxyde de zirconium (ZrO_2), obtenues par la méthode sol gel (spin coating) à partir de zirconium Tétrahydroxyde. et les caractéristiques des films élaborés par différentes techniques de caractérisation tel que le diffractomètre, UV visible, Cette étude nous permet de connaître les propriétés générales de dioxyde de zirconium tel que les propriétés cristallographiques, optiques.

III.1. Dépôt des couches minces

III.1.1. Montage expérimentale

Les paramètres utilisés pour dépôt de nos couches minces sont fixés et comme suit :

- La vitesse de rotation : 4000 t/min.
- L'accélération : 400 t/min/s.
- Temps de dépôt : 30 s.
- Température de séchage (Pré-recuit) : 250 °C
- Temps de séchage: 10 min.
- Nombre de répétition (spin + séchage) : 9 fois.

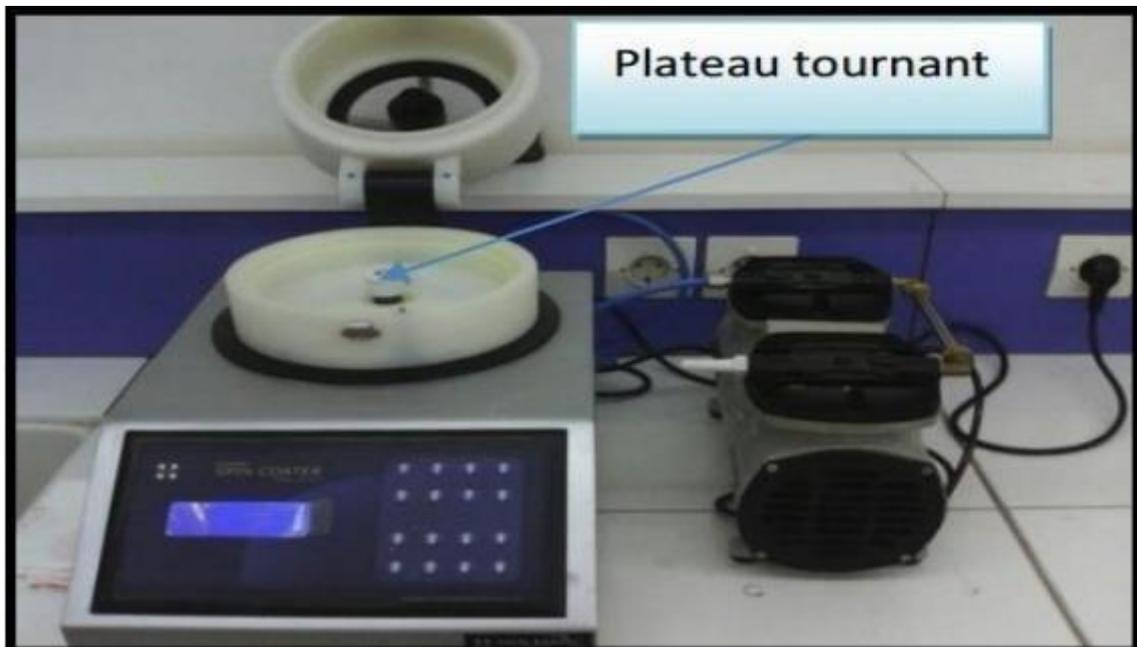


Figure III.1 : Holmarc spin coater.

III.2. La solution utilisée dans le dépôt

La solution utilisée pour préparer nos échantillons de **dioxyde zirconium** est constituée en général par un précurseur, solvant et catalyseur.

III.1.2. Le précurseur

Le précurseur moléculaire métal-organique utilisé dans cette étude est le **Tétra-isopropoxide de Zirconium (Zr (OCH₂CH₂CH₃)₄)**, qui est utilisé pour la préparation de la solution du dépôt des couches minces de **ZrO₂** par la méthode sol-gel. Les propriétés du précurseur sont consignées dans le tableau **III.1**

Tableau III.1 : Propriétés de zirconium tétra-isopropoxide.

Formule	Zr(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄
Masse molaire	91.224 g/mol
Température d'ébullition	208°C à 0.1 m Hg
Densité à 25°C	6.52g/cm ³
État physique	Liquide
Colore	Sans colore
La pureté	70wt. %solution à 1-propanol

III.1.3. Le solvant

Les aloxydes (Tétra-isopropoxide de Zirconium) ne sont pas miscibles dans l'eau (H₂O), Alors, il faut qu'ajouter à ce mélange (précurseur et catalyseur) dans solvant. Il est préférable d'utiliser l'éthanol correspondant au ligand –OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions plus de ca l'éthanol est non chère et non toxique. Les propriétés de l'éthanol sont consignées dans le tableau **III.2** :

Tableau III.2 : Propriétés de l'Ethanol.

La formule moléculaire	C_2H_5OH
La masse molaire	46.07 g/mole
Densité	0.789 g/cm ³ à 20 °C
État physique	Liquide
Point de fusion	78.37 °C

III.1.4. Le catalyseur

L'acétylacétone (**acac**) est un très catalyseur bon pour leTétra-isopropoxide de zirconium dans l'alcool.Les propriétés de l'acétylacétone sont consignées dans le tableau

III.3 :

Tableau III.3: Propriétés de l'acétylacétone

La formule moléculaire	CH_3COCH_3
La masse molaire	100.12 g/mole
Densité	0.97 g/cm ³ à 20 °C
État physique	Liquide
La pureté	99.5%

III.2. Préparation de la solution de dépôt

Pour déposer une couche mince de dioxyde de zirconium(ZrO_2), sur un substrat de verre, on a préparé la solution qui contient d'un mélange qui contient d'éthanol [C_2H_5OH] a été employé comme solvant, de L'acétylacétone [CH_3COCH_3] a été employés comme catalyseur, et de Tétra- isopropoxide de zirconium ($Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$) a été employé comme précurseur avec des différentes concentrations de 0.05 jusqu'à 0.2mol/l.et le rapport molaire est : catalyseur /précurseur =1.

Le tétra-isopropoxide de zirconium a été dissout dans un mélange de l'éthanol et de l'acétylacétone à une température de 50 °C pendant 3 heures sous l'agitation pour former le gel.

III.3. Les substrats

III.3.1. Choix du substrat de dépôt

Les propriétés des films dépendent beaucoup de l'état de la nature du substrat et de la préparation de sa surface. En effet le processus de dépôt est directement influencé par la rugosité, les propriétés chimiques et l'énergie de surface. Les substrats utilisés sont des lames de verre de surface $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ et d'épaisseur égale à 1 mm Le choix du verre comme substrat de dépôt est dû aux raisons suivantes [1]:

- Leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible.
- Raisons économiques : moins couteux et disponible.

III.3.2. Nettoyage des substrats

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propriété et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier à l'œil que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante) [2].

- ✓ Rinçage à l'eau distillée.
- ✓ Nettoyage à l'acétone pendant 5 min pour éliminer les graisses.
- ✓ Rinçage à l'eau distillée pendant 5 min.
- ✓ Nettoyage à l'alcool pendant 5 min.
- ✓ Rinçage à l'eau distillée pendant 5 min.
- ✓ Séchage.

III.4. Traitement thermique

III.4.1. Le séchage des couches minces

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation de couche de bonne qualité. Elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels à la

surface de substrat. Une fois déposées, les couches minces ont subi un séchage à 250 °C pendant 10 min. Le cycle : spin + séchage, est répété 9 fois pour l'obtention d'un film final.

III.4.2. Recuit des couches minces

Après séchage, nous exposons la couche à une température de 600 °C pendant 2 heures à l'air, pour obtenir une structure cristalline.

La procédure de dépôt de couche mince est illustrée dans le schéma suivant :

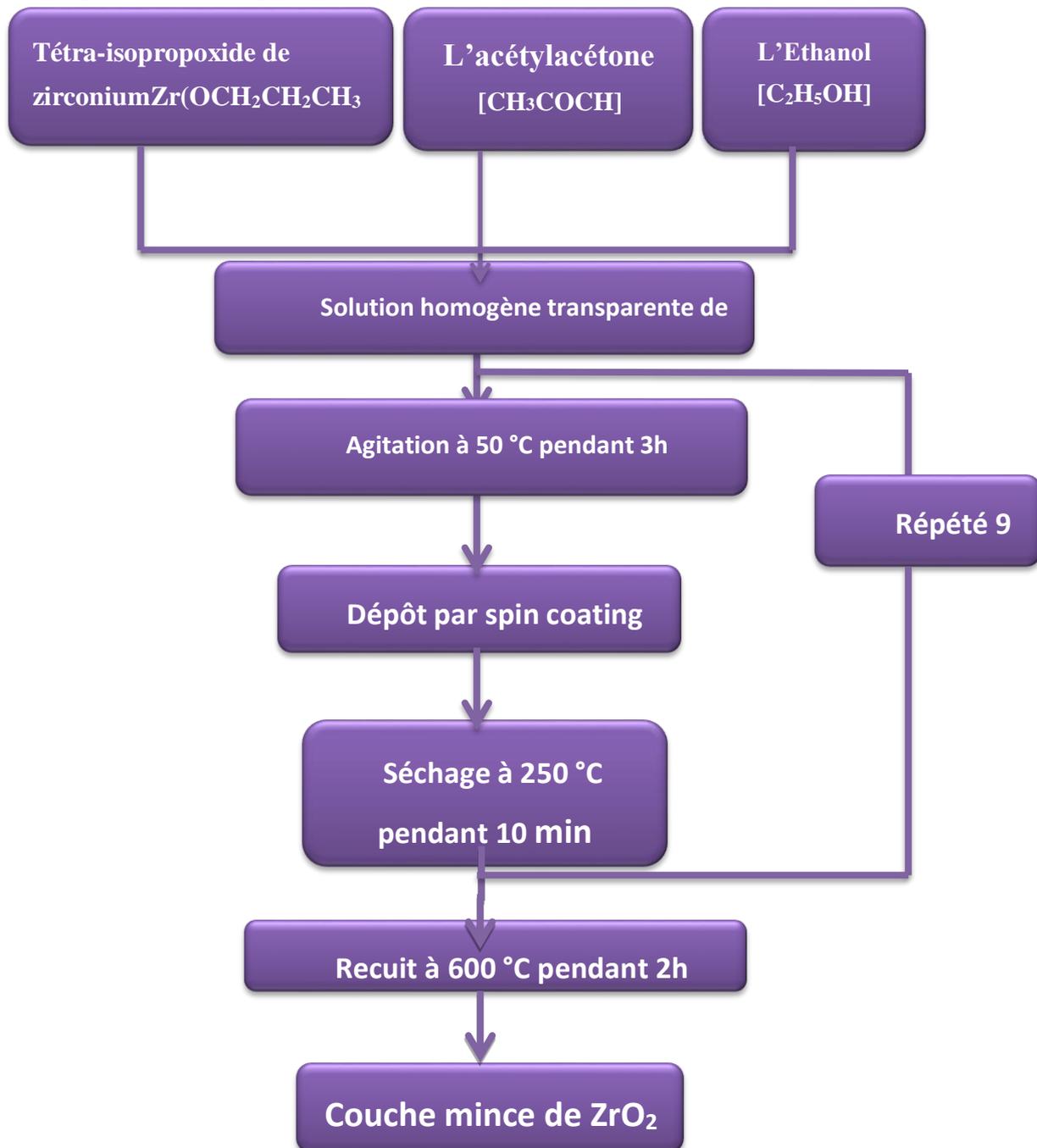


Figure III.2: Schéma de la procédure de dépôt de couche mince par la méthode de sol-gel spin coating.

III.5. Caractérisation structurale

III.5.1. L'épaisseur des couches minces de ZrO_2

L'épaisseur des films de ZrO_2 préparés avec différentes concentrations de solution de précurseur a été calculée à l'aide de différentes méthodes de masse (voir chapitre II). Les valeurs d'épaisseur de couche mince de ZrO_2 sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau III.4: Evolution de l'épaisseur avec la concentration de solution.

Concentration de la solution (mol/l)	L'épaisseur (nm)
0.05	75.429
0.10	104.918
0.15	131.147
0.20	157.377

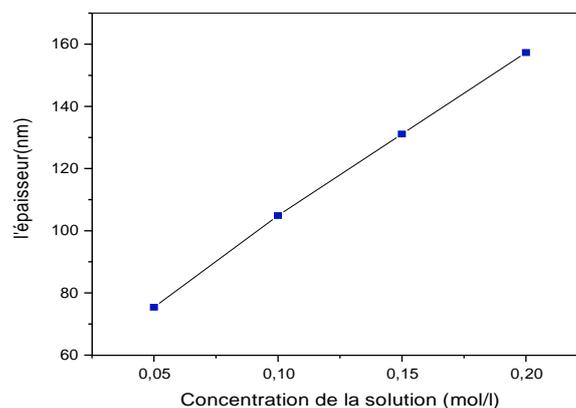


Figure III.3: La variation de l'épaisseur avec la concentration de solution.

On remarque que l'augmentation de la concentration (l'augmentation de la molarité entraîne une augmentation de la densité des atomes dans la solution, puis augmente l'épaisseur du film mince déposé. Par conséquent, en augmentant la concentration en précurseur, on peut observer une augmentation presque linéaire de l'épaisseur du film [3].

III.6. Diffraction des rayons X

Cette technique de la diffraction des RX (chapitre II) permet d'obtenir les diffractogrammes présentés sur les (figure III.5), (figure III.6) et (figure III.7). Ces diffractogrammes sont comparés par les fiches ASTM (N° 00-050-1089).

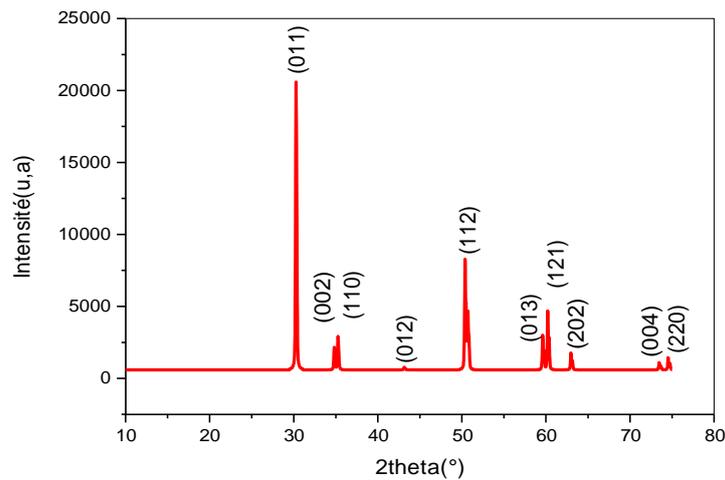


Figure III.4 : Spectre de diffraction de rayons X (les fiches ASTM) de ZrO₂

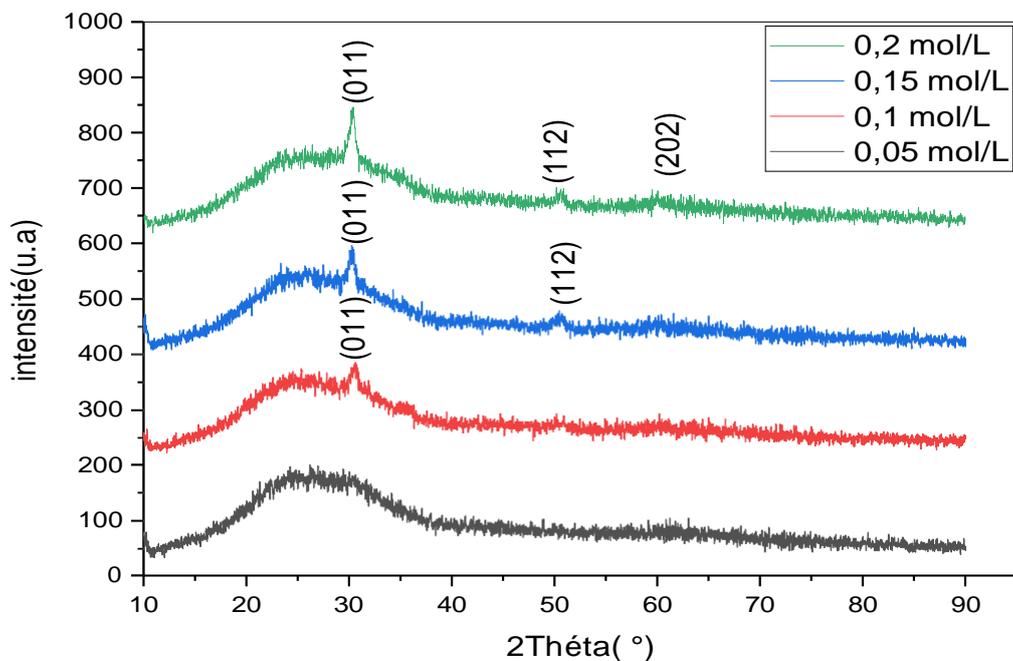


Figure III.5: Diffractogrames des ZrO₂ obtenus à 600°C pour différentes concentrations.

Les spectres XRD obtenus correspondaient bien aux fiches ASTM (n°00-050-1089) de la structure ZrO₂ D'après les données d'analyse, tous les films déposés ont des orientations des films de ZrO₂, qui étaient fortement liées à l'intensité plus élevée. Le pointu des pics de diffraction, fréquemment observés, témoignent de la bonne cristallinité des films préparés. Les pics de diffraction correspondent aux plans(011).

III.6.1. Taille des grains D et la densité de dislocation δ

Par l'exploitation des relations (II.2 et II.3) mentionnées dans le chapitre II, on a déterminé les tailles des grains et la densité de dislocation de ZrO_2 .

Tableau III.5: La taille des grains de films minces ZrO_2

Concentration de la solution (mol/l)	La taille des grains « D » en (nm)
0.05	-
0.10	10.3347
0.15	11.1828
0.20	12.3114

Tableau III.6: La densité de dislocation de films minces ZrO_2

Concentration de la solution (mol/l)	la densité de dislocation « δ »
0.05	-
0.10	0.00936
0.15	0.008
0.20	0.0066

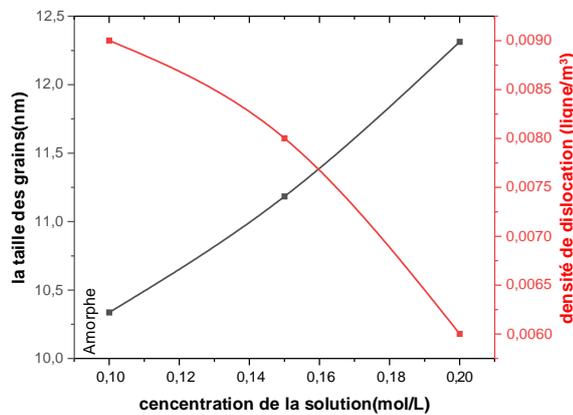


Figure III.6: Variation de la taille des grains et la densité des dislocations avec la concentration

On constate qu'il y a une augmentation de la taille des grains avec l'augmentation de la concentration. Cette augmentation peut être due au processus de cristallisation dans les films déposés. D'autre part, on peut voir qu'avec une augmentation de la concentration la déformation diminue tandis que la taille des grains reste croissante, ce qui montre la réduction de la concentration des imperfections du réseau [4].

En d'autre coté, on observe que la densité des dislocations diminués avec l'augmentation de la concentration, cette diminution a étécausée par l'augmentation des tailles des grains car lorsque la tailles des grains augmenteles joints vont automatiquement diminuer [5].

III.6.2. La déformation

Les résultats de la déformation de non couche minces de ZrO_2 sont représentés dans le tableau III.7:

Tableau III.7:variation de la déformation avec la concentration

Concentration de lasolution (mol/l)	La déformation
0.05	-
0.10	0.0035
0.15	0.0032
0.20	0.0029

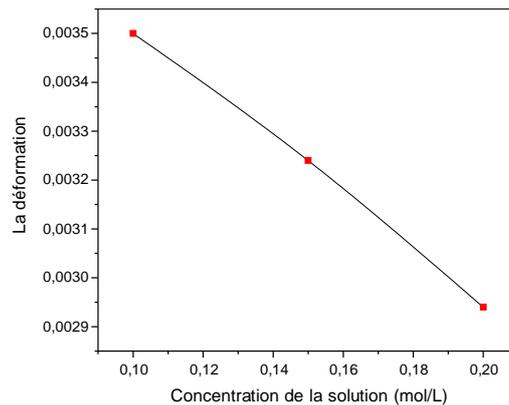


Figure III.7:Variation la déformation pour les films de ZrO_2 avec la concentration de la solution

On remarquer La déformation sont réduites lorsque la molarité augmente, ce qui peut être interprété par l'augmentation de la taille des cristallites, c'est-à-dire qu'il existe une corrélation entre l'augmentation de la taille des cristallites et la diminution des défauts tels que la déformation et la densité de dislocations [6].

III.7. Caractérisations optiques par spectroscopie UV-VISIBLE

III.7.1. Spectres de réflectance

La caractérisation optique de nos couches minces de ZrO_2 a été faite par la spectroscopie UV-VIS on à choisir la réflectance.

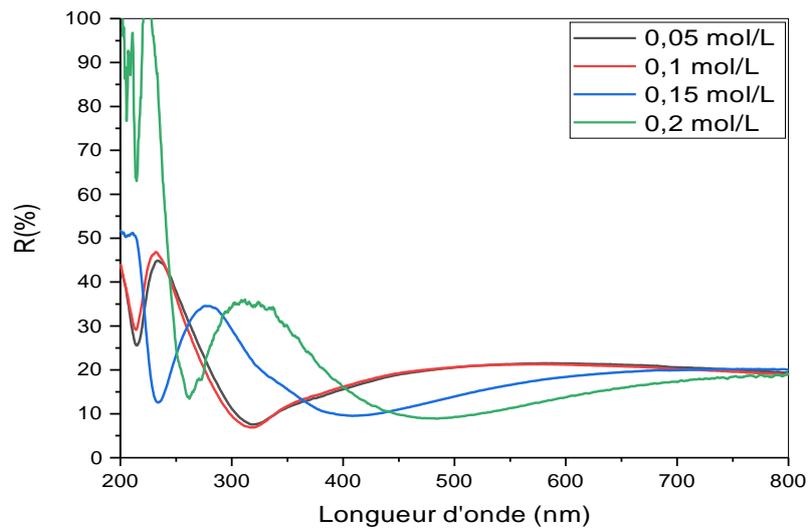


Figure III.8: Spectres de réflectance des films minces de ZrO_2 pour différentes concentrations.

Les spectres représentent le changement de réflectivité en termes de longueur d'onde de différentes concentrations. De ce spectre, nous notons que la réflectivité est inférieure à 100%. De plus, nous notons que la réflectivité augmente avec l'augmentation de la concentration de la solution.

L'apparition de l'interférence frange à la concentration 0,2 mol/l indique que les couches ont une surface lisse.

III.7.2. L'énergie de gap (E_g)

D'après la méthode **kubulka Mank** (voir chapitre II). Les résultats de l'énergie de gap (E_g) de couches minces de ZrO_2 sont représentés dans le tableau III.8:

Tableau III.8: variation du gap optique direct avec la concentration

Concentration de la solution (mol/l)	L'énergie de gap (eV)
0.05	5.71099
0.10	5.62323
0.15	5.45
0.20	4.93589

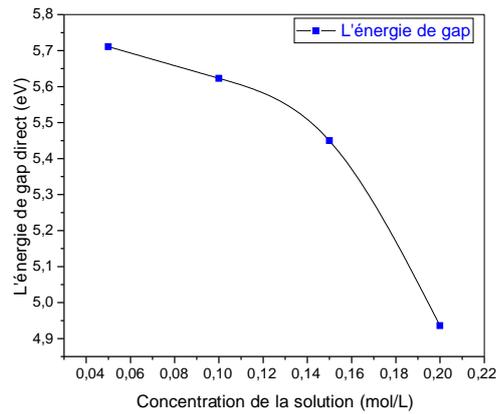


Figure III.9: Variation de l'énergie de gap direct en fonction de la concentration de la solution.

La variation de la bande interdite en fonction de la concentration de la solution est illustrée à la Figure. III.9. Les valeurs de la bande interdite d'énergie se situent dans la plage de 5.710 à 4.935 eV, Comme l'énergie de la bande d'énergie diminue avec l'augmentation de la concentration, et cela est dû à liée au changement de hauteur de barrière dû à modification de la taille des cristallites dans les films polycristallins [7].

III.7.3. L'indice de refraction

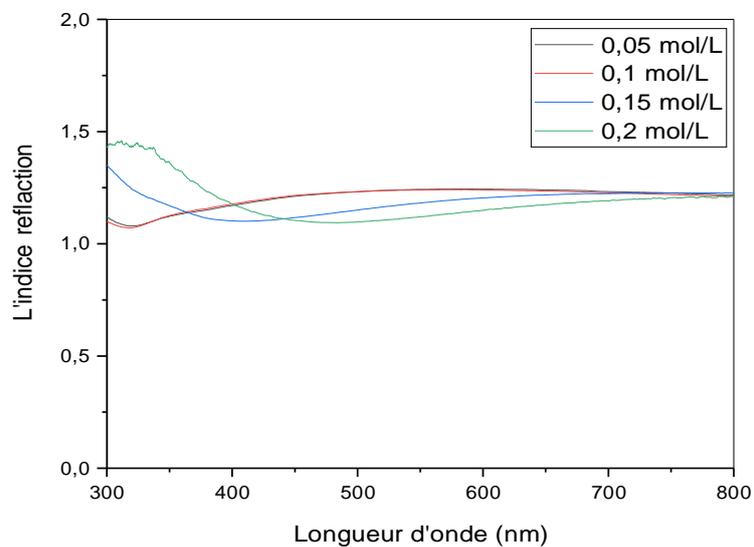


Figure III.10: Variation de l'indice de refraction à la fonction de la longueur d'onde.

Tableau III.9: variation de L'indice de réfraction avec la concentration

Concentration de la solution (mol/l)	L'indice de réfraction
0.05	1.24198913
0.10	1.23928486
0.12	1.18249528
0.20	1.11939574

On note que l'indice de réfraction à longueur d'onde 550nm diminue avec l'augmentation de l'épaisseur forme ainsi ZrO_2 ($n=2.18$).

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons élaboré et la caractérisation une série de couches minces de ZrO₂ élaborés par voie Sol- Gel (spin- coating). On a étudié l'effet de la concentration de la solution sur les propriétés structurales, optiques, des couches minces de dioxyde de Zirconium .Pour cela on a préparé une série d'échantillons à partir de Titra-isopropoxide de zirconium a été employé comme précurseur. Pour les échantillons préparés en verre en afin d'améliorer la cristallinité, on va faire le recuit à 600°C dans l'air pendant 2h.

Nous avons caractérisé nos couches minces d'oxyde de Zirconium par différentes méthodes tel que :

- La diffraction des rayons X (DRX) pour la caractérisation structurale.
- La spectroscopie UV-Visible pour la caractérisation optique.

La caractérisation structurale par DRX montre que tous les couches minces de ZrO₂ obtenus se cristallisent dans la structure tétragonal avec une orientation préférentielle selon le plan **(011)**.

Les résultats obtenus à partir de la caractérisation optique des couches minces de ZrO₂ déposées en fonction de la concentration de la solution montrent que:

- La valeur maximum de réflectance est 7%.
- L'énergie de gap varié entre **4.93589 eV** et **5.71099 eV**.
- L'indice de réfraction varié entre **300nm** et **800nm**
- L'énergie de gap direct diminue avec l'augmentation de la concentration

A partir des résultats obtenus, on peut dire que les couches minces élaborées peuvent utiliser dans des plusieurs applications (électronique, optiques...).

Nos perspectives est l'amélioration des propriétés des couches minces de ZrO₂ afin de les utiliser dans le domaine photovoltaïque par exemple : D'autre dopage, Co-dopage, Recuit à des températures élevée.

Annexes

Les fiches ASTM pour la ZrO_2 :

Name and formula

Reference code: 00-050-1089

Compound name: Zirconium Oxide

PDF index name: Zirconium Oxide

Empirical formula: O_2Zr

Chemical formula: ZrO_2

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal

Space group: P42/nmc

Space group number: 137

a (Å): 3,5984

b (Å): 3,5984

c (Å): 5,1520

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000

Gamma (°): 90,0000

Volume of cell (10^6 pm^3): 66,71

Z: 2,00

RIR: -

Subfiles and quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Ceramic
Corrosion
Inorganic

Quality: Star (S)

Comments

Creation Date: 01/01/1970

Modification Date: 01/01/1970

t-Phase. Sample Preparation: An ammonia solution was added to a solution of $ZrOCl_2$ to form a gel. The partially dried gel was slowly heated to 600 C under nitrogen, then quenched to room temperature. Tetragonal phase is stable between 1170 C and 2370 C. Pattern taken on metastable phase at room temperature

Additional Patterns: See ICSD 85322 (PDF 01-088-1007).

References

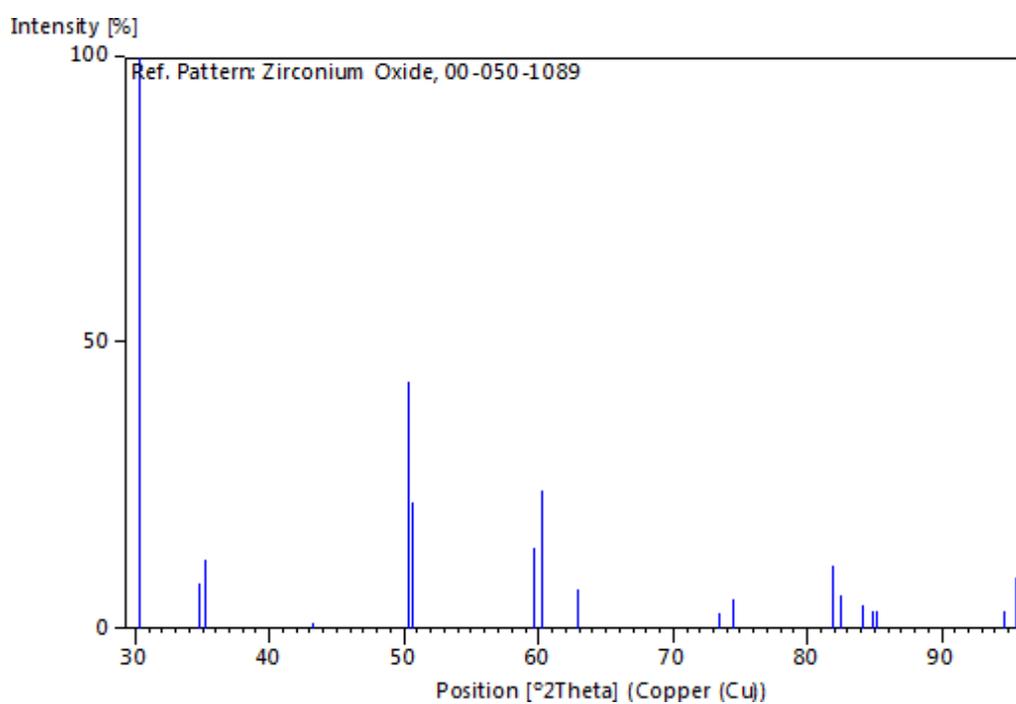
Primary reference: Malek, J., Benes, L., Mitsuhashi, T., Powder Diffraction, **12**, 96, (1997)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	1	2,95020	30,271	100,0
2	0	0	2	2,57504	34,812	8,0
3	1	1	0	2,54361	35,256	12,0
4	0	1	2	2,09529	43,140	1,0
5	1	1	2	1,80989	50,378	43,0
6	0	2	0	1,79875	50,712	22,0
7	0	1	3	1,54970	59,612	14,0
8	1	2	1	1,53580	60,207	24,0
9	2	0	2	1,47491	62,969	7,0
10	0	0	4	1,28793	73,467	3,0

11	2	2	0	1,27202	74,540	5,0
12	1	2	3	1,17444	81,974	11,0
13	0	3	1	1,16854	82,478	6,0
14	1	1	4	1,14899	84,198	4,0
15	2	2	2	1,14106	84,920	3,0
16	1	3	0	1,13774	85,226	3,0
17	0	2	4	1,04715	94,719	3,0
18	1	3	2	1,04080	95,481	9,0

Stick Pattern



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Asma Taklit, «Dopage et caractérisation des couches minces d'oxyde de Titane(TiO₂) élaborées par voie sol-gel : L'effet du taux de chlorure d'Aluminium», Mémoire de master, Université Med Khider -Biskra ,2018.
- [2] Fatma Zeribi, «Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) à différentes nombres des couches par voie sol-gel (spin coating) », mémoire de master, université Mohamed Khider - Biskra, 2018.
- [3] Kheira Bennaceur, « Elaboration and characterization of SnO₂: In thin films deposited by spray pyrolysis technique», Doctorate thesis, University Mohamed Khider of Biskra, 2020.
- [4] Nadjette Hamani, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde d'indium dopées à l'étain et au brome obtenue par spray pyrolyse ultrasonique», , Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider- Biskra,2021.
- [5] Okba Ben khetta, « Effet de la concentration de la solution sur les propriétés des couches minces de dioxyde de titane déposées par spray pyrolyse ultrasonique», Mémoire de master, Université Med Khider -Biskra ,2019.
- [6] Mohamed Dahnoun, «Preparation and characterization of Titanium dioxide and Zinc oxide thin films via Sol-Gel (spin coating) technique for optoelectronic applications», Doctorate Thesis, University Mohamed Khider of Biskra,2020.
- [7] Fouad Bouaichi, «Deposition and analysis of Zinc Oxide thin films elaborated using spray pyrolysis for photovoltaic applications », Doctorate Thesis, University Mohamed Khider of Biskra,2019.

L'effet de la molarité sur les propriétés des couches minces du ZrO₂ élaborées par voie Sol-Gel (spin coating).

Résumé :

Dans ce travail, on a étudié l'influence de la concentration sur les propriétés structurales et optiques, des couches minces de dioxyde zirconium Préparé par la technique du sol- gel (spin coating). Pour cela on réalisé une série d'échantillons sur les substrats du verre, pour les échantillons préparés en verre en but d'amélioration la cristallinité, on va faire le recuit à 600°C dans l'air pendant 2h.

Afin Pour étudier l'effet de la concentration de la solution sur les propriétés des films élaborés, on a utilisé plusieurs techniques de caractérisation, tel que la diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer la structure des films, la spectroscopie UV Visible pour déterminer les propriétés optiques des films minces.

Les résultats expérimentaux ont montrées que La structure des films déposés est tétragonale, la taille moyenne des grains varie de **10.3347** à **12.3114** nm, la réflectance des films est 7% et dans le domaine visible et l'énergie de gap varie de **4.93589 eV** et **5.71099 eV** avec l'augmentation de la concentration de solution.

Mots clés : l'oxyde de zirconium, diélectrique, spin coating, couches minces, concentration de la solution, propriétés structurales, propriétés optiques.

/ دراسة تأثير المولارية علي الشرائح الرقيقة لأكسيد الزركونيوم المحضرة بتقنية محلول هلام (طريقة الترسيب بالدوران)

ملخص :

درسنا في هذا العمل تأثير التركيز على الخصائص البنيوية والضوئية للطبقات الرقيقة من ثاني أكسيد الزركونيوم المحضرة بتقنية السائل هلام (طريقة الترسيب بالدوران). لهذا نقوم بعمل سلسلة من العينات على مساند الزجاج، من أجل تحسين التبلور قمنا بمعالجة العينة معالجة حرارية عند 600 درجة مئوية في الهواء لمدة ساعتين.

من أجل دراسة تأثير تركيز المحلول على خصائص الأغشية المنتجة، تم استخدام عدة تقنيات توصيف، مثل حيود الأشعة السينية (DRX) لتحديد بنية الأغشية، والتحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية لتحديد البصري. خصائص الأغشية الرقيقة.

أظهرت النتائج التجريبية أن بنية الأغشية المترسبة هي رباعي الزوايا، ومتوسط حجم الحبيبات يتراوح من 10.3347 إلى 12.3114 نانومتر، وانعكاس الأفلام بين وفي النطاق المرئي، وتتراوح طاقة الفجوة بين 4.93589 و 5.71099 إلكترون فولت مع زيادة تركيز المحلول.

الكلمات المفتاحية: أكسيد الزركونيوم , العوازل , الترسيب بالدوران, الشرائح الرقيقة, تركيز المحلول, الخصائص البنيوية, الخصائص الضوئية.

Abstract:

In this work, we studied the influence of the concentration on the structural and optical properties of zirconium dioxide thin films prepared by the sol-gel (spin coating) technique. We made a series of samples on the glass substrates. Our samples prepared in glass for the purpose of improving crystallinity, and the annealing will be carried out at 600°C in air for 2 hours. In order to study the effect of the solution concentration on the properties of the films produced; several characterization techniques were used such as x-ray diffraction to determine the structure of thin films.

The experimental results have shown that, the structure of the deposited films is tetragonal. The average grain size varies from 10.3347 to 12.3114 nm, the reflectance of the films is 7% in the visible range, the band gap energy varied from 4.93589 to 5.71099 eV with increasment in solution concentration.

Keywords: dielectric zirconium oxide, spin coating, thin films, solution concentration, structural proprieties, optical proprieties.