

REPUBLIQUE ALGERIENE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed kheider-Biskra



Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie

Département Sciences de la Matière

Filière de Physique

N° d'ordre :

Mémoire

Présentée pour obtenir le diplôme de **Magister en Physique**

Option :

Physique des Matériaux

Par

BOUHRIT SOUHILA

Thème :

***LE COMPORTEMENT A LA CORROSION CHIMIQUE DES
COUCHES MINCES DE ZNO PAR SPRAY PYROLYSE***

Soutenue le : ... /... /2013 devant la commission d'examen

Jury :

Président :

Rapporteur : A. CHALA

Examineurs :

Professeur

Professeur

Professeur

Maître de conférences

Maître de conférences

Univ. Mohamed Khider- Biskra

Je dédie ce Mémoire

Mes parentes

A Ma mère et mon père,

A mon mari "kamel" pour l'encouragement qu'il m'a

prodigué au cours de mon

travail

A mes frère et soeurs,

A Ma famille

Et à Mes Amies

REMERCIEMENTS

Premièrement je remercie **ALLAH** le tout puissant de m'avoir accorder la volonté et le courage pour réaliser ma mémoire.

Un grand merci à mon directeur de thèse, le professeur **A.chala** , Professeur à l'université de Biskra, d'avoir accepté d'être le rapporteur de ma thèse et pour le temps qu'a pour ce travail de mémoire.

Merci pour son soutien permanent et la confiance qu'il m'a accordée.

J'ai un grand plaisir à remercier Monsieur*** , Professeur à l'université de Biskra, avoir également accepté de présider le jury de cette thèse.

Je voudrais remercier Monsieur * , Professeur à l'université de Biskra, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Mes remerciements les plus élogieux à Monsieur Maître de conférences, à l'université de Biskra, d'avoir accepté de faire partie du jury.

Il m'est aussi très agréable de remercier Monsieur **S.RAHMANE**, Maître de conférences à l'université de Biskra, pour sa contribution aux mesures de diffractions de rayons X, et d'avoir accepté de participer au jury.

Je remercie également mes camarades de laboratoire (en particulier **Linda ,Thabit ,Monira, Hamza ,wahida , Mohamed, Fouad et Lehraki Nadia**) et toutes les autres personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail de recherche.

SOMMAIRE

Introduction générale

Chapitre01: Couches minces de ZNO et technique de dépôt

1.1. INTRODUCTION :...	3
1.2. COUCHES MINCES	
1.2.1. Définition d'une couche mince.....	
1.2. 2. Applications des couches minces.....	
1.2.2.a Composants électroniques.....	
1.2.2. b Optique.....	
1.2.2.c Couches de protection	
1.2.2. d Décoration	
1.3. TECHNIQUES DE DEPOT DES COUCHES MINCES	
1.3.1 Evaporation	
1.3.1.1 Définition	
1.3.2. Ablation laser	
1.3.2.1 Principe	
1.3.2.2. Conditions d'expérience	
1.3.3. L'évaporation réactive	
1.3.3.1 Principe	
1.3.3.2 Condition d'expérience	
1.3.4 L'évaporation directe à deux étapes	
1.3. 4.1 Principe et conditions	
1.3.5 Pulvérisation Cathodique	
1.3.5.1 Définition	
1.3.6. Pulvérisation Magnétron DC	
1.3.6.1 Principe	
1.3.6.2 Conditions d'expérience	
1.3.7. Pulvérisation radiofréquence	
1.3.7.1 Principe	
1.3.7.2. Conditions d'expérience	
1.3.8. Pulvérisation réactive	
1.3.8.1 Principe	
1.3.8.2. Conditions d'expérience	
1.3.9.2 Conditions d'expérience	
1.3.10. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	

1.3.10.1 Principe

1.3.10.2 Conditions d'expérience

1.4 LES OXYDES TRANSPARENTS CONDUCTEURS (TCO)

1.5 L'OXYDE DE ZINC (ZNO)

1.5.1 Le Choix Du ZNO

1.5.2 Le Choix Du Procède De Dépôt

1.5.3 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE DES PROPRIÉTÉS DE ZNO

1.5.3.1 Propriétés cristallographiques

1.5.3.2 Propriétés optoélectroniques

1.6 ONFLUENCE DU PROCÉDE SUR LES PROPRIÉTÉS DES COUCHES ZNO

Chapitre 02: Phénomènes de correction & Moyen de protection

2.1. INTRODUCTION

2.2. DÉFINITION

2.3. NATURE ELECTROCHIMIQUE DE LA CORROSION

2.3.1. Mécanisme de la réaction de corrosion électrochimique

a) Réaction partielle cathodique

b) Réaction partielle anodique

2.3.2. La cellule électrochimique

2.4. LA CINÉTIQUE DE CORROSION

2.4.1. La vitesse de corrosion

2.4.1.1. La perte de masse

2.4.2.1.1. Théorie de la masse perdu

2.4.3. Méthodes électrochimiques

a) Méthode des droites de Tafel

b) Méthode de la résistance de polarisation (dite de Stern et Geary)

c) Spectroscopie d'impédance électrochimique

2.5. Les Modes de corrosion

2.5.1 Origines des différents modes de corrosion

2.5.2 .Les types de corrosion

2.5.2.1 La corrosion uniforme

2.5.2.2 .La corrosion localisé

2.5 -2-2-1 La corrosion galvanique

- 2.5 -2-2-2 La corrosion érosion
- 2.5 -2-2-3 La corrosion Caverneuse
- 2.5 -2-2-4 La corrosion par piqûres
- 2.5 -2-2-5 La corrosion frottement
- 2.5 -2-2-6 La corrosion inter granulaire
- 2.5 -2-2-7 La corrosion sélective
- 2.5 -2-2-8 La corrosion sous contraintes

2.6. LA PROTECTION CONTRE LA CORROSION

2.6. 1. Protection par revêtements

2.6.1. 1. Revêtements métalliques

Mécanismes de protection par revêtements métalliques

Revêtements nobles ou cathodiques

b) Revêtements anodiques ou sacrificiels

2.6. 1.2. Revêtement inorganiques

02. 6.1.3 Revêtements organiques

Chapitre 03 : Elaboration des couches minces de ZNO Par spray pyrolyse

Et les techniques de caractérisation

3.1 INTRODUCTION

3.2 DEFINITION

3.3 PRINCIPE GENERAL DU PROCEDE SPRAY

3.3.1 Les solutions de départ (source)

3.3.2 Génération de gouttelettes (transport)

3.3.3 Réaction chimique sur le substrat (dépôt)

3.4 MONTAGES EXPERIMENTAUX UTILISES

3.4.1 Eléments du montage

3.4.2 Procédure expérimentale

3.4.3 Les paramètres modulables

3.5 EXPERIMENTATION

3.5.1 Préparation des substrats

3.5.2 Préparation des solutions

3.5.2 .1 l'acétate de zinc

3.5.2.2 .Propriété physique

3.5.3 Dépôt des couches

3.6 LES METHODES DE CARACTERISATION

3.6.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

3.6.1.1. Description

3.6.1.2. Analyse du signal

3.6.2. Diffraction de rayons x (DRX):

3.6.2.1. Principe

3.6.2. Exploitation des diffractogrammes

3.6.3. Positions Angulaires Des Raies De Diffraction

3.6.4. Intensités Des Raies De Diffraction

3.6.5. Configurations De Mesure

3.6.5.1. Configuration bragg-brentano

3.6.5.2. Configuration seeman-bohlin

3.7. EVALUATION DE LA CORROSION

3.7.1. Méthode de la masse perdue

3.7.2. Examen de surface

3.7.2.1. La diffraction des rayons X

3.7.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Chapitre 04: Résultat et discussions

4.1 INTRODUCTION:

4.2. PROPRIETES STRUCTURALES:

4.2.1. L'influence de la température du substrat:

4.2.2. L'influence de la molarité:

4.2.3. L'influence du temps de déposition:

4.3. TEST DE CORROSION:

4.3.1. Méthode de la masse perdue:

4.3.2. L'influence de la température du substrat

4.3.2.1. Examen de surface:

4.3.2.1. A. La diffraction des rayons X:

4.3.3. L'influence de la molarité:

4.3.3.1. Examen de surface:.....

4.3.3.1. A. La diffraction des rayons X:.....

4.3.4L'influence du temps de dépotions :.....

4.3.4.1. Examen de surface:.....

4.3.4.1. A. La diffraction des rayons X:.....

Conclusion générale.....

Référence

Introduction générale

Le phénomène de corrosion est connu depuis longtemps, et évoque pour la plus part des personnes l'image de la rouille propre aux métaux ferreux, comme si seul le fer était susceptible de présenter ce phénomène. Parce que n'étudié scientifiquement que depuis 1830. On découvre que la corrosion affecte tous les matériaux ainsi que les polymères et céramique.

Les états et les responsables dans le domaine ont débloqué des sommes énormes pour résoudre ce problème au niveau des centres de recherche et université. Les revêtements étaient la solution la plus appréciée et adoptée quant à son efficacité. Comme remède aux corrosions chimiques et biochimiques mais aussi un emploi esthétique et préventif.

Les matériaux en couches minces connaissent un variable engouement tant dans le domaine de la recherche que dans le domaine industriel. Selon qu'ils soient métalliques ou autres leurs différentes applications leur assurent un avenir durable dans la haute technologie. Ces applications sont diverses : i) Les traitements de surfaces des verres optiques (Films anti-reflets (lunettes, pare brises), Couches réfléchissantes (miroirs astronomiques, optiques de phares de voiture), ii) La décoration; iii) protection de surfaces (couches anticorrosion, anti-oxydation, couches dures pour outils de coupe, contrôle de frottement, résistance à l'abrasion et à l'usure etc...); iiiii) La fabrication de composants électriques (diélectriques, semi conducteurs, supraconducteurs, cellules photovoltaïques); iiiiii) La décoration : objets luxueux, (cadrans de montres, stylos haut de gamme, flacons de parfums etc...).

Les films ainsi élaborés peuvent présenter une gamme quasi infinie de compositions si on considère les éléments de base et leurs alliages, tels que les matériaux conducteurs, isolants, métalliques, les composés intermétalliques, et les polymères.

Les propriétés physiques de ces films (électriques, optiques; mécaniques, ...), associés entre autre à leur microstructure, dépendent avant tout des paramètres de dépôt. Parmi les méthodes de dépôt, les techniques CVD présentent de nombreux avantages du fait de la quantité des couches obtenues. Parmi ces techniques **Spray Pyrolyse** apparaît actuellement comme un outil de choix dans l'actuelle course aux revêtements multifonction.

En matière de protection des matériaux on demande de plus en plus aux pièces de résister à des sollicitations impliquant simultanément plusieurs phénomènes, par exemples : chocs, abrasion, érosion, corrosion, stabilité chimique, étanchéité; d'une part, d'adapter des solutions faisant

intervenir plusieurs techniques de traitement de surface et d'autre part, de recourir à la protection des matériaux par des revêtements durs et réfractaires.

L'objectif de ce travail est de comprendre les mécanismes de dégradation des dépôts des Oxyde de Zinc, tant d'un point de vue physico-chimique que tribologique. Pour réaliser cette étude nous avons élaboré les revêtements d'Oxyde de Zinc par Spray Pyrolyse.

Nous avons étudié l'influence les paramètres(le temps de dépôts, molarité de la solution ,la température du substrat) sur les propriétés des couches de ZnO, nous avons réalisé 3 séries d'échantillons que nous avons caractérisées sur le niveau structural.

Le premier chapitre expose, quelques différents procédés de dépôt qui permettent d'obtenir des couches minces de ZnO . Une définition des TCO(les oxydes conducteurs transparents), puis une revue de propriétés générales (cristallographiques, optiques...) élaborés.

de ZnO et des applications optélectroniques.

Le chapitre 2 : présente la technique de dépôt par spray Pyrolyse, le principe et les différentes étapes de ce procédé, puis nous nous intéressons au banc expérimental de dépôt réalisé qui a permis l'élaboration des films. Enfin une description du procédé de déposition des couches avant d'exposer les paramètres expérimentaux qui influencent les caractéristiques des films élaborés.

Le chapitre 3 : est consacré à une étude bibliographique axée sur les phénomènes de corrosion et les moyens de protection.

Dans le quatrième chapitre nous exposons les résultats obtenus, où nous avons fait l'accent sur le comportement des couches ZNO sur les propriétés microstructurales, mécaniques, tribologique et anti-corrosion.

Enfin, nous présentons une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats importants obtenus et qui entrent dans l'optimisation de la qualité des films de ZnO.

Chapitre 01

Couches minces d'oxyde de Zinc et techniques de dépôts

1.1 INTRODUCTION :

Les études sur les semi-conducteurs en oxydes qui sont transparents et de grande conductivité électrique ont attiré l'attention de nombreux chercheurs à cause de leurs diverses applications dans l'industrie de la microélectronique et l'optoélectronique [15]. Les matériaux, en oxyde d'indium (In_2O_3) sont connus depuis longtemps. En premier lieu ce sont les films de CdO qu'étaient préparés par Badeker [16] en utilisant une oxydation thermique des couches de Cadmium obtenues par pulvérisation. Les couches de 100-200 Å d'épaisseurs qui sont à base des éléments comme Au, Ag, Cu, Fe, ... etc. possèdent aussi des propriétés physiques similaires mais sont, en général, instables au cours du temps et subissent des dégradations. D'autre part, les revêtements des surfaces par les matériaux semi-conducteurs trouvent de larges champs d'applications à cause de leur stabilité et leur dureté qui sont nettement supérieures à celles des couches métalliques.

Parmi les matériaux II-VI qui présentent une importance technologique considérable compte tenu de leurs propriétés électrique et optiques on trouve, en particulier, des oxydes transparents conducteurs (OTC ou TCO). Les OTC les plus connus sont les oxydes de zinc, de cadmium, d'étain, d'indium et de gallium [15].

L'exigence de fabrication des dispositifs optoélectroniques telles que les cellules solaires [17], les afficheurs à cristaux liquides [18], les convertisseurs photo thermiques [19], les capteurs à gaz [20], les capteurs d'ondes acoustiques et les systèmes piézoélectriques [21,22,23,24,25], ... etc. avec un bas coût et un rendement élevé nécessite un développement très efficace de la transparence des OTC et de leur conductivité. De tous les matériaux OTC étudiés ces dernières années l'oxyde de zinc (ZnO) a émergé comme l'un des matériaux binaires le plus intéressant. Ceci est dû à ses propriétés électriques et optiques très prometteuses : il est de nature non toxique et très abondant, possède une grande stabilité thermique [5,26], mécanique et chimique [23,26], stabilité dans une atmosphère en plasma d'hydrogène [27,28,29,30]. L'ensemble de ses caractéristiques avantages a fait de lui un matériau à prix réduit comparant à d'autres matériaux tels que ITO, Cd_2SnO_4 ou SnO_2 [31].

Dans ce qui suit dans ce chapitre; nous donnerons une description des diverses méthodes de dépôt des couches minces et qui sera suivie d'une étude bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs (TCO), dont le ZnO fait partie.

1.2. COUCHES MINCES:

1.2.1. Définition d'une couche mince:

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du μm , ce qui confère à la couche la quasi-bidimensionnalité, ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [1, 2]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur ne sera dépassera un certain seuil; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [2].

1.2. 2. Applications des couches minces:

La mise en œuvre des technologies de fabrication de couches minces a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citerons, sans prétendre être exhaustif, Le domaine des composants électroniques, l'optique, la protection des surfaces et la décoration. Nous allons expliciter ci-dessous ces principaux domaines d'application [6] en insistant évidemment un peu plus sur ceux liés à l'instrumentation.

1.2.2.a Composants électroniques:

- ❖ **Interconnexion** : Dès le début du développement des composants semi-conducteurs intégrés les technologies couches minces se sont révélées d'un intérêt fondamental pour assurer les interconnexions entre éléments distants d'une même puce. Pour cela trois matériaux ont été principalement utilisés. En premier lieu, c'est l'aluminium et matériau d'interconnexion car le cuivre présente l'avantage d'avoir la plus faible résistivité ce qui se révèle très important dans les dispositifs ultra miniaturisés fonctionnant à des fréquences très élevées tels les microprocesseurs à 1GHz et au-delà.

- ❖ **Dispositifs techniques** : Les couches minces servent aussi beaucoup à la réalisation de dispositifs techniques très employés telles que les têtes de lecture des disques durs (couches magnétiques) de nos ordinateurs, mais aussi les têtes d'impression de nos

imprimantes à jet d'encre et bien entendu les cellules solaires (constituées de couches de Si amorphe).

1.2.2. b Optique:

En optique on va exploiter la technologie couche mince principalement pour deux types d'application, d'une part les couches réfléchissantes et, d'autre part, les couches au contraire anti reflet.

- ❖ **Couches réfléchissantes** : Dans le premier cas on va trouver les applications de type miroir plan ou non (par exemple : miroirs astronomiques) et surtout réflecteurs complexes telles les optiques de phare de véhicules automobiles qui sont effectivement des dispositifs métallisés sous vide et comportant une couche d'aluminium. Cependant il faut noter que cette couche d'aluminium est relativement fragile et supporte mal des conditions d'environnement sévères. Aussi doit-on la Protéger par une couche de silice immédiatement après le dépôt d'aluminium. Notons que les réflecteurs automobiles sont parfois en tôle et parfois en plastique avec éventuellement un vernis en sous- couche.
- ❖ **Couches antireflets** : Les couches antireflets et/ou anti-UV sont réellement des couches minces et souvent même très minces (<10nm) constituées d'empilement de divers matériaux. On les trouve sur toutes les optiques photographiques, certains verres de lunettes, quelques pare-brises de voiture...etc.

1.2.2.c Couches de protection:

Les dépôts en couche mince peuvent aussi être employés, lorsqu'il s'agit de matériaux inaltérables pour protéger ou renforcer une surface métallique.

- ❖ **Couches anticorrosives** : On peut citer dans cette famille d'applications les pare chocs nickelés (et non chromés comme le veut le vocabulaire populaire) : acier recouvert d'une couche d'accrochage de chrome de quelques dizaines de nanomètres recouverte d'une couche de nickel (brillant). Le nickelage est obtenu par galvanoplastie en général, mais il arrive que pour des pièces nickelées destinées à des dispositifs à hautes performances techniques (satellites) on exploite la technique de pulvérisation cathodique.
- ❖ **Surfaces dures** : On va aussi trouver des applications de dépôt en surface pour assurer non seulement une protection contre la corrosion, mais aussi un renforcement de la dureté de la surface, c'est par exemple le cas des lames de rasoir dont la surface

est recouverte d'une microcouche : soit de platine, soit de titane. Certains forets sont ainsi recouverts d'une couche de titane qui leur confère une plus grande dureté avec un coût de fabrication bien moindre que s'ils étaient usinés intégralement en titane. Les outils de tour sont ainsi recouverts d'une couche de l'ordre du micron de nitrure de molybdène ou de titane.

Surfaces de frottement : Inversement dans le domaine de la tribologie les techniques d'évaporation réactive ou d'implantation ionique sont susceptibles de conduire à des états de surface améliorés garants d'une diminution des frottements et donc d'une augmentation de la durée de vie de dispositifs en état de frottement permanent tels des engrenages.

I.1.4.d Décoration

Un autre aspect de la technologie couche mince est son emploi dans l'industrie de luxe pour des applications de décoration. Nous citerons les dépôts de couches minces d'or sur les bouchons de certains flacons de parfum et de nombreux dispositifs similaires, tels les bijoux. L'intérêt est évidemment ici d'utiliser une quantité minimale du matériau pour obtenir un effet visuel donné, via un processus de pulvérisation cathodique. En pratique on aura aussi le plus souvent une sous couche de chrome pour assurer l'adhérence de l'or sur le plastique du bouchon, pré-déposée elle aussi par pulvérisation cathodique.

I.2 Techniques de dépôt des couches minces

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (Figure I.2). Les méthodes physiques incluent le dépôt physique en phase vapeur dite "PVD" (Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, l'évaporation thermique, et la pulvérisation Cathodique "Sputtering". Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en phase liquide. Les méthodes en phase gazeuse sont : le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) [7] et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE) [8], tandis que les méthodes de spray pyrolyse [9-12], sol-gel [13-14], spin-coating [15] et dipcoating [16] emploient des solutions comme précurseurs.

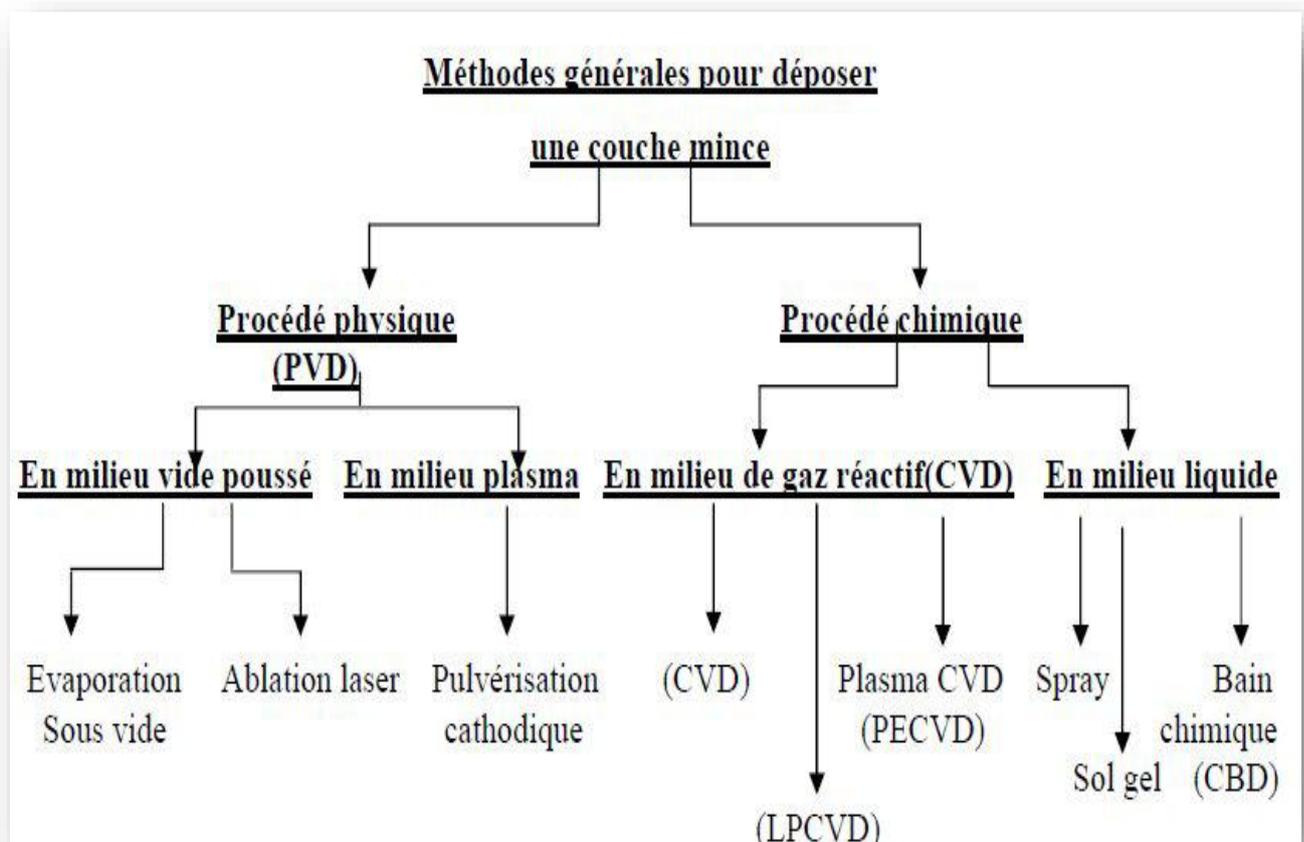


Figure I.2. Classification des procédés de dépôt de couches minces [17].

1.2 TECHNIQUES DE DEPOSITION DES COUCHES MINCES :

Les techniques permettant de produire des matériaux en couches minces sont très nombreuses. L'histoire des machines et de la technologie de dépôt de matériaux en couches minces a beaucoup évolué depuis les années soixante. Cela peut s'expliquer par la croissance de la demande industrielle de matériaux en couches minces. Parallèlement à la variété des méthodes de dépôt, les types de matériaux produits en couches minces ne font qu'augmenter : isolants, semi-conducteurs, carbures, polymères, supraconducteurs, alliages à mémoire de forme (AMF)..., leurs applications s'étendant sur plusieurs disciplines : microélectronique, optique, mécanique, chimie, biomédical... [32]. En plus, le développement d'un grand nombre de techniques d'analyse des surface, le contrôle de plus en plus précis des paramètres intervenant sur le dépôt et une meilleure compréhension des processus de croissance des matériaux en couche minces ont favorisé le développement industriel de ces matériaux. C'est pour cela que l'on parle de couches minces, dont l'épaisseur est de l'ordre du micron en général. Un des avantages de ces techniques qu'on peut optimiser au mieux l'utilisation de la matière première [33].

1.3 METHODES D'ELABORATION DES COUCHES DE ZnO :

A ce jour pratiquement toutes les techniques de dépôt ont été utilisées pour élaborer des couches minces de ZnO [28]. Nous citons, ci-dessous, les techniques les plus connus :

- L'évaporation sous vide [34, 35, 36, 37].
- L'ablation laser [38, 39, 40, 41].
- La pulvérisation cathodique (sputtering) [42, 43, 44, 45].
- Le dépôt chimique en phase vapeur (« CVD ») [46].
- Sol-Gel [47].
- Spray [48].

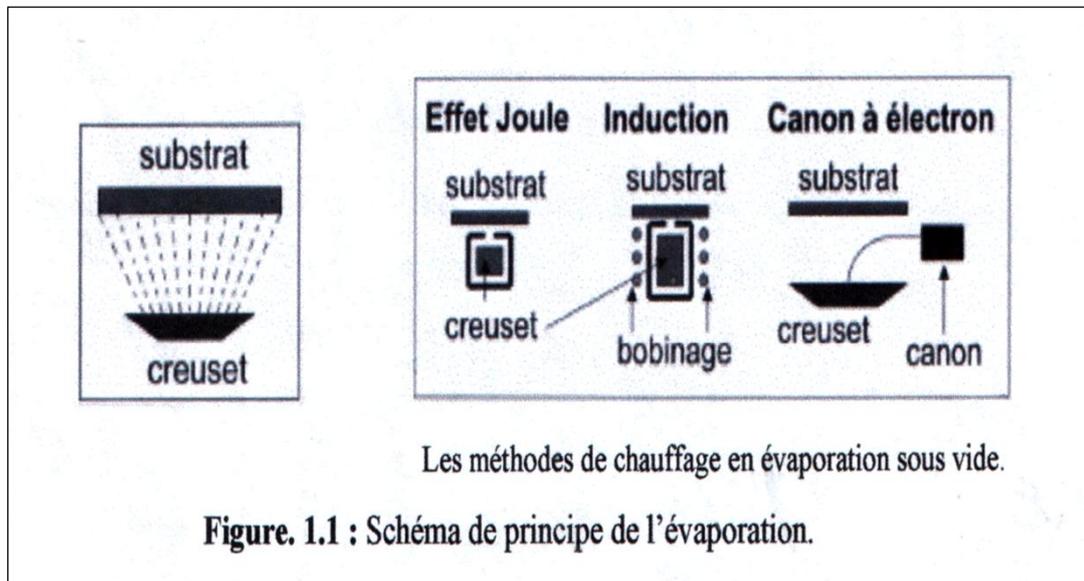
Nous décrivons brièvement ces méthodes et nous mentionnons aussi leurs limitations relatives au dépôt de ZnO.

1.3.1 EVAPORATION :

1.3.1.1 Définition :

L'évaporation sous vide est une technique de dépôt de couches minces qui procède par condensation de la vapeur du matériau à déposer sur le substrat à recouvrir, fig.11. La vapeur du

matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état source [49]. Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples, on trouve : Le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet Joule), par induction d'un champ magnétique, par bombardement électronique et par laser [49]; Nous décrivons, ci-après, les types les plus utilisées pour la déposition de ZnO en couches minces.



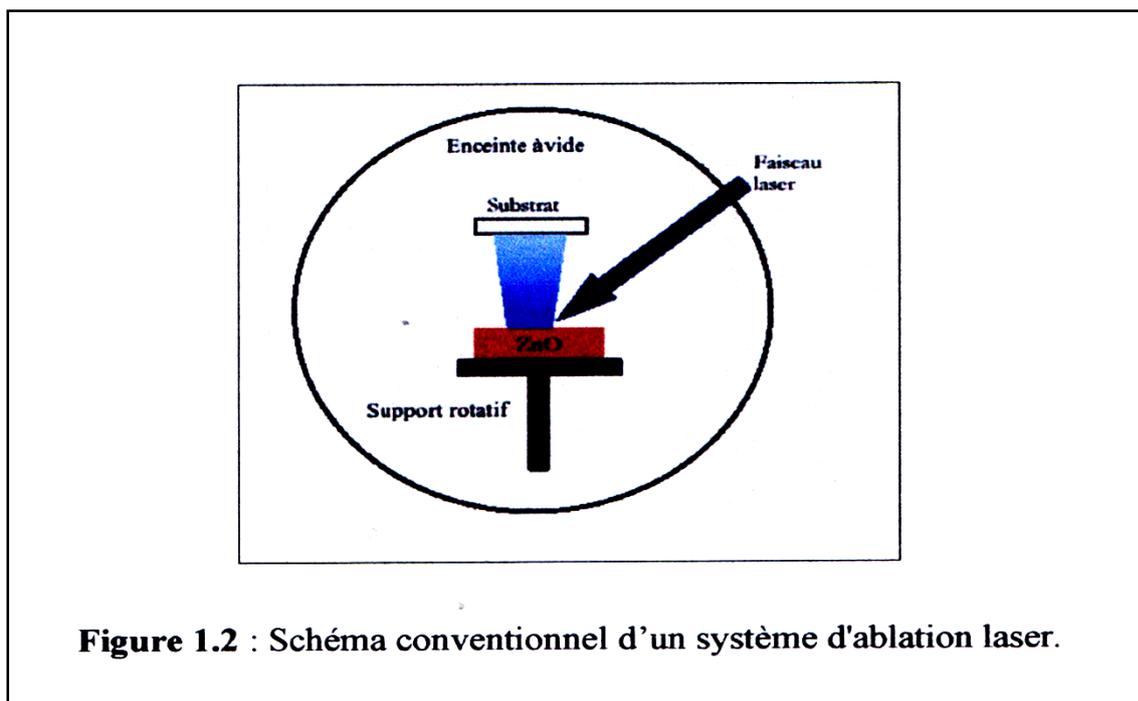
1.3.1.2 Ablation laser :

1.3.1.2.1 Principe :

Dans une chambre sous vide secondaire, une cible est soumise à des pulses laser dont la fluence et l'intensité permettent l'ablation du matériau la composant. Des particules ionisées de haute énergie cinétique ($> 10^4$ eV) sont alors éjectées avec une distribution spatiale de la forme d'une plume, Fig. 1.2 [50].

1.3.1.2.2 Conditions d'expérience :

D'après les références [27.51], un faisceau laser excimère KrF ($\lambda=248\text{nm}$, $\tau_p=25\text{ns}$), d'une densité d'énergie maintenue à 1 J/cm^2 irradie la cible qui est composé d'une poudre de ZnO de grande pureté ($\sim 99\%$); la distance cible substrat est maintenu à 5 cm. Avant l'introduction de O_2 ; le vide, réalisé à l'aide d'une pompe turbo moléculaire, est de l'ordre de 10^{-6} Torr. La fréquence d'ablation du matériau par le laser est de 5 Hz pour un temps d'exposition de 30 min. au cours du dépôt, la température du substrat peut atteindre 750°C tandis que la pression du gaz ambiant (Oxygène) est de l'ordre de 1-2 mTorr.



1.3 L'évaporation réactive

1.3.1.3.1 Principe :

Le chauffage de l'évaporant à haute température provoque souvent une décomposition partielle ou totale de la molécule. On observe généralement dans la couche déposée une perte de l'élément le plus volatil surtout si celui-ci est un gaz à l'état pur (N_2 , O_2). Pour conserver la stoechiométrie, on doit compenser cette perte par l'évaporation réactive; on introduisant l'élément déficitaire sous forme de gaz réactif dans l'enceinte d'évaporation. C'est le cas de nombreux oxydes pour lesquels on peut introduire un flux d'oxygène dont le débit et la pression doivent être ajustés en réaction d'oxydation qui se produit en général au niveau du substrat. Notons que la température du substrat joue un rôle très important dans le mécanisme de dépôt [52].

1.3.1.3.2 Condition d'expérience :

Le zinc est fourni par évaporation directe à une température de (450-550 °C) mais l'oxygène est introduit dans l'enceinte de dépôt, préalablement vidée jusqu'à 3.10^{-3} mbar, grâce à un système de pompe ionisation des age. L'ionisation des espèces réactives est provoquée par une décharge

électrique de puissance. La distance inter électrodes est de 3 cm [53]

1.3.1.4 L'évaporation directe à deux étapes :

1.3.1.4.1 Principe et conditions

Les films de Zn sont déposés par évaporation directe de Zn sur des substrats de verre portés à 200 °C. La pression dans la chambre est de l'ordre de 10^{-4} Pa. Après le dépôt, les films seront oxydés dans un four thermique. Afin d'empêcher l'évaporation du Zn, on traite les échantillons avec un recuit par étapes comme suit :

La première étape est effectuée dans une atmosphère à oxygène ambiant à 300 °C pendant 2h. elle sera suivie par les recuits, sous oxygène, suivants 600 °C, 700 °C, 800 °C, et 900 °C, respectivement [54].

1.3.2 PULVERISATION CATHODIQUE :

1.3.2.1 Définition :

La pulvérisation est un processus qui peut se définir comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible solide suite à son bombardement par les atomes ionisés d'un gaz neutre. Le transport de ces atomes éjectés jusqu'au substrat ou ils se déposent permet l'obtention d'une couche mince. Ce processus se déroule toujours dans une configuration de réacteur à électrodes planes et parallèles dont l'une forme le porte cible et l'autre le porte substrat. Les ions sont créés à partir d'une décharge électrique dans un gaz rare (argon généralement) Fig. 1.3 Cette décharge qui ionise l'argon et déclenche la formation d'un plasma (électrons, ions, neutres) est obtenue par l'application d'un potentiel entre les électrodes. Une tension variant de 500 à 5000 volts sur la cible tandis que la porte substrat est reliée à la masse. L'entretien du plasma est assuré par les électrons secondaires émis par la cible et qui sont à leur tour accélérés par le champ électrique de l'espace sombre et ainsi entretiennent le plasma par des collisions. En somme pour que le plasma soit entretenu, il est nécessaire de créer suffisamment d'électrons secondaires [24, 50, 52]. Parmi les différents types de pulvérisation utilisés, Le Magnétron est la méthode la plus répandue.

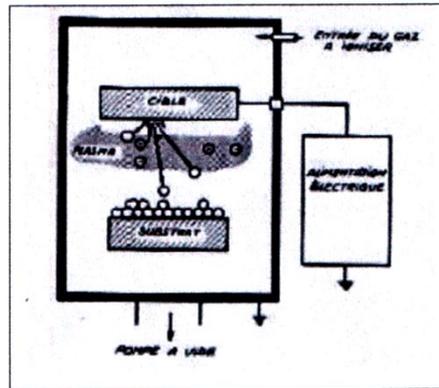


Figure 1.3 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique.

1.3.2.2. Pulvérisation Magnétron DC:

1.3.2. 2.1 Principe :

La décharge électrique continue (DC) est obtenue par application d'une tension continue V sur l'électrode qui, crée un champ électrique. L'addition d'un aimant sur cette électrode crée un champ magnétique et la combinaison des deux oblige les électrons à suivre un trajet non linéaire, généralement spiroïdal ou cycloïdal, ce qui provoque beaucoup plus de collision avec l'argon et augmente son taux d'ionisation [55].

1.3.3.3.2 Conditions d'expérience :

Dans le cas particulier d'élaboration de couche de ZnO, on utilise une cible de ZnO, l'atmosphère dans laquelle s'effectue de pulvérisation doit être composée à 100 % d'oxygène. Ce dernier s'associe, après la pulvérisation, aux atomes de Zinc pour former les molécules de ZnO. La pression durant la déposition est variée entre $8 \cdot 10^{-3}$ mbar, tandis que le vide de l'enceinte est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-6}$ mbar [22].

1.3.2.3 Pulvérisation radiofréquence :

1.3.2.3.1 Principe :

Les systèmes de pulvérisation fonctionnent en général sous courant continu, toutefois on peut aussi les faire fonctionner sous courant radio fréquence pour mieux contrôler les phénomènes de polarisation du substrat [56]. L'intérêt de l'emploi d'une tension HF (13.56 MHz) nous permet de déposer des matériaux isolants sans accumulation de charges sur la surface de la cible [24,56]. Dans une décharge d.c, la différence de mobilité entre les ions et les électrons crée une auto polarisation négative sur la surface isolante en contact avec le plasma et provoquerait l'extinction du plasma.

1.3.3.3.2 Conditions d'expérience :

Dans une atmosphère d'argon, on utilise une cible de ZnO. La pression durant la déposition est variée entre $8 \cdot 10^{-3}$ mbar et $22 \cdot 10^{-3}$ mbar; le vide de l'enceinte est de l'ordre de 10^{-6} mbar [22].

1.3.2.4 Pulvérisation réactive :

1.3.2.4.1 Principe :

Cette technique procède de la pulvérisation d'une cible solide dans un gaz chimiquement actif. Il se produit dans la décharge, ou plus particulièrement sur la surface de la cible, une réaction chimique entre le matériau de l'électrode et les molécules du gaz réactif; et nous pouvons alors, soit recueillir les produits de cette réactions sur des substrats, soit exploiter directement les modifications chimiques superficielles de la cible.

Parmi les avantages de cette technique; les composés complexes peuvent être formés à partir de cibles métalliques dont la fabrication est faciles [52].

1.3.2.4.2 Conditions d'expérience :

En utilisant une cible de Zinc dans un plasma d'argon et d'oxygène avec une composition égale à (50 : 1). L'oxygène s'associe au Zinc pour former des molécules de ZnO. Le champ électrique d.c est de 6.5 KV avec un courant de 50 à 60 mA. La distance cible substrat est de 3 cm et une pression,

durant la déposition, égale à 3.10^{-3} Torr. Dans certains cas, un flux d'oxygène peut être introduit dans le réacteur pour moduler la stœchiométrie des films déposés [57].

1.3.3 Sol Gel :

1.3.3.1 Principe :

Le principe de base du procédé sol gel (correspondant à l'abréviation de «solution gélification ») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante [58].

Les techniques de spin-coating et de dip-coating sont les plus connues et les plus utilisées Fig. 1.4. Pour le dip-coating, le revêtement de la couche sur le substrat s'effectue par tirage lent (quelques cm/mn) d'un substrat immergé préalablement dans le sol.

Le procédé de spin-coating consiste à étaler le sol par centrifugation sur un substrat tournant à vitesse élevée (plusieurs milliers de tours par minute). Généralement, ce procédé est décrit par quatre étapes. Tous d'abord, un excès de sol est déposé sur le substrat immobile. Puis le substrat est mis en rotation et le liquide s'étale. L'exc's de liquide déposé est évacué par la force centrifuge. Enfin, le solvant s'évapore et le gel se forme [59].

1.3.3.2 Conditions d'expérience :

Une solution d'acétyl acétonate de zinc (0.05M) diluée dans l'acétyl acétone (0.5M) à 50 °C. L'addition de diéthylamide (0.07M) est, d'une part, nécessaire pour compléter la dissolution d'acétyl acétonate dans l'acétyl acétone et, d'autre part, pour maintenir la stabilité de solution durant une période de temps étendue. Le Sol s'est avéré fortement sensible à l'eau, pour cela il est stocké dans un récipient hermétique de polypropylène.

La récupération du Sol pour le dépôt de la couche mince passe par le processus suivant :

Le Sol (environ 1.1 M/I), dilué jusqu'à 0.45 M/I avec de l'acétyl d'acétone se fait tourner, pendant 5 secondes, sur un substrat ayant une vitesse de rotation de 2500 r.p.m. (1 r.p.m = 0.1047 radian/sec [60]). Le résultat de cette dernière étape est la formation du gel. Juste après le dépôt et pour éliminer les produits organiques, les films directement insérés, pendant 5 minutes, dans un four préchauffé à 400 °C. un tel chauffage rapide rapport la microstructure homogène et réduit la

possibilité de formation de toute phase intermédiaire métastable. Pour obtenir les films, le gel et les cycles de séchage sont répétés.

Enfin, un processus de recuits des films à l'air et aux températures s'étendant de 650 à 800 °C [47].

Le cycle comprenant les étapes : Tirage ou centrifugation \implies séchage \implies recuit ; peut être répété plusieurs fois pour l'obtention d'un film final multicouches

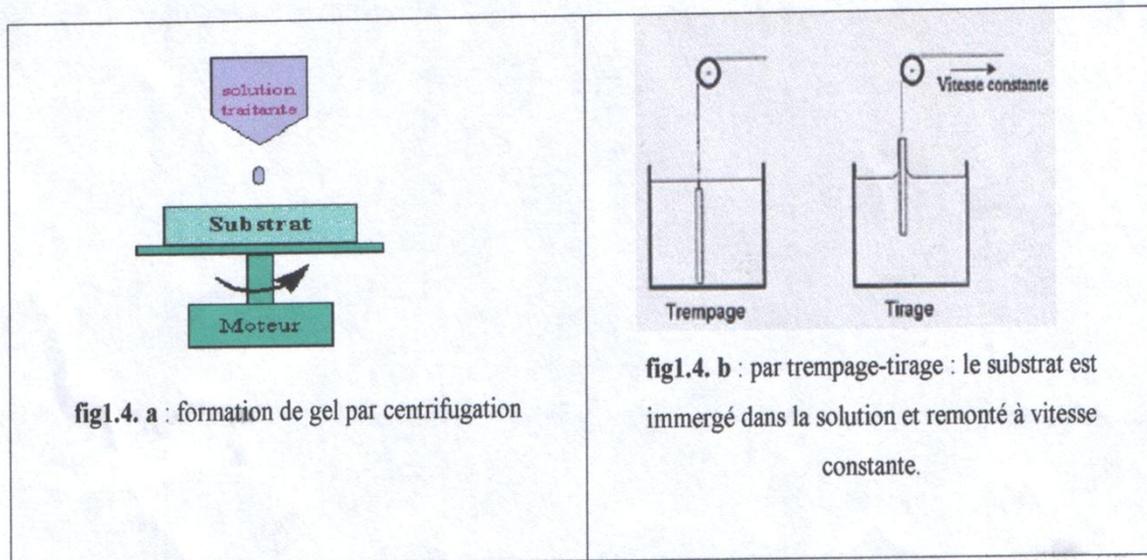


Figure 1. 4 : Principe de dépôt de couches minces par voie sol-gel.

1.3.4 DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR (CVD) :

1.3.4 .1 Principe :

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact soit avec un autre gaz au voisinage de surface à recouvrir, soit avec la surface elle-même Fig. On provoque alors une ou plusieurs réactions chimiques, donnant au moins un produit solide. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors de réacteur. Les dépôts se font à pression variable, mais il faut systématiquement un apport énergétique pour favoriser ces réactions. La réaction est activée par la température du substrat qui doit être chauffé à une température en rapport avec le matériau déposé [52].

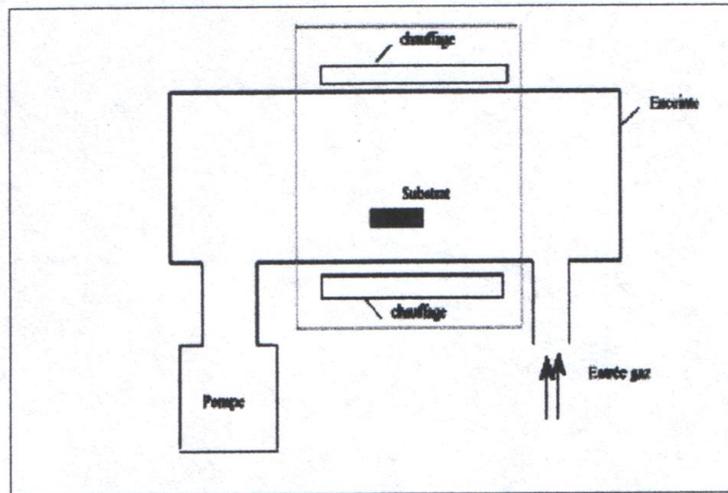


Figure 1. 5 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD).
Réacteur à parois chaudes.

1.3.4.2 Conditions d'expérience :

Les films ont été préparés à une température du substrat de 500 °C en employant N₂ en tant que gaz porteur. L'acétyl acétonate de Zinc, a été employé comme matériau de source.

Les composés de la source ont été vaporisés et transportés avec de l'azote vers un bec de type fente (0.5mm x 20mm). Le mélange gazeux constitué d'azote et d'éléments de la source est éjecté, sous la pression atmosphérique, du bec sur les substrats. Le débit du gaz porteur N₂ est de 1.6 dm³/min; la température d'évaporation est égale à T=115 °C tandis que la distance bec-substrat est fixée à 2cm [46].

1.4 LES OXYDES TRANSPARENTS CONDUCTEURS (TCO) :

Il existe une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stoechiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié [61]. On appelle ces oxydes des oxydes transparents conducteurs (TCO).

Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voire même à l'intérieur de cette bande, pour les TCO fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des

TCO (> 3 eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce gap, et donc les rend transparents à la lumière visible.

Les principaux TCO utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps le SnO₂ et l'ITO. Depuis les années 80, un troisième TCO constitue le point central de ce travail de thèse.

1.5 L'OXYDE DE ZINC (ZnO) :

1.5.1 LE CHOIX DU ZNO :

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production. De plus, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, il est beaucoup plus stable que le SnO et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma [2.62]. Comme les couches de silicium sont, dans beaucoup de cas, déposées sur la couche de TCO, celle-ci est donc obligatoirement exposée à ce genre de plasma.

1.5.2 LE CHOIX DU PROCEDE DE DEPOT :

Jusqu'à aujourd'hui, L'élaboration des couches de ZnO utilisées en tant que TCO pour les cellules solaires ont été principalement déposées par les méthodes de pulvérisation cathodique d'une cible solide ou par une décharge dans un gaz, ce qui nécessite des moyens matériels énormes. Pour cette raison, la méthode de dépôts par projection pyrolyse dite spray pyrolyse ou pulvérisation pneumatique [8]. Ou pulvérisation chimique réaction en phase liquide [63] de précurseurs dissous dans l'eau se présente comme une alternative ayant les avantages

- * Mise au point relativement simple et réalisable en Algérie.
- * Banc de dépôt non encombrant, non dangereux et surtout à bas prix.
- * Donne des résultats satisfaisants.

Toutes ces considérations nous ont amenés à opter pour cette technique comme moyen d'élaboration des couches minces au niveau de l'Université de Biskra. Notre travail de recherche consiste, en première étape, à réaliser le banc de dépôt et effectuer des essais de déposition des couches. La deuxième étape sert à l'optimisation des conditions et des paramètres de dépositions et qui se justifie par l'étude des caractéristiques des couches de ZnO ainsi obtenues.

1.5.3 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE DES PROPRIÉTÉS DE ZnO

1.5.3.1 Propriétés cristallographiques

C'est un cristal à structure hexagonale de type Wurtzite Fig. 1.6. il est constitué de couches d'atomes de zinc en alternance avec des couches d'atomes d'oxygène. Il est anisotrope dont l'axe préférentiel de croissance cristalline est l'axe C. Les valeurs des paramètres de la maille dans les conditions ordinaires de pression sont $a = 3.2497 \text{ \AA}$ et $c = 5.2042 \text{ \AA}$ [64].

La structure de wurtzite peut être décrite en tant que deux réseaux HC qui sont insérés l'un dans l'autre. Le réseau d'O est déplacé d'une fraction de 0.38 de la taille d'une cellule d'unité dans la direction c. Ce déplacement est effectué par rapport au réseau Zn. Tous les atomes de ZnO ont la coordination tétraédrique avec quatre voisins les plus proches de l'opposé type [64].

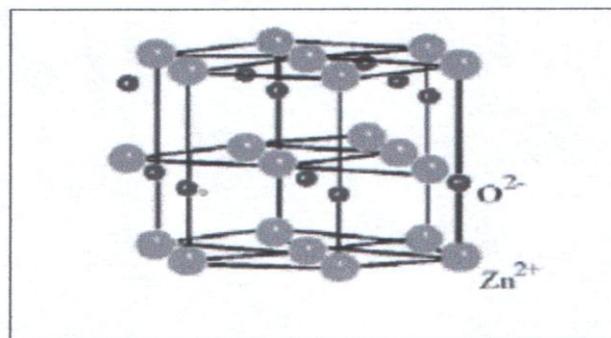


Figure 1. 6 : structure wurtzite de ZnO

Les atomes Zn sont gris foncé et les atomes O sont noirs.

1.5.3.2 Propriétés optoélectroniques

Le ZnO est un semi-conducteur dégénéré à conductivité de type n, due notamment à un excès de zinc en position interstitielle [64,33,65,66], a large gap direct (3.436 à 0 K et 3.2 eV à la température ambiante) [67].

Ses propriétés électriques peuvent être largement modifiées par traitement thermique sous hydrogène [7], ou par dopage approprié [1], et en particulier, par substitution cationique. Dans ce dernier cas, des atomes de zinc sont substitués par des atomes trivalents, si l'on veut augmenter la conductivité ou par des atomes monovalents, si l'on veut la réduire. Ce dopage modifie également ses propriétés optiques [68,69].

Le ZnO possède une résistivité faible qui peut s'étendre jusqu'à 10^{-4} Ω .cm selon le mode de déposition et une transmittance supérieur à 83% dans le spectre visible.

Dans le tableau ci-dessous, nous avons récapitulé l'ensemble des caractéristiques physico-chimiques de ZnO.

Tableau 1.1 : Caractéristiques physico-chimiques de ZnO [69,70,71,72].

Nom Chimique	Formule Chimique	Couleur	Structure Cristallographique	Masse Moléculaire (g/mol.)	Densité (g/cm ³)	Point de Fusion (°C)	Energie de liaison Excitonique (meV)
Oxyde de zinc (zincite)	ZnO	Blanc	Hexagonale Wurtsite	81.389	5.642	1975	60

Parmi les multiples applications de ce matériau dans les dispositifs optoélectroniques nous citons :

- * Cellules solaires (les électrodes transparentes) [73,74,75,76,77].
- * Les media acousto-optiques et les varistances [78,79].
- * Détecteurs de gaz (les senseurs de gaz conducteurs) [80,22,81].
- * Guides d'ondes optiques [82].
- * Protecteur de pression [83,84].
- * Oscillateurs ultrasoniques et transducteurs piézoélectriques [84].
- * Détecteurs dans le laser à (U.V) et les photos détectrices [27].
- * Des couches transparentes et antiréflexives [85].
- * Les cellules photo électrochimique et les dispositifs d'affichage [23,86,87].

1.6 ONFLUENCE DU PROCEDE SUR LES PROPRIETES DES COUCHES ZnO :

Sur le tableau ci-dessous, nous résumons les caractéristiques de ZnO obtenues selon les différentes méthodes en indiquant la température de substrat nécessaire et l'épaisseur.

Tableau 1.2 : Propriétés typiques de ZnO élaboré avec différentes méthodes.

Procédé	Température de Substrat (°C)	Epaisseur (µm)	Transmission (%)	Résistivité P(Ω-cm)	Gap optique E _g (eV)
Ablation Laser [27]	25-750	0.3-0.5	80-90		3.25-3.3
SOL-Gel [47]	500-800	0.25	80-90	3.8	~3.25
CVD [22]	500	~0.3	>80	-	-
Pulvérisation	Magnétron DC [22]	25-400	1	-	-
	Magnétron RFC [88]	80-160	1	-	10 ⁻³ -10 ⁻⁴
	Sputtring Réactif DC [58,88]	50-60	0.5-0.2	-	>10 ²
Evaporation réactive [53,88]	20-80	1	80	6.10 ⁻⁴ -10 ⁻⁶	
Evaporation directe- deux étapes [54]	200	0.6	-	-	3.32-3.37

Nous avons vu dans ce chapitre que la réalisation de dépôt de ZnO peut se faire par différents techniques, mais la qualité n'est pas toujours la même. Il faut donc se rendre à l'évidence qu'il n'existe pas un ZnO unique, mais une famille; donc les propriétés varient entre les limites plus ou moins définies. Les résultats les plus variés ont été rapportés, selon la technique utilisée et l'auteur [31]. Même pour une méthode de dépôt donnée, les écarts entre les propriétés mesurés dans différents laboratoires sont souvent considérables. Ceci peut être causé soit par les différences dans les géométries du banc de dépôt soit par les paramètres de contrôle. C'est dans ce contexte que se situe notre travail de recherche et qui consiste à mettre au point un banc d'élaboration de couches minces utilisant la procédure de spray pyrolyse et à effectuer des dépôts de couches de ZnO pour montrer la fiabilité du banc expérimental et établir ses caractéristiques importantes en vue de l'optimiser. Pour valider tout cela, il est donc nécessaire de caractériser les couches obtenues et de comparer les résultats à ceux d'autres auteurs.

Chapitre 02

Elaboration des couches minces de ZnO

Par spray pyrolyse

Et les techniques de caractérisation

2.1 INTRODUCTION :

Dans ce chapitre nous portons un intérêt particulier à la technique de déposition de couches mince par spray pyrolyse « pulvérisation pyrolytique ». Celle-ci est une alternative relativement simple qui utilise des moyens traditionnels non couteux [67,88]. Sa mise en œuvre est localement réalisable. Elle présente, également, l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes comme celles des traitement du surface [89]. A partir des avantages cités précédemment nous avons sélectionné ce procédé d'élaboration et nous avons opté pour son utilisation dans notre travail. Pour cette raison nous avons réalisé, un banc de dépôt de couches minces par spray pyrolyse. Celui-ci sera détaillé par la suite.

2.2 DEFINITION :

Spray pyrolyse est le nom le plus courant donné à cette technique. Il se compose de : spray et pyrolyse.

Spray est un mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur.

Pour la pyrolyse, on note qu'elle a diverses définitions. Celle qui intègre les différences descriptions est : "la pyrolyse est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tout autres oxydants, une dégradation de ses produits chimiques à la décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé.

2.3 PRINCIPE GENERAL DU PROCEDE SPRAY :

sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [2,11,91]. L'expérience peut être réalisée à l'air [50], et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr [92].

Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse [4], dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat. Ces phénomènes ont, comme conséquences, des changements de la taille et de la composition de gouttelette, ce qui compose la réaction des précurseurs [93].

Les changements que les gouttelettes subissent, après formation, peuvent être récapitulés comme suit [94].

- a) changements de la température, dû au gradient de la température entre le bec (atomiseur) et la surface du substrat .
- b) changements de la vitesse, en raison de l'effet aérodynamique.
- c) changements de la taille et de la composition provoqués par évaporation.

Le point auquel ces transformations (changements) ont lieu dépend de la géométrie de l'équipement, de la nature du gaz vecteur et de son écoulement, de la solution et finalement, du profil de la température entre le bec et le substrat.

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

1. formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne.
2. décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat.

Comme tout autre procédé de déposition de couches minces, la méthode spray pyrolyse contient aussi quatre (parfois cinq) étapes successives. La figure 2.1 illustre, de façon générale, les étapes des procédés d'élaborations de couches minces [95]

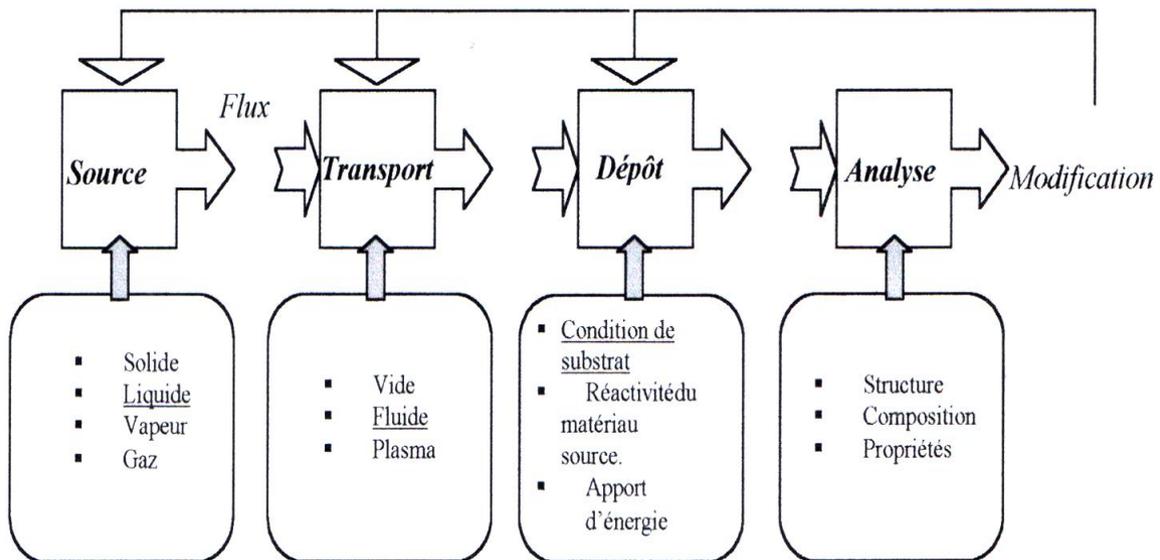


Figure 2.1 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces

2.4 LES SOLUTIONS DE DEPART (SOURCE) :

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométrique préétablie comme précurseurs, on emploie des matériaux habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactifs [16].

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, ou les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple nitrique) [17]. La concentration globale de la solution peut être variée de 0,01 à quelque moles/litre. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées [16].

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelques fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôts et d'améliorer la qualité des films résultants [9].

2.5 GENERATION DE GOUTTELETTES (TRANSPORT) :

La taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être rudement déterminées à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produites par les atomiseurs [7,9,16].

Concernant l'atomisation ou de la manière identique à la production des gouttelettes et leur dispersion dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemple : pneumatique (l'air est le gaz vecteur) [18-22], ultrasonique (pyrosol) [23-25], par gravitation [9], etc.

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat par l'effet de la pression de gaz à deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec

beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz peuvent, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, en l'occurrence, le semi-conducteur, tel que O_2 pour ZNO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, N_2 ou un gaz inerte est employé pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et/ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N_2 et H_2 est employé en tant que gaz porteur [17].

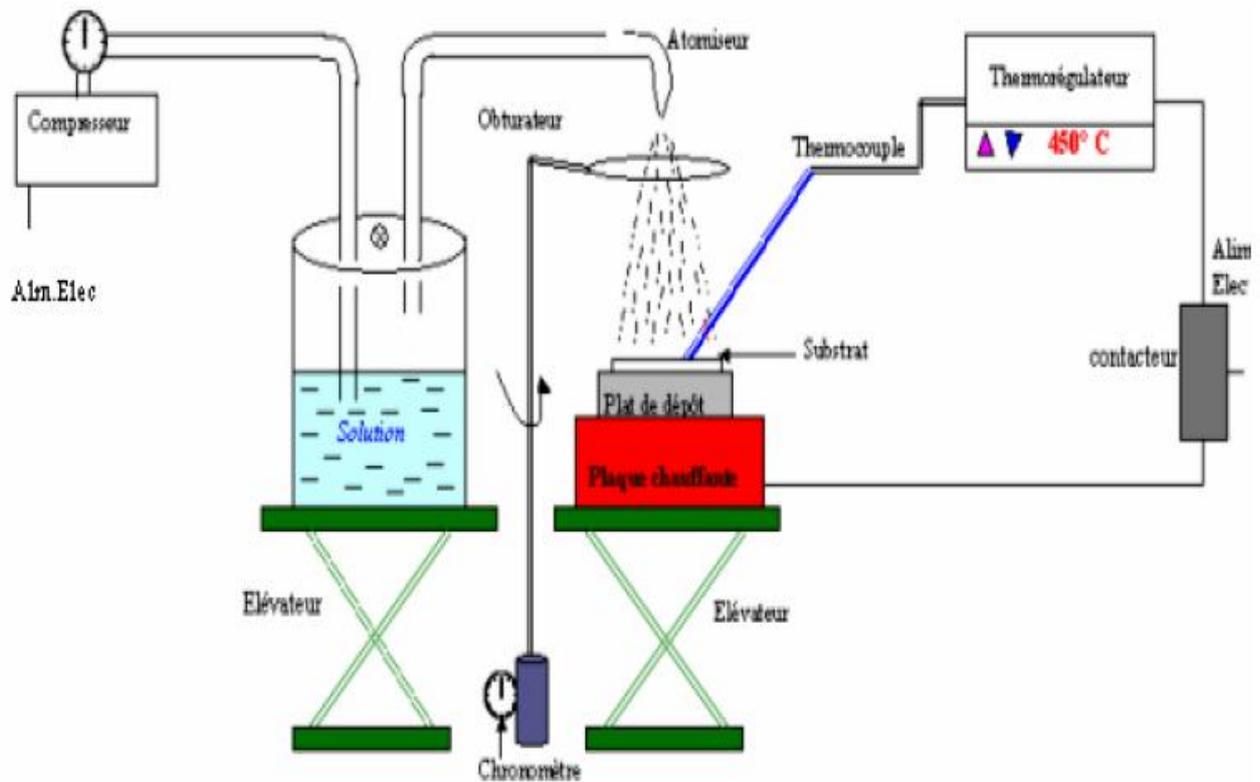
2.6 REACTION CHIMIQUE SUR LE SUBSTRAT (DEPOT) :

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé ($200-600^{\circ}C$), dans des conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface de substrat. Ce phénomène se produit au-dessus d'une certaine température, appelée la température de Leidenfrost [12].

On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, de $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ se produisant sur la surface de substrat est une réaction endothermique qui exige des températures relativement élevées pour la réalisation de la composition (pyrolyse) des solutions utilisées (gouttelettes) arrivant sur des substrats chauffés:

2.6 MONTAGES EXPERIMENTAUX UTILISES:

Il s'agit d'un banc expérimental, réalisé au laboratoire d'électrodéposition de l'université de Biskra, un banc de dépôt de couches minces par pulvérisation pyrolytique [spray pyrolyse]. Ce dernier est constitué à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications. Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point dans un premier temps et montré sur la figure 2.2 (a).



2.7. ELEMENTS DU MONTAGE :

Les principaux éléments du montage sont :

Un compresseur: qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable. Celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.

Un enceinte: étanche et calorifugée qui constitue le porte solution. Elle est formée d'un cylindre (d'une capacité de 250 ml) ayant deux trous. L'un, relié au compresseur, assure l'arrivée de l'air et l'autre c'est un collecteur qui est relié au bec d'éjection des gouttelettes. L'ensemble est placé sur un élévateur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat. Pour éviter l'augmentation de la pression interne, ce qui risque d'empêcher la volatilisation des gouttelettes, un petit trou fermé par une vis, joue le rôle d'une valve.

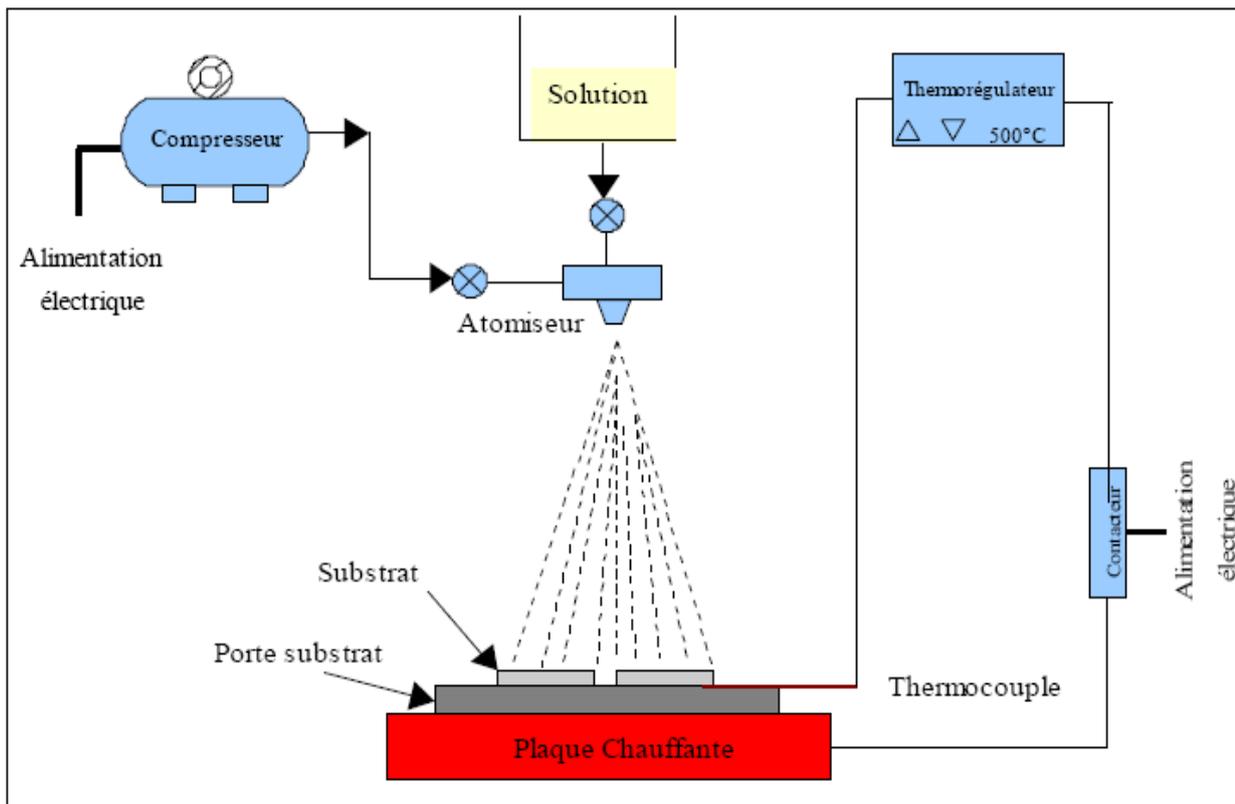
Un atomiseur: ou un nébuliseur (bec), qui, sous l'effet de la pression, permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelettes très fines.

Un chronomètre : ou une minuterie qui permet de vérifier de la durée du dépôt.

Une porte substrat: qui est formée par une plaque chauffante (résistance électrique) dont la température peut être réglée à l'aide d'un **thermorégulateur** et un **thermocouple**. Dans d'autres systèmes ; les substrats sont placés sur un bain liquide d'étain dont la température est commandée électroniquement [26].

Les autres éléments sont : artériel (équipement) de contrôle et de mesures, obturateur, transformateur (12V), contacteur et un circuit électrique pour l'alimentation du système.

Dans un deuxième temps on a essayé d'améliorer le dispositif mis aux points, ou on a évité l'utilisation de l'enceinte, en utilisant le schéma de principe figure 2.2(b).



2.8 PROCEDURE EXPERIMENTALE:

Avant de procéder aux dépôts des couches minces, nous avons commencé par une mise au point du banc de dépôt, fig. de.2.2 celle-ci consiste à effectuer, pour chaque dispositif du système, un essai de fonctionnement et parfois son étalonnage. Le but de ce travail préliminaire est l'optimisation de notre système.

Après sa préparation, selon la composition souhaitée, la solution de précurseur est véhiculée jusqu'au bec à l'aide d'un compresseur (*GUN-ABB* de type 6-S). L'air (propre et déshuilé), en tant que gaz porteur, est injecté au fond de récipient port solution. Le gradient de pression entre ce dernier et l'atmosphère provoque un mouvement de la solution jusqu'au bec. Ce dernier pulvérise, mécaniquement, le liquide en fines gouttelettes et donne au jet la forme et l'angle optimums pour l'application souhaitée. Les gouttelettes sont pulvérisées sur un substrat de verre chauffé sur lequel le dissolvant (volatil) s'évapore et ne reste que le composé formant la couche mince.

La température de substrat est mesurée par un thermocouple Fer-constantan, de type J (pour une température de 0 à 400°C, la précision est de $\pm 3^\circ\text{C}$ et pour la gamme 400 à 800°C, elle est de $\pm 0.75^\circ\text{C}$). Ce thermocouple est maintenu grâce au plateau qui forme le porte substrat. L'ensemble est posé sur une plaque chauffante (résistance 1000watts). La régulation de la température du substrat est réalisée par un équipement de mesure ; un thermorégulateur numérique (**EC3-133 ; EVRY CONTROL**) et un contacteur (**LC1D09 SIEMENS $I_{th} = 25\text{A}$, AC3 4KW**). Pour s'approcher du régime thermique permanent lors des dépôts, le plateau doit avoir une inertie thermique importante ce qui permet de conserver la même température. Pour ce point, nous avons effectué des dépôts sur différents plateaux est ce pour choisir le meilleur matériau qui ne réagit pas avec les solutions utilisées, nous notons, d'après la littérature et nos expériences, que les plats de cuivre revêtis par le nickel sont les meilleurs.

2.9 LES PARAMETRES MODULABLES:

Il est important de citer les paramètres expérimentaux qui sont modulables et qui peuvent influencer la cinétique de croissance des couches, donc leurs propriétés.

La méthode spray pyrolyse est un processus empirique du précurseur, le dépôt ou pression du gaz porteur, les concentrations de la solution la distance entre bec et le substrat, le temps de dépôt et la température du substrat sont les paramètres de dépôt. Pour tout dépôt, la température et la molarité de la solution sont les deux principaux paramètres.

Dans cette technique, le changement dans les concentrations de la solution peut être employé pour contrôler, facilement, la taille moyenne des gouttelettes pulvérisées. Le contrôle du flux de la matière, relativement peu précis et difficile, permet d'uniformiser le flux de matière qui arrive sur la surface du substrat.

Dans ce travail d'optimisation de notre système ; nous avons fait varier presque tous les paramètres cités ci-dessus. Sauf que, d'après les références [6,24,27-30], les variables les plus importantes qui commandent la du matériau sont la molarité et la température du substrat . C'est pourquoi ; ces deux derniers paramètres ont été variés sur de larges gammes de valeurs.

Pour abaisser suffisamment la résistivité des films ,on a déposé une série avec différentes concentration qui joue le rôle d'un dopant

3.1 EXPERIMENTATION :

3.1 EXPERIMENTATION DES SUBSTRATS :

Les substrats utilisés sont des lames de verre de surface carrée $1.25 \times 1.25 \text{ cm}^2$ et d'épaisseur égale à 2 mm, découpés par un stylo à pointe en diamant. Ce choix de verre est dû à deux raisons :

1. Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films.
2. Après le dépôt, l'échantillon (substrat + couche) va subir un refroidissement de la température de dépôt supérieur à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ jusqu'à la température ambiante ($-20 \text{ }^\circ\text{C}$) ce qui causera à une compressibilité des deux matériaux constituant l'échantillon. Dans ce cas, ils ont des coefficients de dilatations très proches, d'où une minimisation des contraintes.

Signalons que l'augmentation de la température du substrat entraîne l'augmentation des contraintes et donc du pelage des couches déposées. Ceci est lié au stress compressif causé par la différence entre les coefficients de dilatation du substrat et du matériau déposé. ($\alpha_{\text{verre}} = 8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. $\alpha_{\text{ZNO}} = 7.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [98].

Avant l'opération du dépôt il est nécessaire, comme dans tout traitement de surface, de procéder à la préparation du substrat pour assurer une adhésion adéquate et une bonne uniformité de la couche déposée sur le substrat [51]. Il est nécessaire de rendre la surface du substrat très propre et exempte d'impuretés.

Les substrats subissent un nettoyage de décontamination des surfaces (graisse, poussières, etc.) selon les étapes suivantes :

Nettoyage doux surfaces d la lame de verre à l'aide d'un essuie-glace (papier doux non peluchant).

Après ça, on fait immerger la lame nettoyée dans les bains suivants :

- * Un bain d'eau distillée.
- * Un bain d'alcool (acétone).
- * Un bain d'éthanol.

Le dégraissage dans chaque bain duré dix minutes et il est suivi par un rinçage dans de l'au distillée. On sèche la lame en la remontant très doucement du bain. On évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toute contamination.

3.1.2 PREPARATION DES SOLITIONS :

Les précurseurs (par exemple, nitrates, acétates ou chlorures en métal) sont dissous dans l'eau distillée (dissolvant) pour donner le rapport molaire désiré. Dans notre travail, nous avons utilisé l'acétates de zinc ($ZnCl_2$), sa masse moléculaire est $M = 136.29$ (g/mole).

Notons que la dissociation des molécules formant ce précurseur ne peut être réalisée qu'avec des températures élevées (>350 °C, chapitre 4).

Dans ce travail nous avons préparé la solution avec différentes concentration. En utilisant les moyens du laboratoire de chimie de l'université de Biskra, à savoir des tubes essais, pipettes, béchers, flacons, fiole Jauge, entonnoir, étuve, ... et une balance de type PHYWE Sartorlub 1219 MP avec une précision de $\pm 10^{-3}$ g.

II-1-4-1) L'acétate de zinc :

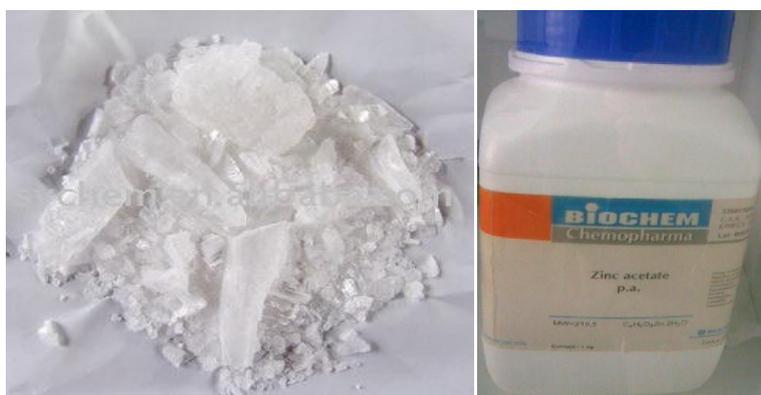


Fig.II.2 : l'acétate de zinc

II-1-4-1-1) propriété physique :

- Apparence : solide cristalline, blanc à odeur.
- D'acide acétique.
- La formule moléculaire : $Zn (C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$.
- Formule Wt : 219 ,50.
- Etat physique : solide.
- Masse moléculaire : 209 ,38(g/mole).
- Densité : 1,735 g /mole à 20 C°.
- Point de fusion : 237C°.
- L'énergie dissociation $\Delta H=0,1Kj$ /mol.

3.1.3 DEPOSITION DES COUCHES :

Le schéma du banc expérimental du procédé par spray pyrolyse est représenté dans la figure 2.2. L'air sec est employé en tant que gaz porteur, le volume de la solution utilisé est de 200 cm³. Lorsque les gouttelettes sont pulvérisées sur le substrat chauffé graduellement jusqu'à la température désignée (<700 °C) – pour éviter le choc thermique et la déformation du substrat-, le dissolvant évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince. A la fin du dépôt; nous récupérons l'échantillon après un certain temps pour éviter sa trempe (refroidissement rapide).

Dans le but d'étudier l'influence des paramètres de dépôt sur les caractéristiques des couches ZnO nous avons réalisé une variété de séries d'échantillons.

Les échantillons étudiés numérotés, correspondant aux paramètres de déposition qui sont variés :

- * Molarité de la solution du précurseur de 0.1 – 0.3 mole/l, avec un pas de 0.1 mol/l.
- * Température du substrat : 300 – 500 °C.
- * Temps de déposition : 100 – 600 seconds.

Les autres paramètres sont gardés constantes (tableau 3.1), la plupart de ces paramètres sont interdépendants entre eux. Les résultats relatifs à ces variations sont présentés au chapitre 4.

Tableau 3.1 : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales des 3 séries de dépôt réalisées.

<i>Echantillon</i>		<i>Température Du substrat</i>	<i>Molarité De la solution (Mol.l⁻¹)</i>	<i>Pressio n d'air (bar)</i>	<i>Débit de la solution (ml.min⁻¹)</i>	<i>Distance bec- substrat (cm)</i>	<i>Temps de dépôt (sec)</i>
<i>Série 1</i>	Z.M1	450	0.4	2	7-8	40	105
	Z.M2		0.3				
	Z.M3		0.2				
	Z.M4		0.1				
<i>Série 2</i>	Z.T1	450	0.1	2	7-8	40	105
	Z.T2						180
	Z.T3						300
	Z.T4						600
<i>Série 3</i>	Z.T1	300	0.1	2	7-8	40	120
	Z.T2	400					
	Z.T3	500					
	Z.T4	600					

3.2 LES METHODES DE CARACTERISATION :

Il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, servant à observer l'influence des paramètres de dépôt et de les optimiser. C'est dans ces buts que ces couches ont été analysées par différentes techniques de caractérisations des matériaux :

- * La diffraction de rayons X (DRX), pour la caractérisation structurale, l'orientation cristallographique et la détermination de la moyenne des grains.
- * La microscopie électronique à balayage (MEB), pour l'étude des états de surfaces.

Nous présentons les différentes techniques auxquelles nous avons eu recours pour caractériser notre matériau.

3.2.1. Microscopie Électronique à Balayage (MEB) :

3.2.1.1.description :

En Microscopie Électronique à Balayage (MEB) on travaille en vide ordinaire de l'ordre de $1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa avec toutes sortes d'échantillons sans préparation particulière. Le dépôt d'un film conducteur d'or ou de carbone est parfois nécessaire si l'on veut observer des échantillons isolants. Un faisceau d'électrons est produit au sommet de l'appareil à l'aide d'un canon à électrons (Fig. III. 2.A). Ce canon est placé dans une colonne maintenue sous vide et les électrons sont obtenus en chauffant un filament. Le faisceau d'électrons primaires ainsi formé suit un chemin vertical dans la colonne du microscope. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon grâce à des lentilles électromagnétiques et des bobines défectrices. Lorsque le faisceau entre en interaction avec l'échantillon, les électrons secondaires sont recueillis par les détecteurs placés à cet effet et le signal obtenu est ensuite analysé et transformé en signal visuel. Dans tous les cas, le grandissement va de 10 à 100 000 au maximum.

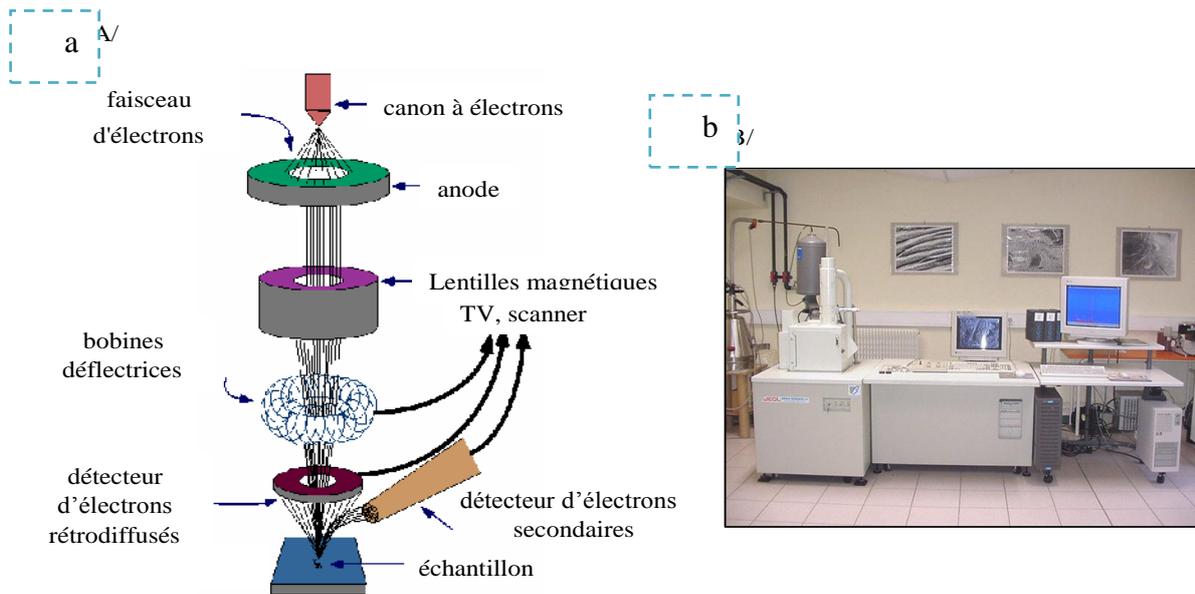


Figure III.2. a) : Principe de MEB[20]; b) : Le microscope électronique.

2.3.2. Diffraction de rayons X (DRX):

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées avec un diffractomètre D8 advanced (40 kV-40 mA) avec la raie $K\alpha_1$ du cuivre comme source ;(configuration Bragg – Brentano) et à l'ENSAM de Paris (configuration Seeman –Bohlin), (Université Mohamed khider Biskra).



Figure.III.7: Diffractomètre de RX

La diffraction de rayons X permet une étude cristallographique des couches minces sur toute leur épaisseur. Outre l'identification de la structure cristalline des phases formées dans le film, les diffractogrammes obtenus renseignent sur l'orientation des grains, leur taille, leurs défauts ainsi que leur état de contraintes [53].

III.4.4.1. Principe:

Lorsqu'un faisceau de rayons X rigoureusement monochromatique (une seule longueur d'onde λ) interagit avec un solide, il n'y a diffraction que si les atomes de ce solide sont ordonnés (cristal). Une partie du faisceau incident est diffractée par les atomes sous forme d'un rayonnement X de

même longueur d'onde. Si les rayonnements diffusés sont en phase, l'intensité du rayonnement X réémise sera observable et formera un faisceau diffracté. (fig.III.8) [53].

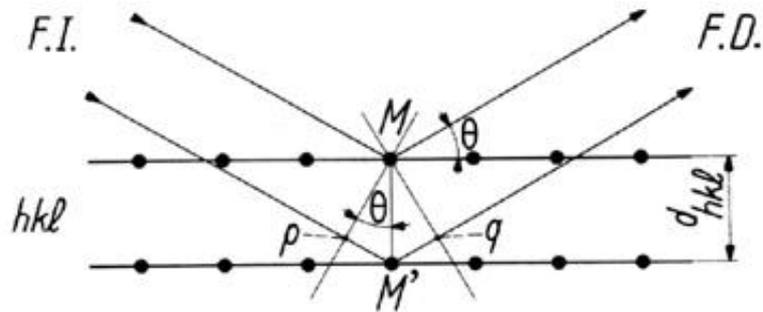


Figure.III.8 : Condition de Bragg , principe de diffraction de rayons X

F.D.faisceau de rayons X diffractés ;

F.I. faisceau de rayons X incidents ;

(hkl) famille de plans réticulaires.

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

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

où d_{hkl} : est la distance interréticulaire (distance entre deux plans réticulaire) séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k et l),

θ : angle que forme les rayons n X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire.

n: nombre entier appelé ordre de la réflexion.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

Dans le cas d'un échantillon polycristallin où toutes les orientations possibles des cristallites sont représentées, tous les faisceaux diffractés que permettent la structure émergent de l'échantillon[53].

III.4.4. 2. Exploitation des diffractogrammes:

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

III.4.4.3. Positions angulaires des raies de diffraction:

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances interréticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de maille. Par exemple, pour un système cubique, on a:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Les paramètres de maille évoluent sous l'effet de macro - contraintes ou par la présence de défauts ponctuels tels que des lacunes atomiques ou des atomes en substitution ou en insertion dans la structure. Moyennant certaines précautions, l'étude des positions angulaires des raies de diffraction permet de déterminer le taux de contraintes ou la nature des défauts ponctuels [20,53].

III.4.4.4. Intensités des raies de diffraction:

Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et sont répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon. Dans le cas où la représentation des orientations de cristallites n'est pas identique dans toutes les directions de l'espace, les intensités relatives des raies de diffraction peuvent s'écarter des valeurs données par la structure cristalline. L'étude des intensités des raies d'un échantillon polycristallin de structure cristalline déterminée permet dans ce cas d'étudier la distribution des orientations des cristallites (texture) au sein de l'échantillon[20].

III.4.4.5. Configurations de mesure :

Dans le cadre de notre étude, on a utilisé un diffractomètre D8 advanced (40 kV-40 mA) avec la raie $K\alpha_1$ du cuivre comme source et ce, à l'université de mohamed khider à Biskra (configuration Bragg – Brentano) et à l'ENSAM de Paris (configuration Seeman – Bohlin).

III.4.4.5.1. Configuration Bragg-Brentano:

En configuration Bragg-Brentano, aussi appelée (θ - 2θ), l'angle d'incidence θ séparant le faisceau de rayons X et la surface de l'échantillon est égal à l'angle de mesure entre le détecteur et la surface de l'échantillon. Cela signifie que les plans qui sont dans la situation de Bragg sont toujours parallèles à la surface. Cette configuration permet de calculer le paramètre de maille a_{\perp} dans la direction de croissance de la couche. Les rapports d'intensité des pics mesurés peuvent être comparés à ceux obtenus lors d'analyses de poudres de référence afin d'identifier d'éventuelles directions de croissance préférentielles [53, 14 et 20].

III.4.4.5.2. Configuration Seeman-Bohlin:

En raison de la profondeur de pénétration des rayons X, la configuration Bragg-Brentano n'est pas adaptée à l'étude des couches minces dont seul un faible signal provient. En effet, les pics du substrat viennent alors masquer ceux provenant de la couche mince. Pour résoudre ce problème, il est nécessaire de recourir à la configuration en incidence rasante appelée aussi Seeman-Bohlin. Cette géométrie consiste à fixer l'angle d'incidence γ ($= \theta$ en Bragg-Brentano) à une valeur constante comprise entre 0 et 10° et donc à maintenir une profondeur constante de pénétration des rayons X. Ainsi, la profondeur moyenne de provenance des rayons diffractés est fortement réduite. Cette technique ne permet pas de déterminer l'orientation préférentielle des couches ni les paramètres de maille réels (ceux-ci étant différents pour chaque pic) [53, 14 et 20].

Chapitre 03

*Elaboration des couches minces de ZNO Par
spray pyrolyse
Et les techniques de caractérisation*

3.1 INTRODUCTION :

Dans ce chapitre nous portons un intérêt particulier à la technique de déposition de couches mince par spray pyrolyse « pulvérisation pyrolytique ». Celle-ci est une alternative relativement simple qui utilise des moyens traditionnels non couteux [46,49]. Sa mise en œuvre est localement réalisable. Elle présente, également, l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes comme celles des traitement du surface [50]. A partir des avantages cités précédemment nous avons sélectionne ce procédé d'élaboration et nous avons opté pour son utilisation dans notre travail. Pour cette raison nous avons réalisé, un banc de dépôt de couches minces par spray pyrolyse. Celui-ci sera détaillé par la suite.

3.2 DEFINITION :

Spray pyrolyse est le nom le plus courant donné à cette technique. Il se compose de : spray et pyrolyse.

Spray est un mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur.

Pour la pyrolyse, on note qu'elle a diverses définitions. Celle qui intègre les différences descriptions est : "la pyrolyse est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tout autres oxydants, une dégradation de ses produits chimiques à la décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé.

3.3 PRINCIPE GENERAL DU PROCEDE SPRAY :

Une solution de différents composée réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [39,51 ,52]. L'expérience peut être réalisée à l'air [50], et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torrs [53].

Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse [4], dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat. Ces phénomènes ont, comme conséquences, des changements de la taille et de la composition de gouttelette, ce qui compose la réaction des précurseurs [54].

Les changement que les gouttelettes subissent, après formation, peuvent être récapitulés comme suit [94].

- a) changements de la température, dû au gradient de la température entre le bec (atomiseur) et la surface du substrat .
- b) changements de la vitesse, en raison de l'effet aérodynamique.
- c) changements de la taille et de la composition provoqués par évaporation.

Le point auquel ces transformations (changements) ont lieu dépend de la géométrie de l'équipement, de la nature du gaz vecteur et de son écoulement, de la solution et finalement, du profil de la température entre le bec et le substrat.

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

1. formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne.
2. décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat.

Comme tout autre procédé de déposition de couches minces, la méthode spray pyrolyse contient aussi quatre (parfois cinq) étapes successives. La figure 3.1 illustre, de façon générale, les étapes des procédés d'élaborations de couches minces [55]

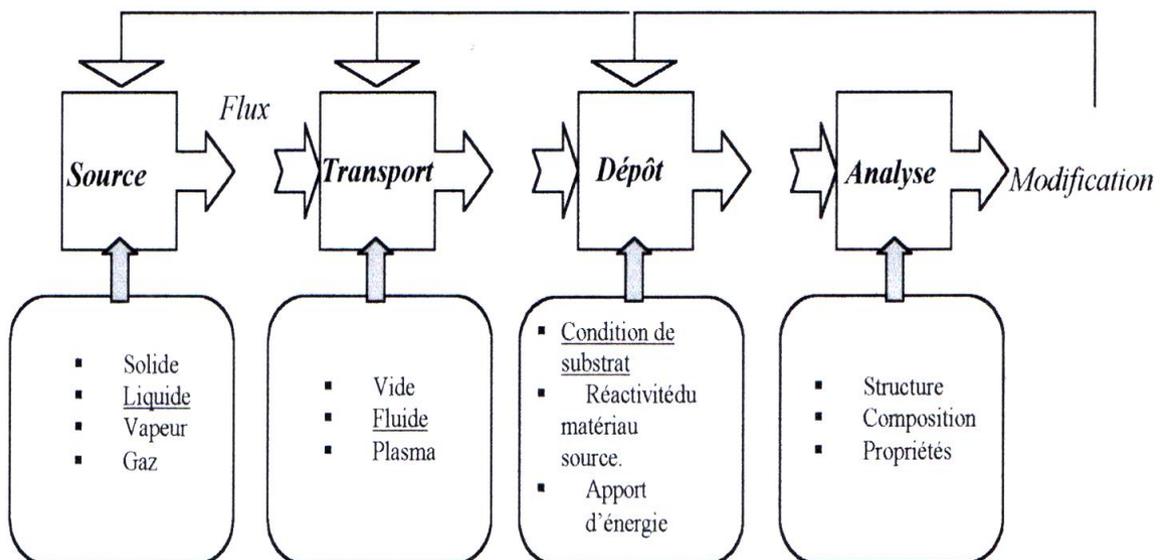


Figure 2.1 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces

3.3.1 LES SOLUTIONS DE DEPART (SOURCE) :

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométrique pedetenine comme précurseurs, on emploi des matériaux habituellement peu couteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont ranges dans la catégorie des réactives [2].

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase , ou les différents composants se précipitent a des temps différents .pour pallier a cela et obtenir des solution homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple nitrique) [3] .la concentration globale de la solution peut être variée de 0,01 a quelque moles/ litre. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particucules fluides éjectées [2].

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelques fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat .Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôts et d'améliorer la qualité des films résultants [24].

3.3.2 GENERATION DE GOUTTELETTES (TRANSPORT) :

La taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être rudement déterminée a partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs [23,24 ,2].

Concernant l'atomisation ou de la manière identique a la production des gouttelettes et leur dispersion dans l'aire, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemple : pneumatique (l'air est le gaz vecteur) [4-8], ultrasonique (pyrosol) [9-11], par gravitation [24],etc.

Dans le dispositif de dépôt ,la solution de base peut être véhiculée jusqu' au substrat par l'effet de la pression de gaz a deux avantages , d' une part, l' écoulement peut être commandé avec

beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz peuvent, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, en l'occurrence, le semi-conducteur, tel qu'O₂ pour ZNO. cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, N₂ ou un gaz inerte est employés pour éviter les réaction chimique, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N₂ et H₂ est employé en tant que gaz porteur [3].

3.3.3 REACTION CHIMIQUE SUR LE SUBSTRAT (DEPOT) :

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200-600°C), dans des conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface de substrat. ce phénomène se produit au-dessus d'une certaine température, appelée la température de leidenfrost [27].

On note que la réaction de la décompositions, en phase gazeuse, de Zn(CH₃COO)₂ se produisant sur la surface de substrat est une réaction endothermique qui exige des températures relativement élevées pour la réalisation de la composition (pyrolyse) des solutions utilisées (gouttelettes) arrivant sur des substrats chauffés: Pendant le processus pyrolytique, la réaction suivante a lieu :

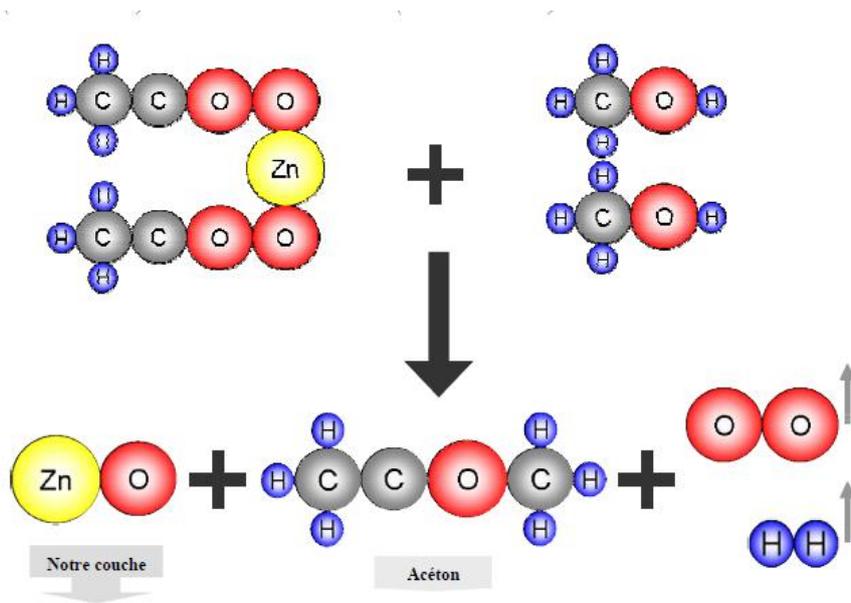


Figure2.2: la réaction chimique entre la solution et le substrat

3.4 MONTAGES EXPREMENTAUX UTILISES:

Il s'agit d'un banc expérimental, réalisé au laboratoire d' électrodéposition de l'université de Biskra, un ban de dépôt de couches minces par pulvérisation pyrolytique [spray pyrolyse] .Ce dernier est constitué a partir de dispositifs simple auxquels nous avons apporté certaines modification. Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point dans un point dans un premier temps et montré sur la figure 3.3 (a).

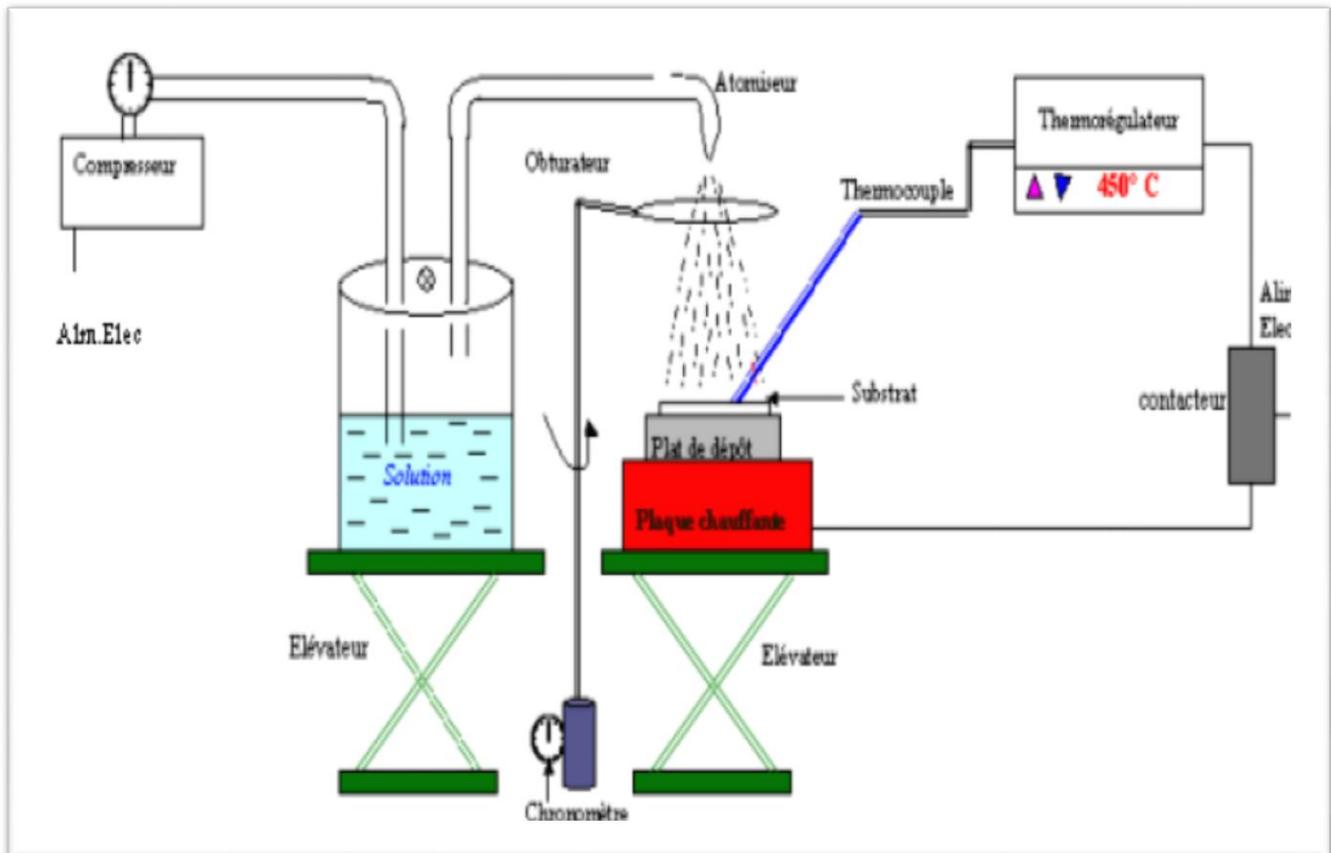


Figure3.3. (a) : Montage expérimental du système de spray pyrolyse.

3.4.1 ELEMENTS DU MONTAGE :

Les principaux éléments du montage sont :

Un compresseur: qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable. Celle –ci assurée la poussée de la solution jusqu'au bec.

Un enceinte: étanche et calorifugée qui constitue le porte solution .Elle est formée d'un cylindre (d'une capacité de 250 ml) ayant deux trous .l'un ,relié au compresseur , assure l'arrivée de l'air et l'autre c'est un collecteur qui est relié au bec d'éjection des gouttelettes. L'ensemble est placé sur un élévateur réglable afin de contrôler la distance bec –substrat. Pour éviter l'augmentation de la pression interne ,ce qui risque d'empêcher la volatilisation des gouttelettes ,un petit trou fermé par une vis, joue le rôle d'une valve.

Un atomiseur: ou un nébuliseur (bec), qui, sous l'effet de la pression, permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelettes très fines.

Un chronomètre : ou une minuterie qui permet de vérifier de la durée du dépôt.

Un porte substrat: qui est formé par une plaque chauffante (résistance électrique) dont la température peut être réglée à l'aide d'un **thermorégulateur** et **un thermocouple**. Dans d'autres systèmes ; les substrats sont placés sur un bain liquide d'étain dont la température est commandée électroniquement [12].

Les autres éléments sont : artériel (équipement) de contrôle et de mesures, obturateur, transformateur (12V), contacteur et un circuit électrique pour l'alimentation du système.

Dans un deuxième temps on a essayé d'améliorer le dispositif mis aux points, ou on a évité l'utilisation de l'enceinte, en utilisant le schéma de principe figure 3.3 (b).

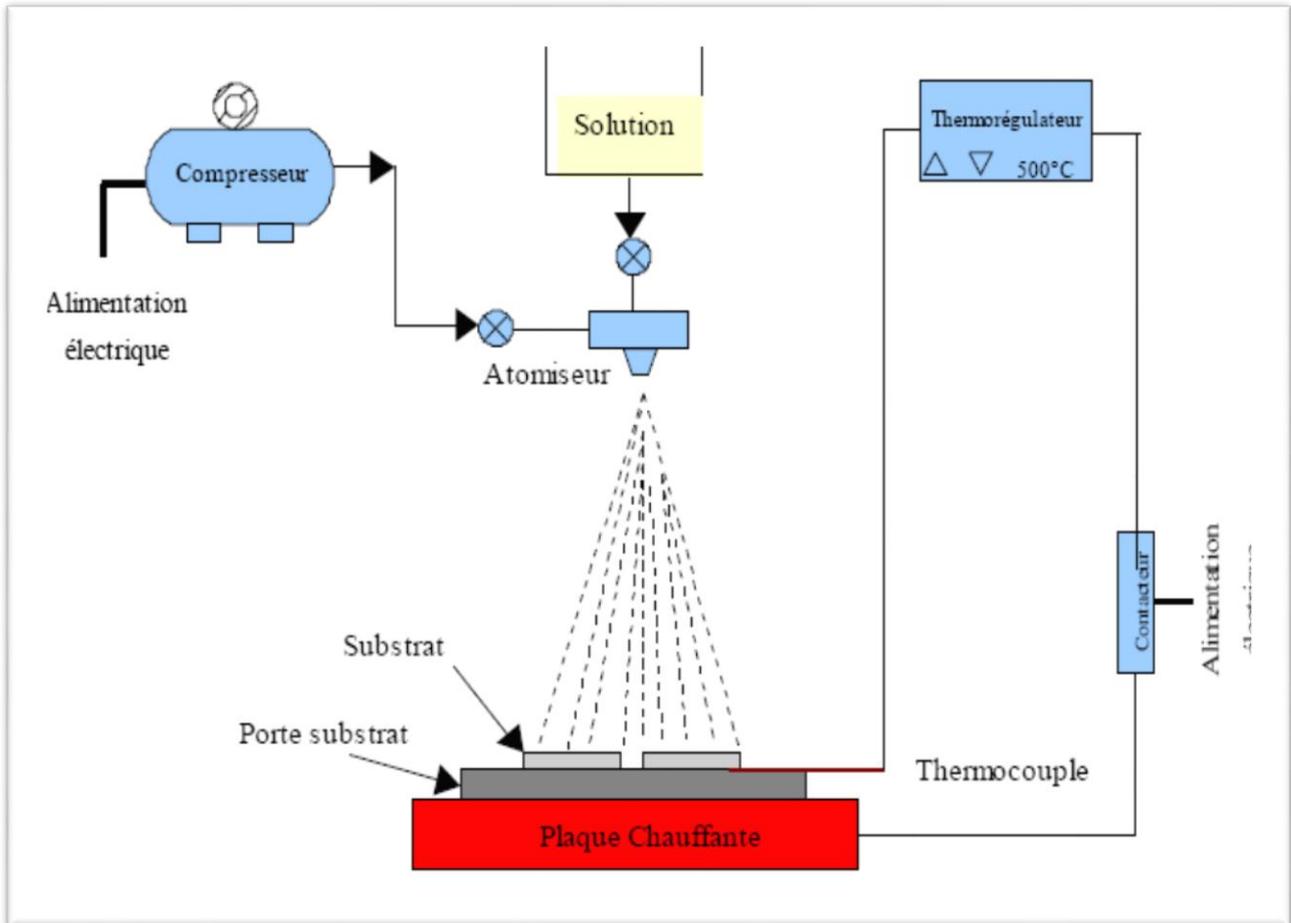


Figure3.2(b) : Montage expérimental du système de spray pyrolyse.

3.4.2 PROCEDURE EXPERIMENTALE:

Avant de procéder aux dépôt des couches minces , nous avant commencé par une mise au point du banc de dépôt , fig. de.2.3 celle-ci consiste a effectuer, pour chaque dispositif du système, un essai fonctionnement et parfois son étalonnage . Le but de ce travail préliminaire est l’optimisation de notre système.

Après sa préparation, selon la composition souhaitée, la solution de précurseur est véhiculée jusqu'au bec à l'aide d'un compresseur (*GUN-APP* de type 6-S). L'air (propre et déshuilé), en tant que gaz porteur, est injecté au fond de récipient port solution. Le gradient de pression entre ce dernier et l'atmosphère provoque un mouvement de la solution jusqu'au bec. Ce dernier pulvérise, mécaniquement, le liquide en fines gouttelettes et donne au jet la forme et l'angle optimums pour l'application souhaitée. Les gouttelettes sont pulvérisées sur un substrat de verre chauffé sur lequel le dissolvant (volatil) s'évapore et ne reste que le composé formant la couche mince

La température de substrat est mesurée par un thermocouple Fer-constantan, de type J (pour une température de 0 à 400⁰ C, la précision est de $\pm 3^0$ C et pour la gamme 400 à 800⁰C, elle est de ± 0.75). ce thermocouple est maintenu grâce au plateau qui forme le porte substrat. L'ensemble est posé sur une plaque chauffante (résistance 1000watts). La régulation de la température du substrat est réalisée par un équipement de mesure ; un thermorégulateur numérique (**EC3-133 ; EVRY CONTROL**) et un contacteur (**LC1D09 SIEMENS I_{th} =25A, AC3 4KW**). Pour s'approcher du régime thermique permanent lors des dépôts, le plateau doit avoir une inertie thermique importante ce qui permet de conserver la même température. Pour ce point, nous avons effectué des dépôts sur différents plateaux est ce pour choisir le meilleur matériau qui ne réagit pas avec les solutions utilisées, nous notons, d'après la littérature et nos expériences, que les plats de cuivre revêtis par le nickel sont les meilleurs.

3.4.3 LES PARAMETRES MODULABLES:

Il est important de citer les paramètres expérimentaux qui sont modulables et qui peuvent influencer la cinétique de croissance des couches, donc leurs propriétés.

La méthode spray pyrolyse est un processus empirique du précurseur, le dépôt ou pression du gaz porteur, les concentrations de la solution la distance entre bec et le substrat, le temps de dépôt et la température du substrat sont les paramètres de dépôt. Pour tout dépôt, la température

et la molarité de la solution sont les deux principaux paramètres.

Dans cette technique, le changement dans les concentrations de la solution peut être employé pour contrôler, facilement, la taille moyenne des gouttelettes pulvérisées. Le contrôle du flux de la matière, relativement peu précis et difficile, permet d'uniformiser le flux de matière qui arrive sur la surface du substrat.

Dans ce travail d'optimisation de notre système ; nous avons fait varier presque tous les paramètres cités ci-dessus. Sauf que, d'après les références [56, 10,14-18], les variables les plus importantes qui commandent la du matériau sont la molarité et la température du substrat . C'est pourquoi ; ces deux derniers paramètres ont été variés sur de larges gammes de valeurs.

Pour abaisser suffisamment la résistivité des films ,on a déposé une série avec différentes concentration qui joue le rôle d un dopant

3.5 EXPERIMENTATION :

3.5.1 PREPARATION DES SUBSTRATS :

Les substrats utilisés sont des lames de verre de surface carrée 1.25 x 1.25 cm² et d'épaisseur égale à 2 mm, découpés par un stylo à pointe en diamant. Ce choix de verre est dû à deux raisons :

1. Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films.
2. Après le dépôt, l'échantillon (substrat + couche) va subir un refroidissement de la température de dépôt supérieur à 300 °C jusqu'à la température ambiante (~ 20 °C) ce qui cause à une compressibilité des deux matériaux constituant l'échantillon. Dans ce cas, ils ont des coefficients de dilatations très proches, d'où une minimisation des contraintes.

Signalons que l'augmentation de la température du substrat entraîne l'augmentation des contraintes et donc du pelage des couches déposées. Ceci est lié au stress compressif causé par la différence entre les coefficients de dilatation du substrat et du matériau déposé. ($\alpha_{\text{verre}} = 8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. $\alpha_{\text{ZNO}} = 7.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [57].

Avant l'opération du dépôt il est nécessaire, comme dans tout traitement de surface, de procéder à la préparation du substrat pour assurer une adhésion adéquate et une bonne uniformité de la couche déposée sur le substrat [51]. Il est nécessaire de rendre la surface du substrat très propre et exempte d'impuretés.

Les substrats subissent un nettoyage de décontamination des surfaces (graisse, poussières, etc.) selon les étapes suivantes :

Nettoyage doux surfaces d la lame de verre à l'aide d'un essuie-glace (papier doux non peluchant).

Après ça, on fait immerger la lame nettoyée dans les bains suivants :

- * Un bain d'eau distillée.
- * Un bain d'alcool (acétone).
- * Un bain d'éthanol.

Le dégraissage dans chaque bain duré dix minutes et il est suivi par un rinçage dans de l'au distillée.

On sèche la lame en la remontant très doucement du bain. On évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toute contamination.

3.5.2 PREPARATION DES SOLITIONS :

Les précurseurs (par exemple, nitrates, acétates ou chlorures en métal) sont dissous dans l'eau distillée (dissolvant) pour donner le rapport molaire désiré. Dans notre travail, nous avons utilisé l'acétates de zinc ($ZnCl_2$), sa masse moléculaire est $M = 136.29$ (g/mole).

Notons que la dissociation des molécules formant ce précurseur ne peut être réalisée qu'avec des températures élèves (>350 °C, chapitre 4).

Dans ce travail nous avons préparé la solution avec différentes concentration. En utilisant les moyens du laboratoire de chimie de l'université de Biskra, à savoir des tubes essais, pipettes, béchers, flacons, fiole Jauge, entonnoir, étuve, ... et une balance de type PHYWE **Sartorlub** 1219

MP avec une précision de $\pm 10^{-3}$ g.

3.5.2 .1 L'ACETATE DE ZINC :

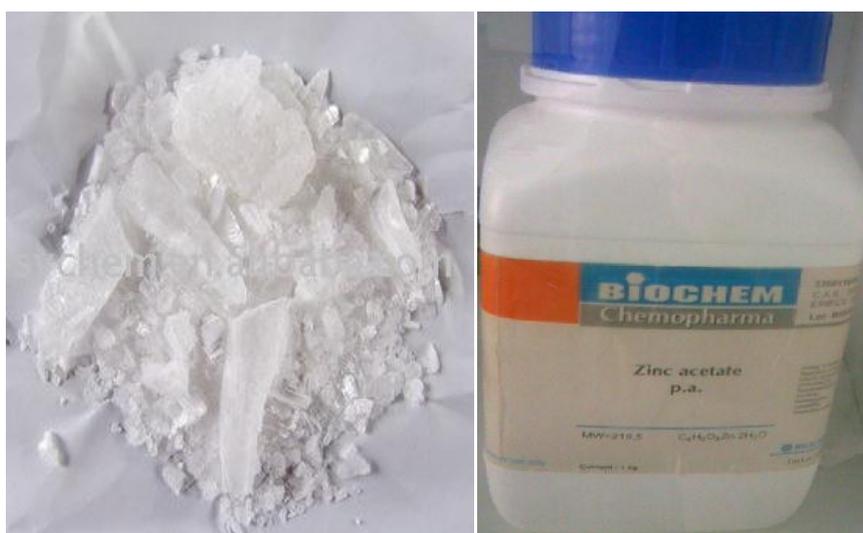


Figure.3.3 : l'acétate de zinc

3.5.2.2 PROPRIETE PHYSIQUE :

- Apparence : solide cristalline, blanc à odeur.
- D'acide acétique.
- La formule moléculaire : $Zn (C_2H_3O_2).2H_2O$.
- Formule Wt : 219 ,50.
- Etat physique : solide.
- Masse moléculaire : 209 ,38(g/mole).
- Densité : 1,735 g /mole à 20 C°.
- Point de fusion : 237C°.
- L'énergie dissociation $\Delta H=0,1Kj /mol$.

3.5.3 DEPOSITION DES COUCHES :

Le schéma du banc expérimental du procédé par spray pyrolyse est représenté dans la figure 2.2. L'air sec est employé en tant que gaz porteur, le volume de la solution utilisé est de 200 cm³. Lorsque les gouttelettes sont pulvérisées sur le substrat chauffé graduellement jusqu'au température désigné (<700 °C) – pour éviter le choc thermique et la déformation du substrat-, le dissolvant évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince. A la fin du dépôt; nous récupérons l'échantillon après un certain temps pour éviter sa trempe (refroidissement rapide).

Dans le but d'étudier l'influence des paramètres de dépôt sur les caractéristiques des couches ZnO nous avons réalisé une variété de séries d'échantillons.

Les échantillons étudiés numérotés, correspondant aux paramètres de déposition qui sont variés :

- * Molarité de la solution du précurseur de 0.1 – 0.3 mole/l, avec un pas de 0.1 mol/l.
- * Température du substrat : 300 – 500 °C.
- * Temps de déposition : 240 – 420seconds.

Les autres paramètres sont gardés constantes (tableau 3.1), la plupart de ces paramètres sont interdépendants entre eux. Les résultats relatifs à ces variations sont présentés au chapitre 4

Tableau3.1 : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales des 3 séries de dépôt réalisées.

<i>Echantillon</i>		<i>Température Du substrat</i>	<i>Molarité De la solution (Mol.l⁻¹)</i>	<i>Pression d'air (bar)</i>	<i>Débit de la solution (ml.min⁻¹)</i>	<i>Distance bec-substrat (cm)</i>	<i>Temps de dépôt (sec)</i>
<i>Série 1</i>	Z.M1	400	0.1	2	7-8	40	420
	Z.M3		0.2				
	Z.M4		0.3				
<i>Série 2</i>	Z.T2	400	0.1	2	7-8	40	240
	Z.T3						300
	Z.T4						420
<i>Série 3</i>	Z.T1	300	0.1	2	7-8	40	420
	Z.T2	400					
	Z.T3	500					

3.6 LES METHODES DE CARACTERISATION :

Il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, servant à observer l'influence des paramètres de dépôt et de les optimiser. C'est dans ces buts que ces couches ont été analysées par différentes techniques de caractérisations des matériaux :

- * La diffraction de rayons X (DRX), pour la caractérisations structurale, l'orientation cristallographiques et la détermination de la moyenne des grains.
- * La microscopie électronique à balayage (MEB), pour l'étude des états de surfaces.

Nous présentons les différentes techniques auxquelles nous avons eu recours pour caractériser notre matériau.

3.6.1. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) :

3.6.1.1. Description :

En Microscopie Électronique à Balayage (MEB) on travaille en vide ordinaire de l'ordre de $1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa avec toutes sortes d'échantillons sans préparation particulière. Le dépôt d'un film conducteur d'or ou de carbone est parfois nécessaire si l'on veut observer des échantillons isolants. Un faisceau d'électrons est produit au sommet de l'appareil à l'aide d'un canon à électrons (Fig. 3.4.a). Ce canon est placé dans une colonne maintenue sous vide et les électrons sont obtenus en chauffant un filament. Le faisceau d'électrons primaires ainsi formé suit un chemin vertical dans la colonne du microscope. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon grâce à des lentilles électromagnétiques et des bobines défectrices. Lorsque des lentilles électromagnétiques et des bobines défectrices. Lorsque le faisceau entre en interaction avec l'échantillon, les électrons secondaires sont recueillis par les détecteurs placés à cet effet et le signal obtenu est ensuite analysé et transformé en signal visuel. Dans tous les cas, le grandissement va de 10 à 100 000 au maximum.

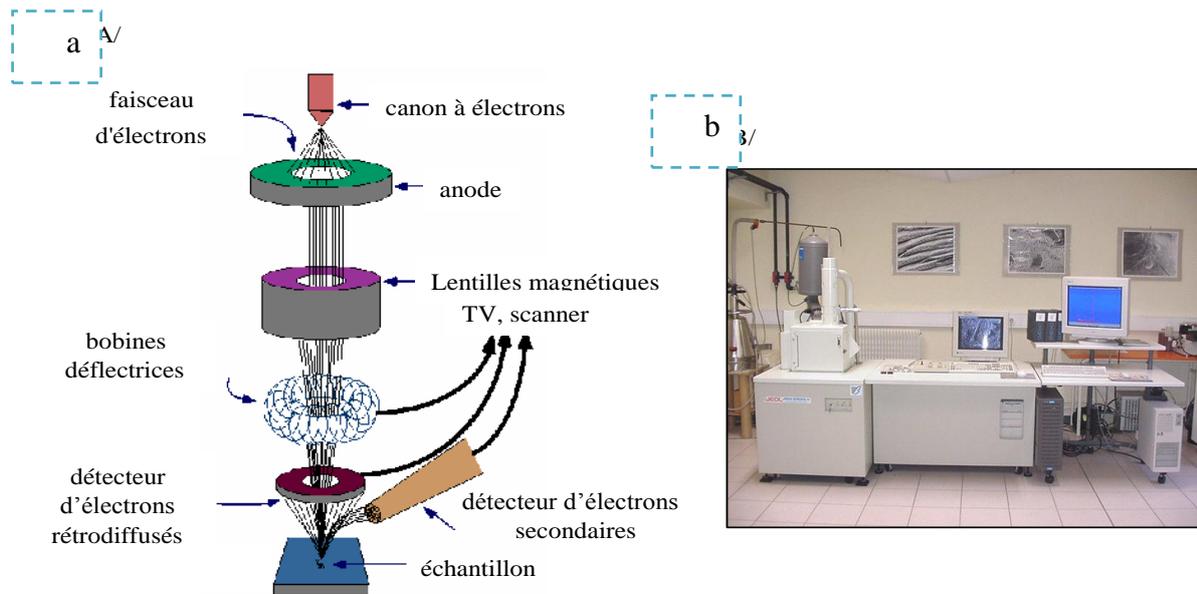


Figure3.4. a) : Principe de MEB [20]; b) : Le microscope électronique.

3.6.1.2. Analyse du signal :

- Il existe deux sortes de principe quant à l'utilisation des particules émises par le dépôt. La microanalyse EDS fait appel à une réponse en énergie : on détecte l'énergie émise par nos échantillons. Cet appareillage est disponible à l'université de Biskra.
- La microanalyse WDS fait appel à une réponse en longueur d'onde. Ces techniques permettent de déterminer quantitativement la composition des dépôts et de vérifier le taux de contamination (notamment en oxygène, carbone...) de ces couches. Néanmoins, les pics que l'on obtient en EDS sont trop larges ce qui gêne les interprétations lorsque les énergies des éléments sont voisines.

3.6.2. DIFFRACTION DE RAYONS X (DRX):

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées avec un diffractomètre D8 advanced (40 kV-40 mA) avec la raie $K\alpha_1$ du cuivre comme source ;(configuration Bragg – Brentano) et à l'ENSAM de Paris (configuration Seeman –Bohlin), (Université Mohamed khider Biskra).



Figure.3.5: Diffractomètre de RX

La diffraction de rayons X permet une étude cristallographique des couches minces sur toute leur épaisseur. Outre l'identification de la structure cristalline des phases formées dans le film, les diffractogrammes obtenus renseignent sur l'orientation des grains, leur taille, leurs défauts ainsi que leur état de contraintes [58].

3.6.2.1. Principe:

Lorsqu'un faisceau de rayons X rigoureusement monochromatique (une seule longueur d'onde λ) interagit avec un solide, il n'y a diffraction que si les atomes de ce solide sont ordonnés (cristal).

Une partie du faisceau incident est diffractée par les atomes sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde. Si les rayonnements diffusés sont en phase, l'intensité du rayonnement X réémise sera observable et formera un faisceau diffracté. (fig.3.6) [58].

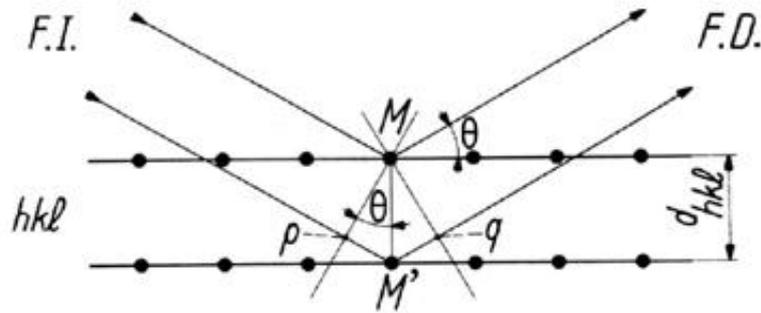


Figure.3.6: Condition de Bragg , principe de diffraction de rayons X

F.D.faisceau de rayons X diffractés ;

F.I. faisceau de rayons X incidents ;

(hkl) famille de plans réticulaires.

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

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

où d_{hkl} : est la distance interréticulaire (distance entre deux plans réticulaire) séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k et l),

θ : angle que forme les rayons n X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire.

n: nombre entier appelé ordre de la réflexion.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

Dans le cas d'un échantillon polycristallin où toutes les orientations possibles des cristallites sont représentées, tous les faisceaux diffractés que permettent la structure émergent de l'échantillon[58]

3.6.2. Exploitation Des Diffractogrammes:

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

3.6.3.Positions Angulaires Des Raies De Diffraction:

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances interréticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de maille. Par exemple, pour un système cubique, on a:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Les paramètres de maille évoluent sous l'effet de macro - contraintes ou par la présence de défauts ponctuels tels que des lacunes atomiques ou des atomes en substitution ou en insertion dans la structure. Moyennant certaines précautions, l'étude des positions angulaires des raies de diffraction permet de déterminer le taux de contraintes ou la nature des défauts ponctuels [59,58].

3.6.4.Intensités Des Raies De Diffraction:

Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et sont répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon. Dans le cas où la représentation des orientations de cristallites n'est pas identique dans toutes les directions de l'espace, les intensités relatives des raies de diffraction peuvent s'écarter des valeurs données par la structure cristalline. L'étude des intensités des raies d'un échantillon polycristallin de structure cristalline déterminée permet dans ce cas d'étudier la distribution des orientations des cristallites (texture) au sein de l'échantillon[59].

3.6.5. Configurations De Mesure :

Dans le cadre de notre étude, on a utilisé un diffractomètre D8 advanced (40 kV-40 mA) avec la raie $K\alpha_1$ du cuivre comme source et ce, à l'université de mohamed khider à Biskra (configuration Bragg – Brentano) et à l'ENSAM de Paris (configuration Seeman – Bohlin).

3.6.5.1. Configuration Bragg-Brentano:

En configuration Bragg-Brentano, aussi appelée (θ - 2θ), l'angle d'incidence θ séparant le faisceau de rayons X et la surface de l'échantillon est égal à l'angle de mesure entre le détecteur et la surface de l'échantillon. Cela signifie que les plans qui sont dans la situation de Bragg sont toujours parallèles à la surface. Cette configuration permet de calculer le paramètre de maille a_{\perp} dans la direction de croissance de la couche. Les rapports d'intensité des pics mesurés peuvent être comparés à ceux obtenus lors d'analyses de poudres de référence afin d'identifier d'éventuelles directions de croissance préférentielles [58, 60et59].

3.6.5.2. Configuration Seeman-Bohlin:

En raison de la profondeur de pénétration des rayons X, la configuration Bragg-Brentano n'est pas adaptée à l'étude des couches minces dont seul un faible signal provient. En effet, les pics du substrat viennent alors masquer ceux provenant de la couche mince. Pour résoudre ce problème, il est nécessaire de recourir à la configuration en incidence rasante appelée aussi Seeman-Bohlin. Cette géométrie consiste à fixer l'angle d'incidence γ ($= \theta$ en Bragg-Brentano) à une valeur constante comprise entre 0 et 10° et donc à maintenir une profondeur constante de pénétration des rayons X. Ainsi, la profondeur moyenne de provenance des rayons diffractés est fortement réduite. Cette technique ne permet pas de déterminer l'orientation préférentielle des couches ni les paramètres de maille réels (ceux-ci étant différents pour chaque pic) [58,60et59].

3.7. EVALUATION DE LA CORROSION:

3.7.1. Méthode de la masse perdue:

Cette méthode de caractérisation consiste à plonger dans chaque bécher contenant une solutions d NACL (0,3M), un échantillon de chaque bain pendant une durée de 10jours, à la température ambiante.

Après cette période d'immersion, les échantillons sont rincés avec Léau distillée, séchés puis pesés afin de déterminer la masse perdue et la vitesse de corrosion pour chaque revêtement.

Le dispositif expérimental est schématisé dans la figure 3.7

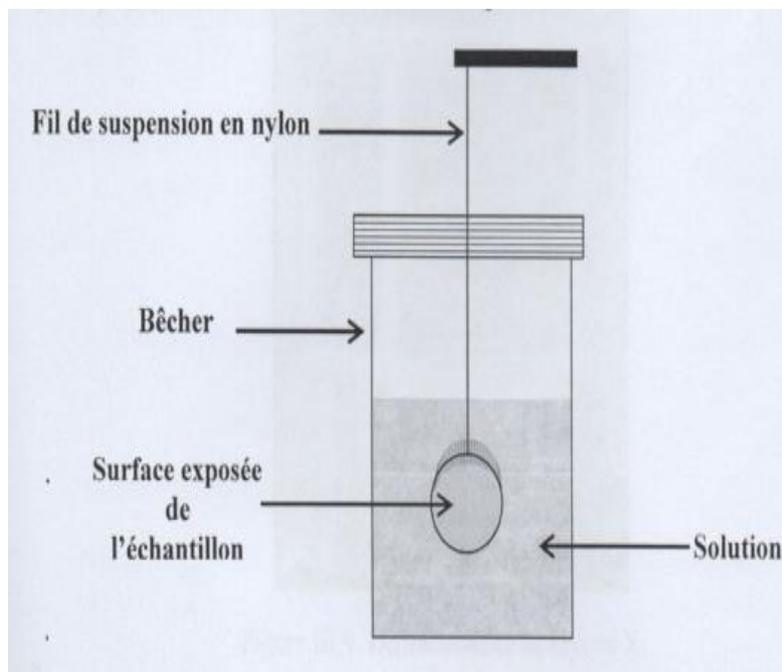


Fig.3.7Shéma du dispositif expérimental de la masse perdue

3.7.2. EXAMEN DE SURFACE:

3.7.2.1. La diffraction des rayons X:

L'analyse par la technique de diffraction des rayons X a été utilisée pour caractériser les produits de corrosion.

3.7.2.2. Microscopie électronique a balayage (MEB) :

Les observations de la structure à l'état de réception et les piqures qui apparaissent après le test d immersion a été réalisé à laide d'un microscopie électronique à balayage.

Chapitre 04

Résultat et Discussion

4.1 INTRODUCTION:

Nous présentons dans ce chapitre les résultats de notre travail concernant l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par la technique de Spray pyrolyse. Ainsi que les résultats relatifs aux tests de corrosion. De multiples paramètres tels que la température de substrat, la concentration de la solution, et Le temps de dépôt sont à envisager pour optimiser cette technique. Pourvoir l'effet de ces paramètres sur la résistance à la corrosion des couches déposée.

Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques faisant appel à la diffraction des rayons X, et le MEB essentiellement.

4.2. L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DU SUBSTRAT:

4.2.1. Propriétés Structurales:

La caractérisation structurale des solides cristallins peut être faite par plusieurs moyens et en particulier par la diffraction X. Le diffractomètre utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est du type SIEMENS D8 Advanced Bruker AXS avec un faisceau de RX de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha}$ (Cu) = 1.54 Å et un monochromateur en graphite.

A partir des spectres des rayons X, on peut déterminer l'état des couches d'oxyde de zinc qui peuvent être cristallines, polycristallines, ou bien amorphes selon les conditions expérimentales utilisées dans le dépôt. Dans l'état cristallin, nos films présentent une orientation préférentielle selon l'axe c suivant la direction (002), ce qui confirme la structure de Wurtzite des films. Les spectres de diffraction des rayons x sont présentés avec l'influence de chaque paramètre de dépôt (la température du substrat, la molarité, et le temps de dépôt).

4.2.1.1. Examen De La Surface:

Nous avons étudiés l'influence de la température du substrat sur les couches minces d'oxyde de zinc ZnO qui sont déposées sur des substrats en verre chauffés à différentes températures, avec des durées de pulvérisation constantes (7min), en utilisant pour la pulvérisation une solution l'acétate de zinc avec une quantité constante pour tous les dépôts (100 ml) ; la pression utilisée est de 2 Kg.f/cm⁻². Le but de cette étude, est de réaliser des films de ZnO orientés perpendiculairement à la surface des substrats. L'orientation cristalline des films de ZnO est fortement influencée par la température de substrat.

En effet, plusieurs mécanismes de croissance suivant différents axes cristallins peuvent se produire, celles-ci peuvent être formulées de la façon suivante :

Les films de ZnO orientés (002), axe c est perpendiculaire à la surface, ont pour plan de base, un plan constitué soit d'atomes d'oxygène, soit d'atomes de zinc. Pour former cette structure, les atomes

constituant le plan de base ontbesoin d'une énergie cinétique suffisante pour arranger entre eux à la surfacedu substrat.

Ce plan est caractérisé par une faible énergie de formation ce qui explique lafacilité de cristallisation suivant cette direction

Les films de ZnO orientés (001) ou (110), axe c parallèle à la surface, ont pour plan de base un plan formé d'un mélange d'atomes d'oxygène et de zincde nombre égaux, ce qui facilite les arrangements entre ces atomes, et par conséquent, cela nécessite moins d'énergie cinétique. [4]

L'influence de la température de substrat sur la structure cristalline des films de ZnO obtenus à partir de la solution l'acétate de zinc de la molarité de 0.1 mol/l est représenté dans la figure 4.1

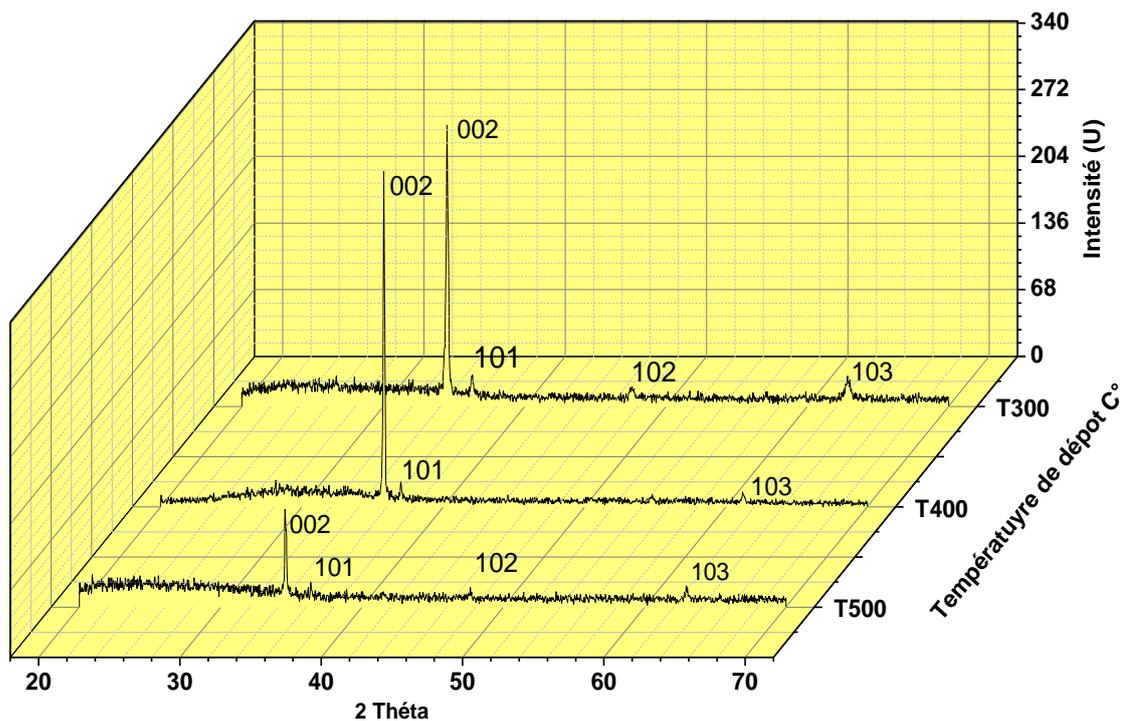


Figure4.1: Evolution des spectres de Diffraction des RX des couches minces du ZnO à des différentes températures de substrat : 300 °C, T = 400 °C, T = 500 °C.

Après analyse des spectres, on observe, que les couches sont bien cristallisées selon l'orientation(002) à l'angle $35,12^\circ$. Avec l'augmentation de la température de dépôt, nous remarquons une diminution: de la raie relative au plan (101) et l'augmentation du pic relatif au plan (002). En revanche les films préparés à une température de 400°C présentent une seule orientation suivant la direction(002) indiquant une orientation préférentielle de la croissance selon l'axe C, ce qui confirme la structure de Wurtzite des films de ZnO. indiquant que les films deviennent fortement texturés. Ce qui suggère que l'augmentation de la température de dépôt provoque la dégradation structurale des films. Ce phénomène a été rapporté par plusieurs auteurs [5-7] L'influence de la température du substrat sur la structure cristalline des films ZnO a été rapportée par plusieurs auteurs [8,9]. Dans l'ensemble des travaux sur ZnO il a été signalé la dominance de l'orientation (002) ceci est dû à la faible énergie de ces plans. Cependant il a été noté que [10] l'augmentation de la température du substrat favorise la texturation de la structure des films ZnO avec l'émergence de plusieurs pics, ce qui est en accord avec nos résultats. L'apparition de ces nouveaux pics peut s'expliquer par l'influence de la température du substrat sur la cinétique de croissance, à plus haute température les précurseurs jouiront d'une plus grande mobilité ce qui peut favoriser la croissance suivant plusieurs directions.

4.2.2. Morphologie Des Couches :

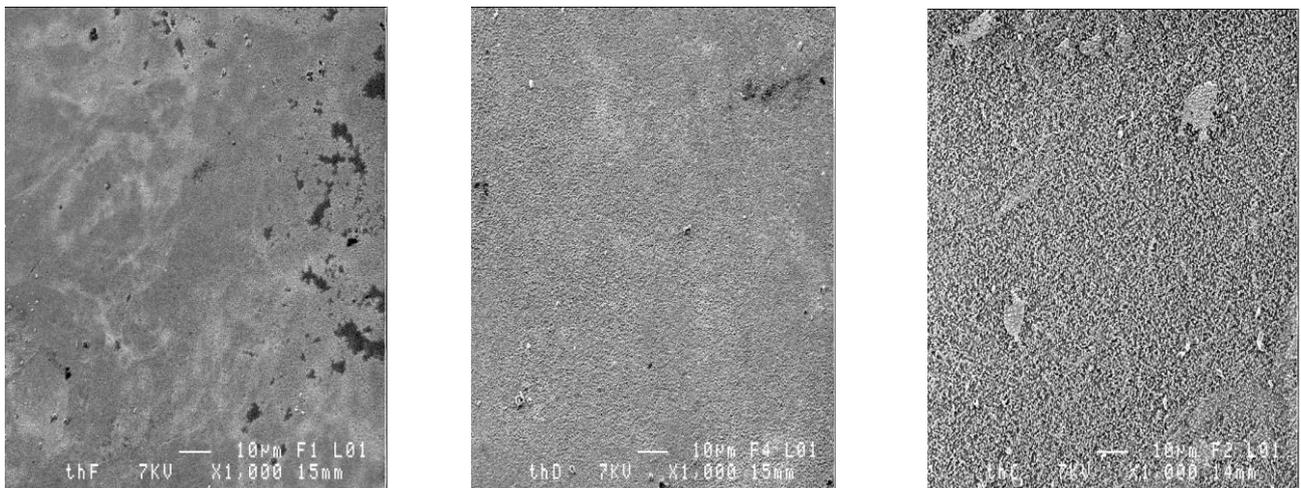


Figure4.2: Micrographies MEB de la surface des couches de ZnO de différentes températures :

a) $T = 300^\circ\text{C}$, (b) $T = 400^\circ\text{C}$, (c) $T = 500^\circ\text{C}$

D'après cette figure on constate que micrographies La morphologie des couches est homogène et en forme de nuages.

4.3. L'INFLUENCE DE LA MOLARITE:

4.3.1. Examen De La Surface:

Afin d'étudier l'influence de la molarité des solutions sur les propriétés d'oxyde de zinc (ZnO), nous avons réalisé une série d'échantillons en faisant varier la molarité de la solution. La figure 4.2 représente l'évolution des spectres des rayons x du ZnO en fonction de la molarité pour la solution Acétate de zinc à la température 400 °C.

On remarque que le spectre DRX obtenu dans les films élaboré à 0.1 mol/l présente un début d'apparition d'un raie ($2\theta = 34.50^\circ$) correspondant au plan (002). Avec l'augmentation de la molarité de dépôt, nous remarquons une augmentation de l'intensité du pic (002), ce pic est relatif à un axe c perpendiculaire au plan de substrat. Cette intensité varie de façon croissante avec la molarité jusqu'à la molarité 0.3 mole/l, ou on observe une légère diminution de l'intensité du pic (002).

il est très probable que cela est dû à l'épaisseur de film, on observe aussi quelques pics secondaires qui apparaissent selon le plan (100) à $31,8^\circ$ et (101) à $36,81^\circ$. Ce résultat a été confirmé par la comparaison de ces spectres avec les fiches ASTM de ZnO.

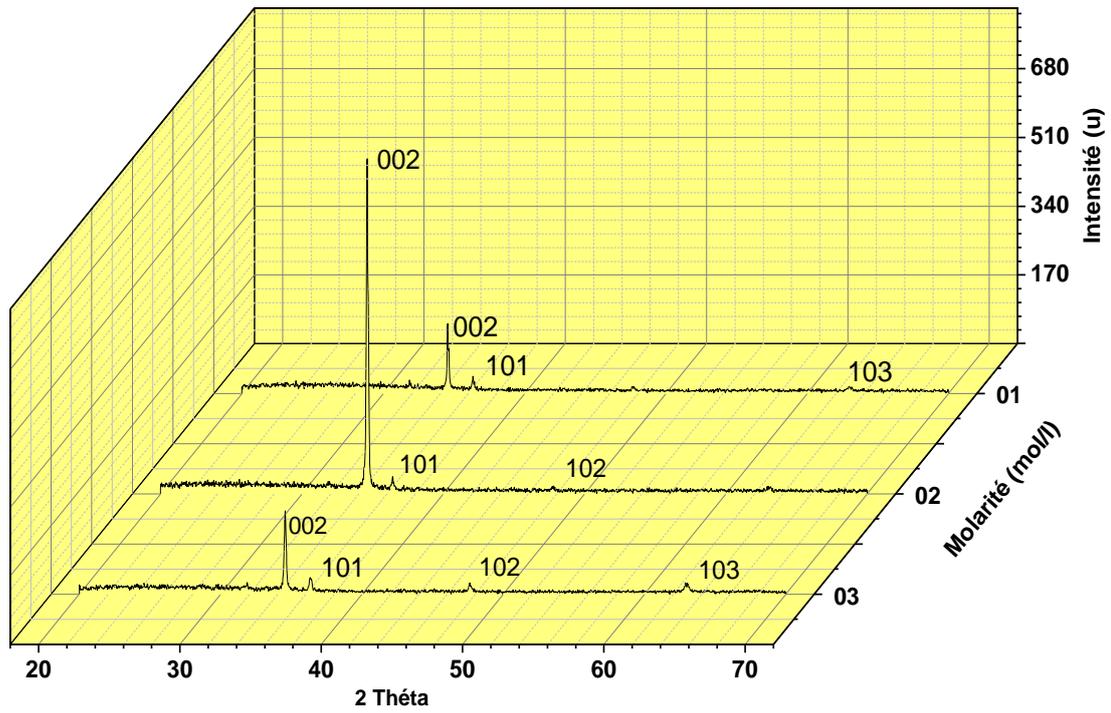


Figure4.3: Evolution des spectres de Diffraction des RX des couches minces du ZNO à des différentes molarités à: 400 °C.

4.3.2 Morphologie Des Couches :

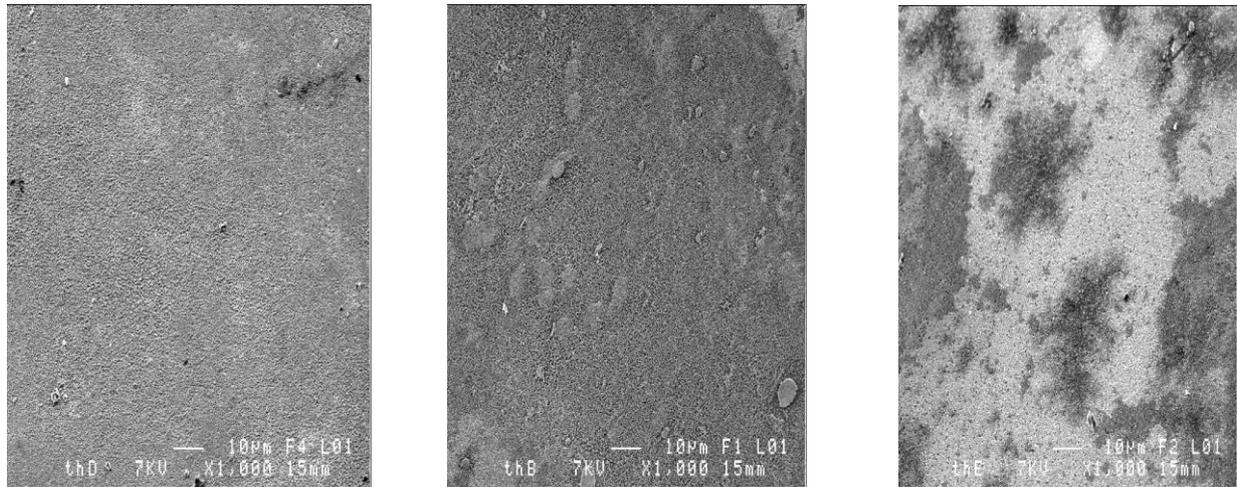


Figure4.4: Micrographies MEB de la surface des couches de ZnO de différentes molarités:

a) M=0,1mol/l, (b) M= 0,2mol/l, (c) M=0,3mol/l,

4.4. L'INFLUENCE DU TEMPS DE DEPOT:

4.4.1. Examen De La Surface:

Les couches sont bien cristallisées selon l'orientation (002) à l'angle 34.50° . On peut voir que l'intensité de ce pic croît avec l'augmentation du temps de dépôt c.-à-d. de l'épaisseur du film. Un autre pic important, et avec le même aspect apparaît, (100) à 36.4° ; d'autres pics secondaires apparaissent aussi : (102) à 46.6° , et (103) à 63.6° qui confirment la présence des particules de ZnO sur la surface, ayant des différentes orientations.

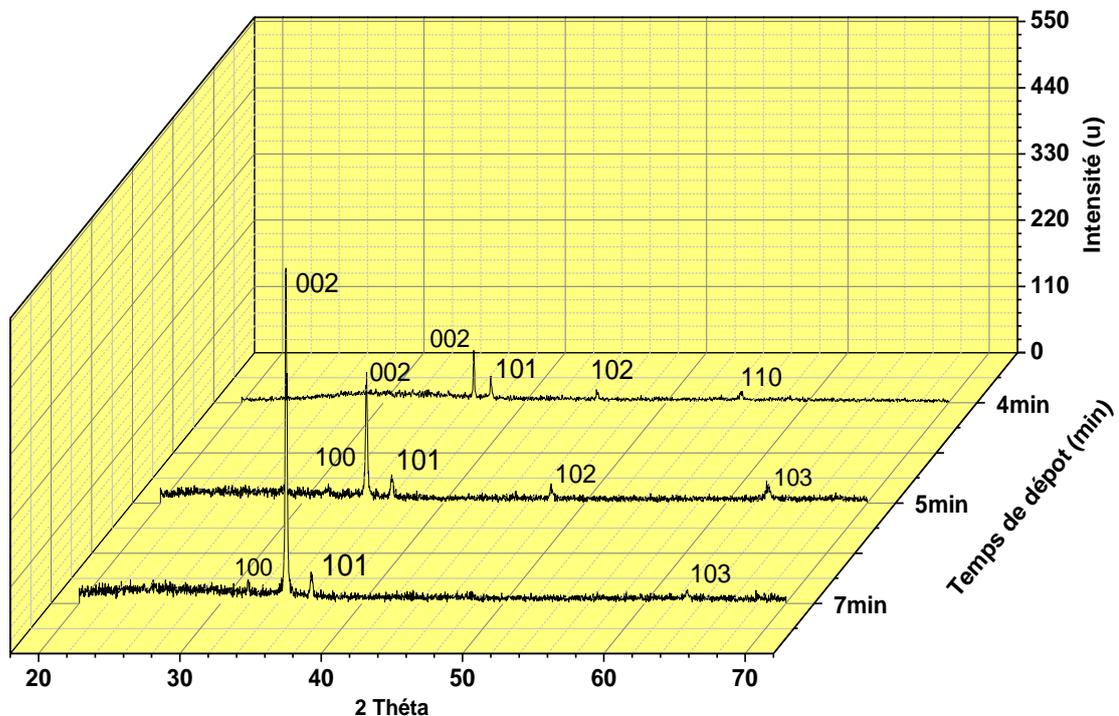
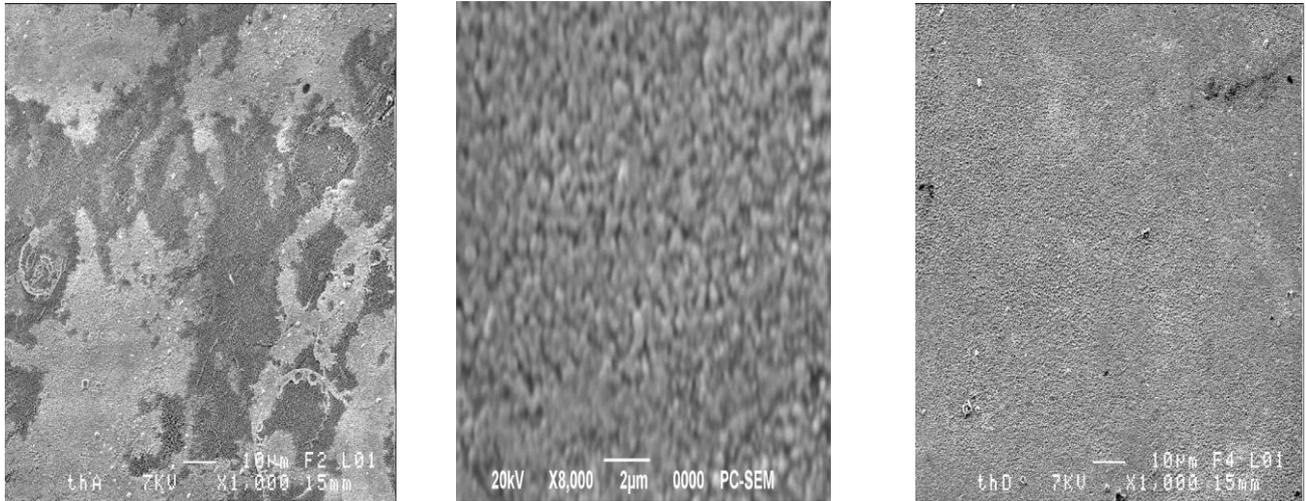


Figure4.5: Evolution des spectres de Diffraction des RX des couches minces du ZnO à des différents temps de dépôt

4.4.2. Morphologie Des Couches :**Figure4.6: Micrographies MEB de la surface des couches de ZnO de différents temps de dépôt****a) t=4 min, (b) t=5 min, (c) t= 7min**

4.5. TEST DE CORROSION:

4.5.1. Méthode de la masse perdue:

Consommation de matière.

$$K = (m_i - m_f) / S = \Delta m / S \quad (\text{mg/cm}^2)$$

Alors la vitesse de corrosion

$$V = K/t \text{ exprimée en } (\text{mg/cm}^2.\text{j})$$

4.5.2. L'influence de la température du substrat:

Tableau (4.1) taux de corrosion du dépôt des couches minces par la méthode de la masse perdue.

Echantillon	h(cm)	m_i (g)	m_f (g)	Δm (g)	Taux de corrosion ($\text{mg/cm}^2.\text{j}$)	S(cm^2)
300	1.5	0.6790	0.6782	0.0008	0.00005	2.25
400	1.5	0.6891	0.6887	0.0004	0.00002	2.25
500	1.5	0.6856	0.6837	0.0019	0.00012	2.25

Le test de la masse perdue dans le cas de déposition des couches minces du ZnO sur des substrats en verre chauffés à différentes températures à partir du bain choisi, montre que la vitesse de corrosion est très faible, surtout à 400 °C (la figure 4.5). En augmentant davantage la température à 500 °C, nous remarquons une augmentation de la vitesse de corrosion. Parce que les échantillons préparés à une température supérieure à 400 °C présentent un nombre de pores qui augmente et la couche devient perméable ce qui augmente le taux de corrosion.

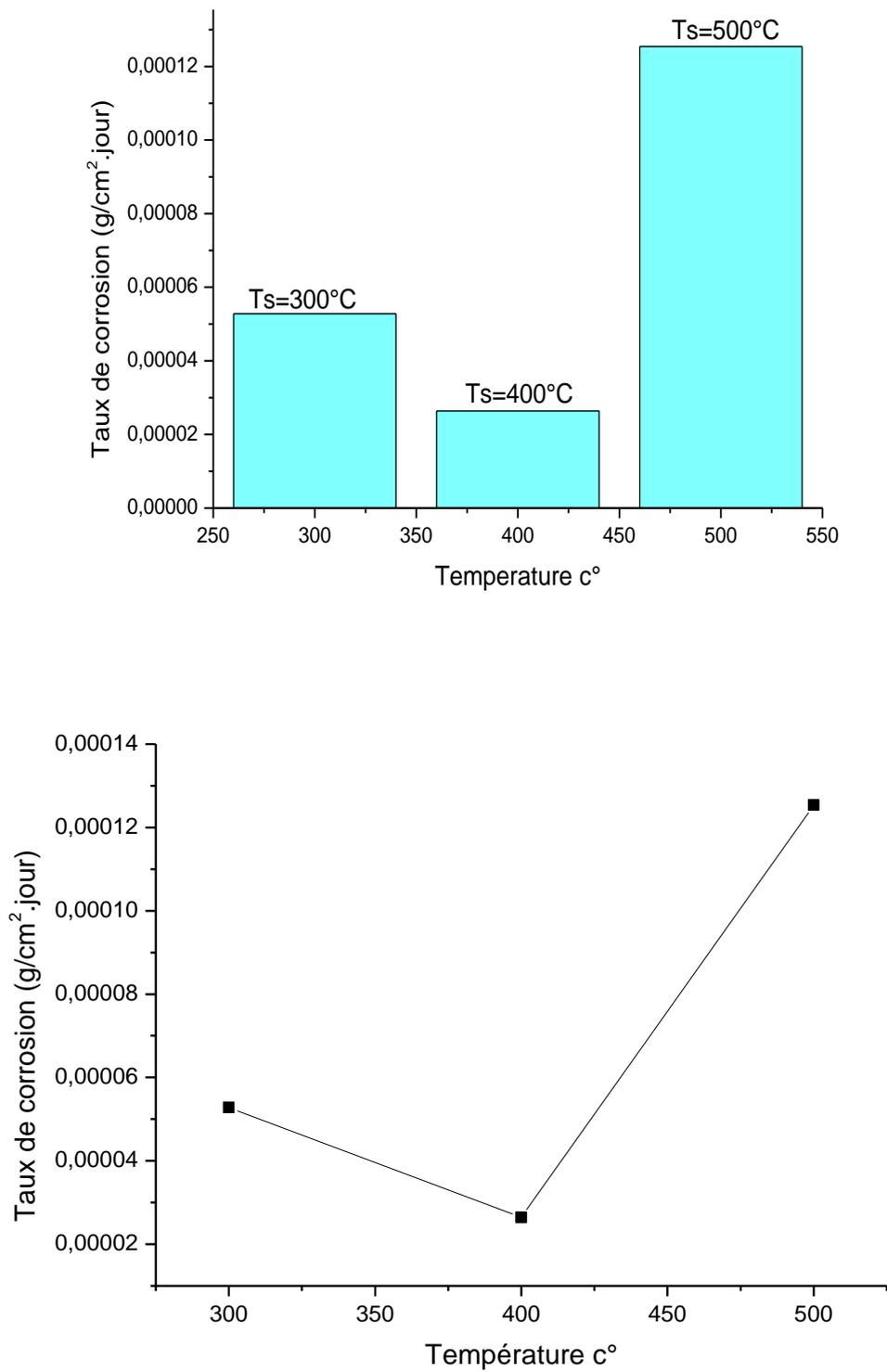


Figure4.7: Variation du taux de corrosion en fonction de la température du substrat

4.5.2.1. Examen de la surface:

4.5.2.1. A. La diffraction des rayons X:

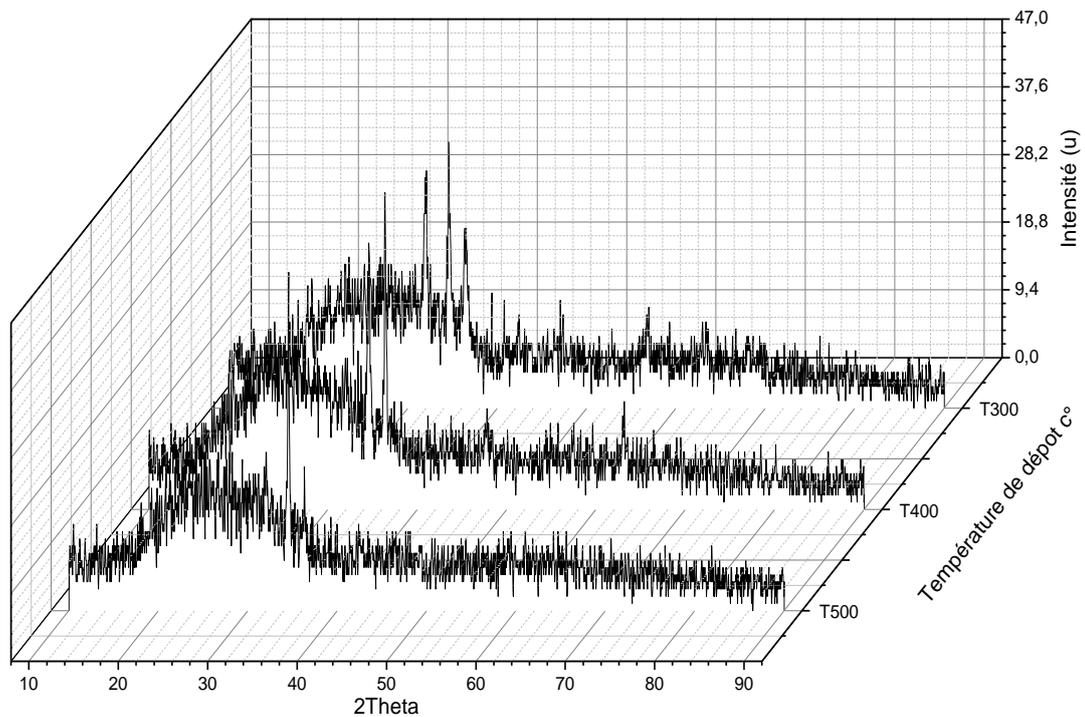


Figure4.8: Evolution des spectres de Diffraction des RX des couches minces du ZnO à des différentes températures de substrat après l'attaque chimique

Entre 300 °C et 400 °C, une densification de la couche de ZnO est remarquée et par conséquent le nombre de pores diminue ce qui est de même pour le taux de corrosion qui varie de à les spectres des RX figure 4.6 montrent bien une structure amorphe dominante avec quelques pics pour la température 400 °C qui prouve qu'à cette température on à obtenu la meilleure couche.

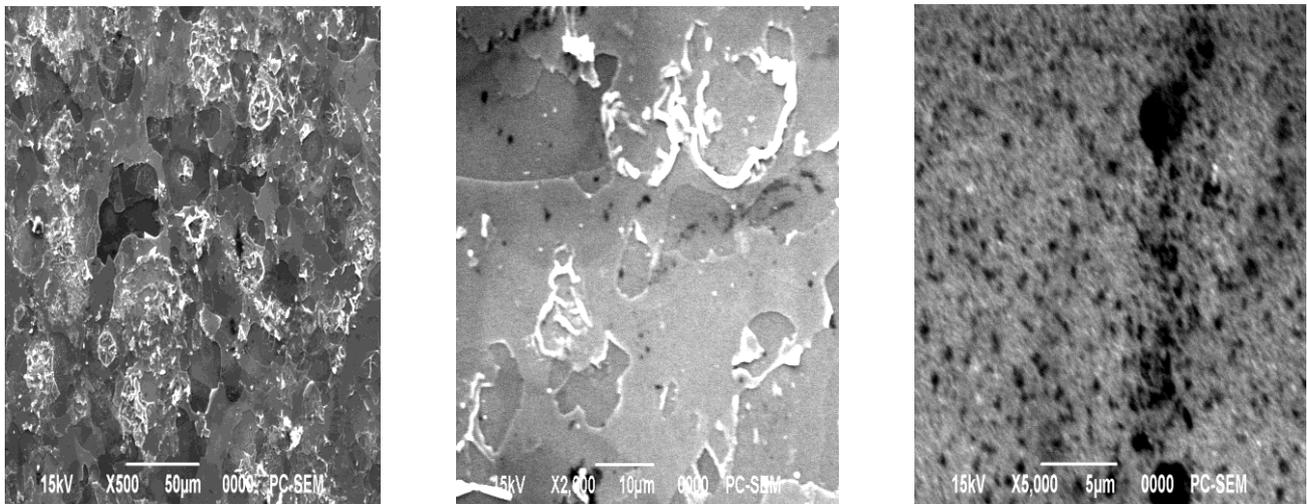
4.5.2.2. Morphologie Des Couches :

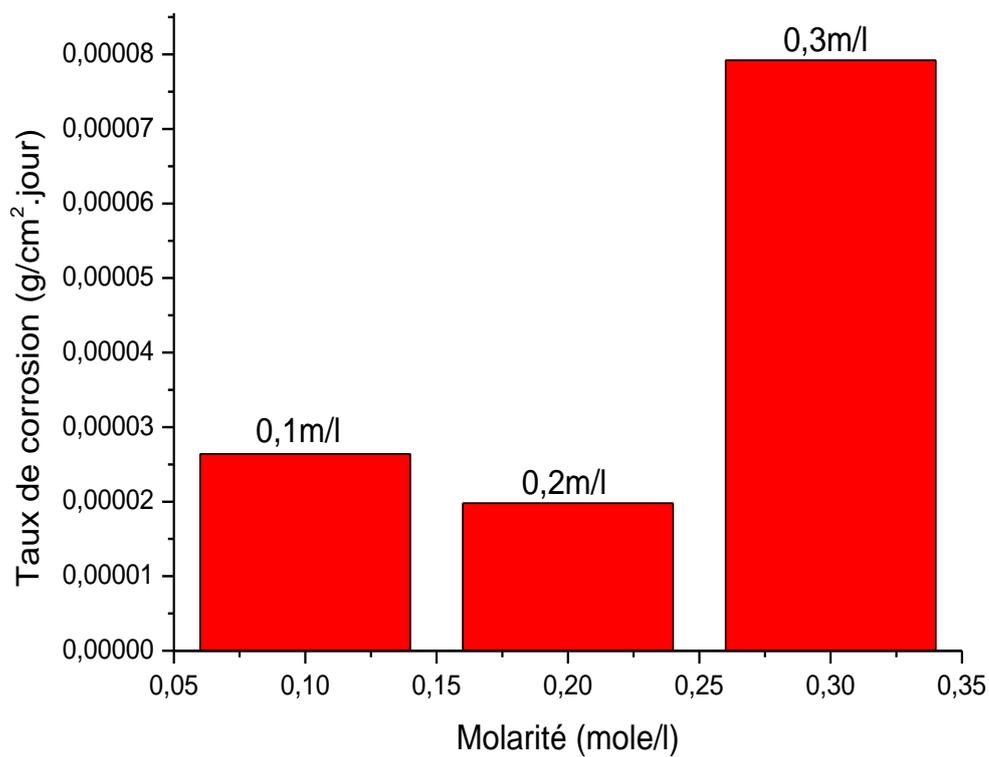
Figure4. 9: Micrographies MEB de la surface des couches de ZnO de différentes températures

Après l'attaque chimique a) T = 300 °C, (b) T = 400 °C, (c) T = 500 °C

4.5.3. L'INFLUENCE DE LA MOLARITE:

Tableau (4.2) taux de corrosion du dépôt des couches minces par la méthode de la masse perdu.

Echantillon	h(cm)	m_i (g)	m_f (g)	Δm (g)	Taux de corrosion (mg/cm ² .j)	S(cm ²)
0.1 mol /l	1.5	0.6891	0.6887	0.0004	0.0004	2.25
0.2 mol /l	1.5	0.6731	0.6728	0.0003	0.0002	2.25
0.3 mol /l	1.5	0.6540	0.6528	0.0012	0.0009	2.25



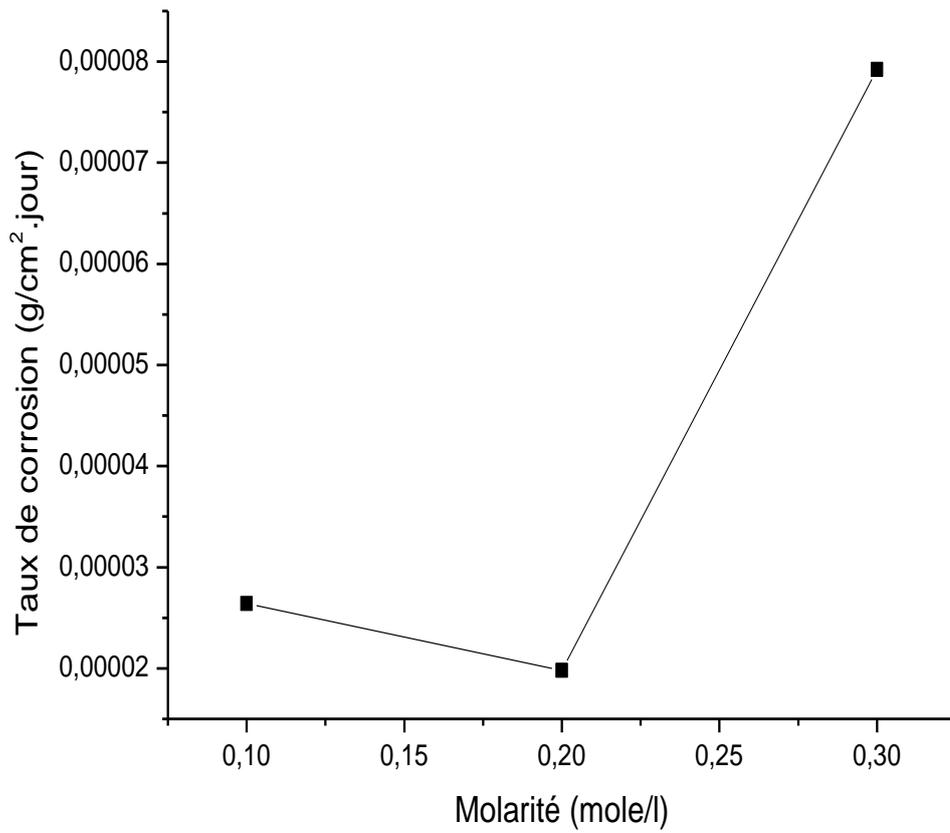


Figure4. 10: Variation du taux de corrosion en fonction de la molarité.

4.5.3.1. Examen de surface:

4.5.3.1. A. La diffraction des rayons X:

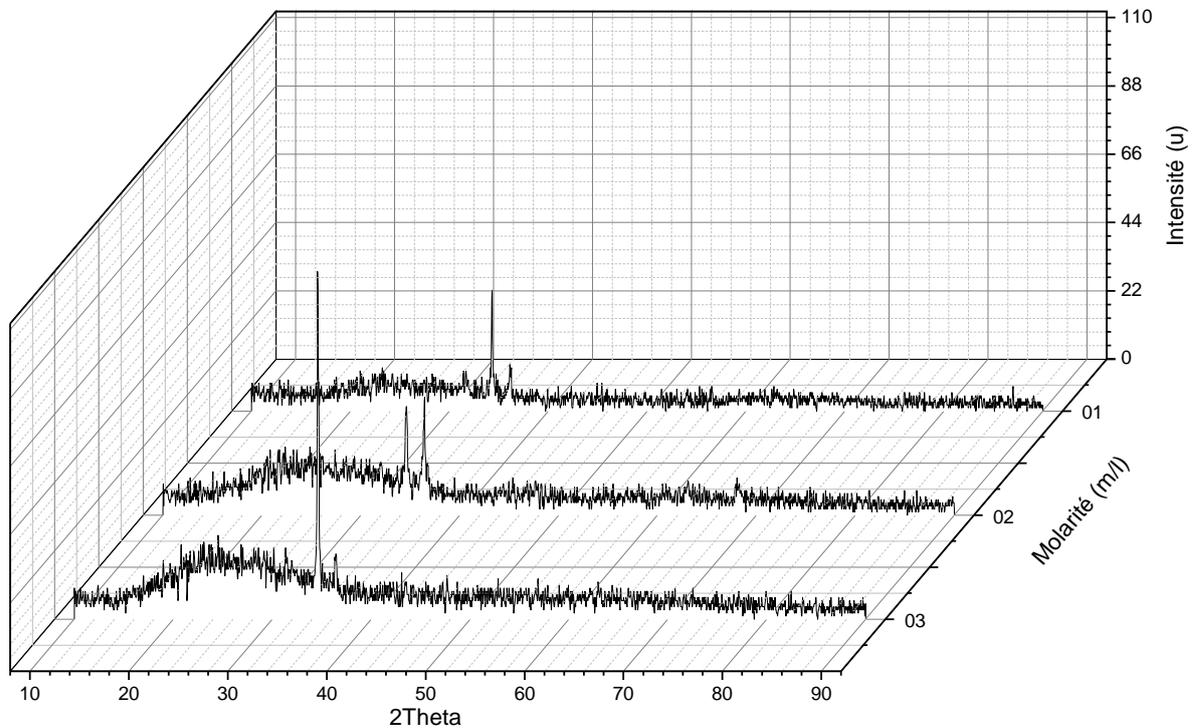


Figure4. 11: Evolution des spectres de Diffraction des RX des couches minces du ZNO à des différentes molarités à: 400 °C, après l'attaque chimique.

À 0.2 mol / l ,la structure cristalline des couches ZnO montre une bonne adhérence et une condensation, Convenable pour mieux résister à la corrosion.

L'amorphisation qui apparait à 0.3mol /l est peut être de à un taux de corrosion élevé suite à une délamination de la couche.

4.5.3.2. Morphologie Des Couches :

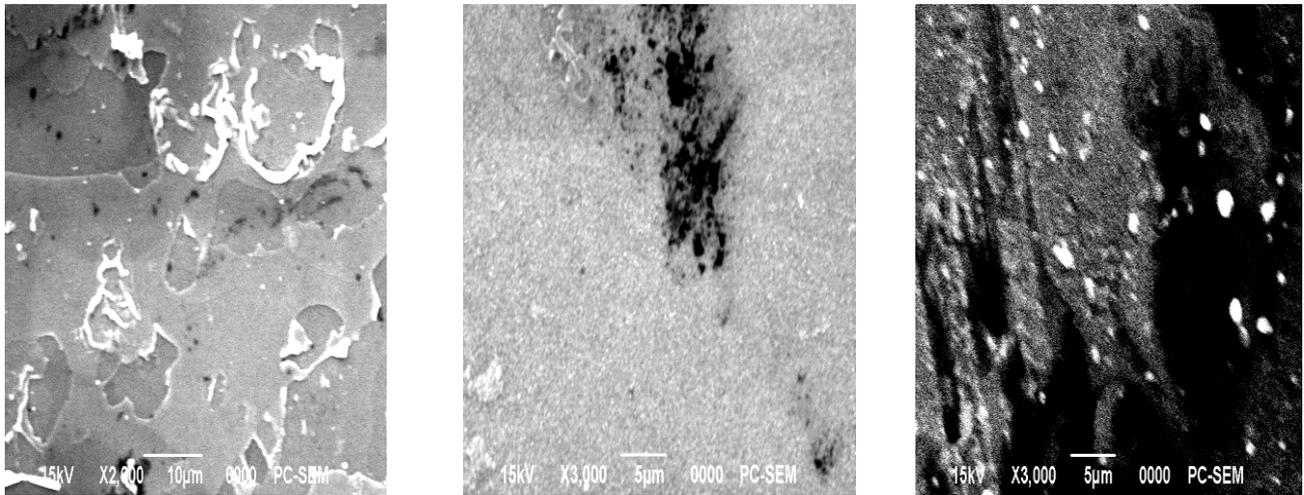


Figure4. 12: Micrographies MEB de la surface des couches de ZnO de différentes molarités:

Après l'attaque chimique a) $M=0,1\text{mol/l}$, (b) $M= 0,2\text{mol/l}$, (c) $M=0,3\text{mol/l}$,

4.5.4. L'INFLUENCE DU TEMPS DE DEPOT:

Tableau (4.3) taux de corrosion du dépôt des couches minces par la méthode de la masse perdu.

Echantillon	h(cm)	m_i (g)	m_f (g)	Δm (g)	Taux de corrosion (mg/cm ² .j)	S(cm ²)
4 min	1.5	0.6930	0.6925	0.0005	0.0004	2.25
5 min	1.5	0.6816	0.6804	0.0012	0.0025	2.25
7 min	1.5	0.6891	0.6887	0.0004	0.0009	2.25

Le test de la masse perdue dans le cas de déposition des couches minces du ZnO sur des substrats en verre chauffés à 400 °C pour différents temps du dépôt, montre que le taux de corrosion diminue à partir d'un temps de dépôt entre 4 et 5 min parce que la couche devient plus dense.

Après 5 à 7 minutes, la matière engendre plus de couches corrodées .le taux de corrosion devient plus important.

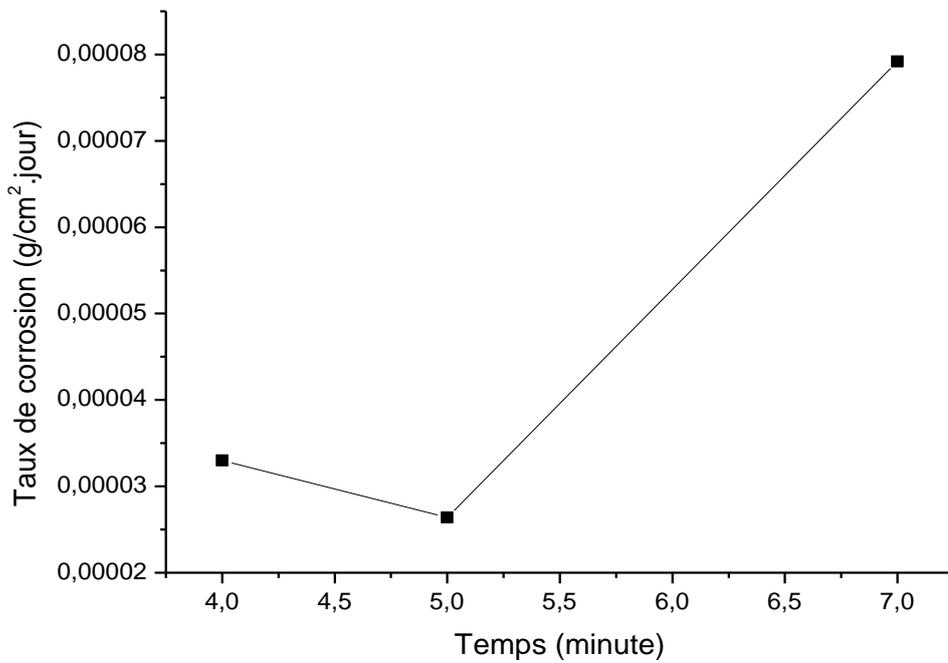
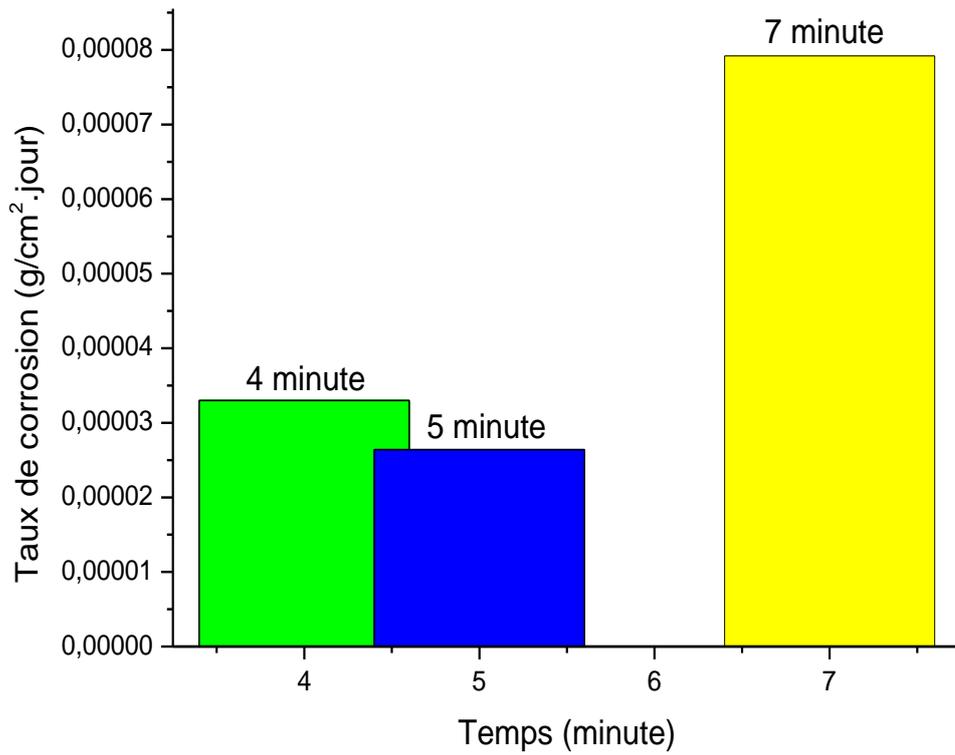


Figure4. 13 : Variation du taux de corrosion en fonction du temps de dépôts.

4.5.4.1. Examen de la surface:

4.5.4.1. A. La diffraction des rayons X:

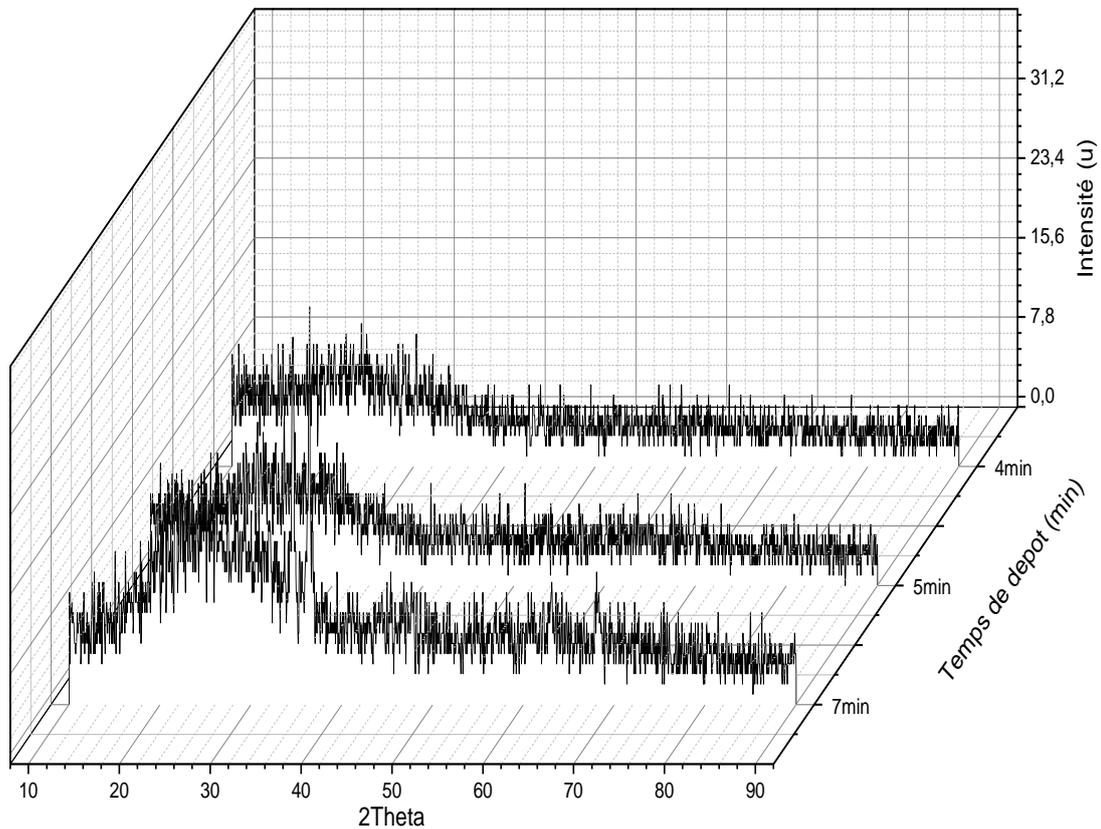


Figure4. 14: Evolution des spectres de Diffraction des RX des couches minces du ZNO à des différentes molarités à: 400 °C, après l'attaque chimique.

L'augmentation du temps de dépôt implique une augmentation de l'épaisseur de la couche et une cristallisation meilleure. Le comportement de ces couches à la corrosion est expliqué par ce phénomène.

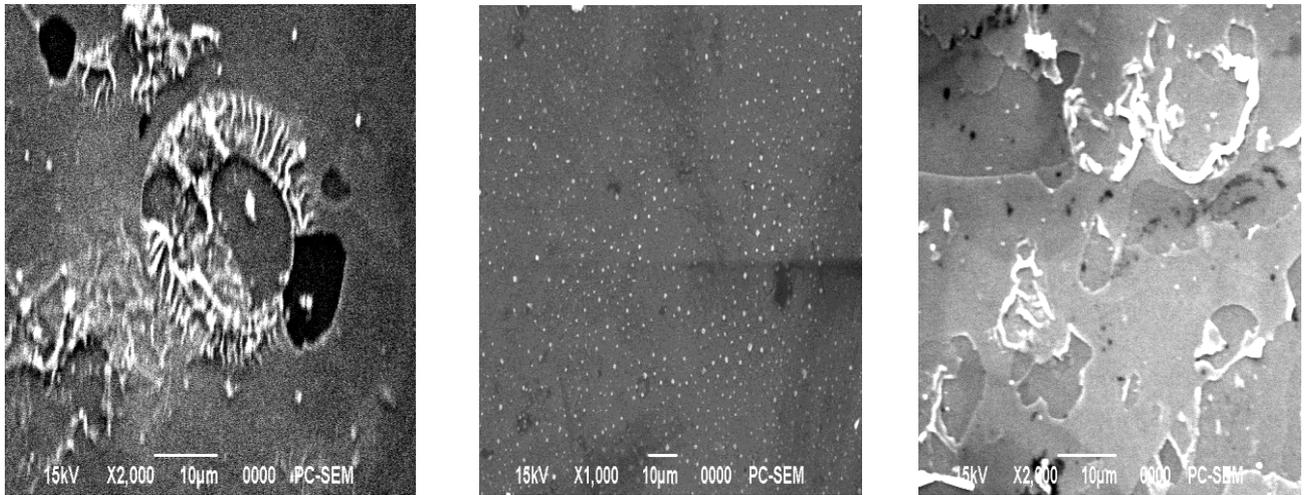
4.5.4.2. Morphologie Des Couches :

Figure4. 15: Micrographies MEB de la surface des couches de ZnO de différents temps de dépôt

Après l'attaques chimique a) $t=4$ min, (b) $t=5$ min, (c) $t=7$ min

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est de comprendre les mécanismes de corrosion des couches minces d'oxyde zinc (ZnO) qui sont élaborés par spray pyrolyse.

Dans la première partie de notre travail, nous avons élaboré une série de dépôt des films avec différents paramètres (températures du substrat, temps de dépôt, concentration de la solution,). Pour chaque série, les couches ont été caractérisées par différentes techniques; les rayons X pour l'étude structurale, la microscopie électronique à balayage pour l'étude l'état de surface (morphologie). Les films réalisés ont été effectués sur des substrats en verre pour des raisons de connaissance de ces substrats et pour des raisons économiques.

Dans la deuxième partie de travail, on a procédé a une caractérisation de la corrosion des couches par la technique d'immersion dans un milieu salin .on fin ont été caractérisées les couches par les même techniques.

L'étude de la corrosion des couches minces avec la température nous ont amené à définir deux gammes de température.

a- $300\text{ }^{\circ}\text{C} < T_s < 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec cette gamme de température, le teste d'immersion a confirmé que ces couches résistent bien aux phénomènes de corrosion.

b- $T_s > 400$ Au delà de cette température nous avons constaté de une vitesse de la corrosion est très grand.

Avec la différente molarité, on a trouvé.

$0,1\text{mol/l} < M < 0,2\text{mol/l}$ avec cette gamme de molarité, le teste d'immersion montre que la corrosion est diminué. Mais avec l augmentation de la molarité la vitesse de la corrosion augmente.

Les résultats obtenus pour le différent temps de dépôt sont:

Les couches minces qui préparé avec un temps de dépôt (de 5 a 7 min) sont les couches résistent bien aux phénomènes de corrosion,

Références bibliographiques

- [1] : **Ait Ahcene Tounsia**, élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc. Diffusion de l'argent et de manganèse ; thèse de magister ; université de Constantine.
- [2]:**K.Badeeker**. ann.phys (leipzig) 22 749.1907.
- [3]: **Goodman L.A** RCA Rev.1974;35:613.
- [4]:lampert c.m.sol energy mater.1981,6 :1.
- [5]: **Chopra K.L., Major S., Panday D.K** Thin Solid Films 1983,102:1.
- [6]: **Michel HJ. Leiste h.,Schiei-baiim k.d.,Halbritler J**.appl.surf.sci.1998,126 :57.
- [7]:**R.Ayouchi, D Leinen, F.Martin,M. Gabas, E.Dalchiele, J. R.Ramos-Barrado**, thin solid films426 (2003) 68-77.
- [8] :**M.Bender, E.Gagaoudakis, E.Douloufakis,E.Natsakou, N.Katsarakis, V. Cimalla, G.Liriakidis,E.Fortunato, P.Nunes, A.Marques,R.Martins**, thin solid films 418 (2002)45-50
- [9] :**C.H.Lee, L.Y. Lin**, Applied Surface Science 92 (1996)163-166.
- [10] : **Gérald Ferblantier, Alain Foucaran**, Elaboration de couches d'oxyde de zinc pour des applications à des capteurs piézoélectriques. CEM2-CNRS.
- [11] :**J.L.Deschanvres, B.Bochu Et J.C.Joubert**,J.Phy .1.3france 4(1994) 1243-1251.
- [12]:**B.J.Lokhand, M.D.Uplane**, Applied Surface Science 167 (2000) 243-246.
- [13] :**A.Bougrine, A.El Hichou, M. Addou,J. Ebothé, A.Kachouna, M.Troyon**, Materials Chemistry and Physics 80 (2003) 438-445
- [14] :**J.Mass, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar**, Materials Science And Engineering B103 (2003) 9-15.
- [15] :**B.N.Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwale**, Solar Energy Materials E solar cells.
- [16]:**Jinsoo Song ,I-Jun Park And Kyung- Hoon Yoon**,Journal Of The Korean Physical Society, Vol.29,No.2,April1996,pp.219-224.
- [17]j.l.van heerden, r.swanepoel, thin solid films 299 (1997) 72-77. A.
- [18] :**B.J.Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane**, Materials Letters 57 (2002) 573-579.
- [20] A. Chala. Thèse de doctorat .L'université de Biskra.2005.

- [21] S.T. Oyama. In the chemistry of transition metal carbides and nitrides. Blackie academic and Professional. New York.1996.
- [22] C. Collado ; et , al , C.R.A.d.S. Paris, Editor. Paris.1999.
- [23] A. Richardt , et A. –M.Durand. le vide , les couches minces, les couches dures, In fine, Paris.1994.
- [24] S. Niyomsoan, W.Grant, D.L.Olson et B. Mishra, thin solid films, 415(2002) 244- 247.
- [25] A. J.Aranson, D. Chen et W. H. Class, thin solid films; 72(1980)535-540.
- [26] A. Schulz, H-R .Stock, P. Mayer, J. Staeves, D. Schmoeckel. Surf. Coat. Technol; 94-95(1997)446.
- [27] L. Cunha , M Andritschky , L. Rebouta, R.Silva. thin solid films. 317(1998)351.
- [28] J. C. Prevot, Développement durable ; Mag' Mat, paris ; 2007.
- [29] E .Bardal, J.M.Drugli; materials science and engineering- corrosion Detection and Diagnosis.
- [30] Chekour; C.Nouveau; A.Chala; C.Labidi ; LPCM, Institut des Matériaux UMR6502, 2 rue de la Houssiniere BP 32229, 44322 Nantes.
- [31] L. Cunha, M. Andritschky, L. Rebouta, R. Silva**, corrosion of TiN, (TiAl)N and CrN Hard coatings produced by magnetron sputtering.université do Minho, Largo do Paco, 4719 Braga Codex, Potugal.
- [32] Wen-Jun Chou, Ge-Ping Yu, Jia-Hong Huang, corrosion science 43(2001) 2023-2035.
- [33] M.A.M. Ibrahim1, S.F.Korablov, M. Yoshimura, corrosion science 44(2002) 815-828.
- [34] Yan Wang, Derek O. Northwood, Journal of Power Sources 191(2009)483-488.
- [35] V.CHAPUSOT.Thèse de doctorat , institut national polytechnique de corraïne.
- [36] C.ROCHAIX, Electrochimie (thermodynamique- cinétique, Nathan, 1996.
- [37] A.S.LOIR, thèse de doctorat, université de Jean Monnet de Saint- Etienne, 2004.
- [38] A. Germidis, Thèse de doctorat , ENSMP, 1996.
- [39] M. Grange, Thèse de doctorat, ENSMP, 1998.
- [40] Javier Montes de Oca ; Yann Le Petitcorps ; Jean-Pierre Manaud; Matériaux 2002. [41] R. Joel, thèse de doctorat, Chapitre 3 : les revêtements pour outils-coupants, 2002;
- [42] B. Olivier, thèse de doctorat, Université de paris XI. 1991.

- [43] . L. Crolet, G, Beranger, traité matériaux métalliques. Technique de l'ingénieur, traité, M150.
- [44] Admin , L3 PC Projet appareillage DRX, 2009/2010.
- [45] L.Chekour, C.Nouveau, A.Chala,M.A.Djouadi, wear 255(2003)1438.
- [46] R.Lamni, Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse, (2005).
- [47] J.M.DORLOT, J.P.BAILON, J, MASOUNAVE, des matériaux, Polytechnique de Montréal, 1986.
- [48] D. Landolt, corrosion et chimie de surfaces des métaux, Press polytechniques et universitaire ROMANDES. 1993.
- [49] Bard.A.J, Faulkner.L.R, , Electrochimie – Principes, méthodes et applications. Ed, Masson Paris. (1983)
- [50] N. Dkhilli, mémoire de magister université de Biskra, 2010.
- [51] D.J. Cheng, W.P. Sun, M.H. Hon, The morphology and structure of chemically vapour deposited Ti(C,N) coatings, Thin Solid Films, vol. 146, p. 45-53 (1987).
- [52] Christophe Mendibide; Philippe Steyer; Jean –Pierre Millet; Matériaux 2002.
- [53] C. Labidi.. Thèse de doctorat, ENSAM, CER de Cluny. Parie ,2006.58
- [54]C.Nouveau,M.A.Djouadi, C.Décès Petit, M. Lambertin, Surface Coeting technologie. 142-144(2001)94.
- [55] Technologies propres de traitement de surfaces par vois sèche- 2004.
- [56] J.M. Chappé. Thèse de doctorat. Université de Franche-Comté.2005.1110.
- [57] H.Bentrah, , mémoire de magistère, université de Biskra.2007.