

*Techniques de dépôt
et méthodes de
synthèses*

2. Introduction

Les propriétés physiques du ZnO ne dépendent pas uniquement de sa composition chimique, mais aussi de la méthode utilisée pour sa préparation. Les couches minces d'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ce matériau. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur et par des procédés physique ou chimique.

Nous commencerons par la présentation des quelques données générales sur les couches minces, puis nous décrivons quelques techniques tout en réservant un développement plus détaillé à l'élaboration de couches minces en solution par la voie Sol-Gel associée « Spin-Coating », c'est la techniques qui a été utilisé dans ce travail.

2.1. Définition d'une couche mince

Une couche mince d'un matériau est telle que l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom et que cette faible distance entre les deux surfaces limite (quasi bidimensionnelle) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physique [1].

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

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

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

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

3. Méthodes d'élaborations des couches minces

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

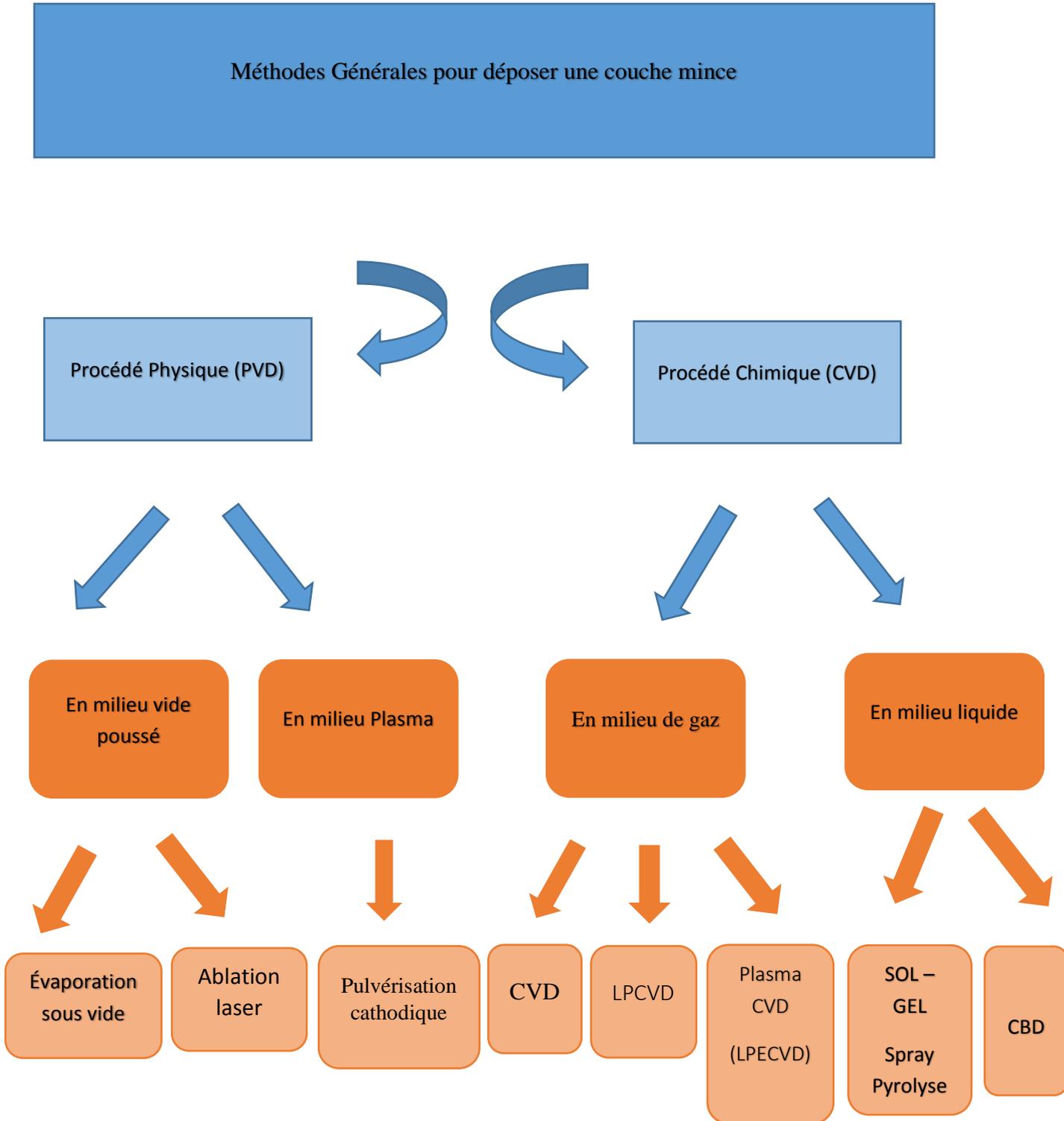


Figure 5 : Différentes méthodes d'élaboration des films minces [2].

3.1. Dépôt physique en phase vapeur

La technique PVD consiste simplement à évaporer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température à l'aide d'un filament par effet joule ou l'aide faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien à l'aide d'un laser. Une fois évaporé, le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée [3].

3.1.1. L'évaporation thermique

La technique d'évaporation thermique est très simple. Elle consiste simplement à chauffer un matériau placé dans un creuset, le flux de matériau évaporé suit une ligne droite à partir de la source au substrat [3].

3.1.2. L'évaporation par faisceau d'électron

L'évaporation par faisceau d'électrons est une technique qui consiste à évaporer un matériau placé dans un creuset porté à haut température par le bombardement d'un faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène chargé.

3.1.3. La pulvérisation

Cette technique est fréquemment utilisée pour produire des couches minces avec un courant continu (DC) ou radiofréquence (RF). La technique utilise le plasma formé par l'argon et l'oxygène. La pulvérisation est un processus qui peut se définir comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible suite à sa collision par des atomes neutres et ionisés d'un gaz rare et le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat que l'on désire recouvrir d'une couche mince.

3.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La technique CVD peut produire des matériaux solides de propriété très performant et d'une grande pureté ; ce qui fait d'elle une méthode efficace pour la croissance des nano fils de ZnO [4]. Ce procédé consiste à mettre le substrat en contact avec un plusieurs précurseurs en phase gazeuse, sous vide et dans une atmosphère contrôlée. Les précurseurs auront la capacité de réagir et /ou se décomposant à la surface du substrat pour produire le dépôt voulu. Les sous-produits en phase générés par les réactions chimiques, seront évacués par le flux gazeux présent, dans la réaction.

3.2.1. Avantages principaux des technique CVD sont les suivants

- L'obtention des couches de bonne qualité.
- Un excellent pouvoir de recouvrement.
- La facilité d'obtenir un grand nombre d'élément ou de composés chimique, notamment des revêtements contenant de l'hydrogène.
- Production de films uniformes, bien adhérent, à une vitesse de dépôt assez élevée, avec une bonne reproductibilité.
- Prix raisonnable pour la technique CVD conventionnelle [5].

3.2.2. Inconvénients des technique CVD

- Plusieurs paramètres entrent en jeu et être contrôlés : la concentration de vapeur, la composition du gaz, la température, le flux du gaz...
- Une décomposition incomplète des précurseurs peut laisser des impuretés indésirables dans le dépôt.

4. Les méthodes de spray pyrolyse et sol-gel

Les méthodes de spray pyrolyse et sol gel sont des techniques employant des solutions comme précurseurs. Pour ce genre de technologie à solution, la vitesse de retrait du liquide est un important paramètre qui peut affecter directement la porosité de la couche [6].

La méthode de dépôt d'être par voie sol-gel présente l'avantage d'être assez simple à mettre en œuvre et d'être peu couteuse. Elle ne nécessite pas d'équipements lourds et spécifiques comme la MOCVD « Métal organique chemical évapore déposition » et s'effectue sans vide [7].

5. Elaboration des couches minces par la voie sol-gel (spin-coating)

Dans ce travail, le choix des méthodes d'élaboration des couches minces de ZnO c'est porté sur la méthode sol-gel suite aux multiples avantages.

La source solide est occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique. Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées. Les procédés qui utilisent, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connues sous le nom de dépôt chimiques en phase vapeur, i.e. CVD (chimical vapor deposition) [8].

Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réaction d'hydrolyse-condensation à température proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être traités thermiquement.

5.1. Description

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution- gélification ». Avant que l'état de gel soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée « sol ». Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable [9].

Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé temps de gel (ou point de gel). Il existe deux voies de synthèse sol-gel, qui sont :

- ✚ Voie inorganique ou colloïdale : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère, mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- ✚ Voie métalo-organique ou polymérique : obtenue à partir des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie. Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse. Permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-OM.

Les deux voies de synthèse sont représentées sur la figure 6.

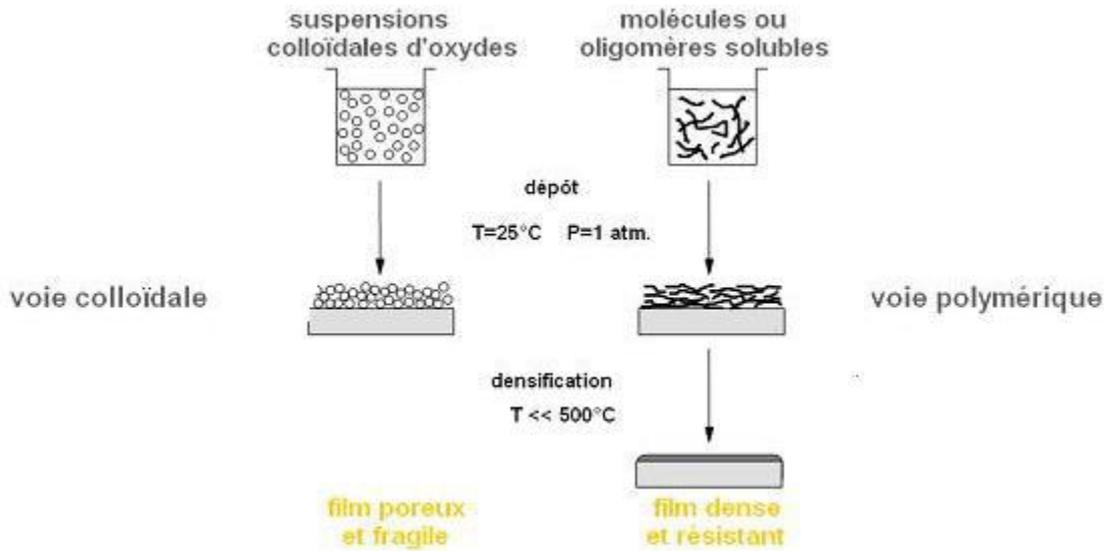


Figure 6 : Procédé sol-gel [10].

5.2. Principales techniques de dépôt de couche mince par voie sol-gel

Le principe du procédé sol-gel, abréviation de «solution –gélification» repose sur l’inutilisation d’une succession de réactions d’hydrolyse-condensation, à température modérée proche de l’ambient pour réparer des réseaux d’oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiques. C’est la méthode la plus utilisée pour générer des oxydes métalliques nanostructures tels que l’oxyde de zinc [11]. La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant et de l’eau.

5.2.1. Centrifugation ou spin-coating

Cette méthode consiste à élaborer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Elle a l’avantage d’être facilement mise en œuvre. Donnant d’excellents résultats sur les substrats plans dans les dimensions sont d’ordre du cm^2 avec des investissements modérés. Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, schématisées sur la figure (8) [12].

5.2.2. Etapes du procédé de spin-coating

- Le dépôt de la solution.
- Le début de la rotation ; la phase d’accélération provoque l’écoulement du liquide vers l’extérieur de substrat.
- La rotation à vitesse constante permet l’éjection de l’excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l’épaisseur du film de façon uniforme.

- L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

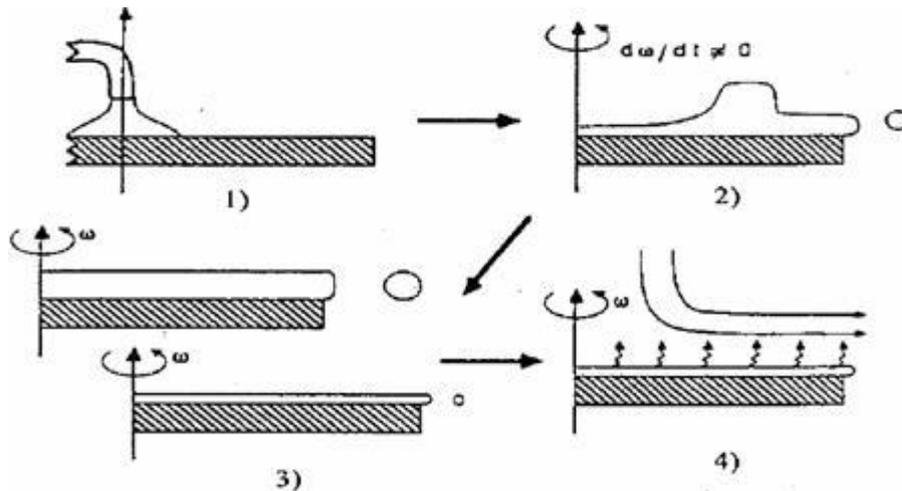


Figure 7 : Dépôt de couches minces par centrifugation ; les quatre étapes du dépôt

(W représente la vitesse de rotation du substrat) [11].

5.2.3. Trempage-tirage ou dip-coating

Cette méthode consiste à immerger le substrat dans la solution et la retirer dans des conditions très contrôlées et stables afin d'obtenir un film d'épaisseur régulière (figure 9), lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux.

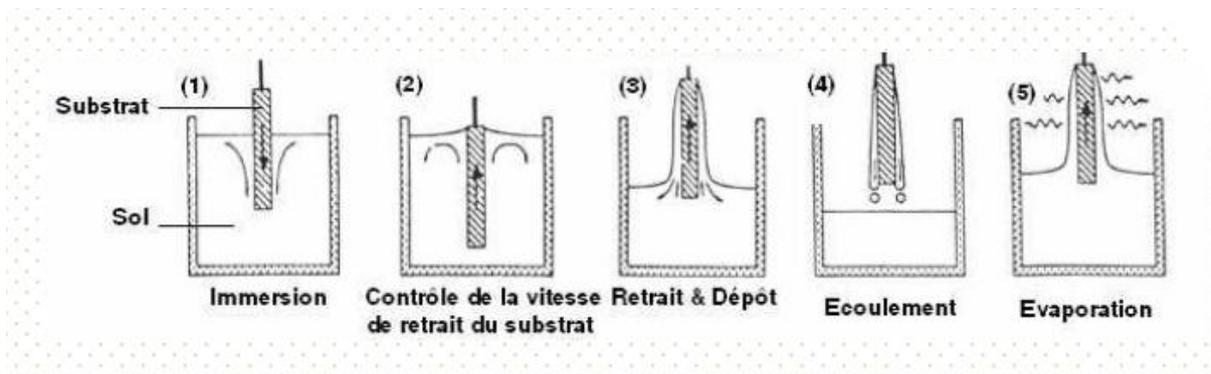


Figure 8 : Différentes étapes de l'obtention d'un dépôt lors du dip-coating [13].

6. Séchage du gel

Une fois gélifié, le matériau subit le séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage entraîne un rétrécissement de volume. Le procédé de séchage par évaporation pour l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux [9].

✚ Les Xérogels

Ce sont des gels séchés par voie évaporative. Ils sont obtenus par un séchage du sol à pression atmosphérique et à température ambiante ou légèrement supérieure (condition douces) présentant une texture poreuse due à l'évaporation des solvants [12].

✚ Les aérogels

Ce sont des gels séchés à vitesse d'évaporation importante mais constante. Ils sont très peu compacts, extrêmement poreux ou les pores sont de très faible dimension pouvant atteindre 90% d'où une densité très faible.

7. Réaction chimique dans le procédé sol-gel

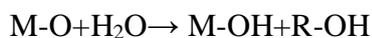
L'élaboration de réseaux d'oxydes par procédé sol-gel se déroule via des réactions de polymérisation inorganiques en solution à partir de précurseurs moléculaires, généralement des alcoxydes métalliques : $M(OR)_z$ M est un métal de degré d'oxydation z et OR est un groupement alcoxyde correspondant à un alcool déprotonné.

Les alcoxydes métalliques doivent être d'une grande pureté et présentent une solubilité élevée dans une grande variété de solvants. Cette condition de grande solubilité ne peut généralement être réalisée que dans des solvants organiques [9].

Cette polymérisation se déroule en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation. L'hydrolyse et la condensation d'alcoxydes métalliques sont équivalentes à une substitution nucléophile des ligands par des espèces hydrolysées XOH.



L'hydrolyse : ou $X=H$



Elle a pour but d'engendrer des fonctions réactives M-OH. La solution ainsi obtenue est appelée sol.

La condensation (cas où $X=M$)

Elle consiste en la conversion des fonctions hydroxy en espèce M-O-M. cela correspond à la formation du réseau macromoléculaire minérale peut alors se faire via des réactions de polycondensation avec élimination d'eau ou d'alcool :



8.1. Avantages du procédé sol-gel

- Faible coût énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés à une plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières première conventionnelles.
- Mis en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.
- Des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
- Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.
- Dépôt de couches minces sur deux faces du support en une seule opération.
- Réalisation de dépôt multi-composant en une seule opération [14].

8.2. Inconvénients du procédé sol-gel

- Coût des précurseur alcoxyde très élevé.
- Maitrise délicate du procédé et temps de processus longs.
- Manipulation d'une quantité important de solvant.
- Faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs certaine nanomètres, ce qui multiplie les risque de craquelures car ce qui augmente les risque de courts lors des tests électriques.

9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les différentes méthodes d'élaboration et technique de dépôt des couches de ZnO, en particulier la méthode sol-gel.

Référence

- [1] B. Boudine, Thèse de Doctorat, Université de Constantine (2005).
- [2] S. Boumellah, «Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse, Mémoire de Magistère», Université de Constantine (2017).
- [3] M. Toubane, « Etude des Propriétés Physiques des Couches Minces d'oxyde de zinc (ZnO) Elaboré par la Méthode Sol-Gel, Thèse de Doctorant », Université de Boumerdase (2017).
- [4] YG Habba, « Étude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l'environnement détection de gaz et dépollution de l'eau, Thèse de Doctorant », Université de paris Est (2017).
- [5] A. Elkhaim, « contribution au développement des matériaux nano-composites à base de ZnO et Polymère Etude structural et Optique, Mémoire de Magister», Université de Constantine (2015).
- [6] H. W. Ryu, B. S. Park, S.A. Akbar, W. S. Lee, K. J. Hong, Y. J. Seo, D. C. Shin, J. S. Park G P. Choi, « ZnO sol –gel derived porous film for CO gas sensing», Sens. Actuator. B96 (2003)717-722.
- [7] O. Lupan, T. Pauporté, L. Chow, B. Viana, F. Pellé, L.K. Ono, B. RoldanCuenva, H. Heinrich, «Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium», Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 1895-1907.
- [8] K. Mouhli, K. Taraft, « Elaboration des couches minces de ZnO et de ZnO : al par le procédé sol –gel», Mémoire DEA, Université de Bejaia, (2010).
- [9] S. Chelouche. « Propriétés des fenêtres optiques ZnO : Al pour cellules Solaires en couches minces à base de CIGS, Mémoire de Magister », Université de Sétif (2012)
- [10] dossier technique : le procédé sol gel.
<http://rescoll.fr/blog/wp-content/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf>
- [11] Charline Vaudour, «Les Nanoparticules dans les Produits Cosmétiques cas : Du TiO ZnO», 2014.
- [12] C. Boukaous, « Étude et caractérisation de nanomatériaux à basse d'oxyde métallique "ZnO" pour analyse d'humidité», Thèse de Doctorat, Université de Constantine (2014).
- [13] A. Mahroug, « Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par le technique sol gel-spin coating. Application au phot détection et au photo courant. Thèse de Doctorat », Université de Constantine (2015).
- [14] H. Dislich, «Sol-gel - science, processes and products», Journal of Non-Crystalline Solids. 80 (1986) 115-121.

Chapitre III

Elaboration des couches minces

1. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre toutes les démarches expérimentales qu'on à effectuer afin de réaliser nos couches minces, commençant par le nettoyage des substrats en verre, la préparation des solutions précurseurs et l'élaboration de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par la méthode chimique sol-gel avec le procédé Spin-Coating sur des substrats en verre à la température ambiante.

2. Elaboration de couches minces d'oxyde de Zinc par la technique sol-gel Spin –coating

Cette technique est utilisée principalement pour déposer la plus part des couches minces d'oxydes métallique comme ZnO en vue d'application dans différent domaines.

La figure 9 représente l'organigramme de synthèse de l'oxyde de Zinc pur et co-dopé Sn-Bi.

Par le procède sol-gel Spin-coating tel que développé pour réaliser ce travail, cette méthode comprend plusieurs étapes :

- Préparation des substrats.
- Préparation de la solution pour obtenir le liquide (sol).
- Dépôt de la solution sur le substrat qui subit une rotation à grande vitesse.
- Recuits de couches minces pour aboutir un matériau cristallisé.

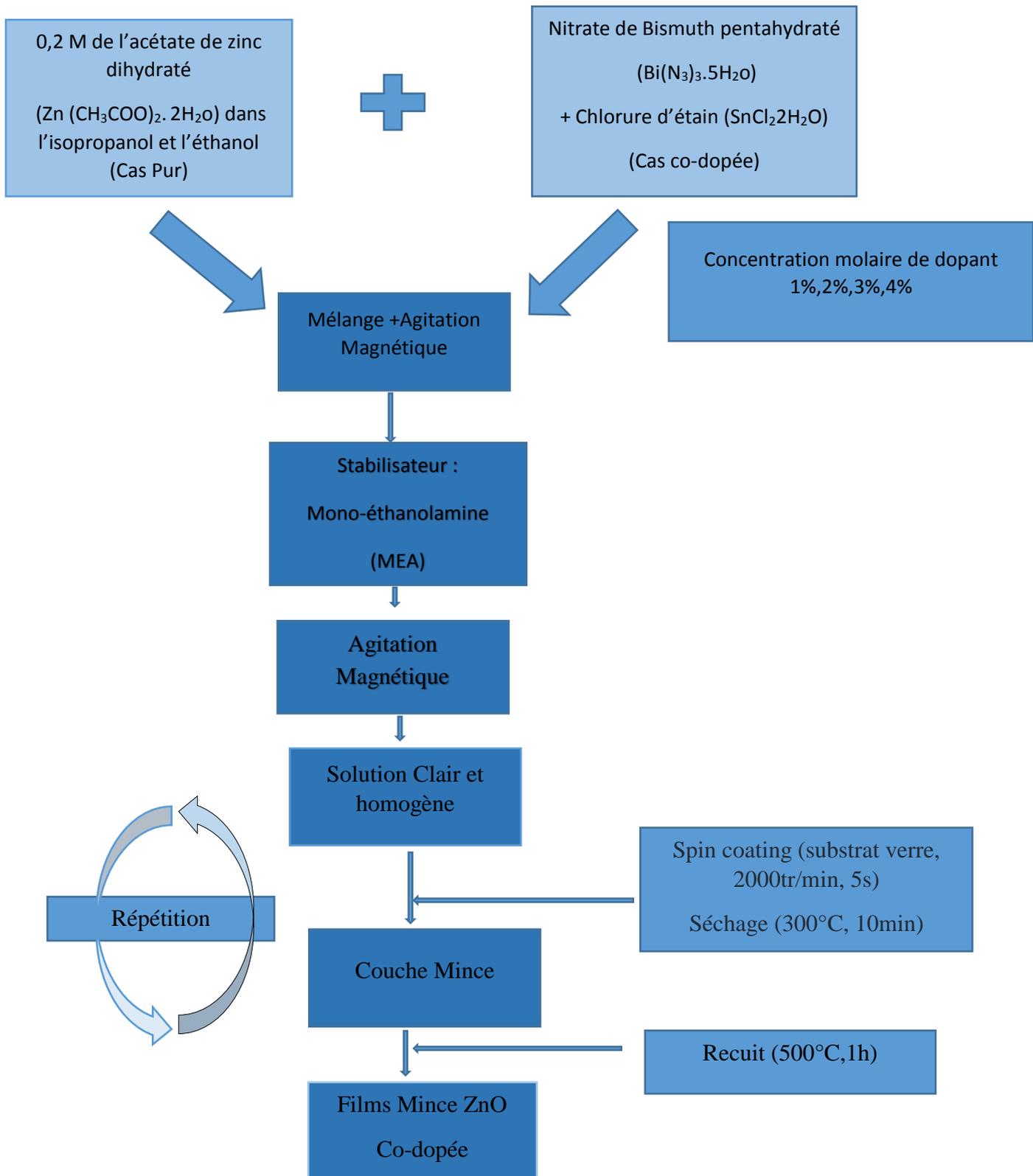


Figure 9 : Organigramme de synthèse de couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO) pur et co-dopé Bi, Sn par le technique spin-coating.

2.1. Préparation De La Solution

Le procureur

Produit : L'acétate de Zinc dihydraté

Apparence : Solide cristallin, blanc à odeur d'acide acétique

Formule moléculaire : $Zn(C_4H_6O_4) \cdot 2H_2O$

Forme : Solide

Densité : $1,735 \text{ g/cm}^3$

Masse molaire : $219,5 \text{ g/mole}$

Couleur : blanc



Les dopants

Produit : Nitrate de Bismuth pentahydraté

Formule moléculaire : $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$

Forme : solide

Densité : 2.83 g/cm^3

Masse moléculaire : $485,1 \text{ g/mol}$

Couleur : blanc



Produit : Chlorure d'étain dihydraté

Formule moléculaire : $SnCl_2 \cdot 2H_2O$

Forme : solide

Densité : 2.71 g/cm^3

Masse molaire : $225,63 \text{ g/mol}$

Couleur : blanc



Les Solvants

Produit : isopropanol (2-propanol)

Formule moléculaire : C_3H_8O

Forme : liquide

Densité : $0,786 \text{ g/m}^3$

Masse molaire : $60,1 \text{ g/mole}$

Couleur : Incolore



Produit : Ethanol

Formule moléculaire : C_2H_6O

Forme : liquide

Densité : 789 g/cm^3

Masse molaire : $46,07 \text{ g/mole}$

Couleur : Incolore

Le stabilisateur

Produit : Mono-éthanol amine

Formule Moléculaire : C_2H_7NO

Forme : liquide

Densité : $1,01 \text{ g/m}^3$

Masse molaire : $61,08 \text{ g/mole}$

Couleur : Incolore à jaune



2.2. Choix du substrat de dépôt

Les couches minces de ZnO co-dopées étudiés sont déposées sur un seul type de substrat. Ces substrats sont des lames de verre d'épaisseur égale à 1mm, découpés par un stylo à pointe. Ce choix de verre est du à trois raison :

- Son coefficient de dilatation thermique et très proche de celui du ZnO

($\alpha_{\text{verre}}=8,5.10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}}=7,2.10^{-6} \text{ k}^{-1}$ [1, 2]. De manière à favoriser une bonne adhérence et minimiser les contraintes thermiques à l'interface couche -substrat.

- Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films qui s'adapte bien pour leur transparence.
- Pour des raisons économiques : moins couteaux et disponible.

3. Nettoyage des substrats

Le nettoyage des substrats utilisé est celui qui est adopté durant plusieurs années dans l'élaboration de microscopie électronique et sciences des matériaux ; il se base sur :

- 1) Rinçage des substrats dans de l'eau savonneuse ;
- 2) Trempage des substrats dans l'eau distillée ;
- 3) Trempage des substrats dans HCl diluée jusqu'à 27%
- 4) Introduction des substrats dans différents bain à l'aide d'un bac ultra son :
 - ✚ L'acétone pendant 15 minutes.
 - ✚ L'éthanol pendant 15 minutes.
 - ✚ L'eau distillée pendant 20 minutes.

4. Choix du solvant

Le choix du solvant doit être basé sur des paramètres de telle sorte que celui-ci à une température d'évaporation basse de façon à ce qu'il puisse s'évaporer pendant le dépôt ainsi que son pouvoir de dissolution [3].

5. Préparation du substrat

Avant de réaliser les différents dépôts sur le substrat, ce dernier est soumis à une technique de nettoyage spécifique pour éliminer les impuretés superficielles (graisse, poussière...). Ces substrats sont tout nettoyés avec du savon commercial et rincés dans l'eau distillée. Après les substrats passés au bain ultrason, enfin séchés dans l'autoclave [4].



Figure 10 : Substrat de verre utilisé [5].

Pour effectuer une étude électrique des couches minces de ZnO. Nous avons utilisé des substrats en verre dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces de ZnO propres ; il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface. Le protocole de nettoyage de la surface de substrats est comme suit :

- Découpage des substrats à l'aide d'un stylo à point en différentes tailles selon la méthode de caractérisation qui sera utilisée ;
- Lavage avec l'acétone ;
- Rinçage à l'eau distillée
- Lavage avec l'éthanol ;
- Rinçage à l'eau distillée ;
- Séchage à l'aide d'un séchoir sous air.

Le lavage dans chaque bain dure cinq minutes et suivi par un rinçage dans l'eau distillée. On remonte la lame très doucement du bain et on évite de toucher la surface du substrat.

5.1. Préparation de la solution pour le ZnO pur (non dopé)

Des solutions de concentration molaire de 0,2 M ont été préparées par la dissolution de l'acétate de zinc dihydrate dans le solvant isopropanol et l'éthanol. Après 10 minutes de l'agitation magnétique, on ajoute un excès de monoéthanolamine (MEA) goutte par goutte jusqu'à le rapport molaire entre (MEA/Zn) atteint 0,75. Ce dernier joue le rôle d'un stabilisateur. La solution est ensuite portée sous l'agitation magnétique à 60 °C pendant 2h, dont la solution est devient claire, homogène et transparente. Pendant l'agitation, le bécher est couvert pour éviter de toute sorte de contamination et l'évaporation du méthanol.

5.2. Préparation des solutions pour le ZnO dopé Bismuth (Bi)

Pour la préparation des solutions afin de déposer le ZnO dopé Bismuth, nous avons suivi le même procédé que pour la préparation de ZnO pur. On dissout le nitrate de le Bismuth dans l'éthanol et l'acétate de zinc dans l'iso-propanol et après on mélange les deux solutions. Dans notre travail, nous avons utilisé le dopant (Bi) avec des concentrations molaires entre 1% et 4% [6].

5.3. Préparation des solutions pour le ZnO dopé étain (Sn)

Pour la préparation des solutions afin de déposer le ZnO dopé étain, nous avons suivi le même procédé que pour la préparation de ZnO pur et dopé Bi, on dissout le chlorure d'étain dans l'éthanol et l'acétate de zinc dans l'isopropanol et après on mélange les deux solutions.

Dans notre travail nous avons utilisé le dopant (Sn) avec des concentrations molaires entre 1% et 4%.

5.4. Préparation de la solution pour le ZnO co-dopé Bi-Sn

Pour la préparation des solutions afin de déposer le ZnO co-dopé Bi-Sn, nous avons suivi le même procède que pour la préparation ZnO pur. On dissout le chlorure d'étain avec nitrate du Bismuth dans l'éthanol et l'acétate de zinc dans l'isopropanol et après on mélange les deux solutions.

Dans notre travail, nous avons utilisé les dopants Bi avec des concentrations molaires 1%, 2%, 3 %, 4%, pour l'étain et 2%.

Sn : fixe (2%) et Bi : variable

Les solutions	Masse d'acétate de zinc (g)	Le volume de MEA (ml)	Masse de Sn fixé (2%) (g)	Masse de Bi (g)
ZnO : Bi (1%)	0,439	0,0907	0.0089	0.0095
ZnO : Bi (2%)				0.0192
ZnO : Bi (3%)				0.0287
ZnO : Bi (4%)				0.0385

6. Dépôt des couches minces par spin-coating

Le dépôt s'effectue à l'aide d'un montage de spin-coating Figure 11. Dans cette technique, quelques gouttes de la solution se distribuent de façon uniforme sur la surface du substrat fixé sur un support de vitesse contrôlée [7].

Toutes les couches ont été synthétisées dans les mêmes conditions :

- ✚ La vitesse de rotation est de 2000 tr/min pour un temps de rotation de 5 s ;
- ✚ Après chaque déposition, les couches sont séchées à 300 °C pendant 10 min ;

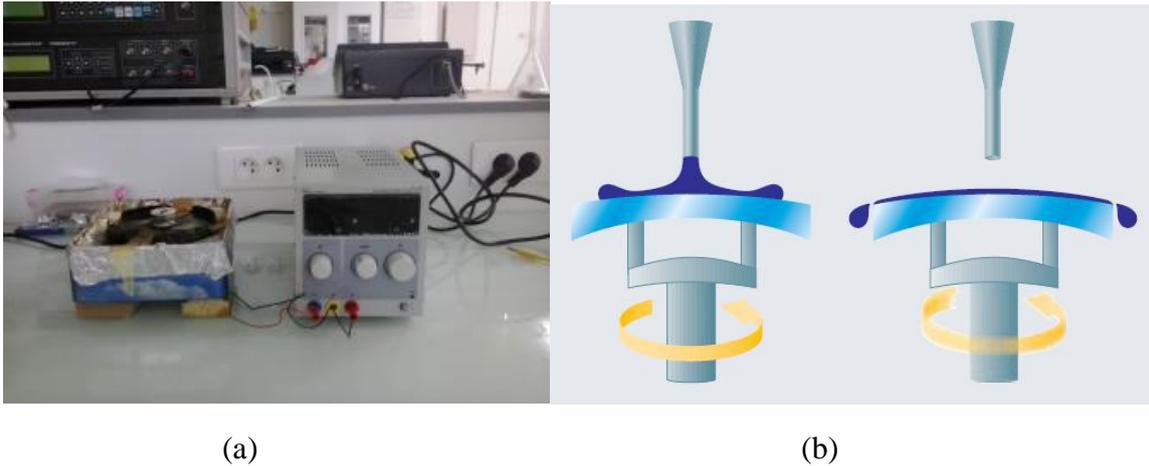


Figure 11 : La Méthode spin-coating pour l'élaboration de couches minces :

(a) photographie du montage expérimental du spin-coating utilisé,

(b) Schéma illustratif du dépôt par spin-coating.

7. Recuit des couches minces

Le traitement thermique opéré après l'élaboration de couches minces permet d'éliminer les résidus organiques des précurseurs utilisés dans les solutions, cristalliser et densifier les couches minces. Dans notre travail, le recuit des couches a été réalisé dans un four à 500 °C pendant 60 minutes.



Figure 12 : Four utilisée pour le recuit

8. Conclusion

Nous avons réussi à élaborer des couches minces de ZnO co-dopées en Bi-Sn déposées par la méthode sol-gel spin-coating à la température ambiante sur des substrats de verre.

Référence

- [1] N. Bouhssira M.S. Aida, A. Mosbah, J. Cellier, *Journal of Crystal Growth*. 312 (2010) 3286.
- [2] S. Benramache, B. Benhaoua, *Superlattices and microstructures*. 52 (2012) 815.
- [3] Y. Bakha, « Propriétés optoélectroniques de l'oxyde de zinc préparé chimiquement, phénomènes d'adsorption et application à la détection des gaz », Thèse de Doctorat, Université d'Oran (2013).
- [4] FZ. BEDIA, « Caractérisations et optimisations des dépôts des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) en vue d'applications dans les énergies renouvelables », Thèses de Doctorat, Université de Tlemcen (2015).
- [5] Z. Riane, « Synthèse et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) dopé indium, Mémoire de Master », Université de Jijel (2017).
- [6] H. Benelmadjat, « Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés, Thèse de Doctorat », Université de Constantine (2011).
- [7] A. Mahroug, « Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par le technique sol gel-spin coating. Application à la photodétection et au photo courant », Thèse de Doctorat, Université Constantine, 134 (2015) 248-251.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'étude du co-dopage des couches minces d'oxyde de zinc par Bi et Sn élaborées par la technique spin-coating. Cette technique permet d'obtenir des dépôts ayant des propriétés qui varient selon les conditions d'élaboration, afin d'étudier les effets du dopage sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces réalisées.

Summary

In this work, we prepared Bismuth and tin co-doped zinc oxide thin films by the spin-coating technique. The films were deposited on glass substrates at room temperature.

Key words: Thin film, co-doped ZnO, spin-coating.

Résumé

Dans ce travail de mémoire, nous avons préparé des films minces d'oxyde de zinc pur et co-dopés à l'étain et Bismuth (Sn-Bi) par la technique spin-coating. Les films ont été déposés sur des substrats de verre à la température ambiante.

Mots clés : Couche mince, ZnO co-dopé, spin-coating.

ملخص

قمنا في هذه المذكرة قمنا بتحضير الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك النقي والمطعمة بالقصدير والبسميت معا باستعمال تقنية تدوير المحلول. وضعت الأفلام على مساند الزجاج عند درجة حرارة الغرفة.

الكلمات المفتاحية:

الشرائح الرقيقة ، أكسيد الزنك المطعم بالمسادة ، تقنية تدوير المحلول.