

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

UNIVERSITE CONSTANTINE1  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre: .....  
Série: .....

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique

OPTION

*Cristallographie*

THEME

**Elaboration et caractérisation des couches minces nanocristallines**

Par : M<sup>elle</sup> *Hellal Mouna*

Soutenue le : 21 Mai 2014

Devant le jury :

Président :	Z. Ouili	Prof.	Université Constantine1
Rapporteur :	F. Boudjada	M.C.A.	Université Constantine1
Examineurs :	O. Halimi	Prof.	Université Constantine1
	C. Boudaren	Prof.	Université Constantine1

## **REMERCIEMENTS**

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cristallographie, Département de Physique, Faculté des Sciences de l'Université de Constantine1.

Je tiens à remercier Madame **F.BOUDJADA**, maître de conférences à l'Université Constantine1, pour avoir supervisée ce travail de recherche. Ces orientations et discussions Scientifique m'ont été d'une aide considérable.

Je remercie sincèrement Monsieur **Z.OUILI** professeur à l'Université Constantine1, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements, les plus sincères, sont également adressés à Madame **O.HALIMI** professeur à l'Université Constantine1 et Monsieur **C.BOUDAREN**, professeur à l'Université Constantine1 pour avoir accepté de juger mon travail.

Je tiens à remercier le professeur **A.KHARMOUCHE**, Directeur du Laboratoire d'Etudes des Surfaces et Interfaces des Matériaux Solides de l'Université de Sétif, pour son accueil, sa disponibilité et son aide précieuse.

Je remercie également **M.MAROUANI** maître de conférences à l'Université de Sétif et **M.LOCIF** professeur à l'Université de Sétif pour son accueil, sa disponibilité et son aide précieuse.

Je remercie également tout mes camarades et mes amies et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Rappels</b>	
I-1 : Propriétés physico-chimiques des oxydes.....	4
I-1-1 : Oxyde de zinc –ZnO-.....	4
I-1-1.a : Propriétés structurales .....	5
I-1-1.b : Propriétés électriques.....	6
I-1-1.c : Propriétés optiques.. ..	7
I-1-1.d : Structure de bandes électronique de ZnO.....	8
I-1-2 : Oxyde d'étain -SnO <sub>2</sub> -.....	8
I-1-2.a : Structure cristalline.....	8
I-1-2.b : Structure électronique.....	9
I-1-2.c : Domaines d'applications de l'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> .....	10
I-2 : Technique d'élaboration des couches minces.....	11
I-2-2 : La Méthode sol-gel.....	11
I-2-2.a : Chimie du procédé sol-gel.....	12
I-2-2.b : Le dépôt de films par la voie sol-gel.....	13
I-2-2.b.1 : Spin-Coating ou centrifugation.....	13
I-2-2.b.2 : Dip-Coating (méthode de trempage-retrait).....	14
I-2-2.b.3 : Meniscus-Coating.....	16
I-2-2.c : Avantages et inconvénients de la méthode sol-gel.....	17
<b>Chapitre II : Elaboration des films minces et techniques de caractérisation</b>	
II-1 : Elaboration des couches minces.....	18
II-1-1 : Choix des substrats.....	18
II-1-2 : Elaboration des films minces de ZnO pur et dopé.....	18
II-1-3 : Elaboration des films minces de polystyrène dopé SnO <sub>2</sub> (Ps/SnO <sub>2</sub> ).....	21
II-2 : Techniques de caractérisation.....	21
II-2-1 : Caractérisation optique par spectrométrie UV-visible.....	22
II-2-1.a : Concept théorique.....	22
II-2-1.b : spectromètre UV-visible utilisée.....	23
II-2-2 : Caractérisation électrique par la méthode de quatre points.....	24
II-2-3 : Caractérisation diélectrique-indice de réfraction-.....	25
II-2-3.a : Concept théorique.....	25

II-2-3.b : Extraction de l'indice n à partir d'un spectre UV-visible.....	28
II-2-4 : Caractérisation structurale.....	29
II-2-4-1 : La diffraction des rayons X.....	30
II-2-4-1.a : Concept théorique.....	30
II-2-4-1.b : Principe de fonctionnement du diffractomètre Bruker D8 Advance.....	32
II-2-4-2 : La spectrométrie Raman.....	33
II-2-4-2.a : Concept théorique.....	33
II-2-4-2.b : Description d'un spectromètre Raman.....	36
II-2-4-3 : La spectrométrie Infrarouge.....	37
II-2-4-3.a : Concept théorique.....	37
II-2-4-3.b : Description d'un spectromètre infrarouge à transformé de Fourier FTIR.....	40
II-2-4-4 : Spectrométrie de fluorescence X.....	42
II-2-4-4.a : Concept théorique.....	42
II-2-4-4.b : Description d'un spectromètre de fluorescence.....	45
<b><u>Chapitre III : Caractérisation structurale</u></b>	
III-1 : Caractérisation par la spectrométrie de fluorescence X.....	48
III-1-1 : Substrat en verre.....	48
III-1-2 : couche mince de ZnO pur.....	49
III-1-3 : couche mince de ZnO dopée 1% (Al/Co).....	50
III-1-4 : couche mince de ZnO dopée 1% (Ce).....	51
III-1-5 : couche mince de ZnO dopée 1% (Co).....	52
III-1-6 : Couche mince de ZnO dopée (1% Al + 1% Ce).....	53
III-1-7 : Couche mince de Ps/SnO <sub>2</sub> .....	54
III-2 : Caractérisation par la diffraction des rayons X (DRX).....	56
III-2.a : Caractérisation structurale des couches minces de ZnO.....	56
III-2.b : Caractérisation des couches minces de Ps pur et de Ps/SnO <sub>2</sub> .....	59
III-3 : Caractérisation par la spectroscopie Raman.....	62
III-3-1 : Caractérisation des films nanocristallines de ZnO.....	62
III-3-2 : Caractérisation des films nanocomposites de Ps/SnO <sub>2</sub> .....	63
III-4 : Caractérisation par la spectroscopie Infrarouge.....	65
III-4-1 : Caractérisation des couches minces de ZnO pur.....	65
III-4-2 : Caractérisation des couches minces de Ps/SnO <sub>2</sub> .....	66

## **Chapitre IV : Caractérisation optique**

IV-1 : Caractérisation optique par la spectroscopie UV-visible.....	68
IV-1-1 : Caractérisation des couches minces de ZnO.....	68
IV-1-1.a : Transmittance optique des couches minces de ZnO .....	68
IV-1-1.b : Absorbance optique des couches minces de ZnO .....	69
IV-1-2 : Caractérisation optique des films nanocomposites de Ps pur et de Ps/SnO <sub>2</sub> .....	73
IV-1-2.a : Transmittance optique des films minces de Ps pur et de Ps/SnO <sub>2</sub> .....	73
IV-1-2.b : Absorbance optique des films minces de Ps pur et de Ps/SnO <sub>2</sub> .....	74
IV-2 : Caractérisation électrique d'une couche mince de ZnO pur.....	77
IV-3 : Caractérisation diélectrique des couches minces de ZnO et Ps/SnO <sub>2</sub> .....	78
IV-3-1 : Mesure de l'indice de réfraction des couches minces de ZnO.....	78
IV-3-2 : Mesure de l'indice de réfraction d'un film mince de Ps/SnO <sub>2</sub> .....	80
<b><u>Conclusion générale</u></b> .....	81
<b><u>Perspectives</u></b> .....	83
<b><u>Références bibliographiques</u></b> .....	84

## *Introduction générale*

Actuellement, le challenge de manipuler les nanomatériaux cristallins, à applications optoélectroniques, s'est répercuté sur les techniques de synthèse dont celles de l'élaboration des couches minces tels que : le dépôt par laser pulsé (PLD), le dépôt métal-organique en vapeur chimique (MOCVD), l'épitaxie par jet moléculaire (MBE), La pyrolyse par spray et le processus sol-gel. Malgré le fait que ces dernières ont connus des progrès spectaculaires, la méthode sol-gel s'est imposée par sa simplicité et surtout par la qualité des films minces élaborés.

La méthode sol-gel a été largement utilisée dans l'élaboration des films minces nanocristallins d'oxydes transparents conducteurs (TCO) qui font l'objet d'une étude exclusive à cause de leur usage comme électrodes transparentes dans les cellules photovoltaïques (source d'énergie renouvelable) [1]. Ces oxydes, à cause de leur gap d'énergie élevé, n'absorbent pas les photons d'énergies inférieures à l'énergie du gap d'où leur transparence optique dans le visible et sont des semi-conducteurs dégénérés caractérisés par un niveau de Fermi proche de la bande de conduction. Avec un fort dopage, le niveau de Fermi peut translater vers les hauts niveaux d'énergies situés à l'intérieur de la bande de conduction les rendant ainsi conducteurs. Parmi ces oxydes transparents figurent l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) qui de par leurs propriétés physico-chimiques sont des candidats prometteurs dans la technologie future des couches minces et aux quels est consacré ce travail de recherche.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire semi-conducteur du type n. A température ambiante, sous forme nanométrique, il est de structure hexagonale du type wurtzite, blende ou rochsalt avec un large gap optique direct ( $E_g = 3.3\text{eV}$ ) et la plus forte énergie excitonique ( $E_{\text{excit}} = 60\text{ MeV}$ ) de l'ensemble des semi-conducteurs susceptibles d'être utilisés dans les technologies de pointes. De par cette énergie, il est attractive d'où une émission excitonique très efficace surtout à haute température [2]. Non toxique et d'une transparence optique allant de 400 à 2000 nm, il est stable dans le plasma à hydrogène. Les films minces de ZnO sont présents dans les cellules solaires, leur conductivité électrique est due aux lacunes d'oxygènes ou à un excès d'atomes de zinc en position interstitielle. Les propriétés piézoélectriques avec lesquelles se caractérisent les films minces de ZnO sont une conséquence directe d'une croissance préférentielle selon l'axe c (axe perpendiculaire au substrat de dépôt). Aussi, ces films sont utilisés dans les détecteurs à gaz et dans les techniques de spintroniques et les nanolasers [3].

En parallèle, aux conditions ordinaires de température et de pression, les nanocristallites de l'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>); semi-conducteur de type n à grand gap direct ( $E_g = 3.8\text{eV}$ ), cristallise dans le système tétragonal type rutile [4]. Néanmoins, à température et pression relativement bas, la

phase métastable orthorhombique peut exister où son gap d'énergie passe de 3.8eV à 4.02 eV d'où une transparence accrue comparée à celle de la phase rutile.

L'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) est inerte chimiquement, résistant aux hautes températures ( $T_{\text{fusion}}=1620\text{C}^\circ$ ) et isolant. Optiquement, il est transparent dans le visible et devient opaque au-delà de 1200 nm, très absorbant dans le domaine ultraviolet et possède une grande réflectivité dans l'infrarouge. Les films minces de  $\text{SnO}_2$  pur sont utilisés en tant qu'anode dans les processus électrochimiques d'oxydation des composés organiques, dans les piles à lithium, les cellules photovoltaïques et en tant que détecteur des gaz toxiques [5, 6, 7] et catalyseur sélectif.

Dispersé dans une matrice organique tel que le polystyrène (Ps), les films minces ( $\text{Ps/SnO}_2$ ) possèdent à leur tour des propriétés similaires.

Avec des propriétés aussi intéressantes et très variées et en raison de leurs intérêt croissant dans les applications de pointe [8, 9], la recherche des conditions optimales d'élaboration des films minces de  $\text{ZnO}$  et  $\text{Ps/SnO}_2$  avec une bonne qualité nanocristalline a prédominée dans notre travail. Nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales des films minces élaborés et aux propriétés optiques, vu l'influence directe des conditions locales d'élaboration. Ce travail de recherche se présente en quatre chapitres avec une conclusion générale.

-Dans le premier chapitre, nous décrivons un rappel sur les propriétés physico-chimiques des oxydes de zinc ( $\text{ZnO}$ ) et d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) et les méthodes d'élaboration et particulièrement la méthode sol-gel.

-Le second est consacré à l'explication des étapes expérimentales de préparation et d'élaboration des couches minces de  $\text{ZnO}$  pur et dopées et des couches minces de  $\text{Ps/SnO}_2$ , et à la présentation des techniques de caractérisation de ces couches minces tels que : la spectrométrie UV-visible, la méthode de quatre points, la diffraction des RX (DRX), la spectroscopie Raman, la spectroscopie infrarouge (FTIR) et la spectrométrie de fluorescence X.

-Dans le troisième chapitre, notre attention était focalisée sur l'étude structurale des couches minces de  $\text{ZnO}$  pur et dopées et des couches minces de  $\text{Ps/SnO}_2$  par l'enregistrement et l'interprétation des données de la DRX, fluorescence X, Raman et IR.

-Le dernier chapitre est réservé à l'étude des propriétés optique des couches minces de  $\text{ZnO}$  pur et dopées et des couches minces de  $\text{Ps/SnO}_2$ . Parmi ces propriétés figure: Le gap d'énergie ( $E_g$ ), l'indice de réfraction ( $n$ ) et la résistivité électrique ( $R$ ).

-En fin, nous terminons notre manuscrit par une conclusion générale.

# **Chapitre I : Rappels**



Ce chapitre de rappels est scindé en deux parties distinctes.

La première partie englobe la présentation des propriétés physico-chimiques des deux matériaux oxydes utilisés pour élaborer nos films minces : l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>).

Alors que la deuxième partie est réservée à l'exposition de différentes techniques d'élaboration des films minces en mettant l'accent particulièrement sur la technique sol-gel qui nous avons utilisé lors de ce travail de recherche.

## **I-1 : Propriétés physico-chimiques des oxydes**

Dans la famille d'oxydes, nous citons les oxydes transparents conducteurs (TCO) dont l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>). Ces oxydes sont des semi conducteurs dégénères du type n.

Présentés sous la forme de films minces, leur conduction augmente et ce à cause de l'apparition des lacunes d'oxygène. Ces lacunes générant sous la bande de conduction (BC) des niveaux énergétiques susceptibles de s'ioniser.

### **I-1-1 : Oxyde de zinc -ZnO-**

L'oxyde de zinc appelé également blanc de zinc ou zincite est un produit chimique inorganique de formule ZnO et de couleur blanche à l'état purifié. Dans la nature il apparaît sous forme de minerai rouge contenant beaucoup d'impuretés (manganèse,...). Il est utilisé sous forme de poudre par les alchimistes et est employé en médecine comme anti-inflammatoire. A noter que ; sa première utilisation fut rapportée par Guyton de Morveau en 1782, et sa non toxicité [10].

L'amélioration de la technique de la production de l'oxyde de zinc en grande quantité et la commercialisation effective fut entamée au XIX siècle par la maison Wurson et Newton à Londres (1834) qui l'écoule sous le nom de blanc de chine.

L'analyse de l'oxyde de zinc par voie sèche s'effectue selon deux procédés industriels l'un direct et l'autre indirect. Dans le premier, le passage du minerai à l'oxyde est direct. Dans le second, l'usage du zinc métallique est préconisé. A noter que les deux procédés fournissent l'oxyde de zinc à pureté inégale et avec des propriétés physico-chimiques différentes [11].

L'oxyde de zinc (ZnO) classé parmi les semi-conducteur, possède de nombreuses potentialités d'application en raison de ses propriétés spécifiques tels que : une résistivité variant entre 10<sup>-3</sup> et 10<sup>5</sup> Ωcm [12], une quasi-parfaite transparence dans le domaine du visible avec un coefficient de transmission de 90 % dans le spectre visible et une conductivité contrôlée par les

paramètres d'élaboration grâce au dopage par des impuretés. Généralement, ces dernières sont habituellement les éléments du groupe III dans le tableau périodique.

Dans le domaine de photo voltaïque, les films minces de ZnO possédant une bonne stabilité chimique contre le plasma d'hydrogène [13] paramètre prépondérant dans la fabrication des cellules solaires basées sur le Si-H.

En fin, dans les nouvelles technologies, les couches minces de ZnO sont utilisées dans les sondes de gaz, les électrodes dans les piles solaires, en tant que fenêtres optiques [13,14] et dans les varistors [15].

### **I-1-1.a : Propriétés structurales**

Un monocristal parfait de l'oxyde de zinc (ZnO) est constitué d'atomes de zinc (Zn) et d'atomes d'oxygène (O) liés par des liaisons covalentes, (les atomes de zinc et d'oxygène mettent leurs électrons en commun afin de remplir leurs couches électroniques respectives, jusqu'à l'obtention de la configuration la plus favorable en énergie de formation). Cependant, en raison de la forte électronégativité de l'oxygène, les électrons d'équivalence du zinc sont aspirés d'où le caractère partiellement ionique (caractère polaire) de la liaison Zn-O.

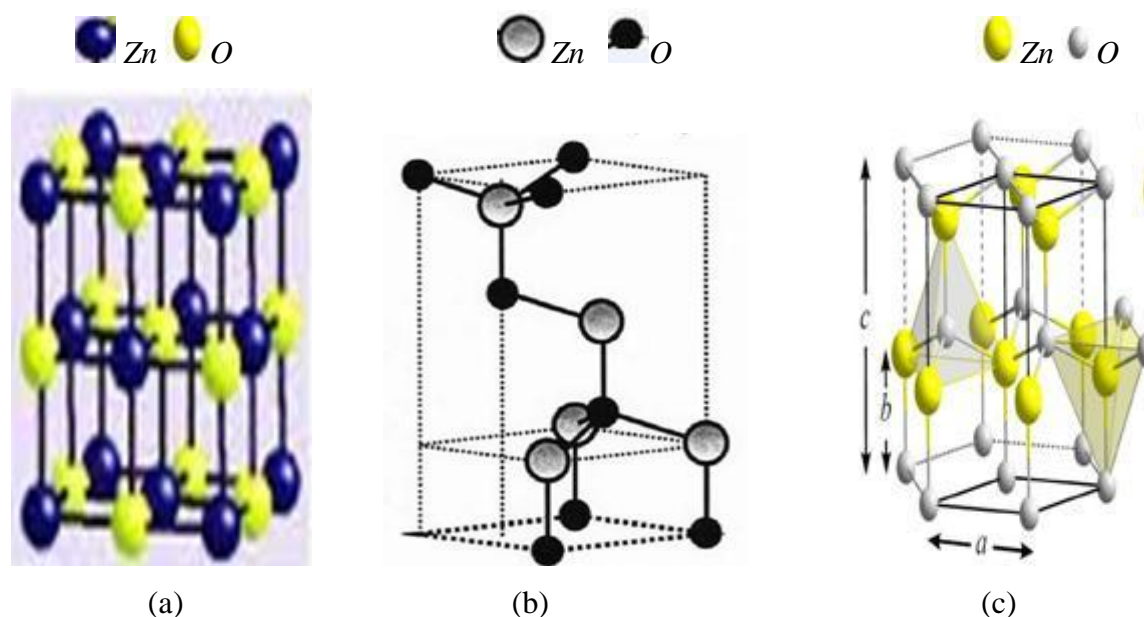
En cristallographie, les composés possédant un tel type de liaison cristallisent avec des mailles wurtzites. Ainsi, à température et pression ordinaires, l'oxyde de zinc cristallise avec telle maille (Figure I.1.c) au même type que le chlorure de sodium (NaCl) à haute pression et température [16].

Les propriétés de symétrie de la maille wurtzite que peut posséder les composés à liaisons covalentes confèrent à l'oxyde de zinc (ZnO) un groupe d'espace  $P6_3mc$  ( $C^4_{6v}$ ) (Voir la fiche JCPDS page 68).

Le paramètre généralement utilisé pour caractériser les positions équivalentes dans la maille cristalline est définie par  $u = 1/3(a/c)^2 + 1/4$  [16]. A noter que la maille wurtzite peut être décrite par l'alternance de deux réseaux de type hexagonal compact l'un de  $Zn^{2+}$  et l'autre de  $O^{2-}$  décalés d'un vecteur  $u$ . Les paramètres de la maille primitive du ZnO dans les conditions normales de température et de pression sont donnés par  $a = 3,2498 \text{ \AA}$  et  $c = 5,2066 \text{ \AA}$ .

A noter que dans les structures wurtzite, lorsque la pression augmente, ce type de structure devient rapidement instable, ainsi avec une pression autour de 10 GPa et toujours à la température ambiante. Une transition de phase se produit transférant ainsi la phase wurtzite à la phase NaCl (maille cubique à face centrée) illustrée sur la Figure I.1.a. Ce type de maille cristalline amène une diminution du volume de la maille élémentaire d'environ 17 % et est typique des composés

ioniques. A rappeler, qu'elle est métastable pour ZnO aux conditions ordinaires de température et de pression. La dernière forme cristallographique possible pour ZnO est la phase zinc-blende présentée sur la Figure I.1.b, qui reste peu étudiée. Cette dernière n'est accessible qu'en faisant croître du ZnO sur un substrat lui aussi possédant la structure zinc- blende.



**Figure I.1:** Structure cristalline de ZnO en phase :  
 a) Rocksalt  
 b) Zinc blende  
 c) wurtzite.

### I-1-1.b : Propriétés électriques

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur du groupe  $A^{II}B^{IV}$  sur le tableau périodique, présent une bande interdite d'environ 3,3 eV. Cette propriété l'intègre parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [17].

Suivant le mode de préparation et le taux de dopage de l'oxyde de zinc (ZnO), cette bande peut varier entre 3,30 eV et 3,39 eV [18 ,19], et ce soit générant ainsi des modifications larges dans ses propriétés physico-chimiques :

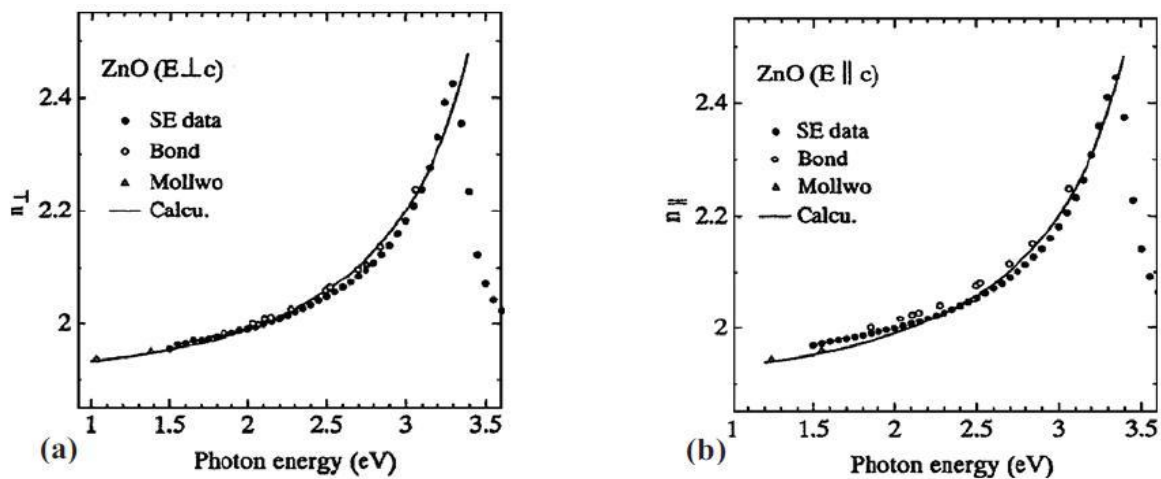
- En s'écartant de la stœchiométrie ZnO. Ceci est principalement causé par l'introduction des atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [20].
- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (éléments du groupe VII du tableau périodique simple : F, Cl,...). A titre d'exemple, le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, d'où la réduction de la rapidité d'oxydation du Zn [21]. Ce phénomène est d'une grande importance car

il réduit considérablement l'adsorption d'oxygène ; l'adsorption allant à l'encontre de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent. Uniquement par dopage, une semi conductivité de type n est obtenue et que les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés ( $\sim 10^{20}$  atomes/cm<sup>3</sup>), permettant ainsi d'atteindre des résistivités très faibles ( $\sim 10^{-4}$  Ω.cm) [22].

### I-1-1.c : Propriétés optiques

Ayant un gap large, l'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible d'où son classement parmi les oxydes transparents conducteurs.

Du fait de l'anisotropie de la structure cristalline hexagonale de ZnO, la propagation de la lumière dans un cristal de ZnO sera soumise au phénomène de la biréfringence optique. Cependant la propagation de la lumière se fait selon deux directions : l'une avec une polarisation parallèle à l'axe optique du cristal (l'axe  $c$ ) ayant un indice de réfraction ( $n_o$ ) ordinaire et l'autre avec une polarisation perpendiculairement à l'axe optique et un indice de réfraction ( $n_e$ ) extraordinaire. La dispersion des indices de réfraction ( $n_o$ ,  $n_e$ ) de la lumière en fonction de la longueur d'onde dans un cristal de ZnO est reportée dans la Figure I.2 [23].



**Figure I.2:** Dispersion des deux indices de réfraction  $n_e$  (a),  $n_o$  (b) dans un cristal de ZnO.

### I-1-1.d : Structure de bandes électronique de ZnO

Dans un cristal tridimensionnel, les électrons sont libres de se mouvoir dans les trois directions de l'espace. En raison de la périodicité du potentiel cristallin, les énergies qui leur sont accessibles sont distribuées selon des bandes d'énergie dont la structure exacte est déterminée par le potentiel cristallin et sa symétries. La Figure I.3 illustre la structure de bandes de ZnO. Le gap direct de ZnO fait  $E_g = 3.36$  eV à la température ambiante.

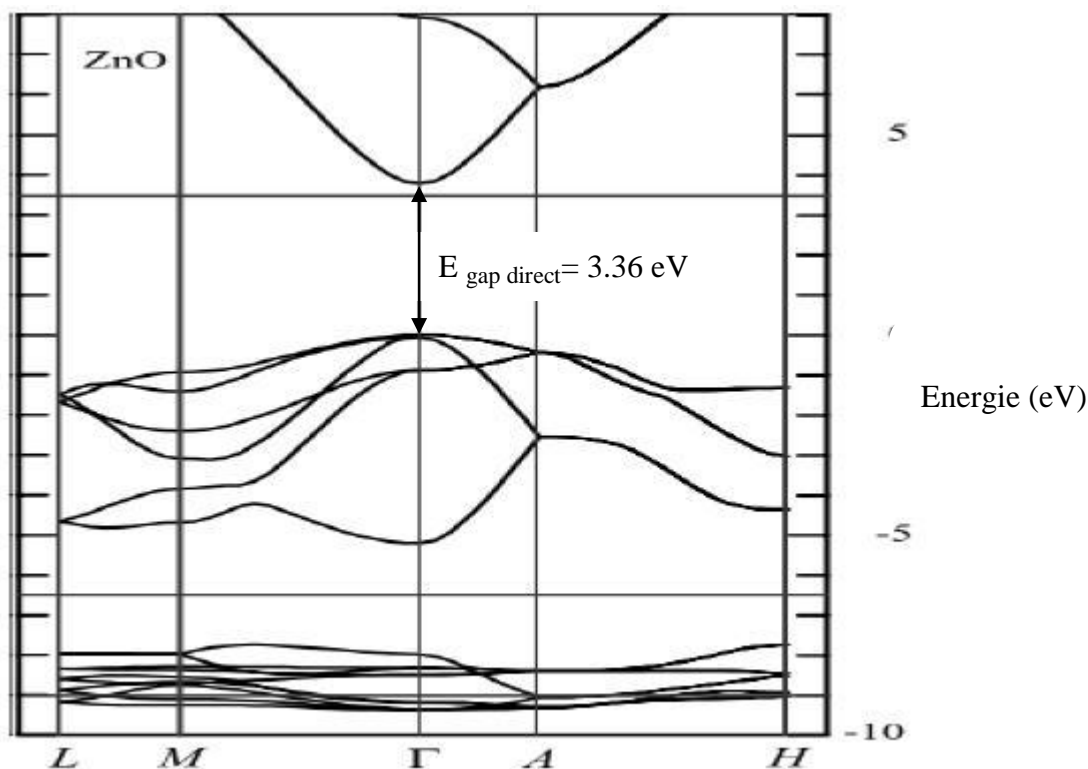


Figure I.3: Présentation de la structure des bandes de ZnO [24].

### I-1-2 : Oxyde d'étain -SnO<sub>2</sub>-

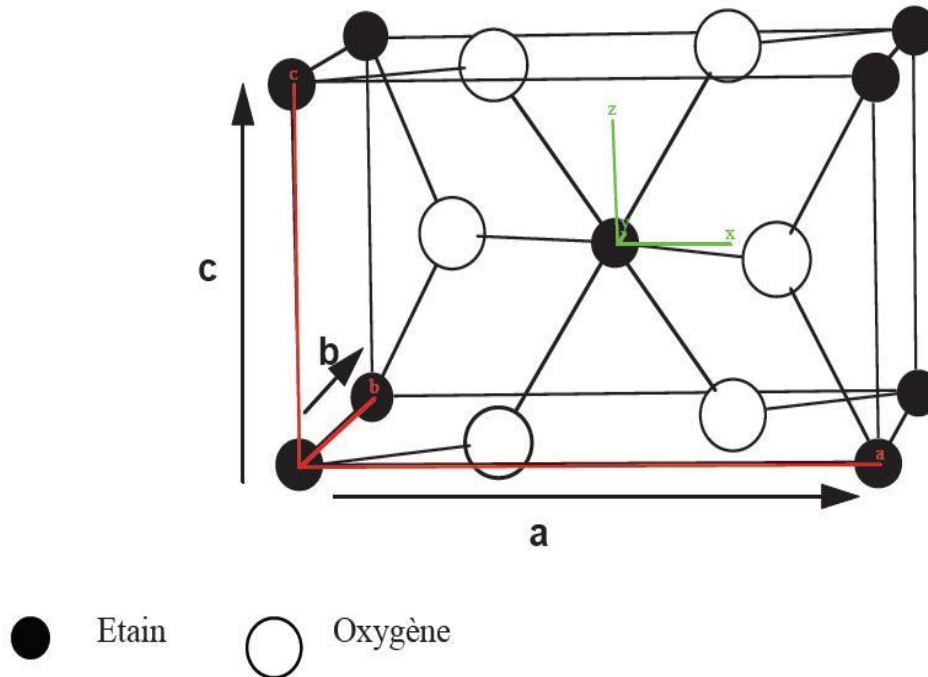
L'oxyde d'étain ou « oxyde stannique » SnO<sub>2</sub> se trouve à l'état naturel sous forme de cassitérite minérale de couleur variable entre le jaunâtre et le noir. Son nom issu du grec kassiteros, "étain" lui a été attribué par le minéralogiste français Beudant en 1832. Cependant, la cassitérite dure et lourde est connue depuis plus de 5000 ans.

L'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> est relativement réfractaire et fond à 1620 °C.

#### I-1-2.a : Structure cristalline

L'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> cristallise dans le système quadratique avec un groupe d'espace P42/mmm est de type rutile. Selon la Figure I.4 la maille élémentaire étant quadratique avec des paramètres  $a = b = 0,475 \text{ nm}$  et  $c = 0,318 \text{ nm}$ , contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain se trouve au centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle. L'oxygène est en position donnée par  $(u ; u ; 0)$ ,  $(1-u ; 1-u ; 0)$ ,  $(1/2+u ; 1/2-u ; 1/2)$  et  $(1/2-u ; 1/2+u ; 1/2)$  avec  $u = 0,31$ . L'étain occupe la position  $2a$   $(1/2 ; 1/2 ; 1/2)$  et  $(0 ; 0 ; 0)$ .

Les rayons ioniques du cation  $\text{Sn}^{4+}$  et de l'anion  $\text{O}^{2-}$  ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14 nm.

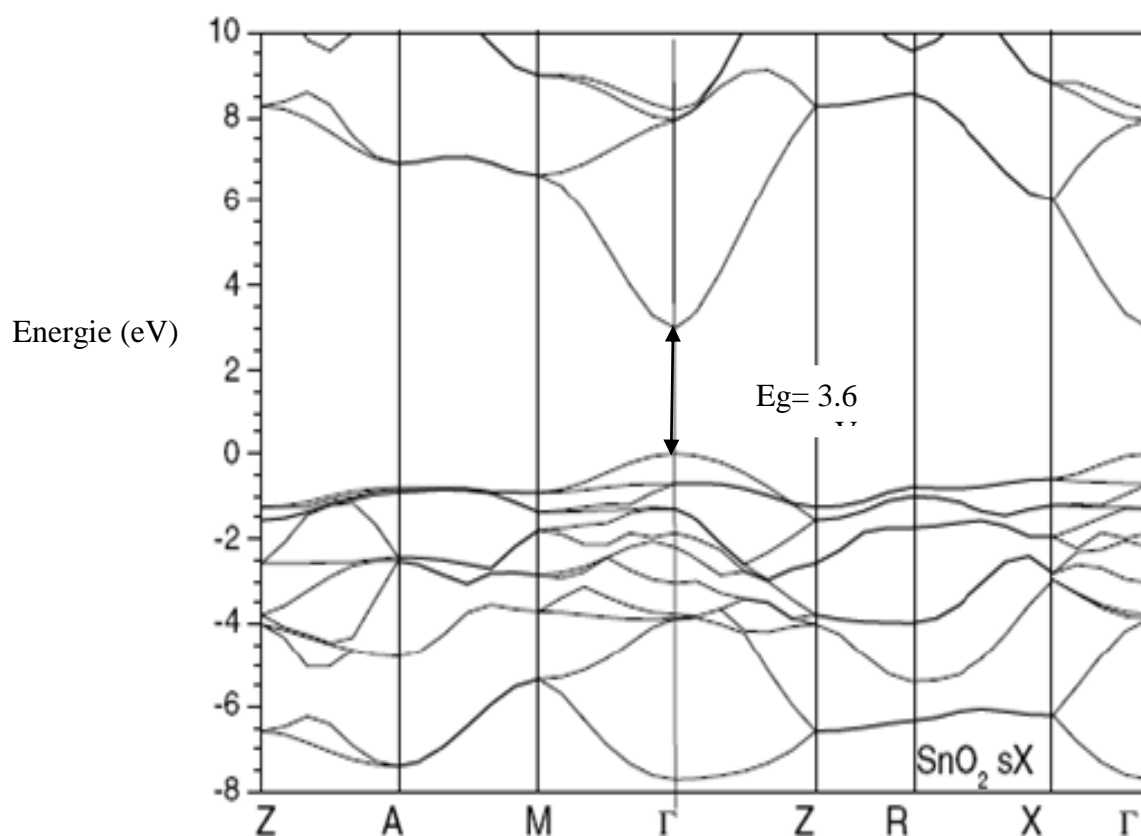


**Figure I.4** : Présentation du type rutile de l'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  [25].

### I-1-2.b : Structure électronique

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur caractérisé par une bande interdite de 3,6 eV [26, 27] ce qui le classe parmi les semi-conducteur à large gap. Les lacunes d'oxygène, formées par le transfert d'un atome d'oxygène d'un site normal à l'état gazeux, permettent d'obtenir un semi-conducteur de type n. Ainsi créé, la lacune d'oxygène possède deux électrons qu'elle peut céder sous l'effet de la température. Sous ces conditions une ionisation simple ou double peut avoir lieu et les électrons libérés peuvent se fixer sur des atomes d'étain  $\text{Sn}^{4+}$  [28]. Ils peuvent devenir alors du type  $\text{Sn}^{2+}$  et se comportent comme des donneurs d'électrons.

Le gap de l'oxyde d'étain est du type gap direct caractérisé par des extrema de la bande de valence et de la bande de conduction alignés sur le même axe (axe directionnel du confondu avec le vecteur d'onde  $\vec{k}$ ). Cette propriété induit des électrons en mouvement vertical transitoire de la bande de valence vers la bande de conduction selon la configuration illustrée dans la Figure I.5 [29].



**Figure I.5:** Représentation de la structure des bandes de l'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$ .

### **I-1-2.c : Domaines d'applications de l'oxyde d'étain $\text{SnO}_2$**

L'oxyde d'étain est le premier conducteur transparent abondamment commercialisé. Grâce à ses propriétés telles que la faible résistivité électrique, la grande transmittance optique et la grande réflectivité dans la région infrarouge, il peut être utilisé comme :

- ❖ Anode dans les batteries à base de lithium.
- ❖ Electrode conductrice dans les couches minces des cellules photovoltaïques.
- ❖ Réflecteur de chaleur dans les applications solaires et dans les écrans plats [30].

Il est également l'un des oxydes métalliques les plus utilisés dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques [31].

Dans le domaine de la catalyse, l'oxyde d'étain facilite en particulier la décomposition de nombreux hydrocarbures au-dessus de  $350^\circ\text{C}$ . Il est actif dans la réaction d'oxydation de monoxyde de carbone à des températures inférieures à  $150^\circ\text{C}$ , et aussi un composant actif très intéressant pour la réduction des gaz  $\text{NO}_x$  (capteur de gaz). Cette dernière est due au fait qu'il est stable dans la réduction catalytique sélective de  $\text{NO}$  par les hydrocarbures tels que :  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{C}_3\text{H}_8$ , en présence d'un excès d'oxygène à la température de  $400^\circ\text{C}$  [32].

Dans le domaine industriel, L'ajout de petits cristaux opacifiant à une matrice vitreuse est l'un des modes de fabrication des verres opaques. Parmi ces cristaux, l'oxyde d'étain, ajouté dans une proportion de 5-15 % en masse, est abondamment utilisé dans la production des lustres opaques et glacés.

Bien que la zircone puisse être une bonne alternative, sa quantité doit être deux fois plus grande que la quantité d'oxyde d'étain pour produire le même degré d'opacité.

## **I-2 : Technique d'élaboration des couches minces**

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration des couches minces parmi lesquelles l'on cite : le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [33-34], le dépôt physique en phase vapeur (PVD) [35-36], l'ablation laser [37] et la pulvérisation cathodique [38]. Ces méthodes permettent d'obtenir des dépôts de bonne qualité mais à coût très élevée (mise en place et entretien des infrastructures).

Cependant d'autres méthodes d'élaboration moins coûteuses, faciles à mettre en œuvre et donnant des couches minces de qualité moindre mais assez bonne existent et l'on cite : la méthode électrochimique [39], le procédé de spray pyrolyses [40] et la méthode sol-gel [41]. Cette dernière est celle utilisée dans notre laboratoire et que nous allons développer ci dessous.

### **I-2-1 : La méthode sol-gel**

Le principe de base du procédé sol-gel qui est l'abréviation de Solution-Gélification, consiste à hydrolyser grâce à l'humidité de l'air un précurseur de la solution, afin d'obtenir un sol (suspension de petites macromolécules de taille inférieure à 10 nm). Le gel (solide amorphe élastoplastique) est obtenu par la polymérisation du sol. Selon les matériaux, un prétraitement thermique de séchage à une température voisine de 100 °C suivi d'un recuit thermique à une température appropriée permet de densifier ce gel conduisant ainsi à un matériau solide.

Parmi les principaux facteurs qui contrôlent ce processus, figure : le taux d'humidité, la température de la salle de préparation, le pH de la solution et la concentration de la solution de dépôt.

D'une manière assez commune, le processus sol-gel se fait en quatre grandes étapes :

1. Etape physico-chimique : c'est une étape où les paramètres physico-chimiques prédominent, elle représente la phase de la préparation de la solution de dépôt.
2. Etape de dépôt des couches minces : à ce stade, les paramètres physico-chimiques jouent un rôle important. Car à ce stade se forme la couche mince du gel.



3. Etape de séchage : la température joue un rôle fondamental. Car la couche mince du xérogel amorphe se forme à ce niveau.

4. Etape de densification : les paramètres physiques et mécaniques influent largement sur les performances de la couche mince finale. Lors du traitement thermique, le matériau cristallin se forme et acquit ses propriétés finales.

### I-2-1.a : Chimie du procédé sol-gel

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la synthèse de matériaux, le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films, avec des performances optiques élevées [42]. Ainsi, au cours d'une synthèse par voie sol-gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ "le sol" polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes "le gel". Cependant, dans certains cas et selon le type des matériaux utilisés, les étapes de séchage et du traitement thermique permettent d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique. Ce dernier peut se présenter sous différentes formes (monolithes, poudres ou films) et ce selon application envisagée. Comme nous allons manipuler des oxydes et à titre d'exemple, les différentes étapes qui interviennent dans le principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde peuvent être résumées par le schéma de la Figure I.6 [43].

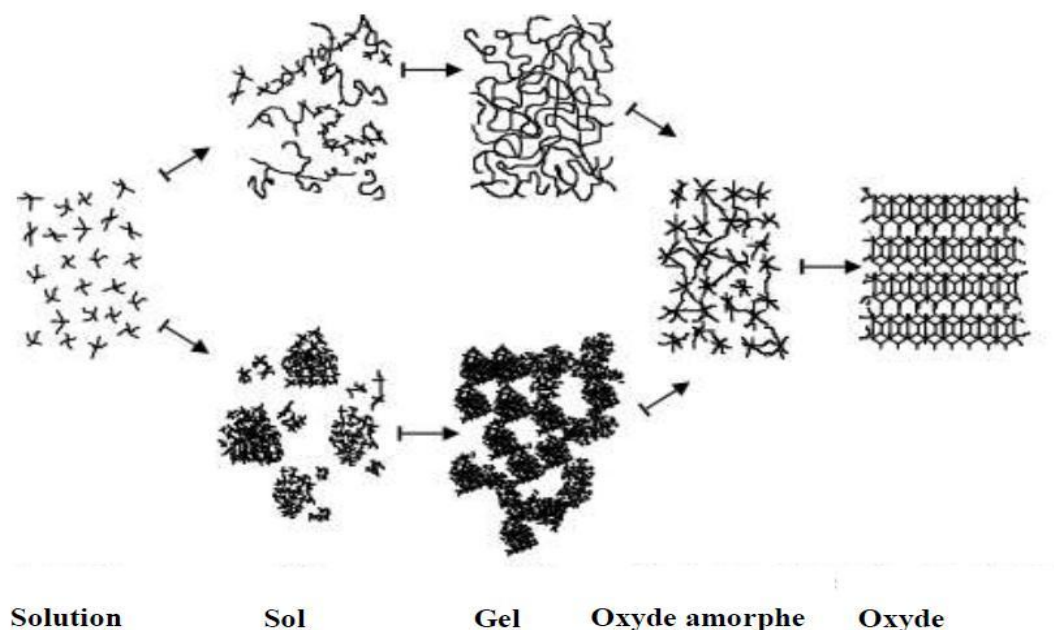


Figure I.6: Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin.

La solution élaborée par la voie sol-gel permet d'élaborer des couches minces par différentes techniques dont les deux techniques que nous allons développer sont : dip-coating, spin-coating.

### **I-2-1.b : Le dépôt des films minces par le procédé sol-gel**

Le procédé sol-gel est bien adapté à la préparation de films minces d'une épaisseur allant de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres. Parmi les techniques de dépôt de ce genre de films minces, seules trois d'entre elles permettent de réaliser des films d'épaisseur contrôlée. Ces dernières sont : la technique "spin-coating", la technique "dip-coating" et la technique "meniscus-coating". Cette dernière est moins connue et permet le dépôt des couches minces sur des substrats plats de taille industrielle [44].

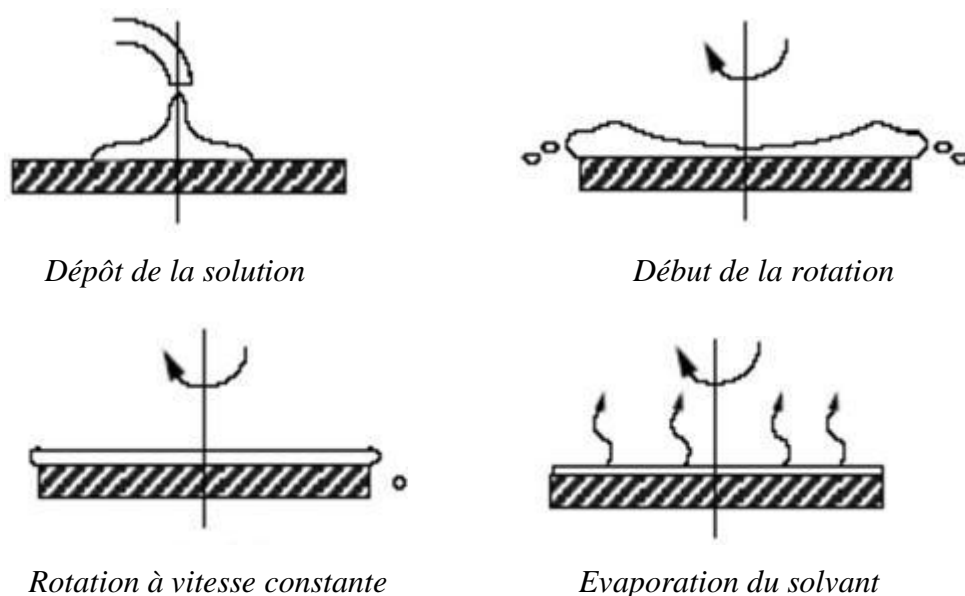
#### **I-2-1.b.1 : La technique Spin-Coating ou centrifugation**

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Elle a l'avantage d'être facile à mettre en œuvre, à moindre coût et donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du  $\text{cm}^2$ .

A noter que l'aspect prédominant des couches minces aussi obtenues la porosité considérablement élevée. Cette porosité peut être un facteur gênant et influant sur les propriétés physico-chimiques des couches minces obtenues.

Le dépôt par spin-coating peut être décomposé en quatre phases, schématisées dans la Figure I.7 [45].

- Le dépôt de la solution : Ce dépôt s'effectue goutte à goutte à l'aide d'une seringue.
- Le début de la rotation : La phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.
- La rotation à vitesse constante : Elle non seulement permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes mais aussi la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
- L'évaporation des solvants les plus volatils : Cette étape accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.



**Figure I.7:** Les quatre phases du dépôt des films minces par le procédé de centrifugation ou spin-coating.

#### **I-2-1.b.2 : La technique Dip-Coating (méthode de trempage-retrait)**

Le dépôt des films minces par cette méthode consiste à tremper le substrat dans la solution mère sol-gel et à le retirer à une vitesse lente et constante.

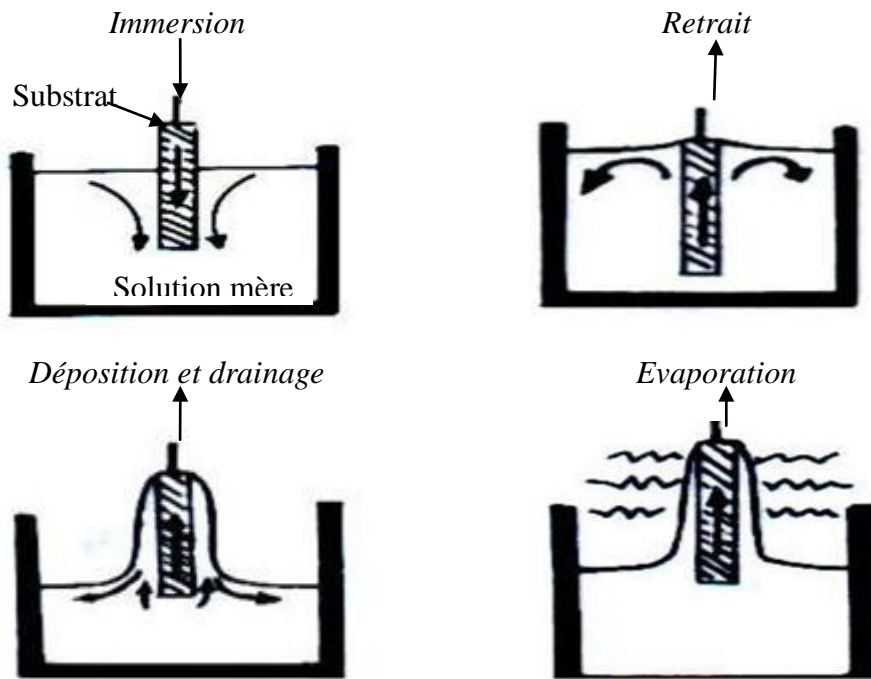
Le dispositif expérimental utilisé se compose d'un béccher contenant la solution mère à déposer et d'une tige métallique portant le substrat d'un côté et relié à un moteur de l'autre côté. Le moteur transmet à la tige un mouvement de translation de va et vient permettant ainsi l'immersion du substrat dans la solution et le retrait à vitesse constante.

La bonne qualité des dépôts dépend de la stabilité du dispositif expérimental. Il faut que l'ensemble soit dépourvu de toute vibration de façon à ce que la surface de la solution reste immobile durant le dépôt. Cette condition est nécessaire et suffisante car la plus légère perturbation pendant cette étape va provoquer des tries horizontales sur le film mince élaboré.

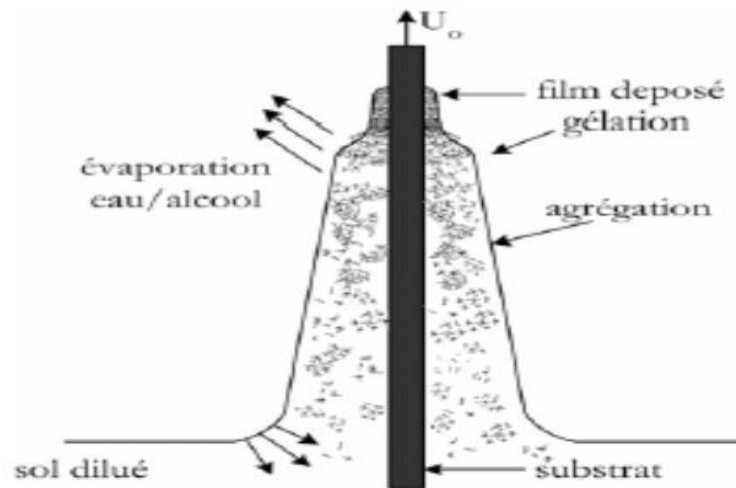
Dans ce type de dépôt, les étapes illustrées dans la Figure I.8 résument la progression de l'élaboration d'un film mince en général.

Le liquide déposé sur le substrat subit une évolution rapide représentée sur la Figure I.9. Les précurseurs sont tout d'abord concentrés à la surface du support par drainage et évaporation des solvants, ce processus a pour conséquence de les rapprocher les uns des autres et d'augmenter les

cinétiques de polymérisation. En parallèle, il y a ainsi formation d'un réseau tridimensionnel de chaînes polymériques rempli de solvant qui sera éliminé par séchage du dépôt [46].



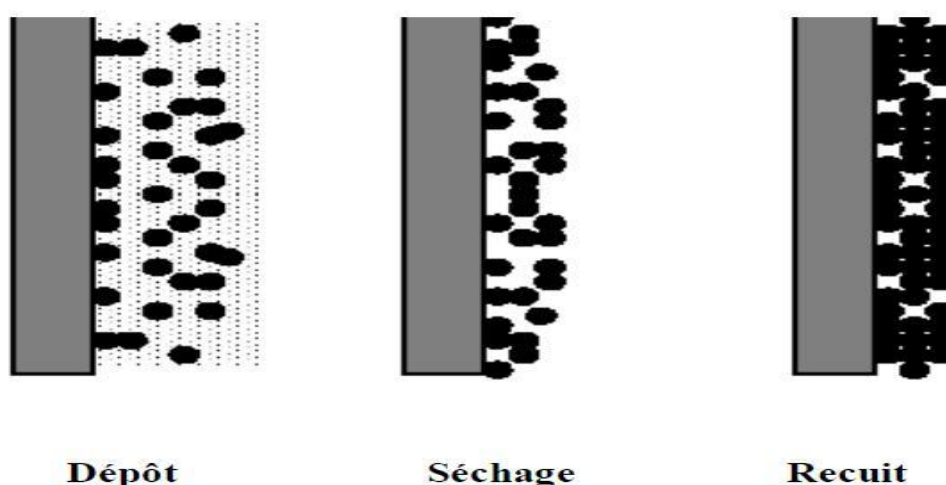
**Figure I.8:** Etapes de Dépôt d'un film mince par la méthode de trempage : Dip-Coating.



**Figure I.9:** Représentation schématique du liquide déposé sur le substrat par la méthode Dip-Coating.

Cette étape du dépôt et de formation des gels est suivie par deux autres opérations : l'une est le séchage et l'autre est le traitement thermique (le recuit). Selon la Figure I.10, ces dernières sont nécessaires car elles réduisent la porosité des couches minces élaborées.

Dans le cas des oxydes utilisés le séchage s'effectue à la température 100 °C pendant 15 min. Il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant. Après le séchage, le gel subit un traitement thermique de recuit destiné à le transformer en un film dense. En conséquence, de part ces deux opérations en résultent des couches minces de bonne qualité. Le changement des propriétés structurales des matériaux utilisés exige une étude approfondie de ces deux opérations a été réalisée, afin de les optimiser et d'obtenir ainsi les meilleures structures possibles. A titre d'exemple, si le séchage se réalise à une température fixe pour un solvant donné, les recuits sont réalisés à des températures différents, des durées de maintient variables.

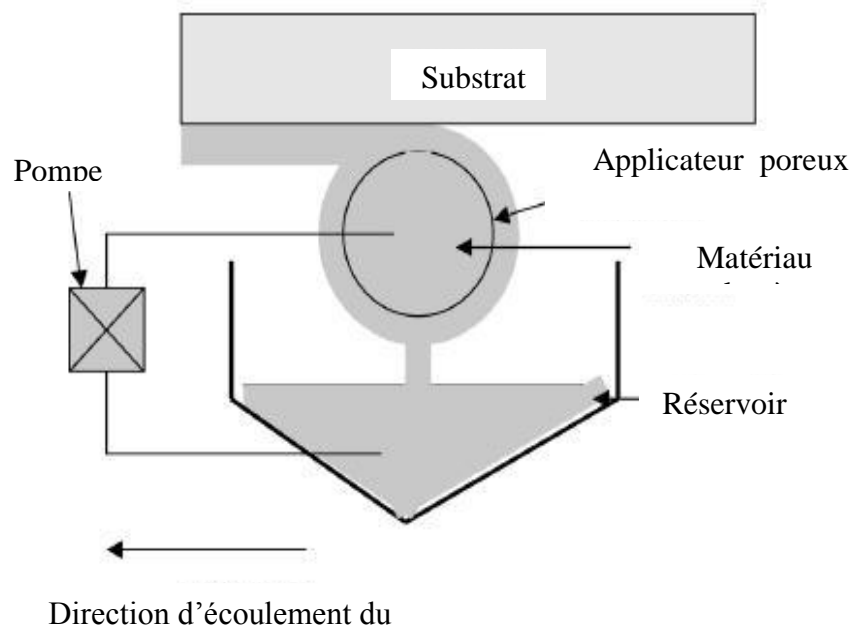


**Figure I.10:** Influence du séchage et du traitement thermique sur la porosité des couches minces obtenus par la méthode dip-coating.

Nous rappelons que, les deux méthodes de dépôt cité si dessus, sont celles utilisées dans l'élaboration de nos couches minces de Ps /SnO<sub>2</sub> et ZnO respectivement.

### **I-2-1.b.3 : Meniscus-Coating**

Cette méthode est une technique de préparation de revêtements sur des surfaces courbées ou planes. Elle consiste à déposer un matériau polymérique par l'intermédiaire d'un applicateur poreux sur la surface de l'objet à traiter. Les ménisques du matériau déposé sont maintenus entre l'applicateur poreux et la surface de l'objet à recouvrir par des forces attractives entre le matériau déposé et la surface de l'objet tel que le montre le schéma de la Figure I.11. Une épaisseur uniforme et mince (de moins de 1 micron) peut être obtenue. Elle est moins connue mais permet de réaliser des dépôts sur des substrats de taille industrielle tel que : les revêtements d'objets, écran plat, appareils optiques, plaquettes de silicium et de germanium et cartes de circuits hybrides.



**Figure I.11:** Schéma du Dépôt d'un film mince par Meniscus-Coating (enduction-laminaire).

### **I-2-1.c : Avantages et inconvénients de la méthode sol-gel**

Ne nécessitant pas d'équipement lourd et spécifique, cette méthode présente l'avantage d'être assez simple à mettre en œuvre. Elle permet notamment, l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques de pointe comme l'optique [47], l'électronique [48] et les biomatériaux [49].

Par contre, l'inconvénient majeur de la méthode sol-gel est la faible épaisseur du dépôt qui est de l'ordre de 50 nm après une passe du procédé. Ainsi, la densification du matériau est une étape délicate qui peut entraîner la formation de fissures. Le mode opératoire est difficilement reproductible tant le nombre de paramètres à contrôler est important : humidité, température ambiantes, pureté des précurseurs, etc.

# **Chapitre II : Elaboration des films minces et techniques de caractérisation**

L'objectif de ce chapitre est de présenter la technologie d'obtenir des couches minces de ZnO et de Ps/SnO<sub>2</sub> et les moyens de leurs caractérisations.

## **II-1 : Elaboration des couches minces**

### **II-1-1 : Choix des substrats**

Les substrats utilisés sont des lames de verre industriel.

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état de surface du substrat. Les substrats devraient être bien nettoyés, puisque les films habituellement n'adhèrent pas bien aux surfaces "sales". Leur nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse ou de poussière (élimination des contaminations organiques) et vérifier que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défaut de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhésion du dépôt sur le substrat.

Ces substrats sont nettoyés suivant les étapes suivantes

- Nettoyage avec l'acétone.
- Rinçage à l'eau distillé.
- Nettoyage avec le méthanol.
- Rinçage à l'eau distillé.
- Séchage à l'air soufflé.

### **II-1-2 : Elaboration des films minces de ZnO pur et dopés**

Dans ce travail on étudié des échantillons de ZnO pur et dopés en aluminium, cerium, cobalt.

Les étapes de synthèse du sol-gel ainsi que l'élaboration des films minces de ZnO sont représentées sous la forme d'un organigramme, Figure II.1.

La poudre de départ était de l'acétate de zinc dihydraté (ZAD)  $[\text{Zn}(\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  à laquelle est rajouté de l'éthanol absolu  $[\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3]$ . Le dosage utilisé était de 0.1 mol/L, et l'ensemble obtenu est soumis à une agitation magnétique à température ambiante jusqu'à l'obtention d'une solution opaque blanchâtre.

A cette dernière en présence de l'agitation magnétique on rajoute le diéthanolamine (DEA)  $[(\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)(\text{NH}_2)_2]$  en goutte à goutte, en tant que catalyseur avec un rapport molaire (DEA) : (ZAD) égale à 1 : 1. La solution obtenue est chauffée à 60°C pendant une heure (1h) sous l'agitation magnétique.



## *Chapitre II : Elaboration des films minces et techniques de caractérisation*

La solution mère résultante, homogène semi-transparente (plus transparente qu'opaque), est laissée au repos pendant vingt quatre heure (24 h) à la température ambiante au minimum afin quelle devienne glutineuse.

Par trempage du substrat en verre dans le sol-gel, le film obtenu est tiré avec une vitesse de 4.5 cm/s. Ce film est séché à 100°C pendant dix minutes (10 min) afin de faire évaporer le solvant et enlever les résidus organique.

Cette opération est répétée autant de fois que le nombre de couche à déposer (l'une sur l'autre).

Après le dernier dépôt se forme ainsi la couche mince finale, le film est calciné à l'air dans un four à la température de 500°C pendant une heure (1h). Cette étape est nécessaire pour s'assurer de l'exclusion de toutes les espèces organique de la couche mince élaborée.

Cette dernière doit impérativement être refroidie à l'intérieur du four sans l'ouvrir pour éviter tout choc thermique altérant sa qualité.

Cependant, lors de la préparation des films dopés, le pourcentage du dopant choisi injecté est calculé par apport à la masse de la poudre de l'acétate de zinc dihydraté du départ.

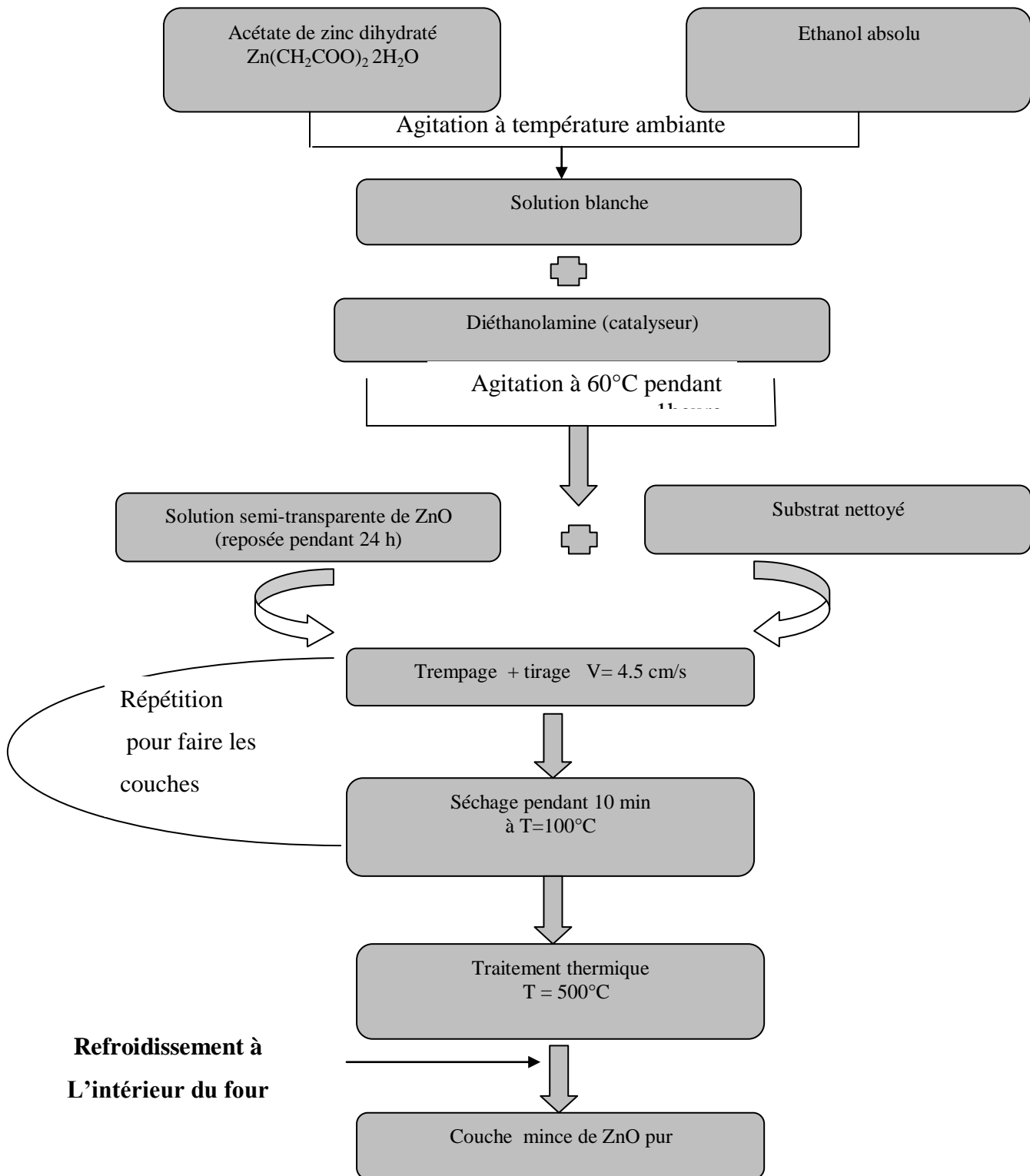


Figure II.1: Différentes étapes de préparation des couches minces de ZnO pur.

### **II-1-3 : Elaboration des films minces de polystyrène dopé $\text{SnO}_2$ ( $\text{Ps}/\text{SnO}_2$ )**

Pour préparer les films de nanocomposite  $\text{Ps}/\text{SnO}_2$  nous avons suivi les étapes suivantes :

- a) Une quantité de 0.153g poudre nanocristalline du semi-conducteur  $\text{SnO}_2$  (Oxyde d'étain) laquelle a été préalablement broyé mécaniquement ; est versée dans un bécher contenant du chloroforme. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique jusqu'à l'obtention d'une solution colloïdale homogène. La solution est ensuite laissée au repos, pour assurer une séparation de la poudre brute : les particules les plus lourdes se déposent sous l'effet de la gravitation au fond du récipient. La partie supérieure de cette solution, contenant les cristallites de plus faibles tailles, est récupérée pour le dopage.
- b) Une quantité de polystyrène est dissout dans une solution de chloroforme, avec une concentration de 0.3 g/ml. Cette solution est agitée pendant 12 heures.
- c) La solution finale  $\text{Ps}/\text{SnO}_2$  utilisée pour le dépôt des films minces est obtenue par mélange des deux solutions précédentes, La concentration de la solution finale est de 0.02 g/ml. Le mélange résultant est maintenu sous agitation pendant 6 heures : durée pour obtenir une bonne dispersion des cristallites de semi conducteur dans la solution et ce selon les conditions expérimentales.

Les films composites de  $\text{Ps}/\text{SnO}_2$  ont été déposés sur les substrats de verre à température ambiante et à la pression atmosphérique avec les conditions suivantes:

- vitesse de rotation est 150 tr/min;
- durée de rotation est 20 s.

Une dernière opération de séchage consiste à porter le film obtenu à une température proche de la température de transition vitreuse pendant 30 minute et ce pour une évaporation totale des traces de solvant encore présentes dans le polystyrène pur ou dopé.

### **II-2 : Techniques de caractérisation**

Chaque couche réalisée est étudiée pour déterminer ses caractéristiques. Les quelles sont réalisées à l'aide des techniques : mesure de la résistivité, mesure optique, diffraction de rayons X, la fluorescence X, etc.

### II-2-1 : Caractérisation optique par spectrométrie UV-visible

Les méthodes de caractérisation optique sont des moyens d'analyse très précise et souvent non destructive. Leur principe est basé sur l'interaction entre le rayonnement électromagnétique utilisé et la matière à analyser [50]. Parmi ces méthodes, on peut citer : les spectrophotométries d'absorption dans le visible, dans l'ultraviolet et dans l'infrarouge.

En analyse spectroscopique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique. Ces méthodes d'analyses sont intéressantes car elles permettent de travailler sur de faibles quantités de substances et sont non destructrices vis-à-vis de l'échantillon.

#### II-2-1.a : Concept théorique

L'absorption de la lumière UV-VIS par les molécules se produit, comme pour les atomes, du fait des transitions électroniques entre différents niveaux d'énergie.

Un électron à l'état fondamental absorbe des radiations d'une énergie  $E$  suffisante pour l'élever à un niveau d'énergie supérieur, l'état excité, (ce qui détermine la longueur d'onde  $\lambda$ , par la relation :  $E = h c / \lambda$ , où «  $h$  » est la constante de Planck et «  $c$  » la vitesse de la lumière).

Le retour au plus bas niveau d'énergie, l'état fondamental, se produit par perte d'énergie sous forme de chaleur ou, occasionnellement, par réémission de radiation (fluorescence).

S'il n'y avait qu'un seul type de transition (Figure II.2), le spectre d'absorption UV-VIS (Figure II.3) n'aurait qu'une seule raie à la longueur d'onde correspondant à l'énergie nécessaire à la transition [51].

Dans ce cas idéal, la spectrométrie UV-VIS serait un outil immédiat d'analyse qualitative : la longueur d'onde exacte d'absorption serait parfaitement caractéristique de la molécule.

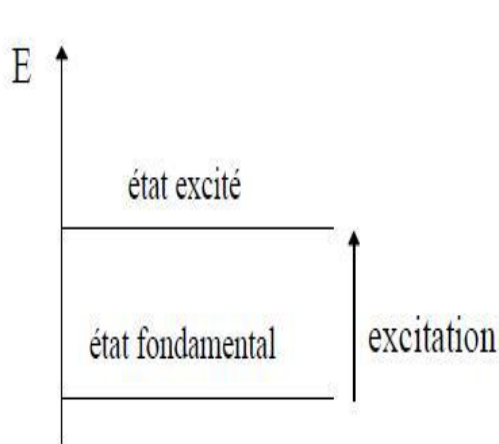


Figure II.2: Le type de transition.

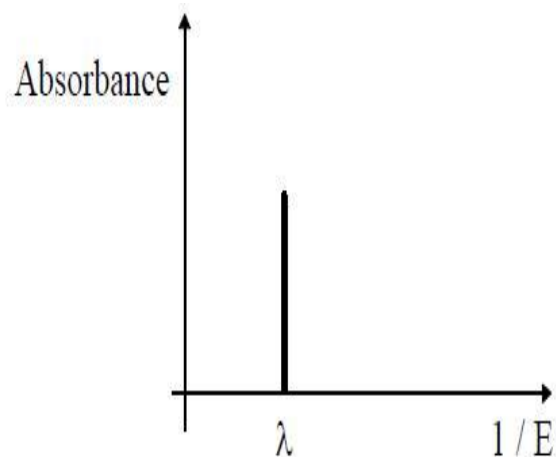


Figure II.3: Le spectre d'absorption UV-VIS.

Cependant, de nombreux autres niveaux d'énergie (dus à des vibrations, des transitions moléculaires) se superposent aux niveaux d'énergie électroniques, et plusieurs transitions sont possibles (Figure II.4).

Le spectre résultant prend alors la forme d'une bande large sans caractéristique très marquée (Figure II.5).

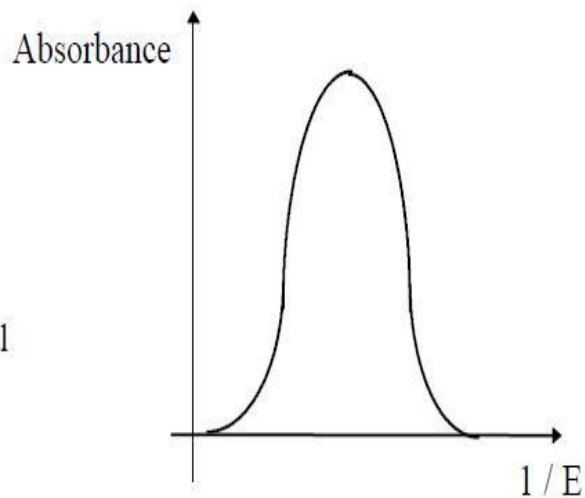
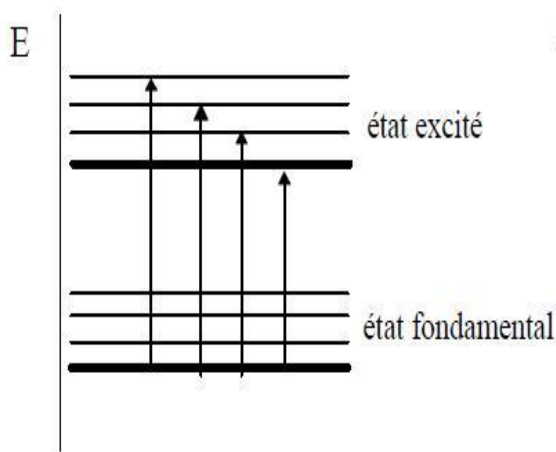


Figure II.4: Les transitions possibles.

Figure II.5: Le spectre d'absorption UV-VIS.

### II-2-1.b : spectromètre UV-visible utilisée

Le spectrophotomètre UV visible est constitué de trois parties principales : La source du rayonnement, le porte échantillon et référence, et le système de mesure comme le montre la Figure II.6.

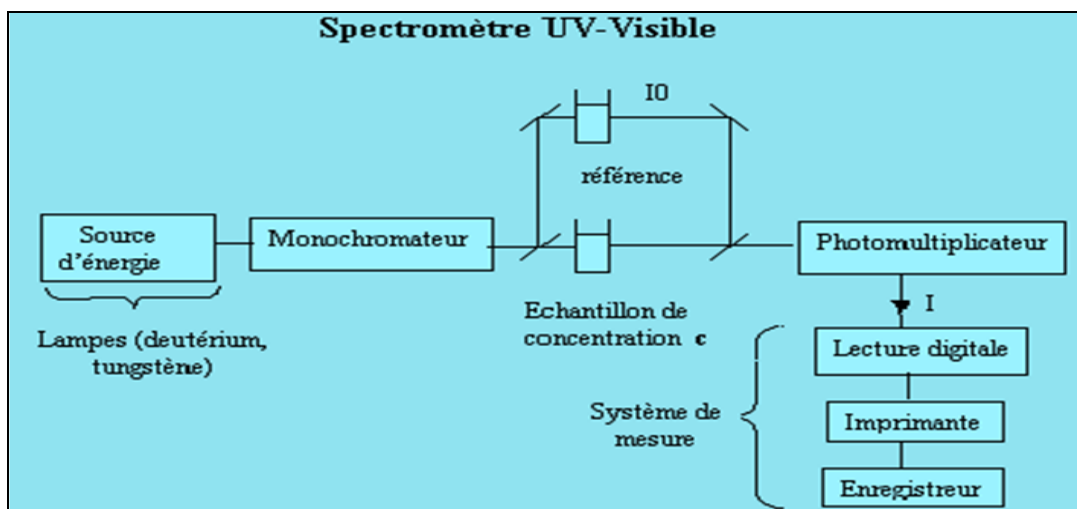


Figure II.6: Représentation schématique du montage de l'UV Visible [52].

A La sortie de la source, la lumière est polychromatique. Le monochromateur schématisé dans la figure rend le faisceau monochromatique. A la sortie de ce dernier le faisceau est envoyé sur deux miroirs, chacun des faisceaux résultants traversant ensuite soit la cuve de mesure où l'échantillon est placé soit la cuve de référence. Ensuite les deux faisceaux sont envoyés sur un photomultiplicateur. Dans notre travail les spectres de l'absorption optique de nos échantillons sont réalisés à Laboratoire de Chimie, l'Université de Sétif, à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de type UV 3101 PC Shimadzu dont la gamme spectrale s'étale sur le domaine 300 nm à 800 nm.

### **II-2-2 : Caractérisation électrique par la méthode de quatre points**

#### **❖ Mesure de la résistivité par la technique quatre points**

La résistance électrique mesure l'opposition au passage d'un courant électrique, et permet de caractériser un matériau. La loi d'Ohm stipule qu'en statique la résistance électrique est donnée par le quotient du potentiel  $U$  appliqué aux bornes d'un matériau par le courant  $I$  qui circule, soit :

$$R=U/I$$

La résistance électrique  $R$  dépend en fait de la géométrie du corps. Afin d'obtenir une information intrinsèque au matériau, il est préférable de la caractériser au moyen d'un paramètre indépendant de cette géométrie. Ce paramètre s'appelle la résistivité électrique  $\rho$ . Elle est reliée à la résistance par la relation :

$$R= \rho L/A$$

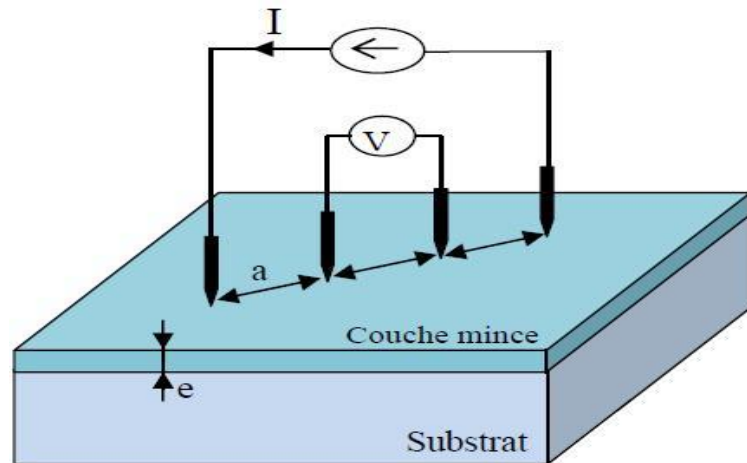
Où :

$\rho$  : la résistivité électrique.

$L$  : la longueur de la couche.

$A$  : la section.

La méthode utilisée pour mesurer la résistivité des films minces est celle de quatre points. On applique quatre pointes métalliques sur un substrat, elles sont souvent en ligne et régulièrement espacées (Figure II.7). Nous mesurons la tension entre les deux points centrales suite au passage d'un courant injecté par les points externes.



**Figure II.7:** Configuration de la méthode quatre points [53].

On définit la résistance carrée d'une couche par la résistance d'un échantillon dont la longueur est égale à la largeur. Dans le cas d'une couche uniformément dopée, la résistance carrée  $R_D$  d'une couche d'épaisseur  $e$  est liée à la résistivité  $\rho$  par la relation :

$$R_D = \rho/e$$

Elle est obtenue de la façon suivante :

$$R_D = C \times U/I$$

Où  $C$  est un facteur de correction géométrique, dans notre cas on prend  $C = 4.53$ .

### II-2-3 : Caractérisation diélectrique-indice de réfraction-

#### II-2-3.a : Concept théorique

L'indice de réfraction peut être défini comme « la manifestation macroscopique de la réponse microscopique de la matière à une force périodique ». L'indice de réfraction résulte d'un phénomène microscopique de polarisation des atomes du fait de l'onde électromagnétique incidente.

L'indice de réfraction est parfois appelé « constante optique » d'un matériau, cette grandeur étant à la fois variable et liée aux propriétés optique, cristallographique ou encore diélectrique de la matière.

$$N^2 = \epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$$

Où :

$\epsilon_r$  : la constante diélectrique.

$\epsilon$  : la permittivité diélectrique.

$\epsilon_0$  : la permittivité diélectrique du vide.

$N$  : peut être complexe,  $N = n + ik$ .

Où  $n$  : l'indice de réfraction.

$K$  : coefficient d'atténuation.

Le constant diélectrique décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique. Elle intervient dans nombreux domaines, en particulier en optique, via l'indice de réfraction.

Le calcul théorique des expressions de n et k par les équations de Maxwell :

Un flux lumineux pénétrant dans un milieu conducteur ou semi-conducteur exerce une action sur les électrons qui sont alors accélérés par le champ électrique  $\vec{E}$  de l'onde incidente. Les équations de Maxwell permettent d'étudier les interactions entre le rayonnement lumineux et la matière [54,55].

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{E} = -\frac{\delta \vec{B}}{\delta t} \quad (1)$$

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{H} = \vec{j} + \frac{\delta \vec{D}}{\delta t} \quad (2)$$

$$\text{div} \vec{B} = 0 \quad (3)$$

$$\text{div} \vec{D} = \rho \quad (4)$$

Pour un milieu électriquement neutre en volume,  $\rho$  est nulle. En outre, si on suppose que le milieu est homogène et isotrope, alors

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (5)$$



$$\vec{B} = \mu_0 \mu_r \vec{H} \quad \vec{H} = \mu \vec{H} \quad (6)$$

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \quad \vec{E} = \varepsilon \vec{E} \quad (7)$$

$\mu_r = 1$  dans un matériau non magnétique et  $\sigma = 0$  dans un isolant.

On établit l'équation générale de propagation en prenant le rotationnel de l'équation (1) et (2),

$$\nabla^2 \vec{E} - \mu_0 \mu_r \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\delta^2 \vec{E}}{\delta t^2} - \mu_0 \mu_r \sigma \frac{\delta \vec{E}}{\delta t} = 0 \quad (8)$$

$$\nabla^2 \vec{H} - \mu_0 \mu_r \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\delta^2 \vec{H}}{\delta t^2} - \mu_0 \mu_r \sigma \frac{\delta \vec{H}}{\delta t} = 0 \quad (9)$$

Les solutions des équations (8) et (9) sont représentées respectivement par les deux composantes spatio-temporelles  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  de l'onde électromagnétique.

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp i [\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t] \quad (10)$$

$$\vec{H} = \vec{H}_0 \exp i [\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t] \quad (11)$$

De sorte que le vecteur d'onde  $\vec{q}$  soit une grandeur complexe ( $\vec{q} = \vec{q}_1 + i\vec{q}_2$ ) qui s'exprime sous la forme scalaire suivante :

$$q = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_r} \quad (12)$$

Où la constante diélectrique  $\varepsilon_r$  est une caractéristique du milieu telle que

$$\varepsilon_r = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \varepsilon_1 + i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \quad (13)$$

On définit, à partir de la relation (12), un indice de réfraction complexe N comme suit :

$$N = \frac{qc}{\omega} + \sqrt{\varepsilon_r} \quad (14)$$

$$\text{Avec } N = n + ik. \quad (15)$$

Les composantes de q deviennent alors

$$q_1 = \frac{n\omega}{c} \quad \text{et} \quad q_2 = \frac{k\omega}{c}$$

Comme  $\varepsilon_r = N^2 = (n+ik)^2$ , par identification avec la relation (13), il s'en suit que

$$n^2 - k^2 = \varepsilon_1$$

$$2nk = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} = \epsilon_2$$

On en déduit les expressions de n et k en fonction de  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$ .

$$2n^2 = \epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}$$

$$2k^2 = -\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}$$

Dans le cas d'un isolant (diélectrique parfait),  $\sigma = 0$  et par suite  $k = 0$ , alors  $n = \sqrt{\epsilon_1}$  ; pour l'air  $n=1$ .

Nous nous limitons à ce stade à calculer l'indice de réfraction des couches minces de ZnO pur et des couches minces de Ps/SnO<sub>2</sub>.

### II-2-3.b : Extraction de l'indice n à partir d'un spectre UV-visible

Pour calculer l'indice de réfraction d'une couche mince il est question de procéder à la détermination de son épaisseur (d) à partir du spectre de la transmittance UV-visible de la couche étudiée.

Cette méthode n'est utilisable que pour les grandes épaisseurs car dans ce cas il existe de nombreuses franges d'interférence qui donnent les maximas  $T_M$  et les minimas  $T_m$  obtenus pour les longueurs d'ondes  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  (Figure II.8).

Quelle que soit la longueur d'onde, à chaque transmittance maximale  $T_M$  correspond une valeur de la transmittance minimale  $T_m$ .

Exemple :

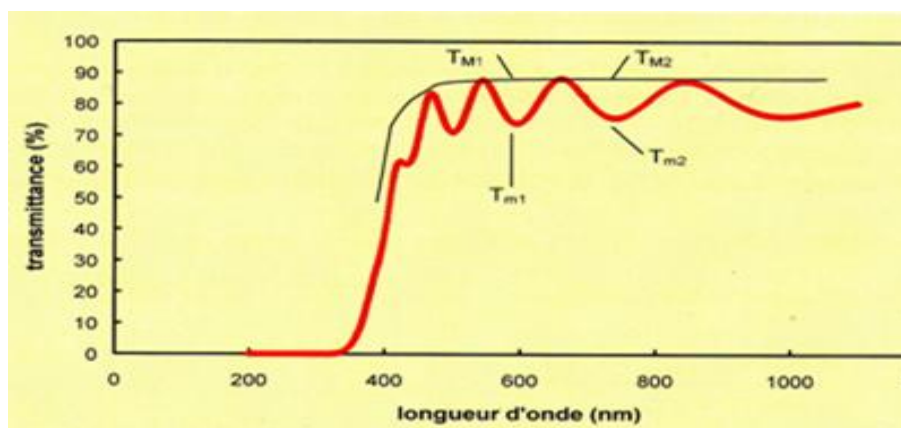


Figure II.8: Spectre UV-visible d'une couche mince.

L'épaisseur est donnée par la formule :

$$d = \lambda_1 \lambda_2 / 2 \times (\lambda_1 n_1 - \lambda_2 n_2)$$

Où  $n_1$  et  $n_2$  les indices de réfraction correspondant à deux maxima voisins (ou minima).

Ces indices sont calculés à partir des formules théoriques suivantes :

$$n_i = [N_i + (N_i^2 - n_s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad \text{avec} \quad N_i = 2n_s(T_M - T_m / T_M \cdot T_m) + (n_s^2 + 1)/2$$

Où  $n_s$  est l'indice de réfraction du substrat.

$T_i$  est la transmittance. Si  $i=M \longrightarrow$  maxima

Si  $i=m \longrightarrow$  minima

Ayant déduit l'épaisseur des couches nous avons calculé cet indice de réfraction  $n$  par la formule :

$$n = k \times \lambda / 2d$$

Où :  $d$  est l'épaisseur

$\lambda$ : la longueur d'onde

$k$  : entier ou demi-entier issue toujours du spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde (en UV-visible).

À savoir que la première valeur qui peut prendre le paramètre  $k$  est  $k=2$ . Cette dernière correspond à la tangente de la première courbure (variation d'allure) dans le spectre de transmittance à que nous associons la longueur d'onde par projection.

La deuxième valeur  $k=1.5$  correspond à La deuxième courbure sur la même figure de la transmittance.

La troisième valeur  $k=1$  correspond à la troisième courbure de la transmittance.

Les valeurs relatives calculées doivent vérifiées la formule théorique de Cauchy [56], reliant l'indice de réfraction à l'inverse du carré de la longueur d'onde  $\lambda$ .

$$n = a + b/\lambda^2$$

#### **II-2-4 : Caractérisation structurale**

Dans la caractérisation structurale de nos échantillons et vu leurs spécificités, nous somme plus focalisés sur :

##### **II-2-4-1 : La diffraction des rayons X**

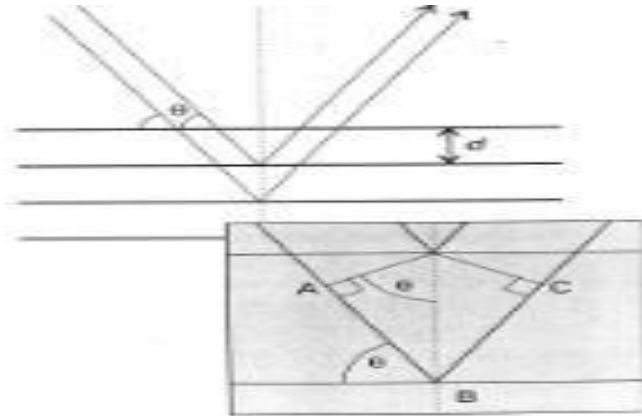
###### **II-2-4-1.a : Concept théorique**

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux solides (aussi cristallins qu'amorphes).

L'état cristallin est caractérisé par la répartition triperiodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires et sont identifiés par les indices de Miller (h k l). Ces indices caractéristiques du cristal peuvent être calculés grâce à la diffraction des rayons X.

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des rayons X soit détectée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier.

Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être détectées par le détecteur, comme il est illustré sur la Figure II.9.



**Figure II.9:** Schéma de diffraction de Bragg.

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

$$2 d (hkl) \sin\theta = n \lambda$$

Où:

$d (hkl)$  : la distance inter réticulaire du réseau cristallin.

$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau incident.

$n$  : un entier qui représente l'ordre de la diffraction.

$\theta$  : l'angle de diffraction des RX par rapport à la surface de l'échantillon.

Cette condition dépend de la distance entre les plans réticulaires du réseau cristallin, ainsi chaque famille de plans de distance inter réticulaire  $d (hkl)$  est à l'origine d'un faisceau diffracté sous un angle de diffraction  $\theta$ .

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  formé avec le faisceau direct (Figure II.10).

Le système est constitué d'un goniomètre  $\theta$ - $2\theta$  totalement automatisé et commandé par logiciel. Le mode d'enregistrement consiste à mesurer l'intensité diffractée par un déplacement pas à pas de l'échantillon et du détecteur. En d'autre terme un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide du goniomètre où l'échantillon effectue une rotation uniforme de vitesse angulaire  $\omega$ . tandis que le détecteur, avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation, tourne autour de l'échantillon avec une vitesse de  $2\omega$ .

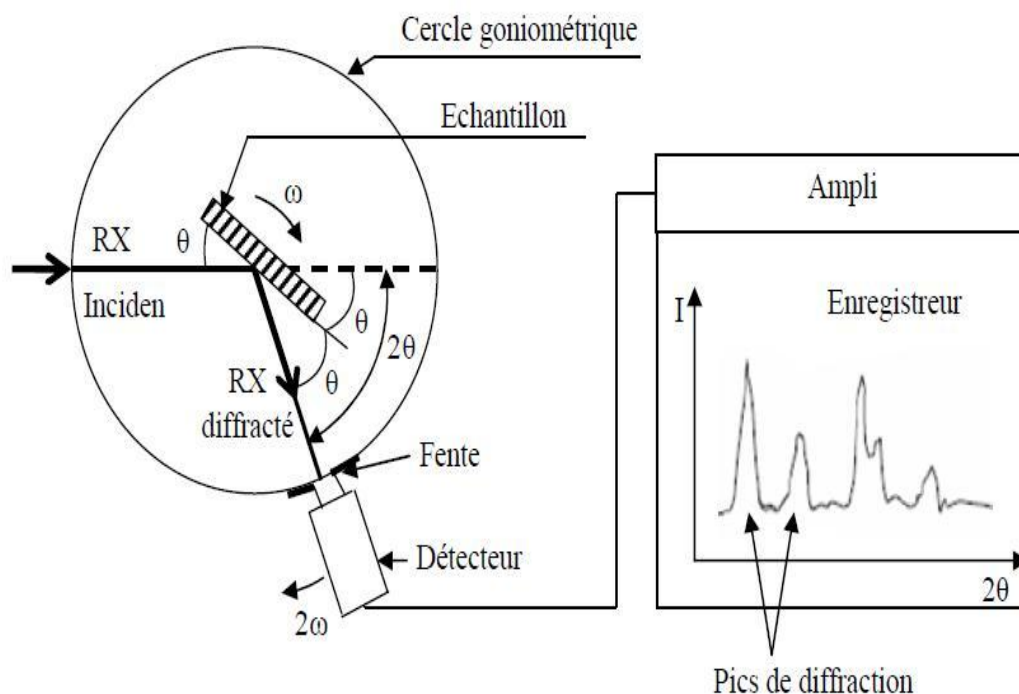


Figure II.10: Principe de diffraction à deux cercles.

Dans ce travail on utilise un diffractomètre à rayons X de type Bruker D8 Advance utilisant un rayonnement X provenant de l'émission  $K_{\alpha}$  du cuivre, de longueur d'onde  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  qui permet d'analyser la structure cristallographique des différentes couches minces.

#### II-2-4-1.b : Principe de fonctionnement du diffractomètre Bruker D8 Advance

Dans ce type de diffractomètre (Bruker D8 Advance) la source des rayons X est fixe alors que le détecteur est animé d'un mouvement de rotation (Figure II.11). Le détecteur donc tourne avec un angle  $2\theta$  tandis que le goniomètre qui porte l'échantillon tourne avec un angle  $\theta$ .

Un balayage des angles est alors effectué. Lorsqu'un angle  $\theta$  correspondant à une famille de plans (hkl) où la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée.

Après la détection des photons, le compteur les transforme en charge électrique, ensuite ils sont amplifiés par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du spectre avec les différents pics de diffraction.

La procédure d'identification du réseau cristallin est basée sur la méthode des poudres dans laquelle on suppose que la probabilité de trouver une famille de plans (hkl) en position de Bragg est identique à toute autre famille ( $h'k'l'$ ) ce qui est le cas dans un assemblage de cristaux fins ou dans un échantillon polycristallin. C'est de cette façon qu'on construit la banque de données d'échantillons de référence JCPDS. Une fois que le composé est identifié, on peut vérifier par exemple si l'échantillon présente une orientation préférentielle en comparant les intensités diffractées de chaque pic avec celles de l'échantillon de référence en poudre.



**Figure II.11:** Image d'un diffractomètre Bruker D8 Advance.

- L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sur :
  - ❖ La ou les phases cristallines (position des pics);
  - ❖ La taille des cristallites (largeur des pics à mi-hauteur);
  - ❖ Les défauts d'empilement (forme des pics) ;
  - ❖ L'orientation des cristallites (absence ou présence de diffraction).

## II-2-4-2 : La spectrométrie Raman

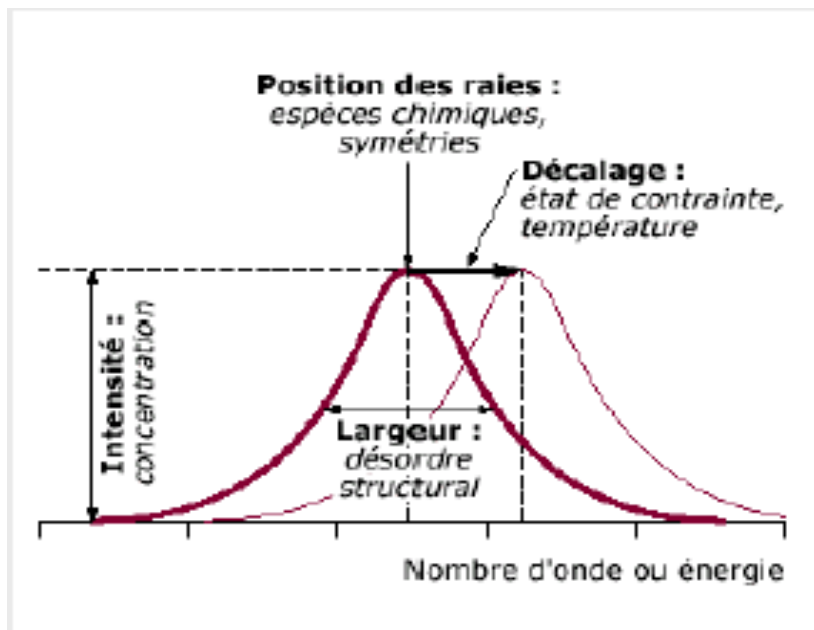
### II-2-4-2.a : Concept théorique

La spectrométrie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre photon excitateur et photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion.

Tous les matériaux peuvent être analysés par spectroscopie Raman, quel que soit l'état sous lequel ils se présentent (solide, liquide ou gazeux) et sans préparation préalable particulière.

Les informations tirées d'un spectre Raman sont multiples (Figure II.12) :

- La position des raies renseigne sur les espèces chimiques en présence dans l'échantillon ;
- La largeur des pics à mi hauteur fournit des informations sur la structure de l'échantillon ;
- L'intensité d'un pic peut être reliée à la concentration de l'espèce ;
- Le déplacement des pics est fonction de l'état de contrainte et/ou de la température.



**Figure II.12:** Informations qualitatives et quantitatives fournies par une raie Raman.

#### PRINCIPE

Un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu de fréquence  $\nu_0$ , est focalisé sur l'échantillon à analyser. L'énergie  $E_0$  de la radiation incidente est définie par la relation suivante:

$$E_0 = h \nu_0 = h c / \lambda_0$$

Où :  $h$  : constante de Planck ( $6.6254 \times 10^{-34}$  J.S).

$\nu_0$  : fréquence de la radiation incidente.

$c$  : vitesse de la lumière dans le vide ( $3 \times 10^8$  km /s).

$\lambda_0$  : longueur d'onde de la radiation incidente.

Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée :

Une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence  $\nu_0$  que la radiation incidente, c'est la diffusion Rayleigh (diffusion élastique),

Une partie infime des photons incidents est diffusée avec changement de fréquence : c'est la diffusion Raman (diffusion inélastique) : elle représente environ 1 photon Raman pour  $10^8$  photons incidents.

La diffusion Raman correspond à l'interaction de la polarisabilité de la molécule avec la radiation incidente, entraînant un moment dipolaire induit dans la molécule et l'émission d'un photon Raman.

La Figure II.13 illustre les deux mécanismes de diffusion Raman pour deux niveaux d'énergie séparés par une énergie  $h\nu$ .

Si la fréquence  $\nu_0 - \nu$  du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident ( $\nu_0$ ), il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et perte d'énergie pour le photon) : on parle de raie Stokes.

Si au contraire le photon incident est diffusé à une fréquence  $\nu_0 + \nu$ , il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et gain d'énergie pour le photon) : on parle de raie anti-Stokes.

L'intensité de la diffusion anti-Stokes décroît rapidement lorsque  $\nu$  augmente car la population du niveau excité diminue conformément à la loi de Boltzmann. C'est pourquoi en diffusion Raman on ne considère que les raies Stokes, plus intenses.



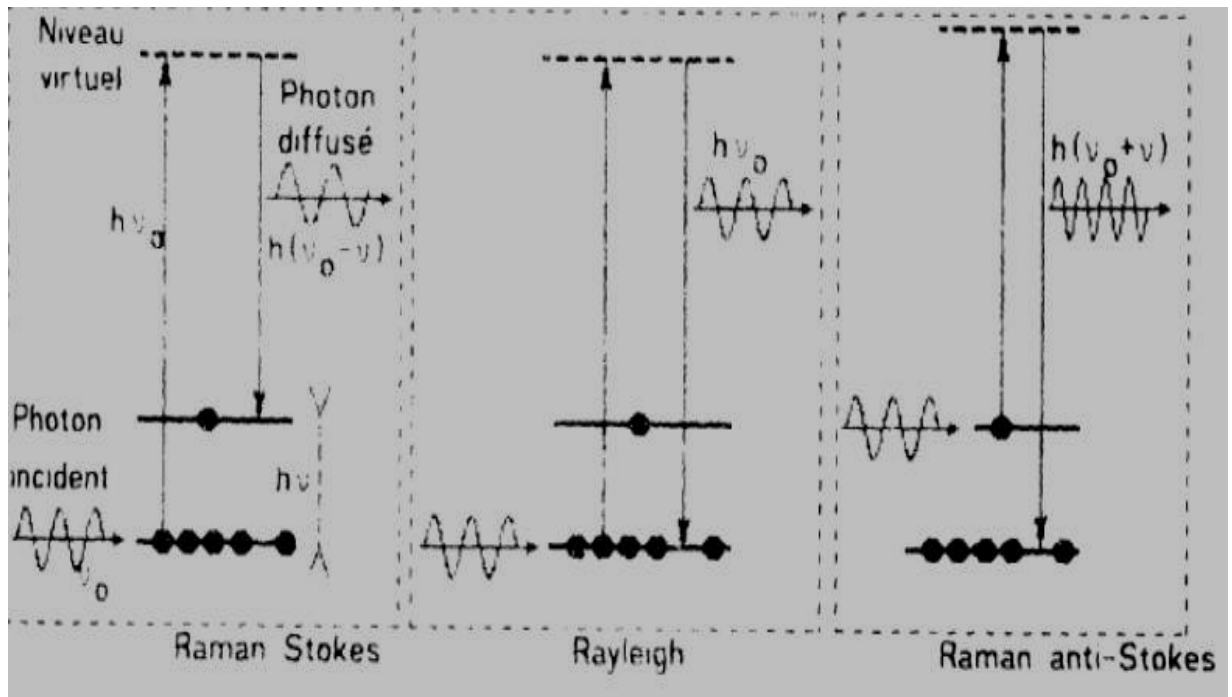


Figure II.13: Mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman.

Un spectre Raman présente l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé : si l'on considère les raies Stokes, cette différence est positive, et nulle dans le cas de la diffusion Rayleigh. En pratique, il est d'usage de convertir cette différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé en nombre d'onde (Figure II.14).

Le nombre d'onde est défini par la relation suivante :

$$\bar{\nu} = 1 / \lambda = \nu / c$$

Où :  $\bar{\nu}$ : nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$\lambda$ : longueur d'onde de la radiation (cm).

$\nu$ : fréquence de la radiation (Hz).

$c$ : vitesse de la lumière dans le vide ( $3.10^{10}$  cm/s).

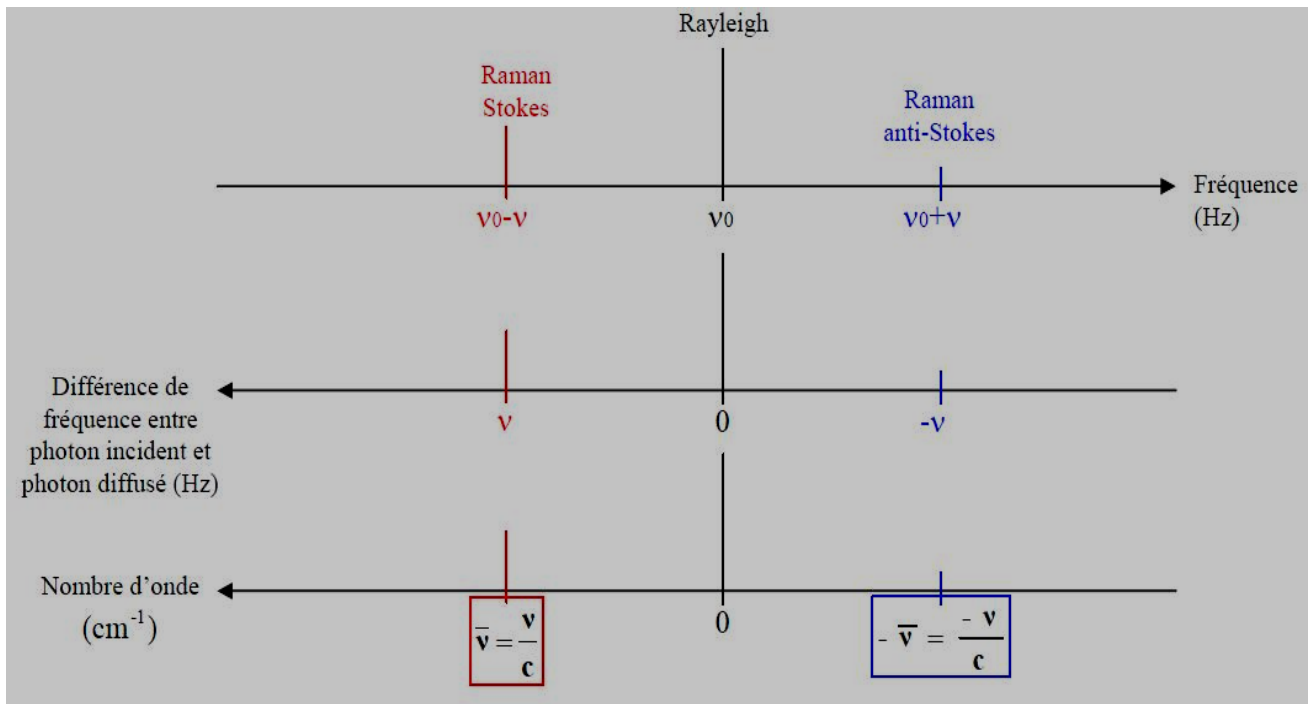


Figure II.14: Correspondance entre fréquence et nombre d'onde.

### II-2-4-2.b : Description d'un spectromètre Raman

Les éléments de base formant un spectromètre Raman sont représentés dans la Figure II.15.

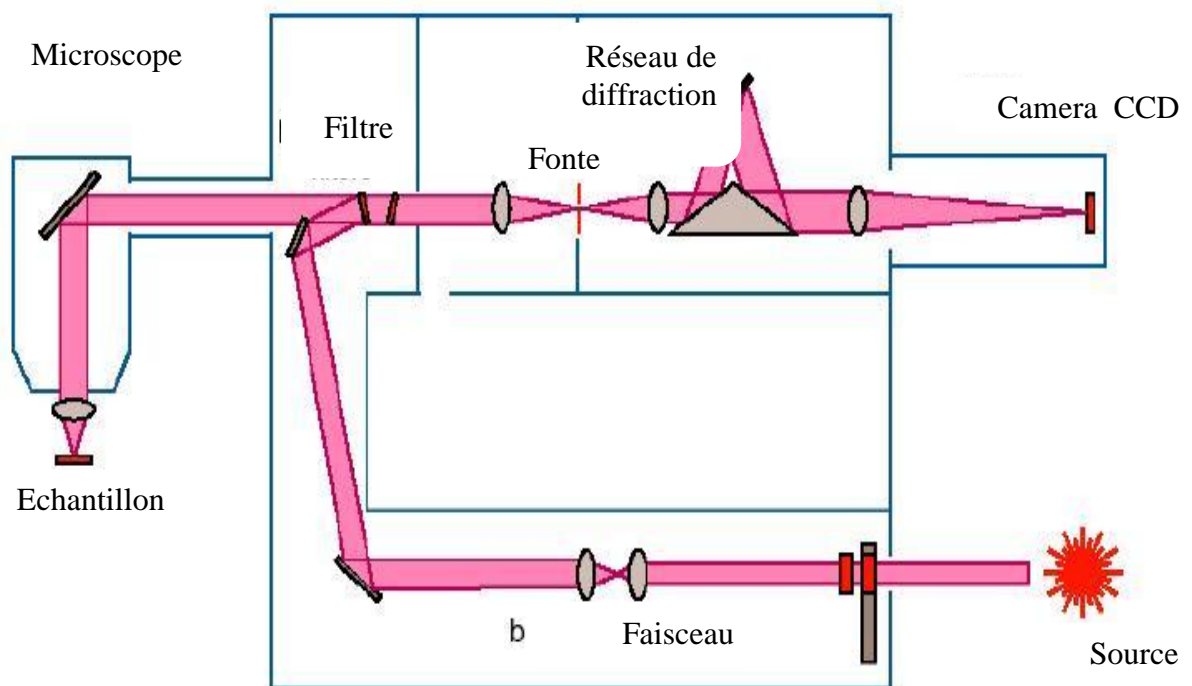


Figure II.15: Représentation schématique d'un spectromètre Raman.

### Source laser

Le laser fournit un faisceau monochromatique cohérent (uniforme) de fréquence stable et connue. Il existe des sources laser dans l'ultraviolet (UV), le visible et le proche infra rouge (NIR) selon la nature de l'échantillon à analyser et le but de l'analyse.

### Microscope

Le microscope focalise le spot laser incident sur la surface de l'échantillon, via l'objectif approprié, puis dirige les photons diffusés vers le spectromètre. Un analyseur permet de fixer la polarisation de l'onde diffusée.

### Filtre de réjection

Le processus Raman étant peu intense, un filtre holographique est utilisé pour séparer le signal d'intérêt du signal Rayleigh beaucoup plus intense.

---

Les photons diffusés entrent dans le monochromateur par une fente (ou trou confocal) permettant de localiser spécialement la lumière. Un miroir prismatique dirige ensuite les photons sur un réseau holographique de 600, 1200, 1800, 2600 ou 3600 traits/mm, diffractant les photons selon leur longueur d'onde (le choix du nombre de traits étant fonction de la longueur d'onde incidente). Chaque radiation est ensuite focalisée par une lentille sur le détecteur. Certains appareillages disposent de plusieurs monochromateurs, dans le but d'améliorer la résolution spectrale et le taux de réjection (c'est à dire la capacité à éliminer la raie Rayleigh)

é

Il existe deux types de détecteurs: CCD ou InGaAs selon la gamme de longueurs d'onde que l'on souhaite analyser.

Détecteur CCD (Charge Coupled Device) : il s'agit d'un détecteur multicanal permettant de recueillir simultanément des informations spatiale et spectrale concernant l'échantillon analysé. Son domaine spectral est compris entre 400nm et 1 $\mu$ m.

Détecteur InGaAs (monocanal) : il s'agit d'un détecteur spécialement conçu pour l'IR. Il présente un rapport signal/bruit meilleur qu'un détecteur CCD, mais une résolution moindre.

## **II-2-4-3 : La spectrométrie Infrarouge**

### **II-2-4-3.a : Concept théorique**

La spectroscopie d'absorption infrarouge est l'une des méthodes spectroscopiques de détection et d'analyse les plus sensibles et les plus fiables, avec plusieurs domaines d'application,

notamment en biologie. Elle permet via une observation directe des fréquences caractéristiques des modes de vibration d'une molécule, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans la molécule.

En spectroscopie infrarouge (noté IR) le domaine de longueur d'onde sondé est compris entre  $2.5\mu\text{m}$  et  $25\mu\text{m}$  (Figure II.16).

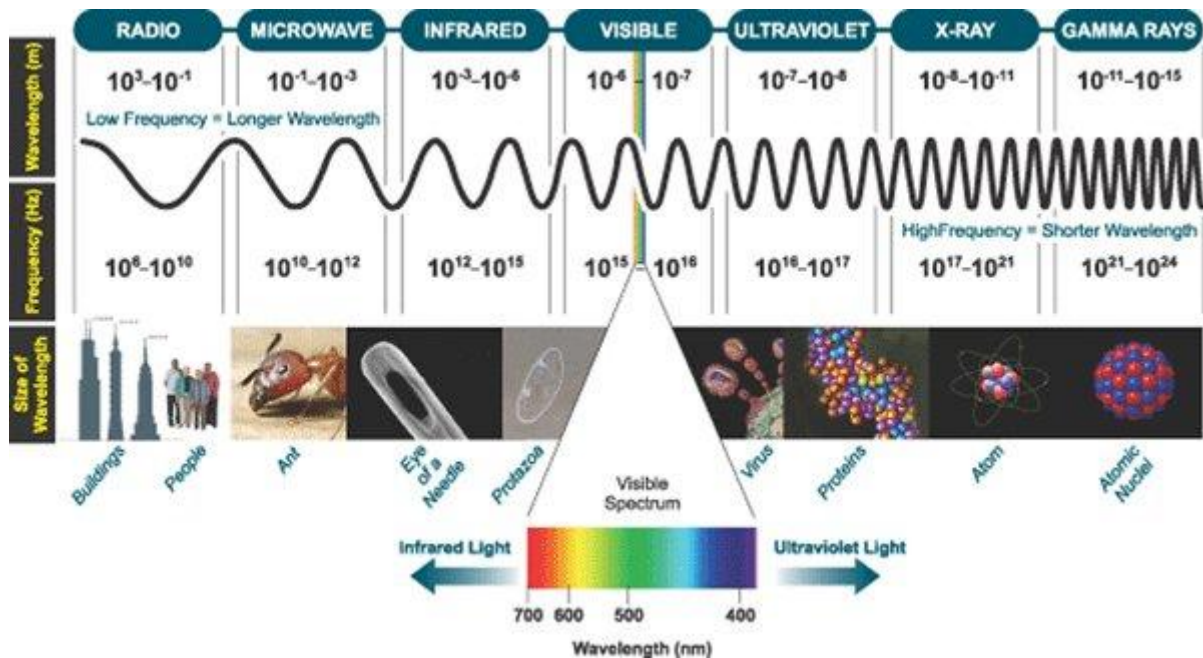


Figure II.16: Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique.

Cette spectroscopie repose sur l'absorption d'une partie du rayonnement par la matière. L'absorption peut être décrite par le modèle classique de l'oscillateur harmonique. En première approximation, un mode normal de vibration peut être décrit comme un oscillateur harmonique, dans lequel deux masses réunies par un ressort représentent de manière satisfaisante une liaison covalente.

Ainsi, dans le cas simple d'une molécule AB, la liaison entre les deux atomes peut être considérée comme un ressort qui vibre à une fréquence donnée (Figure II.17).

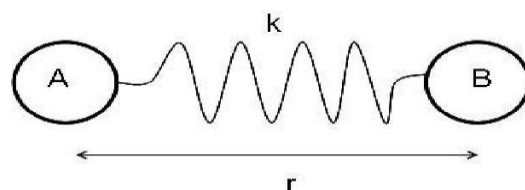


Figure II.17: Molécule AB schématisée par un ressort (oscillateur harmonique).

Où :

k: constante de raideur du ressort

r: distance entre les atomes A et B

$r_{eq}$ : distance entre les deux masses A et B à l'équilibre.

Sachant que, la masse réduite  $\mu$  définie à partir des masses  $m_A$  et  $m_B$  des atomes A et B est donnée par l'équation:

$$\mu = m_A \cdot m_B / (m_A + m_B)$$

Alors, en appliquant la deuxième loi de Newton dans le référentiel barycentrique on peut écrire :

$$\mu [d^2(r - r_{eq}) / dt^2] = -k(r - r_{eq})$$

Cette équation admet pour solution :

$$r(t) = A \cos(\omega t + \theta)$$

Où :

A : l'amplitude

$\theta$ : la phase

$\omega$  : L'impulsion donnée par

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 2\pi\nu$$

La fréquence  $\nu$  est donnée par

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

A savoir que A et  $\theta$  sont des constantes déterminées par les conditions initiales.

La fréquence de l'oscillateur  $\nu$  dépend donc de k, constante de raideur qui peut être vue comme la « force » de la liaison et de la masse réduite  $\mu$ . Ainsi, si l'onde électromagnétique incidente à la fréquence  $\nu$ , va pouvoir faire osciller le ressort, c'est-à-dire faire vibrer la liaison.

La dernière équation de la fréquence  $\nu$  permet de calculer la position approximative d'une bande fondamentale lorsque les valeurs de la constante de force k et des masses de deux atomes sont connus.

Pour l'oscillateur harmonique, la courbe représentative de l'énergie potentielle en fonction de la distance internucléaire (r) est une parabole avec un minimum nul pour  $r = r_{eq}$  (Figure II.18).

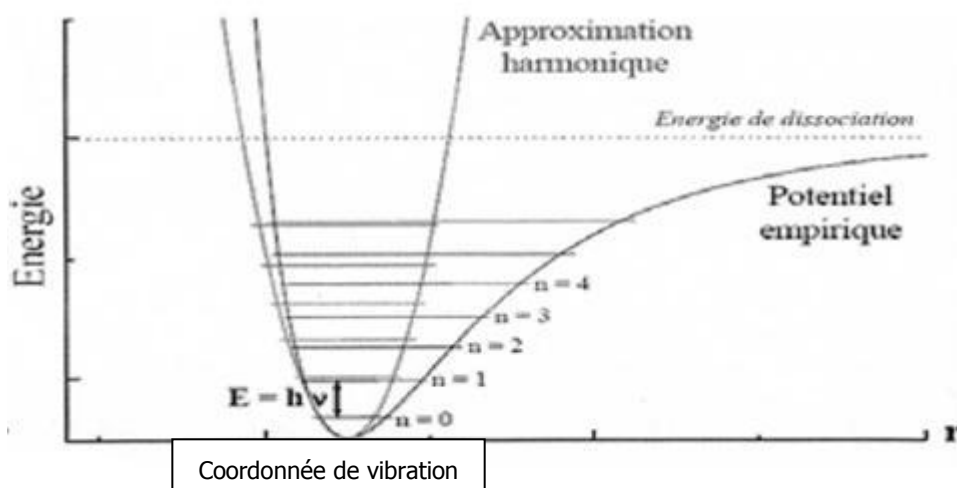


Figure II.18: Courbe de potentiel harmonique et anharmonique d'une molécule.

La représentation du spectre infrarouge des molécules montre l'existence de nombreuses bandes qui ne sont pas espacées entre elles d'une manière égale mais qui décroissent lentement. Ces observations indiquent que la vibration n'est pas strictement harmonique puisque la force exercée par l'oscillateur n'est plus uniquement proportionnelle au déplacement.

Une conséquence de l'anharmonicité de l'oscillateur est que les niveaux vibrationnels ne sont pas tout à fait équidistants (puisque les niveaux se resserrent quand l'énergie augmente). Elle a aussi pour conséquence de provoquer l'apparition de bandes harmoniques, dont la fréquence est un multiple entier de la fréquence de la vibration fondamentale et leur intensité est plus faible par rapport à celle des bandes de valence.

Une autre conséquence de l'anharmonicité est l'apparition de bandes de combinaison qui résultent d'un couplage de deux vibrations de fréquences  $\nu_1$  et  $\nu_2$  en une vibration de fréquence somme ou différence.

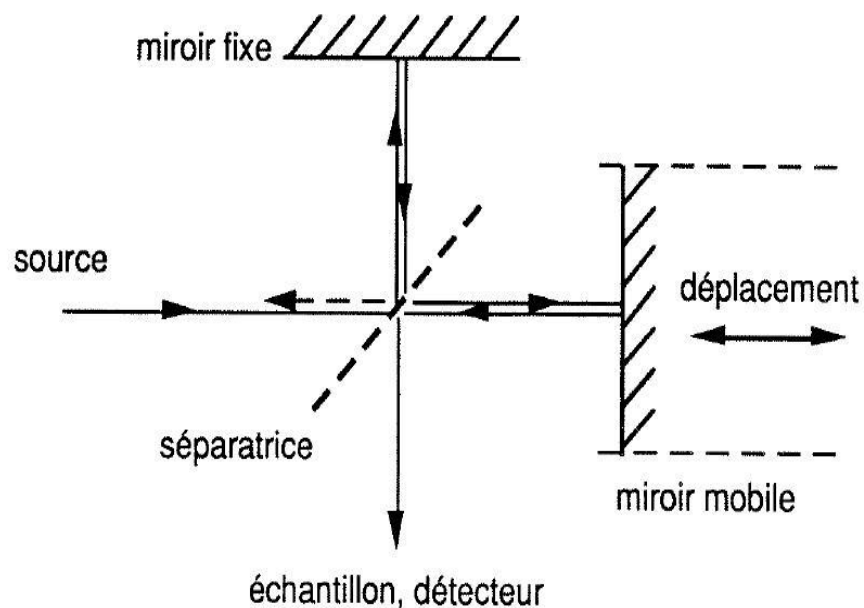
#### II-2-4-3.b : Description d'un spectromètre infrarouge à transformé de Fourier FTIR

Le principe général d'un spectromètre FTIR est relativement simple (Figure II.20) : La lumière polychromatique provenant d'une source traverse un interféromètre où elle est convertie en un faisceau dont l'énergie est modulée en fonction du temps. Cette modulation est caractéristique du spectre de fréquences initial de la source.

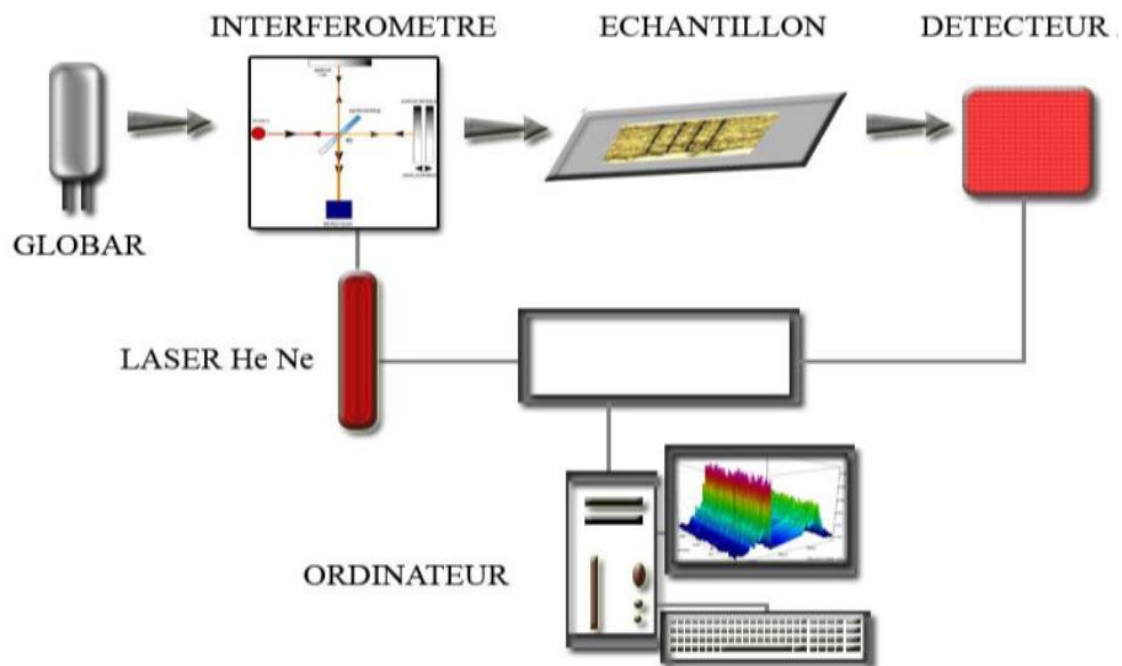
Après absorption par l'échantillon, le signal détecté se présente sous la forme d'un interférogramme (à savoir que, celui-ci est la somme résultante de tous les interférogrammes correspondant à chaque

nombre d'onde  $\nu=1/\lambda$ ). En dernière étape, cet interférogramme est converti numériquement en un spectre de fréquences par application de la transformée de Fourier.

La plupart des instruments actuels sont basés sur l'interféromètre de Michelson [57,58] (Figure II.19), La lumière émise par une source polychromatique atteint une séparatrice semi-transparente positionnée à un angle convenable par rapport à l'axe du faisceau et qui le divise en deux parties équivalentes. Un des deux demi-faisceaux est dirigé sur un miroir fixe alors que l'autre est envoyé sur un miroir mobile, qui est translaté co-linéairement afin de varier la longueur du chemin optique.



**Figure II.19:** Représentation schématique du principe d'un interféromètre de Michelson.  
(La séparatrice est un élément optique semi-réfléchissant).



**Figure II.20:** représentation schématique du principe de fonctionnement d'un spectromètre FTIR [59].

#### II-2-4-4 : Spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X (SFX ou FX, ou en anglais XRF pour X-ray fluorescence) est une technique d'analyse chimique non destructive qualitative et quantitative utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X [60,61].

Elle permet d'identifier et de doser les éléments dans des échantillons très divers : minéraux, métaux, huiles, alliages, poudres, céramiques, polymères, ciments, verres ... [62,63].

##### II-2-4-4.a : Concept théorique

La fluorescence X est une propriété spectrale des atomes, exploitée couramment en analyse pour obtenir des renseignements qualitatifs et/ou quantitatifs sur la composition élémentaire de toutes sortes de mélanges [64].

Elle consiste à irradier l'échantillon soit par un faisceau de rayons X, soit par bombardement avec des particules, généralement des électrons ayant suffisamment d'énergie, pour que les atomes ainsi ionisés émettent un rayonnement de fluorescence également dans le domaine des rayons X (émission secondaire) [65].



Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon. En analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire [64]. Les éléments sont identifiés par les longueurs d'onde du rayonnement de fluorescence (analyse qualitative), tandis que les concentrations des éléments présents dans l'échantillon sont déterminées par l'intensité de ces rayons X secondaires (analyse quantitative) [66].

Le principe de base se découle du fait que, Lorsqu'un électron d'une couche interne ( $E_0$ ) est arraché à un atome sous l'effet d'un rayonnement quelconque (photons X ou gamma, électrons, ions, protons), un électron d'une autre couche d'énergie supérieure  $E_1$  vient immédiatement ( $10^{-16}$ s) prendre sa place en émettant un photon d'énergie  $E_1 - E_0$  (recombinaison radiative) [60]. C'est le phénomène de fluorescence atomique ou fluorescence X. Les énergies des niveaux électroniques étant caractéristiques des atomes, l'énergie du photon émis le sera tout autant.

Compte tenu du fait que le rayonnement d'excitation est suffisamment énergétique pour arracher des électrons de cœur, les photons émis lors du processus de fluorescence ont une énergie comprise entre 50 eV et une centaine de keV et une longueur d'onde allant d'un dixième d'Å à 300 Å [67]. Ils tombent dans le domaine des rayons X d'où le nom de fluorescence X.

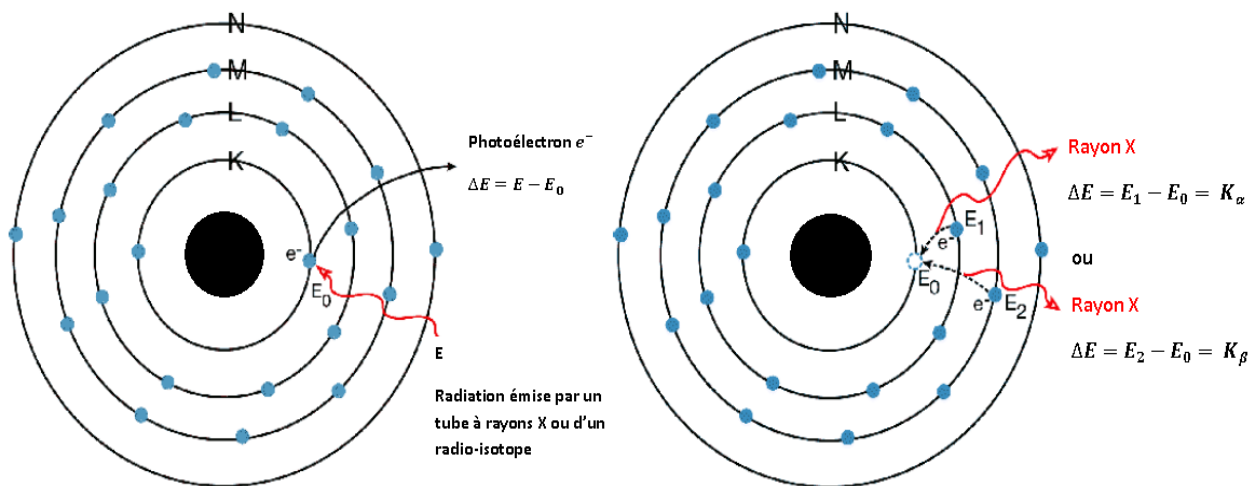
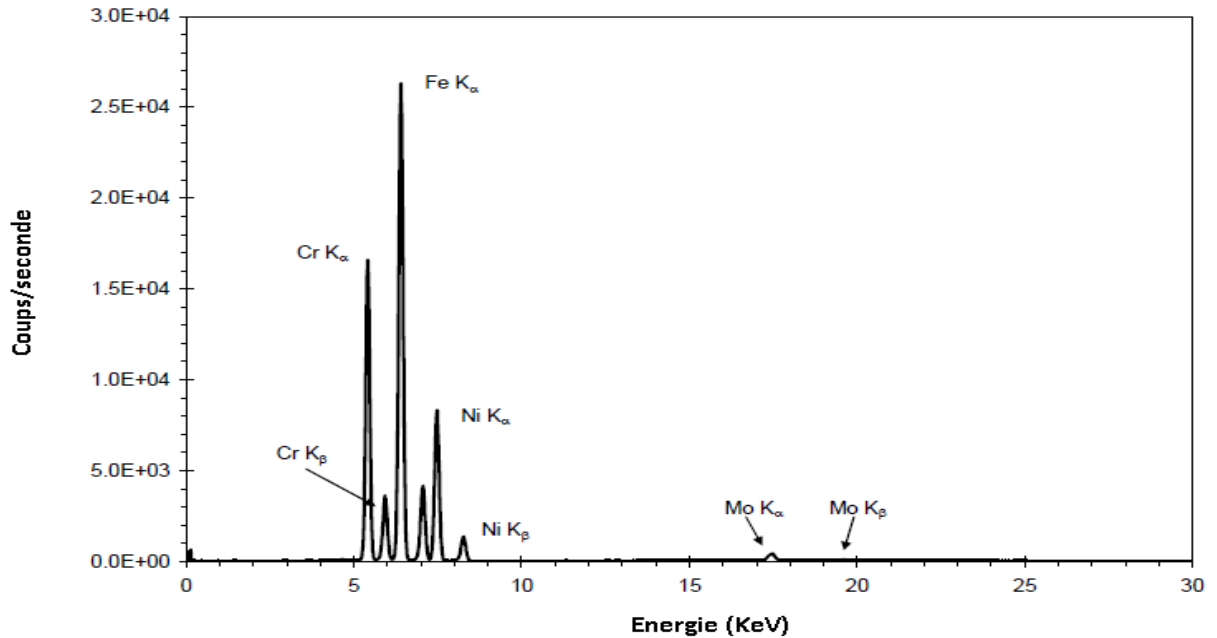


Figure II.21: Principe de la fluorescence X [67].

Le spectre de fluorescence X présente l'intensité recueillie par le détecteur en fonction de l'énergie émise par l'échantillon. Il est constitué de pics caractéristiques qui correspondent chacun à une transition électronique d'un atome constituant l'échantillon et d'un fond continu. Les différents

éléments sont aisément identifiés à partir de la position des pics [67]. L'analyse quantitative est également possible à partir de l'intensité intégrée ou de la hauteur des différents pics mais doit être faite avec beaucoup de précaution.

Exemple :



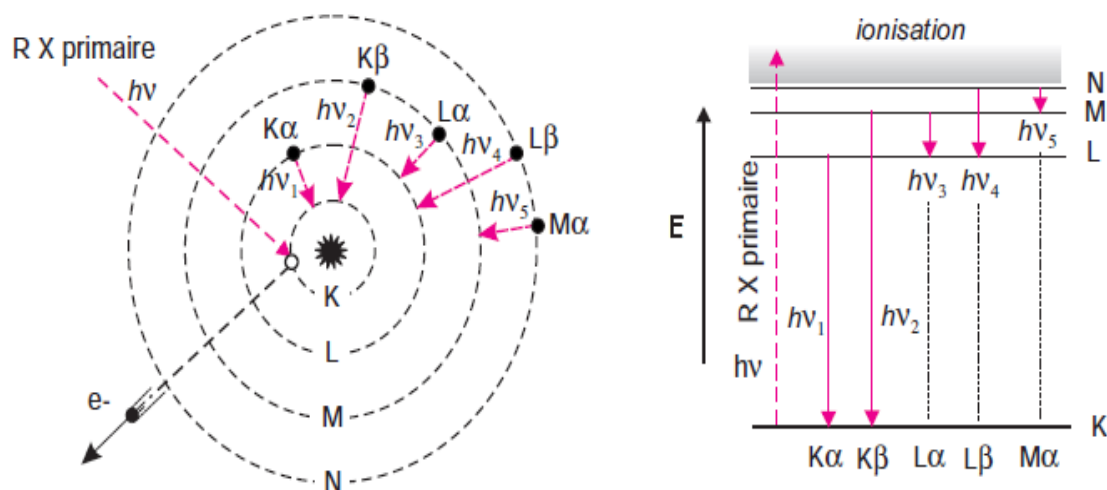
**Figure II.22:** Spectre de fluorescence X d'un échantillon d'acier inoxydable [68].

La fluorescence X d'un atome isolé résulte d'un processus en deux temps : la photo-ionisation de l'atome (l'effet photoélectrique) et sa stabilisation [64].

L'interprétation ci-dessus (principes de base) est simplifiée, la fluorescence n'étant pas le seul processus permettant à l'atome de perdre son excédent d'énergie. D'autres phénomènes, dont la diffusion Rayleigh (diffusion élastique) et l'effet Compton (diffusion inélastique avec apparition d'électrons Compton), interviennent [69]. La nature complexe du spectre n'empêche cependant pas la méthode d'analyse correspondante d'être basée sur un principe simple.

Les éléments hydrogène et hélium ne peuvent avoir de spectre de fluorescence X, n'ayant pas d'électron dans le niveau L. Du béryllium au fluor on note une seule transition de type  $K\alpha$ . Plus les atomes devenant plus gros le nombre de transitions possibles croît (75 pour le mercure) mais la probabilité de certaines est très faible. Ainsi, pour caractériser un élément, il suffit de repérer les quelques transitions les plus intenses (5 ou 6 au plus) [64,69].

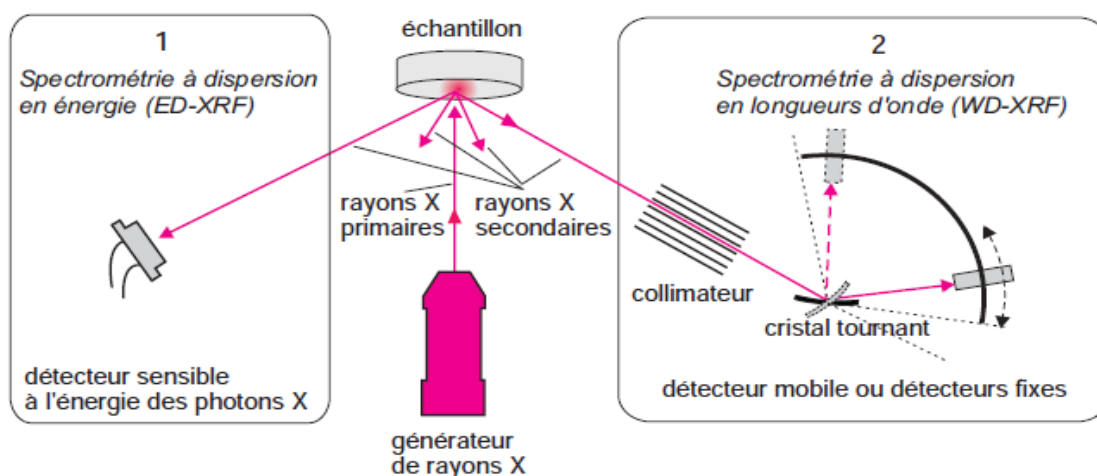
Pour l'ensemble des éléments, la fluorescence se situe dans une large plage allant de 40 eV à plus de 100 Kev (31 à 0,012 nm) [69].



**Figure II.23:** Schéma simplifié montrant l'origine de quelques transitions de fluorescence X et représentation de différentes réorganisations des électrons suite au départ d'un électron de la couche K [64].

#### II-2-4-4.b : Description d'un spectromètre de fluorescence

Pour faire apparaître la fluorescence X de l'échantillon étudié, il faut une source de photons ou de particules d'énergies suffisantes [60]. Généralement, il s'agit soit de rayons X produits par des générateurs dont la puissance est variable soit de sources radio-isotopiques [64].

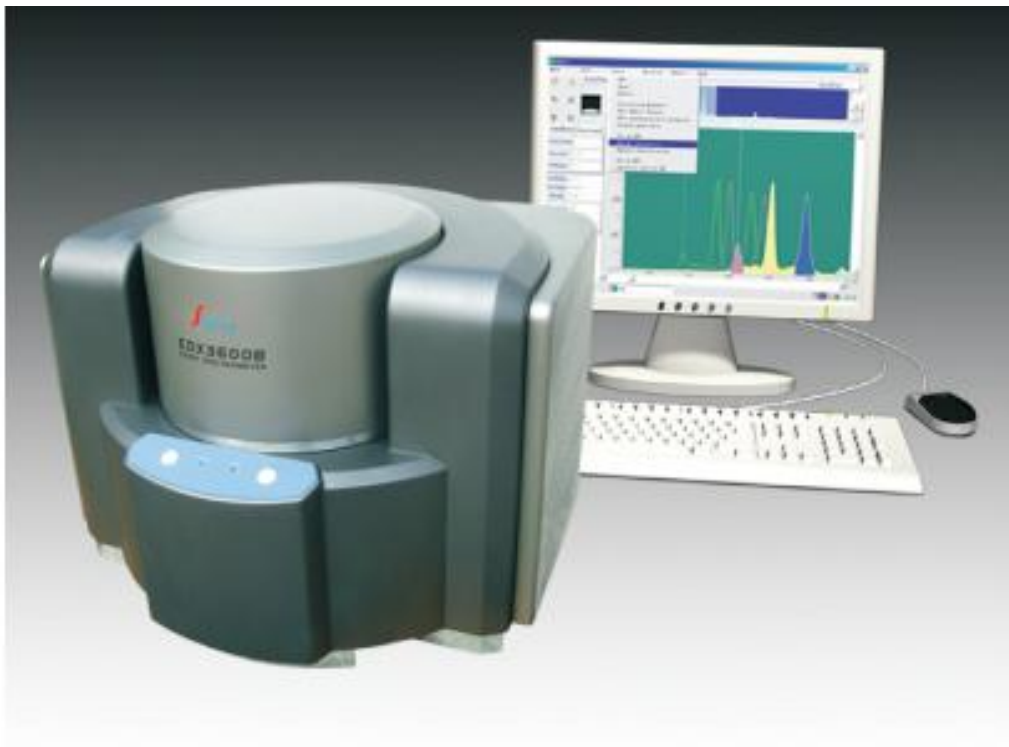


**Figure II.24:** Instrumentation de la fluorescence X.

Dans ce travail nous avons utilisés un Spectromètre de fluorescence X- EDX3600B au Laboratoire d'Etudes des Surfaces et Interfaces des Matériaux Solides de l'Université de Sétif.

Présentation :

EDX3600B est un spectromètre de fluorescence X à dispersion d'énergie haut gamme. Le système est équipé d'une pompe à vide. Ainsi le travail a sous vide. Aussi la détection des éléments légers est possible. Un système d'injection d'hélium pour l'analyse des liquides. Le spectromètre est doté de deux logiciels conçus pour faciliter le traitement des données aux manipulateurs [70].



**Figure II.25:** *Le spectromètre EDX3600B [71].*

Structure :

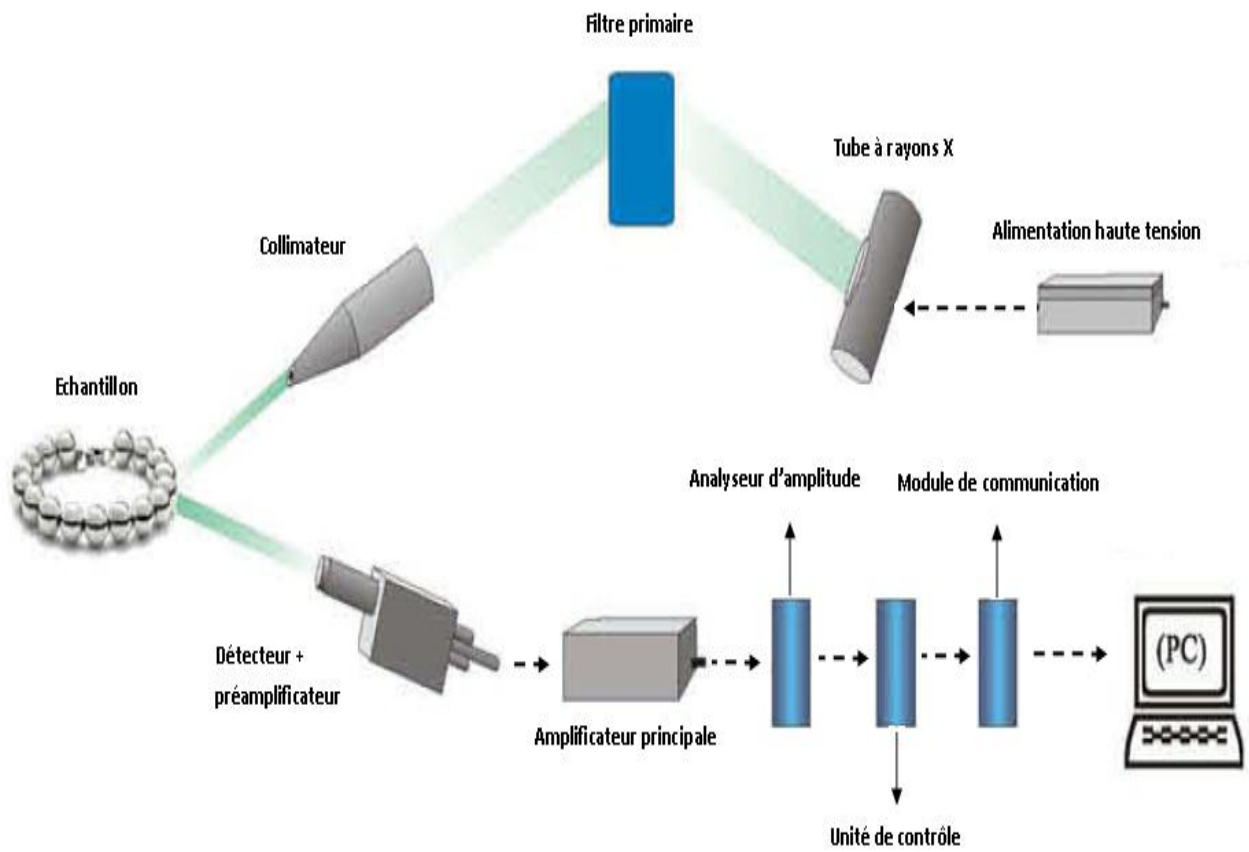


Figure II.26: Principe de fonctionnement du spectromètre EDX3600B [72].

# **Chapitre III : Caractérisation structurale**

L'identification des matériaux nécessite des moyens de caractérisation divers ce selon le type d'échantillons étudiés (taille, forme, type, domaine,...). Ce chapitre est consacré aux techniques de caractérisation structurale utilisées qui sont au nombre de quatre: la spectrométrie de fluorescence X, la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge (FTIR).

Une fois l'élaboration des couches mince de ZnO et Ps/SnO<sub>2</sub> est accomplie il est impératif de procéder à leur études structurales.

La première étape est de s'assurer de la présence du zinc (Zn) et de l'étain (Sn) dans nos couches par la technique de fluorescence X.

La seconde étape est l'enregistrement des spectres de diffraction (DRX) de ces même couches afin d'indexer les plans de diffraction de chaque couches et de s'assurer de l'incorporation de l'oxygène avec le zinc pour former les films minces de ZnO et avec l'étain pour former le SnO<sub>2</sub> dans la couche mince Ps/SnO<sub>2</sub>.

A rappeler que le polystyrène Ps est amorphe, ne présente aucun pic de diffraction et que l'enregistrement des spectres DRX, fluorescence X ont été réalisé a l'université de Farhat Aabas de Sétif.

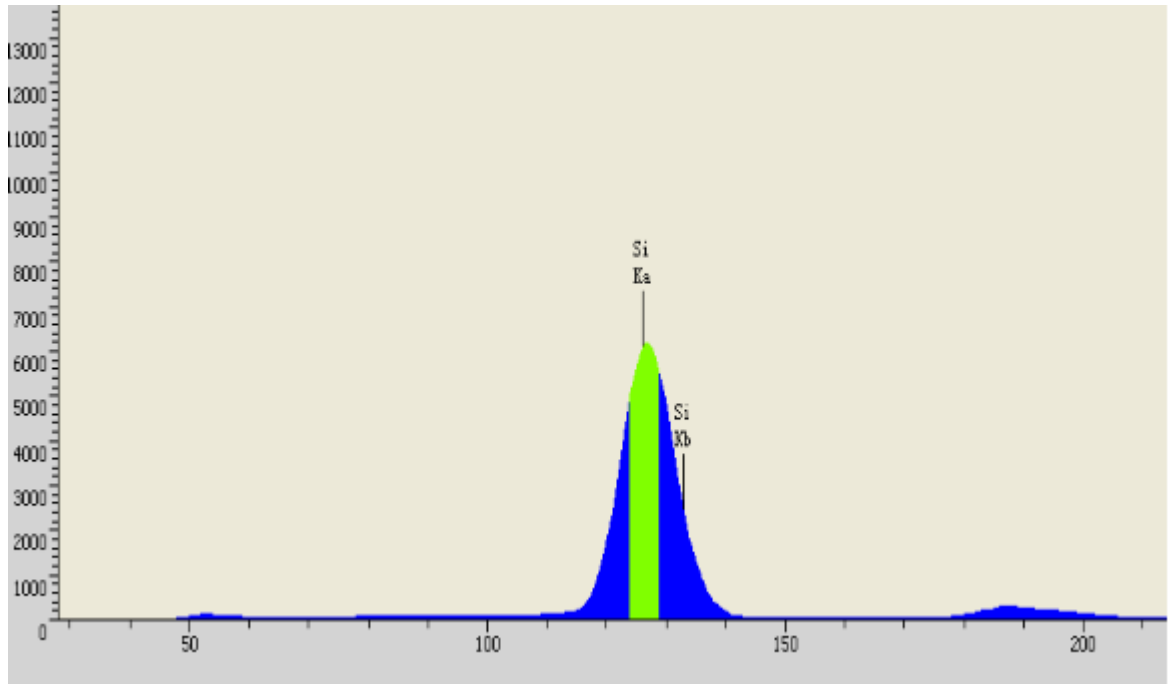
Dans l'objectif de consolider notre étude structurale, l'association des spectroscopies Raman et Infrarouge est importante pour identifier les transitions vibrationnelle (vibrations moléculaires) relatives à toutes sortes de configuration d'où l'attribution des pics d'absorption Raman et Infrarouge enregistrés selon la littérature.

### **III-1 : Caractérisation par la spectrométrie de fluorescence X**

Une partie de nos échantillons ont été étudié par la spectrométrie de fluorescence X dans le but de faire une analyse qualitative de couches minces obtenues et nous nous somme pas intéressé à l'analyse quantitative.

#### **III-1-1 : Substrat en verre**

Le spectre obtenu à température ambiante, est représentés par la Figure III.1.

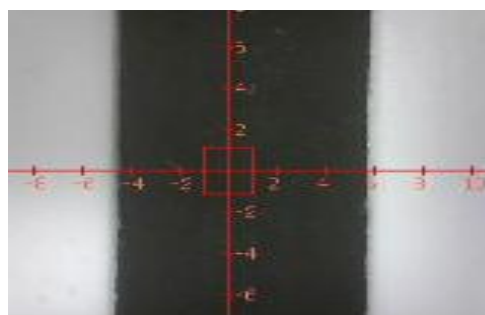


**Figure III.1:** Spectre de fluorescence X d'une Substrat eb verre.

D'après ce spectre les raies qui le composent sont des raies relatifs au silicium par les pics caractéristiques  $K_{\alpha}$  et  $K_{\beta}$ . La présence de ces pics est induite par le substrat en verre.

### III-1-2 : Couche mince de ZnO pur

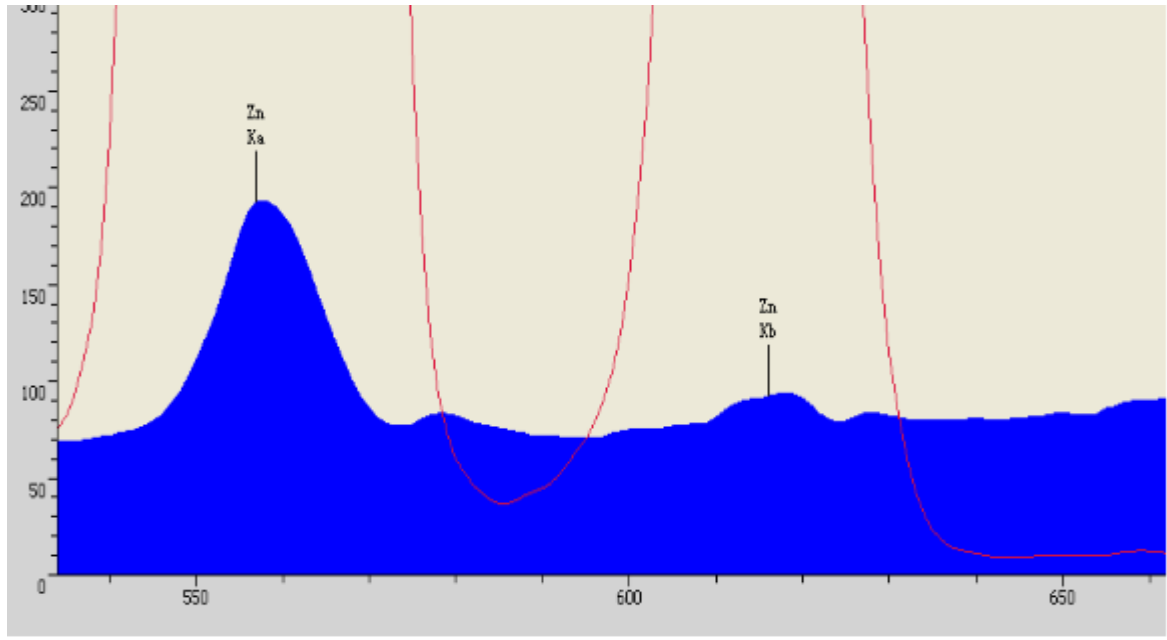
Selon la Figure III.2, une fois la couche est bien centrée dans la lunette de l'appareil, le faisceau est envoyé sur le centre du repère.



**Figure III.2:** Vue de la plage irradiée dans une couche mince ZnO pur en fluorescence X.

Le spectre obtenu à température ambiante, est représentés par la Figure III.3.





**Figure III.3:** Spectre de fluorescence X d'une couche mince de ZnO pur.

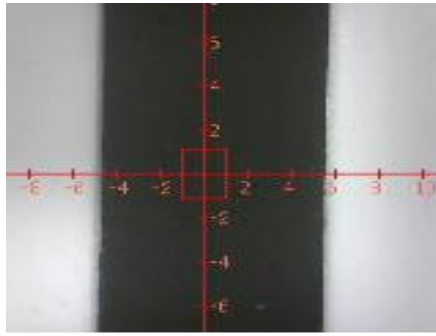
D'après le spectre de cette couche mince de ZnO pur, les raies qui le composent sont des raies relatives :

- Au zinc par les pics caractéristiques  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ , et  $L_{\beta}$ . Le tracer étalon en rouge sur la Figure III.3 le confirme bien.
- Au silicium par les pics caractéristiques  $K_{\alpha}$  et  $K_{\beta}$ . La présence de ces pics est induite par le substrat en verre.

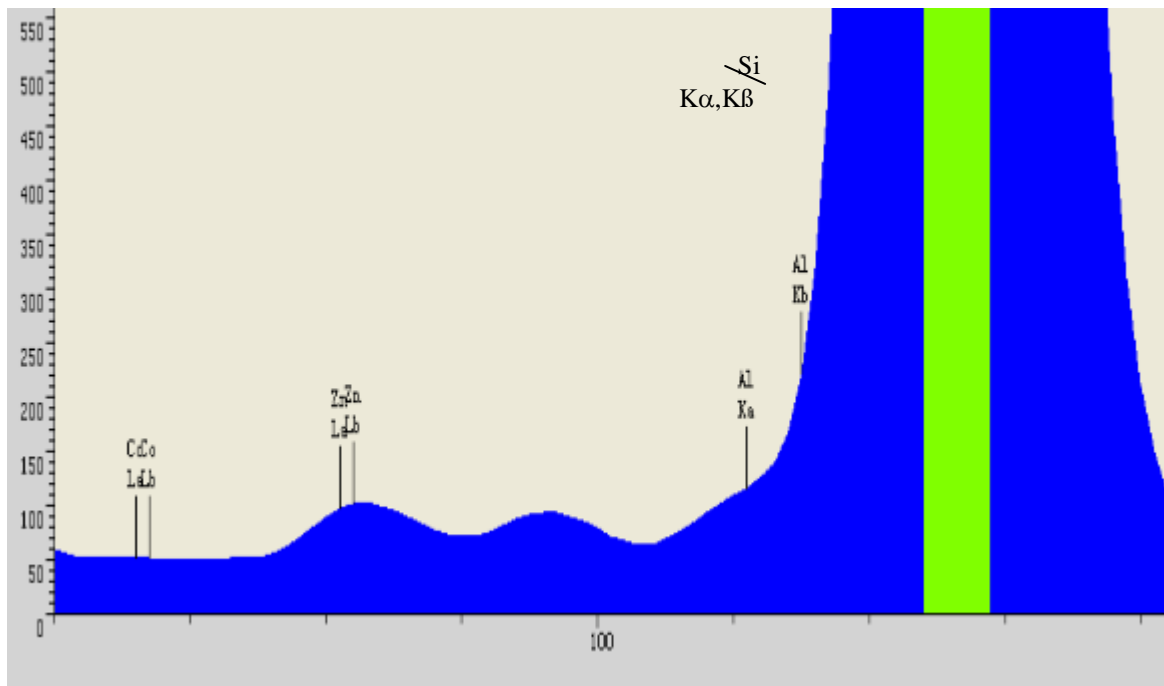
En ce qui concerne les pics des autres éléments observés sur le spectre, ils n'entrent pas dans la composition de la couche mince de ZnO pur car ils sont dus aux caractéristiques du tube du spectromètre. En conséquence, ces pics de fluorescence sont causés par le matériau constituant l'anode. En outre, lors de la mesure aucun filtre n'a été positionné entre le tube et la couche mince afin de stopper les RX induit par l'anode. À savoir, qu'entre l'anode et la couche il y'a de l'air. Les éléments correspondants à la fluorescence du tube sont introduits par l'expérimentateur comme éléments existants à vide 'Interested Element' avant toute mesure de fluorescence.

### III-1-3 : Couche mince de ZnO dopée 1% (Al/Co)

En suivant les même étapes mentionnées précédemment, l'aspect de la plage irradié ainsi que l'enregistrement du spectre de fluorescence X de la couche mince de ZnO dopée 1% (Al/Co) sont reportés dans les Figures III.4 et III.5 respectivement.



**Figure III.4:** Vue de la plage irradiée dans une couche mince ZnO dopée 1% (Al/Co) en fluorescence X.



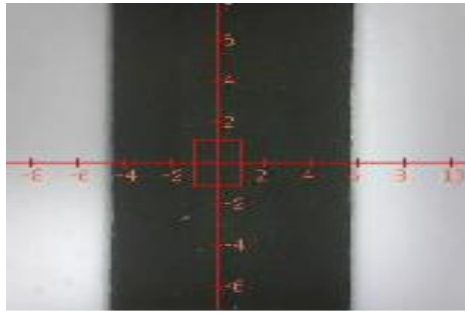
**Figure III.5:** Spectre de fluorescence d'une couche mince de ZnO dopée 1% (Al/Co).

Le dépouillement du spectre obtenu, confirme la présence des pics de fluorescence relatifs à la présence du zinc (Zn) et silicium (Si) comme mentionné dans l'interprétation du spectre de fluorescence X d'une couche mince de ZnO pur (Figure III.3).

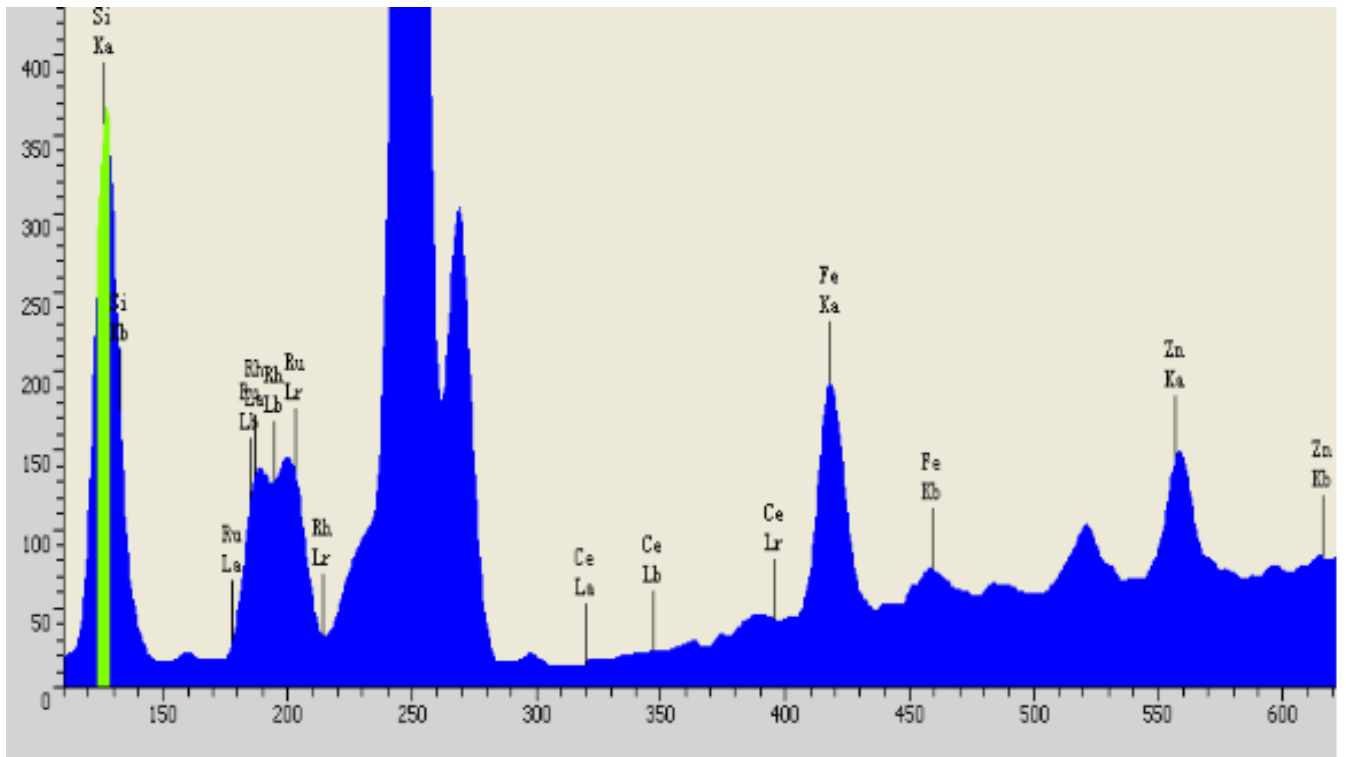
En plus des pics de Zn, Si et ceux induits par l'anode (caractéristiques du tube du spectromètre), le spectre porte les pics  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ , et  $L_{\beta}$  relatifs au cobalt (Co) ainsi qu'une raie représentant la transition  $L_{\beta}$  de l'aluminium (Al).

#### III-1-4 : Couche mince de ZnO dopée 1% (Ce)

Le positionnement de la couche dans le spectromètre et l'enregistrement du spectre de fluorescence X sont reportés dans les Figures III.6 et III.7.



**Figure III.6:** Vue de la plaque irradiée dans une couche mince ZnO dopée 1% (Ce) en fluorescence X.

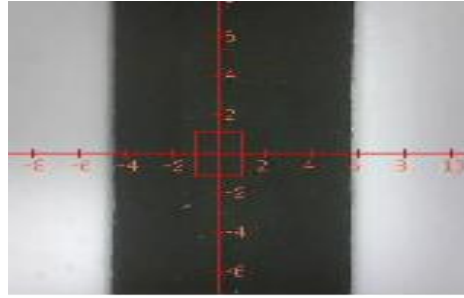


**Figure III.7:** Spectre de fluorescence d'une couche mince de ZnO dopée 1% (Ce).

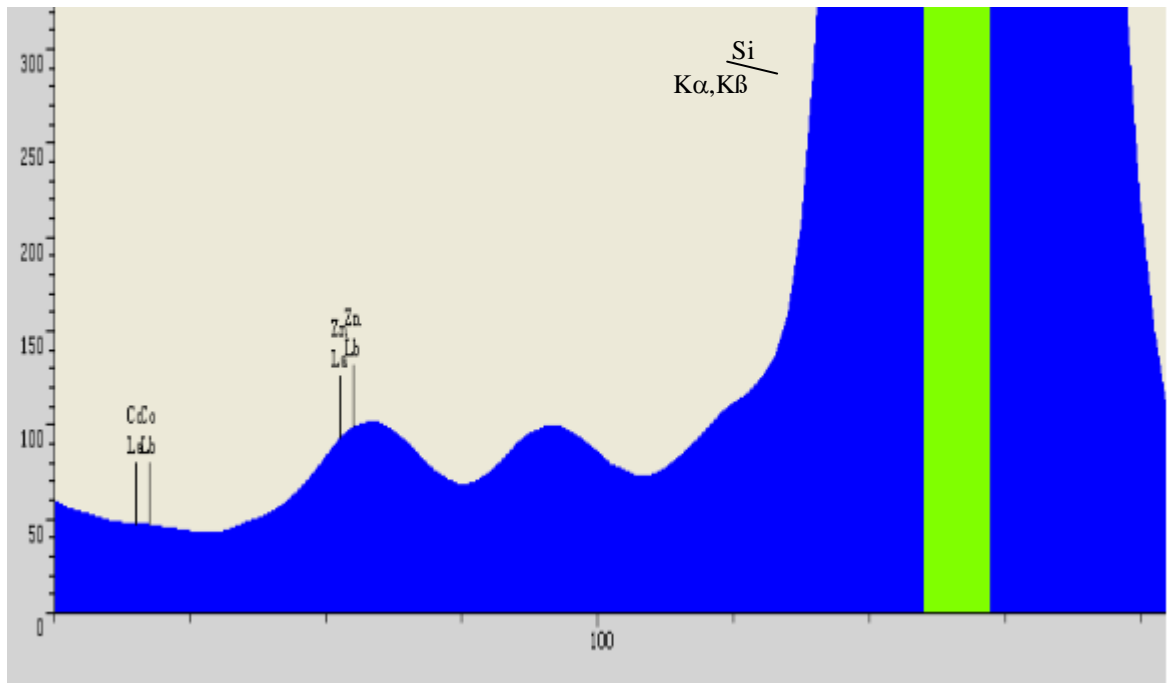
D'après la Figure III.7, et selon les interprétations précédentes (Figure III.1, Figure III.3), sont relevé les pics  $K_{\alpha}$  et  $K_{\beta}$  du silicium (Si) et les pics  $K_{\alpha}$  et  $K_{\beta}$  du zinc (Zn) ainsi que la présence de deux pics  $L_{\alpha}$  et  $L_{\beta}$  caractéristiques du cérium (Ce).

### III-1-5 : Couche mince de ZnO dopée 1% (Co)

Le positionnement de la couche dans le spectromètre et l'enregistrement du spectre de fluorescence X sont reportés dans les Figures III.8 et III.9.



**Figure III.8:** Vue de la plage irradiée dans une couche mince ZnO dopée 1% (Co) en fluorescence X.

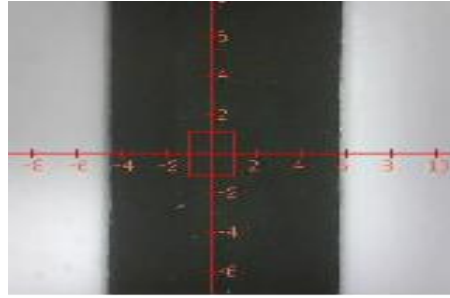


**Figure III.9:** Spectre de fluorescence d'une couche mince de ZnO dopée 1% (Ce).

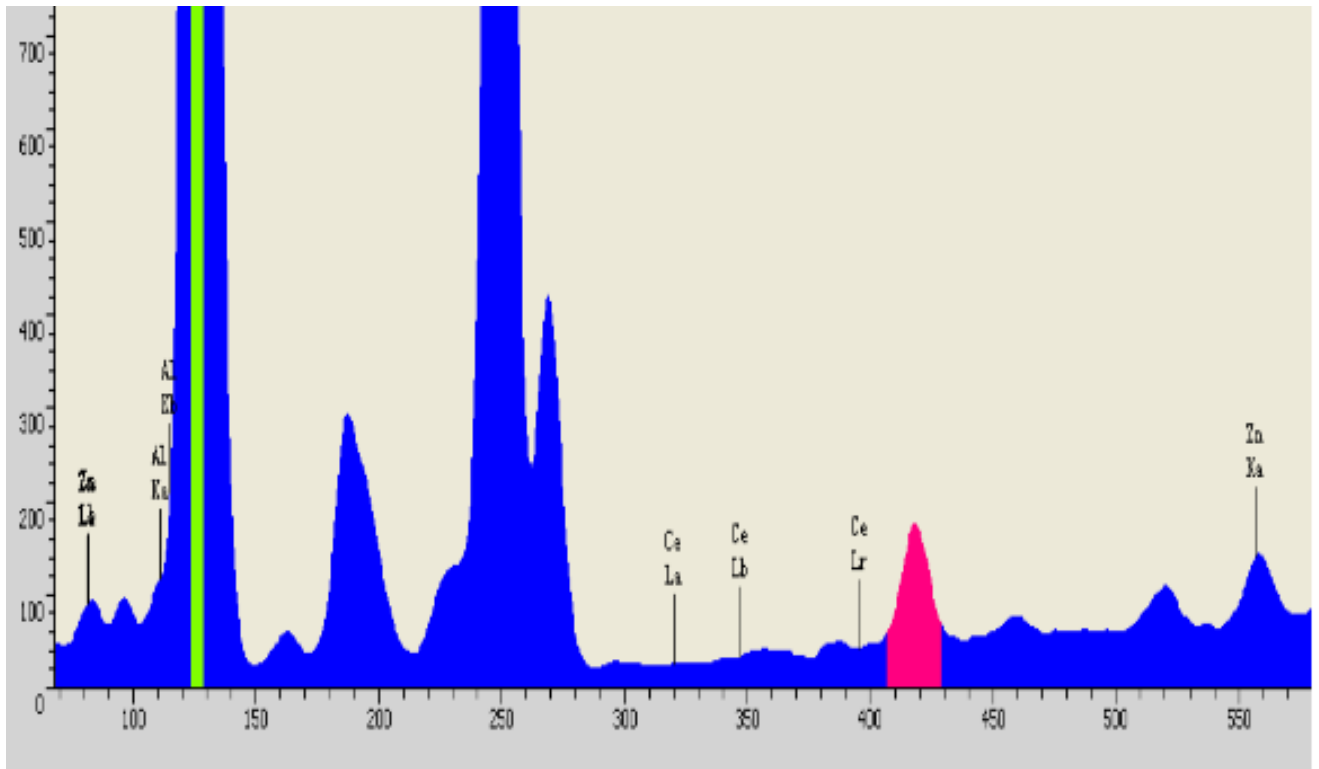
D'après la Figure III.9, et selon les interprétations précédentes, sont relevé les pics  $K_{\alpha}$  et  $K_{\beta}$  du silicium (Si) et les pics  $L_{\alpha}$  et  $L_{\beta}$  du zinc (Zn) ainsi que la présence de deux pics  $L_{\alpha}$  et  $L_{\beta}$  caractéristiques du cobalt (Co).

### III-1-6 : Couche mince de ZnO dopée (1% Al + 1% Ce)

Le positionnement de la couche dans le spectromètre et l'enregistrement du spectre de fluorescence X sont reportés dans les Figures III.10 et III.11.



**Figure III.10:** Vue de la plaque irradiée dans une couche mince de ZnO dopée (1% Al + 1% Ce) en fluorescence X.



**Figure III.11:** Spectre de fluorescence d'une couche mince de ZnO dopée (1% Al + 1% Ce).

D'après la Figure III.11, et selon les interprétations précédentes, sont relevé les pics  $K_{\alpha}$  et  $K_{\beta}$  du silicium (Si), les pics  $K_{\alpha}$  et  $K_{\beta}$  d'aluminium (Al) et les pics  $K_{\alpha}$  et  $L_{\beta}$  du zinc (Zn) ainsi que la présence des pics  $L_{\alpha}$ ,  $L_{\beta}$  et  $L_{\gamma}$  caractéristiques du cérium (Ce).

### III-1-7 : Couche mince de Ps/SnO<sub>2</sub>

Le positionnement de la couche dans le spectromètre et l'enregistrement du spectre de fluorescence X sont reportés dans les Figures III.12 et III.13.

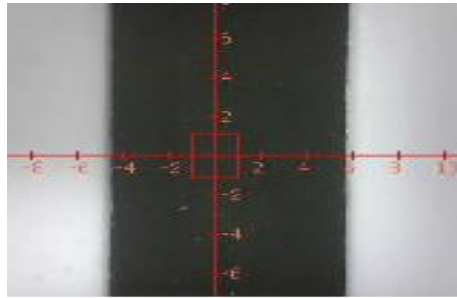


Figure III.12: Vue de la plage irradiée dans une couche mince de  $Ps/SnO_2$  en fluorescence X.

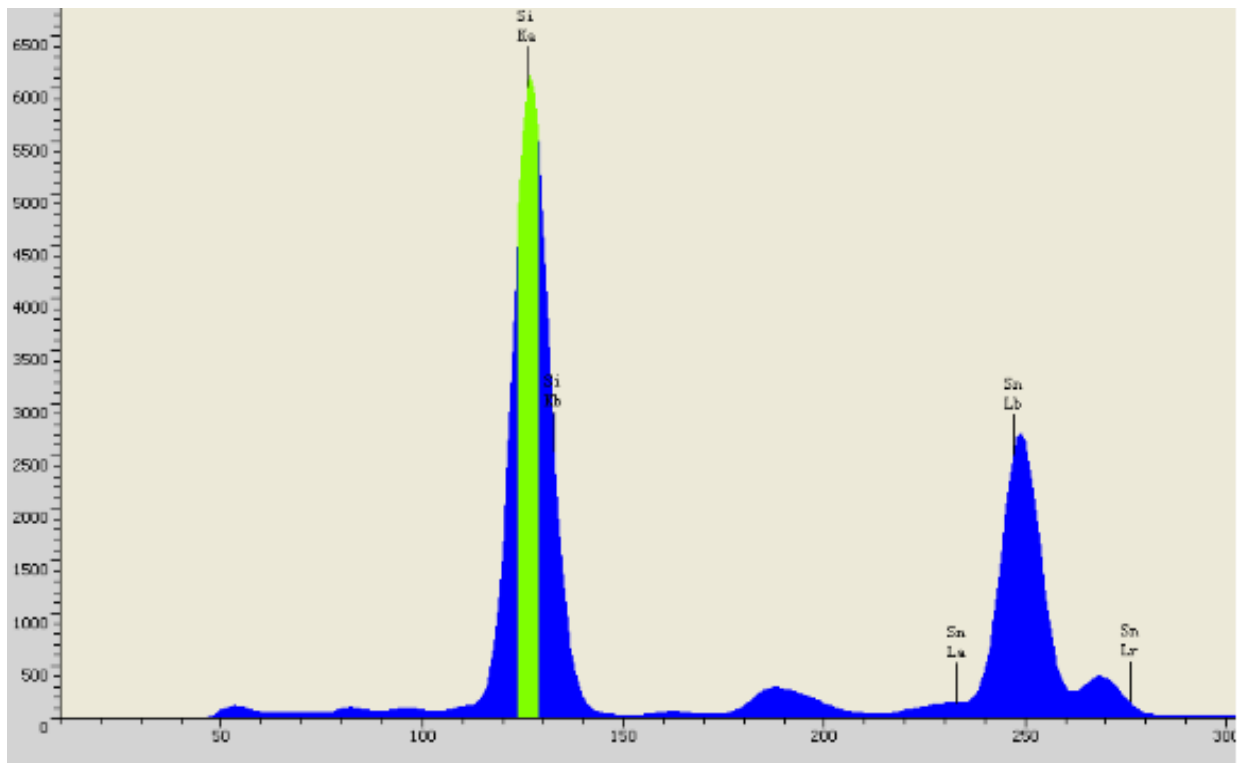


Figure III.13: Spectre de fluorescence d'une couche mince de  $Ps/SnO_2$ .

D'après la Figure III.13, et selon les interprétations précédentes, sont relevé les pics  $K_{\alpha}$  et  $K_{\beta}$  du silicium (Si) et les pics  $L_{\alpha}$ ,  $L_{\beta}$  et  $L_{\gamma}$  caractéristiques du l'étain (Sn).

A savoir que l'oxygène de part son numéro atomique ( $Z = 8$ ) n'est pas répertorié dans la banque des données du spectromètre à fluorescence X. Conçu pour des éléments dont  $Z \geq 11$  pour référence au Sodium.

En conclusion, par la fluorescence X nous avons non seulement confirmé la présence de zinc (Zn) dans les couches minces de ZnO élaborées, la présence d'étain (Sn) dans la couche mince de

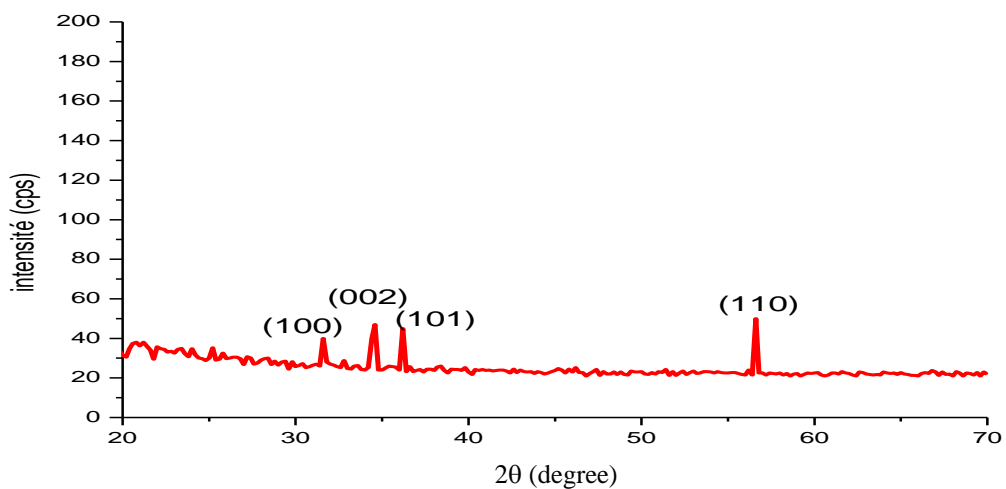
Ps/SnO<sub>2</sub> mais aussi, de confirmer l'incorporation des éléments dopants malgré leurs faible pourcentage dans la solution mère ZnO.

### III-2 : Caractérisation par la diffraction des rayons X (DRX)

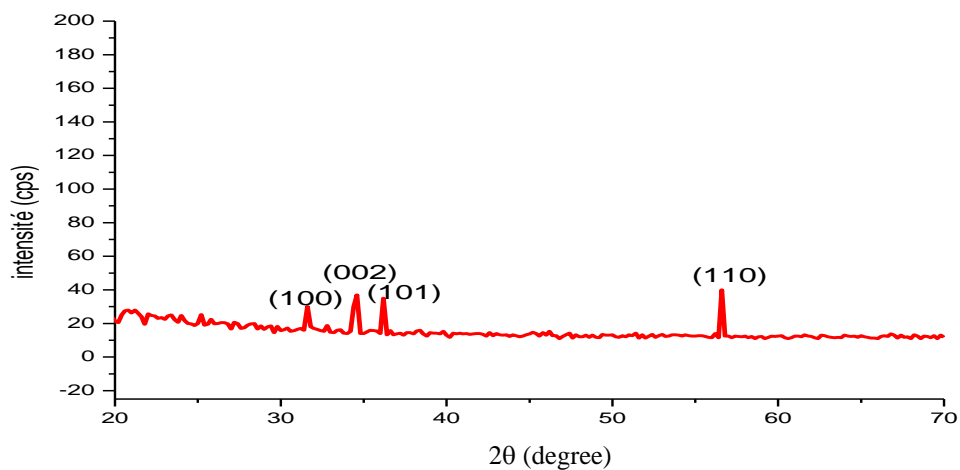
#### III-2.a : Caractérisation structurale des couches minces de ZnO

##### Caractérisation des couches minces de ZnO pur

L'enregistrement à température ambiante des diagrammes de diffraction des couches minces de ZnO pur avec la radiation K<sub>α</sub> du cuivre  $\lambda(\text{Cu}_{k\alpha}) = 1.5406 \text{ \AA}$  et  $2\theta$  varie entre 6° et 70° pendant 18.8 min est reporté dans les Figures III.14.a et III.14.b.



**Figure III.14.a:** spectre de diffraction DRX d'une couche mince de ZnO pur.  
(couche obtenus avec 15 dépôts).



**Figure III.14.b:** spectre de diffraction DRX d'une couche mince de ZnO pur  
(couche obtenus avec 10 dépôts).

### Chapitre III : Caractérisation structurale

Dans l'intervalle  $2\theta$  allant de  $20^\circ$  à  $60^\circ$ , le dépouillement du diagramme de DRX obtenus relève l'apparition de quatre pics de diffraction localisés à  $2\theta=31.87^\circ, 34.20^\circ, 36.12^\circ$  et  $56,7^\circ$ .

L'identification de ces pics avec le fichier JCPDS montre bien qu'ils coïncident avec les pics de ZnO de structure hexagonale relatifs aux plans de diffractions (hkl) : (100), (002) et (101) et (110) respectivement, selon la fiche JCPDS N° 36-1451.

36-1451		Wavelength= 1.5418				
ZnO		2 $\theta$	Int.	h	k	l
Zinc Oxide		31.796	57	1	0	0
		34.451	44	0	0	2
		36.288	100	1	0	1
		47.550	23	1	0	2
		52.253	32	1	1	0
		62.321	20	1	0	3
		66.441	4	2	0	0
		68.025	23	1	1	2
		69.161	11	2	0	1
		72.830	2	0	0	4
		77.026	4	2	0	2
		81.450	1	1	0	4
		82.699	7	2	0	3
		92.881	3	2	1	0
		95.400	6	2	1	1
		96.720	4	1	1	4
		100.062	2	2	1	2
		104.253	5	1	0	5
		107.556	1	2	0	4
		110.525	3	3	0	0
		116.428	8	2	1	3
		121.737	4	3	0	2
		125.367	1	0	0	5
		134.150	3	2	0	5
		136.752	1	1	0	6
		138.705	2	2	1	4
		143.193	3	2	2	0
Zincte, syn. Rod.: CuK $\alpha$ 1 $\lambda$ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp. Diff. Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/Leor.: Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986). Sys: Hexagonal S.G.: P6 <sub>3</sub> mc (186) a: 3.24982(9) b: c: 5.20681(15) A: C: 1.6021 $\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: 2 mp: Ref: Ibid. Dx: 5.675 Dm: SS/10M: F <sub>27</sub> = 131(.0071 . 20) $\rho_x$ : $\rho_{\text{calc}}$ : 2.013 $\rho_r$ : 2.029 Sign: + 2V: Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1, 504 Color: Colorless Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1312-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). $a(100) = 40.01$ . A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radzowski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: Chinese white, PSC: hF4, To replace 5 604 (5). Mwt: 81.38. Volume[ $\text{Å}^3$ ]: 47.62.						

Fiche JCPDS de ZnO.

#### Caractérisation des couches minces de ZnO dopées

Toujours à température ambiante, l'enregistrement des diagrammes de la diffraction des rayons X (DRX) des couches minces de ZnO dopées par l'aluminium et le cobalt (Al/Co) à 1% et par le cérium (Ce) à 1% présentent la même allure que le diagramme DRX enregistré dans la Figure III.14 précédente relative à celui d'une couche mince de ZnO pur.

En conclusion, aucun pic de diffraction correspondant à l'aluminium (Al) ou au cobalt (Co) et même au cérium (Ce) n'est relevé. Selon la littérature, pour pouvoir relever la présence des pics de diffraction des dopants on doit faire appelle à la diffraction des rayons X par incidence rasante, et ce à cause de la très faible quantité du dopants dans la couche.



### Détermination de la taille des cristallites

Une fois l'indexation des pics de diffractions est effectué sur le diagramme de la Figure III.14, la taille moyenne des cristallites formant la couche de ZnO pur irradiée est exploitée pour l'investigation car ces cristallites sont à l'origine des raies de diffraction les plus intense dans le diagramme de diffraction enregistré.

L'estimation du diamètre moyen des cristallites a été assurée par la formule de Scherrer :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\Delta(\theta) \cos \theta}$$

Où:

D : diamètre moyen des cristallites;

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X utilisés;

$\Delta(\theta)$  : largeur à mi-hauteur du pic de diffraction;

$\theta$  : angle de diffraction de Bragg.

Le résultat de notre calcul est rapporté dans le Tableau III.1

$\theta$ (°)	$\Delta(\theta)$ (°)	Orientation des cristaux (hkl)	taille moyenne (nm)
31.87	0.04	(100)	36.03
34.20	0.07	(002)	20.71
36.12	0.06	(101)	24.29
56.7	0.65	(110)	22.3

**Tableau III.1:** tailles des cristallites formant la couche mince de ZnO pur.

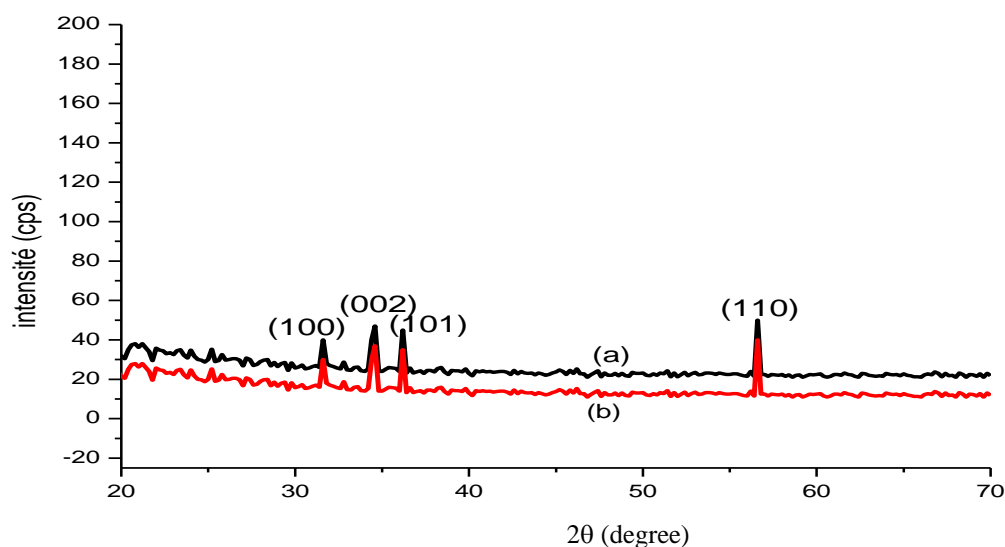
Les cristallites ont des tailles variant entre 20.71 nm et 36.03 nm.

### Effet du nombre de couches sur l'intensité des pics

La méthode dip-coating permet l'élaboration de couche mince par le dépôt de plusieurs couches.

D'après la littérature, le nombre de ces couches influe sur l'intensité des pics de diffraction. Ceci est relié au fait que : plus l'épaisseur de la couche mince augmente plus la quantité de matière est importante, plus le nombre de plans (hkl) diffractant est important ce qui intensifie les pics de diffraction.

La comparaison des intensités des pics de diffraction présents sur les diagrammes de DRX des Figures III.14.a et III.14.b, est illustrée dans la Figure III.15.

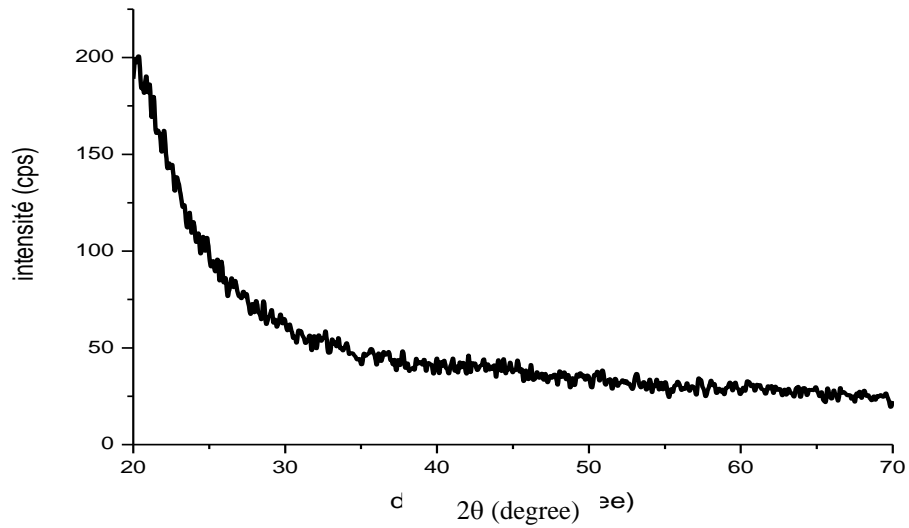


**Figure III.15:** Variation de l'intensité des pics de diffraction en fonction du nombre de dépôts formant la couche mince de ZnO.  
(a)- 15 couches.  
(b)- 10 couches.

Cette dernière figure confirme l'hypothèse annoncée précédemment et est en bon accord avec les travaux effectués [73].

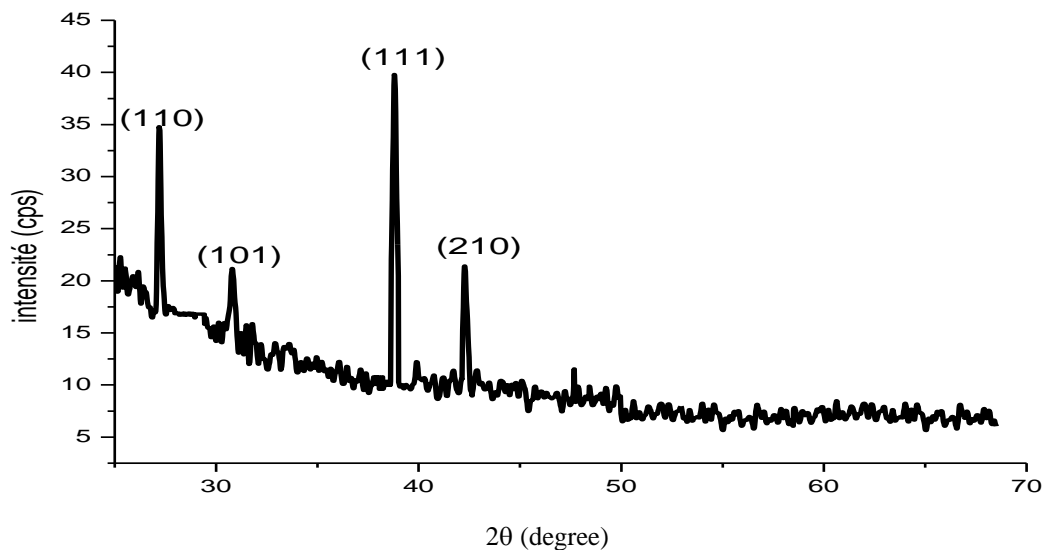
### III-2.b : Caractérisation des couches minces de Ps pur et de Ps/SnO<sub>2</sub>

Dans le même concept, à température ambiante le diagramme de diffraction de rayons X d'une couche mince de polystyrène pur (Ps) et de polystyrène dopé par des cristallites de SnO<sub>2</sub> (Ps/SnO<sub>2</sub>) est enregistré dans l'intervalle angulaire  $2\theta$  allant de 20° à 70° (Figure III.16.a et III.16.b).



**Figure III.16.a:** Diagramme de diffraction DRX d'une couche mince de polystyrène pur (Ps).

Ce spectre ne présente aucun pic de diffraction et témoigne du caractère amorphe de la matrice de polystyrène.

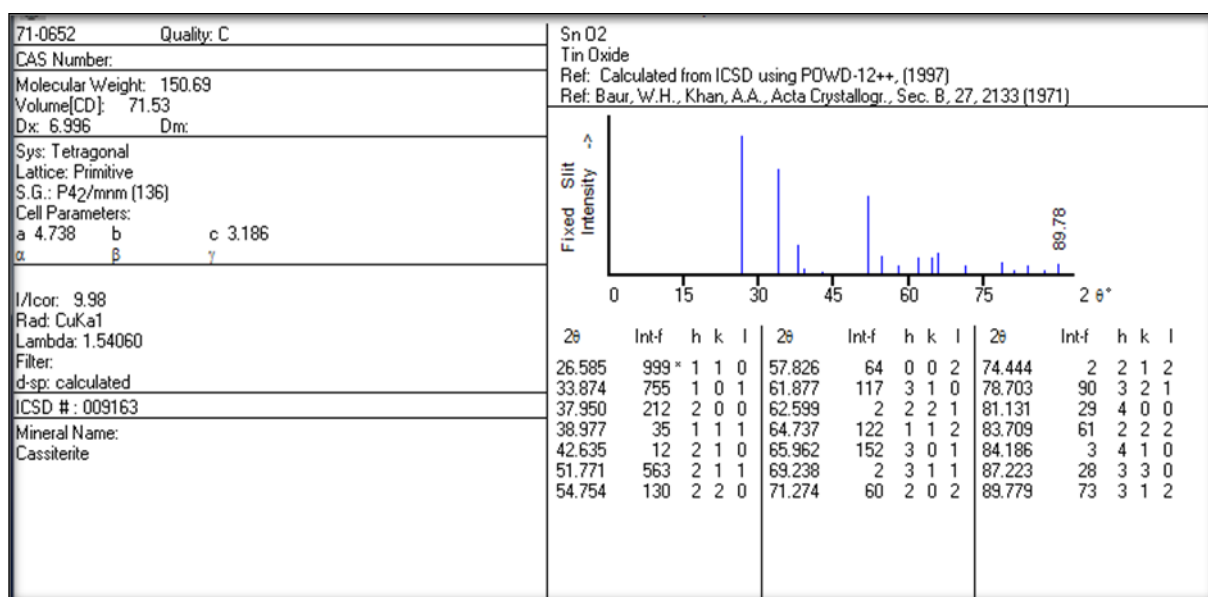


**Figure III.16.b:** Diagramme de diffraction DRX d'une couche mince de polystyrène dopé par des cristallites de  $\text{SnO}_2$  (Ps/ $\text{SnO}_2$ ).

Le dépouillement du diagramme de DRX obtenu relève l'existence de quatre pics de diffraction situés à  $2\theta = 27.16^\circ$ ,  $31.01^\circ$ ,  $38.78^\circ$ ,  $42.28^\circ$  et avec des intensités variantes.

### Chapitre III : Caractérisation structurale

Leurs identification a été faite en se servant de la fiche ASTM n° 71-0652 relative à SnO<sub>2</sub> de structure tétragonale car le polystyrène (Ps) (amorphe) ne diffracte pas.



Fiche ASTM n° 71-0652 de la poudre SnO<sub>2</sub>.

#### Détermination de la taille des cristallites dans la couche mince Ps/SnO<sub>2</sub>

Les tailles moyennes des cristallites du SnO<sub>2</sub> dispersés dans la matrice de polystyrène (Ps) sont calculées en utilisant la méthode de Scherrer citée et utilisée précédemment.

Les résultats de calculs sont illustrés dans le Tableau III.2.

$\theta$ (°)	$\Delta(\theta)$ (°)	Orientation des cristaux (hkl)	taille moyenne (nm)
27.16	0.43378	(110)	21.1
31.01	0.56067	(101)	19.3
38.78	0.46409	(111)	18.2
42.28	0.53754	(210)	21.8

Tableau III.2: Différentes tailles des cristallites formant la couche mince de Ps/SnO<sub>2</sub>.

Les cristallites ont des tailles variant entre 18.2 nm et 21.8 nm.

Dans l'étude structurale, la mise en évidence et l'identification des pics de fluorescence X et de diffraction X (DRX) des couches élaborés nous a confirmé l'obtention de couches minces de ZnO pur et de Ps/SnO<sub>2</sub>.

Par contre, pour les couches minces de ZnO codopées 1% (Al/Co), (1% Al+1% Ce) et ZnO dopé 1% Ce, ZnO dopé 1% Co, aux résultats satisfaisant donné par la fluorescence X, il faut prévoir la diffraction de RX rasante pour confirmation.

### III-3 : Caractérisation par la spectroscopie Raman

L'enregistrement des spectres Raman a été effectués avec une onde excitatrice d'un lazer Helium Neon (He-Ne Raman rouge)  $\lambda = 632,8$  nm.

#### III-3-1 : Caractérisation des films nanocristallines de ZnO

Théoriquement, l'oxyde de zinc (ZnO) de structure hexagonale appartient au groupe d'espace P63mc N° 185 correspondant à  $C_{6v}$ . La théorie des groupes prédit, selon les tables de caractère, la présence des modes de vibration suivants :

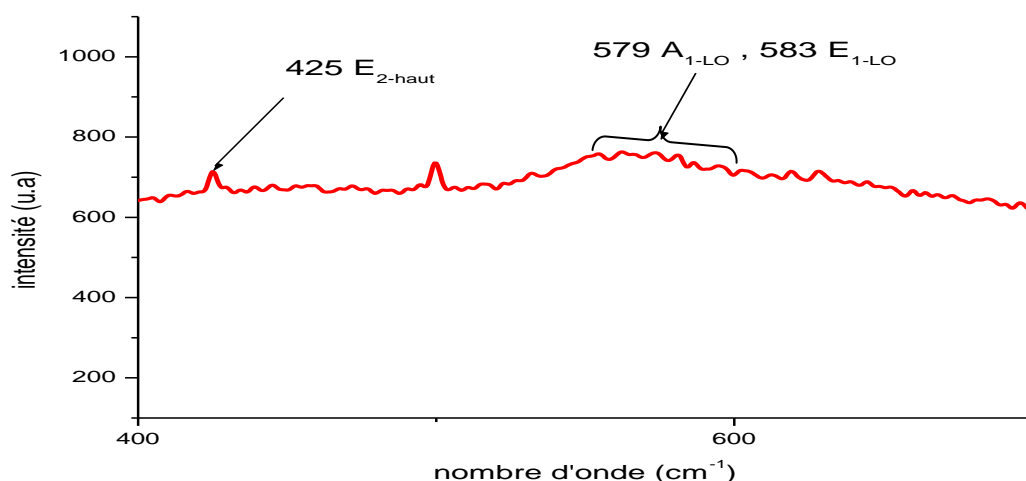
- ❖  $A_1$  (symétrique), est un mode de vibration du phonon optique transversal et longitudinal.
- ❖  $E_1$  (dégénéré), est un mode de vibration du phonon optique transversal et longitudinal.
- ❖  $E_2$  mode bas et mode haut.
- ❖ Deux modes  $B_1$ .

Toute fois, selon le tableau des caractères, les principaux modes actifs en Raman sont :

$1A_{1-TO}$ ,  $1A_{1-LO}$ ,  $1E_{1-TO}$ ,  $1E_{1-LO}$ ,  $2E_2$  ( $E_{2-bas}$  et  $E_{2-haut}$ ). A savoir que les deux modes  $B_1$  ( $B_{1-bas}$  et  $B_{1-haut}$ ). ne sont pas actifs en Raman.

Expérimentalement et selon la littérature, les modes de vibration moléculaire actifs en Raman et caractéristiques de l'oxyde de zinc (ZnO) sont localisés à  $376\text{ cm}^{-1}$ ,  $578\text{ cm}^{-1}$ ,  $418\text{ cm}^{-1}$ ,  $583\text{ cm}^{-1}$ ,  $101\text{ cm}^{-1}$  et  $436\text{ cm}^{-1}$  et sont attribués aux modes  $A_{1-TO}$ ,  $A_{1-LO}$ ,  $E_{1-TO}$ ,  $E_{1-LO}$ ,  $E_{2-bas}$  et  $E_{2-haut}$  respectivement [74].

Dans notre cas, le spectre Raman enregistré sur une couche de ZnO pur est représenté dans la Figure III.17.



**Figure III.17:** Spectre Raman d'une couche mince de ZnO pur.

L'étude comparative entre les fréquences de différentes bandes enregistrées et celles reportés dans la littérature nous conduit à énumérer les fréquences spécifiques et leur attribution.

Le mode enregistré à 425 cm<sup>-1</sup> (avec un  $\Delta\nu = 7$  cm<sup>-1</sup>) est un mode dégénéré E<sub>2</sub> (mode haute fréquence) caractéristique à la molécule de l'oxyde de zinc (ZnO) de structure hexagonale avec la phase wurtzite, ce mode correspond à l'élongation de la liaison Zn-O.

Le mode situé à 582 cm<sup>-1</sup> (avec un  $\Delta\nu = 1$  cm<sup>-1</sup>) s'identifie au mode symétrique E<sub>1</sub> (LO). Ce mode est éventuellement induit :

- Par la formation de lacune d'oxygène.
- Par les atomes de zinc en position interstitiel.
- Par les porteurs libres [75].

Le décalage noté dans les positions des modes E<sub>2</sub> et E<sub>1</sub> peut être dû à l'incertitude sur les mesures des positions ou à la taille nanométrique des cristallites formant la couche mince de ZnO pure.

### III-3-2 : Caractérisation des films nanocomposites de Ps/SnO<sub>2</sub>

L'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> dans la structure rutile avec le groupe d'espace P4/mnm. Le spectre de diffusion Raman enregistré sur une couche mince de polystyrène dopée par les cristallites de SnO<sub>2</sub> (Ps/SnO<sub>2</sub>) est reporté dans la Figure III.19.

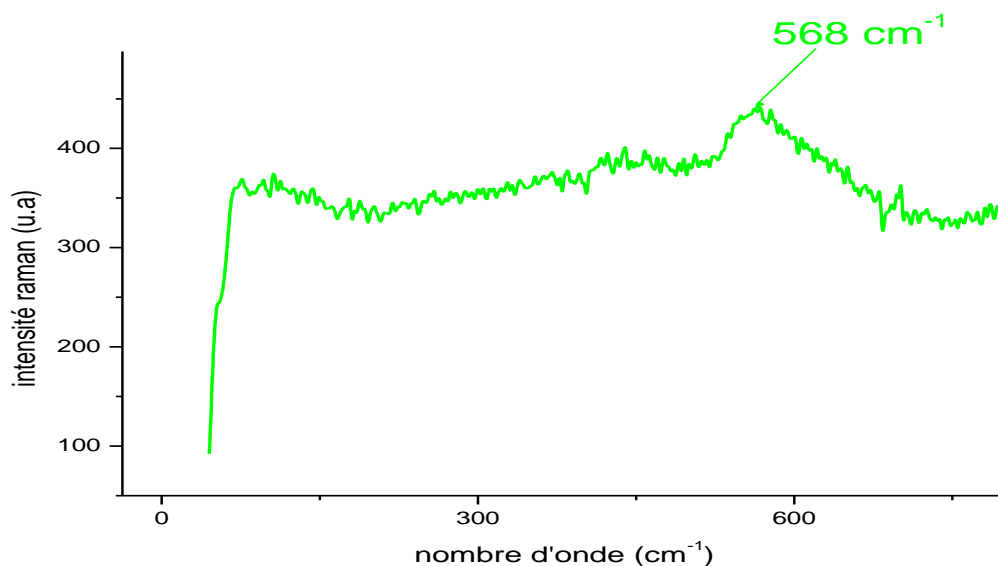


Figure III.18: Spectre Raman du verre.

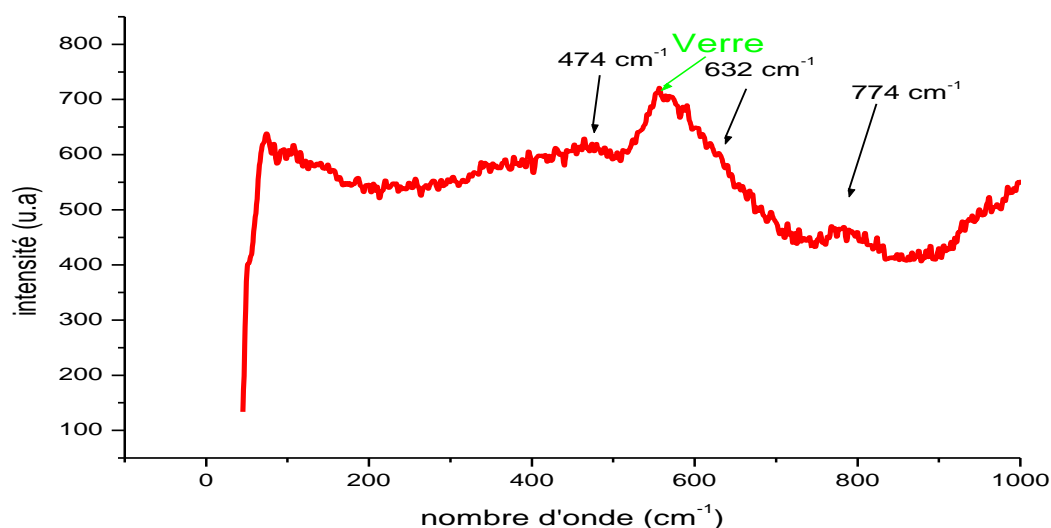
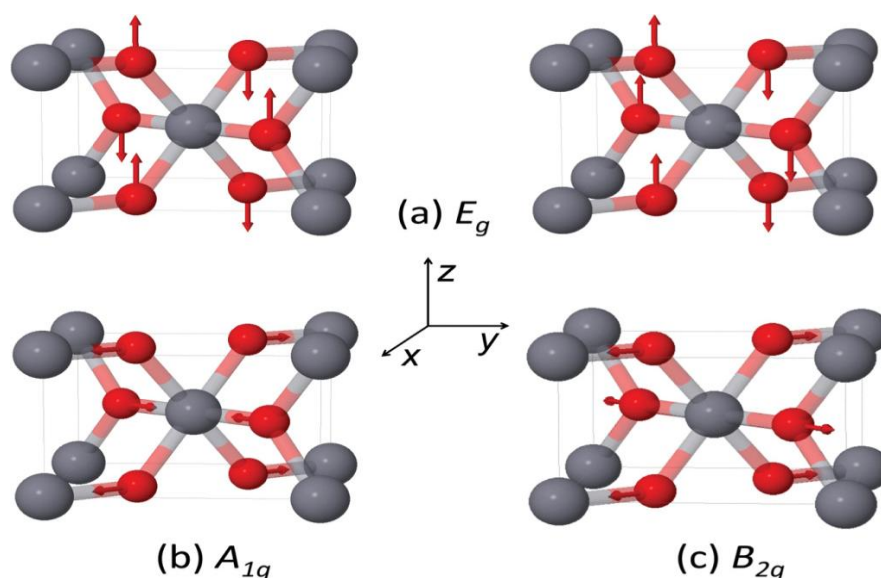


Figure III.19: Spectre Raman du polystyrène dopé  $\text{SnO}_2$  ( $\text{Ps}/\text{SnO}_2$ ).

Les bandes observées sur le spectre sont situées à  $474 \text{ cm}^{-1}$ ,  $632 \text{ cm}^{-1}$  et  $774 \text{ cm}^{-1}$ . Selon la littérature ces fréquences sont les fréquences des modes vibrationnels de symétries  $E_g$ ,  $A_{1g}$  et  $B_{2g}$  de la molécule de  $\text{SnO}_2$  type rutile.

Les trois bandes situées à  $474 \text{ cm}^{-1}$ ,  $632 \text{ cm}^{-1}$  et à  $774 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux modes vibrationnels  $E_g$ ,  $A_{1g}$  et  $B_{2g}$  relatifs à  $\text{SnO}_2$  type rutile.



**Figure III.20:** les modes actifs en Raman dans la structure rutile (déplacements des atomes d'oxygène) [76].

En conclusion, par la spectroscopie Raman, l'attribution des modes enregistrés nous a permis de confirmer la structure des couches minces élaborées lors de ce travail.

### III-4 : Caractérisation par la spectroscopie Infrarouge

#### III-4-1 : Caractérisation de couche mince de ZnO pur

En infrarouge dans le domaine de base fréquences (entre  $350\text{ cm}^{-1}$  –  $900\text{ cm}^{-1}$ ) se localise les fréquences de vibration des liaisons moléculaires dans molécule organométallique.

Conclusion, les vibrations de liaison Zn-O simple ou double se localise dans la Figure III.21 qui représente le spectre de transmittance de l'infrarouge FTIR d'une couche mince de ZnO pur.



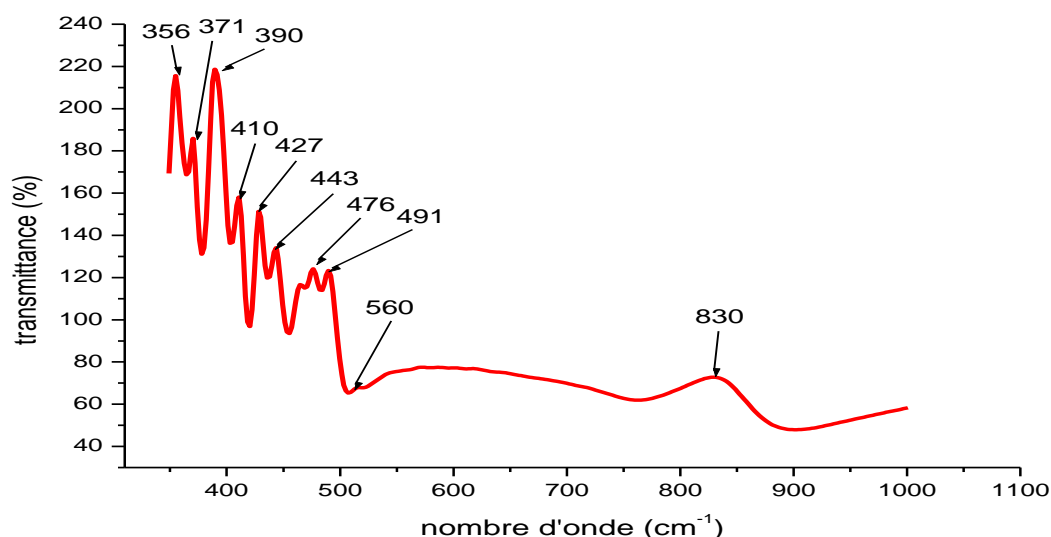


Figure III.21: Spectre infrarouge d'une pastille de ZnO pur.

#### III-4-2 : Caractérisation de couche mince de Ps/SnO<sub>2</sub>

Chaque mode enregistré est un mode de vibration associé à un type de liaison bien précis. A savoir que, si dans le cas de l'oxyde de zinc (ZnO) l'enregistrement était localisé dans le domaine de fréquence allant de 350 cm<sup>-1</sup> à 900 cm<sup>-1</sup>, dans le cas de Ps/SnO<sub>2</sub> le domaine est élargi jusqu'à 4000 cm<sup>-1</sup> et ce à cause des molécules organiques contenant des carbones (polystyrène) présentes dans la couche étudié et des modes propres à SnO<sub>2</sub>.

Théoriquement, ce type de spectre devrait contenir des fréquences correspondant aux liaisons C-C, C-H et C-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Selon la littérature, la bande d'absorption la plus apparente est due à la superposition de deux bandes :

- Celle à 2924 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration asymétrique de stretching (étirement) de la liaison C-H du groupe CH<sub>2</sub> hors du plan (tel que dans les groupes méthyles CH<sub>3</sub>).
- Et celle à 3026 cm<sup>-1</sup> est due à l'étirement antisymétrique dans le plan de la liaison C-H du cycle benzénique C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> [77].

Par contre :

- La bande située à 1452 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la déformation antisymétrique de la liaison C-H dans le plan de la molécule CH<sub>2</sub>.

- La bande située à 1028 cm<sup>-1</sup> est attribuée au bending (balancement) de la liaison C-H qui est une vibration dans le plan du squelette de la molécule de benzène.

- La bande située à  $739\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de la liaison C-H bending hors du plan de la molécule de cycle de benzène [78].

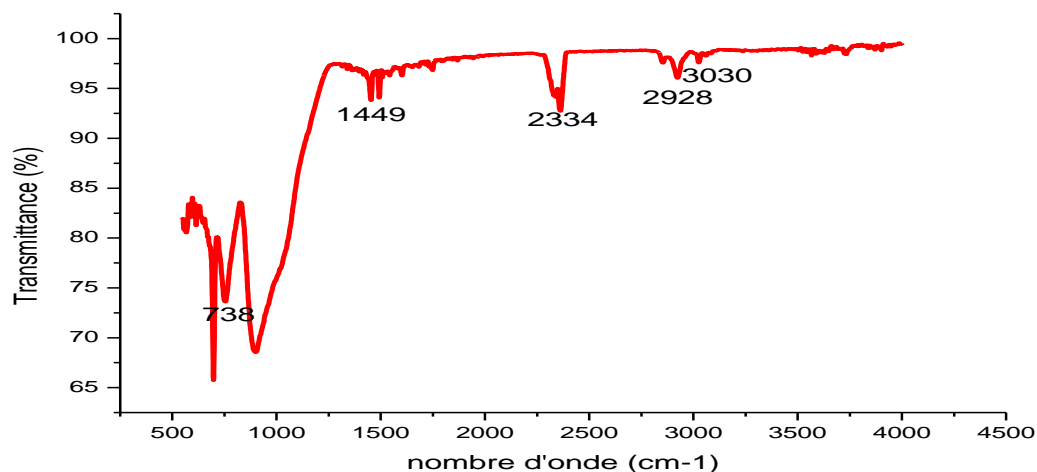
En plus de ces bandes, toutes dues au polystyrène, on observe :

- Une bande à  $3639\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la liaison O-H [78].
- Et une bande à  $2336\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la molécule de  $\text{CO}_2$ .
- Un épaulement à  $1743\text{ cm}^{-1}$  attribué à la vibration de stretching (étirement) de la liaison C=O.

Ces bandes supplémentaires en résultent des conditions de préparation à l'air ambiant où il y a présence du dioxyde de carbone et d'oxygène et la très faible intensité de ces raies témoigne de leur faible quantité.

Pour l'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  pur, les modes de vibration caractéristiques se manifestent avec des fréquences localisées à :  $426\text{ cm}^{-1}$ ,  $444\text{ cm}^{-1}$  et  $492\text{ cm}^{-1}$ .

Pour un film mince de  $\text{Ps/SnO}_2$ , le spectre infrarouge illustré dans la Figure III.22 a été enregistré au delà de  $500\text{ cm}^{-1}$  et nécessite un autre enregistrement en infrarouge moyen ( $200\text{ cm}^{-1}$  -  $600\text{ cm}^{-1}$ ) afin d'englober les modes propres à  $\text{SnO}_2$ .



**Figure III.22:** Spectre infrarouge (IR) d'une pastille de polystyrène dopé par des cristallites de  $\text{SnO}_2$  ( $\text{Ps/SnO}_2$ ).

Dans la Figure III.22, on relève un mode de torsion C-C-C-H à  $738\text{ cm}^{-1}$  et un mode de stretching (étirement) antisymétrique dans le plan de la liaison C-H à  $3030\text{ cm}^{-1}$  relatifs au benzène. Les modes à  $1449\text{ cm}^{-1}$  (déformation antisymétrique dans le plan de la liaison C-H) et  $2928\text{ cm}^{-1}$  (étirement hors du plan de la liaison C-H) relatifs à la molécule  $\text{CH}_2$ . Le dernier mode relevé à  $2334\text{ cm}^{-1}$  attribué à la molécule de  $\text{CO}_2$ .

# **Chapitre IV : Caractérisation**

## **optique**

Ce chapitre présente l'objectif principal fixé au début de ce travail de recherche. Ainsi il a dominé la plus grande part de notre travail de caractérisation que se soit localement ou sur le site de l'Université de Sétif.

Vu l'importance accordé aux propriétés optique des nanomatériaux spécialement des films minces nanocristallins. L'interprétation de nos résultats reste toujours en cours et ce à la recherche des conditions locales optimales d'élaboration.

Comme les propriétés optiques des matériaux sont diverses, nous nous sommes limiter et intéressé à celle mesurable au sein du laboratoire ou une périphérie proche. Ces dernières se dénombrent comme suit :

#### ***IV-1 : Caractérisation optique par la spectroscopie UV-visible***

Cette étape a été assurée pour les différents films minces élaborés. Les résultats seront exposés et interprétés de la même manière.

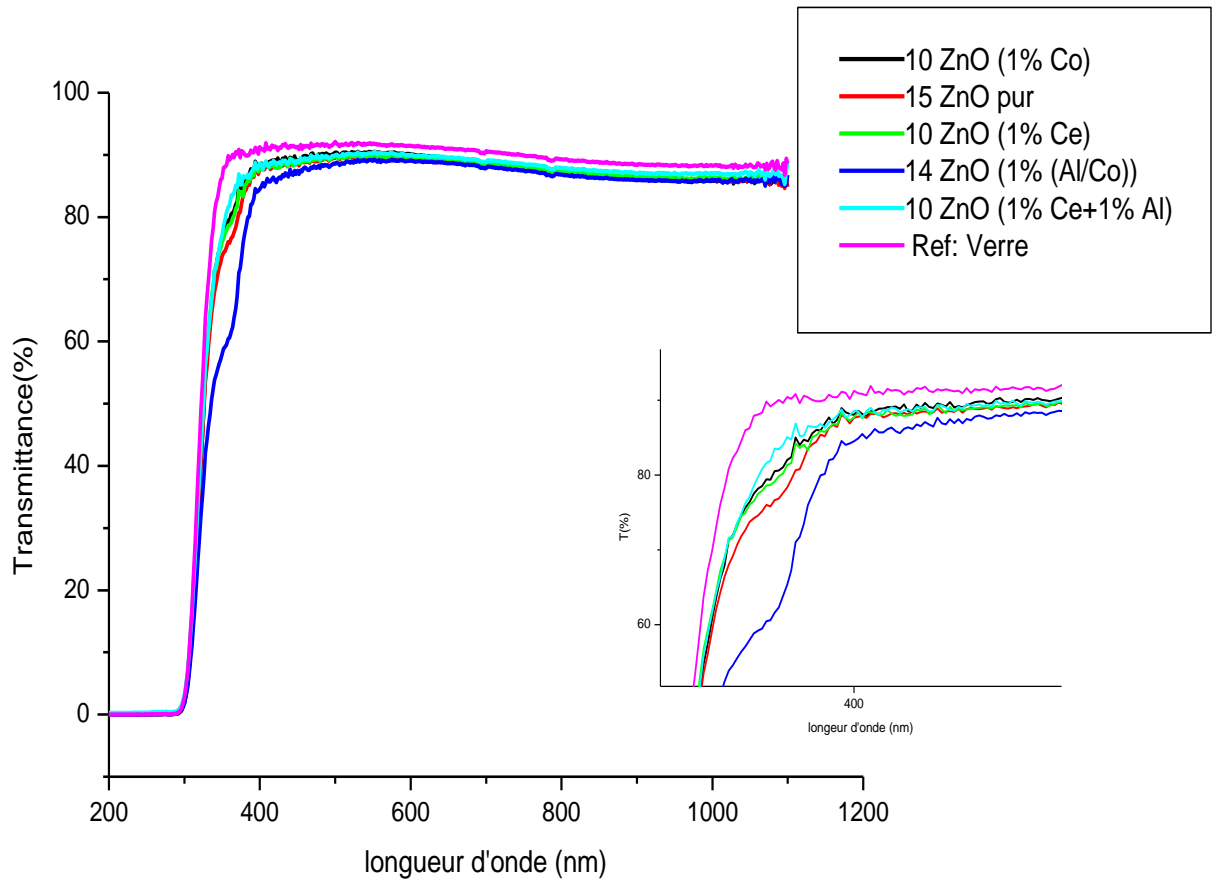
##### ***IV-1-1 : Caractérisation optique des couches minces de ZnO***

La technique de la spectroscopie UV- visible est utilisée pour l'enregistrement des spectres de la transmittance optique et de l'absorbance optique des couches minces élaborées.

##### ***IV-1-1.a : Transmittance optique des couches minces de ZnO***

Les spectres obtenus en UV-visible ont été enregistrés sous les conditions normales de température et de pression pour l'ensemble des couches minces de ZnO à la fois pur, dopées par Co ou Ce et codopées par Al/Ce ou Al/Co. A savoir que, nous nous sommes limités à un taux de dopage de l'ordre de 1% car il représente le point de départ des changements dans l'aspect des spectres de transmittance optique (et des spectres d'absorbance optique).

Les spectres enregistrés dans ce cas sont reportés dans la Figure IV.1 ci-dessous.



**Figure IV.1:** Spectres de transmission des couches minces nanocristallines de ZnO pur, dopées et codopées (recuit à 500°C pendant 1 heure) en fonction de la longueur d'onde.

D'après l'allure dominante dans la totalité des spectres de transmittance exposée dans la Figure IV.1, toutes les couches minces possédant une transparence supérieure à 90% dans la région du visible allant de 400 nm à 800 nm.

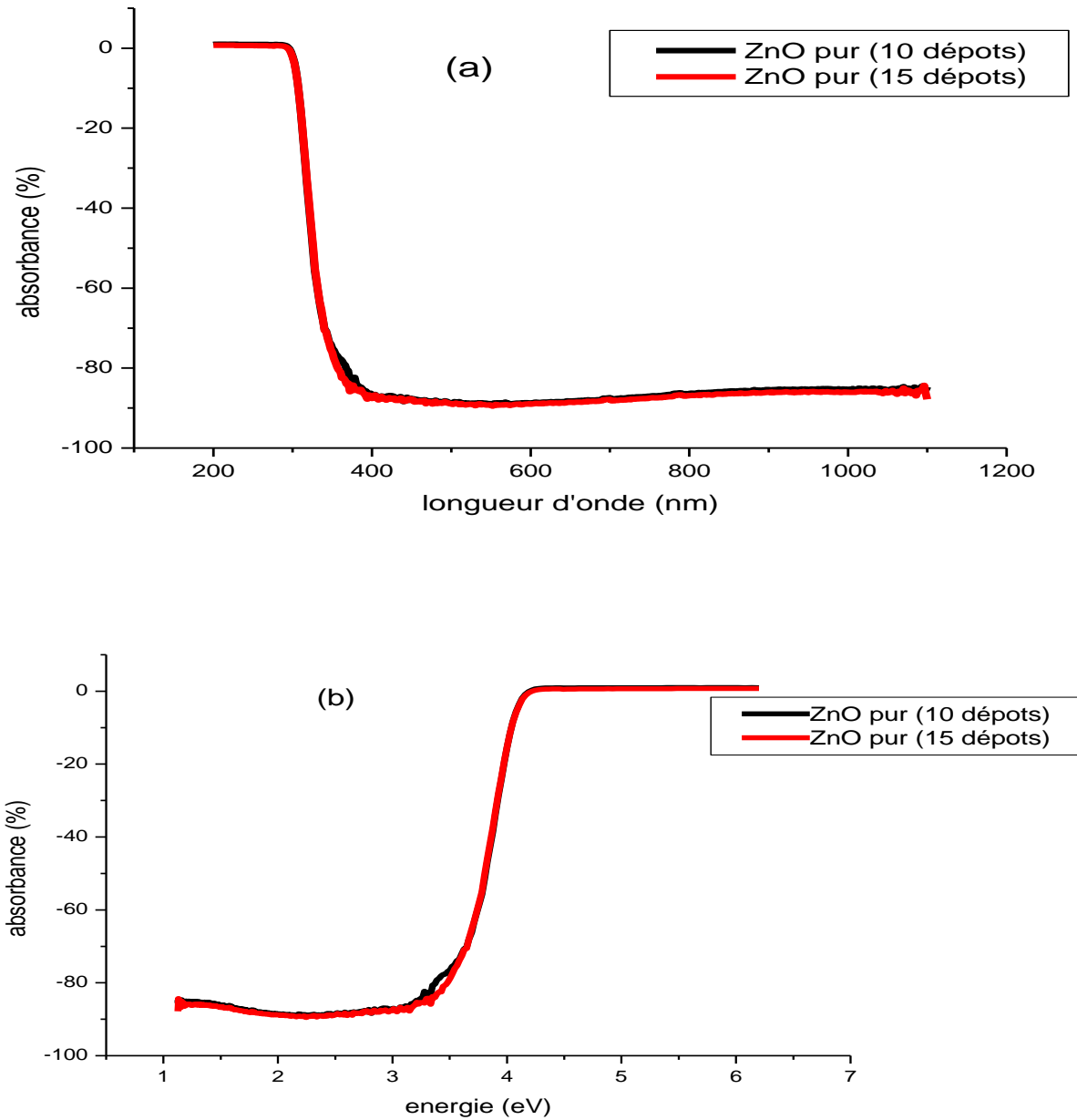
La limite d'absorption relevée sur le spectre de la couche mince de ZnO pur (à 370 nm) est due au fait que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct [1].

#### IV-1-1.b : Absorbance optique des couches minces de ZnO

Dans la même perspective, nous avons enregistré les spectres d'absorbance optique sur le même spectromètre et sous les mêmes conditions de température et de pression. Pour la totalité des couches minces nanocristallines dont la transmittance a été enregistrées et interprétée. Une fois les spectres d'absorption enregistré, le traitement de comparaison à révélé qui' il n' ya pratiquement

aucune différence significative entre eux. Cette constatation, nous a amené a ne présente qu'un seul spectre témoin.

Le spectre sélectionnée est présenter sur la Figure IV.2.a est celui de la couche mince de ZnO pur car il représente la référence.



**Figure IV.2:** Spectre d'absorbance optique des couches minces nanocristallines de ZnO pur.

a) En fonction de la longueur d'onde.

b) En fonction de l'énergie.

L'exploitation de ce spectre d'absorbance permet la déduction du gap d'énergie des couches minces étudiées.

Cependant cette exploitation exige la variation de l'absorbance en fonction de l'énergie et non pas en fonction de la longueur d'onde.

Théoriquement, l'énergie (E) d'une radiation est reliée à la longueur d'onde ( $\lambda$ ) par l'expression :

$$E = h\nu ; \nu = c/\lambda$$

Avec : h : constante de Planck.

$\nu$  : fréquence.

C : célérité de la lumière.

$\lambda$  : longueur d'onde.

En utilisant les constantes universelles, l'expression de l'énergie devient :

$$E \text{ (eV)} = 1240/\lambda \text{ (nm)}$$

En utilisant la formule de conversion de l'absorbance en fonction de l'énergie à partir de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, nous obtenons la Figure IV.2.b.

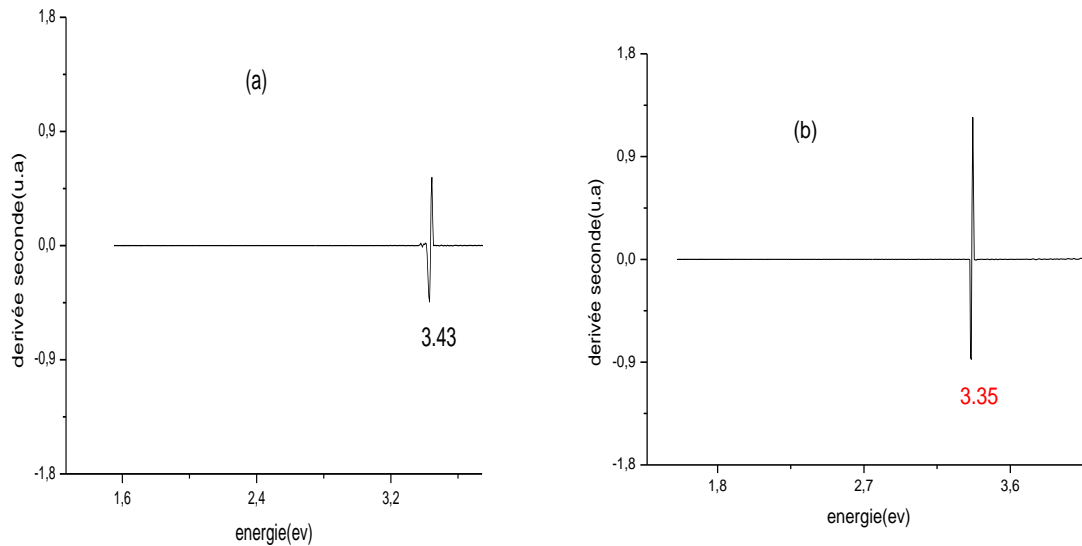
#### Détermination du gap optique

A partir des courbes précédentes reportant l'absorbance en fonction de l'énergie (Figure IV.2.b), les valeurs du gap optique des couches minces nanocristallines de ZnO pur ont été calculées et tracés par la méthode de la dérivée seconde, à partir des courbes de la Figure IV.2.b représente : absorbance = f (E).

Cette méthode consiste :

- 1) Calculer la première dérivée :  $d(\text{absorbance})/dE$ .
- 2) Calculer la dérivé seconde :  $d^2(\text{absorbance})/dE^2$  et tracer la courbe résultante.

Dans notre cas, le résultat obtenu est représenté dans la Figure IV.3.



**Figure IV.3:** Gap optique des couches minces nanocristallines de ZnO pur.  
a) ZnO (10 dépôts).  
b) ZnO (15 dépôts).

Le gap dans notre cas, est estimée entre 3.35 et 3.45 eV et ce selon le nombre de dépôts utilisés dans les couches minces nanocristallines de ZnO élaborées [ZnO (15 dépôts) et ZnO (10 dépôts)].

Le résultat trouvé en bon accord avec la littérature [79].

Le gap d'un cristal massif de ZnO est estimé à 3.37eV [1]. La différence enregistré entre cette valeur et celle calculées [ $E_g=3.35$  eV (couche mince de ZnO à 15 dépôts) et  $E_g=3.43$  eV (couche mince de ZnO à 10 dépôts)] est dû au fait que l'énergie du gap dépend de plusieurs facteurs dont : la structure granulaire, la nature et concentration du précurseur, les défauts de structure et la structure cristalline des couches minces.

Selon la littérature la différence noté dans le gap des couches minces de ZnO à 15 dépôts ( $E_g=3.35$  eV) est due aux joints de grains et au potentiel d'interaction entre les défauts et le matériau hôte (ZnO) [80].

#### Influence du nombre de dépôts dans des couches minces sur la valeur du gap optique

Selon la littérature, la valeur du gap optique est très sensible à la variation de l'épaisseur des couches minces.

Nous avons testé cette déduction en procédant à l'élaboration de deux couches minces de ZnO pur. L'un avec 15 dépôts séparés d'un séchage à 100°C pendant 10 min et l'autre avec 10 dépôts.

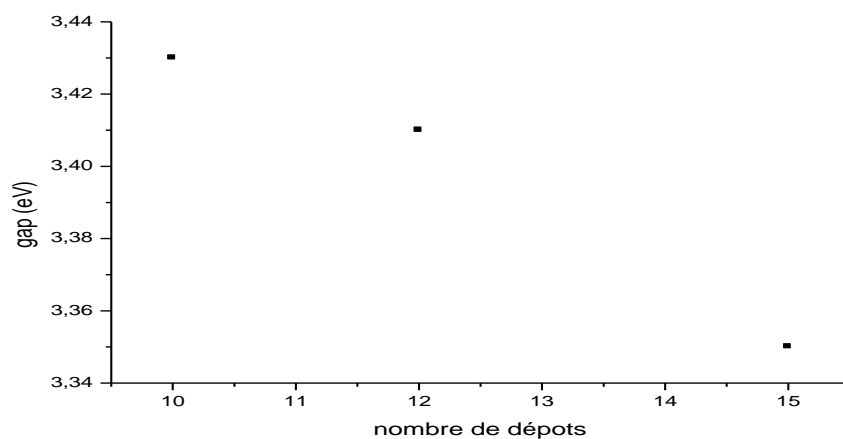


Le tableau ci-dessous, récapitule le résultat obtenu à partir de la Figure IV.3.(a- b).

Nombre de dépôts dans les couches minces de ZnO	Energie du gap $E_g$ (eV)
10	3.43
15	3.35

**Tableau.1 :** Variation du gap en fonction du nombre de dépôts dans les couches minces de ZnO pur.

Nous avons estimé la présentation graphique de la variation du gap en fonction du nombre de dépôts dans la Figure IV.4. Cette figure qui reste à compléter dans le but de l'interpoler dans le cas de ZnO.



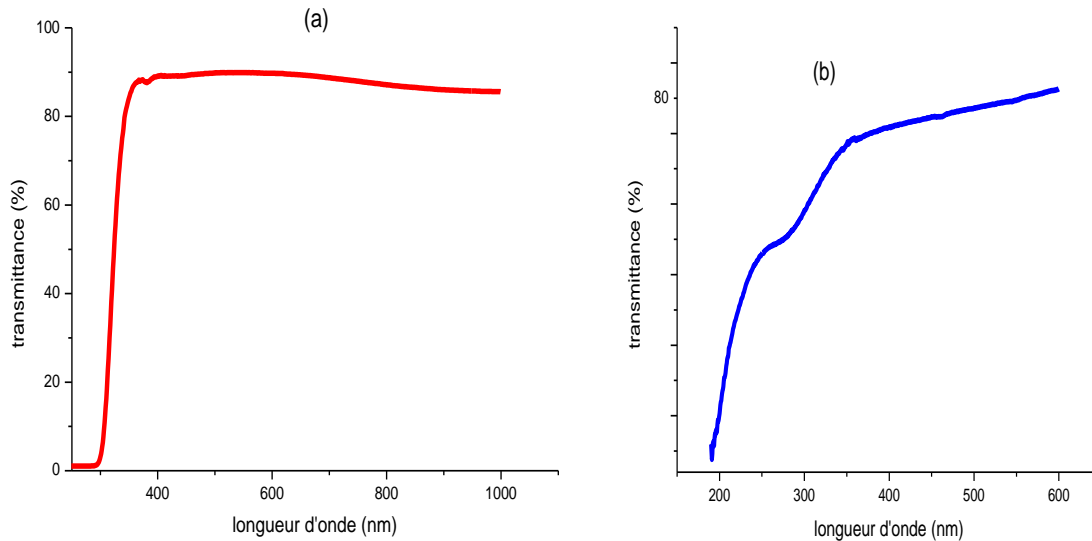
**Figure IV.4:** Evolution du gap optique des couches minces de ZnO pur en fonction du nombre de dépôts.

#### IV-1-2 : Caractérisation optique des films nanocomposites de Ps pur et de Ps/SnO<sub>2</sub>

Au même titre que les couches minces de ZnO, nous avons enregistré avec le spectroscope UV-visible aux conditions normales de température et de pression les spectres de transmittance et d'absorbance optiques des films minces de polystyrène (Ps) pur et dopé par les nanoparticules de SnO<sub>2</sub>.

#### IV-1-2.a : Transmittance optique des films minces de Ps pur et de Ps/SnO<sub>2</sub>

La Figure IV.5.(a-b) représente les spectres de transmittance relatives à un film mince de Ps pur (a) et à celle d'un film mince nanocomposite Ps/SnO<sub>2</sub> (b).



**Figure IV.5:** Spectre de transmittance optique d'un :  
a) Film mince de polystyrène Ps pur.  
b) Film mince nanocomposite Ps/SnO<sub>2</sub>.

La transmittance des films minces Ps/SnO<sub>2</sub> est de l'ordre de 80% dans le visible proche de la région IR entre 400 nm et 800 nm.

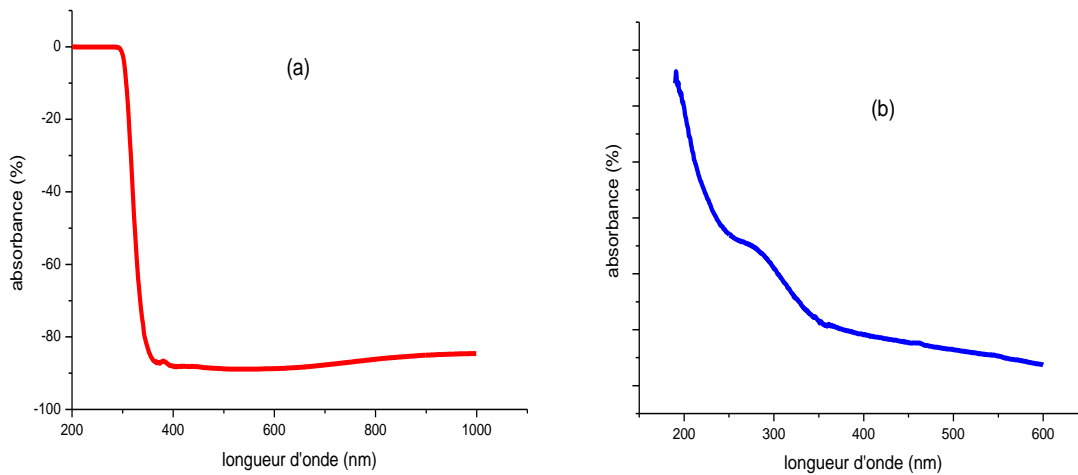
L'absorption des photons incidents par un matériau organique contrairement à un matériau inorganique, génère des excitons fortement liés. Dans l'approximation de Frenkel, ces paires d'électrons-trous fortement liés par l'attraction électrostatique ont pour énergie de liaison allant de 0.1 à 0.5 eV.

Ainsi, la transparence des films minces de Ps/SnO<sub>2</sub> se trouve inférieure à celle des couches minces de ZnO pur a cause de la nature organique du polystyrène où le mouvement de l'exciton dans le matériau s'effectue par saut d'une chaîne linéaire du polymère à une autre, jusqu'à ce qu'il atteigne un site de séparation (cristallites de SnO<sub>2</sub>) qui permet de séparer les porteurs de charges (énergie de séparation > à l'énergie de liaison e<sup>-</sup>-e<sup>+</sup>)

A savoir que dans notre cas cette énergie de séparation est obtenue par excitation thermique [81].

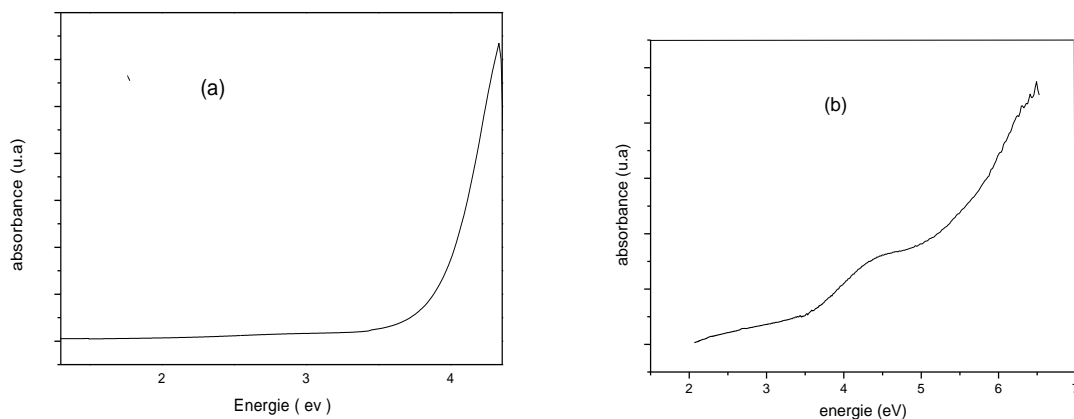
### IV-1-2.b : Absorbance optique des films minces de Ps pur et de Ps/SnO<sub>2</sub>

La Figure IV.6.(a-b) représente les spectres de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, relatives à un film mince de Ps pur (a) et à celle d'un film mince nanocomposite Ps/SnO<sub>2</sub> (b).



**Figure IV.6:** Spectre de l'absorbance optique en fonction de la longueur d'onde d'un :  
a) Film mince de polystyrène Ps pur.  
b) Film mince nanocomposite Ps/SnO<sub>2</sub>.

La conversion de l'absorbance en fonction de l'énergie à partir de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde est représentée dans la Figure IV.7.(a-b).



**Figure IV.7:** Spectre de l'absorbance optique en fonction de l'énergie d'un :  
a) Film mince de polystyrène Ps pur.  
b) Film mince nanocomposite Ps/SnO<sub>2</sub>.

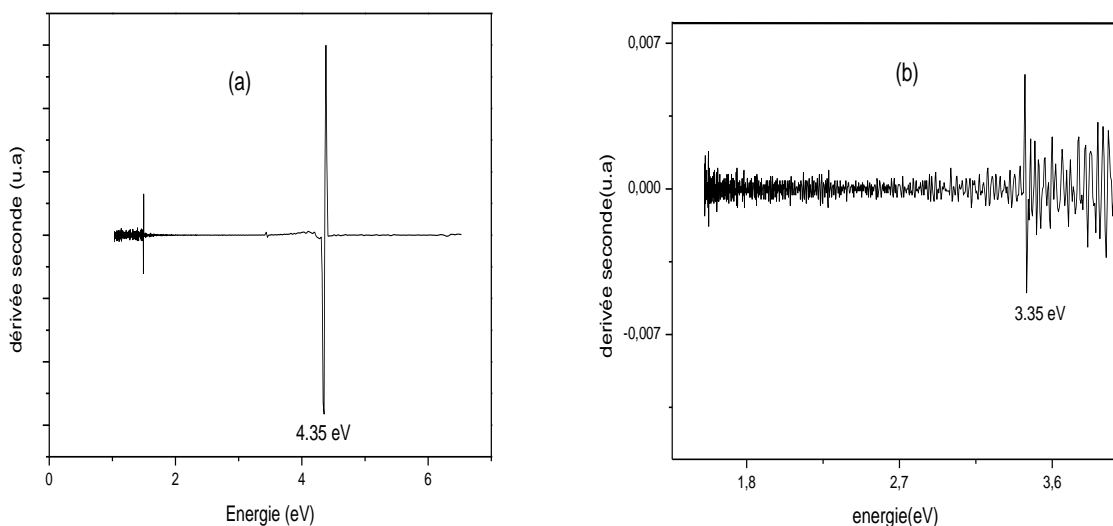
Le spectre de la Figure IV.6.a montre que le film mince de polystyrène pur ne présente pratiquement aucune absorption dans le domaine spectral 400 à 800 nm.

Dans la Figure IV.6.b ; Nous remarquons que la couche de polystyrène dopées par SnO<sub>2</sub> est transparente dans le domaine du visible (400 nm-800 nm) et présente une forte absorption dans le proche ultra violet (250 nm-350 nm) avec l'apparition d'une large bande excitonique centrée autour de 280 nm. L'élargissement de cette bande peut s'expliquer par la présence d'une dispersion des tailles des cristallites de SnO<sub>2</sub> à l'intérieur du film mince Ps/SnO<sub>2</sub>.

#### Détermination du gap optique

Les valeurs de gap optique des films minces nanocomposites Ps pur et Ps/SnO<sub>2</sub> par la méthode de la dérivée seconde à partir des courbes de l'absorbance en fonction de l'énergie (Figure IV.7). Les courbes résultantes reportées dans la Figure IV.8.(a-b).

La Figure IV.8.b montre que le gap dans le cas de Ps/SnO<sub>2</sub> est de 3.35 eV. A savoir que le gap du polystyrène est très grand devant celui calculé pour le film mince Ps/SnO<sub>2</sub>, et de 4.35 eV selon la Figure IV.8.a.



**Figure IV.8:** Gap optique des films minces

a) polystyrène pur (Ps).

b) polystyrène dopé SnO<sub>2</sub> (Ps/SnO<sub>2</sub>).

La valeur du gap calculée ( $E_g = 3.35$  eV) inférieure à celle de l'oxyde d'étain massif SnO<sub>2</sub> dont  $E_g = 3.6$  eV. Ce décalage est dû probablement à l'effet de la matrice de polystyrène (Ps) sur les

cristallites du semi conducteur  $\text{SnO}_2$  et n'est pas relié directement à l'ordre nanométrique des cristallites de  $\text{SnO}_2$ ; ordre qui a été confirmé par la DRX.

#### **IV-2 : Caractérisation électrique des couches minces de ZnO**

Selon la disponibilité des techniques utilisées pour calculer les paramètres électriques des matériaux, nous présentons l'évaluation de la résistance carrée de nos couches minces de ZnO pur seulement et ce :

- 1) La technique des quatre points est la seule disponible (Université de Sétif).
- 2) Les couches minces de ZnO dopées et codopées donnent le même résultat vu leur très faible taux de dopage.
- 3) Les films minces de polystyrène pur et dopé sont des couches isolantes.

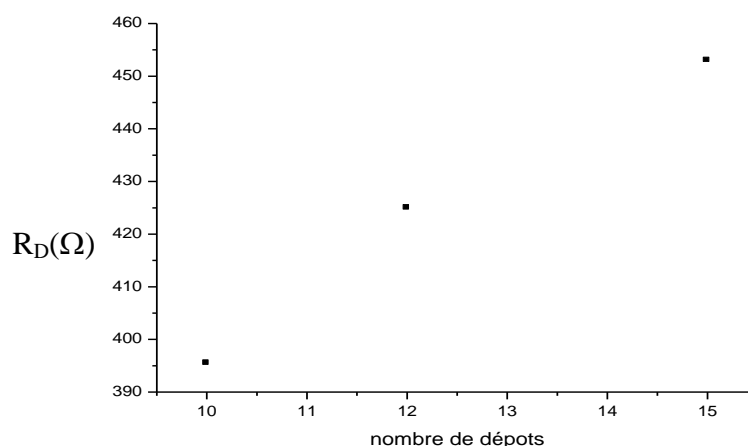
##### Mesure de la résistance carrée des films

Les couches minces nanocristallines de ZnO pur (10 dépôts, 15 dépôts) obtenus ont été caractérisées par la technique des quatre points afin de déterminer leur résistance carrée.

Les valeurs mesurées de la résistance carrée des couches minces de ZnO pur avec 10 dépôts et 15 dépôts était de  $395 \Omega$  et  $453 \Omega$  respectivement.

##### Influence du nombre de dépôts sur la résistance carrée d'une couche mince de ZnO pur

Dans le but de tester l'effet du nombre de dépôts dans une couche mince nanocristalline de ZnO pur sur l'évolution de la résistance carrée, nous avons représentés dans la Figure IV.9 la variation de la résistance carrée en fonction du nombre de dépôts.



**Figure IV.9:** Evolution de la résistance carrée en fonction du nombre de dépôts dans les couches minces nanocristallines de ZnO pur.

On relève que la résistance carrée croît avec le nombre de dépôts. Cette déduction révèle que plus le nombre de dépôts augmente plus la couche devient isolante.

### IV-3 : Caractérisation diélectrique des couches minces de ZnO et Ps/SnO<sub>2</sub>

Dans le but de compléter l'évaluation des propriétés optiques de nos échantillons, nous avons exploité les spectres de la transmittance optique pour estimer les indices de réfraction.

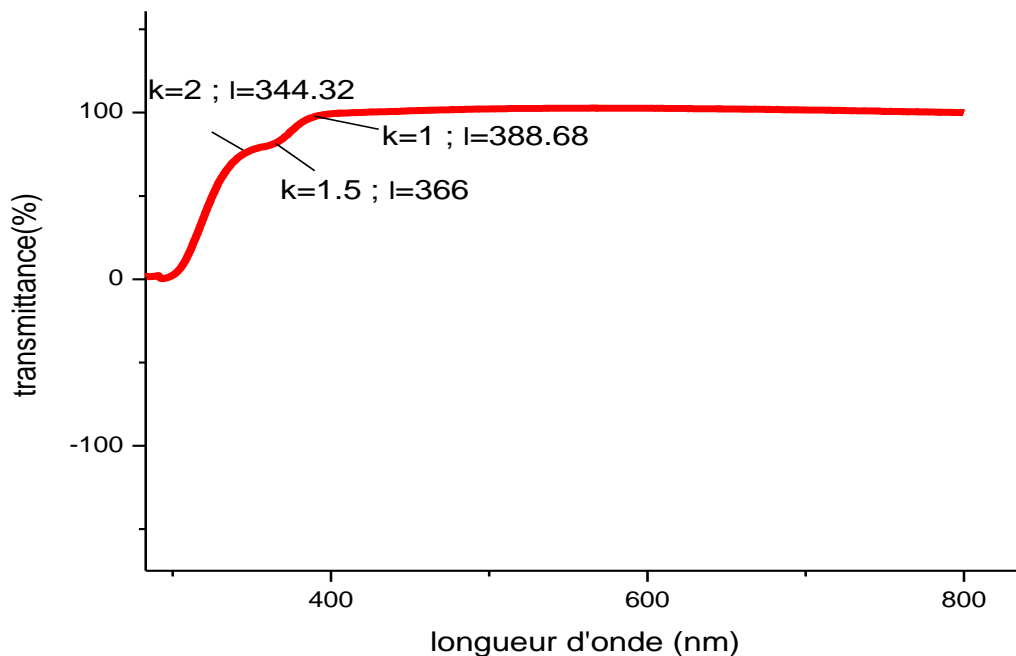
#### IV-3-1 : Mesure de l'indice de réfraction d'une couche mince de ZnO pur

L'indice de réfraction dans nos couches nanocristallines a été déterminé par la formule

$$n = k \times \lambda / 2d$$

Selon les spectres de la transmittance optique des couches minces de ZnO pur à 10 dépôts ou à 15 dépôts, l'indice de réfraction calculé est presque le même.

Ainsi nous nous sommes contentés d'exposer celui relatif à la couche mince de ZnO pur avec 15 dépôts (Figure IV.10).



**Figure IV.10:** Calcul de l'indice de réfraction à partir d'un spectre de la transmittance d'une couche mince de ZnO pur (15 dépôts).

Selon la méthode de calcul de l'indice de réfraction (n) à partir du spectre de la transmittance optique donnée dans le chapitre deux, les valeurs des longueurs d'onde correspondantes au paramètre K sont regroupées dans le Tableau IV.2.

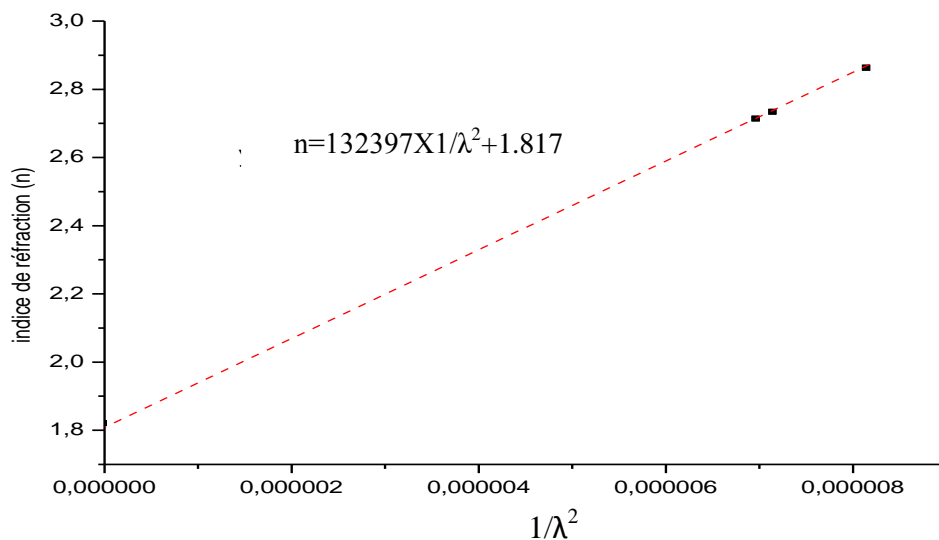
$\lambda$	344.32	366	388.68
K	2	1.5	1

**Tableau IV.2 :** Valeurs du paramètre K en fonction des longueurs d'onde selon la courbe IV.10.

En utilisant les valeurs du tableau IV.2, nous avons calculés les valeurs de l'indice de réfraction (n). A ce dernier, nous avons associé l'inverse au carré de la longueur d'onde et ainsi tracer la courbe  $n = f(1/\lambda^2)$  (Figure IV.11).

L'interpolation des valeurs expérimentales avec une droite valide l'exactitude de nos points expérimentaux et permet de vérifier la formule de Cauchy :

$$n = a + b/\lambda^2$$



**Figure IV.11:** Vérification de l'exactitude des valeurs calculées de l'indice de réfraction d'une couche mince de ZnO pur (15 dépôts).

D'après la Figure IV.11, nos points expérimentaux ont été interpolé par la formule :

$$n = 132397 \times 1/\lambda^2 + 1.817.$$

Par identification avec la formule de Cauchy, les constantes de Cauchy sont :

$$a = 1.817.$$

$$b = 132397.$$

Les trois valeurs de l'indice de réfraction (n) calculés sont : 2.71, 2.73, 2.86.

En moyenne, ces valeurs sont proche de la valeur de l'indice de réfraction d'un cristal massif de ZnO ( $n(\text{ZnO}_{\text{massif}}) = 2$ ) [82].

En conclusion, nos valeurs sont en bon accord avec littérature.

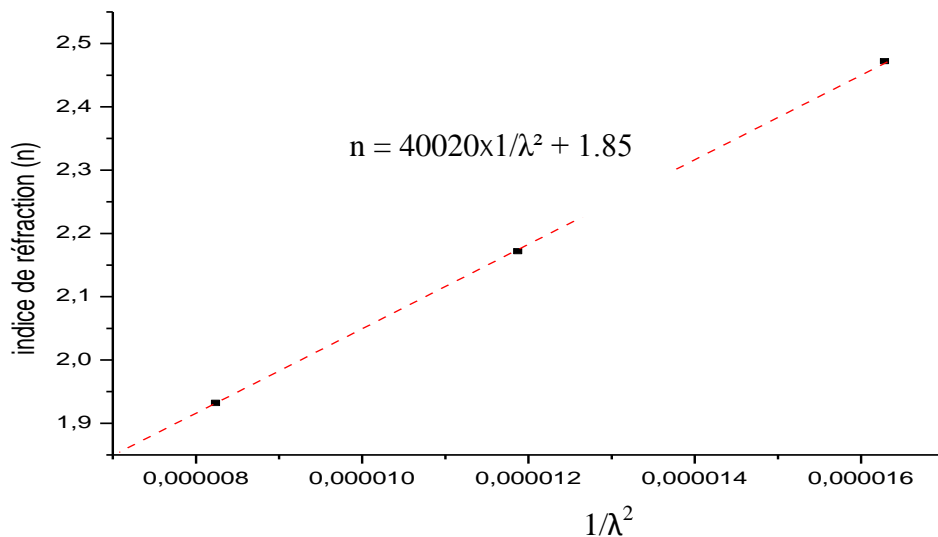
#### IV-3-2 : Mesure de l'indice de réfraction d'un film mince de Ps/SnO<sub>2</sub>

On adaptant la même méthode de calcul de l'indice de réfraction à partir du spectre de la transmittance optique.

Nous avons calculé celui d'un film mince nanocomposite de Ps/SnO<sub>2</sub>.

En exploitant le spectre de transmittance optique illustré dans la Figure IV.5.b.

L'interpolation de valeurs calculées de l'indice de réfraction (n) est présentée dans la Figure IV.12.



**Figure IV.12:** Vérification de la cohérence des valeurs calculées de l'indice de réfraction d'un film mince de Ps/SnO<sub>2</sub>.

D'après la Figure IV.12, nos points expérimentaux ont été interpolé par la formule :

$$n = 40020 \times 1/\lambda^2 + 1.85.$$

Par identification avec la formule de Cauchy, les constantes de Cauchy sont :



*Chapitre IV : Caractérisation optique*

$a = 1.85$ .

$b = 40020$ .

Les trois valeurs de l'indice de réfraction ( $n$ ) calculés sont : 1.93, 2.17, 2.47.

En conclusion, ces valeurs sont en bon accord avec l'indice de réfraction d'un cristal massif de  $\text{SnO}_2$  ( $n = 1.5$ ) et donc en accord avec la littérature.

## *Conclusion générale*

Lors de ce travail de recherche, nous avons abordé l'élaboration des films minces transparents de l'oxyde de zinc (ZnO) et ceux du polystyrène (Ps) dopé avec l'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) notés Ps/SnO<sub>2</sub> à température et pression ordinaires. La croissance nanocristalline de ZnO pur et dopé sur des substrats en verre a été réalisée par la méthode multicouche sol-gel, en utilisant la technique de dip-coating. En revanche, l'élaboration des films minces composites du Ps/SnO<sub>2</sub> a été effectuée sur le même type de substrats par la technique de spin-coating.

Le mode opératoire étant défini et les films minces élaborés, de l'étude expérimentale des propriétés structurale et optique nous relevons les conclusions partielles suivantes :

- Les spectres, obtenus par la spectroscopie de fluorescence X, mettent en évidence la présence du zinc (Zn) et de l'étain (Sn) dans les films minces élaborés ainsi que les traces de l'aluminium (Al), le cobalt (Co) et le cérium (Ce) dans les films de ZnO dopé par (Al/Co) et dopé par (Ce).
- Selon les résultats de la DRX, les films minces de ZnO pur et dopé présentent une structure hexagonale de type wurtzite après un traitement thermique précis (recuit à 500C° pendant une heure (1h)) vu son influence sur la structure cristalline des films et sur la tailles des nanocristallites dont ils sont composés. D'autre part, dans les films de composite Ps/SnO<sub>2</sub>, le SnO<sub>2</sub> cristallise dans le système tétragonal de type rutile.
- L'estimation de la taille des cristallites formant nos films minces, à partir des diffractogrammes de la DRX, montre bien qu'ils sont nanométriques avec des tailles allant de 18.2 à 36.03 nm.

L'attribution des modes des vibrations moléculaires obtenus par les spectroscopies vibrationnelles infrarouge (FTIR) et Raman, confirme la présence des molécules de ZnO et SnO<sub>2</sub> et ce par la présence des modes phonons d'élongation et de déformation des liaisons Zn-O et Sn-O des réseaux cristallins correspondants. L'étude comparative montre que les modes localisés à 474 cm<sup>-1</sup>, 632 cm<sup>-1</sup> et 774 cm<sup>-1</sup> sont relatifs aux modes E<sub>g</sub>, A<sub>1g</sub> et B<sub>2g</sub> de SnO<sub>2</sub> du type rutile. Dans le cas de ZnO, ceux relevés à 425 cm<sup>-1</sup>, 582 cm<sup>-1</sup> sont attribués aux modes E<sub>2</sub> (haute fréquence) caractéristique de la phase wurtzite de ZnO, E<sub>1</sub> (LO) qui est dû à la formation de lacunes d'oxygène ou aux atomes de zinc en position interstitiel ou aux porteurs libres respectivement.

- Le shift relevé dans certains modes est associé aux tailles faibles des cristallites.

➤ Selon les spectres obtenus par la spectroscopie UV-Visible, nos films minces présentent une transmittance de l'ordre de 80% dans le domaine du visible allant de 400 à 800 nm. Le gap d'énergie ( $E_g$ ) et l'indice de réfraction ( $n$ ) déduisent sont, pour le ZnO de 3.39 eV et 2.7 respectivement. De même, dans les films de Ps/SnO<sub>2</sub> ils sont de 3.35 eV et 2.18. En fin, par la méthode des quatre pointes, la résistivité des films minces de ZnO a été estimée de 424  $\Omega$ .

## *Perspectives*

Dans le but de donner suite au travail de recherche entamé, les perspectives envisagées sont :

- Donner une continuité aux calculs des propriétés optiques dont les techniques de mesures ne sont pas disponibles localement.
- Elaborer d'autres couches minces préparées de polystyrène (Ps/ZnO) pour tester les changements dans les propriétés physiques.
- Préparer des couches minces de ZnO avec l'axe C -axe optique- orienté perpendiculairement au substrat d'où la recherche de substrats adaptés.
- Donner une continuité à la préparation des couches minces de polymères (autre que le polystyrène) dopé par SnO<sub>2</sub> dans le but de donner une interprétation fondée de la valeur du gap calculée.

## Références bibliographiques

- [1]: **M.Saleem, L.Fang, A.Wakeel and al.** *World Journal of Condensed Matter Physics*, (2012).
- [2]: **S.Yi Kuo, W.Chun Chen, C.Pao Cheng,** *Superlattices and Microstructures*, (2006).
- [3]: **M.Saleem, L.Fang, H.B. Ruan and al.** *International Journal of Physical Sciences*, (2012).
- [4]: **T.Lan, C.W. Li, B.Fultz,** *Physical Review*, (2012).
- [5]: **G. Heiland,** *Sensors and Actuators*, (1982).
- [6]: **T.Seiyama, A.Kato, K.Fukiishi, M.Nagatini,** *Anal Chemical*, (1962).
- [7]: **K. Takahata,** "In *Chemical Sensors Technology*", (1988).
- [8]: **M.G.Bawendi, A.R.Kortan, M.L.Steirgeward, L.E.Burs,** *journal of Chemical Physics*, (1989).
- [9]: **F.Henneberger, J.Puls, C.Spiegelberg, A.Schulzgen, H.Rossman, V.Jungnickel, A.I.Ekimov,** *Semiconductor Science and Technology*, (1991).
- [10]: **H.Kühn,** *A Handbook of Their History and Characteristics*, (1986).
- [11]: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zinc/>.
- [12]: **I.Boudjadar, M.Abaab, B.Rezig,** *Thin Solid Films*, (2001).
- [13]: **D.J.Goyal, C.Agashe, M.G.Takwale and al.** *Journal of Material Science*, (1992).
- [14]: **R.Bhatt, H.Sankaranarayanan and al.** *Proceedings of the 26<sup>th</sup> PVSC*, (1997).
- [15]: **S.Ezhilvalavan, T.R.N.Kutty,** *Material Chemical Physics*, (1997).
- [16]: **Ozgun, U.Alivov and al.** *Journal of Applied Physics*, (2005).
- [17]: **V.Srikant, D.R.Clarke,** *Journal of Applied Physics*, (1998).
- [18]: **M.Rebien, W.Henrion, M.Bär, H.Fischer,** *Journal of Applied Physics*, (2002).
- [19]: **F.Ng-Cheng-Chin, M.Roslin, Z.H.Gu. T.Z.Fahidy,** *Journal of Applied Physics*, (1998).
- [20]: **A.F.Kohn, G.Ceder, D.Morgon, C.G.Van de Walle,** *Journal of Physical Review*, (2000).
- [21]: **K.Tominaga, T.Murayama, I.Mori and al.** *Thin Solid Films*, (2001).
- [22]: **T.L.Chu, S.S.Chu,** *Solid-State Electronics*, (1995).
- [23]: **J.wiley,** Sons, *Physics of Semiconductor Devices*, (1981).
- [24]: **K.Lagaha.Menouer,** *Thèse de Doctorat*, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011).
- [25]: **M.Gaidi,** *Thèse de Doctorat*, L'institut National polytechnique de Grenoble, (1999).
- [26]: **O.G.Fonstad et R.H.Rediker,** *Journal of Applied Physics*, (1971).
- [27]: **W.Hagen, R.E.Lambrich et J.Lagois,** *Advanced Solid State Physics*, (1984).
- [28]: **J.Mizusaki, H.Koinuma, Y.I.Shimoyama and al.** *Journal of Solide State Chemical*, (1990).
- [29]: **E.Elangovan and al,** *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, (2004).
- [30]: **S.B.Sinnott, E.C.Dickey,** *Journal of Material Science*, (2003).
- [31]: **D.J.Siegel, L.H.Hector Jr, J.B.Adams,** *Journal of Physical Review*, (2002).

- [32]: N.Yoshimoto, T.Matsuoka, T.Sasaki, A.Katsui, *Journal of Applied Physics*, (1991).
- [33]: M.Purcia, E.Budianu, E.Rusu, M.Danila, R.Gavrila, *Thin Solid Films*, 40 (2002).
- [34]: B.P.Zhang, K.Wakatsuki, N.T.Binh, N.Usami, Y.Segawa, *Thin Solid Films*, (2004).
- [35]: E.M.Bachari, G.Baud, S.Ben Amor, M.Jacquet, *Thin Solid Films*, (1999).
- [36]: Y.Zhou, P.J.Kelly, A.Postill, O.Abu-Zeid, A.A.Alnajjar, *Thin Solid Films*, (2004).
- [37]: B.J.Jin, S.Im, S.Y.Lee, *Thin Solid Films*, (2000).
- [38]: Q.P.Wang, D.H.Zhang, Z.Y.Xue, X.J.Zhang, *Optical Materials*, (2004).
- [39]: Y.Natsume, H.Sakata, *Materials Chemistry and Physics*, (2002).
- [40]: S.Peulon, D.Lincot, *Journal of the Electrochemical Society*, (1998).
- [41]: B.J.Lokhande, P.S.Patil, M.D.Uplane, *Materials Letters*, (2002).
- [42]: J.Livage, M.Henry, C.Sanchez, *Progress in Solid State Chemistry*, (1988).
- [43]: G.Westin, *Chemical Communications*, Universite Stockholm, (1994).
- [44]: L.C.Klein, *Sol-gel Optics: Processing and Applications*, Kluwer academic publishers, (1994).
- [45]: D.Meyerhofer, *Journal of Applied Physics*, (1978).
- [46]: M.Bahtat, J.Mugnier, L.Lou, C.Bovier, J.Serughetti, M.Genet, *Journal of Optics*. (1992).
- [47]: B.Darracq, F.Chaput, K.Lahlil, J.P.Boilot, Y.Levy and al. *Optical Materials*, (1998).
- [48]: D.B.Wolfe, J.C.Love, K.E.Paul and al. *Journal of Applied Physics*, (2002).
- [49]: J.Zhang, B.Li, Z.Wang, G.Cheng, S.Dong, *Analytica Chemical Acta*, (1999).
- [50]: A.Cirera, A.Cornet, J.R.Morante, *Sensors and Actuators B*, (2001).
- [51]: *UV Spectroscopy : Techniques, Instrumentation, Data handling* (UV SPECTROMETRY GROUP).
- [52]: V.Garcia, M.Hernandez Vélez, O.Sanchez Garrido and al. *Solid-State Electronics*, (1999).
- [53]: F.Ferhatti, *Thèse de Magister*, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2011).
- [54]: B.Aka, *Thèse de Doctorat*, Université Louis Pasteur– Strasbourg1, (1989).
- [55]: T.S.Moss., G.J.Burrell, B.Ellis, In *Semiconductor Opto-Electronics*, (1973).
- [56]: Optical Society of America. *Handbook of Optics*.
- [57]: A.A.Michelson, *Philosophical Magazin*, (1891).
- [58]: A.A.Michelson, "*Light Waves and Their User*", University of Chicago Press, (1902).
- [59]: N.Hdoly, S.E.Wimberley, *Introduction to Infrared and Spectroscopy*, (1990).
- [60]: H.Czichos, T.Saito, L.Smith, *Handbook of Materials Measurement Methods*, (2006).
- [61]: J.P.Eberhart, *Analyse Structurale et Chimique des Matériaux*, (1997).
- [62]: Patnaik, McGraw-Hill Dean's, *Analytical Chemistry Handbook*, (2004).
- [63]: J.Mendham, R.C.Denney and al. *Analyse chimique quantitative de Vogel*, (2005).
- [64]: F.Rouessac and al. *Analyse Chimique: Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes*, (2004).

- [65]: **P.Séamus, J.Higson**, *Analytical Chemistry*, (2003).
- [66]: **H.R.Verma**, *Atomic and Nuclear Analytical Methods XRF: Mössbauer, XPS, NAA and Ion-Beam Spectroscopic Techniques*, (2007).
- [67]: **P.Galez**, *Techniques Spectroscopiques d'Analyse / Spectrométrie de Fluorescence Atomique. Mesure Physique Annecy*, (2011).
- [68]: **R.Redus**, *Amptek Application Note XRF-1: XRF Spectra and Spectra Analysis Software*, (2008).
- [69]: *Méthodes Spectrométriques d'Analyse et de Caractérisation*. Centre SPIN, Ecole des Mines, Saint-Etienne.
- [70]: *EDX3600B Datasheet*; Jiangsu Skyray Instrument Inc, China (2010).
- [71]: *EDX3600B Hardware Manual*. Jiangsu Skyray Instrument Inc, (China 2010).
- [72]: *Simple Introduction to X-Ray Fluorescence Elemental Analysis*. Jiangsu Skyray Instrument Inc.
- [73]: **H.Benelmadjat**, *Thèse de Magister*, Université Mentouri, Constantine, (2007).
- [74]: **X.Ke, F.Shan, Y.S.Park and al.** *Surface and Coatings Technology*, (2007).
- [75]: **B.J.Chen, X.W.Sun, C.X.Xu, B.K.Tay**, *Physica E 21*, (2004).
- [76]: **T.Lan, C.Li, et B.Fultz**, *PHYSICAL REVIEW*, (2012).
- [77]: **F.Boudjada**, *Thèse de Doctorat*, Université de Renne1, France, (1999).
- [78]: **S.Kellou**, *Thèse de Magister*, Université Mentouri, Constantine, (2008).
- [79]: **M.Sahal and al.** *Afrique SCIENCE*, (2006).
- [80]: **D.L.Zhang, J.B.Zhang and al.** *Journal of the American Ceramic Society*, (2010).
- [81]: **A.Moliton**, *Optoélectronique moléculaire et polymère : des matériaux aux composants*, Springer (2003).
- [82]: *Handbook of Chemistry and Physics*, (1975).

## **Résumé**

Des films minces nanocristallins d'oxyde de zinc (ZnO) et des films nanocomposites d'oxyde d'étain dispersé dans du polystyrène (Ps/SnO<sub>2</sub>) ont été élaborés à température ambiante par la méthode sol-gel en utilisant les techniques de dip-coating et spin-coating respectivement. En ordre, les produits chimiques utilisés dans le premier cas étaient l'acétate de zinc, l'éthanol et la diéthanolamine en tant que poudre de départ, solvant et catalyseur. En revanche dans le cas second, le polystyrène, le chloroforme et la poudre de l'oxyde d'étain constituaient la matrice de départ, le solvant et le dopant.

La diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie de fluorescence X et les spectroscopies vibrationnelle ont été utilisés dans la caractérisation structurale. L'indexation des pics de la DRX montrent que les films minces de ZnO possèdent une structure hexagonale (type wurtzite) alors que celle de SnO<sub>2</sub> dans les films Ps/SnO<sub>2</sub> est une structure tétragonale (type rutile). La déduction des tailles des cristallites confirme l'ordre nanométrique des films élaborés. De plus, l'attribution des modes de vibrations moléculaires, obtenus par les spectroscopies vibrationnelles infrarouge (FTIR) et Raman, confirme la présence des molécules de ZnO et de SnO<sub>2</sub>.

La caractérisation optique par la spectroscopie U.V-visible montre la transparence des films minces de ZnO dans le visible et l'infrarouge proche (400nm – 800nm) avec un gap d'énergie  $E_g = 3,39$  eV et un indice de réfraction  $n = 2,7$ . Dans les films de Ps/SnO<sub>2</sub> le gap d'énergie est  $E_g = 3,35$  eV et l'indice de réfraction est  $n = 2,18$ . En fin, par la méthode des quatre points, la résistance au carré des films minces a été estimée à  $424\Omega$ .

**Mots clés** : *Méthode sol-gel, DRX, Fluorescence X, UV-Visible, FTIR, Raman.*



## ملخص

### تحضير و دراسة الشرائح الرقيقة ل ZnO و Ps/SnO<sub>2</sub>

شرائح نانومترية بلورية من اكسيد الزنك ZnO و شرائح رقيقة من ثنائي اكسيد القصدير المطعم داخل البولستيرين Ps/SnO<sub>2</sub> حضرت تحت درجة حرارة قريبة من درجة حرارة الغرفة, باستعمال طريقة sol-gel . لقد تم اعداد الشرائح الرقيقة ل ZnO النقية و المطعمة باستعمال تقنية dip-coating اما بالنسبة لشرائح Ps/SnO<sub>2</sub> فقد تم استعمال تقنية spin-coating .

المواد الكيميائية المستعملة في الحالة الاولى (ZnO) هي خلات الزنك المميه الصلبة مع الايثانول و ثنائي ايثيل امين, اما في الحالة الثانية (Ps/SnO<sub>2</sub>) فقد تم استعمال مادة البوليسترين, الكلوروفورم و ثنائي اكسيد القصدير الصلبة.

باستعمال انعراج الاشعة السينية و مطيافية الاستشعاع X تمت الدراسة البنوية حيث تم التأكد من تكوين ال ZnO و SnO<sub>2</sub> من بلورات نانومترية و تعيين بنيتها.

و كذا اثبات وجود الزنك Zn و القصدير Sn في الشرائح الرقيقة ZnO و Ps/SnO<sub>2</sub> على التوالي.

اما بالنسبة لمطيافية Raman و مطيافية تحت الاحمر فقد سمحت بالتعرف على انماط الاهتزاز ل ZnO و SnO<sub>2</sub>. سمحت مطيافية فوق البنفسجي المرئي بتعيين عتبة الامتصاص بالإضافة الى حساب قرينة انكسار الشرائح الرقيقة المحضرة. و باستعمال قياسات التيار و الكمون تم تعيين مقاومة الشرائح النقية ZnO .

---

الكلمات المفتاحية: طريقة sol-gel, انعراج الاشعة السينية, الاستشعاع X, فوق البنفسجي المرئي, تحت الاحمر,

. Raman

## *Abstract*

Thin films zinc oxide nanocrystallins (ZnO) and films nanocomposites of tin oxide dispersed in polystyrene (Ps/SnO<sub>2</sub>) were elaborated at ambient temperature by the sol gel method by using the techniques of dip-coating and spin-coating respectively. In order, the chemicals products used in the first case were the zinc acetate, the ethanol and diethanolamine as a starting powder, solvent and a catalyst. On the other hand in the case second, polystyrene, the chloroform and the powder of tin oxide constituted the starting matrix, solvent and the doping agent.

The diffraction of x-rays (DRX), the spectroscopy of x-ray fluorescence and the vibrationnelle spectroscopy were used in the structural characterization. The indexing of the peaks of the DRX show that the thin films of ZnO have a hexagonal structure (standard wurtzite) whereas that of SnO<sub>2</sub> in the Ps/SnO<sub>2</sub> films have a tétragonale structure (standard rutile).the deduction of the sizes of crystallites confirms the order nanometric of elaborate films. Moreover, the attribution of the modes of the molecular vibrations, obtained by the vibrationnelles spectroscopies infra-red (FTIR) and Raman, confirms the presence of the molecules of ZnO and SnO<sub>2</sub>.

The optical characterization by the U.V-visible spectroscopy, shows the transparency of thin films of ZnO in the visible one and the infra-red close (400cm<sup>-1</sup> - 800cm<sup>-1</sup>) with a gap  $E_g = 3.39$  eV and an index of refraction  $n = 2.76$ . In films of Ps/SnO<sub>2</sub> the gap  $E_g = 3.35$  eV and an index of refraction  $n = 2.18$  In end, by the method of the four points, the resistivity of thin films was estimated.

---

Key words: sol-gel method, DRX, X-ray fluorescence, UV-Visible, FTIR, Raman.