



Mémoire de Master

Présenté au

Département : Génie Électrique

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Electronique

Spécialité : Electronique des systèmes embarqués

Réalisé par :

ADILA Mohammed Lamine

Et

HADJ ALI Fayçal

Thème

**Elaboration et caractérisation des couches mince
hydrophobes par le procédé sol-gel type spin coating-
application dans le domaine microélectronique**

Soutenu le:/...../2022

Devant la commission composée de :

Mr:	MAAFA Amar	M.C.B.	Univ. Bouira	Président
	BOUGHAROUAT Ali	M.C.A	Univ. Bouira	Encadreur
	KHECHI Mohamed	M.A.A	Univ. Bouira	Examineur

Dédicace

Je dédie ce travail :

A ma mère A mon père

*Pour tous les sacrifices et le soutien moral et matériel dont ils
ont fait preuve pour que je réussisse.*

A mes sœurs ;

*A ma cher prof Rouam Rania et Mdm Dalila pour leurs
encouragements et leurs aides*

*A tous mes amis et spécialement mes amis et mes frères :
Yakoub, Fayçal, Oussama, Marouane, Kenzo, Hicham, Khalil,
Saïd, Hocine, Jalil, krimo, Zargo , Mourad , Serour, Sarah,
Nawel et Arwa . A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin,
je leurs dédie ce modeste travail*

LAMINE

Dédicace

Je tiens à remercier en premier lieu Dieu le tout Puissant qui nous a donné les capacités physiques et morales ainsi que le courage et la santé pour la réalisation de ce travail.

Je dédie ce modeste travail : À l'âme de mon père (encyclopédie),

*À ma mère, À mon grand-père, mes frères, mon oncle Ibrahim,
Mes chers amis Saïf, Elouanas, Walaa, Fathí, Yacinne, Samí, Islam,
Sofiane, Ahmed*

, Mon collègue. À mes enseignants et professeurs et tous mes amis

Fayçal

Remerciement

Nous tenons avant toute chose, à remercier dieu et à lui rendre grâce pour la force et le courage qu'il nos 'a données et qui nous ont permis de surmonter tous les obstacles rencontrés durant la réalisation de ce travail. Il nos' est aussi très agréable de remercier monsieur Bougharouat, prof à l'université de Bouira, pour la qualité de son encadrement, pour toutes les connaissances scientifiques, pour nos avions guidé et encouragé pendant toute la durée du travail. Aussi nous remercions Mdm Dalila qui nous aider pour l'élaboration dans laboratoire de chimie pour notre expérience qui était vraiment magnifique n'oublions pas nos cher prof Rania pour leur supporte enfin, nous sommes également reconnaissant à nos nombreux amis et collègues pour l'aide morale qu'ils nous ont accordé, merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail

Résumé

Dans cette étude, les propriétés adhésives des surfaces du film d'oxyde de zinc sol-gel (ZnO) avec différentes températures de recuit de 350 à 550 °C ont été étudiées. L'hydrophobicité de ces surfaces de film d'oxyde a été étudiée par des mesures d'angle de contact. L'énergie de surface des films de (ZnO) a été calculée à partir des données d'angle de contact en utilisant la méthode de la moyenne harmonique. Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X (XRD), microscope électronique à balayage (SEM) et infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR). L'augmentation de la température de recuit induit une réduction des propriétés hydrophiles des films (propriétés adhésives). L'analyse par spectroscopie FTIR a révélé que la diminution des groupes polaires (hydroxyles) conduit à une amélioration des propriétés hydrophiles de surface. Les images MEB montrent que l'augmentation de la température de recuit induit une augmentation de la rugosité de surface de (ZnO) qui diminue encore l'angle de contact des gouttelettes d'eau sur la surface. La caractérisation structurale par XRD révèle que les films ainsi préparés étaient en phase ténorite et ont un haut niveau de pureté et de cristallinité.

Mots clé ; les couches minces de ZnO, sol-gel, propriétés d'adhérence, énergie de surface, la mouillabilité.

Sommaire

Remerciement.....	I
Résumé.....	II
Sommaire	III
Liste des figures	VI
Liste des tableaux	VIII
Liste des acronymes et symboles	IX
Introduction générale.....	1
Chapitre 1 . Généralités sur les couches minces et notions générales sur l'adhésion et le mouillage	4
1.1. Introduction	5
1.2. Généralités sur les couches minces	5
1.2.1. Définition de couche mince.....	5
1.2.2. Les méthodes d'élaboration des couches minces.....	5
1.2.2.a. Dépôt par voie physique.....	6
1.2.2.b. Dépôt en phase vapeur chimique "CVD"	7
1.2.3. Application des couches minces	7
1.3. Le procédé Sol-Gel.....	8
1.3.1. Principe et description du procédé Sol-Gel.....	8
1.3.2. Densification des couches minces du procédé Sol-Gel.....	9
1.3.3. Les différentes méthodes de dépôt du Sol-Gel en couches minces.....	9
1.3.3.a. Trempage-tirage ou dip-coating	10
1.3.3.b. Centrifugation ou spin-coating.....	10
1.4. Généralités sur l'oxyde zinc (ZnO).....	11
1.4.1. Propriétés structurales de ZnO :	11
1.4.2. Propriétés physiques de l'oxyde zinc (ZnO) :	12
1.4.3. Applications d'oxyde de zinc dans les cellules microélectronique.....	12
1.5. Généralités sur l'adhésion et le mouillage	13
1.5.1. Le travail d'adhésion.....	14
1.5.2. L'énergie de surface	15
1.5.3. Mesure de l'énergie de surface.....	15
1.5.4. Équation d'état.....	16

1.6.	Conclusion.....	16
Chapitre 2 : Dispositif expérimental et modèle théorique.....		17
2.1.	Introduction	18
2.2.	Partie théorique	18
2.2.1.	Energie de surface et travail d'adhésion	18
2.3.	Partie pratique	20
2.3.1.	Processus et étapes du dépôt des couches minces.....	20
2.3.2.	Procédure chimique d'élaboration des couches minces.....	20
2.3.3.	Le choix du substrat	22
2.3.4.	Nettoyage des substrats	22
2.3.5.	Préparation de la solution pure.....	23
2.3.6.	Dopage des semi-conducteurs	24
2.3.7.	Traitement thermique	25
2.3.7.a.	Séchage.....	25
2.3.7.b.	Le recuit.....	26
2.4.	Partie de caractérisation	27
2.4.1.	Caractérisation par mesure de l'angle de contact.....	27
2.4.1.a	Procédure de travail.....	28
2.4.2.	La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).	28
2.4.3.	La microscopie électronique à balayage.	30
2.4.4.	Caractérisation structurale.....	31
2.4.4.a.	Diffraction des rayons X (DRX)	31
2.5.	Conclusion.....	32
CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS.....		33
3.1.	Introduction	34
3.1.1.	Conditions expérimentales optimales pour mesurer l'angle de contact.....	34
3.1.1.a	Effet du temps de mesure	34
3.1.1.b	Effet de volume de la goutte	35
3.1.2.	Analyse de la mouillabilité : mesures de l'angle de contact, du travail d'adhérence et de l'énergie de surface	36
3.1.3.	Analyse FT-IR.....	39
3.1.4.	Analyse morphologique	40
3.1.5.	Analyse par diffraction des rayons X.....	41
3.2.	Conclusion.....	43

Conclusion générale	44
Liste des références	46

Liste des figures

Chapitre 1 : Généralités sur les couches minces et notions générales sur l'adhésion et le mouillage

Figure I. 1: dépôt d'une couche mince sur un substrat.....	5
Figure I. 2: Diagramme représentant les différentes méthodes de l'élaboration de la couche mince.	6
Figure I. 3: Principe de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	7
Figure I. 4 : Le procédé Sol-Gel	9
Figure I. 5: Schéma représentant les différentes méthodes de dépôt sol-gel a) : Spin-coating b) : Dip-coating.....	10
Figure I. 6: Principe du dépôt des couches minces par Spin Coating	11
Figure I. 7: Structure cristalline de l'oxyde de zinc (hexagonale wurtzite).....	12
Figure I.8: Structure des cellules solaires à hétérojonction Glass/F : FTO/ZnO/Cu ₂ O/Au.....	13
Figure I. 9: Goutte de liquide déposée sur une surface solide.....	14
Figure I. 10: Concept illustrant le travail d'adhésion.....	15

Chapitre 2: Dispositif expérimental et modèle théorique

Figure 2. 1: Etapes de la formation de la couche mince par Spin Coating.....	20
Figure 2. 2: Représente dépôt de la solution sur le substrat.....	21
Figure 2. 3 : Représente une rotation : (a) Accélérée du substrat (Spin –up), (b) vitesse constante du substrat (Spin-Off).....	21
Figure 2. 4: Solution est délattée sur la surface de film mince.....	22
Figure 2. 5: Procédure de nettoyage des substrats	23
Figure 2. 6: préparation de la solution : (a) début de préparation de solution, (b) solution préparé (c) agitation de solution, (d) devisé la solution préparée final.....	24
Figure 2. 7: Solution finale sous agitation magnétique (48h).....	25
Figure 2. 8: Etuve (de marque Memmert UN55- 53L) utilisée pour le séchage.....	26
Figure 2. 9: Un four à moufle (de marque Nabertherm P330).....	26
Figure 2. 10: Dispositif de mesure de l'angle de contact.....	27
Figure 2. 11: (a) l'interféromètre de Michelson, (b) irradiation de l'échantillon à analyser.	29
Figure 2. 12: Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (marque Jasco FT /IR-4200).....	29
Figure 2. 13: Microscope électronique à balayage [de marque JEOL JSM-6360LV.CDTA d'Alger].	30
Figure 2. 14: Schéma de diffraction de Bragg	31
Figure 2. 15: Diffractomètre à rayon X de marque ADVANCE type D8.....	32

Chapitre 3 : Résultat et discussion

Figure 3. 1: Evolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau d'un film élaboré du ZnO pure à 450°C température de recuit en fonction du temps de mesure.....	34
Figure 3. 2: Evolution de l'angle de contact de l'eau en fonction du volume.....	35

Figure 3. 3: Evolution de l'angle de contact des deux liquides en fonction de la température de recuit.	36
Figure 3. 4: Photo d'une goutte d'eau sur la surface du ZnO.....	37
Figure 3. 5: Variation du travail d'adhésion des trois liquides en fonction de la température de recuit.	38
Figure 3. 6: Valeurs calculées de l'énergie libre de surface et ses composantes pour	39
Figure 3. 7: Evolution des spectres FTIR du film mince d'oxyde de zinc pour différentes températures de recuit.....	40
Figure 3. 8: Surface d'une couche mince d'oxyde de zinc. (a) recuit à 450°C, (b) recuit à 500°C, (c) recuit à 550°C...	41
Figure 3. 9: Evolution des spectres de diffraction des RX des couches minces du ZnO à différentes températures de recuit : du haut en bas : $T^{\circ} = 550^{\circ}\text{C}$, $T^{\circ} = 500^{\circ}\text{C}$ et $T^{\circ} = 450^{\circ}\text{C}$	42

Liste des tableaux

Chapitre 1 : Généralités sur les couches minces et notions générales sur l'adhésion et le mouillage

Tableau 1. 1: propriétés physiques de ZnO..... 12

Tableau 1. 2: Résumé des représentations mathématiques des différentes théories thermodynamiques sur l'adhésion. . 16

Chapitre 2 : Dispositif expérimental et modèle théorique

Tableau 2. 1: Tensions superficielles et leurs composantes des liquides utilisées dans ce travail..... 19

Tableau 2. 2: Produits utilisés pour la préparation de la solution..... 23

Chapitre 2 : Résultat et discussion

Tableau 3. 1: Angle de contact des trois liquides..... 36

Liste des acronymes et symboles

Å : Angstrom.

°C : Celsius.

CVD : Chemical Vapor Deposition.

DRX : Diffraction à Rayons X.

FTIR : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy

IR : Infra Rouge

MBE : Microscope Electronique à Balayage.

MOCVD : Métal Organics Precursor Chemical Vapor Deposition.

O : Oxygène.

PVD : Physical Vapor Déposition.

PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition.

RX : Rayon X.

Sol-Gel : Solution-Gélification.

T° : Température.

Zn : Zinc.

ZnO : oxide de zinc

y_{sl} La tension interfaciale solide-liquide.

y_{sv} (y_s) La tension interfaciale solide-vapeur.

y_{lv} (y_l) La tension interfaciale liquide-vapeur.

W adhésion Travail d'adhésion

γ_{lv} : énergie libre de surface du liquide .

γ_{ls} : énergie interfaciale entre le liquide et le solide .

θ , : angle de contact

π_e : pression d'étalement du liquide

Introduction générale

Introduction générale

Le développement technologique considérable, au cours de ces dernières années, dans les domaines tels que l'électronique, l'optoélectronique, l'environnemental et le photovoltaïque, a contribué à l'apparition de nouvelles voies de recherche visant à développer des matériaux à faible coût présentant à la fois de bonnes propriétés électriques et optiques. C'est dans ce cadre que les oxydes métalliques comme l'oxyde de zinc ZnO, (CuO, SnO₂, TiO₂...) sont apparus.

Récemment, les oxydes de zinc ont de nouveau émergé pour devenir un sujet important dans les applications de cellules solaires à faible coût, en raison de la facilité de leur fabrication et de leur rendement élevé (20% dans les cellules à base de Cu₂O) [1]. Les cellules solaires à hétérojonction à couches minces telles que Glass/F : SnO₂/CdS/ZnO/Ag [2] ou FTO/ZnO/Cu₂O/Au [3] ont montré une efficacité de conversion de l'énergie solaire plus élevée. Qu'elle soit due à la pluie, au brouillard, à la rosée ou simplement à l'air ambiant, l'humidité est un facteur de contrainte déterminant dans les mécanismes de corrosion et de délamination. La présence de condensation sur les cellules photovoltaïques empêche leur fonctionnement et la production d'énergie chute considérablement [4]. D'où l'importance d'étudier les propriétés adhésives des films minces d'oxyde de zinc. Bien que les études sur les propriétés adhésives des surfaces de couches minces d'oxyde zinc reçoivent peu d'attention, d'autres recherches plus approfondies sont nécessaires pour comprendre les changements dans les surfaces de ces oxydes métalliques.

De fines couches d'oxyde de zinc sont produites en utilisant une grande variété de techniques en raison de la diversité des applications pour ce matériau. Ils peuvent être obtenus en opérant dans la phase liquide ou dans la phase vapeur, et par des processus physiques ou chimiques. Par procédé liquide, les techniques les plus courantes sont : dépôt chimique en solution [5], électrodéposition par synthèse électrochimique [6], le procédé sol-gel [7]. Par voie vapeur, on distingue les méthodes physiques « PVD » les méthodes chimiques « CVD ». Les procédés sol-gel permettent la synthèse de verres, de céramiques et des poudres nanométriques. Cette méthode de chimie douce est employée depuis la deuxième moitié du vingtième siècle [8]. Cette méthode permet notamment, l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité de matériaux et de formes a rendu ce processus très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique, l'électronique et les biomatériaux.

Le but de ces travaux est d'étudier l'influence de la température de recuit sur les propriétés adhésives de fines couches d'oxyde de Zinc ZnO déposées sur des substrats de verre, après dépôt de

03 couches et recuit pendant 1 heure, nous avons réalisé une série d'échantillons à quatre températures de recuit différentes : 350°C, 450°C, 500°C et 550°C.

Le manuscrit se subdivisé en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à la recherche bibliographique qui comprend la présentation des généralités théoriques sur les films minces et la voie Sol-Gel ainsi que quelques notions générales sur l'oxyde de zinc. Le deuxième chapitre, après une présentation de la méthode moyenne harmonique utilisées dans le cadre de cette étude, une partie sera consacrée ensuite pour la partie expérimentale pour mesure de l'angle de contact ainsi que nous citons les quatre méthodes de caractérisation utilisées.

Le troisième chapitre est relatif en premier lieu aux résultats de la caractérisation structurale du dépôt de l'oxyde de Zinc par la technique DRX (Diffraction des Rayons X). Deuxièmement, la caractérisation morphologique avec SEM (microscope électronique à balayage) et une caractérisation physico-chimique avec spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Enfin, nous terminerons notre étude par une conclusion générale et une perspective.

*Chapitre 1 : Généralités
sur les couches minces et
notions générales sur
l'adhésion et le mouillage*

Chapitre 1 : Généralités sur les couches minces et notions générales sur l'adhésion et le mouillage

1.1. Introduction

L'amélioration continue de l'intégration des appareils nécessite un développement des techniques de dépôt de plus en plus sophistiquées pour le développement des matériaux sous forme des couches minces. Au début de ce chapitre, nous allons présenter des généralités sur les couches minces ensuite on citera quelques méthodes de leurs dépôts physique et chimique, on exposera ensuite le procédé Sol-Gel ainsi que les propriétés du produit chimique choisi. Finalement nous allons présenter des généralités sur l'adhésion et le mouillage.

1.2. Généralités sur les couches minces

1.2.1. Définition de couche mince

Une couche mince d'un matériau est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions (épaisseur) de ce dépôt a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètre. Cette faible valeur de l'épaisseur rend l'effet de la surface très important sur les propriétés du volume de la couche. Ce qui est en général négligé dans le cas des matériaux massifs [9,10].

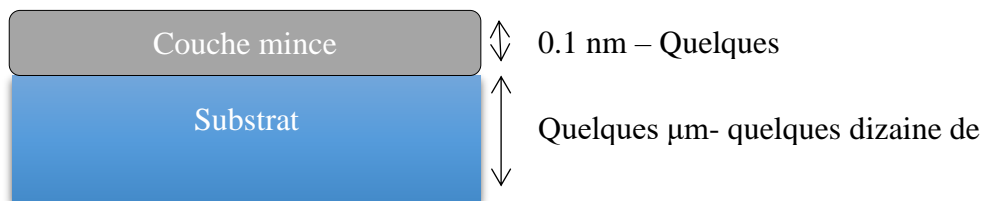


Figure 1. 1:dépôt d'une couche mince sur un substrat

1.2.2. Les méthodes d'élaboration des couches minces [11,12].

Il existe plusieurs méthodes pour l'élaboration des couches minces. Celles-ci sont réparties en deux grandes familles :

- Les méthodes physiques.
- Les méthodes chimiques.

La figure 1.2 suivante résume le classement de toutes ces méthodes

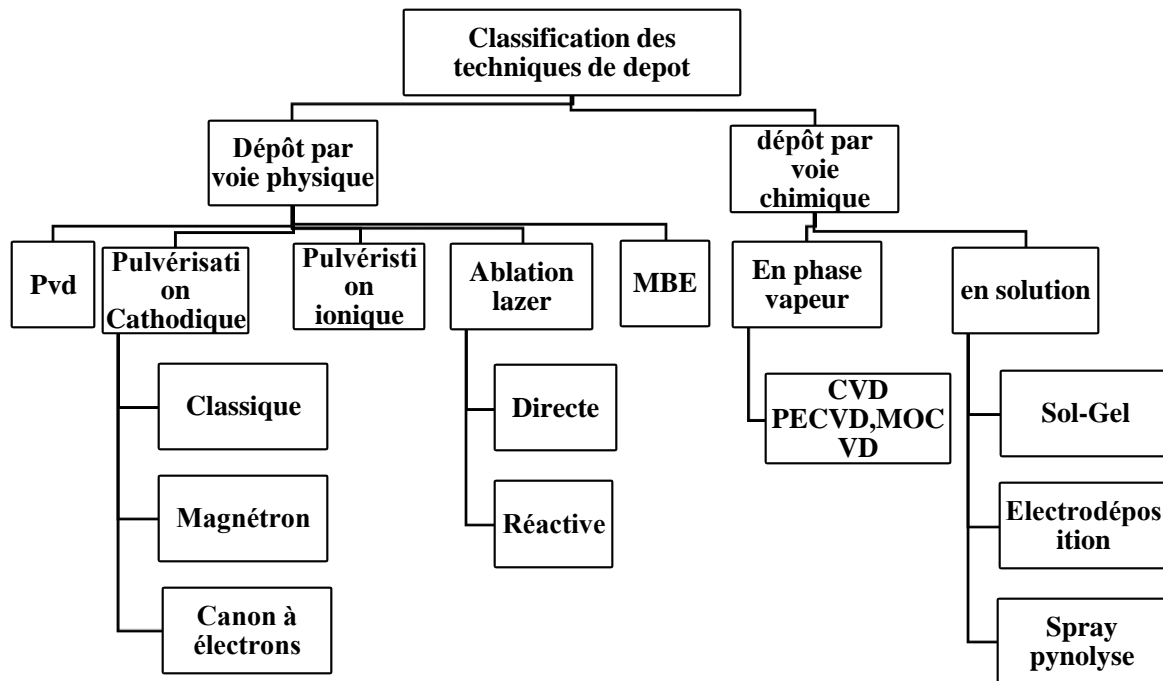


Figure 1. 2: Diagramme représentant les différentes méthodes de l'élaboration de la couche mince.

1.2.2.a. Dépôt par voie physique

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) présentent beaucoup d'avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Par exemple, les films obtenus par PVD sont denses et leur processus de dépôt est facile à contrôler [13,14]. Ils ne provoquent pas de pollution atmosphérique comme les techniques CVD.

La technique PVD consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température à l'aide d'un filament ou avec un faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien en utilisant un laser. Une fois évaporé, le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée [15,16].

Exemples de la technique physique de dépôt :

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

1.2.2.b. Dépôt en phase vapeur chimique "CVD"

La CVD (Chemical Vapor Deposition) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats.

Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique.

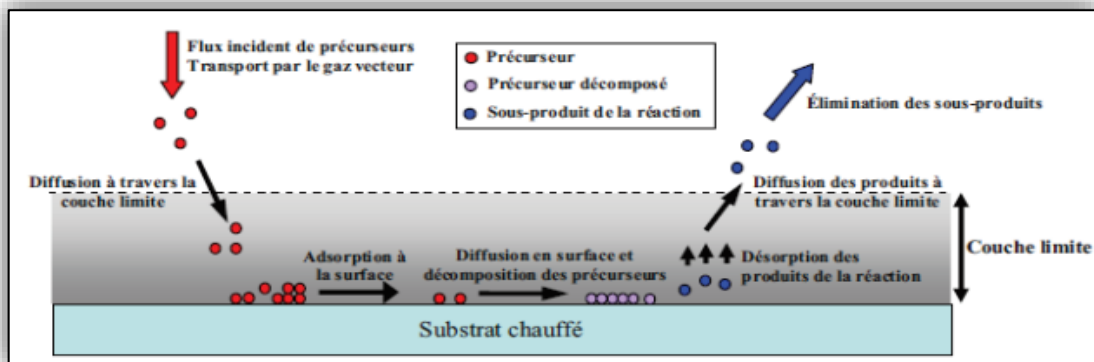


Figure 1. 3: Principe de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [9]

Exemples de la technique CVD :

- CVD thermique classique.
- CVD assistée par plasma ou PECVD.

1.2.3. Application des couches minces

Les couches minces sont une des technologies de l'avenir pour plusieurs domaines. Leurs avantages sont entre autres un coût de fabrication moindre et des possibilités de dépôt sur différents types de substrat (rigide, flexible...) [14].

- **Semi-conducteurs [14]**
 - Couche de protection ou de passivation
 - Dans le cas des transistors MOSFET, des couches actives telles que SiO₂, silicium poly silicium comme grille de transistors, silicium amorphe (a-Si) dans les cellules solaires.
 - Métaux métallisés dans les composants (aluminium, isolants d'interconnexion)
- **Microélectronique [18]**

- Grâce à l'implantation, il a pu se développer à partir des années 1960 obtenir des couches conductrices ou isolantes de plus en plus minces, qui peuvent être dans les types de couches passives (contacts électroniques), jonctions PN, diodes, transistors, matériaux piézoélectriques, lampe LED, supraconducteurs

- **Métallurgie**

- Couches dures d'outils coupants (Tic, SiC...), couches barrières thermiques,

- Couche anticorrosion, couche lubrifiante MoS₂, TiS₂,

- Couches de décoration

1.3. Le procédé Sol-Gel

Le procédé sol gel est l'une des voies chimiques de préparation des couches minces. La technique de « Sol-Gel » est l'abréviation de Solution-Gélification elle est très utilisée pour la préparation d'oxydes par des réactions chimiques simples et à une température proche de la température ambiante (20 à 150 °C). Ce procédé est aujourd'hui de plus en plus utilisé pour la synthèse de poudres nanométriques. Cette méthode de chimie douce est employée depuis la deuxième moitié du vingtième siècle [19]. Cette méthode 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 comme l'optique, l'électronique et les biomatériaux [20].

1.3.1. Principe et description du procédé Sol-Gel :[21].

Le principe de base repose sur le processus solution-gélification il Consiste tout d'abord en :

- La mise au point d'une suspension stable (Sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans d'état (Gel).
- Ces gels dits humides sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (aérogel).

L'élaboration des matériaux par le procédé sol-gel transite donc, par quatre étapes importantes :

- (1) mise en solution des précurseurs de base.

- (2) gélification.
- (3) séchage.
- (4) éventuellement, un traitement thermique –recuit.

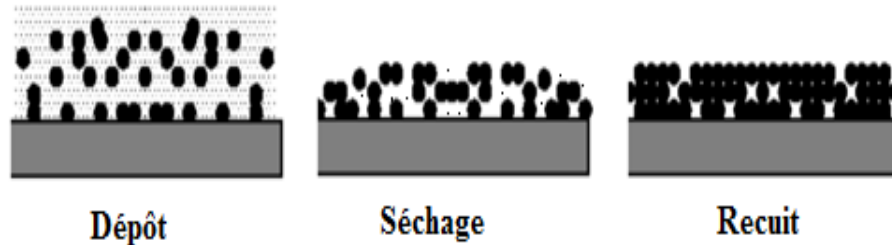


Figure 1. 4 : Le procédé Sol-Gel [21].

1.3.2. Densification des couches minces du procédé Sol-Gel :[22].

L'étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit. Ces deux opérations nécessaires à l'obtention de couches minces de bonne qualité ont un impact important sur les propriétés des matériaux utilisés :

- **Le séchage** de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité ; elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Le séchage s'effectue à basse température.
- **Le recuit** ou traitement thermique, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la cristallisation et densification du matériau. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 350 °C et 550 °C.

1.3.3. Les différentes méthodes de dépôt du Sol-Gel en couches minces

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt de la solution Sol-Gel en couches minces sur un substrat donné. Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. Les deux méthodes les plus souvent utilisées sont [23]:

- a- Trempage–tirage ou dip-coating
- b- Centrifugation ou spin-coating.

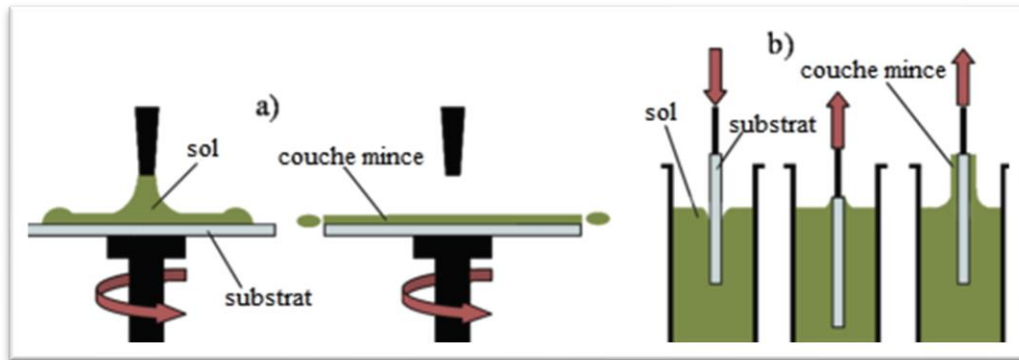


Figure 1. 5: Schéma représentant les différentes méthodes de dépôt sol-gel a) : Spin-coating b) : Dip-coating

1.3.3.a. Trempage-tirage ou dip-coating

Cette méthode consiste simplement à immerger le substrat dans la solution contenant le « Sol » et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux [24].

1.3.3.b. Centrifugation ou spin-coating

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre de cm^2 [25].

- **Étapes du procédé de Spin Coating :[26].**

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Elle a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm^2 mais la porosité des couches obtenues est considérablement plus élevée.

Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, qui sont schématisées sur la figure 1.6.

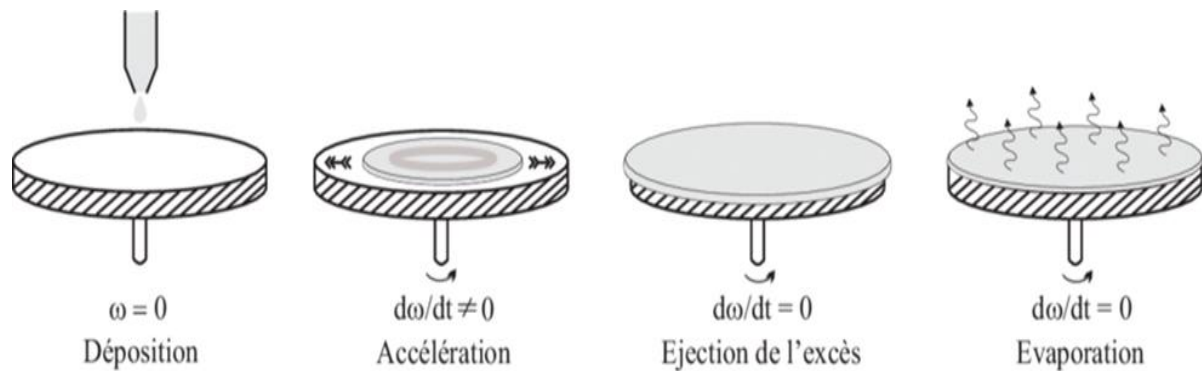


Figure 1. 6: Principe du dépôt des couches minces par Spin Coating [27].

- i. Le dépôt de la solution.
- ii. Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.
- iii. La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
- iv. L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

Afin d'obtenir une couche solide, on utilise généralement un solvant assez volatil qui s'évapore au moins partiellement pendant l'opération. Il est également possible de passer le dépôt à l'étuve, pendant quelques minutes, à une température avoisinant les 100°C pour achever l'évaporation de solvant résiduel.

1.4. Généralités sur l'oxyde zinc (ZnO)

Dans cette partie nous présentons un aperçu sur les différentes propriétés physicochimiques de l'oxyde de zinc ZnO, et les domaines de son application.

1.4.1. Propriétés structurales de ZnO :

L'oxyde de zinc utilisé dans le cadre de ce travail est un empilement de bicouches (Zn et O) compact, selon l'axe [0001] aussi appelé axe c. La maille monoclinique contient quatre molécules ZnO. Ces constantes de réseau sont : $a = 0,32495 \text{ nm}$, $c = 0,52069 \text{ nm}$ (figure II.1). Chaque atome de zinc (en

position tétraédrique) est quatre atomes d'oxygène et vice versa. La coordination 4 est une liaison covalente typique tapez sp^3 [28].

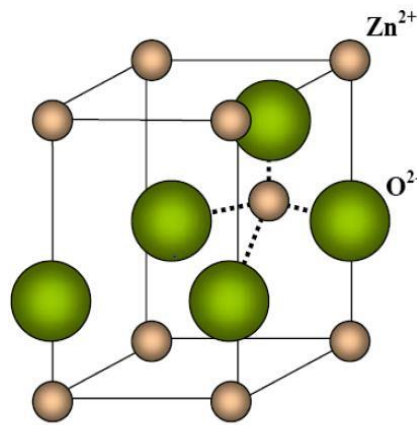


Figure 1. 7: Structure cristalline de l'oxyde de zinc (hexagonale wurtzite)[29]

1.4.2. Propriétés physiques de l'oxyde zinc (ZnO) :

D'autres propriétés physiques du matériau sont indiquées dans le tableau suivant [30]:

Masse volumique	5.47 g cm^{-3}
Masse molaire	81.38 g mol^{-1}
Poin de fusion	1800 °C
Colleur	Blanche à jaune
Aspect	Cristaux hexagonaux ou bien sous forme de poudre
Paramètre maille	Wurtzite $a = 3.2498 \text{ \AA}$, $c = 5.2066 \text{ \AA}$ Zinc blende $a = 4.28 \text{ \AA}$

Tableau 1. 1: propriétés physiques de ZnO

1.4.3. Applications d'oxyde de zinc dans les cellules microélectronique

Récemment, l'oxyde de zinc est redevenu un sujet important dans les applications de cellules solaires à faible coût en raison de sa facilité de fabrication et de son rendement élevé (20 % dans les

cellules à base de Cu_2O). Les cellules solaires à hétérojonction à couches minces telles que Verre/F : $\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{CuO}/\text{Ag}$ ou $\text{FTO}/\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Au}$ [32] ont montré des efficacités de conversion d'énergie solaire plus élevées. La figure I.8 montre la structure mise en place par Sukdev Dolai et al. Al.[33]

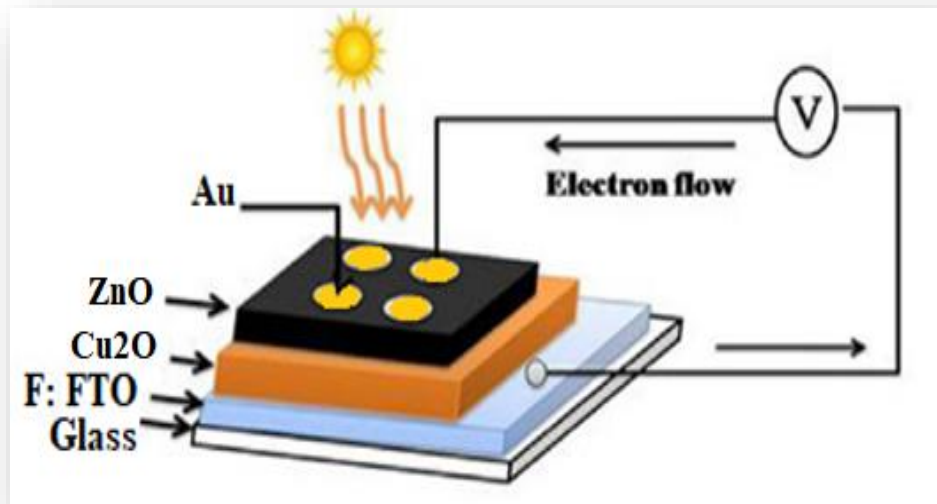


Figure 1.8: Structure des cellules solaires à hétérojonction Glass/F : FTO/ZnO/Cu₂O/Au

Qu'elle soit due à la pluie, au brouillard, à la rosée ou simplement à l'air ambiant, l'humidité est un facteur de stress décisif dans les mécanismes de corrosion et de délaminage. La présence de condensation sur les cellules photovoltaïques peut les empêcher de fonctionner et la production d'électricité peut chuter de façon spectaculaire. Par conséquent, il est très important d'étudier les propriétés d'adhérence des films d'oxyde de cuivre.

1.5. Généralités sur l'adhésion et le mouillage

Le dépôt d'une goutte d'eau sur une surface est couramment utilisé dans la science des surfaces et plus particulièrement dans la science des modifications de surfaces de polymères pour évaluer son caractère hydrophile ou hydrophobe et ceci suivant la forme de la goutte à l'état d'équilibre (figure 1.9) [34]. La mesure de l'angle de contact rend compte de la mouillabilité d'une surface.

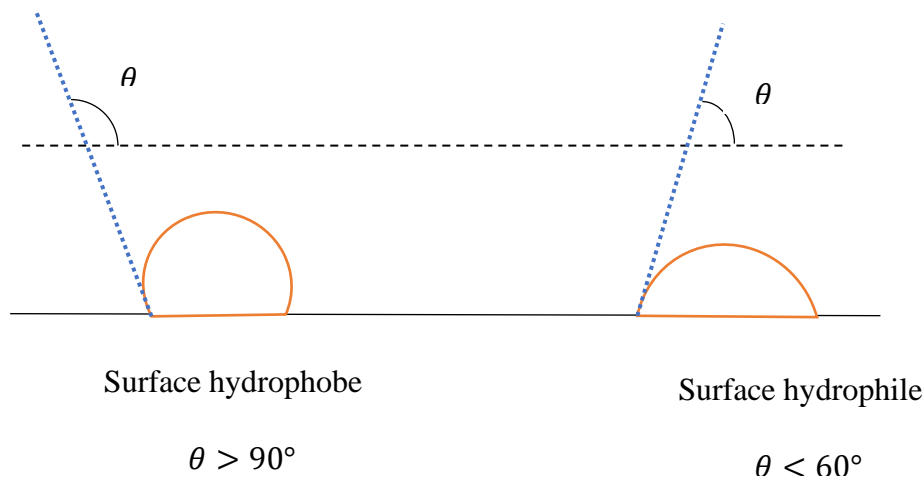


Figure 1. 9: Goutte de liquide déposée sur une surface solide

Le principe de cette méthode repose sur la mesure de l'angle de contact entre la tangente à la goutte d'un liquide au point de contact et la surface plane du solide. Elle permet de mesurer l'énergie de surface du liquide ou du solide [35].

La caractérisation par la mesure de l'angle de contact (énergie de surface) sera présentée en détail dans le chapitre 2.

1.5.1. Le travail d'adhésion [36]

Le travail d'adhésion W_{svl} des milieux S et L dans un milieu V est le travail à fournir pour séparer un milieu S et un milieu L de surfaces d'aire unité et les éloigner à l'infini dans le milieu V. Il s'agit donc de la différence entre l'énergie libre nécessaire pour créer une unité d'aire d'interface S/V et l'interface L/V et le gain d'énergie libre consécutif à la disparition d'une unité d'aire d'interface S/L :

$$W_{12} = \gamma_{12} - \gamma_1 - \gamma_1 \quad (I.2)$$

Plus généralement, le travail d'adhésion entre deux phases distinctes α et β en contact est égal au travail nécessaire pour les séparer sur une surface de 1 cm^2 comme l'illustre la figure 1.10 [37].

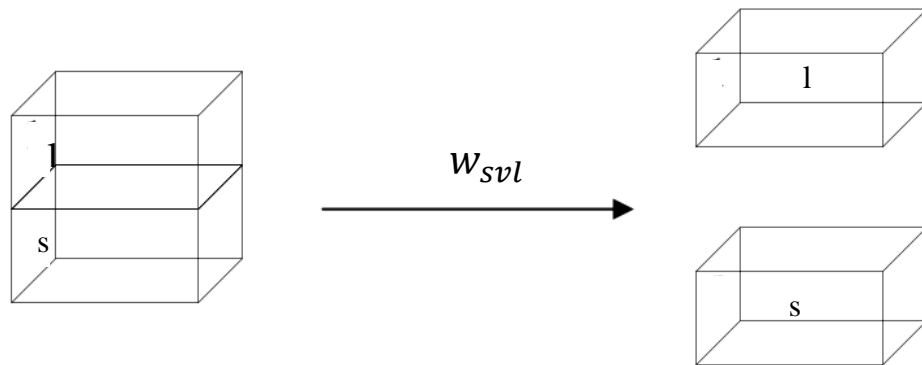


Figure 1. 10: Concept illustrant le travail d'adhésion

1.5.2. L'énergie de surface

L'énergie de surface (γ) correspond à l'énergie libre nécessaire existant au niveau de l'interface entre deux phases différentes pour augmenter ou minimiser la surface de contact entre les différents milieux. Elle s'exprime en $mJ.m^{-2}$ [38]. La tension de surface d'un liquide (γ_l) est due aux interactions entre les molécules à l'intérieure de liquide de la goutte déposé sur la surface du solide et son environnement immédiat. Thomas Young est le premier à s'intéresser à ce phénomène datant 1805 [39].

1.5.3. Mesure de l'énergie de surface

La forme d'une goutte à la surface d'un solide est régit par 3 paramètres :

- ✓ La tension interfaciale solide-liquide γ_{sl} .
- ✓ La tension interfaciale solide-vapeur γ_{sv} (γ_s).
- ✓ La tension interfaciale liquide-vapeur γ_{lv} (γ_l).

Seules γ_{lv} et θ sont mesurables, par conséquent il est nécessaire d'avoir des relations supplémentaires pour estimer les inconnues γ_{sl} et l'énergie de surface γ_{sv} plusieurs méthodes ont été développés pour déterminer ces inconnues [40]. Le tableau 2 résumé des représentations mathématiques des différentes théories thermodynamiques sur l'adhésion.

Theory	Mathematical representation
Young	(1) $\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL}$
Fowkes	(2) $\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2 \sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d}$
la moyenne géométrique	(3) $\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2 \sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2 \sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p}$
La moyenne harmonique de Wu	(4) $\gamma_L (1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + \frac{4\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p}$
Acid–base	(5) $\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2 \sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + 2 \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + 2 \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+}$
1.5.4. Équation d'état	(6) $\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2 \sqrt{\gamma_S \gamma_L} [1 - \beta_1 (\gamma_S - \gamma_L)^2]$

Tableau 1. 2: Résumé des représentations mathématiques des différentes théories thermodynamiques sur l'adhésion.

1.6. Conclusion

Nous avons rappelé dans ce chapitre quelques notions sur les couches minces, nous avons ensuite présenté une classification des techniques de dépôt des couches minces ainsi que leur application. Nous avons présenté également la technique utilisée dans ce mémoire qui est la Sol-Gel et plus spécialement le technique spin coating et ces avantage et inconvénient. Enfin, on a exposé quelque généralité sur l'adhésion et mouillage.

*Chapitre 2 : Dispositif
expérimental et modèle
théorique*

Chapitre 2: Dispositif expérimental et modèle théorique

2.1.Introduction

Dans la première partie de ce chapitre, nous décrirons la méthode moyenne harmonique utilisées dans le cadre de cette étude pour calculer l'énergie de surface de nous couches minces. Dans la deuxième partie, nous présentons le protocole expérimental permettant l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) par la voie Sol-Gel.

Enfin, dans la troisième partie nous présenterons les quatre techniques de caractérisation et d'analyse utilisées dans l'étude structurale, morphologique, physico-chimique et hydrophobique des couches minces.

2.2. Partie théorique

La mesure de mouillabilité est égale à l'angle de contact entre un liquide et un solide, qui est par définition l'angle formé par la tangente à l'extrémité de la goutte de liquide et le plan du solide

2.2.1. Energie de surface et travail d'adhésion

A l'équilibre thermodynamique, l'angle de contact pour un liquide test peut être relié à l'énergie libre de surface par l'équation de Young (équation1) [2],

$$\gamma_{lv} \cos\theta = \gamma_s - \gamma_{ls} \quad (1)$$

Où γ_{lv} l'énergie libre de surface du liquide, θ l'angle de contact, γ_s l'énergie libre de surface de solide et γ_{ls} l'énergie interfaciale entre le liquide et le solide. Selon la théorie de Fowkes, l'énergie libre de surface (γ_s) est la somme des interactions de types polaires (γ_s^P) et apolaires ou dispersives (γ_s^d) [3,4,8].

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^P \quad (2)$$

La composante apolaire ou dispersive de l'énergie de surface qui est attribuées aux forces de London (dispersion, orientation et induction) [3,4]. La composante polaire inclus les forces d'orientation et d'induction des dipôles qui peut être attribuée à la formation de liaisons hydrogène [4,8]. Il existe différentes approches pour estimer la valeur de l'énergie interfaciale solide-liquide

(γ_{ls}) à partir des angles de contact mesurés. Ici nous avons choisi l'approche de Wu. Wu a affirmé que la méthode moyenne harmonique est mieux adaptée aux surfaces à faible énergie [5,6,7]. Ce modèle nous permet d'obtenir la composante polaire

(γ_s^p) et la composante apolaire (γ_s^d) de l'énergie de surface $\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$ en mesurant les angles de contact obtenus sur la couche mince à l'aide de deux liquides différents (θ_1, θ_2). On résout alors le système suivant.

$$\gamma_{l1}(1 + \cos\theta_1) = \frac{4\gamma_s^d \gamma_{l1}^d}{\gamma_s^d + \gamma_{l1}^d} + \frac{4\gamma_s^p \gamma_{l1}^p}{\gamma_s^p + \gamma_{l1}^p} \quad (3)$$

$$\gamma_{l2}(1 + \cos\theta_2) = \frac{4\gamma_s^d \gamma_{l2}^d}{\gamma_s^d + \gamma_{l2}^d} + \frac{4\gamma_s^p \gamma_{l2}^p}{\gamma_s^p + \gamma_{l2}^p} \quad (4)$$

Les énergies de surface des liquides utilisées dans ce travail et leurs composantes sont reportées sur le tableau 1.

Liquide	$\gamma_i^d (mJ.m^{-2})$	$\gamma_i^p (mJ.m^{-2})$	$\gamma_i (mJ.m^{-2})$
Eau (H ₂ O)	21.8	51	72.8
Glycerol (HCONH ₂)	39.5	18.7	58.2

Tableau 2. 1: Tensions superficielles et leurs composantes des liquides utilisées dans ce travail

Le travail d'adhésion ou l'énergie d'adhésion est défini par l'équation 5 [41] :

$$W_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (5)$$

En utilisant l'équation de Young (équation 1), le travail d'adhésion peut s'exprimer de la manière suivante :

$$W_{sl} = \gamma_{lv}(1 + \cos\theta) \quad (6)$$

On a donc une relation directe entre l'angle de contact et l'énergie d'adhésion. Le mouillage total correspond donc au maximum du travail d'adhésion.

2.3. Partie pratique

Les couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO), l'objet de notre étude, sont élaborées en milieu liquide par voie Sol-Gel. Le processus que nous avons retenu est le Spin Coating.

2.3.1. Processus et étapes du dépôt des couches minces :[42].

Cette technique est réalisée généralement en quatre étapes principales :

- Dépôt de la solution sur le substrat.
- Rotation accélérée du substrat (Spin –up).
- Rotation à vitesse constante (Spin- Off)
- Après l'évaporation du solvant, la taille finale du film est enfin atteinte.

Les différentes étapes de la formation d'une couche mince par Spin Coating sont illustrées sur la figure 2.1

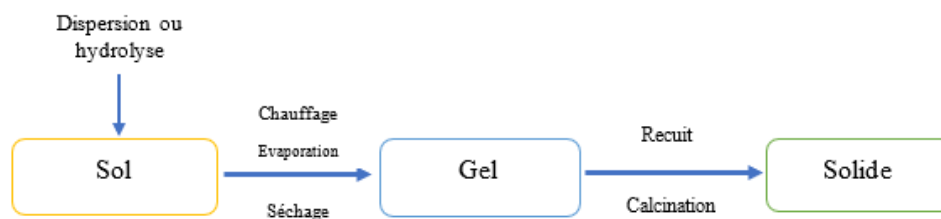


Figure 2. 1:Etapes de la formation de la couche mince par Spin Coating.

Les couches ont été synthétisées dans les mêmes conditions

- Vitesse de rotation égale à 2800 tours/min.
- Temps de rotation: 30 seconds.
- Température de séchage égale à 100°C.
- Temps de séchage égal à 10 minutes.
- Number de couches: 3 couches.

2.3.2. Procédure chimique d'élaboration des couches minces

Dans nos expériences au niveau de laboratoire on a utilisé le matériels et les appareillages afin d'élaborer notre couches minces comme suit :

- ❖ 05 béchers (250ml, 50ml ,25ml)
- ❖ Une pissette
- ❖ Une éprouvette graduée en ml (25ml ,10 ml)
- ❖ Une balance électronique.

- ❖ 05 plaques chauffantes munies d'une agitation magnétique
- ❖ 05 barreaux magnétiques.
- ❖ 01 spatule.
- ❖ Pince de précision.
- ❖ 01 micro pipette.
- ❖ Une étuve (de marque Memmert UN55- 53L).
- ❖ Un four à moufle (de marque Nabertherm P330)
- ❖ Chronomètre
- ❖ 04 Erlenmeyer (100 ml, 50 ml)
- ❖ Les substrats
- ❖ Les seringues
- ❖ Les boites de conservation



Figure 2. 2: Représente dépôt de la solution sur le substrat



Figure 2. 3 : Représente une rotation : (a) Accélérée du substrat (Spin –up), (b) vitesse constante du substrat (Spin- Off)



Figure 2. 4: Solution est délattée sur la surface de film mince

2.3.3. Le choix du substrat

Le choix des substrats est déterminé par les propriétés physiques chimiques des paires substrat/sol et substrat/substances à déposer. La nature et l'état de la surface du substrat dépendent de la microstructure et la qualité du dépôt.

Pour la première paire, il est bien sûr nécessaire que la solution adhère au substrat, de sorte que la formation d'une couche sur n'importe quel substrat est régie par l'affinité entre le substrat et la solution.

Pour le second paires, la première propriété à vérifier correspond au fait que la composition chimique du substrat ne doit pas conduire à une pollution du film mince à déposer par diffusion des espèces chimiques pendant le recuit.

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé des lames de verre et des substrats isolants. Les substrats sont taillés à l'aide d'un stylo tête de diamant, ses dimensions sont de 40x20mm et son épaisseur est de 1mm. Le choix du verre est également dû à pourquoi il permet une bonne caractérisation optique des films.

2.3.4. Nettoyage des substrats

L'état de surface du substrat est primordial, car il conditionne la qualité du futur dépôt. Les substrats doivent être dépourvus de graisse, de rayures et d'aspérités, pour assurer une mouillabilité et une épaisseur de dépôt uniforme sur la totalité de leurs surfaces. Le traitement se fait chimiquement par un procédé choisi illustré dans la figure 2.5.

- Plonger ces lames dans un bain de HCL pendant quelque minute afin d'éliminer les impuretés qui peuvent exister sur le substrat.
- Puis immerger dans l'acétone

- Enfin ces substrats sont rincés avec de l'eau distillée et séchées à l'aide d'une étuve pendant un bon moment.

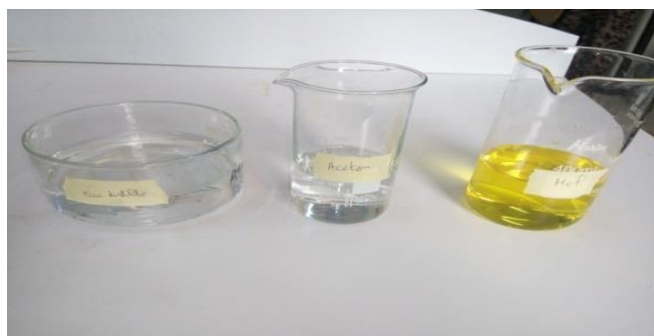


Figure 2. 5: Procédure de nettoyage des substrats

2.3.5. Préparation de la solution pure

Les produits	Quantités
Chlorure de Zinc (II) d'hydraté ($ZnCl_2$)	9 g
Méthanol (CH_3OH)	45 ml
Acide hydrochlorique (HCl)	0.0045 ml
Eau distillée (H_2O)	Des gouttes
Ethanol (C_2H_6O)	45 ml
Glycérol ($C_3H_8O_3$)	0.83 ml
Triméthylamine ($C_6H_{15}N$)	3.91 ml

Tableau 2. 2: Produits utilisés pour la préparation de la solution

Nous nous sommes intéressés à l'obtention de couches minces d'oxyde de zinc pures et dopées par des nanoparticules (NP) d'acétate de cobalt déposées sur le verre, de bonne qualité par la méthode Sol-Gel en utilisant la technique Spin-Coating, Le dopage des couches par l'est effectué avec des taux massiques de dopage de 2%, 4%, 6% et 8%.

Pour élaborer les couches minces d'oxyde de zinc pures nous avons adopté la méthode suivante : On dissout 9g de Chlorure de zinc (II) d'hydraté (98%, Biochem) dans 45ml de méthanol (CH_3OH) sous agitation magnétique constante jusqu'à obtention d'une solution transparente, et ensuite en ajoutant à cette solution 832.5 μL de glycérol ($C_3H_8O_3$). Dans un autre bécher contenant 45 ml d'éthanol on mélange 3915 μL de Triéthylamine avec 45 μL de HCl. Le mélange de deux solutions nous donne la solution finale. On ajoute quelques gouttes d'eau à cette solution finale et en laisse au repos à l'air libre pendant 48h à température ambiante. La solution résultante est complètement blanche.

Les étapes essentielles de préparation de solution sont illustrées sur les figures ci-dessous :

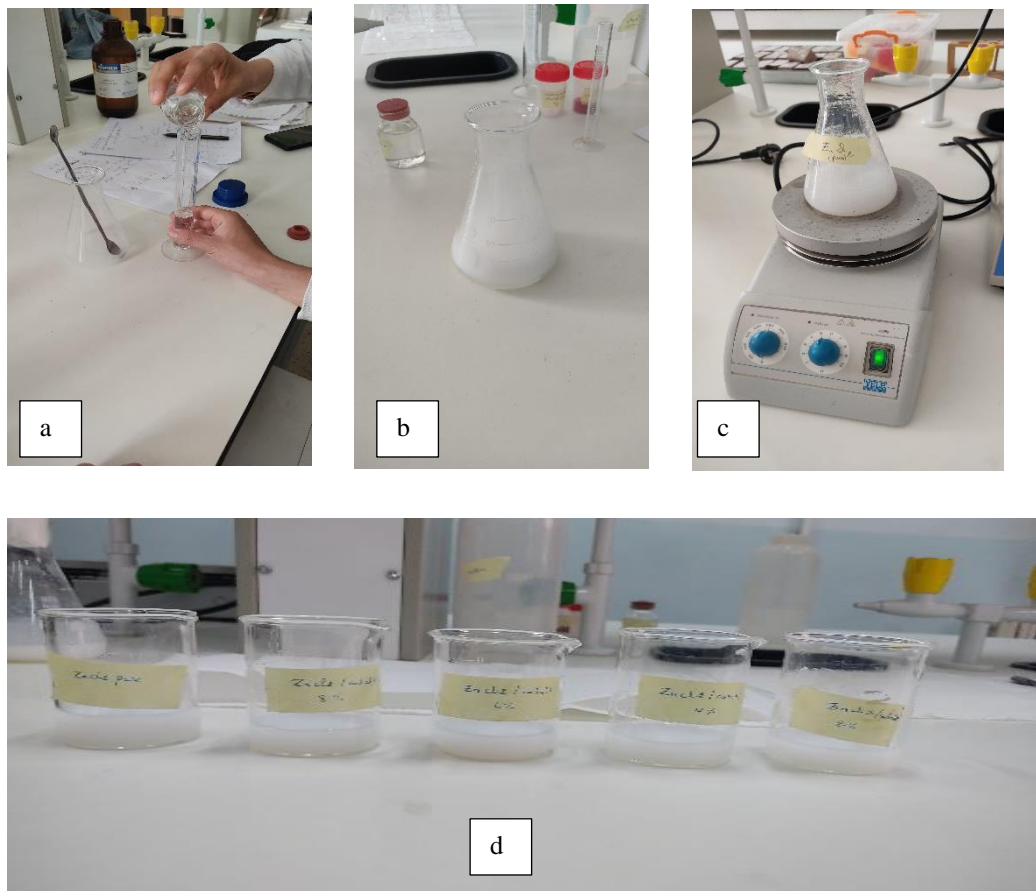


Figure 2. 6: préparation de la solution : (a) début de préparation de solution, (b) solution préparé (c) agitation de solution, (d) divisé la solution préparée final.

2.3.6. Dopage des semi-conducteurs

La solution de dopage par les NP's de Cobalt (Co) a été préparée en dissolvant de l'acétate cobalt ($C_4 H_6 Co O_4 .4H_2 O$) dans une solution non dopée. Pour obtenir un taux de dopage massique de 2%, 4%, 6% et 8% en dissolvant successivement 0.3 g, 0.6 g, 0,9 g et 1,3 g dans 15 ml de la solution pure. La solution devient homogène après agitation à température ambiante pendant 48h. Pendant l'agitation ont obtenu cette solution présentée dans la figure ci-dessus :

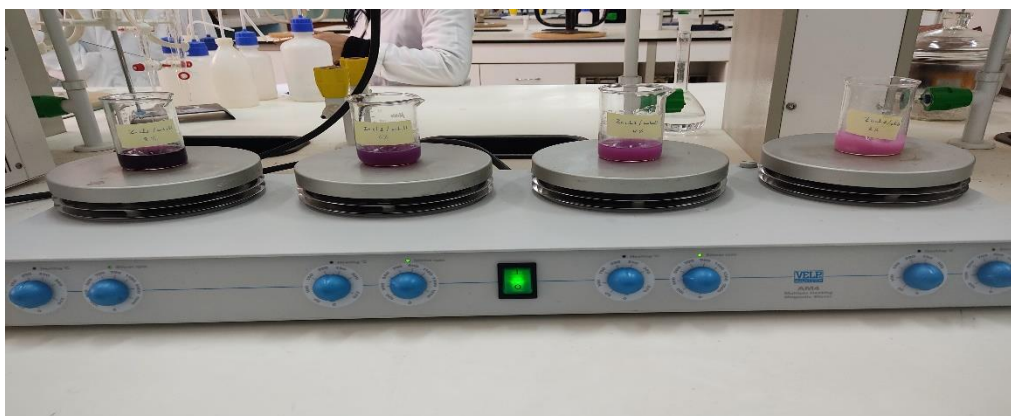


Figure 2. 7: Solution finale sous agitation magnétique (48h)

2.3.7. Traitement thermique

Les couches minces sont amorphes après l'opération de séchage. Le traitement thermique ou recuit, permet d'une part l'élimination des espaces organiques résiduels après séchage, et d'autre part la densification du matériau par cristallisation. Ce n'est qu'après recuit que le matériau désiré peut être obtenu. Après séchage, seul recuit peut éliminer les groupes organiques. Le recuit est généralement effectué à des températures comprises entre 300 °C et 1400 °C [43].

2.3.7.a. Séchage

L'opération de séchage des couches minces est une étape très importante et très délicate, c'est l'une des causes qui rend la réalisation d'un matériau solide difficile en raison des tensions internes apparaissant pendant le séchage et qui peut conduire à la fissuration du matériau. Il consiste à extraire le solvant contenu dans les pores du gel afin de le remplacer par l'air, tout en essayant de préserver au mieux la structure et l'intégrité du réseau solide [44].

L'extraction totale du solvant est possible. Lors du séchage des gels, deux facteurs rendent cette opération délicate.

- La présence de pores de dimensions nanométriques.
- La faible quantité de matière solide rend les propriétés mécaniques des gels très faibles [45].

Selon notre expérience, après le dépôt, le séchage a été effectué dans un four de marque Memmert UN55-53L (figure 2.8) pendant 10 minutes à 100 °C.



Figure 2. 8: Etuve (de marque Memmert UN55- 53L) utilisée pour le séchage.

2.3.7.b. Le recuit

Cette phase est essentielle dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. Ce n'est qu'après ce recuit que le matériau souhaité peut être obtenu. Le recuit est généralement effectué à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C [27].

Une fois les films séchés, ils doivent être placés dans un four à moufles (marque Nabertherm P330) pour recuit à 350°C pendant 2 heures comme indiqué dans la figure suivante :



Figure 2. 9: Un four à moufle (de marque Nabertherm P330).

2.4. Partie de caractérisation

Les techniques de caractérisation des couches minces sont très nombreuses dans notre travail on a utilisé 4 types de caractérisation :

- Caractérisation de la mouillabilité par mesure de l'angle de contact,
- La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR),
- La diffraction des rayons X (structurale),
- La caractérisation morphologique (MEB).

2.4.1. Caractérisation par mesure de l'angle de contact

Le dispositif de mesure de l'angle de contact utilisé pour la caractérisation du traitement par décharge à barrière diélectrique est schématisé sur la figure 2.10.



Figure 2. 10: Dispositif de mesure de l'angle de contact

Ce dispositif consiste essentiellement en :

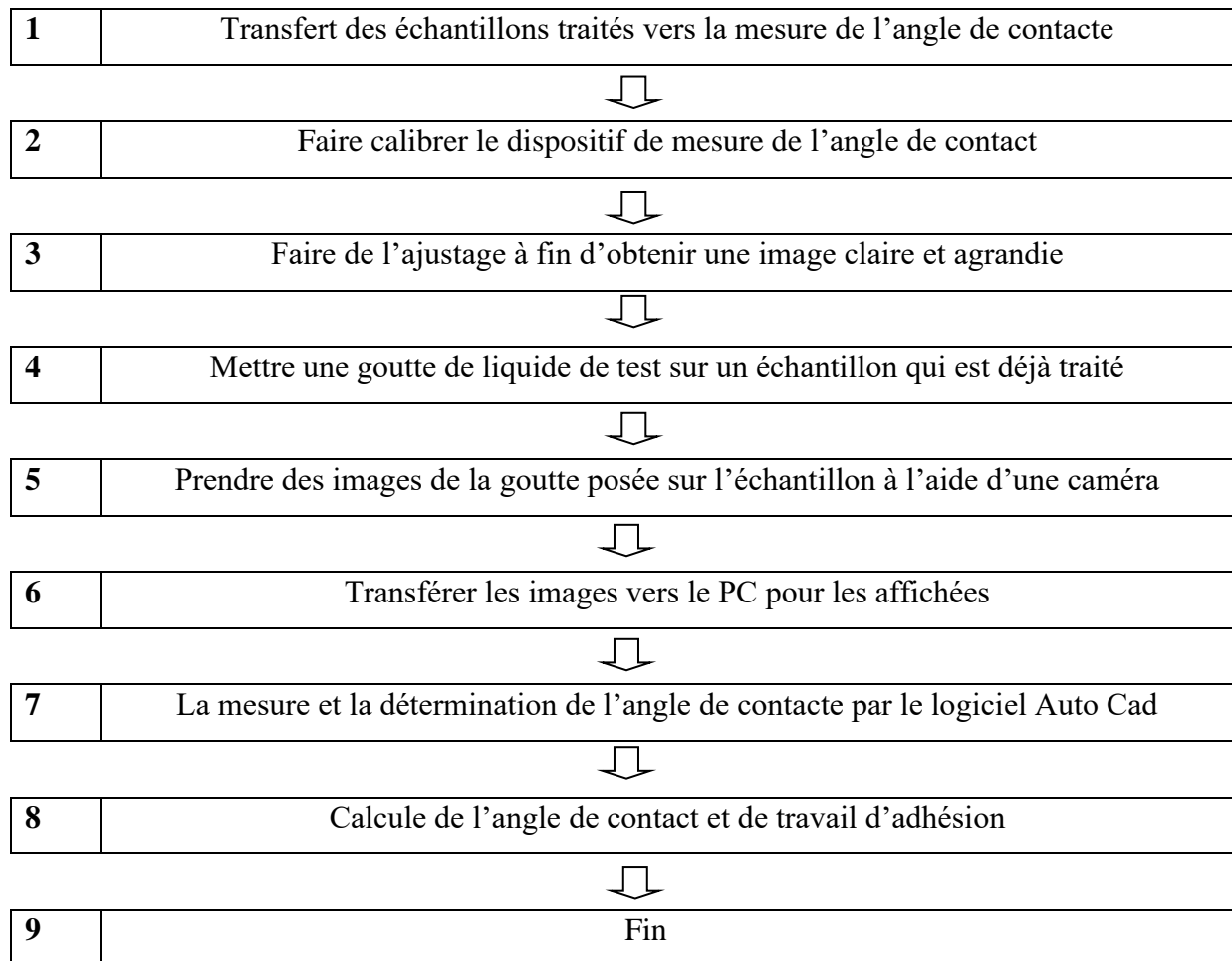
- Une lampe fournissant une lumière blanche pour éclairer un plateau de support d'échantillon.
- Deux seringues permettant de déposer à la surface de l'échantillon à analyser une goutte de petit volume pour les trois liquides (eau H_2O et glycérol $C_3H_8O_3$). Dans notre cas, un volume de 1 à 3 ml a été choisi pour éviter l'effet du poids de la chute sur l'angle de contact (voir chapitre 3).
- Un appareil photo numérique pour prendre une photo de la goutte et puis le transférer sur un PC.

Notez que la mesure de l'angle de contact a été effectuée statiquement dans une atmosphère ambiante. Chaque valeur sélectionnée est le résultat d'au moins une série de trois à cinq mesures. On a supposé une erreur systématique de 5 %.

La mesure et la détermination de l'angle de contact par le logiciel Auto Cad. Lors de l'utilisation de ce dispositif, des réglages ont été effectués pour obtenir une image suffisamment agrandie avec une netteté appropriée.

Plusieurs paramètres doivent être vérifiés avant de commencer l'expérience tels que : l'éclairage, la fixation du porte-échantillon et celle de la caméra pour une image claire et le contrôle du volume de la goutte.

2.4.1.a Procédure de travail



2.4.2. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :[46].

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR en anglais) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé.

Elle permet via la détection des fréquences de vibration caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Le principe de fonctionnement de l'appareil peut être décomposé comme suit :

- Le faisceau lumineux issu d'une source IR est envoyé sur un l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente.
- Après la traversée de l'interféromètre de Michelson, il y a irradiation de l'échantillon à analyser.

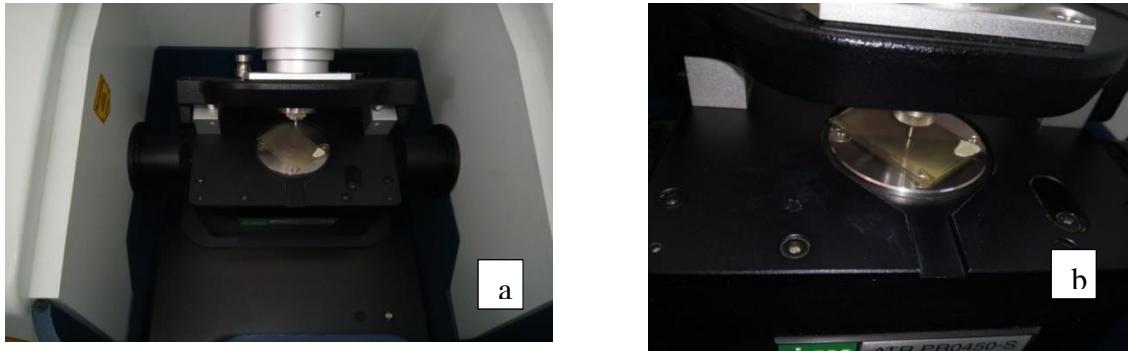


Figure 2. 11: (a) l'interféromètre de Michelson, (b) irradiation de l'échantillon à analyser.

Deux modes sont possibles : réflexion (totale ou atténuée) ou transmission suivant que le faisceau incident se réfléchit ou traverse l'échantillon.

Réception du faisceau réfléchi ou transmis sur le détecteur. Après la conversion du signal, un spectre est alors obtenu.

Le signal collecté par le spectroscope, est ensuite converti en spectre d'absorption par un traitement mathématique (transformée de Fourier).

Les analyses physico-chimiques des films élaborés ont été réalisée à l'aide d'un spectromètre FTIR du type Jasco FT /IR-4200. Les mesures ont été réalisées au Laboratoire de chimie, Département chimie, Université de Bouira.



Figure 2. 12: Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
(marque Jasco FT /IR-4200)

2.4.3. La microscopie électronique à balayage :[3].

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'obtenir des renseignements sur la morphologie de l'échantillon à analyser, de son mode de cristallisation, d'estimer parfois les tailles des cristallites qui forment l'échantillon et d'accéder à l'épaisseur de l'échantillon par une vue latérale.

➤ Principe de MEB

Le principe de balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par des lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Le microscope à balayage utilise un faisceau très fin qui balaye point par point la surface de l'électrode.

Le SEM utilise un filament de tungstène, composé d'une colonne d'électrons, d'un circuit de vide et de la partie électronique. Le tout est contrôlé par un micro-ordinateur. Le canon installé tout en haut de la colonne, produit un faisceau d'électrons qui est focalisé dans une sonde fine, de moins de 5 nm, sur l'échantillon avec un balayage. Les électrons émis par l'échantillon sont recueillis par un détecteur et convertis en un signal amplifié. La résolution permet d'obtenir des grossissements de l'ordre de 200000 fois.

Le dispositif de microscopie électronique à balayage utilisé est la marque JEOL JSM-6360LV au centre de technologie avancée (CDTA) à Alger.



Figure 2. 13: Microscope électronique à balayage [de marque JEOL JSM-6360LV.CDTA d'Alger].

2.4.4. Caractérisation structurale

2.4.4.a. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X est une méthode couramment utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. Elle permet de déterminer la structure et la phase cristalline des matériaux étudiés, ainsi que la taille et l'orientation de leurs grains [47].

- **Principe**

La caractérisation structurale des solides cristallins peut être faite par plusieurs moyens et en particulier par la DRX. En plus de la qualité et la nature cristallines des couches, elle permet de mesurer le coefficient de texture, la taille des grains, les paramètres de mailles, et l'évaluation des contraintes. La DRX consiste à diriger un faisceau monochromatique de rayons X sur un matériau poly cristallin. Une partie du faisceau est réfléchié par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase pour interférer de manière constructive et être ensuite mesurées par le détecteur. Ceci est illustré sur la figure 2.1.

Dans notre travail nous avons utilisés un appareillage de référence qui est un diffractomètre à rayon X : « D8, advance » de longueur d'onde $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ (centre de recherche nucléaire de Birine. Ain Oussera).

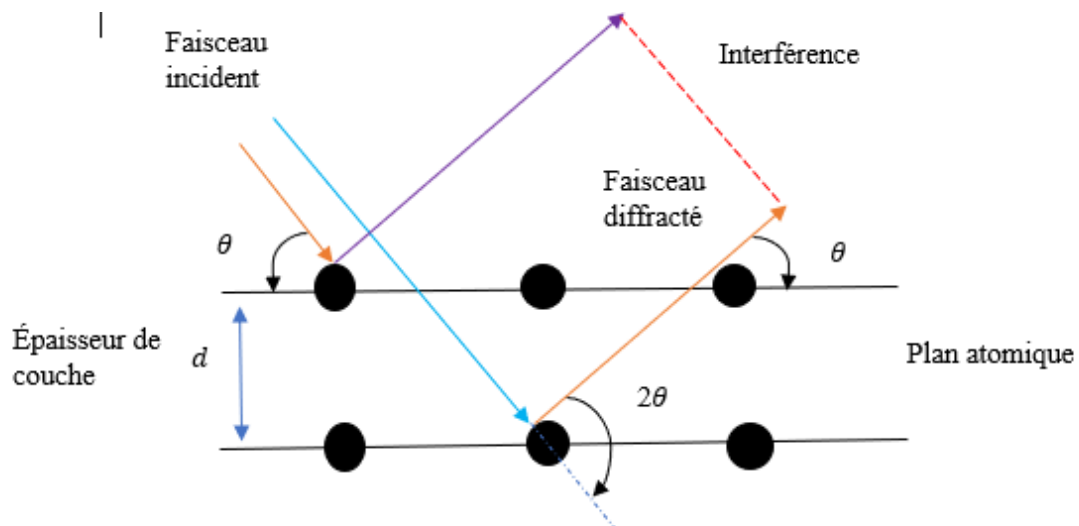


Figure 2. 14: Schéma de diffraction de Bragg [47].



Figure 2. 15: Diffractomètre à rayon X de marque ADVANCE type D8.

2.5. Conclusion

Nous avons subdivisé ce chapitre en trois parties, la première est consacrée à présenter la méthode moyenne harmonique utilisées pour calculer les l'énergie de nous de films. Nous avons présenté également dans la deuxième partie le protocole expérimental utilisé pour l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc par la voie Sol-Gel. Enfin, dans la troisième partie nous avons cité les quatre méthodes de caractérisation : structurale (DRX), morphologique (MEB), physico-chimique (FTIR) et la caractérisation de l'hydrophobicité la par mesure de l'angle de contact.

CHAPITRE 3 :
RÉSULTATS ET
DISCUSSIONS

CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1.Introduction

Dans cette étude, des films minces d'oxyde de zinc préparés par la méthode sol-gel ont été déposés sur des substrats en verre par la technique du spin coating. Les propriétés adhésives des surfaces des films d'oxyde sol-gel (ZnO) avec différentes températures de recuit de 350 à 550°C ont été étudiées. L'hydrophobie des surfaces de ces films d'oxyde a été étudiée par des mesures d'angle de contact. L'énergie de surface des films d'oxyde a été calculée à partir des données d'angle de contact en utilisant la méthode de la moyenne harmonique. Les échantillons ont été caractérisés par des méthodes de microscopie électronique à balayage (SEM), de diffraction des rayons X (XRD) et de spectroscopie infrarouge transformée en Fourier (FTIR).

3.1.1. Conditions expérimentales optimales pour mesurer l'angle de contact

3.1.1.a Effet du temps de mesure

Sur la figure 3.1, nous avons représenté la variation de l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur la surface d'un film élaboré du ZnO pure à 450°C température de recuit en fonction du temps de mesure.

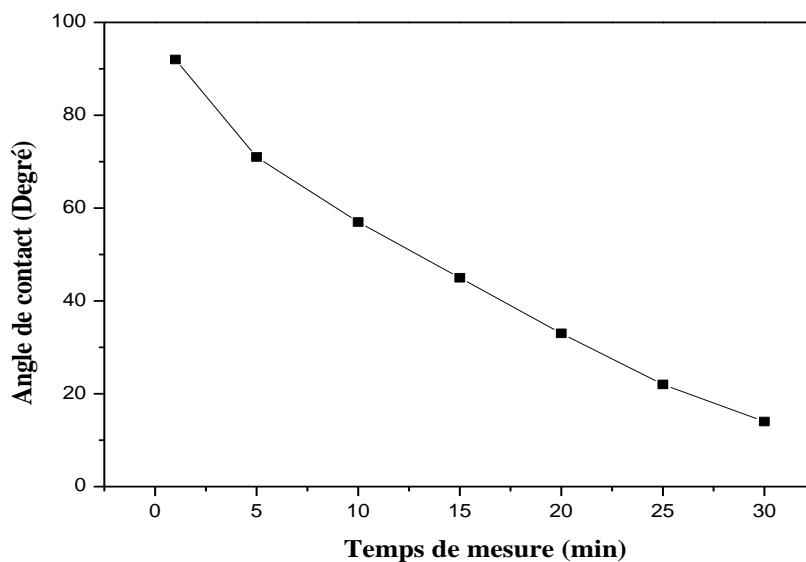


Figure 3. 1: Evolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau d'un film élaboré du ZnO pure à 450°C température de recuit en fonction du temps de mesure

Nous remarquons que l'angle de contact diminue brusquement pour atteindre la valeur 14° après un temps de mesure d'environ 30 minutes. Cette diminution de l'angle de contact peut s'expliquer par l'évaporation du liquide d'eau. Par conséquent, toutes les mesures de l'angle de contact ont été effectuées après 30 secondes.

3.1.1.b Effet de volume de la goutte

L'étude de l'effet de volume de la goutte d'eau a révélé la présence de deux domaines de variation d'angle de contact relativement distincts (figure 3.2). Premier domaine pour les petits volumes de 1 à 3 ml, l'angle de contact reste pratiquement constant. Le second domaine au-delà de 3ml du volume, l'angle de contact commence à diminuer linéairement avec l'augmentation du volume de la goutte d'eau. Cette variation s'explique par l'effet du poids du liquide (effet de gravité). Donc, dans notre cas, pour mesurer l'angle de contact, nous avons choisi une goutte de liquide à faible volume de 1 à 2 ml pour éviter l'effet de son poids.

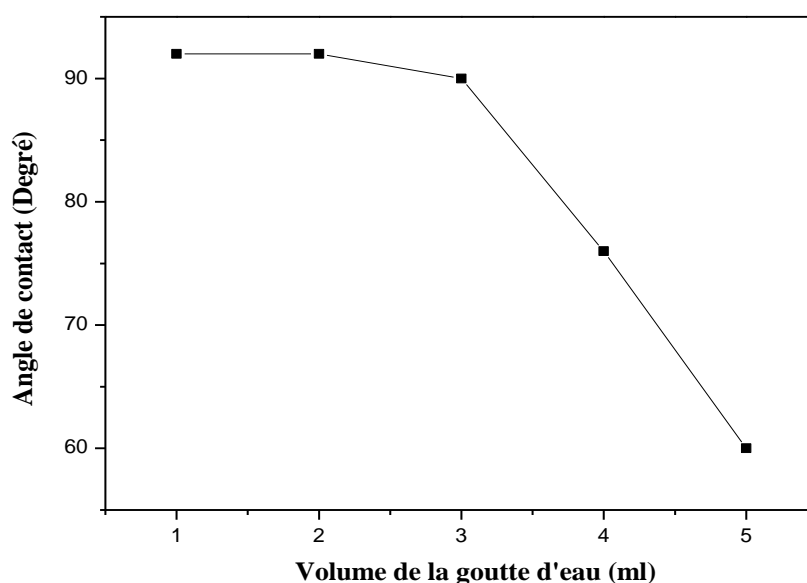


Figure 3. 2: Evolution de l'angle de contact de l'eau en fonction du volume de la goutte pour un film élaboré du ZnO pure à 450°C température de recuit

Les valeurs de l'angle de contact pour les deux liquides (eau H_2O et Glycérol) sont rassemblées dans le tableau suivant :

Liquids	Angle de contact θ (Degrés)
Eau	92
Glycerol	66

Tableau 3. 1: Angle de contact des trois liquides

Nous remarquons une différence importante entre l'angle de contact des deux liquides déposés sur la surface du film élaboré du ZnO pure à 550°C température de recuit.

3.1.2. Analyse de la mouillabilité : mesures de l'angle de contact, du travail d'adhérence et de l'énergie de surface

En vue examinerons l'effet de la température du recuit sur les propriétés adhésives des films minces. Pour cela, nous avons déposées des couches minces d'oxyde de zinc ZnO sur des substrats en verre, après dépôt de trois couches et recuit pendant 1 heure, nous avons réalisé une série d'échantillons à quatre températures de recuit différentes : 350°C, 450°C, 500°C et 550°C. Dans cette partie, nous étudions la variation de l'angle de contact (θ), travail d'adhésion (W_{adh}), et de l'énergie de surface (γ_s) sur ces couches. La figure 3.3 représente la variation de l'angle de contact des deux liquides l'eau et le Glycérol en fonction de la température de recuit.

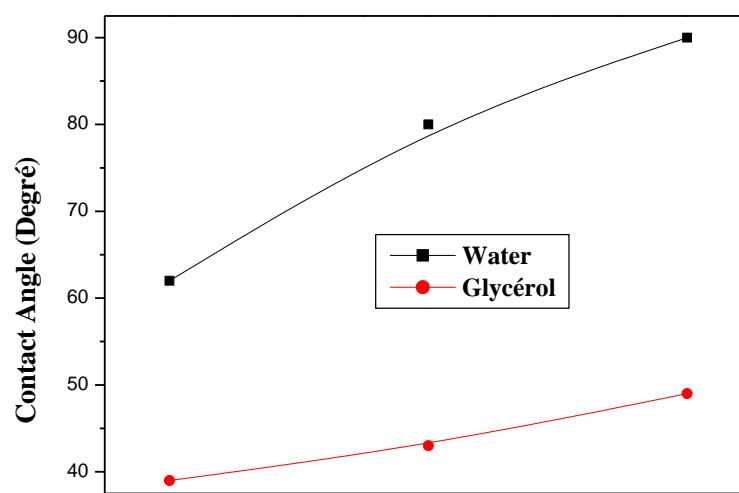


Figure 3. 3: Evolution de l'angle de contact des deux liquides en fonction de la température de recuit.

Pour les deux liquides, Les résultats montrent que l'évolution de l'angle de contact pour différentes températures de recuit suit pratiquement la même allure. Nous remarquons que l'angle de contact croît avec l'augmentation de la température de recuit jusqu'à atteindre une valeur maximale de 92° et 66° pour l'eau et le glycérol respectivement. La figure 3.4 montre la différence qui apparaît entre une photo d'une goutte d'eau déposée sur un film élaboré avec une température de recuit de 350°C (b) et celle d'un film élaboré avec une température de recuit de 550°C (a).

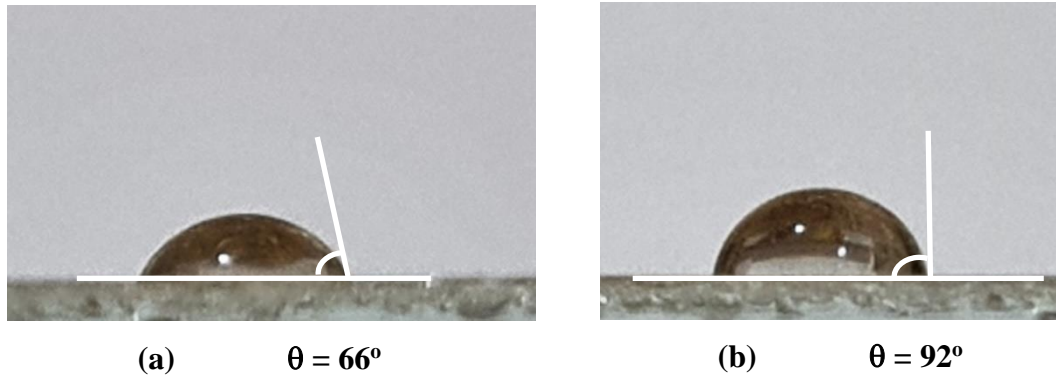


Figure 3. 4: Photo d'une goutte d'eau sur la surface du ZnO

(a) Température de recuit 350°C , (b) Température de recuit 550°C

L'augmentation de l'angle de contact des deux liquides avec l'augmentation de la température de recuit est expliquée par le fait que la température de recuit induit une modification de la surface du ZnO ayant pour résultat la diminution des propriétés hydrophiles des films (propriétés adhésives). En fait, l'augmentation de la température de recuit élimine les espèces neutres actives qui interagissent avec la surface de l'échantillon responsable de l'humidité. [48]. Ces espèces qui peuvent être à caractère oxydant (O, OH.,...) et qui ont montré que la température de recuit induit des changements sur le caractère hydrophile des films traités. Comme l'environnement autour des atomes de zinc à l'interface est nettement différent de celui de la masse, la structure ZnO est thermodynamiquement stable dans la masse mais pas à l'interface [49]. En plus de la composition de la surface, on pense que la rugosité multi-échelle joue un rôle essentiel dans l'augmentation de l'hydrophobie [1]. La figure 3.5. Illustre la variation du travail d'adhésion des deux liquides en fonction de la température de recuit. Signalons que le travail d'adhésion est calculé à partir de la formule suivante : $W_{\text{adhé}} = \gamma(1+\cos\theta)$.

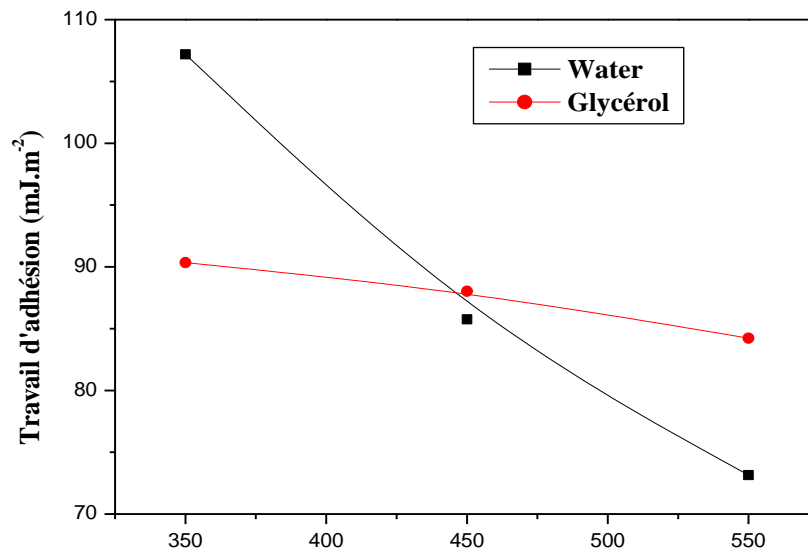


Figure 3. 5: Variation du travail d'adhésion des trois liquides en fonction de la température de recuit.

Lorsque la température de recuit augmente, le travail d'adhésion diminue significativement pour atteindre une valeur minimale d'environ 73 mJ.m^{-2} pour l'eau (liquide polaire), soit une dégradation supérieure à 40 fois celle enregistrée à 350°C . Par contre, cette dégradation n'est pas plus forte pour le glycérol (liquide non polaire) qui présente une diminution du travail d'adhésion qui est d'environ 15% à 550°C . Ce phénomène est donc lié à la disparition en cours de traitement d'un composant polaire [48,50]. Ceci suggère que les films sont fortement texturés et que l'augmentation de la température de recuit provoque une densification de la couche d'oxyde de zinc ZnO. Ce résultat est en bon accord avec ceux récemment rapportés par Naoual AL ARMOUZI et al [51].

Dans le reste de notre travail, nous utiliserons le calcul numérique pour déterminer l'énergie libre de surface avec ses composants. La figure 3.6 illustre la méthode de la moyenne harmonique pour les films fabriqués à différentes températures de recuit.

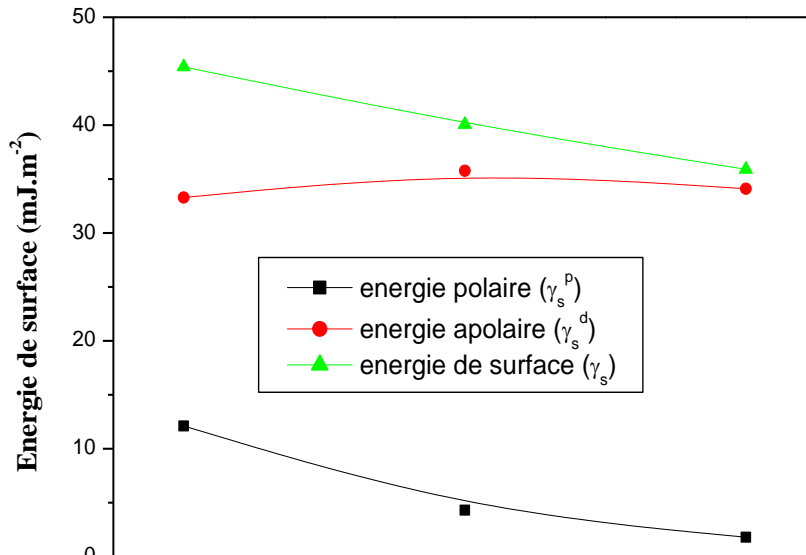


Figure 3. 6: Valeurs calculées de l'énergie libre de surface et ses composantes pour différentes températures de recuits.

L'énergie de surface d'un film élaboré avec une température de recuit de 550°C a une valeur de $\gamma_s=36.809 \text{ mJ.m}^{-2}$ avec une composante dispersive $\gamma_s^d = 34.24 \text{ mJ.m}^{-2}$ et une composante polaire $\gamma_s^p = 1.85 \text{ mJ.m}^{-2}$. La valeur du composant polaire montre la faible mouillabilité et la non-polarité du film. La composante dispersive reste pratiquement constante avec l'augmentation de la température de recuit, qui prouve que l'augmentation de la température de recuit n'a pas d'effet sur la composante apolaire. La diminution de l'énergie de surface est due principalement à la diminution de la composante polaire qui est responsable de l'amélioration de la mouillabilité de la surface du ZnO. Nous pouvons aussi expliquer cette diminution par une désoxydation de la surface du film ZnO [48,49] (voir analyse par FTIR).

3.1.3. Analyse FT-IR

Pour mieux cerner l'influence de recuit sur la composition du matériau déposé, nous avons reporté sur la figure 3.9 les spectres FTIR des films élaborés avec différentes température du recuit (450 °C, 500°C et 550 °C).

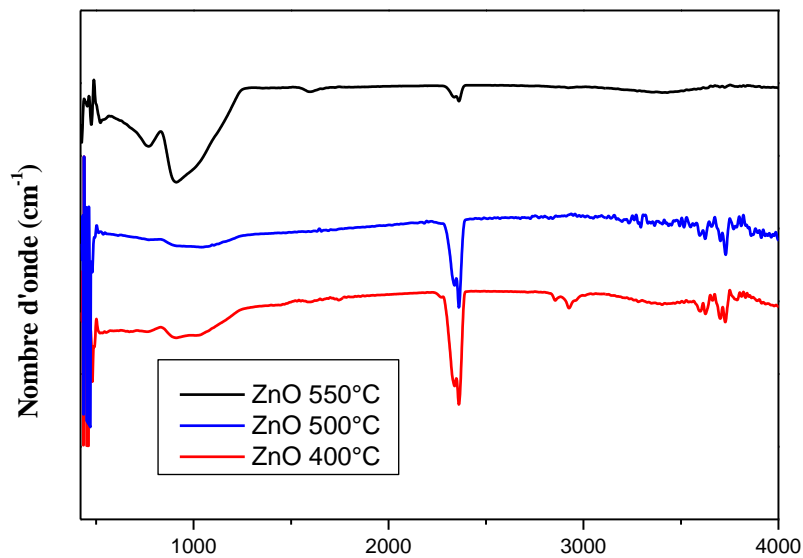


Figure 3. 7: Evolution des spectres FTIR du film mince d'oxyde de zinc pour différentes températures de recuit

Pour une température de recuit de 400°C, le spectre FTIR des films minces de ZnO montre que la large bande d'absorption à 3432 cm^{-1} correspond au groupe fonctionnel hydroxyle (OH). Ces groupes sont probablement dus à l'oxydation de la surface du film mince [52]. Cependant, nous remarquons sur cette même figure que lorsque la température de recuit augmente, les intensités des groupes hydroxyles diminuent. En effet, l'augmentation de la température de recuit induit une diminution des espèces actives réagissant avec la surface du film de ZnO en raison de la désoxydation de la surface [53]. La couche devient donc de nature hydrophobe et peu sensible aux vapeurs polaires. La diminution des groupes hydroxyles avec l'augmentation de la température de recuit a été retenue pour confirmer la densification du film élaboré [54], le film présente dans ce cas une structure en réseau due à la création de contraintes entre les atomes du film [55] qui conduisent à la croissance d'un film hautement réticulé [56,57] et par conséquent à une diminution du nombre ou de la section des pores dans les films déposés.

3.1.4. Analyse morphologique

Des observations par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées pour déterminer l'effet de la température de recuit sur la morphologie de surface des films minces. Dans ce but, nous avons comparé les images MEB enregistrées sur trois échantillons pour différentes températures de recuit (Figure 3.8).

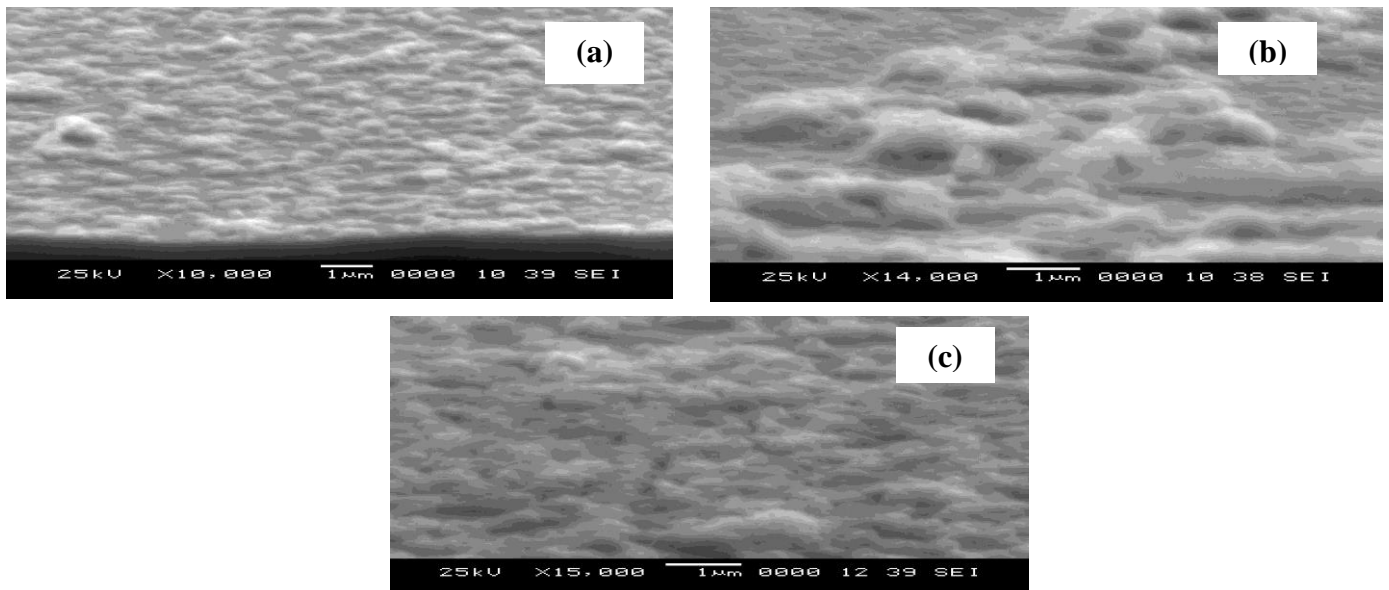


Figure 3. 8: Surface d'une couche mince d'oxyde de zinc. (a) recuit à 450°C, (b) recuit à 500°C, (c) recuit à 550°C.

Les images MEB nous ont permis d'observer la texture et l'état de surface de nos couches de ZnO élaborées par la méthode Sol-Gel. A partir de ces images, nous pouvons observer que la morphologie des échantillons élaborés est nanostructurée avec des agglomérats de différentes formes, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres répartis aléatoirement sur la surface. Alors que l'échantillon préparé à 550°C présente une formation de type nuageux. L'augmentation de la température de recuit conduit à la condensation des agglomérats, ce qui conduit à une structure dense. Par conséquent, le recuit entraîne une amélioration de la surface de ces couches. Le comportement hydrophobe de la couche déposée à 550°C peut être attribué à l'augmentation de la rugosité du film déposé [59]. En raison de leur énergie libre de surface élevée, les oxydes métalliques ont un caractère hydrophile [53]. L'angle de contact d'une goutte d'eau est généralement abaissé lorsque la rugosité de surface de ces matériaux augmente.

3.1.5. Analyse par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X des films préparés en fonction de la température de recuit sont présentés dans la Figure 3.9.

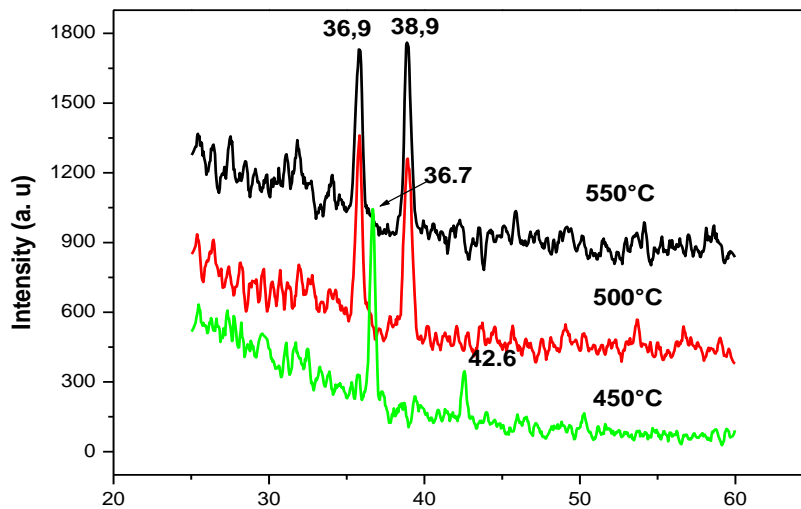


Figure 3. 9: Evolution des spectres de diffraction des RX des couches minces du ZnO à différentes températures de recuit : du haut en bas : $T^\circ = 550^\circ\text{C}$, $T^\circ = 500^\circ\text{C}$ et $T^\circ = 450^\circ\text{C}$.

A partir de ces spectres, on remarque que le spectre XRD obtenu dans les films et élaboré à 450°C présente une apparence de 2 lignes. La première ligne ($2\theta=35,496^\circ$) correspond au plan (002) et la seconde ($2\theta=38,731^\circ$) correspond au plan (111). Cela explique le début de la cristallisation. Nous observons une augmentation de la ligne par rapport au plan (002) et une augmentation du pic par rapport au plan (111) lorsque la température monte à 550°C . Les films recuits à 550°C , par contre, montrent une augmentation des deux lignes obtenues à ($2=35,496^\circ$) et ($2=38,731^\circ$). Selon les plans (002) et (111), respectivement, avec une diminution de la pleine largeur à demi-maximum (FWHM) de ces deux lignes et l'émergence d'une troisième ligne ($2=32,497^\circ$) correspondant au plan (-110). L'apparition de ce nouveau pic s'explique par l'influence de la température de recuit sur la cinétique de croissance. À des températures plus élevées, les précurseurs auront une plus grande mobilité qui peut favoriser la croissance dans plusieurs directions. La diminution de (FWHM) indique l'amélioration de la cristallinité du film [58]. Sur la base de cette analyse, nous pouvons voir que l'intensité des pics dans les spectres XRD augmente à mesure que la température de recuit augmente. Cette augmentation de l'intensité maximale est accompagnée d'une diminution de leur (FWHM), qui se transforme en une augmentation de la taille des grains. On peut expliquer cela par le processus de recristallisation et de développement cristallin dû à une simple augmentation de la température de recuit [60,61]. Cela suggère que les films sont très texturés et que l'augmentation de la température de recuit provoque une meilleure cristallisation de la couche et une confirmation de la formation de ZnO oxyde de zinc.

3.2. Conclusion

Des films minces de ZnO ont été synthétisés avec succès sur des substrats en verre à partir d'un procédé de spin-coating sol-gel avec différentes températures de recuit. L'hydrophobie, la morphologie et la structure des échantillons ont été étudiées. L'étude expérimentale de la mouillabilité de surface des films minces de ZnO a montré qu'une augmentation de la température de recuit induit une augmentation de l'angle de contact et par conséquent une diminution de l'énergie de surface due à la diminution de sa composante polaire. Les films minces deviennent donc de nature hydrophobe. L'analyse FTIR révèle que l'augmentation de la température de recuit induit une désoxydation de la surface du film ZnO conduisant à un changement des propriétés adhésives de la surface. L'analyse SEM a montré que la morphologie des échantillons élaborés est nanostructurée avec des agglomérats de différentes formes, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres distribués aléatoirement sur la surface. L'augmentation de la température de recuit conduit à une condensation de ces agglomérats qui donne une structure dense et rugueuse. L'analyse DRX a permis de constater que les films d'oxyde de zinc (ZnO) sont fortement texturés sur nos substrats. Les résultats DRX montrent également que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la température et c'est ce qui confirme les résultats précédents (le phénomène de recristallisation et de croissance des cristallites).

Conclusion générale

Conclusion générale

Le but que nous nous sommes fixés dans ce travail consiste à étudier l'effet température de recuit sur les propriétés adhésives des couches minces élaborer par voie Sol-Gel sur des substrats en verre. Cette étude a été faite à travers :

- L'étude de la mouillabilité des surfaces (mesure de l'angle de contact et mesure de l'énergie de surface).
- La détermination de la topographie et la rugosité des films par la microscopie électronique à balayage (MEB).
- La structure chimique de la surface par l'enregistrement des spectres infrarouges à réflexions internes multiples (FTIR-ATR).
- L'identification de la nature et la structure des couches minces (aussi cristallins qu'amorphes) par la diffraction des rayons X(DRX)

Les résultats que nous avons présentés dans ce travail montrent que l'étude de l'évolution de l'angle de contact à prouver qu'une augmentation de la température de recuit induit une augmentation de l'angle de contact. Par conséquent, une diminution de l'énergie de surface due à diminution de la composante polaire de l'énergie de surface.

D'après les résultats obtenus par la DRX, on a constaté que les films sont fortement texturés et que l'augmentation de la température du recuit provoque une meilleure cristallisation de la couche et une confirmation de la formation d'oxyde de zinc (ZnO) sur nos substrats.

L'analyse par MEB a montré une morphologie nanostructurée avec une amélioration surfacique des couches déposées ainsi qu'une confirmation du phénomène de recristallisation et de croissance des cristallites et de l'épaisseur en fonction de la température de recuit.

La spectroscopie infrarouge (FTIR) montre la diminution des groupements hydroxyles (OH) dont l'intensité diminuée avec l'augmentation de la température de recuit et par conséquent la diminution des propriétés adhésive des films.

En termes de perspectives, nous proposons d'approfondir d'avantage le travail effectué pour l'élaboration de meilleures couches d'oxyde de zinc, en utilisant d'autres substrats.

Liste des références

- [1] Yan-Yan Xie, Xiao-Hui Hu, Yan-Wen Zhang, Fazli Wahid, Li-Qiang Chu, Shi-Ru Jia, Cheng Zhong, Development and antibacterial activities of bacterial cellulose/graphene oxide-CuO nanocomposite films, *Carbohydrate Polymers*. 229 (2020) 115456. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115456>.
- [2] Debashri Paul, Shubham Mangla, Sudarsan Neogi, Antibacterial study of CuO-NiO-ZnO trimetallic oxide nanoparticle, *Materials Letters*. 271 (2020) 127740. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127740>
- [3] Sanam Anvari, Hamidreza Hajfarajollah, Babak Mokhtarani, Mobin Enayati, Ali Sharifi, Mojtaba Mirzaei, Antibacterial and anti-adhesive properties of ionic liquids with various cationic and anionic heads toward pathogenic bacteria, *Journal of Molecular Liquids*. 221 (2016) 685–690. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.09.022> .
- [4] Sukdev Dolai, Rajkumar Dey, Shamima Hussain, Radhaballav Bhar, Arun Kumar Pal, Photovoltaic properties of F:SnO₂/CdS/CuO/Ag heterojunction solar cell, *Materials Research Bulletin*. 109 (2019) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.09.022> .
- [5] D. Naveena, T. Logu, R. Dhanabal, K. Sethuraman, A.Chandra Bose, Comparative study of effective photoabsorber CuO thin films prepared via different precursors using chemical spray pyrolysis for solar cell application, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 30 (2019) 561–572. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-0322-4>.
- [6] Simone Kreve, Andréa C. Dos Reis*, Bacterial adhesion to biomaterials: What regulates this attachment, A review *Japanese Dental Science Review*. 57 (2021) 85-96. <https://doi.org/10.1016/j.jdsr.2021.05.003>.
- [7] Gaoqi Wang, Lei Chen, Ding Weng, Jiadao Wang, Role of extracellular polymeric substances in the adhesion interaction of *Streptococcus mutans* on TiO₂ and SiO₂ surfaces with different wettability, *Colloid and Interface Science Communications*. 39 (2020) 1003158. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2020.100315> .
- [8] Teresa R.Scheuerman, Anne K.Camper, Martin A.Hamilton, Effects of Substratum Topography on Bacterial Adhesion, *Journal of Colloid and Interface Science*. 208 (1998) 23–33. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5717> .

- [9] S.Hraeich : " Élaboration et caractérisation des films minces chalcogénures à base de cadmium et de cuivre pour des applications photovoltaïques ".Thèse doctorat, l'université mentouri Constantine, 2013.
- [10] I.Rahammia, I.Bahi : " Synthèse et caractérisation des films minces de sulfure de cuivre (Cu₂S) déposées par bain chimique ".Mémoire master, université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi,2018.
- [11] T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, Thin Solid Films, 445 (2003) 268
- [12] J.Brinker, G.W. Scherer, the physics and chemistry of sol-gel processing, Sol-gel science Academic Press, 1990
- [13] H. Benelmadjat, "élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs", thèse magister, université des frères Mentouri, Constantine, 2007.
- [14] S.SAHLI, notes de cours : nanotechnologie. Université des frères Mentouri Constantine, 30 p.
- [15] W.Belouadah, A.Bradcha : " Étude des propriétés des couches minces à base de ZnO par évaporation ". Mémoire master, université Mohamed Boudiaf - M'sila, 2017/2018.
- [16]J.A. M. Deoca-Valero, : "Elaboration du carbure et nitrure de titane par des procédés chimiques et physiques en phase vapeur : caractérisation de la microstructure", thèse de doctorat, E.D.S.C – Université Bordeaux- France, 2002.
- [17] S.Mehadjebi : " La synthèse des nano poudres de Cu O avec la méthode précipitation Sol-Gel en utilisant le précurseurCuSO₄ et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques". Mémoire de magister, université mentouri-constantine. 2015.
- [18] C .Khemies : "Synthèse et caractérisation de couches minces nanostructurées de ZnO/CuO par la technique sol-gel ".Doctoral dissertation, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA, 2019.
- [19] I.Gelard, " hétérostructures d'oxydes multiferroïques de manganites de terres rares hexagonaux RMnO₃—Elaboration par MOCVD à injection et caractérisations structurales et physiques ", Thèse de doctorat, Grenoble, Institut polytechnique, 2009 , pp.46.
- [20] P.S.Kumar, M.Selvakumar, S.G.Babu, S.Karuthapandian: " CuO/ZnO nanorods : An affordable efficient p-n heterojunction and morphology dependent photocatalytic activity against organic contaminants ". Journal of Alloys and Compounds, S0925-838830149-4, vol. (17) ,2017.

- [21] Righini, Giancarlo C., and Andrea Chiappini. "Glass optical waveguides: a review of fabrication techniques." *Optical Engineering* 53.7 (2014)
- [22] Majumder, S.B., M. Jain, P.S. Dobal and R.S. Katiyar, 2003. *Material Science and Engineering B.*, 103: 16-25.
- [23] T.Banouh, D.Aoun : " Élaboration des couches minces par le procédé Sol-Gel type spin coating ". Mémoire master, université Akli Mohand oulhadj, Bouira, 2017/2018.
- [24] M. Maache " Elaboration de films minces d'oxydes semi-conducteurs par voie Sol-Gel ". thèse doctorat, université mohamed khider de biskra(2014)
- [25] S. Rabaste : "Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nano cristaux semi-conducteurs de CdSe". thèse de doctorat, université Claude Bernard , Lyon 1 (2003).
- [26] E.Saliha : "Contribution à l'étude structurale et physique des couches minces de TiO₂ Obtenues avec la méthode sol-gel ". U.kasdi merbah ouargla (2014).
- [27] R. P. Spiers, C. V. Subbaraman, et W. L. Wilkinson. (*Chemical Engineering journal*).(1994).
- [28] M. D. Mirouse, "L'apport de l'infrarouge à l'analyse", Société THERMO Optek, Nicolet, France AVH Association- 5 th Symposium- Reims, March 1998.
- [29] F.A. Batzias, D.K. Sidoras *.Simulation of methylene blue adsorption by salts-treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 8– 17.
- [30] J.P. Boilot, F. Chaput, L. Malier, A. Brun, Y. Lévy et J.-P. Galaup. *Images de la Physique*, 44 (1998)
- [31] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, and H. Shen, *J.App.Phys.*, 85 (1999)
- [32] S.M. Mirabedini, H.Rahimi, Sh. Hamedifar, S.M. Mohseni, " Microwave irradiation of polypropylene surface: a study on wettability and adhesion ", *International Journal of Adhesion & Adhesives* 24, P.P 163-170, (2004).
- [33] D.OUIS, Nanocomposites hybrides à base de nanoparticules inorganiques greffées de polymère conducteur à base de l'aniline et de lap-benzoquinone: Élaboration, caractérisation et comportement électrochimique. Diss. 2020.

- [34] F. Chaueikani : " Étude des potentialités de couches minces sol-gel dopées par des nanoparticules magnétique pour la réalisation de composants magnéto-optiques intégré ". Thèse de doctorat, université jean monnet de saint-étienne, 2008.
- [35] A. Bellel : "Traitement de surfaces de polymères par décharge couronne et plasma". Thèse de Doctorat d'état en Electronique, Option Composants, Université de Constantine, 2004.
- [36] C. Audrey : "Elaboration et caractérisation de film nano composites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de Co2 ". Thèse de doctorat, université de Toulouse France, 2012.
- [37] N. Saad, " caractérisation par ondes acoustiques des surfaces fonctionnalisées ", thèse doctorat, l'université de valenciennes et du hainaut-cambriisis et de l'université libanaise de beyrouth, 29/09/2012.
- [38] M. Nouicer : " Etude de l'effet de la composition d'une couche mince et de ses conditions d'élaboration par plasma froid à partir de vapeurs organosiliciées sur les propriétés de surface d'un film polymérique ", thèse doctorat, Université des frères
- [39] Z. Dan : " Modification des propriétés de surface de matériaux lignifiés : Impact d'un greffage par voie physique ", thèse doctorat , paris, L'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement, 17 Janvier 2011.
- [40] L. Courard, F. Michel : "énergies libres de surface des liquides et des solides : une approche de la compréhension des phénomènes inter faciaux ", s. d., 10.
- [41] H. Hashim, S. F. A. Samat, S. S. Shariffudin and P. S. M. Saad, "Investigation of Annealing Temperature on Copper Oxide Thin Films Using Sol-Gel Spin Coating Technique, Materials Science and Engineering". 340 (2018) 012008. <https://doi:10.1088/1757-899X/340/1/012008>.
- [42] S. Bhuvaneshwari and N. Gopalakrishnan : "Hydrothermally synthesized Copper Oxide (CuO) superstructures for ammonia sensing " J. Colloid Interface Sci., 2016.
- [43] H. Guézénoc : " Contribution à l'étude de l'adhérence acier/polymère par la mise en oeuvre de traitements de surfaces par plasma froid basse fréquence (2.5 kHz) ", Thèse de doctorat, Université de Paul Sabatier, Toulouse, (1994).
- [44] J. Sarlaboux : " Etude de l'évolution des propriétés du polypropylène Bietiré, Après un traitement par décharges électriques ", Thèse de doctorat, Université de Paul Sabatier, Toulouse, N°859, (1983).

- [45] S. Petit-Boileau : " Préparation de surface du PET avant métallisation : étude et comparaison des procédés laser excimère et plasma hors-équilibre ", Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, (2003).
- [46] I.HAFAID : "Etudes physico-chimique de capteurs à base de nanomatériaux pour des applications biomédicales ", thèse de doctorat, université INSA, Lyon, 26 juin 2009.
- [47] A. BEJAOUI : " Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre (II) (CuO) : Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz ", thèse de DOCTEUR en Sciences pour l'Ingénieur De l'Université Aix Marseille et de l'Université de Carth
- [48] A. Belle a , S. Sahli a , * , Z. Ziari a , P. Raynaud b , Y. Segui b , D. Escaich b , "Wettability of polypropylene films coated with SiO_x plasma deposited layers", *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 129–135. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.100>
- [49] transitionSheng-Hung Tu, Hsing-Chen Wu, Cyuan-Jhang Wu, Shao-Liang Cheng, Yu-Jane Sheng, Heng-Kwong Tsao, "Growing hydrophobicity on a smooth copper oxide thin film at roomtemperature and reversible wettability transition", *Applied Surface Science*. 316 (2014)88–92. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.183>
- [50] Z. Ghorannevis • M. T. Hosseinejad, M. Habibi • P. Golmahdi, "Effect of substrate temperature on structural", morphological and optical properties of deposited Al/ZnO films, *JTheor Appl Phys*. 9 (2015) 33–38. DOI 10.1007/s40094-014-0157-1
- [51] Naoual AL ARMOUZI, Youssef Najih, Mesbah EL YAGOUBI, "Effect of temperature on the wettability of CuO nanowires", Nourreddine KOUIDER, Mustapha MABROUKI. *IOSRJESTFT*. 10 (2016) 31-36. DOI: 10.9790/2402-1011013136
- [52] Jessica Lillo-Ramiro, Jorge M. Guerrero-Villalba, María de L. Mota-González,b,Francisco S. Aguirre- Tostado, Gerardo Gutiérrez-Heredia, Israel Mejía-Silva, Amanda Carrillo- Castillo, " Optical and microstructural characteristics of CuO thin films by sol gel process and introducing in non-enzymatic glucose biosensor applications", *Optik International Journal for Light and Electron Optics*. 229 (2021) 166238. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.166238>.
- [53] Jiangyou Long, Minlin Zhong, Hongjun Zhang, Peixun Fan, "Superhydrophilicity to superhydrophobicity transition of picosecond laser microstructured aluminum in ambient air", *Journal of Colloid and Interface Science*. 441 (2015) 1–9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.015>.

- [54] Guoyong Wang, Tong-Yi Zhang, "Oxygen adsorption induced superhydrophilic-to-superhydrophobic transition on hierarchical nanostructured CuO surface *Journal of Colloid and Interface Science*". 377 (2012) 438–441. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2012.03.035>.
- [55] Alaa M. Abd-Elnaiema, 1,*, M.A. Abdel-Rahima, 1 , Samar Moustafaa, b,1 , "Comparative investigation of electronic properties of As-70 at.% Te thin films: Influence of Ga doping and annealing temperature", *J NON-CRYST SOLIDS*. 540 (2020) 120062. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120062>.
- [56] C.S. Sandu, V.S. Teodorescu, C. Ghica, B.Canut, M.G. Blanchin, J.A. Roger, A.Brioude, T. Bret, P. Hoffmann, C. Garapon, "Densification and crystallization of SnO₂:Sb sol-gel films using excimer laser annealing", *Applied surface science*. 208-209, 382–387(2003) [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)01412-5](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)01412-5)
- [57] Yonghai Kang, Youming Chen, Yuxin Wen, Bo Wu, Mengbin Song, "Effects of structural relaxation and crystallization on the corrosion resistance of an Fe-based amorphous coating", *J NON-CRYSTALS*. 550 (2020) 120378. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120378>.
- [58] N. TOUKA, D. TABLI, K. BADARI, "Effect of annealing temperature on structural and optical properties of copper oxide thin films deposited by sol-gel spin coating method", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 21 (2019) 698 – 701. <http://old.joam.inoe.ro/>
- [59] Juncal Estella, Jesu's C. Echeverri'a, Mariano Laguna, Julia'n J. Garrido, "Silica xerogels of tailored porosity as support matrix for optical chemical sensors. Simultaneous effect of pH, ethanol:TEOS and water:TEOS molar ratios, and synthesis temperature on gelation time, and textural and structural properties", *J NON-CRYST SOLIDS*. 353 (2007) 286–294. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.12.006>
- [60] Dong Wang a , Z.Q.Chen a , *, D.D.Wanga, J.Gong a , C.Y.Cao b , Z.Tang b , L.R.Huang c , "Effect of thermal annealing on the structure and magnetism of Fe-doped ZnO nanocrystals synthesized by solid state reaction", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322 (2010) 3642–3647. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.07.014>.
- [61] E.S. Rajalekshmi a,b,*, A. Moses Ezhil Raj a,b, , "Effect of substrate temperature on structural and morphological studies by spray pyrolysed ZnO thin films ", *Solid State Communications*. 338 (2021) 114479. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114479>

Résumé

Dans cette étude, les propriétés adhésives des surfaces du film d'oxyde sol-gel (ZnO) avec différentes températures de recuit de 350 à 550 °C ont été étudiées. L'hydrophobicité de ces surfaces de film d'oxyde a été étudiée par des mesures d'angle de contact. L'énergie de surface des films de (ZnO) a été calculée à partir des données d'angle de contact en utilisant la méthode de la moyenne harmonique. Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X (XRD), microscope électronique à balayage (SEM) et infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR). L'augmentation de la température de recuit induit une réduction des propriétés hydrophiles des films (propriétés adhésives). L'analyse par spectroscopie FTIR a révélé que la diminution des groupes polaires (hydroxyles) conduit à une amélioration des propriétés hydrophiles de surface. Les images MEB montrent que l'augmentation de la température de recuit induit une augmentation de la rugosité de surface de (ZnO) qui diminue encore l'angle de contact des gouttelettes d'eau sur la surface. La caractérisation structurale par XRD révèle que les films ainsi préparés étaient en phase ténorite et ont un haut niveau de pureté et de cristallinité.

Mots clés : sol-gel , couche mince , oxide de zinc , spin-coating

abstract

In this study, the adhesive properties of the sol-gel oxide (ZnO) film surfaces with different annealing temperature 350 to 550°C have been investigated. Hydrophobicity of these oxide film surfaces was studied by contact angle measurements. The surface energy of the (ZnO) films was calculated from contact angle data using harmonic mean method. Samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and Fourier-transform infrared (FT-IR). The increase in annealing temperature induces a reduction in the hydrophilic properties of the films (adhesive properties). The FTIR spectroscopy analysis revealed that the decrease of polar groups (hydroxyls) lead to an improvement of the surface hydrophilic properties. SEM images show that the increase in annealing temperature induces an increasing in the surface roughness of (ZnO) which further decreases the contact angle of the water droplets on the surface. The structural characterization by XRD reveals that the as prepared films were tenorite phase and have a high level of purity and crystallinity.

Keywords: Sol-Gel, thin films, Zinc oxide ,Spin Coater

ملخص

في هذه الدراسة ، تم فحص الخواص اللاصقة لأسطح غشاء أكسيد هلام سول (ZnO) بدرجات حرارة تليدين مختلفة 350 إلى 550 درجة مئوية. تمت دراسة مقاومة الماء لأسطح أفلام الأكسيد هذه عن طريق قياسات زاوية التلامس. تم حساب الطاقة السطحية لأغشية (ZnO) من بيانات زاوية التلامس باستخدام طريقة المتوسط التوافقي. تميزت العينات بوجود حيود الأشعة السينية (XRD) والميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM) والأشعة تحت الحمراء المحولة فورييه (FT-IR) ، وتؤدي الزيادة في درجة حرارة التليدين إلى تقليل الخواص المحبة للماء للأغشية (الخواص اللاصقة). أظهر التحليل الطيفي FTIR أن تناقص المجموعات القطبية (الهيدروكسيل) يؤدي إلى تحسين الخواص المحبة للماء السطحية. تُظهر صور SEM أن الزيادة في درجة حرارة التليدين تؤدي إلى زيادة خشونة السطح لـ (ZnO) مما يقلل زاوية التلامس لقطرات الماء على السطح. يكشف التوصيف الهيكلي بواسطة XRD أن الأفلام المحضرة كانت في طور التينوريت ولها مستوى عالٍ من النقاء والتبلور

الكلمات الدلالية : سول-جل , الطبقات الرقيقة , أكسيد الزنك , الطلاء بالدوران