



Mémoire de Master

Présenté au

Département : Génie Électrique

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Electronique

Spécialité : Electronique des systèmes embarqués

Réalisé par :

MOSTEFOUI Oussama

Et

BEDRANE Khalil

Thème

Amélioration des propriétés hydrophobes des couches minces d'oxydes métalliques élaborés par le procédé sol-gel-applications dans le domaine des cellules solaires

Soutenu le:..../..../2022

Devant la commission composée de :

M. Kamel SAOUDI	M.C.A	Univ. Bouira	Président
M. Ali BOUGHAROUAT	M.C.A	Univ. Bouira	Encadreur
M. Nora KIRECHE	M.C.B	Univ. Bouira	Examineur

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

A mes parents

A mes frères et mes sœurs. nedjla , abdou maria

A toute ma famille mourad karim mustapha youcef karim amin ismail

A tous mes amis (es) kadirou , yakoub , oussama , moussa , oussama ,

basit , said , hocine , lichem , marouan , miti , ghiles , rokho , miloud

, adel , louannes , chaima , sara , serour , arwa , sarah , kami

A tous ceux que j'aime

Qu'ils trouvent ici l'expression de toute ma reconnaissance

khalil

Je dédie ce modeste travail à :

*A mes parents pour leur amour inestimable, leur confiance, leur soutien,
Leurs sacrifices et leurs encouragements.*

A ma très chère famille à laquelle je dois tout.

*A mes très chers amis (es). kadirou , yakoub , khalil , moussa , faycel ,
hichem , marouan , oussama , said , hocine , aymen , moh , louannes*

*A tous les enseignants qui ont contribué à ma réussite durant mon
parcours Educatif.*

A mes sœurs et mes frères.

oussama

Remerciements

Nos remerciements vont, en premier lieu, à Allah le tout puissant qui nous a permis d'achever ce travail par sa miséricorde.

Nous tenons à notre reconnaissance à monsieur M. Ali bougharouat enseignant à la Faculté de science et science appliquées université de Bouira, qui a suivi notre travail avec beaucoup d'efficacité et de rigueur. Merci pour ces précieux conseils, sa disponibilité et son soutien.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements aux membres de jury qui nous ont fait l'honneur de bien vouloir examiner ce travail.

Enfin, nos chaleureux remerciements sont adressés à nos chers parents.

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier l'effet de l'ajout de cobalt sur les propriétés adhésives des couches minces d'oxyde de zinc ZnO qui sont déposées sur des substrats en verre. 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 film (ZnO) a été calculée à partir des données d'angle de contact en utilisant la méthode d'Owens et Wendt. 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 pourcentage de dopage 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 pourcentage de dopage 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 : Films minces de ZnO, méthode sol gel, propriétés d'adhérence, énergie de surface, mouillabilité

Sommaire

Remerciements	I
Résumé	II
Sommaire	III
Liste des figures	VI
Liste des tableaux	VIII
Liste des acronymes et symboles	ix
Introduction générale	1
Chapitre 1 : Notions générales sur les couches minces et des généralités 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 Classification des techniques de dépôt	6
1.2.2.a. Dépôt par voie physique.....	6
1.2.2.b. Processus chimique (sous vide) (CVD)	6
1.2.2.c. Domaine d'application des couches minces:	7
1.3 La technique Sol-gel.....	8
1.3.1 Les différentes :méthodes de dépôt du Sol-Gel en couches minces	9
1.3.1.a Trempage–tirage ou dip-coating	9
1.3.1.b. Centrifugation ou spin-coating	9
1.4 Généralités sur l'oxyde zinc (ZnO).....	10
1.4.1 Propriétés structurales de ZnO :.....	11
1.4.2 Propriétés physiques de l'oxyde zinc (ZnO) :.....	11
1.4.3 Propriétés électriques d'oxyde zinc (ZnO) :.....	12
1.4.4 Applications d'oxyde de zinc dans les cellules microélectronique	12
1.5 Généralités sur l'adhésion et le mouillage.....	13

1.5.1	Adhésion et mouillage.....	14
1.5.2	Travail d'adhésion	15
1.5.3	L'énergie de surface.....	16
1.6	Conclusion.....	17
Chapitre 2 : Dispositif expérimental, moyens d'analyse et modèle théorique.....		18
2.1	Introduction :	19
2.2	Partie pratique	19
2.2.1	Processus et étapes du dépôt des couches minces	19
2.2.2	Procédure chimique d'élaboration des couches minces.....	20
2.2.3	Le choix du substrat	21
2.2.4	Nettoyage des substrats.....	22
2.2.5	Préparation de la solution pure	23
2.2.5.a.	Solution :	23
2.2.6	Préparation de la solution dopée par cobalt (Co).....	24
2.2.7	Traitement thermique :	25
2.2.7.a.	Séchage des couches minces :	25
2.2.7.b.	Le recuit :	25
2.3	Partie de caractérisation	27
2.3.1	Caractérisation par mesure de l'angle de contact	27
2.3.1.a.	Procédure de travail.....	28
2.3.2	La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	29
2.3.3	La microscopie électronique à balayage	30
2.3.3.a.	Principe de MEB	30
2.3.4	Caractérisation structurale	31
2.3.4.a.	Diffraction des rayons X (DRX).....	31
2.4	Partie théorique	32
2.4.1	Energie de surface et angle de contact.....	32
2.4.2	Travail d'adhésion	34

2.4.3	Energie d'interaction de deux phases	34
2.4.4	Détermination numérique de l'énergie de surface d'une surface solide et ses composantes.....	35
2.5	Conclusion :.....	37
CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS.....		38
3.1	Introduction	39
3.2	Conditions expérimentales optimales pour mesurer l'angle de contact.....	39
3.2.1	Effet du temps de mesure.....	39
3.2.2	Effet de volume de la goutte	40
3.3	Analyse de la mouillabilité : mesures de l'angle de contact, du travail d'adhérence et de l'énergie de surface.....	41
3.4	Analyse FT-IR.....	44
3.5	Analyse morphologique	45
3.6	Analyse par diffraction des rayons X.....	46
3.7	Conclusion.....	47
Conclusion générale		48
Références bibliographiques		50

Liste des figures

Chapitre 1 : Notions générales sur les couches minces et des généralités sur l'adhésion et le mouillage

Figure .1. 1. Dépôt d'une couche mince sur un substrat.	5
Figure .1. 2. Techniques de dépôt des couches	6
Figure .1. 3. . Montre le dépôt chimique CVD.....	7
Figure .1. 4. . Montre le dépôt chimique CVD.....	8
Figure .1. 5. Principe du dépôt des couches minces par Dip-Coating.....	9
Figure .1. 6. Principe du dépôt des couches minces par Spin Coating.....	10
Figure .1. 7. Structure cristalline de l'oxyde de zinc (hexagonale wurtzite).....	11
Figure .1. 8. Principe de l'électro -dépôt des nano-fils de ZnO	12
Figure .1. 9. Structure des cellules solaires à hétérojonction Glass/F : FTO/ZnO/Cu ₂ O/Au	13
Figure .1. 10. Goutte de liquide déposée sur une surface solide	13
Figure .1. 11. Modèle de Young.....	14
Figure .1. 12. Exemples de divers angles de contact.....	15
Figure .1. 13. Concept illustrant le travail d'adhésion	15

Chapitre 2 : Dispositif expérimental, moyens d'analyse et modèle théorique

Figure 2. 1. Etapes de la formation de la couche mince par Spin Coating.	19
Figure 2. 2. Représente dépôt de la solution sur le substrat	20
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	21
Figure 2. 5. . (a) Procédure de nettoyage des substrats, (b) Substrats émis dans un bain à ultrasons.	22
Figure 2. 6. Solution finale. Sous agitation magnétique (24h).....	24
Figure 2. 7. Solution dopée par Co (2%, 4%,6%, 8%).....	24
Figure 2. 8. Etuve (de marque Memmert UN55- 53L) utilisée pour le séchage	25
Figure 2. 9. Four à moufle de marque Nabertherm P330.....	26
Figure 2. 10. Traitement thermique de dépôt.	27
Figure 2. 11. Dispositif de mesure de l'angle de contact	27
Figure 2. 12. (a) l'interféromètre de Michelson, (b) irradiation de l'échantillon à analyser.	29
Figure 2. 13. (a) l'interféromètre de Michelson, (b) irradiation de l'échantillon à analyser	30

Figure 2. 14. Microscope électronique à balayage [de marque JEOL JSM-6360LV.CDTA d'Alger].	31
Figure 2. 15. Schéma de diffraction de Bragg.....	32
Figure 2. 16. . Diffractomètre à rayon X de marque ADVANCE type D8.....	32
Figure 2. 17. Module de Young	33
Figure 2. 18. Exemples de divers angles de contact possibles	33
Figure 2. 19. Concept illustrant le travail d'adhésion	34

CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Figure.3. 1. Evolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau d'un film élaboré avec ZnO-Co (8%) en fonction du temps de mesure	40
Figure.3. 2. Evolution de l'angle de contact de l'eau en fonction du volume.....	40
Figure.3. 3. Effet de l'addition de cobalt (Co) sur l'évolution de l'angle de contact des deux liquides : Eau et Glycérol.....	41
Figure.3. 4. Photo d'une goutte d'eau sur un film de ZnO	42
Figure.3. 5. Variation du travail d'adhésion des deux liquides en en fonction du taux du cobalt (CO) additif.	42
Figure.3. 6. Valeurs calculées de l'énergie libre de surface et ses composantes pour différents pourcentages du (Co)	43
Figure.3. 7. Spectres infrarouges FTIR des films élaborés avec de ZnO pure ou dopé avec le cobalt (Co) pour différents pourcentages.....	44
Figure.3. 8. Surface d'une couche mince d'oxyde de zinc (a) ZnO/Co 0%, (b) ZnO/Co 4%, (c) ZnO/Co 8%.	45
Figure.3. 9. Evolution des spectres de diffraction des RX des couches minces du ZnO à différentes taux de lanthane (pb) additif ((a) ZnO /CO 0%, (b) ZnO CO 4% et (c) ZnO /CO 8%).....	46

Liste des tableaux

Chapitre 1 : Notions générales sur les couches minces et des généralités sur l'adhésion et le mouillage

Tableau .1. 1. propriétés physiques de ZnO.....	11
Tableau .1. 2. Résumé des représentations mathématiques des différentes théories thermodynamiques sur l'adhésion	16

Chapitre 2 : Dispositif expérimental, moyens d'analyse et modèle théorique

Tableau .2. 1. Produits utilisés pour la préparation de la solution.	23
---	----

Liste des acronymes et symboles

Sol-Gel : Solution-Gélification.

PVD : Physical Vapor Déposition.

MBE : Microscope Electronique à Balayage.

DRX : Diffraction à Rayons X.

RX : Rayon X.

°C : Celsius.

T° :Température.

Zn : Zinc.

O : Oxygène.

ZnO : Oxide de zinc

γ_{sl} La tension interfaciale solide-liquide.

γ_{sv} (γ_s) : La tension interfaciale solide-vapeur.

γ_{lv} (γ_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 liquid

Introduction générale

Introduction générale

La mouillabilité d'une surface solide présente un large éventail d'implications dans le domaine de la science et de l'ingénierie. Vue leurs propriétés d'élimination de l'eau, les surfaces super hydrophobes sont idéales pour les applications anticorrosion et antibuée pour les structures photovoltaïques [1]. La présence de condensation sur les cellules photovoltaïques empêche leur fonctionnement et la production d'énergie chute considérablement. Une surface est considérée comme hydrophobe quand elle possède la capacité à repousser l'eau, scientifiquement, avec un angle de contact d'eau (CA) supérieure à 90° . Les surfaces hydrophobes ont attiré beaucoup d'attention dans de nombreuses applications industrielles, comme l'antibuée [2], l'antigivrage [3], l'auto-nettoyage [4], le biomédical [5] ainsi que des applications anticorrosion [1].

Une texture de surface rugueuse micro ou nanostructurée et une chimie de surface non polaire sont les deux propriétés essentielles, qui aident à produire une couche hydrophobe. Plusieurs méthodes ont été employées pour fabriquer des surfaces hydrophobes, elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques. Par procédé liquide, les techniques les plus courantes sont : dépôt chimique en solution [6], électrodéposition par synthèse électrochimique [7], le procédé sol-gel. Pour la vapeur, une distinction est faite entre les méthodes physiques « PVD » et les méthodes chimiques « CVD ». 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 Cu_2O). Les cellules solaires à hétérojonction à couches minces, telles que Glass/F : $\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}/\text{Ag}$ [8] ou $\text{FTO}/\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Au}$ [8], ont montré une efficacité de conversion de l'énergie solaire plus élevée.

D'où l'importance d'étudier la mouillabilité 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.

Le but de ce travail est d'étudier l'effet de l'ajout de cobalt sur les propriétés adhésives des couches minces d'oxyde de zinc ZnO qui sont déposées sur des substrats en verre avec un recuit d'une heure, nous avons réalisé une série d'échantillons à trois proportions différentes de cobalt (Co): 0% (ZnO pure), 4% et 8% dans mélange ZnO/Co .

Le manuscrit se subdivise 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 second chapitre, après une présentation de la méthode Owens et Wendt utilisées dans le cadre de cette étude, une partie sera

consacrée ensuite sur l'expérimentale de mesure de l'angle de contact ainsi que nous citons les trois 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 perspective.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale où nous allons résumés les principaux résultats de ce travail.

*Chapitre 1 : Notions
générales sur les couches
minces et des généralités
sur l'adhésion et le
mouillage*

Chapitre 1 : Notions générales sur les couches minces et des généralités sur l'adhésion et le mouillage

1.1 Introduction

Au cours des dernières années, des couches minces à base d'oxydes métallique ont été largement étudiés en raison de leurs applications potentielles. Dans ce chapitre nous allons premièrement présenter des généralités sur les couches minces. Ensuite on a basée sur la voie sol-gel comme technique de synthèse chimique des couches minces d'oxydes métalliques, notamment la technique spin coating. On a exposera les propriétés de oxyde métallique utilisé et ses application. Finalement nous allons citer 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. C'est cette quasi-bi dimensionnalité qui donne la première caractéristique de la couche mince. Il est évident que plus l'épaisseur sera faible plus cette caractéristique sera importante, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [9]. Le support (substrat) influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée, Ainsi que sur la croissance et les propriétés physico-chimiques et électriques des couches minces [10]

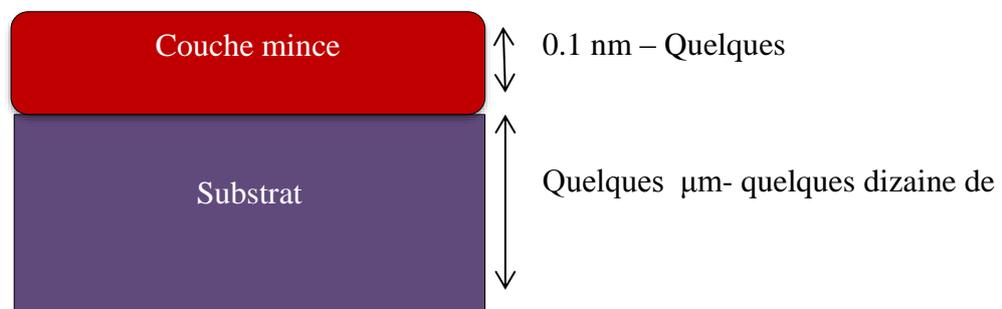


Figure .1. 1. Dépôt d'une couche mince sur un substrat.

1.2.2 Classification des techniques de dépôt

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (Figure 1.2).

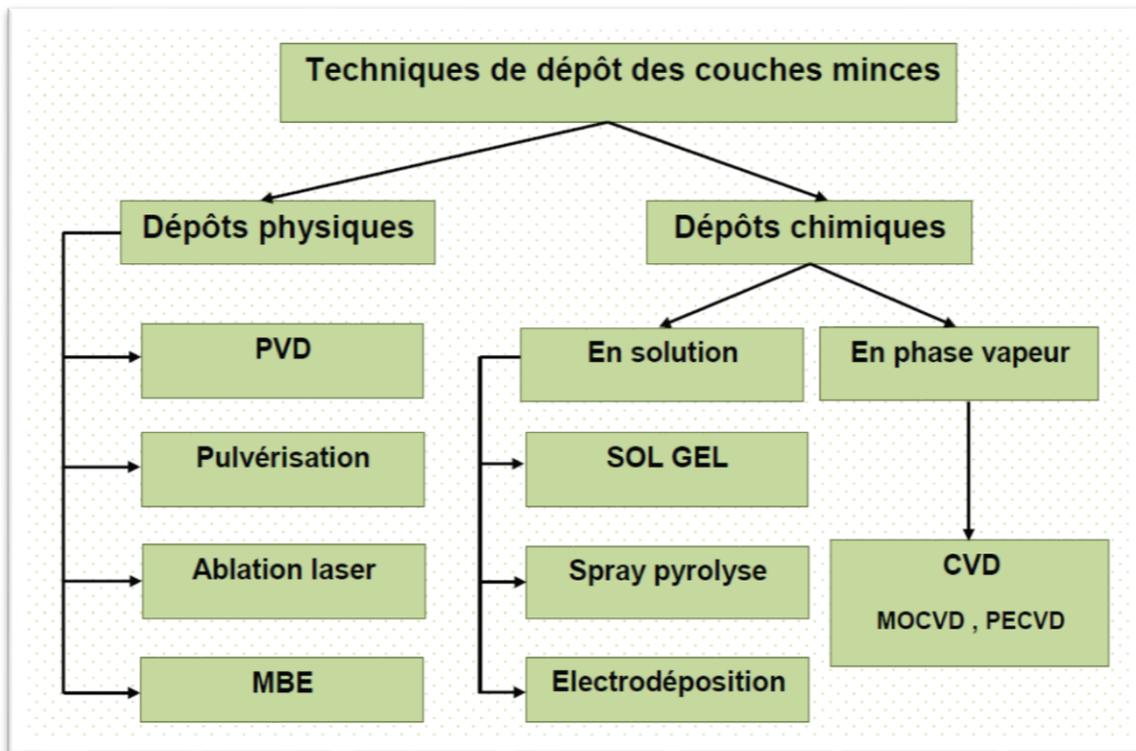


Figure .1. 2. Techniques de dépôt des couches

1.2.2.a. Dépôt par voie physique

Les procédés PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation. Il existe trois principales étapes dans la réalisation d'un dépôt physique en phase vapeur. Tout d'abord la création d'une ou des espèces à déposer sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters, ensuite le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat, et finalement le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche [11].

1.2.2.b. Processus chimique (sous vide) (CVD)

Le dépôt en phase vapeur chimique (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.

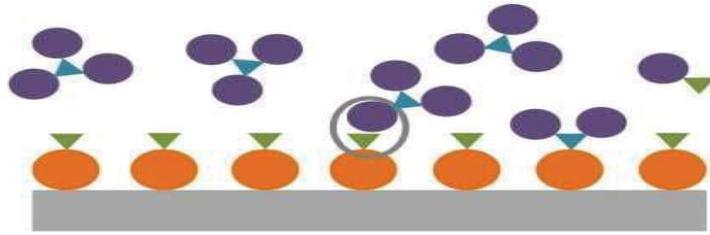


Figure .1. 3. . Montre le dépôt chimique CVD [12.13]

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.

Le CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, un phénomène de transport [14].

Tout système de CVD, quel que soit sa sophistication, comporte toujours trois parties :

- ❖ Un système d'alimentation en vapeur(s) de précurseur(s).
- ❖ Le réacteur CVD (four ou tout autre système de chauffage de substrat).
- ❖ Un système de traitement des effluents gazeux [12.13].

1.2.2.c. Domaine d'application des couches minces [15, 16] :

On peut utiliser les couches minces dans plusieurs domaines, et ils sont la technologie de l'avenir à cause de leurs avantages (Le cout de fabrication et la possibilité de dépôt sur différents types de substrat) [17], les domaines d'application des couches minces sont :

- **Optique** : cellules photovoltaïques, revêtement pour miroir, Les optiques photographiques les verres anti reflet, revêtement anti-réflexion pour les lentilles.
- **Magnétique** : RAM, disque dure.
- **Mécanique** : Amélioration d'adhésion, résistance mécanique, réduction de friction.
- **Chimie** : protection anticorrosion.
- **Biologie** : Matériaux biocompatibles, bio puces, capteur neurologique, alors on peut dit que l'utilisation des couches minces là c'est la réalisation de biocapteurs est très importante .
- **Décoration** : revêtement pour horloges, équipements de maison, lunettes.
- **Métallurgie**: couches dures pour outils de coupe (TiC,SiC), couches barrières thermiques.
- **Semi-conducteurs** couche de protection, couches active comme le silicium amorphe dans les cellules solaire

1.3 La technique Sol-gel

Les premiers produits ont été lancés sur le marché en 1953 et, en 1959, la production en série de rétroviseurs automobiles, de revêtements antireflets et de pare-soleil utilisait du TiO_2 et du SiO_2 . Dislich et Hinz ont développé la base chimique pour la préparation d'oxydes multi composants, de verres, de vitrocéramiques et de substances cristallines en 1969 et ont publié leurs résultats en 1971. Ainsi, depuis 1971, il est connu que tout type d'oxyde multi composant peut être utilisé pour préparer des oxydes de différents éléments par la méthode sol-gel [18,19]. Dans le principe de la procédé solution gélification consiste d'abord à

- 1- Développer des suspensions stables (Sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces sols évoluent lors de l'étape de gélification du fait de l'interaction entre les substances en suspension et le solvant, formant un réseau solide tridimensionnel dans tout le milieu liquide. Le système est alors en état (GEL).
- 2- Ces gels dits humides sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation du solvant (et obtention alors d'aérogels) ou par simple évaporation à pression atmosphérique (aérogels).

L'élaboration des matériaux avec cette technique il faut passer à quatre étapes

- a)- Mise en solution des précurseurs de base.
- b)- Gélification.
- c)- Séchage.
- d)- Éventuellement, un traitement thermique –recuit.

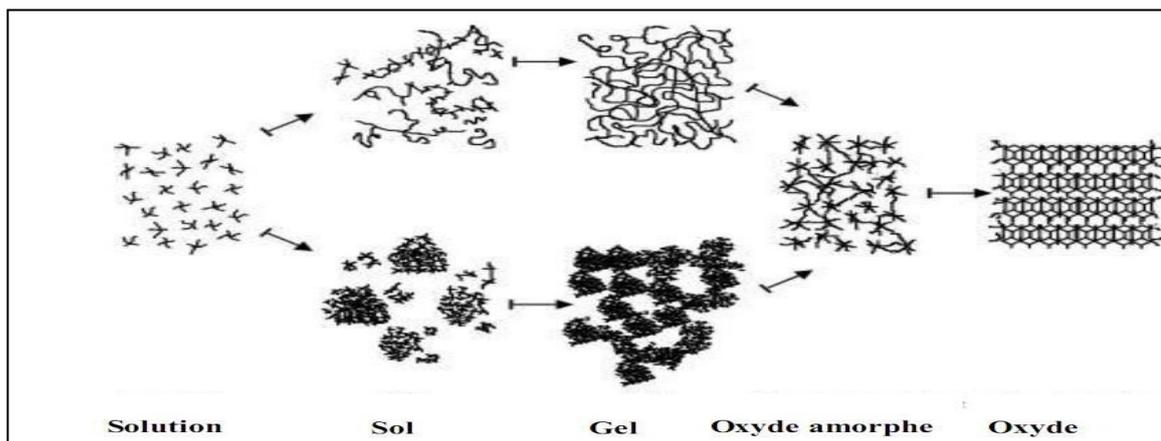


Figure .1. 4. . Montre le dépôt chimique CVD [12.13]

1.3.1 Les différentes :méthodes de dépôt du Sol-Gel en couches minces

Pour déposer des solutions sol-gel en couches minces sur un substrat donné il existe plusieurs méthodes. Chacun a ses propres caractéristiques, et le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat, telles que sa géométrie ou sa taille. Les deux méthodes les plus utilisées sont [20] :

1.3.1.a Trempage–tirage ou dip-coating

Dip coating de solutions sol-gel est un processus dynamique complexe qui est difficile à modéliser car il est associé à une concentration et à des gradients de viscosité dans la solution induite par évaporation en fonction du temps. Il est cependant très utilisé dans la technologie de revêtement car il est simple et offre une excellente reproductibilité. Des modèles faire existants ont été proposés il y a quelques décennies pour décrire cette méthode mais elles sont basées sur des liquides newtoniens et non évaporats et nécessitent plusieurs hypothèses et simplifications importantes.

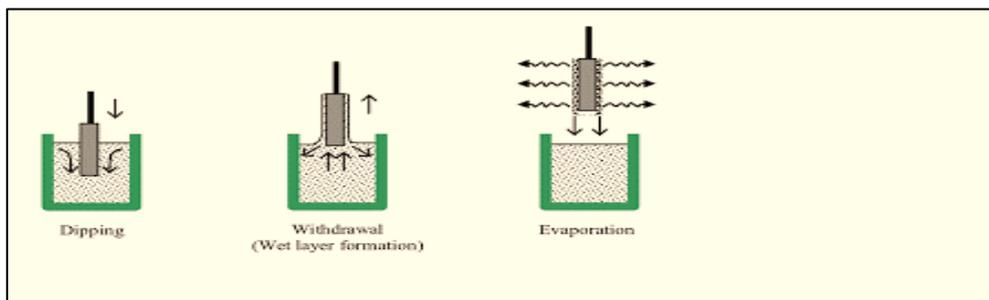


Figure .1. 5. Principe du dépôt des couches minces par Dip-Coating [21].

1.3.1.b. Centrifugation ou spin-coating

Spin coating est un procédé simple permettant de déposer rapidement des couches minces sur des substrats relativement plats. Le substrat à recouvrir est maintenue par un dispositif de fixation rotatif (utilisant souvent le vide pour serrer le substrat en place) et la solution de revêtement est distribuée sur la surface ; l'action de rotation provoque l'étalement de la solution et laisse une couche très uniforme du matériau choisi sur la surface du substrat

Etapes du procédé de Spin Coating [22].

Le procédé consiste à déposer un excès de solution déposée sur le substrat par centrifugation. Ses avantages sont une mise en œuvre facile et un investissement modéré. Il donne d'excellents résultats sur des substrats plans avec des dimensions de l'ordre du cm^2 , mais la porosité des couches obtenues est bien supérieure. Cette méthode de dépôt peut être divisée en quatre étapes.

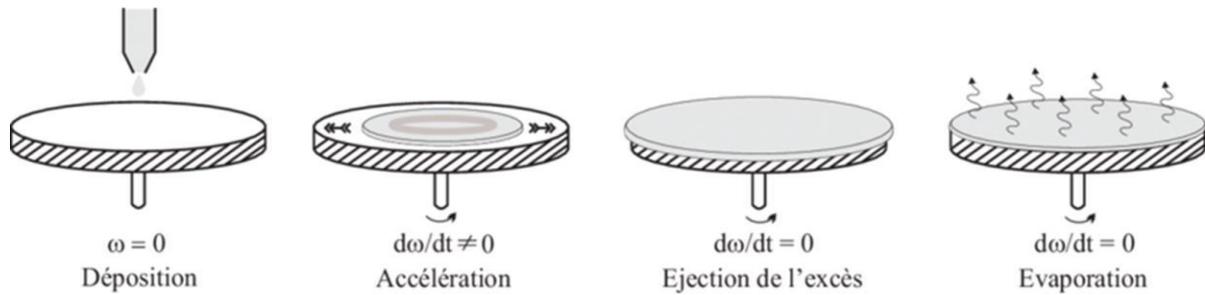


Figure .1. 6. Principe du dépôt des couches minces par Spin Coating [22].

a- Le dépôt de la solution.

b- Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.

c- 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.

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

Densification des couches minces du procédé Sol-Gel [23].

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 une influence 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 300 °C et 700 °C.

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].

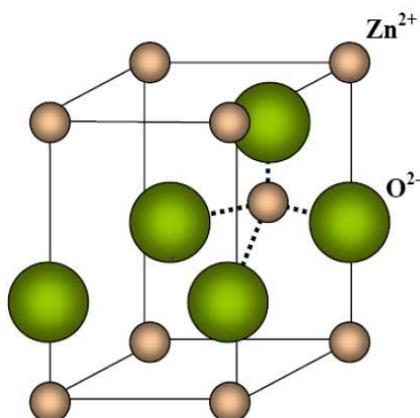


Figure .1. 7. Structure cristalline de l'oxyde de zinc (hexagonale wurtzite)[29]

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	$1800 \text{ }^\circ\text{C}$
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 Propriétés électriques d'oxyde zinc (ZnO) :

Propriétés électriques du ZnO en vrac à l'échelle nanométrique. En général, les propriétés électroniques des nanoparticules sont profondément modifiées et dépendent de la taille, de la forme et de l'état de surface. Les nanoparticules de ZnO intéressent de nombreux domaines tels que le développement de capteurs sensibles à la lumière, de capteurs chimiques dans la lumière ultraviolette, ou encore un laser dans la lumière ultraviolette.

Études sur les nanoparticules de ZnO préparées synthétiquement les organométalliques ont montré que lorsqu'ils ne sont pas irradiés, les échantillons ont une résistance supérieure à $20\text{G}\Omega$. La résistance est réduite de 3 fois sous la lumière, la génération de paires électron-trou dans les nanoparticules a ainsi été mise en évidence [26]. Nanofils L'oxyde de zinc peut être produit par électrodéposition, une technique peu coûteuse qui permet de contrôler la qualité et les propriétés électriques des nanofils.

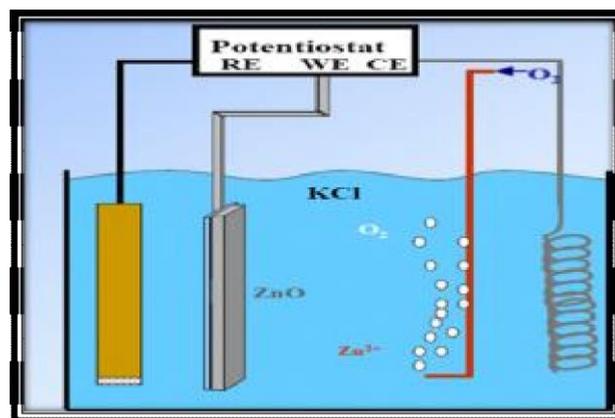


Figure .1. 8. Principe de l'électro -dépôt des nano-fils de ZnO

1.4.4 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 Cu₂O). Les cellules solaires à hétérojonction à couches minces telles que Verre/F : SnO₂/CdS/CuO/Ag ou FTO/ZnO/Cu₂O/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]

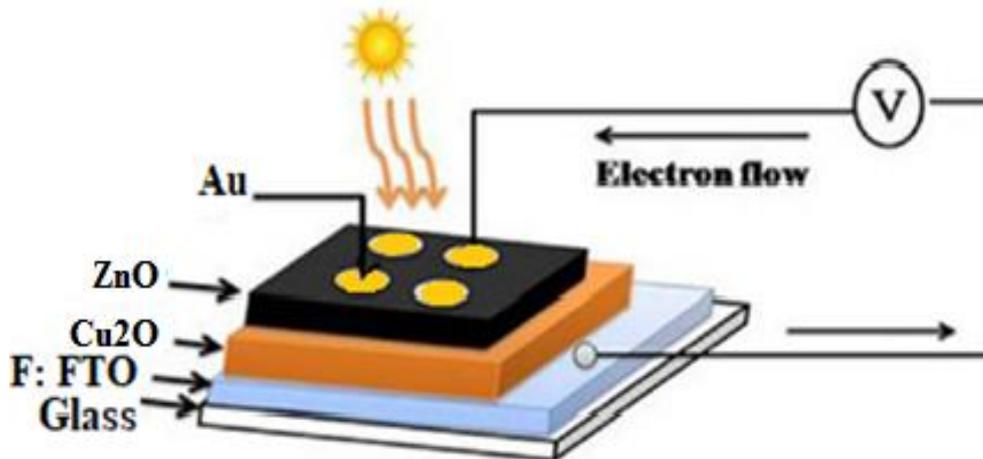


Figure .1. 9. Structure des cellules solaires à hétérojonction Glass/F : FTO/ZnO/Cu2O/Au
 Qu'elle soit due à la pluie, au brouillard, à la rosée ou simplement à l'air ambiant, l'humidité est un facteur de stress décisif dans les mécanismes de corrosion et de délaminage. La présence de condensation sur 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 zinc.

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 1.8) [28]. La mesure de l'angle de contact rend compte de la mouillabilité d'une surface.

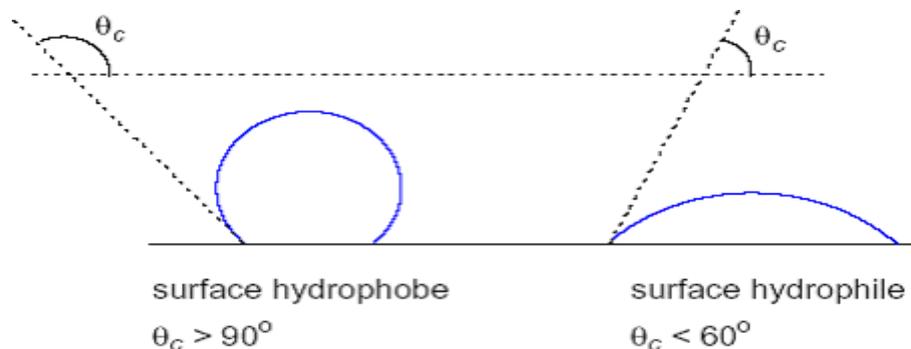


Figure .1. 10. Goutte de liquide déposée sur une surface solide

Le principe de la méthode repose sur la mesure de l'angle de contact entre tangentes Gouttelettes de liquide sur les points de contact et les plans solides. Ça permet de mesurer L'énergie de surface d'un

liquide ou d'un solide. La caractérisation par mesure de l'angle de contact (énergie de surface) sera présentée dans le deuxième chapitre détaillé.

1.5.1 Adhésion et mouillage [29].

La mesure de mouillabilité revient à celle de l'angle de contact entre le liquide et le solide qui, par définition, est l'angle formé par la tangente à l'extrémité de la goutte d'un liquide avec la surface plane du solide (figure 1.9).

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 (figure 1.7) [30]

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{ls} - \pi_e \quad (1.1)$$

Où : γ_{lv} , énergie libre de surface du liquide ;

θ , angle de contact ;

γ_{ls} , énergie interfaciale entre le liquide et le solide ;

π_e , pression d'étalement du liquide. Celle-ci est négligeable dans le cas de surfaces polymères compte tenu de leur faible énergie de surface [30].

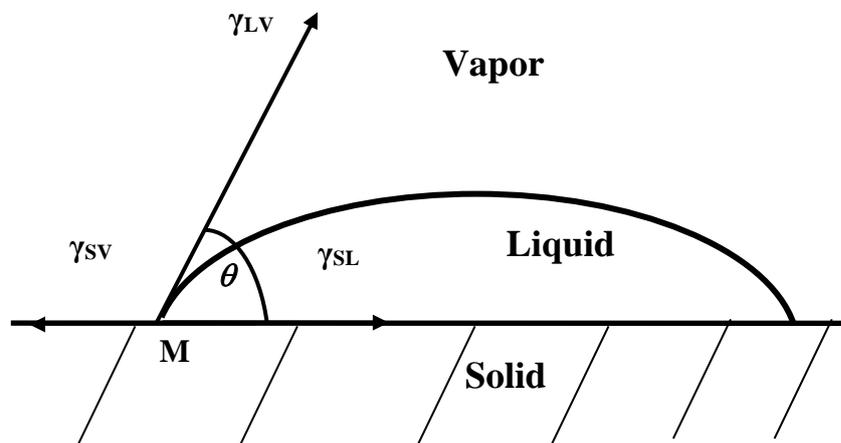


Figure .1. 11. Modèle de Young

Des exemples de divers angles de contact possibles sont représentés sur la figure 1.12

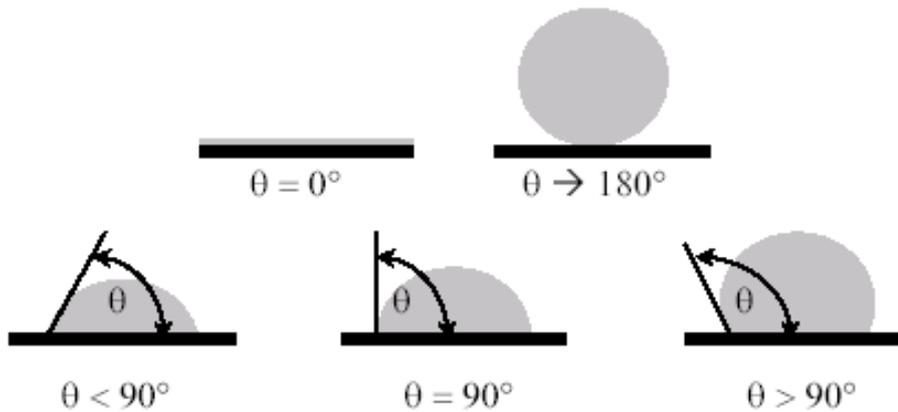


Figure .1. 12. Exemples de divers angles de contact

1.5.2 Travail d'adhésion [31]

Au cours de l'étalement d'un liquide sur un solide, la création d'une unité d'interface solide-liquide provoque la disparition d'une unité d'interface solide-vapeur et d'une unité d'interface liquide-vapeur lorsque les phases sont en équilibre. Le travail d'adhésion ou l'énergie d'adhésion de Dupré entre un liquide et un solide est défini par :

$$W_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (1.2)$$

C'est la différence entre la somme des énergies superficielles des deux constituants et l'énergie interfaciale .

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 1.11. .

$$W_{adhésion\alpha\beta} = \gamma_{\alpha v} + \gamma_{\beta v} - \gamma_{\alpha\beta} \quad (1.3)$$

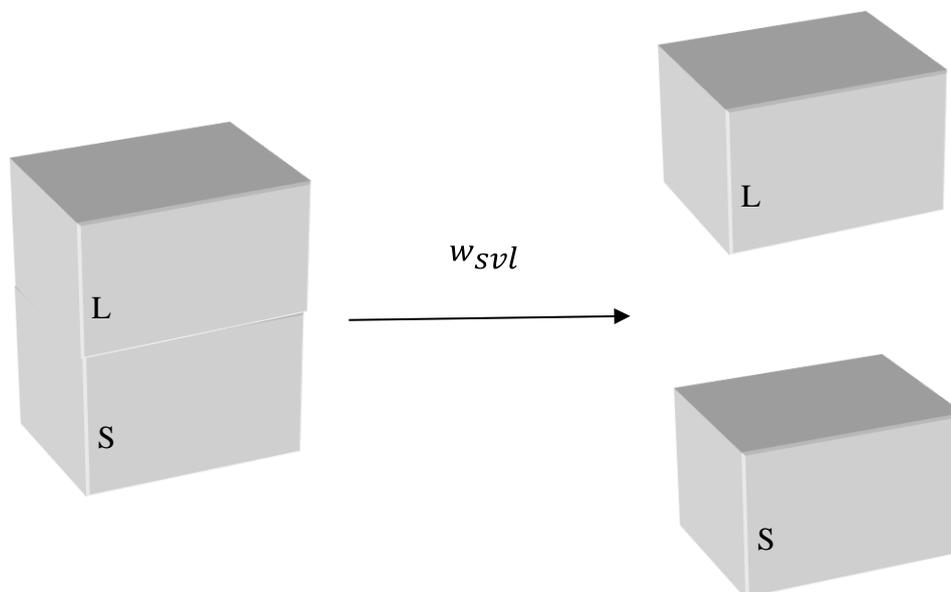


Figure .1. 13. Concept illustrant le travail d'adhésion

En utilisant l'équation de Young (équation 2.1), le travail d'adhésion peut s'exprimer de la manière suivante :

$$W_{sl} = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta) \tag{1.4}$$

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.

1.5.3 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 $mJ.m^{-2}$ [32]. La tension de surface d'un liquide (γ_L) est due aux interactions entre les molécules à l'intérieur de liquide de la goutte déposée sur la surface du solide et son environnement immédiat. Thomas Young est le premier à s'intéresser à ce phénomène datant 1805 [33]. Le tableau 1.3 résume des représentations mathématiques des différentes théories thermodynamiques sur l'adhésion.

Theory	Mathematical representation
Young	$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL}$
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	$\gamma_L (1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + \frac{4\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p}$
Acid–base	$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2 \sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + 2 \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + 2 \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+}$
Équation d'état	$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2 \sqrt{\gamma_S \gamma_L} [1 - \beta_1 (\gamma_S - \gamma_L)^2]$

Tableau .1. 2. Résumé des représentations mathématiques des différentes théories thermodynamiques sur l'adhésion [34]

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 la technique spin coating et ses avantages et inconvénients. Enfin, on a exposé quelques généralités sur l'adhésion et le mouillage.

*Chapitre 2 : Dispositif
expérimental, moyens
d'analyse et modèle
théorique*

Chapitre 2 : Dispositif expérimental, moyens d'analyse et modèle théorique

2.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous décrivons les différentes techniques expérimentales utilisées dans cette étude.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons le protocole expérimental permettant l'élaboration des couches minces d'oxyde zinc (ZnO) par la voie Sol-Gel.

Dans la deuxième partie, nous décrivons la méthode de Owens et Wendt utilisées dans le cadre de cette étude pour calculer l'énergie de surface de nos couches minces.

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

2.2 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.

2.2.1 Processus et étapes du dépôt des couches minces [35 ,36].

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

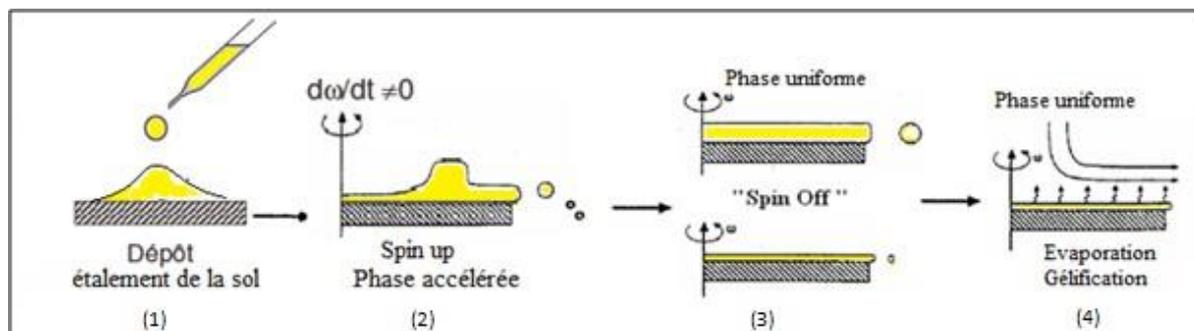


Figure 2. 1. Etapes de la formation de la couche mince par Spin Coating.

Les couches ont été synthétisées dans les mêmes conditions

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

2.2.2 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 et 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

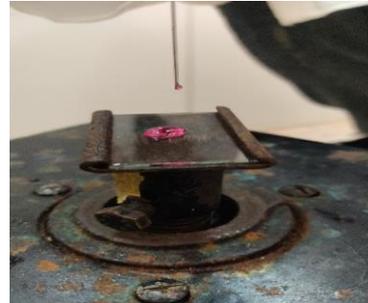


Figure 2. 2. Représente dépôt de la solution sur le substrat



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

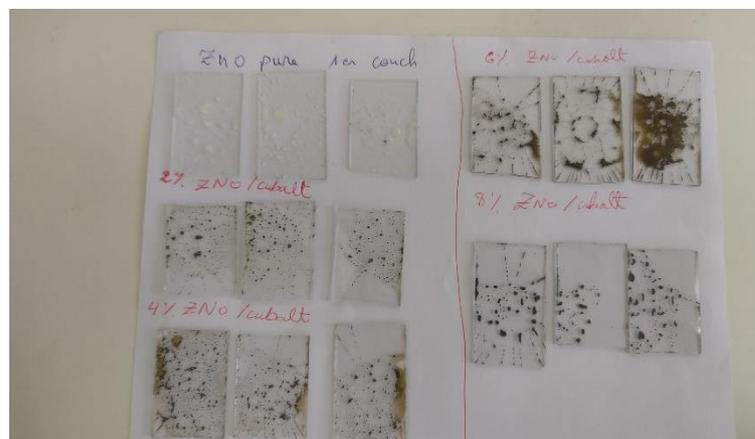


Figure 2. 4. Solution est délattée sur la surface de film mince

2.2.3 Le choix du substrat

Le choix du substrat dépend des propriétés physico-chimiques du couple substrat/sol et substrat/matériau à déposer. Les propriétés et les conditions de la surface du substrat déterminent la microstructure et la qualité du dépôt. Pour sélectionner un tel substrat, il est nécessaire de vérifier plusieurs conditions :

- Adhésion de la solution au support.
- Vérifier que la composition chimique du substrat ne contamine pas le film à déposer en raison de la diffusion de produits chimiques lors du processus de recuit.
- Procéder au recuit nécessaire.

La production de couches d'oxyde de zinc sera réalisée sur des substrats de verre (lames de verre), le verre a été choisi comme substrat de dépôt en raison de sa consistance coefficient de dilatation

thermique du ZnO (verre $\alpha=8,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha \text{ ZnO}=7,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [37] afin de minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat, et pour les raisons suivantes économique, on peut espérer des couches améliorées (meilleure adhérence, bonne structure et meilleure activité piézoélectrique) avec des substrats monocristallins. D'autre part Les substrats de verre sont idéaux pour la caractérisation optique de nos couches minces.

Le premier verre, mesurant 18 x 24 mm et d'une épaisseur d'environ 0,1 mm, s'est trop fissuré (substrat fragile) en raison de sollicitations mécaniques à différentes étapes ; ce type de substrat a ensuite été abandonné. Un autre verre : lames de microscope simples (MENZEL : Norme ISO 8037/I), rectangulaires, d'environ 1 mm d'épaisseur. Ces substrats sont nos substrats habituels en raison de leur faible coût, cependant leur utilisation est limitée par une température de ramollissement de 720°C.

2.2.4 Nettoyage des substrats

L'objectif principal de ce travail est de produire des couches minces sur des substrats de verre préalablement nettoyés pour toute application.

La qualité du dépôt et donc la qualité de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état Surface du substrat. De ce fait, son nettoyage est une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière, et inspectez la surface du substrat pour tout élément visible, aucune rayure ni défaut de planéité. Ces conditions sont essentielles pour une bonne adhérence Dépôt sur le substrat, et son uniformité (épaisseur constante). Nettoyez ces substrats selon les étapes suivantes

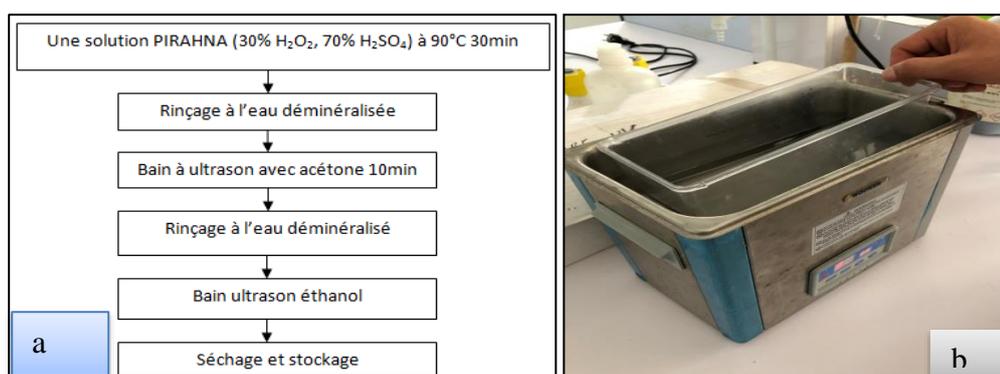


Figure 2. 5. . (a) Procédure de nettoyage des substrats, (b) Substrats émis dans un bain à ultrasons.

2.2.5 Préparation de la solution pure

Produits Chimiques	Quantités
Chlorure de Zinc (II) dihydraté (Zno)	9g
Méthanol (CH ₃ OH)	45ml
Glycérol (C ₃ H ₈ O ₃).	832,5µl
Ethanol (C ₂ H ₆ O)	45ml
Triéthylamine (C ₆ H ₁₅ N)	3915µl
Acide hydraulique (HCL)	45µl

Tableau .2. 1. Produits utilisés pour la préparation de la solution.

2.2.5.a. Solution :

Pour élaborer des couches minces d'oxyde de zinc pur, nous avons utilisé les méthodes suivantes. Sous agitation magnétique constante, dissoudre 9 g de chlorure de zinc (II) dihydraté (98%, Biochem) dans 45 ml de méthanol (CH₃OH) jusqu'à obtention d'une solution limpide, puis ajouter 832,5 µl de glycérol (C₃H₈O₃). Dans un autre bécher avec 45 ml d'éthanol, mélanger 3915 µl de triéthylamine avec 45 µl de HCl. Le mélange des deux solutions nous a donné la solution finale. Ajouter quelques gouttes d'eau à cette solution finale et laisser à l'air libre à température ambiante pendant 24 heures. La solution résultante était complètement blanche. Les étapes de préparation de la solution de base sont illustrées aux figures 1



Figure 2. 6. Solution finale. Sous agitation magnétique (24h).

2.2.6 Préparation de la solution dopée par cobalt (Co)

La solution de dopage cobalt nano particulière (NPs) a été préparée en dissolvant de l'acétate de cobalt

($C_4H_6CoO_4 \cdot 4H_2O$) dans la solution non dopée. 0,3 g, 0,6 g, 0,9 g et 1,3 g ont été séquentiellement dissous dans 15 ml de solution pure pour obtenir des taux de dopage massique de 2 %, 4 %, 6 % et 8 %. La solution est devenue homogène après agitation à température ambiante pendant 24 heures.

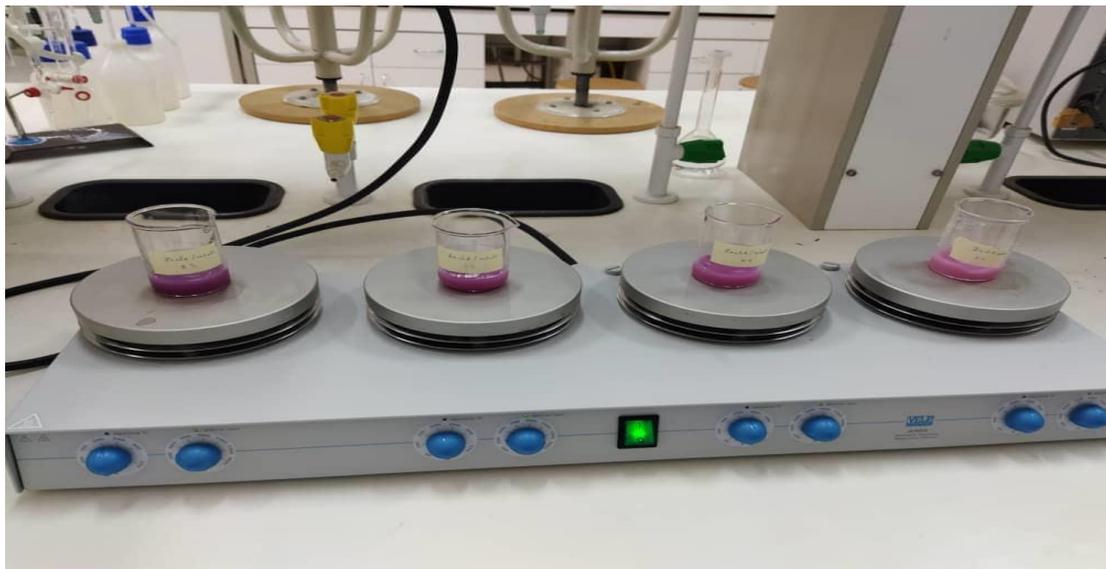


Figure 2. 7. Solution dopée par Co (2%, 4%, 6%, 8%)

2.2.7 Traitement thermique :

Après l'opération de séchage, la couche mince est amorphe. Cependant, toutes les utilisations de ces matériaux reposent sur leurs propriétés à l'état cristallin, ce qui oblige à les chauffer correctement.

2.2.7.a. Séchage des couches minces : [38]

L'opération de séchage des couches minces est une étape très importante et très délicate, et c'est une des raisons pour lesquelles les matériaux solides sont difficiles à réaliser, car la tension interne qui se produit lors du séchage peut conduire à la fissuration du matériau. Il s'agit d'extraire le solvant contenu dans les pores du gel pour le remplacer par de l'air, tout en essayant de préserver au mieux la structure et l'intégrité du réseau solide formé. L'extraction complète du solvant est possible. Lors du séchage des gels, deux facteurs rendent cela délicat :

- Des pores de taille nanométrique sont présents.
- La faible quantité de matière solide rend les propriétés mécaniques du gel très faibles.

Dans notre cas, le séchage s'effectue juste après le dépôt, dans une étuve de marque Memmert UN55- 53L (figure 1.9) pendant 10 minutes à 100°C. Après le séchage, vient le refroidissement des films dans des conditions conventionnelles (à l'air libre).



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

2.2.7.b. Le recuit : [39]

D'une part, il élimine les espaces organiques restants après séchage, et d'autre part densifie le matériau par cristallisation. Le matériau recherché ne peut être obtenu que par recuit. En effet, après séchage, les groupements organiques Le type alkyle (-OR-) est toujours présent dans le film déposé.

Le recuit est généralement effectué aux températures suivantes : 300°C et 1400°C . Enfin, le film obtenu doit être recuit dans un four (comme le montre la Figure 2.13) à 350°C, 450°C, 500°C et 550°C pendant 1 heure.



Figure 2. 9. Four à moufle de marque Nabertherm P330.

Plusieurs tests de dépôt ont été effectués pour déterminer les conditions optimales. Les meilleures conditions obtenues sont : vitesse de rotation de 2800 tr/min et temps d'essorage de 30 s. Une fois déposées, les couches ont été séchées à 100°C pendant 10 minutes puis recuites à 350°C, 450°C, 500°C et 550°C pendant 1 heure. Ce procédé de traitement thermique de dépôt a été répété trois (03) fois sur le même échantillon pour augmenter l'épaisseur de la couche finale. L'échantillon obtenu est montré dans la figure ci-dessous :



Figure 2. 10. Traitement thermique de dépôt.

2.3 Partie de caractérisation

Les techniques de caractérisation des couches minces sont très nombreuses dans notre travail on a utilisé 4 type 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).

2.3.1 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 2.11.



Figure 2. 11. Dispositif de mesure de l'angle de contact

Ce dispositif consiste essentiellement en:

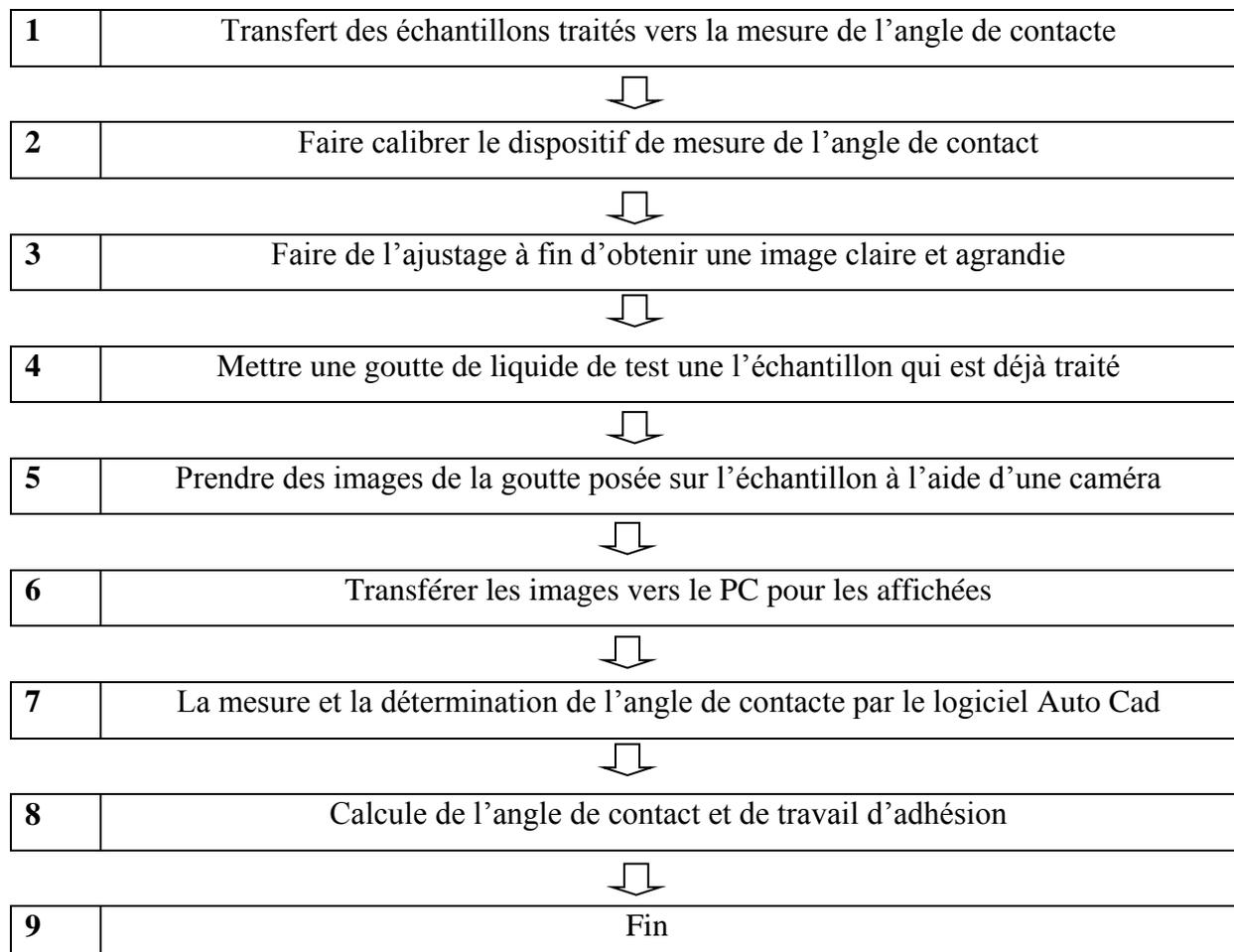
- Une lampe fournissant une lumière blanche pour éclairer un plateau de support d'échantillon.
-
- Deux seringues permettant de déposer à la surface de l'échantillon à analyser une goutte de petit volume pour les trois liquides (eau H_2O et glycérol $C_3H_8O_3$). Dans notre cas, un volume de 1 à 3 ml 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.

2.3.1.a. Procédure de travail



2.3.2 La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) [40, 41].

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.

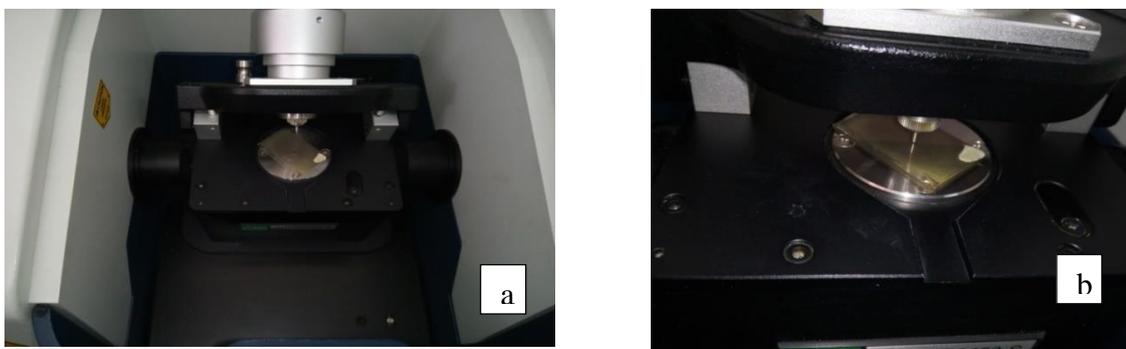


Figure 2. 12. (a) l'interféromètre de Michelson, (b) irradiation de l'échantillon à analyser.

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 réalisées 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. 13. (a) l'interféromètre de Michelson, (b) irradiation de l'échantillon à analyser

2.3.3 La microscopie électronique à balayage [42, 43]

Le 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.

2.3.3.a. 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. 14. Microscope électronique à balayage [de marque JEOL JSM-6360LV.CDTA d'Alger].

2.3.4 Caractérisation structurale

2.3.4.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 [44].

▪ 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 polycristallin. Une partie du faisceau est réfléchiée 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 2.13.

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).

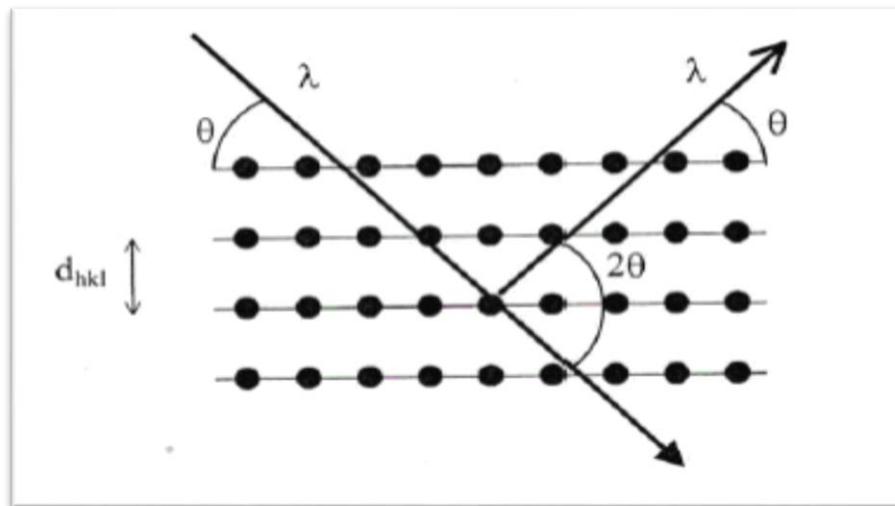


Figure 2. 15. Schéma de diffraction de Bragg [34].



Figure 2. 16. . Diffractomètre à rayon X de marque ADVANCE type D8.

2.4 Partie théorique

2.4.1 Energie de surface et angle de contact

La mesure de mouillabilité revient à celle de l'angle de contact entre le liquide et le solide qui, par définition, est l'angle formé par la tangente à l'extrémité de la goutte d'un liquide avec la

surface plane du solide (figure 2.2).

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 (figure 2.2) [45],

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{ls} - \pi_e \quad (2.1)$$

Où : γ_{lv} , énergie libre de surface du liquide ;

θ , angle de contact ;

γ_{ls} , énergie interfaciale entre le liquide et le solide ;

π_e , pression d'étalement du liquide. Celle-ci est négligeable dans le cas de surfaces polymères compte tenu de leur faible énergie de surface [47].

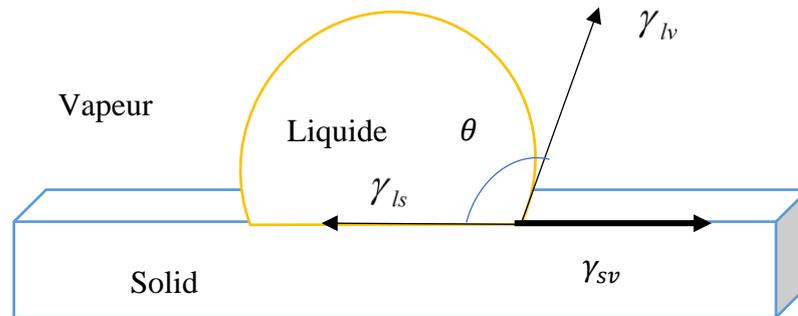


Figure 2. 17. Module de Young

Des exemples de divers angles de contact possibles sont représentés sur la figure 2.3

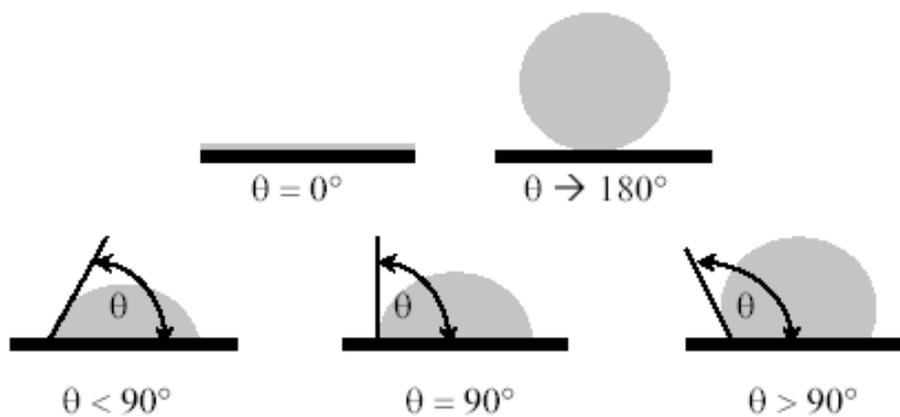


Figure 2. 18. Exemples de divers angles de contact possibles

2.4.2 Travail d'adhésion

Au cours de l'étalement d'un liquide sur un solide, la création d'une unité d'interface solide-liquide provoque la disparition d'une unité d'interface solide-vapeur et d'une unité d'interface liquide-vapeur lorsque les phases sont en équilibre [46].

Le travail d'adhésion ou l'énergie d'adhésion de Dupré entre un liquide et un solide est défini par :

$$W_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (2.2)$$

C'est la différence entre la somme des énergies superficielles des deux constituants et l'énergie interfaciale [48]

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 2.4 [49].

$$W_{adhésion\alpha\beta} = \gamma_{\alpha v} + \gamma_{\beta v} - \gamma_{\alpha\beta} \quad (2.3)$$

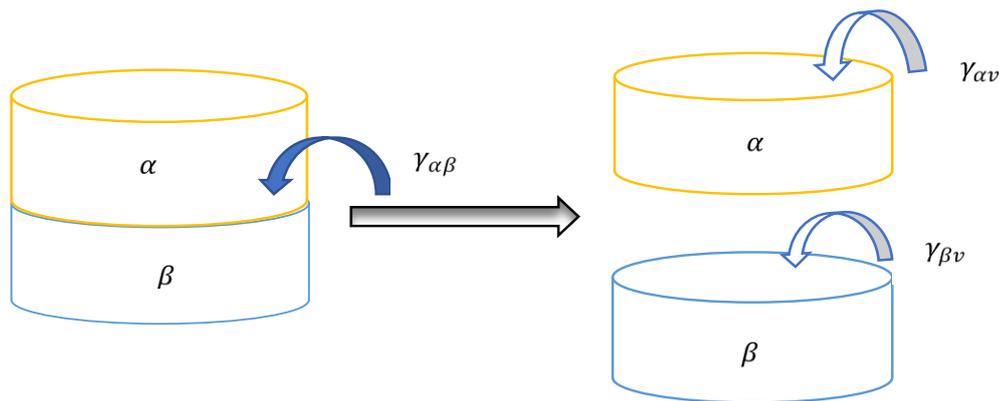


Figure 2. 19. Concept illustrant le travail d'adhésion

En utilisant l'équation de Young (équation 2.1), le travail d'adhésion peut s'exprimer de la manière suivante :

$$W_{sl} = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta) \quad (2.4)$$

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.

2.4.3 Energie d'interaction de deux phases

Le travail d'adhésion dépend de toutes les interactions aux interfaces ; il peut être décomposé en deux termes ; un terme dépendant des interactions de Lifshitz-Vander Waals, l'autre dépendant des interactions acido-basiques [48].

De la même manière, on peut décomposer l'énergie superficielle globale en deux contributions [50].

L'énergie inter faciale γ_s entre le liquide et le solide peut s'exprimer en fonction des énergies du liquide et du solide et de leurs composantes polaires et dispersives (apolaires).

De façon générale l'énergie inter faciale γ_{12} entre deux phases 1 et 2 peut s'écrire sous la forme [51]:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\phi_{12}^d - 2\phi_{12}^p \quad (2.5)$$

Où : γ_1 et γ_2 sont respectivement les énergies superficielles des phases 1 et 2.

ϕ_{12}^d et ϕ_{12}^p les énergies d'interaction de deux phases.

L'énergie d'interaction de deux phases ϕ_{12}^d (ϕ_{12}^p) est égale à la moyenne géométrique des composantes dispersives (polaires) de chacune des phases γ_1^d et γ_2^d (γ_1^p et γ_2^p) [51].

$$\phi_{12}^d = (\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2} \quad (2.6)$$

$$\phi_{12}^p = (\gamma_1^p \gamma_2^p)^{1/2} \quad (2.7)$$

L'énergie inter faciale γ_{ls} entre le solide et le liquide test peut être obtenue par la méthode de moyenne géométrique [51]:

$$\gamma_{ls} = \gamma_s + \gamma_{lv} - 2(\gamma_s^d \gamma_{lv}^d)^{1/2} - 2(\gamma_s^p \gamma_{lv}^p)^{1/2} \quad (2.8)$$

Où γ_{lv}^d et γ_{lv}^p sont respectivement la composante dispersive et la composante polaire de surface du liquide test.

2.4.4 Détermination numérique de l'énergie de surface d'une surface solide et ses composantes

Selon la théorie de Owens et Wendt, 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) [45,46].

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (2.9)$$

La composante apolaire ou dispersive de l'énergie de surface a pour origine les forces dispersives liées à l'oscillation des dipôles instantanés [45,46].

La composante polaire inclut les forces d'orientation et d'induction des dipôles [45,46].

Pour simplifier l'écriture nous avons désigné par γ_l l'énergie interfaciale γ_{lv} , alors les relations

utilisées s'écrivent.

$$\gamma_l \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{ls} \quad (2.10)$$

$$\gamma_{ls} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2} - 2(\gamma_s^p \gamma_l^p)^{1/2} \quad (2.11)$$

$$W_a = \gamma_l(1 + \cos \theta) = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{ls} \quad (2.12)$$

En combinant ces équations, nous obtenons

$$\frac{(1 + \cos \theta)\gamma_l}{2} = \frac{W_a}{2} = \left[(\gamma_l^d \gamma_s^d)^{1/2} + (\gamma_l^p \gamma_s^p)^{1/2} \right] \quad (2.13)$$

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 le polypropylène à l'aide de deux liquides différents (θ_1, θ_2).

On résout alors le système suivant.

$$\left(\frac{W_a}{2} \right) = (\gamma_l^d)_1^{1/2} (\gamma_s^d)_1^{1/2} + (\gamma_l^p)_1^{1/2} (\gamma_s^p)_1^{1/2} \quad (2.14)$$

$$\left(\frac{W_b}{2} \right) = (\gamma_l^d)_2^{1/2} (\gamma_s^d)_2^{1/2} + (\gamma_l^p)_2^{1/2} (\gamma_s^p)_2^{1/2} \quad (2.15)$$

La résolution du système des deux équations exprimant les travaux d'adhésion de deux liquides sur le polypropylène sera possible pour une valeur non nulle de déterminant D .

$$D = (\gamma_{l1}^d \gamma_{l2}^p)^{1/2} - (\gamma_{l1}^p \gamma_{l2}^d)^{1/2} \quad (2.16)$$

Les solutions sont les suivantes :

$$X = (\gamma_s^d)^{1/2} = \frac{(W_a/2)(\gamma_{l2}^p)^{1/2} - (W_b/2)(\gamma_{l1}^p)^{1/2}}{D} \quad (2.17)$$

$$Y = (\gamma_s^p)^{1/2} = \frac{(W_b/2)(\gamma_{l1}^d)^{1/2} - (W_a/2)(\gamma_{l2}^d)^{1/2}}{D} \quad (2.18)$$

$$\text{Finalement : } \left. \begin{array}{l} \gamma_s^d = X^2 \\ \gamma_s^p = Y^2 \end{array} \right\} \gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (2.19)$$

Les indices 1 et 2 se rapportent aux liquides L_1 et L_2 utilisés.

2.5 Conclusion :

Nous avons subdivisé ce chapitre en trois parties, la première est consacrée à présenter le protocole expérimental utilisé pour l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc par la voie Sol-Gel. Nous avons présenté également dans la deuxième partie 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. Enfin, dans la troisième partie nous avons présenté la méthode de Owens et Wendt utilisées pour calculer les l'énergie de nous de films.

CHAPITRE 3 :
RÉSULTATS ET
DISCUSSIONS

CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Introduction

Notre intérêt dans ce travail de recherche consiste étudier l'influence de dopage sur les propriétés hydrophobes des couches minces d'oxyde de zinc ZnO. Pour cela, nous présentons dans ce chapitre les résultats obtenus concernant la caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) qui sont déposées sur des substrats en verre par voie Sol-Gel et dopées avec le cobalt (Co) pour différents pourcentages 0%, 4% et 8%.

La caractérisation de l'effet du dopage a été effectuée grâce :

- à l'évolution de l'énergie de surface par la mesure de l'angle de contact (étude de l'adhésion),
- à l'évolution de la structure chimique par l'enregistrement des spectres infrarouges à réflexions internes multiples (FTIR),
- Les changements de topographie et la rugosité des films par microscopie électronique à balayage (MEB),
- L'identification de la nature et la structure des couches minces (aussi cristallines qu'amorphes) par la diffraction des rayons X (DRX).

3.2 Conditions expérimentales optimales pour mesurer l'angle de contact

3.2.1 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 avec ZnO-Co (8%) en fonction du temps de mesure. Nous remarquons que l'angle de contact décroît fortement pour atteindre la valeur 20° 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 avant 30 secondes.

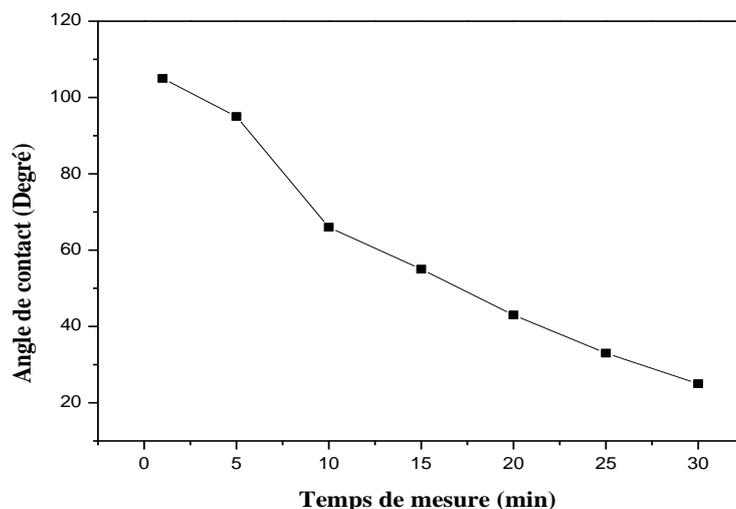


Figure.3. 1. Evolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau d'un film élaboré avec ZnO-Co (8%) en fonction du temps de mesure

3.2.2 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

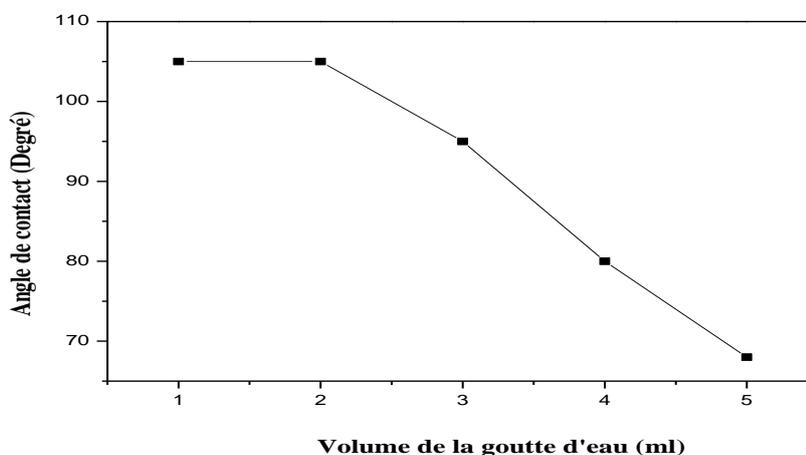


Figure.3. 2. Evolution de l'angle de contact de l'eau en fonction du volume

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

En veut examiner l'effet et l'influence du dopage sur les propriétés adhésive des films minces. Pour cela, nous avons déposées trois couches minces d'oxyde de cuivre CuO sur des substrats en verre, et après on les a recuit a 450°C pendant 1 heure de temps, nous avons réalisé une série d'échantillons à trois pourcentage de dopage ZnO-Co (0%), ZnO-Co (4%), ZnO-Co (8%). 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 du taux du cobalt (Co) additif.

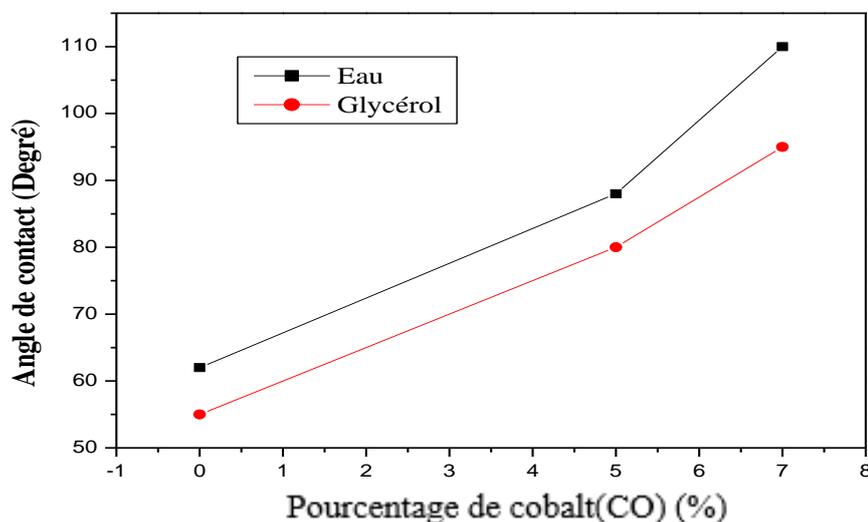


Figure.3. 3. Effet de l'addition de cobalt (Co) sur l'évolution de l'angle de contact des deux liquides : Eau et Glycérol

Pour les deux liquides, Les résultats montrent que l'évolution de l'angle de contact pour différents pourcentages cobalt (CO) suivent pratiquement la même allure. Nous observons, une augmentation de l'angle de contact des deux liquides avec l'augmentation du pourcentages de cobalt (CO) dans le mélange de ZnO/Co est expliquée par le fait que le dopage induit une modification de la surface du ZnO ayant pour résultat la diminution des propriétés hydrophiles des films (propriétés adhésives).

La figure 3.4 montre la différence qui apparaît entre une photo d'une goutte d'eau déposé sur un film élaboré avec du zinc pure ZnO-Co (0%) (a) et celle d'un film élaboré avec 8% de cobalt (CO) ZnO-Co (8%) (b).

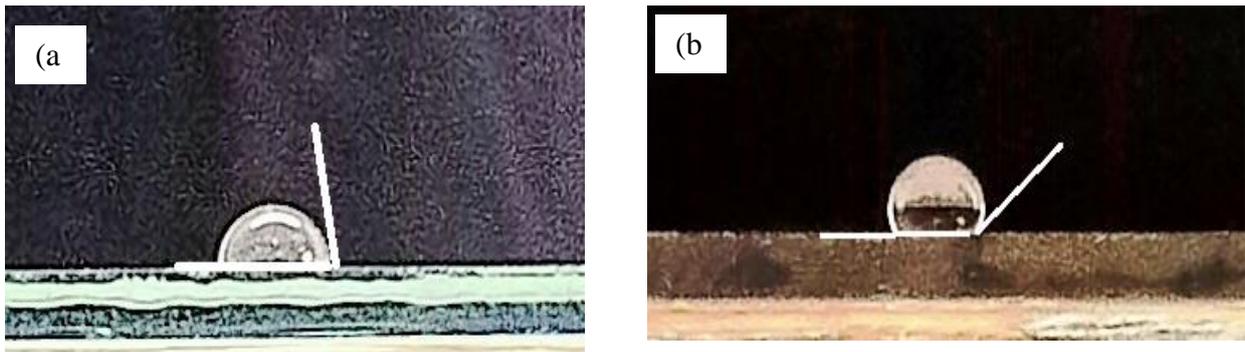


Figure.3. 4. Photo d'une goutte d'eau sur un film de ZnO

L'augmentation de l'angle de contact des deux liquides avec l'augmentation du pourcentages de cobalt (CO) est expliquée par le fait que le dopage avec de cobalt (CO) induit une modification de la surface du ZnO ayant pour résultat la diminution des propriétés hydrophiles des films (propriétés adhésives). En effet l'augmentation du pourcentages de cobalt (CO) éliminer des espèces neutres activés réagissant avec la surface de l'échantillon responsables de la mouillabilité [52]. Ces espèces qui peuvent être à caractère oxydant (O, OH,...) et qui ont montré que le dopage induit des changements sur le caractère hydrophile des films traités. Comme l'environnement autour des atomes de cuivre 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 [53]. 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 [54]. 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 : $W_{adhé} = \gamma(1+\cos\theta)$.

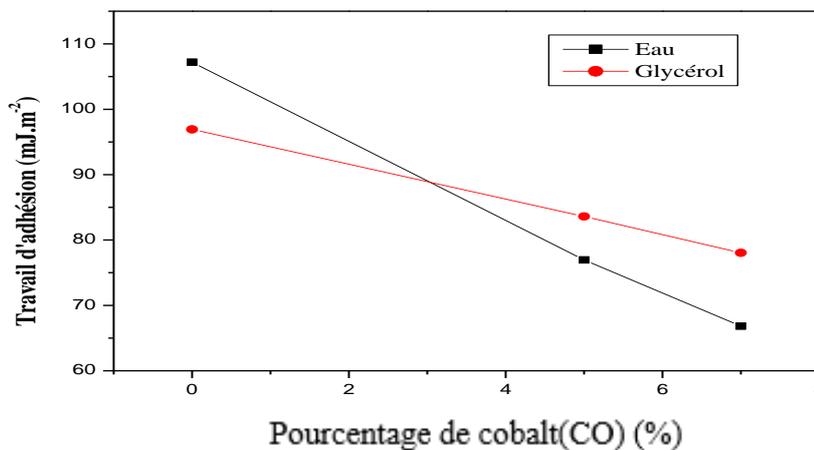


Figure.3. 5. Variation du travail d'adhésion des deux liquides en en fonction du taux du cobalt (CO) additif. Pourcentage de cobalt(CO) (%)

Sur la figure nous constatons que pour un liquide apolaire (le glycérol), le travail d'adhésion subit a une diminution qui n'est pas trop importante et qui vaut environ 25% pour un taux de cobalt (CO) de 7%. Par contre, ces diminutions sont plus fortes pour des liquides ayant une grande composante polaire comme l'eau (liquide polaire) qui ont une variation de travail d'adhésion respectivement de 36 et 31% pour le même pourcentage de cobalt (CO). Lorsque le pourcentage de dopage augment, le travail d'adhésion décroît significativement pour atteindre une valeur minimale d'environ 65 mJ.m^{-2} pour l'eau, soit une dégradation dépassant les 47 fois celle enregistrée pour une film élaboré avec du ZnO pure ZnO-Co (0%). Cela suggère à dire que les films sont fortement texturés et que l'augmentation du pourcentage de dopage provoque une densification de la couche d'oxyde de zinc ZnO. Ce résultat est accordé par Ghorannevis et al [55].

Dans la suite de notre travail, nous allons utiliser le calcul numérique pour déterminer l'énergie libre de surface avec ses composantes. La figure 3.8 illustre la méthode harmonic mean pour des films élaborés avec différents pourcentage de dopage.

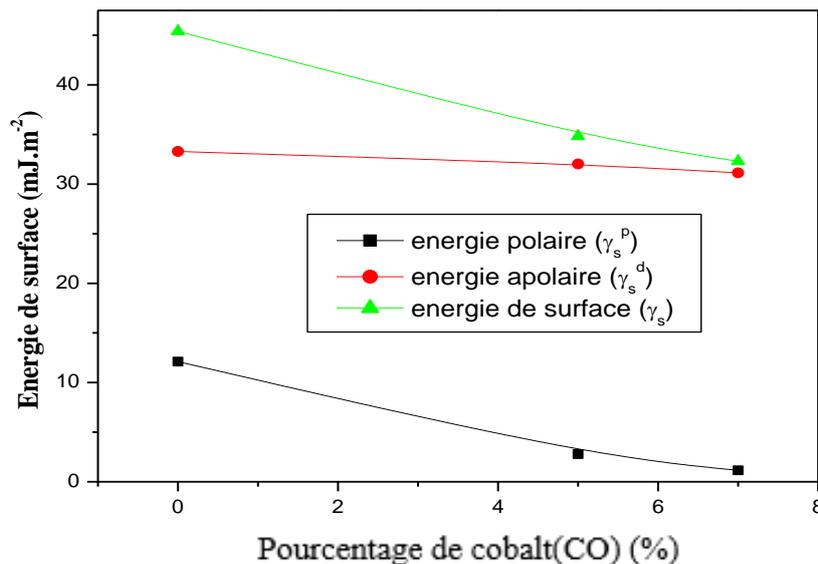


Figure.3. 6. Valeurs calculées de l'énergie libre de surface et ses composantes pour différents pourcentages du (Co)

L'énergie de surface d'un film déposé avec une proportion de 7% de cobalt (CO) a pour valeur $\gamma_s = 32,29203 \text{ mJ.m}^{-2}$ avec une composante dispersive $\gamma_s^d = 31,1364 \text{ mJ.m}^{-2}$ et une composante polaire $\gamma_s^p = 1,15562 \text{ mJ.m}^{-2}$. La valeur du composant polaire montre la faible mouillabilité et la non-polarité du film. La composante dispersive reste pratiquement constante ; qui prouve que l'augmentation du proportion de cobalt (CO) n'a pas d'effet sur la composante apolaire. On remarque que l'énergie de surface (la composante polaire) évolue avec le dopage comme pour la composante apolaire, elle reste

constante.. 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 [52,53] (voir analyse par FTIR).

3.4 Analyse FT-IR

Pour mieux cerner l'influence de dopage sur la composition du matériau déposé, nous avons reporté sur la figure 3.11 les spectres FTIR des films élaborés avec différents pourcentages du dopage de (Co), ZnO pure /Co 0%, ZnO /Co 4% et ZnO /Co 8%.

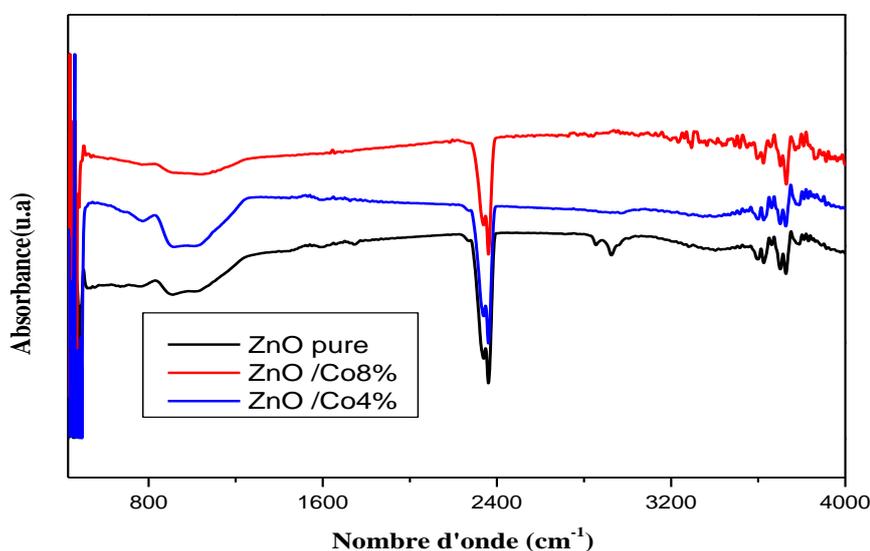


Figure.3. 7. Spectres infrarouges FTIR des films élaborés avec de ZnO pure ou dopé avec le cobalt (Co) pour différents pourcentages.

La bande d'absorption dans la gamme de nombres d'onde de 420-600 cm^{-1} est attribuée à la vibration de la liaison métal-oxygène, déterminant la présence de ZnO dans le système [56]. la bande de transmission de 3737 cm^{-1} confirme l'existence de l'eau (H_2O) à la surface de nanoparticules. Pour un film déposé avec du ZnO pure (ZnO-Co (0%)), le spectre FTIR montre une 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 [57]. Cependant, nous remarquons sur cette même figure que lorsque le pourcentages du dopage augmente, les intensités des ces groupes hydroxyles diminuent. En effet, l'augmentation du pourcentages du dopage de (Co) induit une diminution des espèces actives réagissant avec la surface du film de ZnO en raison de la désoxydation de la surface [58]. La couche devient donc de nature hydrophobe et peu sensible aux vapeurs polaires.

La diminution des groupes hydroxyles avec l'augmentation de pourcentage de dopage a été retenue pour confirmer la densification du film élaboré [59] ; le film présente dans ce cas une structure en réseau due à la création de contraintes entre les atomes du film [60] qui conduisent à la croissance d'un film hautement réticulé [61, 62] et par conséquent à une diminution du nombre ou de la section des pores dans les films déposés.

3.5 Analyse morphologique

Des observations par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées pour déterminer l'effet de dopage sur la morphologie de surface des films minces. Dans ce but, nous avons comparé les images MEB enregistrées sur trois échantillons pour différents pourcentages de dopage (Figure 8).

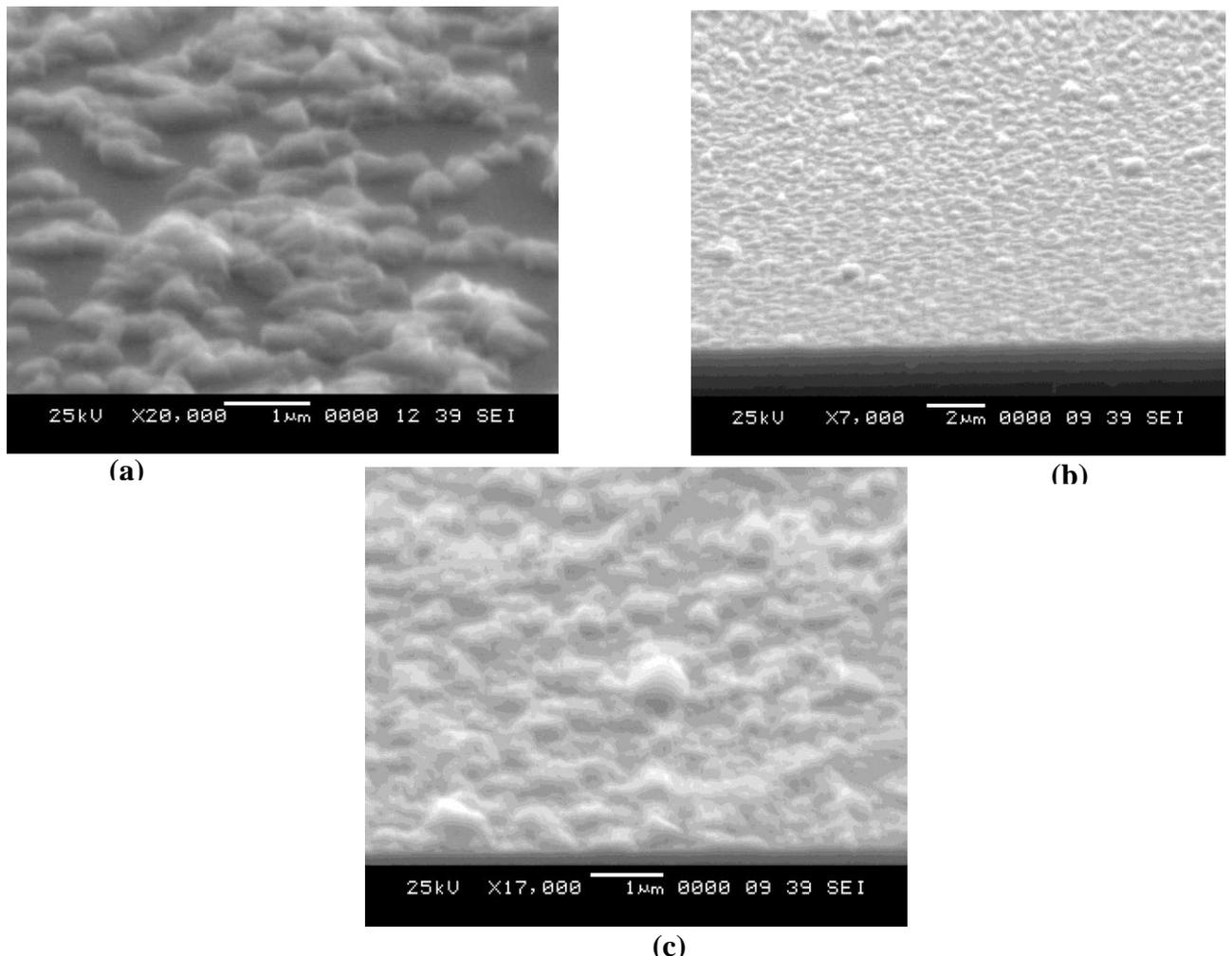


Figure.3. 8. Surface d'une couche mince d'oxyde de zinc (a) ZnO/Co 0%, (b) ZnO/Co 4%, (c) ZnO/Co 8%.

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 à 0% et 4% de cobalt 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 8% présente une formation de type nuageux. L'augmentation de pourcentage de dopage conduit à la condensation des agglomérats, ce qui conduit à une structure dense [56]. Par conséquent, le dopage entraîne une amélioration de la surface de ces couches. Le comportement hydrophobe de la couche déposée à 8% de cobalt peut être attribué à l'augmentation de la rugosité du film déposé [63]. En raison de leur énergie libre de surface élevée, les oxydes métalliques ont un caractère hydrophile [58]. On pense que l'augmentation de l'hydrophobie est principalement due à la rugosité multi-échelle [54].

3.6 Analyse par diffraction des rayons X

La figure ci-dessous représente l'évolution des spectres des rayons X du ZnO en fonction du taux de plomb (pb) additif.

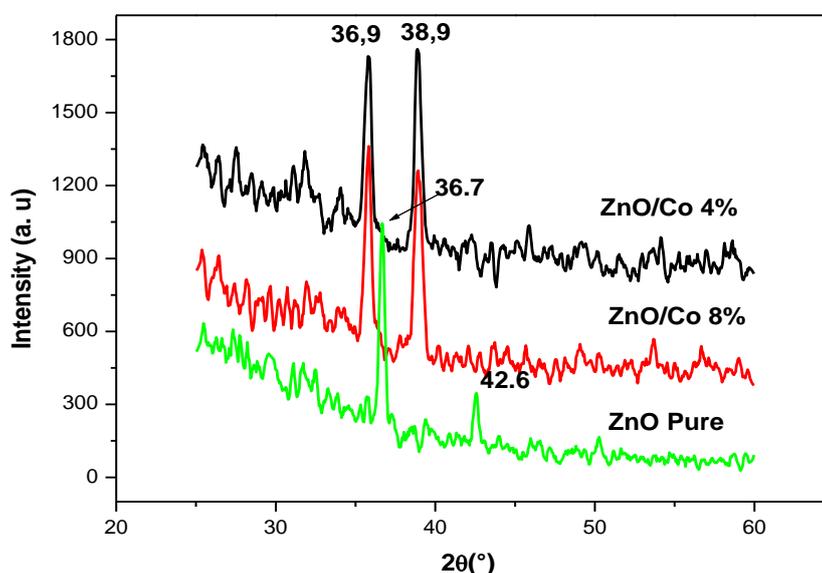


Figure.3. 9. Evolution des spectres de diffraction des RX des couches minces du ZnO à différents taux de lanthane (CO) additif ((a) ZnO /CO 0%, (b) ZnO CO 4% et (c) ZnO /CO 8%).

A partir de ces spectres, nous remarquons que le spectre DRX obtenu dans les films élaborés à ZnO pure (fig a) présente une apparition de 2 raies, la première raie ($2\theta=36.7^\circ$) correspondante au plan (111) et une deuxième raie ($2\theta=42.6^\circ$) correspondante au plan (002) et cela explique le début de la cristallisation. Le dopage des ions (Co) peut améliorer les propriétés cristallographiques des nanoparticules de ZnO. Le diagramme de diffraction de rayons X obtenu à partir d'un film mince de

ZnO dopé de pb 5% pour l'intervalle angulaire $2\theta = 25^\circ$ à 55° est constitué deux pics intenses $2\theta = 36.9^\circ$, $2\theta = 38.9^\circ$ sont attribués aux plans cristallographiques et $(\bar{1}10)$, (111). En revanche, nous remarquons que le diagramme de diffraction de rayons X obtenu à partir d'un film mince de ZnO dopé de (Co7%) présente une augmentation de deux raies obtenues à ($2\theta = 36.9^\circ$) et à ($2\theta = 38.9^\circ$) suivant les plans $(\bar{1}10)$ et (111) respectivement avec une diminution de la mi-hauteur des ces deux raies. La diminution de la mi-hauteur indique l'amélioration de la cristallinité du film [64]. A partir de cette analyse on remarque que l'intensité des pics des spectres de DRX croit avec l'augmentation du pourcentages cobalt, cette croissance de l'intensité des pics s'accompagne d'une diminution de leur largeur à mi-hauteur (FWHM), ce qui se traduit par une augmentation de la taille des grains que nous pouvons expliquer par le phénomène de recristallisation et de croissance des cristallites de nos échantillons par simple augmentation du pourcentages de dopage [65,66]. Cela suggère à dire que les films sont fortement texturés et que l'augmentation du pourcentage de dopage provoque une meilleure cristallisation de la couche et une confirmation de la formation d'oxyde de zinc ZnO. Ce résultat est accordé par Ghorannevis et al [67].

3.7 Conclusion

Les résultats que nous avons présentés dans ce chapitre montrent que l'étude de l'évolution de l'angle de contact a montré qu'une augmentation du pourcentages du dopage induit une augmentation de l'angle de contact. Par conséquent, l'augmentation de l'angle de contact induit une diminution de l'énergie de surface due à diminution de la composante polaire de l'énergie de surface. Nous avons opté à trois méthodes de caractérisation : la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR). La DRX a montré que nos films sont fortement texturés et que l'augmentation pourcentages du dopage influence et provoque une meilleure cristallisation des couches minces par conséquent une densification de nos minces. La MEB, nous a permet de voir la morphologie nanostructure de nos couches ainsi qu'une amélioration surfacique de ces dernières. La spectroscopie infrarouge montre la diminution des groupements hydroxyles (OH) dont l'intensité diminué avec l'augmentation pourcentages du dopage et par conséquent la diminution des propriétés adhesive des films.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le but que nous nous sommes fixé dans ce travail consiste à étudier l'effet de dopage sur les propriétés hydrophobiques des couches minces, cette étude a été effectuée grâce à :

- ✓ L'évolution de l'énergie de surface par la mesure de l'angle de contact.
- ✓ L'évolution de la topographie et la rugosité des films par la microscopie à balayage.
- ✓ La détermination de la structure chimique par l'enregistrement de spectre infrarouge à réflexion interne multiple (FTIR).
- ✓ L'identification de la valeur et la structure des couches minces par 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 a prouvé qu'une augmentation du pourcentage de dopage induit une augmentation de l'angle de contact. Par conséquent, une diminution de l'énergie de surface due à la 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 du pourcentage de dopage 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 dopage.

La spectroscopie infrarouge (FTIR) montre la diminution des groupements hydroxyles (OH) dont l'intensité a diminué avec l'augmentation du pourcentage de dopage et par conséquent la diminution des propriétés adhésives des films.

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

Références bibliographiques

- [1]. Yan-Yan Xie, Xiao-Hui Hu, Yan-Wen Zhang, Fazli Wahid, Li-Qiang Chu, Shi-Ru Jia, Cheng Zhong. " Carbohydrate Polymers. 229", 115456 (2020)
- [2]. Debashri Paul, Shubham Mangla, Sudarsan Neogi. "Materials Letters. 271, 127740 (2020) "
- [3]. Sanam Anvari, Hamidreza Hajfarajollah, Babak Mokhtarani, Mobin Enayati, Ali Sharifi, Mojtaba Mirzaei. "Journal of Molecular Liquids. 221, 685–690 (2016) "
- [4]. Sukdev Dolai, Rajkumar Dey, Shamima Hussain, Radhaballav Bhar, Arun Kumar Pal " Materials Research Bulletin. 109, 1–9 (2019) "
- [5]. D. Naveena, T. Logu, R. Dhanabal, K. Sethuraman, A.Chandra Bose. "Journal of Materials Science: Materials in Electronics". 30, 561–572 (2019)
- [6]. Simone Kreve, Andréa C. Dos Reis, "[Japanese Dental Science Review](#). 57, 85-96, (2021)"
- [7]. Gaoqi Wang, Lei Chen, Ding Weng, Jiadao Wang. "Colloid and Interface Science Communications. 39, 1003158 (2020) "
- [8]. Teresa R.Scheuerman, Anne K.Camper, Martin A.Hamilton. "JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE. 208, 23–33 (1998) "
- [9] A.Mahroug " étude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating. Application à la photodétection et au photocourant ", thèse doctorat, Constantine, université frères Montouri, 01-06-2015
- [10] S.Sahli. "notes de cours nanotechnologie". Université des frères Mentouri Constantine 30p
- [11] T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, "Thin Solid Films, 445 (2003) 268"
- [12] 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.
- [13] C .Khemies : "Synthèse et caractérisation de couches minces nanostructureés de ZnO/CuO par la technique sol-gel Doctoral dissertation", UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA, 2019.

- [14] Mansour BENDIMERAD Université des Sciences et de la Technologie d'Oran - Magister en Physique 2009
- [15] D. Audrey "Les nanotechnologies : applications biomédicales et réglementation en Europe ", these doctorat ,UNIVERSITÉ CLERMONT AUVERGNE UFR DE PHARMACIE, 19 juin 2019.
- [16] H. Benelmadjat, " Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs", these doctorat, Université Mentouri Constantine, 2007.
- [17] Z. Hadeif, " Etude de l'adhérence dans les couches minces", Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar Annaba, 2010.
- [18] William J. Smothers, "12th Automotive Materials Conference", Volume 5, Issue 5/6 – Wiley
- [19] H. Benelmadjat, "élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs", thèse magister, université des frères Mentouri, Constantine, 2007.
- [20] T. KACEL, " couches minces de SnO₂ nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations ", mémoire magister, Sétif, université Ferhat Abbas, 10-07-2007
- [21] Sara Benzaioua "Caractérisation des couches minces de Y₂O₃ dopée Ce, élaborée par la méthode Sol-Gel «spin-coating»",Mémoire de master,UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BEN YAHIA - JIJEL(2019)
- [22] Shi JR. "Journal de physique appliquée 2006";99(3):033505.
- [23] " Jean-Pierre Eberhart, Dunod", Paris, 1997, page 224.

[24] Z. Lin Wang, " materials today", (2004) 26-33.

[25] OUIS, Dalila. 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.

[26] M. Monge, M. L. Kahn, A. Maisonnat, B. chaudret, "Angew. Chem. Int. Ed. 42 (2003) 5321"

[27] T. Oku, T. Yamada, K. Fujimoto, T. Akiyama, "Microstructures et photovoltaïque propriétés des cellules solaires à base de Zn(Al)O/Cu₂O préparées par spin-coating et électrodéposition, Coatings 4 (2014) 203-213"

[28] 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.

[29] M. Nouicer Ilyès dit Abdelouahab, " 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

[30] P.G. de Gennes, "Wetting : statics and dynamics", Rev. Mod. Phys., 57(3) Part I 827 (1985).

[31] P. Aussillous, "Les gouttes enrobées", Thèse de Doctorat de l'université Paris VI (2002)

[32] 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.

[33] M. Nouicer Ilyès "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 " , these doctorat, Université des frères Mentouri, 07 / 09 / 2017.

[34] Awaja Firas, Michael Gilbert, Georgina Kelly, Bronwyn Fox, et Paul J. Pigram. " Adhesion of Polymers ". Progress in Polymer Science 34, no 9 (septembre 2009), 948-968

[35] M. MAACHE, " Elaboration de films minces d'oxydes semi-conducteurs par voie SolGel. En vue d'application aux Optoélectroniques capteurs et biomédicaux " Université Mohamed Khider-Biskra, 2014.

[36] : BORDES Guilhem " Élaboration et caractérisation d'un solide hydrophobe Pour l'étude de la condition de glissement hydrodynamique à l'interface solide-liquide "Mémoire de fin d'étude en Physique, Université Claude Bernard Lyon1, 2006

- [37] P.Baranski, V.Klotchkov.I.Potykevitch, " Electronique de semi conducteurs ". 2éme partie, Edition de Moscou (1978)
- [38] Aoudjit Farid, "synthèse et caractérisation des catalyseurs xérogels et aérogels à base de molybdène et de tungstène et leur application dans l'isomérisation des paraffines C5-C6, thèse magister", Boumerdes (2008).
- [39] :Y.M JIANG, "Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur", thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 1992.
- [40] I.HAFAID, "Etudes physico-chimique de capteurs à base de nanomatériaux pour des applications biomédicales ", thèse de doctorat, université INSA, Lyon, 26 juin 2009.
- [41] A. BEJAOU, " 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 Carthag.
- [42] A.MAHROUG, " étude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating. Application à la photodétection et au photocourant ", thèse doctorat, Constantine, université frères Montouri, 01-06-20150
- [43] T.BANOUEH, D.AOUN, "élaboration des couches minces parle procédé Sol-Gel type Spin Coating ", mémoire master, université Akli Mohand Oulhadj, Bouira, 2018
- [44] T.BANOUEH, D.AOUN, " élaboration des couches minces parle procédé Sol-Gel type Spin Coating ", mémoire master, université Akli Mohand Oulhadj, Bouira, 2018.
- [45] 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>.
- [46] 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. doi:10.1088/1757-899X/340/1/012008.
- [47] J.L. Vossen et W. Kern, "Thin film processes", Ed. Academic Press, New York , 1978.
- [48] Benramache, Saïd. " Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium". Diss. Université Mohamed Khider-Biskra, 2012.

- [49] D. Bouchier, "thèse de doctorat", Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, p.122, 1985
- [50] 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 Carthag.
- [51] Majumder, S.B, et al: " Investigations on solution derived aluminum doped zinc oxide thin films ". Materials science and engineering B 103, PP 16.-25, 1(2003).
- [52] A. Bellel a, S. Sahli a, □, Z. Ziari a, P. Raynaud b, Y. Segui b, D. Escaich b, "Wettability of polypropylene films coated with SiOx plasma deposited layers", Surface & Coatings Technology 201 (2006) 129–135. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.100>
- [53] 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>
- [54] 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>.
- [55] Z. Ghorannevis, M. T. Hosseinejad, M. Habibi, P. Golmahdi (2015) "Effect of substrate temperature on structural, morphological and optical properties of deposited Al/ZnO films", J Theor Appl Phys 9: 33–38 DOI 10.1007/s40094-014-0157-1.
- [56] 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](http://old.joam.inoe.ro/). 21 (2019) 698 – 701. <http://old.joam.inoe.ro/>
- [57] 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>.

- [58] 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>.
- [59] 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>.
- [60] 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>.
- [61] 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).
- [62] 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-CRYST SOLIDS*. 550 (2020) 120378. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120378>.
- [63] 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>
- [64] S. Benramache, and B. Benhaoua, "Influence of annealing temperature on structural and optical properties of ZnO: In thin films prepared by ultrasonic spray technique" *Superlattices and Microstructures* vol. 52, pp. 1062–1070, (2012).
- [65] C. C. Vidyasagar, Y. Arthoba Naik, T. G. Venkatesh and R. Viswanath, *Powder Tech*. 214, 337 <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2011.08.025>, (2011).
- [66] Wang Dong, Z. Q. Chen, D. D. Wang, J. Gong, C. Y. Cao and Z. Tang, et al., J.

[67] 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

Le but de ce travail est d'étudier l'effet de l'ajout de cobalt sur les propriétés adhésives des couches minces d'oxyde de zinc ZnO qui sont déposées sur des substrats en verre. 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 film (ZnO) a été calculée à partir des données d'angle de contact en utilisant la méthode d'Owens et Wendt. 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 pourcentage de dopage 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 pourcentage de dopage 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 : Films minces de ZnO, sol gel, propriétés d'adhérence, énergie de surface, mouillabilité

Abstract

The aim of this work is to study the effect of the addition of cobalt on the adhesive properties of thin layers of zinc oxide ZnO which are deposited on glass substrates. The hydrophobicity of these oxide film surfaces was investigated by contact angle measurements. The surface energy of the film (ZnO) films was calculated from the contact angle data using the method of Owens and Wendt. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and Fourier transform infrared (FT-IR). The increase in doping percentage induces a reduction in the hydrophilic properties of the films (adhesive properties). Analysis by FTIR spectroscopy revealed that the decrease in polar (hydroxyl) groups leads to an improvement in surface hydrophilic properties. The SEM images show that the increase in doping percentage induces an increase in the surface roughness of (ZnO) which further decreases the contact angle of the water droplets on the surface. Structural characterization by XRD reveals that the films thus prepared were in the tenorite phase and have a high level of purity and crystallinity..

Key words : Zno thin films, sol gel , adherence, surface energy, wittability

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير إضافة الكوبالت على الخواص اللاصقة للطبقات الرقيقة من أكسيد الزنك ZnO التي تترسب على ركائز زجاجية. تم فحص الكراهية للماء لأسطح أفلام الأكسيد هذه عن طريق قياسات زاوية التلامس. تم حساب الطاقة السطحية لأغشية الفيلم (ZnO) من بيانات زاوية التلامس باستخدام طريقة أوينز وويندنت. تميزت العينات بحيود الأشعة السينية (XRD)، ومسح المجهر الإلكتروني (SEM) وتحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء (FT-IR). تؤدي الزيادة في نسبة المنشطات إلى تقليل الخواص المحبة للماء للأغشية (خصائص اللصق). أظهر التحليل بواسطة التحليل الطيفي FTIR أن الانخفاض في المجموعات القطبية (الهيدروكسيل) يؤدي إلى تحسن في خصائص الماء السطحي. تظهر صور SEM أن الزيادة في نسبة المنشطات تؤدي إلى زيادة خشونة السطح لـ (ZnO) مما يقلل بشكل أكبر زاوية التلامس لقطرات الماء على السطح. يكشف التوصيف الهيكلي بواسطة XRD أن الأفلام التي تم تحضيرها على هذا النحو كانت في طور التينوريت ولديها مستوى عالٍ من النقاء والتبلور.