



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
ET DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE

Université de Larbi Tebessi –Tébessa

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

Département : science de la matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine: science de la matière

Filière: physique

Option: physique de matériaux et ses applications



Thème:

*Effet de la distance bec-substrat sur les
Propriétés structurales et optiques des Couches Minces
de ZnO Elaborées par Spray pyrolyse*

Présenté par :

*Belhani Hanane
Azzeddine Abderrahman*

Devant le jury :

Président : chaouche yassine MCB Université de larbi Tebessi -Tebessa

Encadreur : hafdallah Abdelkader MCB Université de larbi Tebessi -Tebessa

Examineur : Boukhalifa radhia MCB Université de larbi Tebessi Tebessa

Date de soutenance : 25/05/2017

Note :

18,00

Mention :

EXCELLENT

Année universitaire : 2016/2017

Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)



Je soussigné(e),

Nom, Prénom : Belhanni Hamane ; Azzeddine Abdelrohman

Régulièrement inscrit(e) en **Master** au département : science de la matière

N° de carte d'étudiant : 401394 ; 61126

Année universitaire : 2016 / 2017

Domaine: Science de la matière

Filière: physique

Spécialité: physique des matériaux et ses applications

Intitulé du mémoire : Effet de la distance bec-substrat sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO élaborées par spray pyrolyse

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

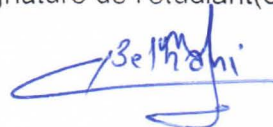
Sanctions en cas de plagiat prouvé :

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont :

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent ;
- L'exclusion d'une année du master ;
- L'exclusion définitive.

Fait à Tébessa, le : 07/06/2017

Signature de l'étudiant(e) :



Belhanni Hamane ; Azzeddine Abdelrohman

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail

*A mon très **cher père** qui m'a toujours
Soutenu, et a été toujours présent pour moi.*

*A la plus chère au monde, **ma mère** qui a
Toujours m'encouragé durant mes études.*

A mes sœurs

A mes frères

A toutes mes amies

A toute la famille



Remerciment

*Je remercie tout d'abord **Dieu** le grand puissant qui m'a éclairé le chemin pour réaliser ce modeste travail.*

*Le travail présenté réalisé dans le cadre de ce mémoire de Master a été réalisé sous la direction de Docteur **Hafdallah Abdelkader** Maître de conférences **B** au Département des Sciences de la Matière de la Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie de l'Université Larbi Tébessi-Tébessa.*

Je le remercie de m'avoir fait confiance, de m'avoir guidé dans mon travail et surtout pour m'avoir fait profiter de ses connaissances et compétences mutuelles. Je le remercie également pour leur disponibilité tout au long de ce travail, son soutien et sa qualité humaine toujours précieux qui m'a aidé à mener à bien ce mémoire.

*Je tien à exprimer mes sincères remerciement à Monsieur **Chaouche Yassine** Maître de Conférence **B** à l'Université Larbi Tébessi-Tébessa, pour l'intérêt qu'il a Porté a mon travail en me faisant l'honneur de présider le jury de ma soutenance.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Madame **Boukhalfâ Radhia** Maître de Conférence **B** à l'Université Larbi Tébessi-Tébessa, de m'avoir fait l'honneur en acceptant d'examiner mon travail.*

*Je remercie **mes parents** pour tout ce qu'ils ont fait pour moi. Ils se sont beaucoup sacrifiés pour m'offrir toutes les conditions nécessaires afin que je puisse devenir ce que je suis. Merci à vous **mes chers frères** et **ma chère sœur** ; vous qui m'avez toujours poussé vers l'avant et cru en moi.*

Enfin, je ne saurais oublier de remercier également mes amis et collègues et pour leur soutien et leurs conseils.

Abderrahman et Hanane

Sommaire

Sommaire

Introduction Générale	01
<i>CHAPTER I : Généralités sur les couches minces</i>	
I.1. Définition d'une couche mince	03
I.2. Quelques méthodes de dépôt des couches minces	04
I.2.1. Dépôts physiques en phase vapeur	05
I.2.1.1 La pulvérisation cathodique	06
I.2.1.2. Ablation laser	07
I.2.1.3. L'évaporation sous vide	08
I.2.2. Dépôts chimiques en phase vapeur	09
I.2.2.1. Sol-gel	09
I.2.2.2. Dépôt par spray	10
I.2.2.3. Electrodeposition	11
I.3. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)	12
I.4. L'oxyde de zinc (ZnO)	13
I.4.1. Le choix du (ZnO)	14
I.4.2. Intérêt technologique de ZnO	14
I.4.3. Le choix du procédé de dépôt	15
I.4.4. Les principaux avantages de ZnO	15
I.5. Synthèse bibliographique des propriétés de ZnO	16
I.5.1. Propriétés cristallographiques	16
I.5.1.1. Structure cristalline	16
I.5.1.2. Propriétés électriques	18
I.5.1.3. propriétés optiques de ZnO	19

Chapitre II : Elaboration et de caractérisation des couches minces

II.1. Elaboration des couches ZnO	22
II.1.1. La technique de spray pyrolyses	22
II.1.1.1. définition	22
II.1.1.2. Principe général du procédé spray	22

II.1.1.3. Montage expérimental utilisé	23
II.1.2. Les substrats utilisés	24
II.1.2.1. Choix du substrat de dépôt	24
II.1.2.2 Nettoyage des substrats	24
II.1.3. les sources d`oxyde de zinc	24
II.1.4. Déposition des couches	25
II.2.Caractérisation des couches ZnO	25
II.2.1. Diffraction de rayons X	25
.II.2.1.1. Principe	25
II.2.2.2.Détermination de la taille des gains	28
II.2.3. La spectroscopie UV-visible	29
II.2.3.1. Mesures d'épaisseur de la couche (Les franges d'interférences)	29
II.2.3.2. Détermination de la l'argeur de la bande interdite E_g et le désordre E_{00} (l'énergie d'Urbach)	31
II.2.3.2.a. Largeur de la bande interdite E_g (Gap optique)	31
II.2.1.2.b. Le désordre E_{00} (l'énergie d'Urbach)	32

Chapitre III : Résultats est Discussions

III.1. La cinétique de croissance	33
III.2. Propriétés structurales	34
III.2.1.Taille des grains	35
III.3. Les propriétés optiques	36
III.3.1.Désordre (Energie d'Urbach)	37
III.3.2. Gap optique	39
<i>Conclusion générale</i>	41
<i>Référence</i>	42

Liste des figures

Figure N°	Titre	Page
Figure.I.1	Le procédé du dépôt des couches minces	04
Figure.I.2	Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces	05
Figure.I.3	Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique	07
Figure.I.4	Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.	08
Figure.I.5	Schéma conventionnel d'une évaporation thermique.	09
Figure.I.6	Représentation schématique d'appareillages de dépôt (a) spin-coating et (b) dip-coating.	10
Figure.I.7	schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.	11
Figure.I.8	schéma d'un équipement de dépôt par l'électrodéposition.	12
Figure.I.9	Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In ₂ O ₃ et SnO ₂ .	13
Figure.I.10	poudre l'oxyde de zinc	14
Figure.I.11	structure cristalline d'oxyde de Zinc	17
Figure.I.12	Structure des bandes d'énergie de ZnO.	19
Figure.II.1	Le dispositif complet de la technique de spray pyrolyses utilise pour obtenir	23
Figure.II.2	Principe de la loi de Bragg	26
Figure.II.3	diffractomètre de type (BRUKER - AXS type D8).	27
Figure.II.4	Spectre de diffraction des rayons-X (XRD) de couche mince de ZnO.	28
Figure.II.5	Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X	28
Figure.II.6	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible	29
Figure.II.7	Méthode des franges d'interférences pour la détermination de l'épaisseur	30

Figure.II.8	Détermination du gap d'énergie.	32
Figure.II.9	Variation de $(\ln\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$	32
Figure.III.1	Variation de la vitesse de croissance en fonction de distance bec-substrat.	34
Figure.III.2	Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO avec différents distance bec-substrat.	35
Figure.III.3	Evolution de la taille des grains en fonction de distance bec substrat.	36
Figure.III.4	Variation de la transmittance fonction de longueur d'onde.	37
Figure.III.5	Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.	38
Figure.III.6	Variation du désordre en fonction de distance bec-substrat.	39
Figure.III.7	Variation du gap optique en fonction de distance bec-substrat.	40

Liste des tableaux

Tableau N°	Titre	Page
Tableau.I.1	Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO	18
Tableau.I.2	Quelques propriétés optiques de ZnO	20
Tableau.II.1	Les conditions de préparation des couches.	25
Tableau.III.1	Les valeurs d'épaisseurs de nos couches minces.	33

Liste des symboles

TCO	Oxyde transparents conducteurs
(h,k,l)	Plans réticulaire
d_{hkl}	Distance inter réticulaire
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
PVD	Dépôt physique en phase vapeur
ITO	Oxyde d'indium dopé étain
d	l'épaisseur
E_g	Gap optique
E_{00}	Désordre
α	Coefficient d'absorption
T	Transmittance
D	taille des grains
B	Largeur à mi-hauteur
n	Indice de réfraction du film
S	Indice de réfraction du substrat
θ	L'angle de diffraction en degrés
λ	Longueur d'onde du faisceau de rayon X
M	Molarité
h ν	L'énergie d'un photon

Introduction générale

Introduction générale

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique et photovoltaïque.

Parmi ces composés, le ZnO a apparu récemment en tant que concurrent sérieux pour des matériaux plus étudiés, tels que la SnO₂ (pur ou dopé) et l'ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain) [1]. L'oxyde de zinc est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO) [2-5]. La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ses composants font de lui un candidat idéal comme contact électrique transparent [6]. Le ZnO à savoir sa transparence optique, son inertie chimique, ses propriétés électriques il représente un enjeu industriel et économique important. Il est considéré comme candidat potentiel dans des multiples applications en électronique et en optique (revêtements optiques, émission électronique par effet champ pour des applications dans la fabrication d'écran plats,) [7]. Notons que ses propriétés en tant que semi-conducteur transparent n'ont commencé à être exploités qu'après la crise énergétique des années 70 [8].

L'objectif de notre étude porte sur la préparation de couches minces de ZnO intrinsèque (non dopés) avec différent distance bec-substrat par la technique de spray pyrolyse.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les couches minces et les différents procédés de dépôts qui permettent à ce jour d'obtenir des couches minces de ZnO. Une définition des conducteurs transparents puis une revue des propriétés essentielles de ZnO et des applications potentielles dans la technologie est donnée. En dernier lieu, une petite comparaison entre les différents procédés et leur influence sur les propriétés de couches minces de ZnO.
- Dans le deuxième chapitre, nous présentons dans une première partie les méthodes expérimentales adoptés dans notre travail pour la réalisation des couches minces de ZnO en l'occurrence la technique de spray pyrolyse. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous décrivons les méthodes des caractérisations effectuées sur les couches minces de ZnO.

- Dans le troisième chapitre, nous nous présentons les résultats et leurs interprétations.
- Enfin, nous présentons une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats obtenus.

Chapitre I:

Généralités sur les couches minces

Dans ce chapitre nous donnerons quelques données générales sur les couches minces, puis une description des diverses méthodes de dépôt des couches minces on exposera ensuite d'une façon succincte les propriétés générales de l'oxyde de zinc "ZnO". Nous parlerons des ces structures cristallographiques, ces propriétés électriques et optiques

I.1. Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince (CM) d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite, de telle sorte qu'elle varie de quelques nanomètres "nm" à quelques micromètres " μm " (typiquement ce sont des couches de 10 à 100 nanomètres d'épaisseur). Cette très faible distance entre les deux surfaces limites (ce quasi bidimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement avec raison, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui peuvent être prépondérants.

Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnalité sera exacerbé, 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[8].

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support (substrat) sur lequel elle est construite (même si, après coup, il arrive parfois que l'on puisse séparer le film mince du dit support). En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium, par exemple [9].

Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante : une couche mince est *anisotrope* par construction.

En pratique, on peut distinguer deux grandes familles de méthodes d'élaboration de couches minces, celles qui font appel à un gaz porteur pour déplacer le matériau à déposer d'un récipient au substrat et qui s'apparentent aux techniques de diffusion utilisées dans la

fabrication des composants actifs, et celles qui impliquent un environnement à pression très réduite et dans lesquelles le matériau à déposer sera véhiculé grâce à une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique [8].

I.2. Quelques méthodes de dépôt des couches minces

Le dépôt des couches minces sur les différents substrats est une étape essentielle dans la majorité des domaines de la technologie moderne, il existe plusieurs méthodes pour fabriquer des matériaux (semi-conducteurs, métaux, isolants et oxydes...etc.). Ces méthodes font appel à trois composantes différentes, comme présenté sur la (**figure I.1**):

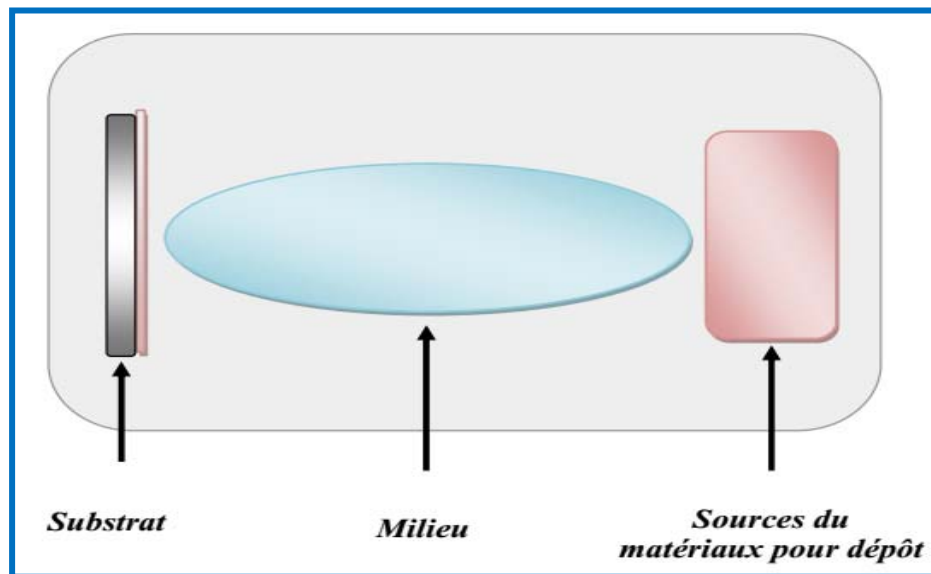


Figure I.1: Le procédé du dépôt des couches minces [10].

Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces sous vide font appel à la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD Chemical Vapor Deposition) [11], et de dépôt physique en phase vapeur (PVD Physical Vapor Deposition) [12]

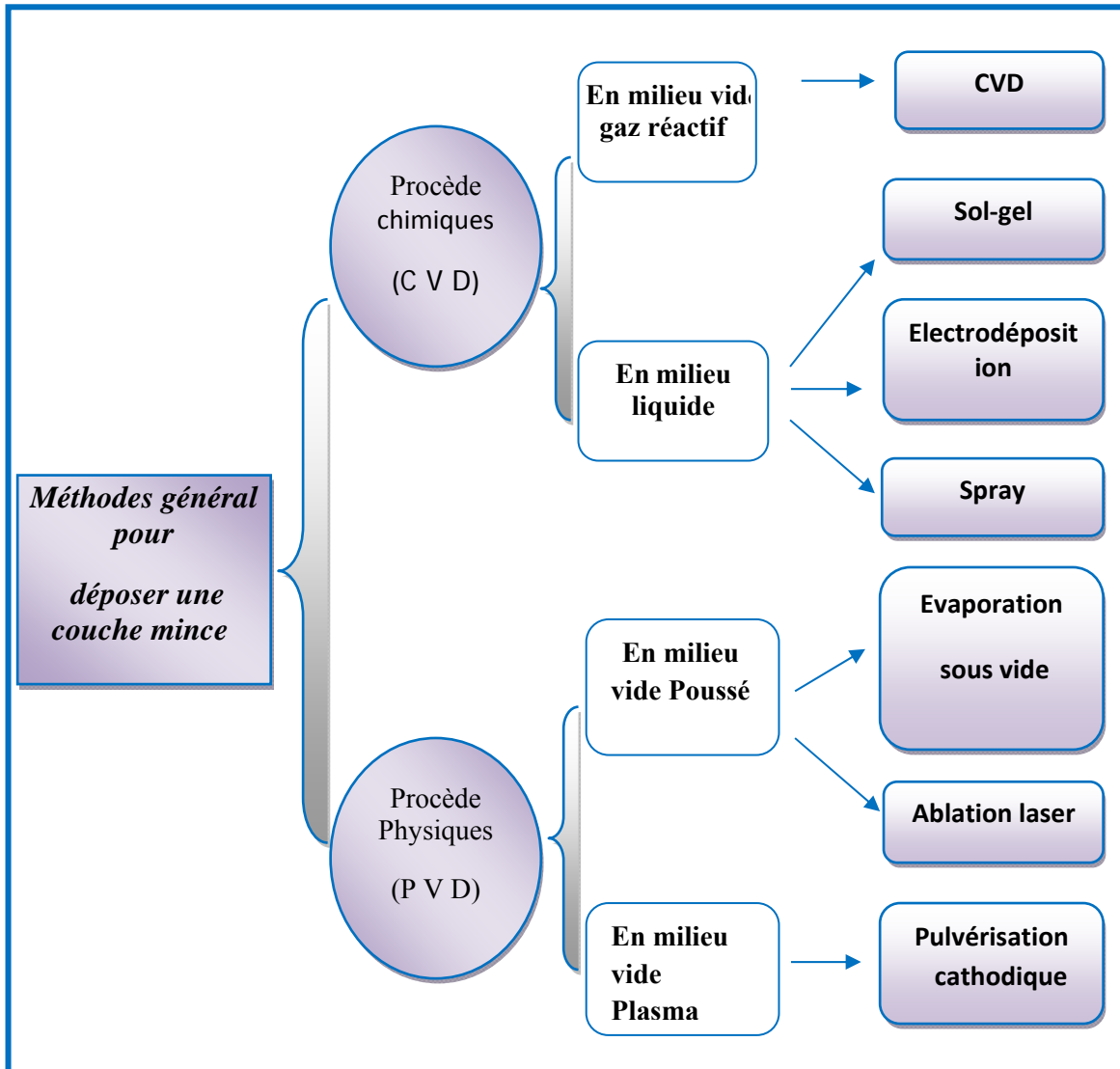


Figure I.2: Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces

I.2.1. Dépôts physiques en phase vapeur

Les procédés de dépôt physique en phase vapeur regroupés sous le nom (PVD) qui vient de l'anglais « physical vapour deposition » permettent de réaliser un revêtement sous pression réduite. La particularité de ces dépôt est de produire de la vapeur par un phénomène purement physique. Tout ces techniques reposent sur un même principe dont le processus peut être décrit par trois étape fondamentales [13] :

- La vaporisation des espèces à déposer.
- Le transport de ces espèces jusqu'au substrat au sein d'une atmosphère résiduelle réactive ou non réactive.
- La condensation de ces espèces et la croissance du dépôt.

En général, les différentes techniques (PVD) sont classées selon trois grandes catégories :

- La pulvérisation cathodique (sputtering).
- L'évaporation.
- L'ablation laser.

I.2.1.1. La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau ciblé, lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules très énergétique. Son principe est schématisé sur la **(figure I.3)**. Dans une enceinte portée à un vide primaire plus un vide secondaire (une pression d'environ 10^{-5} mbar), on dispose de deux électrodes planes, l'une est une cathode sur laquelle est fixée la cible et l'autre est une anode sur laquelle est placé le substrat, ce dernier peut être chauffé. Un gaz plasmagène argon (Ar) est introduit dans la chambre (pression remonte à 10^3 mbar). L'ensemble cathode-anode est mis sous une haute tension. Les électrons libres sont accélérés par le champ électrique et des collisions entre ces électrons et les atomes d'argon ont lieu. Une décharge électrique (c-à-d ionisation de l'argon) provoque le plasma appelée aussi décharge lumineuse. Ce plasma (gaz partiellement ionisé contenant des ions, des électrons, des particules neutres et des photons) est la base de la pulvérisation cathodique. Les particules pulvérisées sont électriquement neutres. Elles sont diffusées dans toute l'enceinte. Un certain nombre d'entre elles sont déposées sur le substrat pour former une couche mince [14].

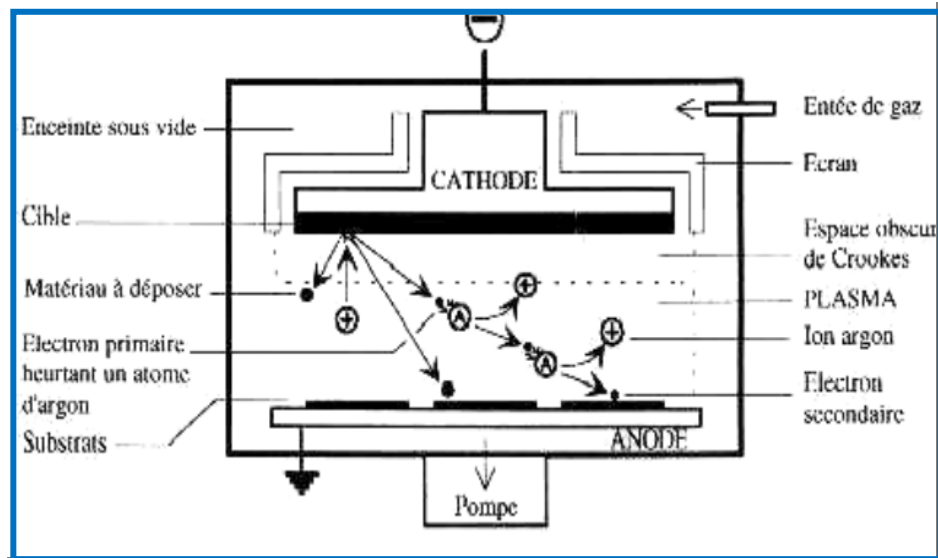


Figure I.3: Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [15].

I.2.1.2. Ablation laser

L'ablation laser (PLD Pulsed Laser Deposition) (**Figure I.4**) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts).

Le dépôt de couches minces de ZnO par PLD a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température. La microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des couches de ZnO sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante. L'élévation de pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène.

Matsubara et al [16] Ont montré que la conductivité et la transmission optique croissent avec la pression partielle d'oxygène. Ceci est dû à l'augmentation de la réactivité moléculaire du gaz oxygène incorporé dans les couches de ZnO. Les dépôts réalisés par cette technique ont une cristallinité et des propriétés structurales et optiques meilleures. Ceci est dû à la diminution des défauts et à l'augmentation de la taille des grains.

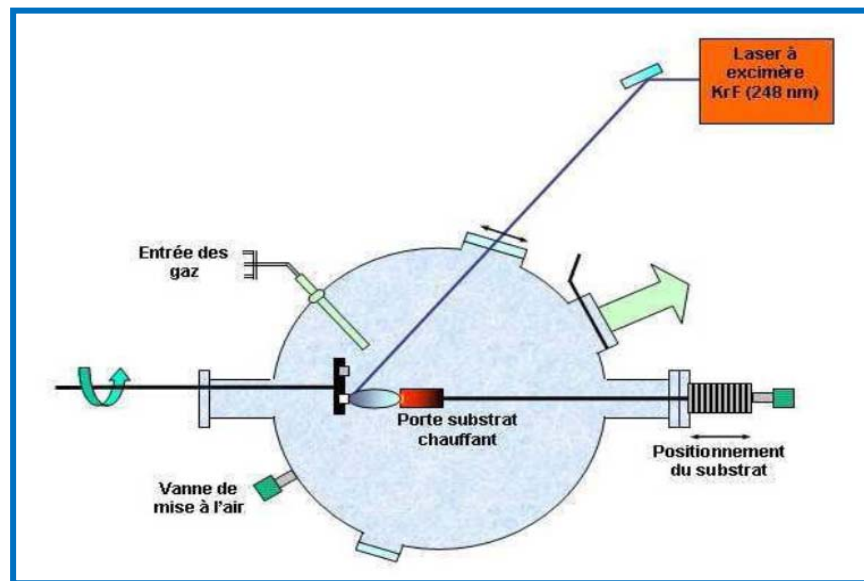


Figure I.4: Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [17].

I.2.1.3. L'évaporation sous vide

La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau jusqu'à son évaporation ; ce matériau évaporé se dépose sur un substrat porté à une température bien déterminée. Le matériau, (en faible quantité), à déposer est placé dans un creuset (généralement en tungstène). Cette technique est applicable notamment pour le dépôt métallique. La température d'évaporation de ce métal étant inférieure à la température de fusion du creuset. La (figure I.5) montre le principe de cette technique. Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (très faibles variations d'épaisseur), on fait tourner en permanence le substrat. Aussi pour contrôler l'épaisseur des couches déposées, on utilise une balance à quartz qui détecte la dérive de la fréquence d'oscillation du quartz par la modification de sa masse lors de la croissance de la couche déposée (le dépôt s'effectue aussi sur le quartz). C'est donc une mesure électrique corrélée à la masse déposée qu'il faut bien évidemment étalonner. Cette technique nécessite, à chaque début d'expérience, de redéfinir la fréquence de référence. La vitesse de croissance des couches déposées sera déterminée en mesurant le décalage de fréquence en fonction du temps [18].

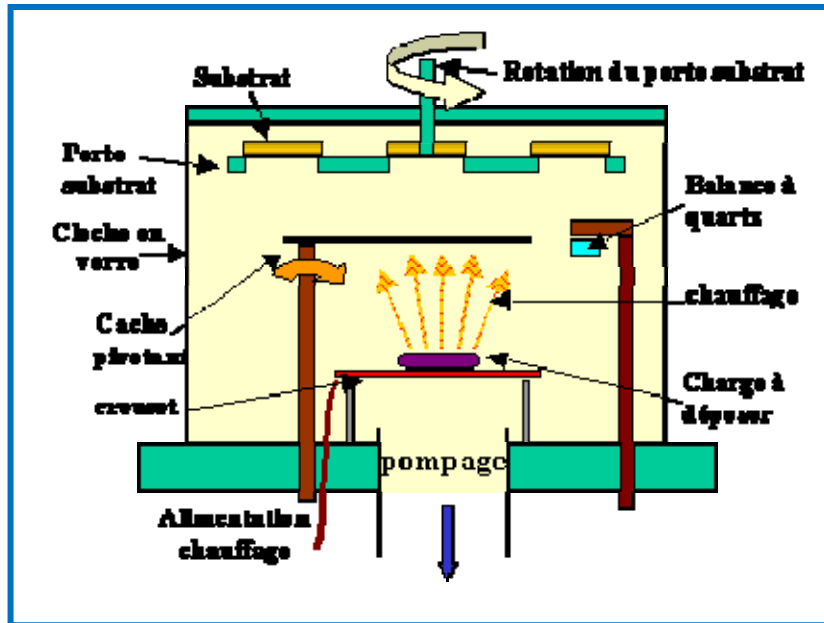


Figure I.5: Schéma conventionnel d'une évaporation thermique [19].

I.2.2. Dépôts chimiques en phase vapeur

La déposition par les techniques de dépôt chimique en phase vapeur est réalisée grâce à une réaction chimique initiée par des précurseurs gazeux. La réaction est activée pour température du substrat qui fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique. Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont : la nature et la température du substrat, la composition chimique des produits de départ, le ou les flux de gaz, la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction. Ces procédés permettent d'obtenir des films cristallisés sans avoir recours à un recuit avec des épaisseurs très variables aussi bien sur substrats isolants que conducteurs possédant en plus une excellente adhérence.

Les principales faiblesses associées à ces techniques sont la déformation du substrat due au gradient thermique et la diffusion d'impuretés provenant du substrat chauffé [20].

I.2.2.1. Sol-gel

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

Les techniques de spin-coating et de dip-coating sont les plus connues et les plus utilisées. Pour le dip-coating, ou trempé : moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante.

Le procédé de spin-coating ou centrifugation consiste à verser le sol ou le gel par centrifugation sur un substrat mis en rotation par une tournette à vitesse élevée (plusieurs milliers de tours par minute). Généralement, ce procédé est décrit par quatre étapes. Tout d'abord, un excès de sol est déposé sur le substrat immobile. Puis le substrat est mis en rotation et le liquide s'étale. L'excès de liquide déposé est éjecté par la force centrifuge. Enfin, les solvants s'évaporent et le gel se forme [21].

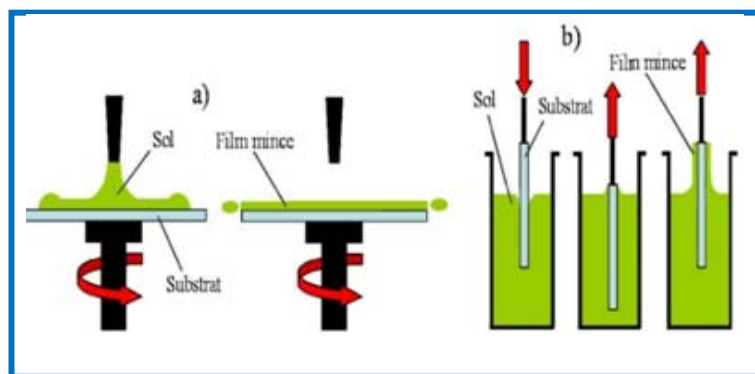


Figure I.6: Représentation schématique d'appareillages de dépôt
(a) spin-coating et (b) dip-coating [22].

Le choix d'une technique particulière de dépôt de couches minces dépend de plusieurs facteurs. Nous citons le matériau à déposer, la vitesse de dépôt désirée, les limites imposées par le substrat, telle que la température maximum de dépôt, l'adhérence du dépôt sur le substrat, le dépôt sur des substrats complexes ou non, la pureté du matériau envisagé pour la solution idéale et pour une solution de remplacement, les considérations écologiques et la facilité d'approvisionnement du matériau à déposer, dans le présent et le futur.

1.2.2.2. Dépôt par spray

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt des films, le spray pyrolyse représente une méthode très simple, n'exige pas de produits chimiques de haute qualité. Cette méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses et poreux. Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique. L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, réchauffeur de substrat et un régulateur de température.

Le dépôt de couches minces par la technique spray pyrolyse se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé (**figure I.7**). Les gouttelettes arrivant sur le substrat conduisent à la formation d'un dépôt après décomposition et réaction chimique en surface [23].

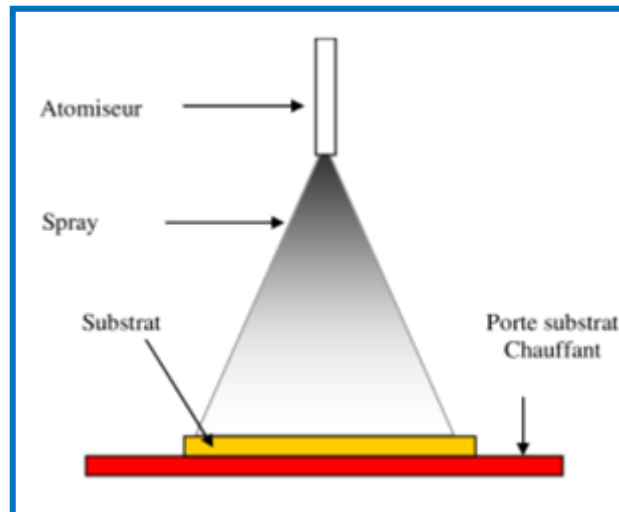


Figure I.7 : schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [24].

I.2.2.3. Electrodeposition

Cette méthode consiste à incorporer de fines particules solides de nature diverse dans une matrice métallique à électrodiposer. L'incorporation de particules dans la matrice métallique commence par le piégeage mécanique ou certains nombres des particules, finalement les particules chargées positivement sont attirées pour former un lien physique, suivi d'un phénomène d'adsorption qui fixe en permanence les particules à la surface de la cathode qui constitue le substrat [25].

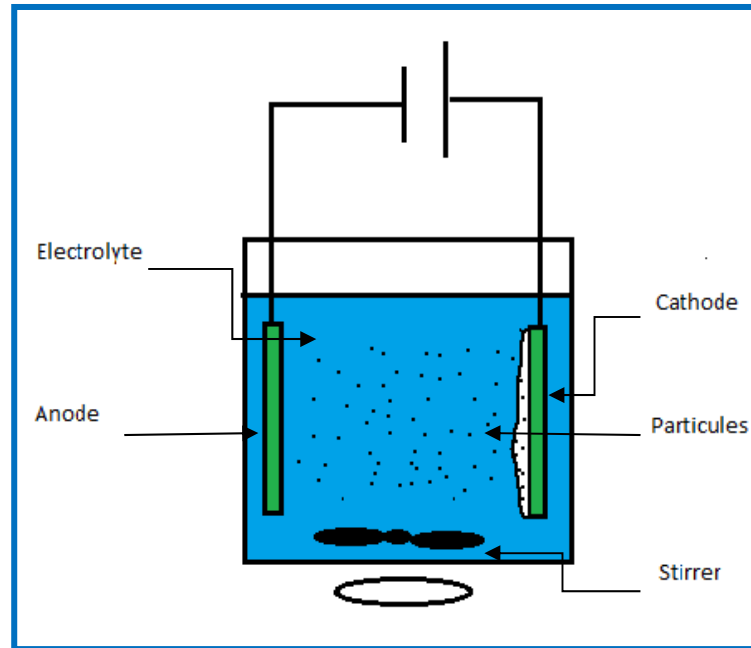


Figure I.8: schéma d'un équipement de dépôt par l'électrodéposition.

I.3. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) sont des matériaux prometteurs. Depuis la découverte au début du siècle de la double propriété de conductivité électrique et transparence dans le domaine du visible [26]. Il existe une famille d'oxydes, qui en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie l'oxyde, soit par un dopage approprié. On appelle ces oxydes des oxydes transparents conducteurs (TCO). Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voir même à l'intérieure de cette bande, pour les TCO fortement dopés.

Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO ($\sim 3-4$ eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce gap, et donc les rend transparents à la lumière visible [27]. Ces TCO sont des matériaux très utilisés, car beaucoup d'applications recherchent cette combinaison de la transparence optique avec la conductivité électrique, et avons citées quelques applications tels que : Ecrans plats, Fenêtres antigel, Fenêtres réfléchissants la

chaleur (bâtiments, fours, ...), Miroirs et fenêtres électrothermiques, Ecrans de contrôle tactile, Protection électromagnétique, Dissipation des charges électrostatiques et Cellules solaires.

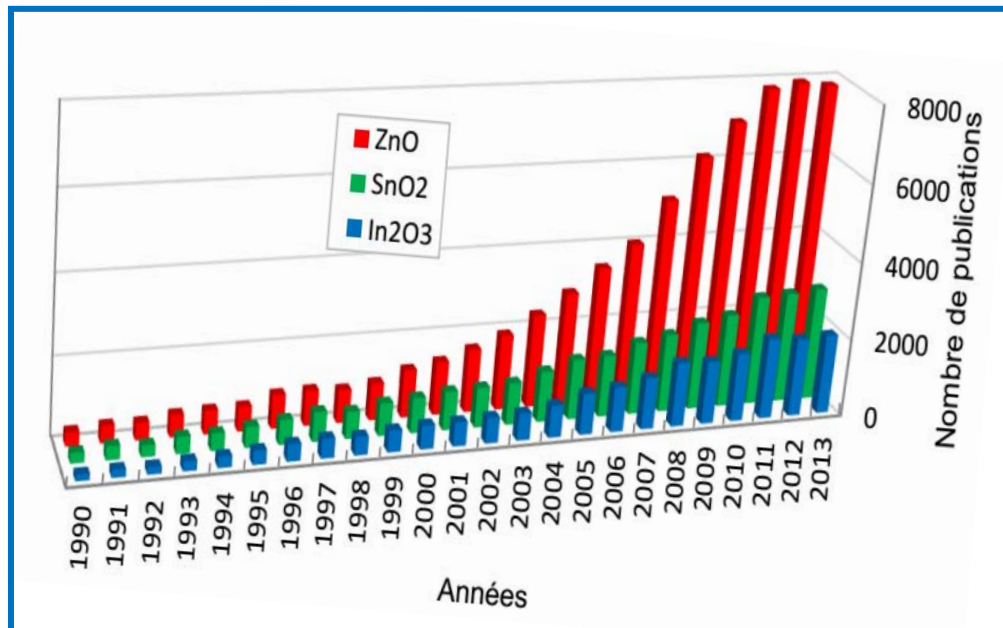


Figure 1.9: Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In₂O₃ et SnO₂ [28].

Ces trois oxydes métalliques sont les plus étudiés car ils ont démontré les meilleures propriétés. Nous remarquons que l'oxyde de zinc est le plus étudié récemment. L'explication peut venir du fait que l'oxyde de zinc est aussi utilisé dans de nombreuses applications optoélectroniques telles que les diodes électroluminescentes (LED) émettant dans les UV. Les deux autres oxydes sont principalement étudiés comme électrodes transparentes. Néanmoins de nombreux autres oxydes métalliques existent avec des propriétés plus ou moins similaires. de nombreux exemples seront donnés dans cet état de l'art.

I.4. L'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc de formule chimique ZnO est un composé ionique à caractère covalent. Il cristallise suivant trois structures différentes qui sont : l'hexagonale wurtzite de paramètre De maille $a=3.2499 \text{ \AA}$ et $c=5.2060 \text{ \AA}$ le cubique zinc blende et la cubique rocksalt (structure de NaCl). Mais la température ambiante, la structure hexagonale wurtzite est la plus stable. Il est utilisé comme transistor à couche mince, comme varistance et dans l'électronique des semi-conducteurs [29].



Figure 1.10: poudre l'oxyde de zinc

I.4.1. Le choix du ZnO

Depuis ces vingt dernières années les couches minces d'oxyde de zinc ont connu un intérêt croissant dans des nombreuses recherches en raison des ses multiples applications potentielles. L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire de type (II-VI) non toxique en comparaison avec le Cds, semi-conducteur, photoconducteur, piézoélectrique et il peut servir de guide d'onde optique. C'est un cristal à structure hexagonale de type Wurtzite appartenant à la classe 6mm. Il a un grand gap de l'ordre de 3.3 eV et se caractérise par un coefficient de transmission de 90 % environ dans le spectre visible.

I.4.2. Intérêt technologique de ZnO

En raison de propriétés semi-conductrice, optique et piézoélectrique, ZnO en couches minces est largement utilisé dans le guidage d'ondes optiques et les transducteurs piézoélectriques, mais aussi dans différents domaines d'applications scientifiques et technologiques telles que les capteurs de gaz, les catalyseurs, les électrodes transparentes conductrices, les photopiles solaires, les dispositifs à ondes acoustiques de surface, les varistors [30,31]. Dès les années 1920, ZnO était également utilisé en tant que transducteur dans les récepteurs des premières radios sans fil (effet piézoélectrique). Il a été étudié de manière importante depuis le début des années 1950 avant d'être relativement délaissé dans

les années 1970, pour connaître ensuite un regain d'intérêt important à partir des années 1990 « Données concernant les publications obtenues à partir du moteur de recherche « Scopus » et pour les brevets à partir de la base de données « Orbit » » en raison de ses propriétés fondamentales très attractives [32].

On peut considérer que l'oxyde de zinc est un des rares matériaux multifonctionnels que l'on peut trouver aujourd'hui.

I.4.3. Le choix du procédé de dépôt

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

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

I.4.4. Les principaux avantages de ZnO

Les avantages principaux de ZnO sont les suivants [8] :

- Effet piézoélectrique élevé ($e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$ parmi le plus haut de tous les semi-conducteurs).
- Conductivité thermique élevée de $0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$.
- La plus grande énergie de liaison d'excitons des semi-conducteurs 60 meV (émission légère stimulée excitonique jusqu'à 550K).
- La mobilité de dérive sature à des champs plus élevés que ceux de GaN (attrayant pour les dispositifs à haute fréquence).
- Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350 nm.
- Module de cisaillement très grand $\sim 45.5 \text{ Gpa}$ (indique la stabilité de cristal), par exemples : 18.35 pour ZnSe 32.60 pour la GaAs 51.37 pour le silicium.
- Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350 nm.

I.5. Synthèse bibliographique des propriétés de ZnO

I.5.1. Propriétés cristallographiques

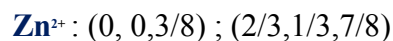
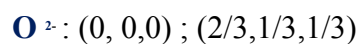
I.5.1.1. Structure cristalline

L'Oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Du point de vue cristallographique le ZnO peut exister sous trois types de structures différentes, selon les conditions d'élaborations. La première est la structure hexagonale stable dans les conditions normales, la seconde est la structure cubique, qui est instable est qui apparaît sous des pressions élevées [33]. La troisième c'est la structure Rock Salt qui apparaît sous des pressions très élevées. Par conséquent le ZnO cristallise selon la structure la plus stable ; c'est à dire la structure wurtzite (**Figure I.11**); dans laquelle les ions d'Oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact [34,35]. Et où les Zinc occupants la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène. Il est anisotrope dont l'axe préférentiel de croissance cristalline est l'axe C. Les valeurs des paramètres de la maille dans les conditions ordinaires de pression sont $a=3.2499 \text{ \AA}$ et $c=5.2060 \text{ \AA}$. La distance entre les proches voisins dans la direction c est plus petite que pour les autres voisins

Tous les atomes de ZnO ont la coordination tétraédrique a voisins les plus proches de l'opposé type. En fait, l'atome de Zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0.11 \AA dans une direction parallèle à l'axe c.

La structure de wurtzite peut être décrite en tant que deux réseaux HC qui sont insérés l'un dans l'autre. Le réseau d'Oxygène est déplacé d'une fraction de 0.38 de la taille d'une cellule d'unité dans la direction c. Ce déplacement est effectué par rapport au réseau Zn^{2+} [36].

La structure wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont :



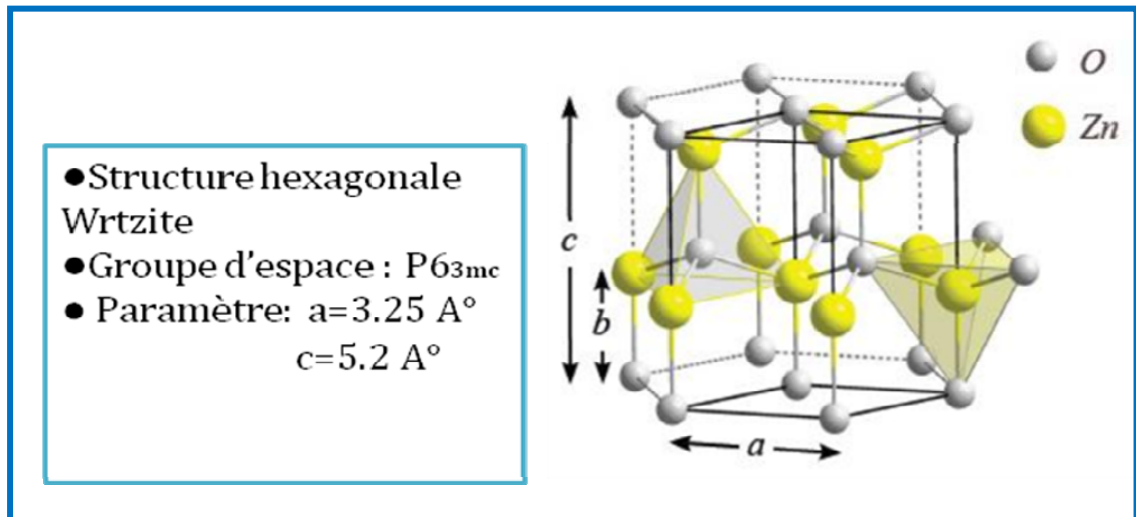


Figure I.11 : structure cristalline d'oxyde de Zinc [37].

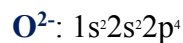
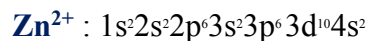
Dans le (**tableau I.1**), on présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [38]. Laissant des espaces vides de rayon $0,95 \text{ \AA}$. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide [39].

Tableau I.1 : Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [40].

Réseau		Hexagonal Wurtzite
Paramètres de maille		$a = 3,2499 \text{ \AA}$ $c/a = 1,6019$ $c = 5,2060 \text{ \AA}$
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} , (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c $d = 1,96 \text{ \AA}$ Pour les trois autres $d = 1,98 \text{ \AA}$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre = $1,31 \text{ \AA}$ O neutre = $0,66 \text{ \AA}$
	Liaison ionique	$Zn^{2+} = 0,06 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		$Zn^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$

I.5.1.2. Propriétés électriques

L'oxyde de zinc de structure hexagonale compacte wurtzite peut être décrit par l'alternance de deux réseaux de type hexagonal compact constitués respectivement de Zn^{2+} et O^{2-} décalés. Chaque cation (Zn^{2+}) est en configuration tétraédrique, entourés par quatre anions (O^{2-}) et vice versa. Cette coordination tétraédrique est une liaison de type covalente sp^3 . On rappelle que les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont



Où les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. L'allure de la structure de bande de ZnO, ainsi que la séparation de ces deux bandes, est illustrée par la (**figure I.12**). Les courbes de cette figure permettent de montrer dans l'espace réciproque de la zone de Brillouin au point $\Gamma(k=0)$ que le matériau de ZnO est un semi-conducteur à gap direct, caractéristique de l'existence d'une énergie minimale dans la bande de conduction et une énergie maximale dans la bande de valence. La valeur de cette bande interdite est d'environ 3.37 eV à 300 K [41]

Correspondant à un seuil d'absorption dans le proche ultraviolet de longueur d'onde 380 nm environ. Cette bande interdite, qui correspond à l'énergie nécessaire qu'il faut fournir à un électron pour le faire passer de la bande de valence à la bande de conduction, est déterminante pour les propriétés optiques et électroniques de ZnO.

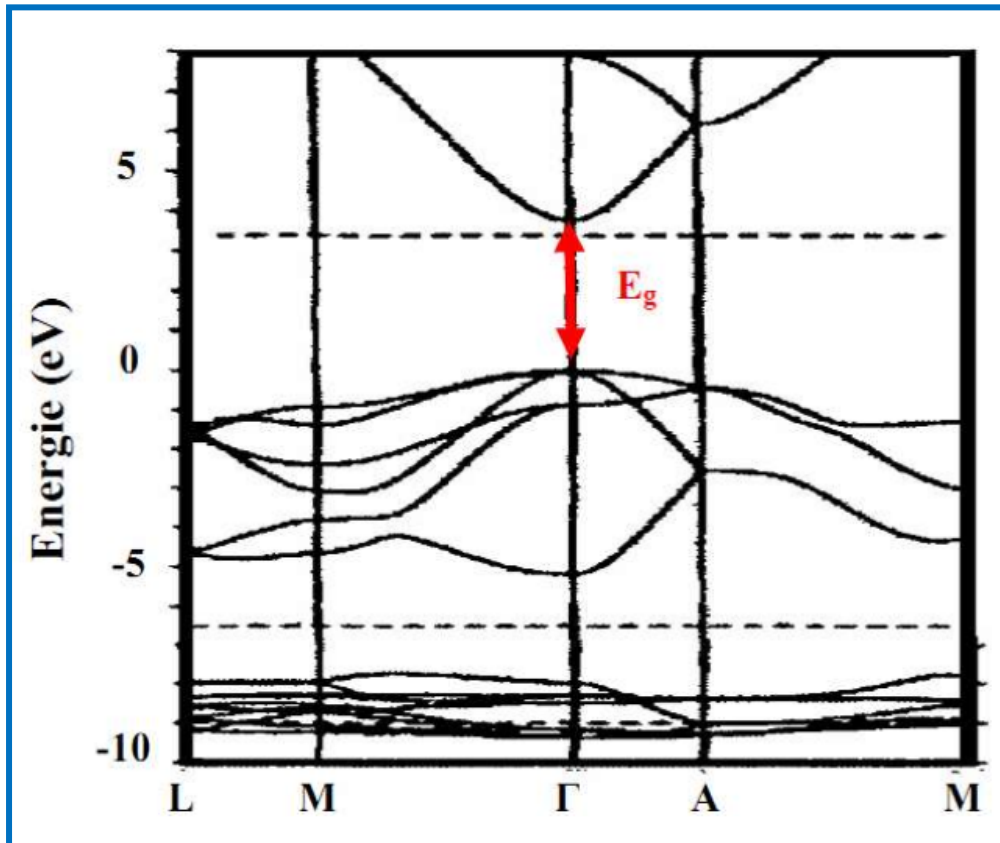


Figure I.12: Structure des bandes d'énergie de ZnO.

I.5.1.3. propriétés optiques de ZnO

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau. L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à grand gap direct présentant des propriétés de luminescence dans le proche ultra-violet et dans le visible.

L'oxyde de zinc est un matériau transparent conducteur à bon transmittance ($T > 80\%$), dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs.

L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (transparent conductivity oxide) Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

Les traitements thermiques tels que les recuits thermiques ont un effet important sur les propriétés optiques de ZnO, l'absorption optique de ZnO dans la région violette et UV augmente considérablement après un recuit sous air ou sous une atmosphère de l'azote, et que l'intensité de l'émission verte dépend fortement des conditions d'élaboration et de la température de recuit, cette intensité varie en fonction de la température de recuit selon une loi d'Arrhenius [17]:

$$I = I_0 \exp(-E_a / K_b T_r)$$

Avec :

T_r : température de recuit

E_a : énergie d'activation.

K_b : coefficient de Boltzmann

Tableau 1.2: quelques propriétés optiques de ZnO.

Constante diélectrique	$\epsilon_{//} = 8.7$ $\epsilon_{\perp} = 7.8$
Coefficient d'absorption	10^4 cm^{-1}
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Largeur de la bande excitonique	60 MeV
Transmittance	> 90%

La transparence optique du ZnO dans les régions visibles et proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son large gap ($E_g=3.3\text{eV}$), le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet.

Chapitre II:

Elaboration et de caractérisation des couches minces de ZnO

Dans ce second chapitre on s'intéresse aux méthodes expérimentales de préparation et caractérisation des couches minces.

La première partie de ce chapitre aborde le système de dépôt utilisé pour la fabrication des couches minces de ZnO, Nous décrivons aussi la technique d'élaboration **spray pyrolyse** utilisée dans notre travail et nous présentons également dans ce qui suit les techniques de caractérisation des couches minces telles que : la diffraction des rayons X et la spectrophotométrie UV-Visible.

II.1. Elaboration des couches ZnO

II.1.1. La technique de spray pyrolyses

Le Spray pyrolyse est une technique de dépôt très utilisée pour l'élaboration des couches minces, qui utilise des moyens non coûteux et la possibilité de déposer un large choix de matériaux. Elle permet d'obtenir des couches minces des TCO avec une vitesse de croissance élevée et bonne adhérence [42].

Elle présente, également, l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes et travailler sous les conditions atmosphériques. A partir des avantages cités précédemment nous avons sélectionné ce procédé d'élaboration et nous avons opté pour son utilisation dans notre travail.

II.1.1.1. définition

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

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

Pyrolyse : on note qu'elle a diverses définitions. Celle qui intègre les différentes descriptions est: "la pyrolyse est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tout autres oxydants, une dégradation de ses produits chimiques à des plus petites molécules volatiles. Définition identique à la décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé [43,44].

II.1.1.2. Principe général du procédé spray

Le principe général de cette technique est basé sur la vaporisation et la projection d'une solution de différents composés réactifs, à l'aide d'un atomiseur (bec), sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique

entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr.

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



II.1.1.3. Montage expérimental utilisé

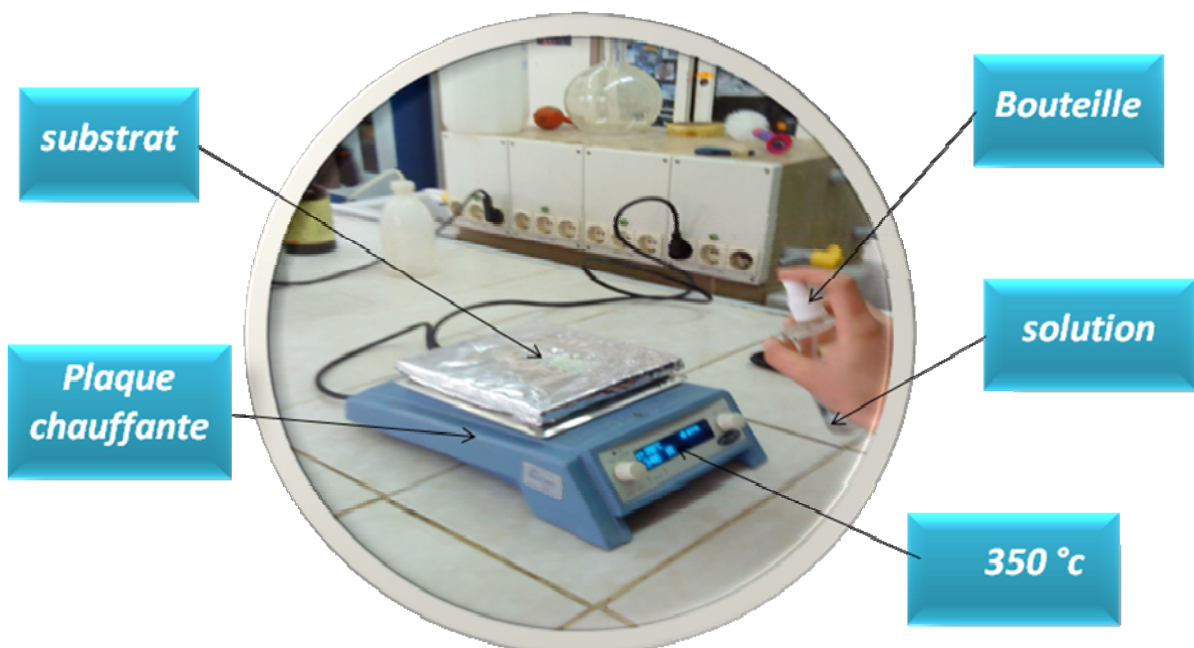


Figure II.1: Le dispositif complet de la technique de spray pyrolyses utilise pour obtenir nos couches minces.

II.1.2. Les substrats utilisés

II.1.2.1. Choix du substrat de dépôt

- **Substrats en verre (solide glass)**

Le choix du verre comme substrat de dépôt a été adopté en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ($\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, et pour des raisons économiques, pour leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible et aussi pour des raisons économiques [8].

II.1.2.2 Nettoyage des substrats

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, à l'œil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante).

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo diamant
- Rinçage à l'eau distillée.
- Lavage dans le méthanol à température ambiante.
- Séchage à l'aide d'un papier optique.

II.1.3. les sources d'oxyde de zinc

- Acétate de zinc ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- Nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Chlorure de zinc ($\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$)

Dans ce travail, nous avons utilisé:

Acétate de zinc ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), on a comme matériau source que nous avons dissous dans le méthanol, pour obtenir la couche mince ZnO.

Les conditions de préparation des couches sont présentées dans le **(tableau II.1)**.

Tableau II.1: Les conditions de préparation des couches.

	Molarité (mol/l)	Température (°C)	Temps de dépôt (min)	Distance bec- substrat (cm)
Acétate de zinc (C ₄ H ₆ O ₄ Zn.2H ₂ O) 219.37 g/mol	0.1	350	5	15, 20, 25 et 30

II.1.4. Déposition des couches

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions et se présente en plusieurs étapes :

On place les substrats au dessus d'un porte substrat et pour éviter le choc thermique des substrats le porte substrat est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour les dépôts (350°C). Des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque, par pyrolyse, l'activation de la réaction chimique entre les composés, le dissolvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince. En fin du processus de dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermique qui risquent de casser les verres, ensuite on récupère nos échantillons.

II.2. Caractérisation des couches ZnO

II.2.2. Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X permet d'avoir des informations sur les directions de croissance cristallographique des couches de ZnO.

II.2.2.1. Principe

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Comme il est illustré à la (**figure II.2**). Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à l'interférer de manière constructive pour en suite être mesurées par le détecteur.

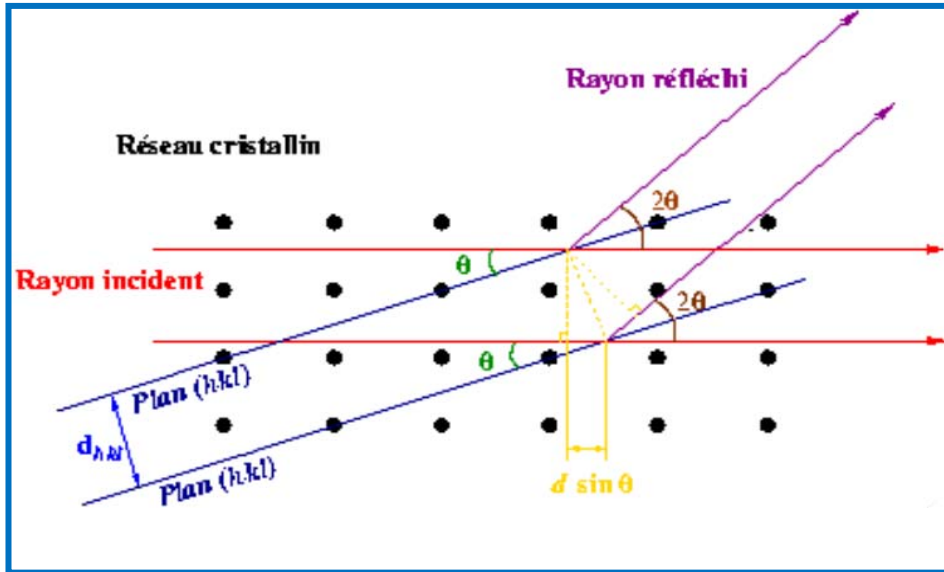


Figure II.2: Principe de la loi de Bragg [45].

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

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \dots \dots \dots \text{II.10}$$

Où

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

θ : l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans .

λ : la longueur d'onde des photons X.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct.

L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines, la taille des cristallites (taille des grains), les taux de défauts structuraux, la macro et micro-contraintes et la présence d'une texture. Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies

permettent de calculer les distances inter réticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de maille. Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

Dans le cadre de notre étude, ont été utilisés :

BRUKER - AXS type D8 ; les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$, ayant une longueur d'onde de 1.541838 \AA , avec une tension d'accélération de 30 kV et un courant de 40 mA [8].

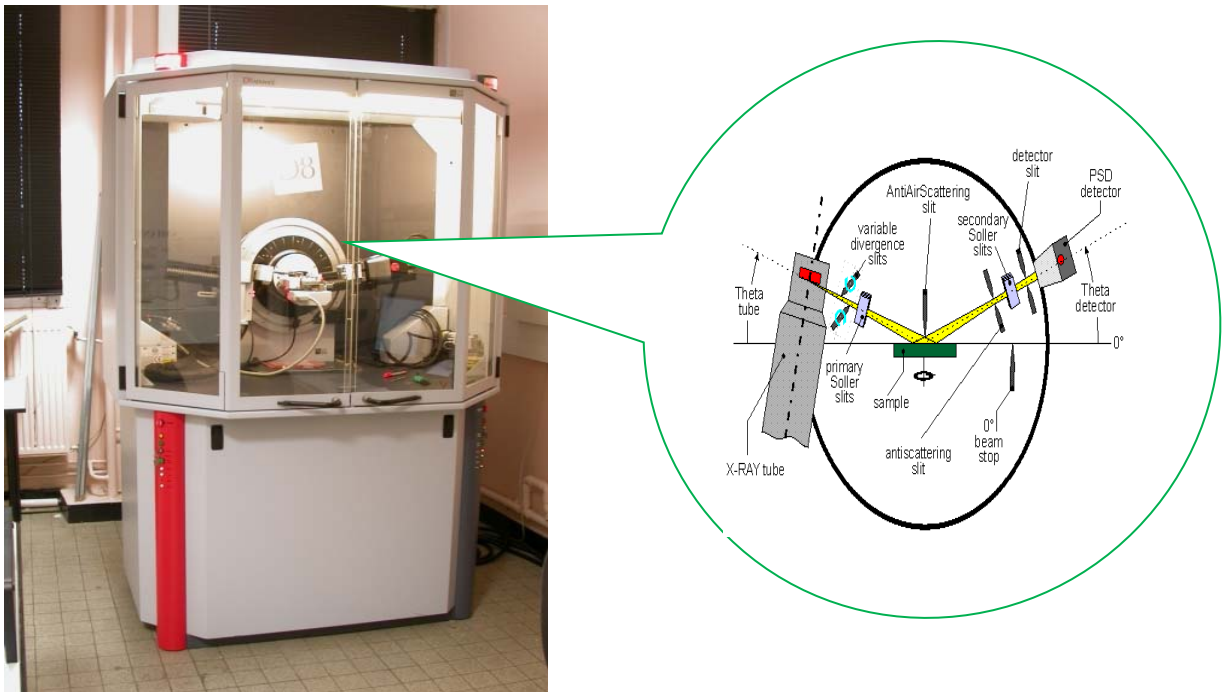


Figure II.3: diffractomètre de type (BRUKER - AXS type D8).

Le spectre de diffraction des rayons-X (DRX) d'une poudre de ZnO stœchiométrique standard, selon la table ASTM 36-1451, est présenté sur la (figure II.4) [8]. C'est sur ce spectre de diffraction, propre au ZnO, que nous nous sommes basés pour identifier les différents pics de diffraction mesurés sur nos échantillons de ZnO.

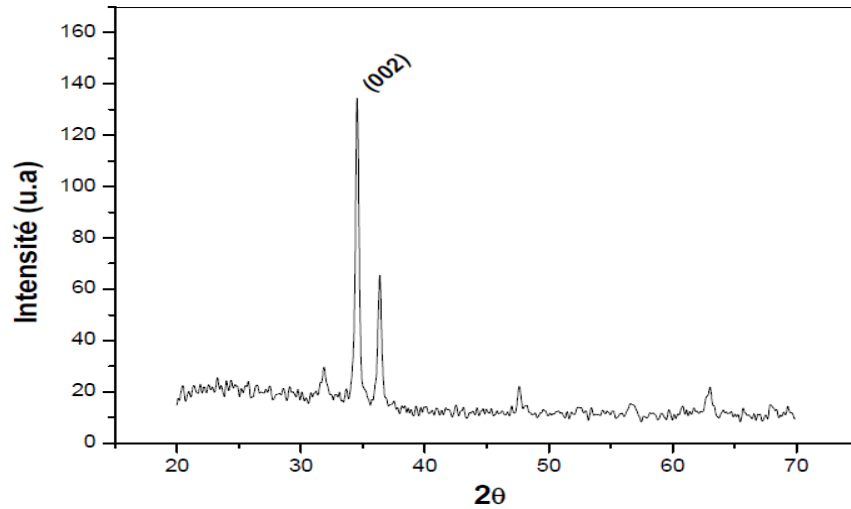


Figure II.4: Spectre de diffraction des rayons-X (XRD) de couche mince de ZnO.

II.2.2.2.Détermination de la taille des gains

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assure de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer [46].

$$D = \frac{0.94 \lambda}{\beta \cos (\theta_{hkl})} \dots \dots \dots \text{II.11}$$

D:est la taille des grains ([D] = nm).

λ: est la longueur d'onde du faisceau de rayon X.

θ: est l'angle de diffraction

β: la largeur à mi-hauteur exprimée en radian (Figure II.9).

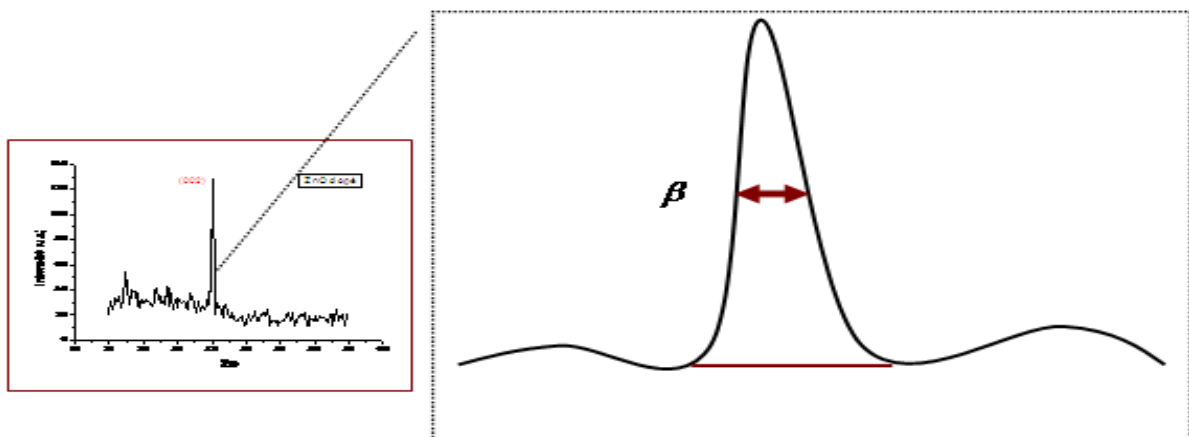


Figure II.5: Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X [46].

II.2.3. La spectroscopie UV-visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la (**figure II.6**), par lequel nous avons tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible (190-1100nm). En exploitant ces courbes. Il est possible d'estimer l'épaisseur du film et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de queue de bande Interdite (E_g) et l'indice de réfraction [46,47].

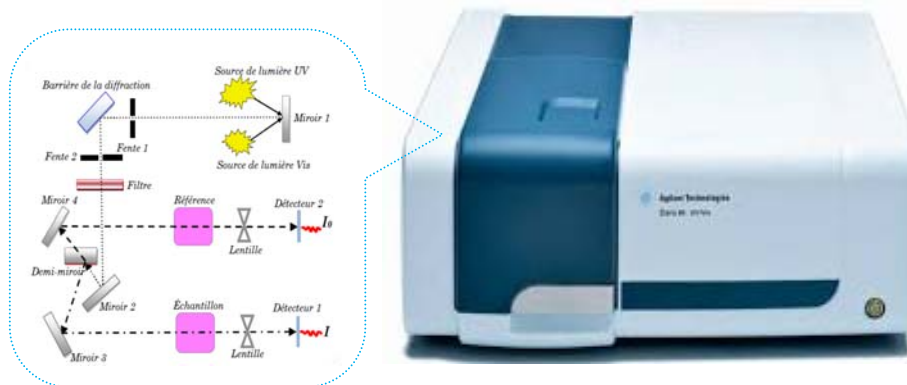


Figure II.6: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [44].

II.2.3.1. Mesures d'épaisseur de la couche (Les franges d'interférences)

La caractéristique essentielle d'une couche mince étant sa faible épaisseur, il paraît légitime de préciser celle-ci en premier lieu.

Ainsi que nous le verrons ultérieurement, les propriétés physiques d'une couche mince et tout particulièrement les propriétés de transport sont très fortement dépendantes de l'épaisseur, il importera donc de connaître celle-ci avec la plus grande précision possible. En pratique, il faut savoir que la notion d'épaisseur d'une couche mince n'est pas du tout simple.

Dans le cas où la couche est épaisse d'une part et lisse d'autre part, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges

d'interférences comme on l'a déjà signalé avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde. Soit λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs T_{M1} et T_{M2} . Les transmissions respectives, T_m la transmission du minima qui se trouve entre les deux (Figure II.7).

L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation [49]:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \dots \dots \dots \text{II.1}$$

Les indices de réfraction n_1 et n_2 de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 sont tirés de la relation :

$$n_{1,2} = [N_{1,2} + (N_{1,2}^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2} \dots \dots \dots \text{II.2}$$

S : indice de réfraction du substrat .

et $N_{1,2}$ calculé par la relation:

$$\text{II.3 } N_{1,2} = 2S \cdot \left[\frac{(T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m} \right] + \left(\frac{S^2 + 1}{2} \right) \dots \dots \dots$$

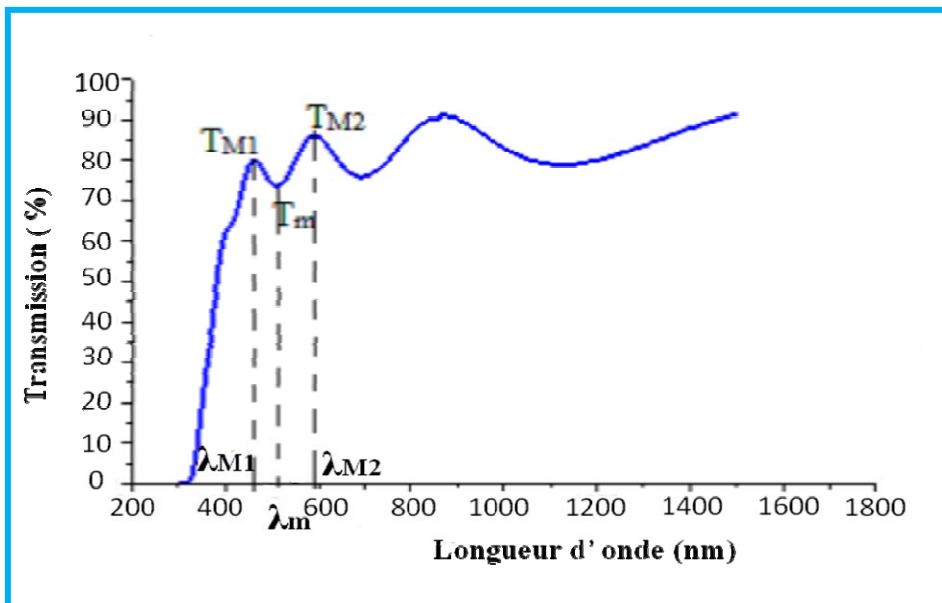


Figure II.7: Méthode des franges d'interférences pour la détermination de l'épaisseur [46].

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde.

On définit par la suite le gap optique E_g Selon la loi de Beer-Lamert :

$$II.4 \quad T = e^{-\alpha d} \dots\dots\dots$$

où:

$$\alpha = \left(\frac{1}{d}\right) \text{Ln}\left(\frac{1}{T}\right) \dots\dots\dots II.5$$

- α : Coefficient d'absorption
- d : épaisseur de l'échantillon.
- T : transmission mesurée.

II.2.3.2. Détermination de la largeur de la bande interdite E_g et le désordre E_{00} (l'énergie d'Urbach):

II.2.3.2.a. Largeur de la bande interdite E_g (Gap optique)

Dans le domaine de forte absorption ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) pour un gap direct tel que celui de l'oxyde de zinc, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante :

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^{1/2} \dots\dots\dots II.6$$

Où :

- A : constante.
- E_g : gap optique en eV.
- $h\nu$: L'énergie d'un photon.

Ensuite on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon ($h\nu$)

$$E = h\nu \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda \text{ (Å)}}$$

et on prolongeons la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g comme il est illustré dans la (figure II.8).

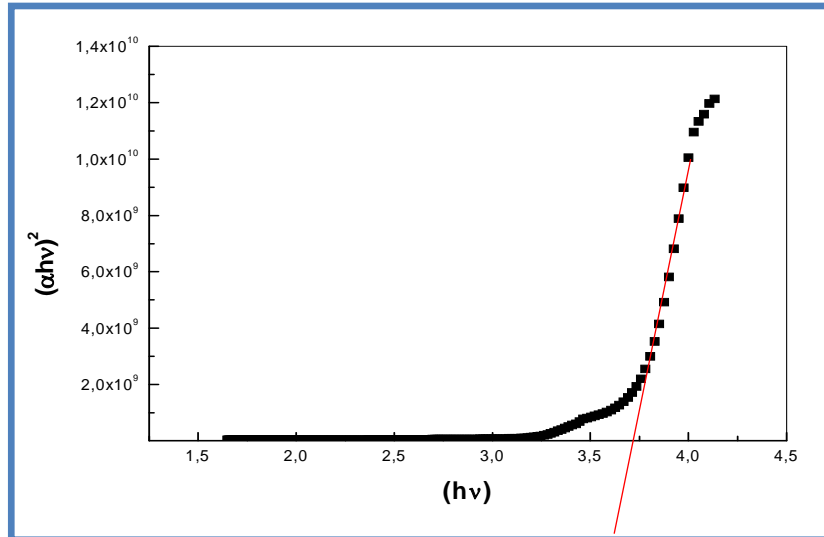


Figure II.8: Détermination du gap d'énergie.

II.2.1.2.b. Le désordre E₀₀ (l'énergie d'Urbach)

Le paramètre qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach (E₀₀). D'après la loi d'Urbach, l'expression du coefficient d'absorption est de la forme:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_{00}}\right) \dots \dots \dots \text{II.8}$$

En traçant (lnα) en fonction de (hv) (figure II.5), on peut accéder à la détermination de la valeur de E₀₀ :

$$\text{Ln } \alpha = \text{Ln } \alpha_0 + \frac{hv}{E_{00}} \dots \dots \dots \text{II.9}$$

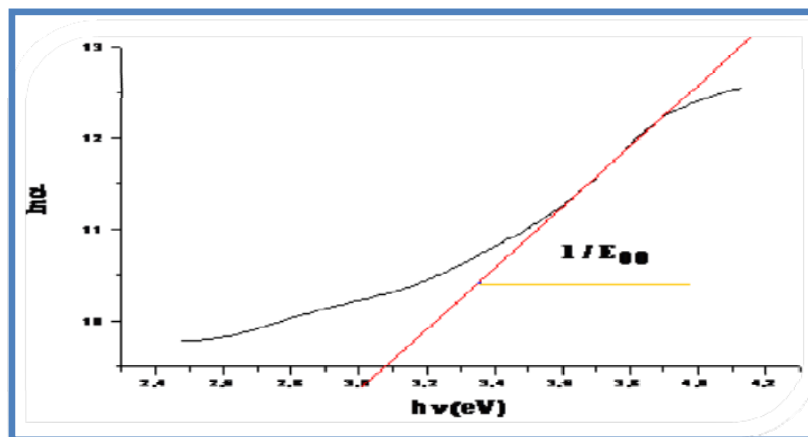


Figure II.9: Variation de (lnα) en fonction de (hv) [45].

Chapitre III:

Résultats et Discussions

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail portant sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnO par la technique de spray pyrolyse. L'influence de la distance bec-substrat sur les propriétés structurales et optiques des ces films sera présentée.

III.1. La cinétique de croissance

On a dans le (**tableau III.1**) les valeurs d'épaisseurs de nos couches minces comme suite :

Tableau III.1 : Les valeurs d'épaisseurs de nos couches minces.

Echantillons	ZnO			
	15	20	25	30
Distance bec-substrat (cm)				
Epaisseur (nm)	1941.56	1143.28	973.71	650

Dans ce cas nous allons présenter la variation de la vitesse de croissance de chaque couche. La vitesse de croissance a été estimée en divisant l'épaisseur par le temps de dépôt (5min). Cette variation est présentée sur la (**figure III.1**).

Dans cette figure en remarque que la vitesse de croissance diminue avec l'augmentation de distance bec-substrat, cette diminution étant due au nombre de gouttelettes à évacuer sur le substrat chauffé car l'énergie cinétique des gouttelettes de grande taille présente une grande inertie [48,49].

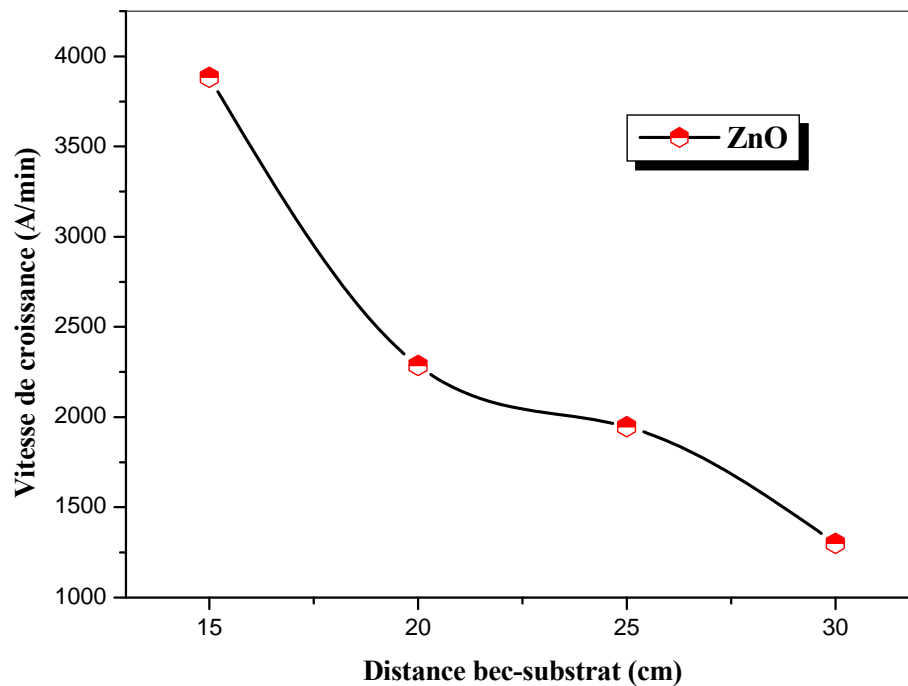


Figure III.1: Variation de la vitesse de croissance en fonction de distance bec-substrat.

III.2. Propriétés structurales

Nous avons rapporté, sur la (**figure III.2**), les spectres de diffraction des rayons X du ZnO pour différents distance bec-substrat. Comme on le voit sur cette figure, les films présentent un pic dominant à $2\theta = 34,34^\circ$ correspondant au plan (002) de ZnO [50]. D'autres pics correspondant aux plans (001) et (101) sont également présents dans les spectres indiquant la nature poly -cristalline des films obtenus. Notez également une diminution des pics (001) et (101) dans les couches de 20 et 25 cm et l'absence totale dans la couche de 30cm ce phénomène est interprété par le nombre de gouttelettes incidentes sur le substrat chauffé et confirmé par la vitesse de croissance [51].

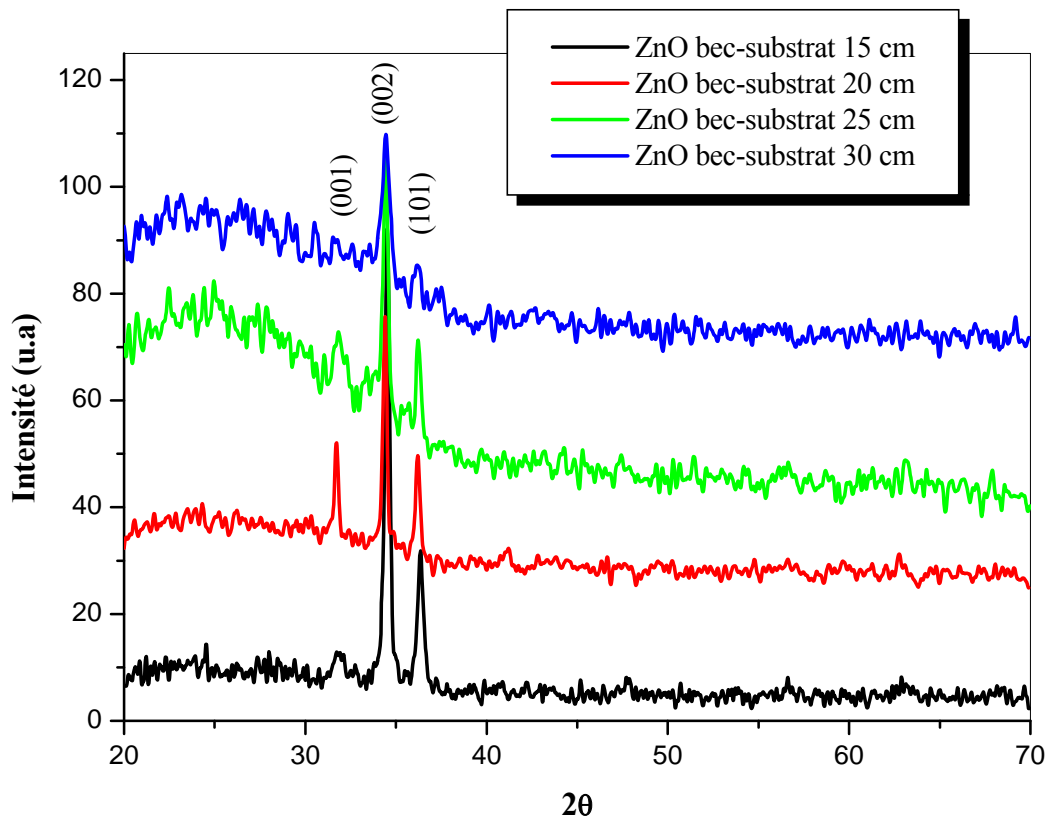


Figure III.2 : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO avec différents distance bec-substrat.

III.2.1. Taille des grains

La taille des grains des diverses couches ZnO a été calculé à partir de la largeur à mi hauteur du pic (002). Notons que ce pic est le plus intense dans le cas couches ZnO. Les résultats de la variation, en fonction de distance bec-substrat, de la taille des grains présenté sur la (**figure III.3**). Sur cette figure, une légère augmentation de la taille des grains entre 29 et 31 nm, cette augmentation due à l'amélioration de la cristallinité des films 15 , 20 et 25 cm, puis une diminution allant jusqu'à 20 nm correspond au grain de 30 cm et cette diminution est interprétée par l'absence des pics (001) et (101) et tous sa confirmés par les spectres de diffraction des rayons X (DRX) [51,52].

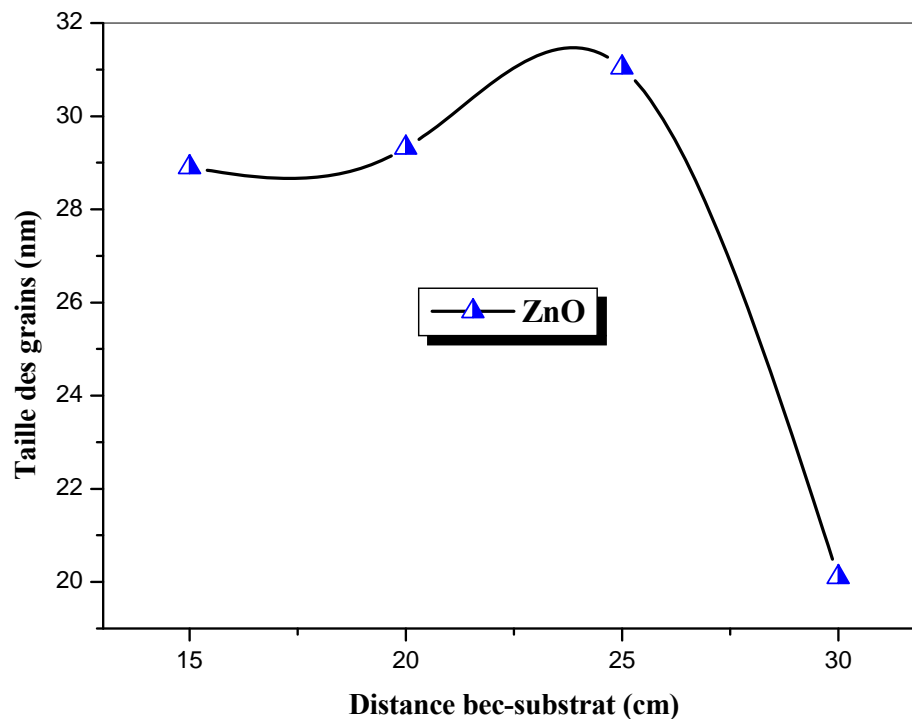


Figure III.3 : Evolution de la taille des grains en fonction de distance bec-substrat.

III.3. Les propriétés optiques

Les spectres typiques de transmission obtenus pour les couches minces de ZnO déposée sur les substrats de verre à 350 °C sont présentés sur la (**figure III.4**) dans la gamme de 300 à 1100 nm. Bien que, l'allure générale des spectres soit identique. On peut distinguer deux domaines de transmission selon longueur d'ondes:

- Domaine ($\lambda < 400 \text{ nm}$) caractérisé par une forte absorption et une faible transmission de la couche qui correspond à l'absorption fondamentale dans les films de ZnO. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande. La variation de transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap [51].
- Un domaine de forte transparence pour λ située entre 400 et 1100 nm, la transmission augmente et tend vers des valeurs situées entre (80% et 95%). D'autres parts, nous notons la présence des franges d'interférences dans la région de grande longueur d'onde dans toutes les couches ZnO; ces franges caractérisées par les ondulations des

courbes sont due à la réflexion multiple de rayonnements sur les deux interfaces des films [53].

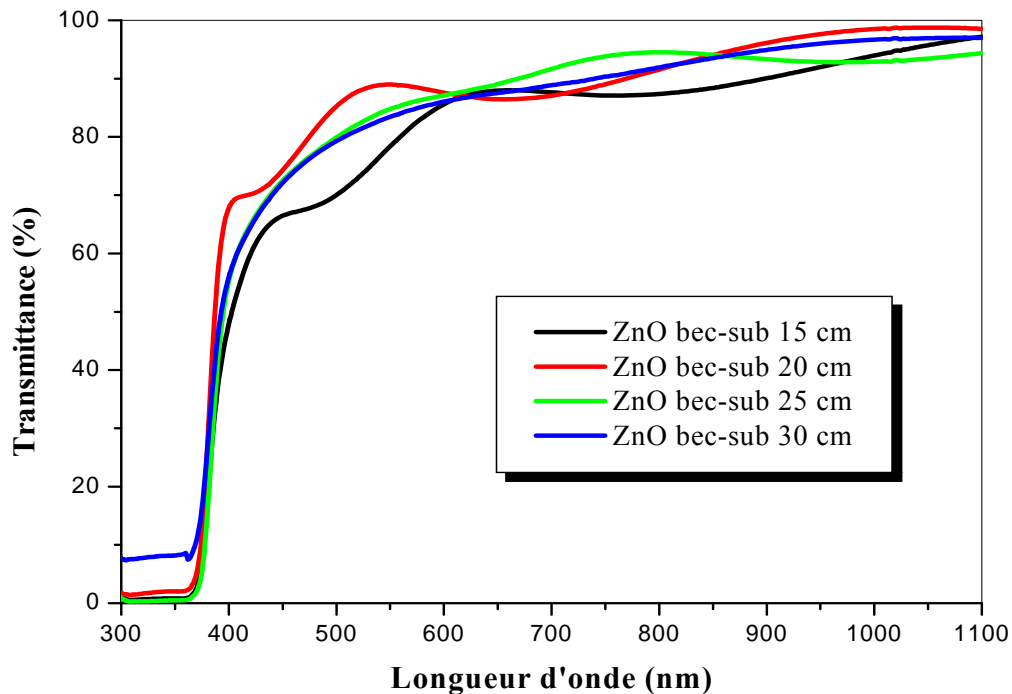


Figure III.4: Variation de la transmittance en fonction de longueur d'onde.

III.3.1. Désordre (Energie d'Urbach)

Le spray pyrolyse est une méthode de dépôt dans laquelle la croissance du film se fait par condensation pyrolytique. Dans cette situation, les atomes arrivant sur le substrat peuvent se coller au point de leur atterrissage. Par conséquent, les atomes dans le réseau du film ne sont pas généralement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la largeur de la liaison Zn-O. Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par E_v et E_c peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus (figure III.5)

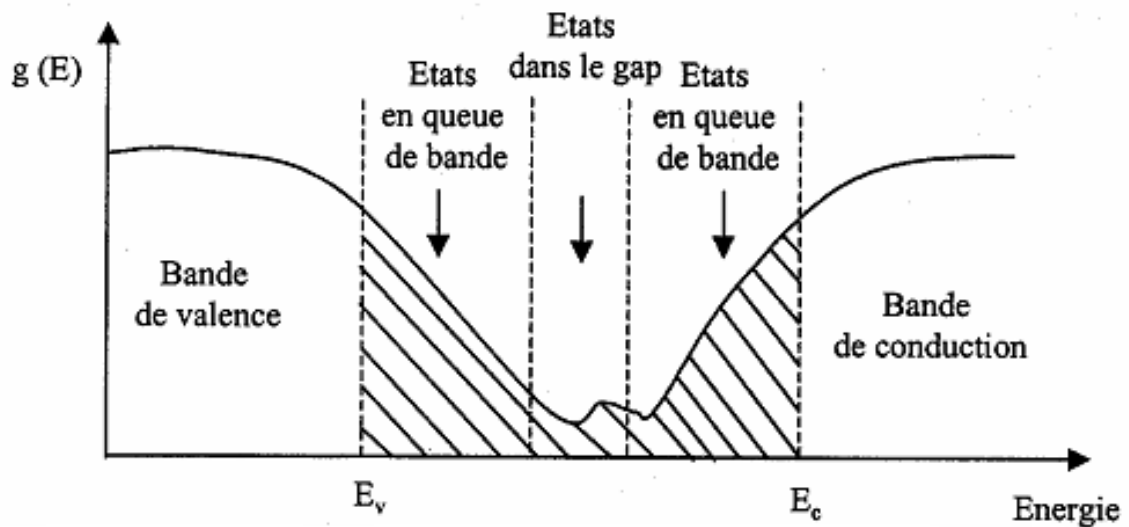


Figure III.5 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [8].

Sur la (**figure III.6**), nous avons signalé la variation du désordre (énergie d'Urbach) en fonction de la distance bec-substrat. On remarque que :

- Une diminution du désordre (énergie d'Urbach) à une distance inférieure à 25 cm (15 à 25 cm), car cette distance permet aux atomes de trouver un bon site, c'est-à-dire une meilleure organisation du film ZnO, et donc les couches deviennent homogènes et sont bien cristallisés.
- Une augmentation du désordre (énergie d'Urbach) pour une distance supérieure à 25 cm puisque cette distance ne permet pas aux atomes qui arrivent sur la surface du substrat de trouver un bon site favorable (les atomes déposés au hasard à la surface) [54].

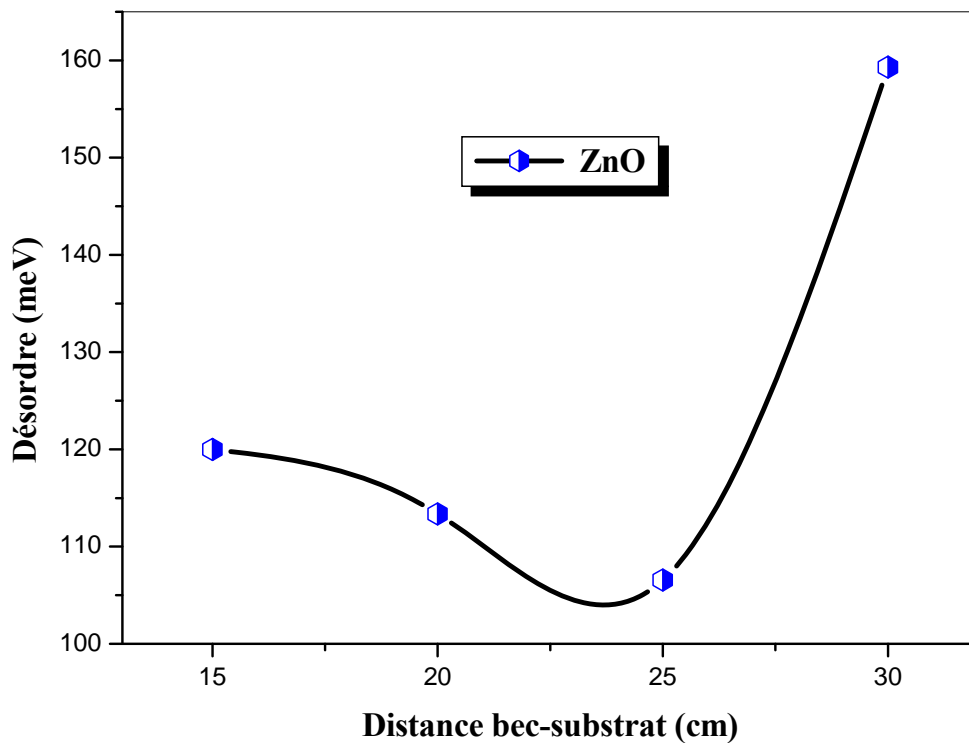


Figure III.6 : Variation du désordre en fonction de distance bec-substrat.

III.3.2. Gap optique

A partir de la région de chute de la transmittance (~ 400 nm), nous avons déduit le gap optique de nos films. Ce dernier est estimé à partir de l'intersection de la courbe donnant $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ avec l'axe des abscisses [52]. Sur la (**figure III.7**), nous avons rapporté la variation de gap optique des films minces ZnO en fonction de la distance bec-substrat.

Le gap optique est défini comme l'énergie minimale pour exciter un électron de la bande de valence à la bande de conduction [55].

Les valeurs de gap optique E_g (bande interdite) dans nos films ZnO se situent entre 3,21 et 3,26 eV.

En remarque une légère augmentation de gap optique avec l'augmentation de la distance bec-substrat pour une distance inférieure à 25 cm, et après une distance de 25 cm, on observe que le gap optique diminue à 3.21eV. Cette diminution due à l'augmentation du désordre optique (énergie d'Urbach).

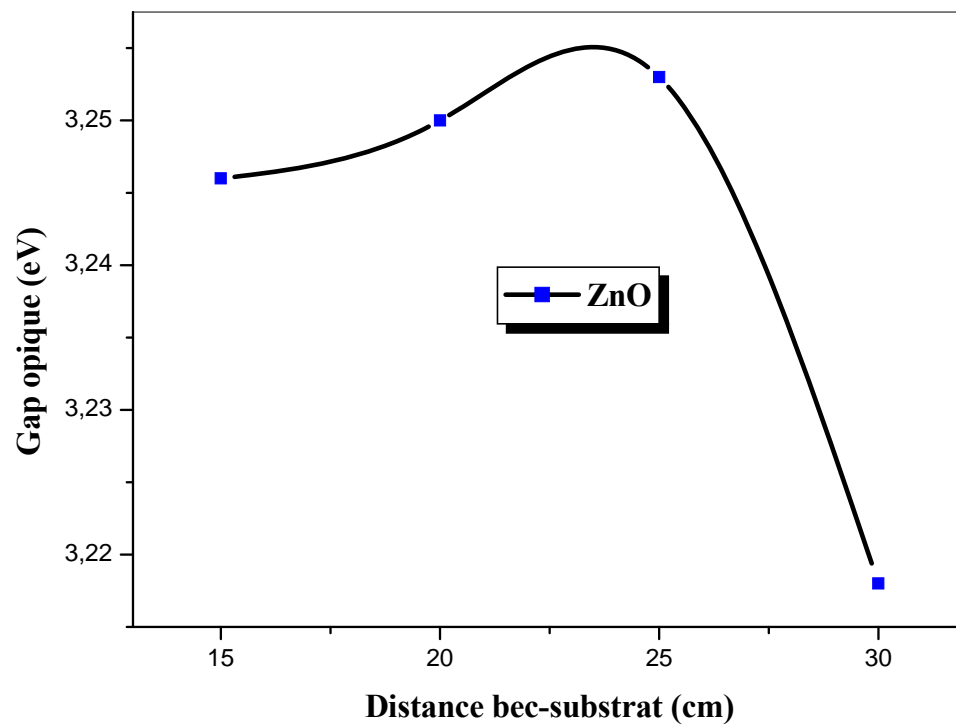


Figure III.7 : Variation du gap optique en fonction de distance bec-substrat.

Conclusion générale

Conclusion Générale

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'étude du dopage des couches minces d'oxyde de zinc élaborées par la technique de spray pyrolyse.

Les couches minces ZnO ont été déposées par la technique de spray pyrolyse, sur des substrats de verre chauffés (350 °C) et à différentes distance bec-substrat (15cm, 20cm, 25cm et 30cm), en utilisant pour la pulvérisation la solution de l'acétate de zinc en tant que précurseur dissout dans le méthanol avec une concentration de 0,1 mol/l. On a fait une étude sur l'influence de la distance bec-substrat sur les propriétés structurale et optiques des couches déposées.

Nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) par des méthodes variées: la diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale et la spectroscopie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques de nos couches.

L'étude structurale des films par DRX montre, à partir des pics du spectre, que tous les films de ZnO obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite et d'une orientation préférentielle (002) d'axe c perpendiculaire au substrat. D'autre part, l'analyse de ce dernier pic a montré une légère augmentation de la taille des grains avec la distance bec-substrat.

Les caractéristiques optiques des couches minces de ZnO sont aussi modifiées par la distance bec-substrat. La diminution de la largeur de la bande interdite avec la distance bec-substrat due à l'augmentation du désordre optique (énergie d'Urbach). L'augmentation de désordre (l'énergie d'Urbach) se traduit par a partir d'une distance 25cm ne permet pas aux atomes qui arrivent sur la surface du substrat de trouver un bon site favorable (les atomes déposés au hasard à la surface).



Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Said BENRAMACHE « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium » Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra (2012).
- [2] H. BENELMADJAT « Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi conducteurs » Thèse de Magister, Université de Constantine (2007).
- [3] M. Krunks, A. Katerski, T. Dedova, I. Oja Acik, A. Mere « Nanostructure solar cell based on spray pyrolysis deposited ZnO nanorod array », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 92, Issue 9, September 2008, Pages 1016-1019.
- [4] S.C. Ko, Y.C. Kim, S.S. Lee, S.H. Choi, S.R. Kim « Micromachined piezoelectric membrane acoustic device », *Sensors Actuators A* 103, (2003) pp-130-134.
- [5] M.C. Carotta, A. Cervi, V. di Natale, S. Gherardi, A. Giberti, V. Guidi, D. Puzzovio, B.Vendemiati, G. Martinelli, M. Sacerdoti, D. Calestani, A. Zappettini, M. Zha L. Zanotti « ZnO gas sensors: A comparison between nanoparticles and nanotetrapods-based thick films », *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 137, Issue 1, 28 March 2009, Pages 164-169.
- [6] Shou-Yi Kuo, Wei-Chun Chen, Fang-I Lai, Chin-Pao Cheng, Hao-Chung Kuo, Shing-Chung Wang, Wen-Feng Hsieh « Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films », *Journal of Crystal Growth* 287 (2006) 78–84.
- [7] A. Moustaghfir « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc ; Application à la photoprotection du polycarbonate », thèse de doctorat, université Blaise Pascal (2004).
- [8] A. Hafdallah « Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique », Thèse de Magister, Université de Constantine(2007).
- [9] S. Hariech « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », Mémoire de Magister, Université Constantine (2009).
- [10] M. khechba « caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier », Mémoire de Magister, Université Constantine (2008).

- [11] Ph. Lami et Y. Pauleau, J. Electrochem. Soc « Solid-State Science and Technology » 135 (1988) 980.
- [12] B. Grolleau « Le vide, les couches minces », (1980) 204.
- [13] J.Sauget « Contribution a l'étude de films minces SiO_x Ny nanostructures destines a des empilements multicouches antireflets », Thèse de doctorat, Université de Franche – Comté, (2014).
- [14] K. Medjnoun « étude et réalisation de semi-conducteurs transparents ZnO dopé vanadium et oxyde vanadium en couches minces pour application photovoltaïque » Thèse de l'université de perpignan via domitia (2015).
- [15] A. Elkaiem « contribution au développement des matériaux nano-composites à base de ZnO et polymère études structural et optique », Mémoire de Magister, Université Constantine (2015).
- [16] K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Sakurai, H. Tampo, S. Niki, Thin Solid Films, 431-432 (2003) 369.
- [17] A. Derbali « L'effet de la distance du bec et la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) », mémoire de magister, Université Med Khider-Biskra, 2011.
- [18] R. ACHOUR « Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires » Thèse de magister, université d'el oued (2013).
- [19] H. Benamra « L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique » mémoire de magister, Université Med Khider-Biskra, (2013).
- [20] S. Rahmane « élaboration et caractérisation des couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron » Thèse de doctorat, Université Mohamed Kheider – Biskra (2008).
- [21] L. Barghiche « élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation réactive et spray ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Constantine (2006).
- [22] A. Gana « l'effet de la pression sur les propriétés des coiches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray pyrolyse », Thèse de magister, Université Mohamed Kheider – Biskra(2013).

- [23] K. Kamli « Elaboration et caractérisations physicochimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain », Thèse de magister, université de Biskra (Algérie) (2013).
- [24] H. Moualkia « Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS) », Thèse de Doctorat, Mentouri-Constantine (2010).
- [25] A. Bourzami, B. Ghebouli, A. Kharmouche, A. Guittoum, A. Layadi, O. Lenoble, M. Piecuch, *Ann. Chim. Sci. Mat*, 2005, 30(2), p207-21
- [26] K. Badeker, « Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Som Metallic Compounds » , *Ann. Phys.* 22, 749 (1907)
- [27] Mme .Kharchaoui « Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de ZnO : Al et ZnO : Al/TiO₂», Thèse de Doctorat, Université M'hamed bougara-boumerdes (2011).
- [28] F. YNINEB « Etude et réalisation de structures a base d'oxyde de zinc » , Thèse de doctorat, université Mentouri- Constantine (2015).
- [29] R. Bakri « Etude du système ZnO-AiN-ZrN », Thèse de magister, université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou (2012).
- [30] Sumati Pati, P. Banerji, S.B. Majumder, *International Journal of Hydrogen Energy* 39(2014) 15134–15141.
- [31] Hui Lu, Yuele Wang, Xian Lin, *Materials Letters*, 63 (2009) 2321-2323.
- [32] Stéphane Brochen « Propriétés électriques du ZnO monocristallin », Thèse de Doctorat, université de Grenoble (2012).
- [33] J. D. H. Donnay and Helen. M. Ondik, *Crystal data. Inorganic Compounds*, Vol 2,3ème Edition JCPOS (1973).
- [34] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures* .
- [35] N. Ho Kim and H. Woo Kim, *Materials Letters*, 58 (2004)938.
- [36] M. Johan. Carlsson, Thesis for the degree of Doctor, Chalmers University of Technology and Goteborg University, Sweden (2002).
- [37] L. Beaur « Propriétés excitonique de puits quantiques ZnO/ (Zn,Mg)O », Thèse de doctorat Université Montpellier 2 (2011).
- [38] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Vol. 5, Masson & Cie, Paris (1962).
- [39] A. F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, *Phys. Rev.B*, 61 (2000) 15019.

- [40] Y. Benkhetta « L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique », Thèse de magister Université Med Khider Biskra (2012).
- [41] A. taabouche « Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique », Mémoire de Magister, Université Frères Mentouri Constantine, (2015)
- [42] A. oustaghfir « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate », Thèse de Doctorat, Université laise Pascal, Clermont-Ferrand, France (2004).
- [43] S. Rahmane « Elaboration et caractérisation de couche mince par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron », thèse de doctorat, Université Mohamed Kheider– Biskra (2008).
- [44] S. Abed « Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse », thèse de magister, Université de Constantine, (2005).
- [45] G. Abderrahmane, « L'effet de la pression sur les propriétés des couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO) déposées par spray pyrolyse », thèse de Master, Université de Biskra, (2014).
- [46] W. DARNFAD « Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique » Thèse de Magister, Université de Constantine(2007).
- [47] T. Gungor and H. Tolunay, Turk. J. Phys (2002) 269-275.
- [48] HAFDALLAH Abdelkader, YNINEB Fayssal, DARANFED Warda, ATTAF Nadhir et AIDA Mohamed Salah, Revue « Nature & Technologie ». n° 06/Janvier (2012). Pages 25 à 27.
- [49] R. Ayouchi, F. Martin, D. Lienen, J.R. Ramos-Barrado, Journal of Cristal Growth, 247 (2003) 497–504.
- [50] Yacine Aoun, Boubaker Benhaoua, Said Benramache, Brahim Gasmi. Optik 126 (2015) 5407–5411.
- [51] A. Hafdallah, F. Ynineb, M.S. Aida and N. Attaf, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 7267–7270.
- [52] M. Saleem, L. Fang, H. B. Ruan, F. Wu, Q. L. Huang, C. L. Xu and C. Y. Kong. International Journal of Physical Sciences Vol. 7(23), (2012) 2971-2979.

- [53] F. Ynineb, A. Hafdallah, M.S. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert, S. Rahmane, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16 (2013) 2021–2027.
- [54] G. Anil Kumar, M.V. Ramana Reddy and Katta Narasimha Reddy. *Research Journal of Physical Sciences*. 1(6), (2013), 17-23.
- [55] Atheer Ibraheem Abd Ali. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, Volume 5, Issue 1, (2014).

ملخص:

الشرايح الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) حضرت بتقنية الرش الحراري في درجة حرارة 350 °C على حوامل (صفائح) من زجاج، باستعمال اسيتات الزنك بتركيز محلولي 0.1 مولارية. الهدف من هذا العمل هو دراسة مفعول المسافة نازل-حامل على الخصائص البنيوية و الضوئية لهذه الشرايح (ZnO). أطياف الأشعة السينية تبين لنا أن الشرايح المحضرة ذات وجهة مفضلة في الاتجاه (002). مطيافية الضوء المرئي و فوق البنفسجية بينت لنا إمكانية الحصول على شرايح شفافة ذات شفافية تتراوح بين 80-95% في المجال المرئي، قيم العصابة الممنوعة استنتجت من اطياف النفاذية و تتراوح بين 3.21 و 3.26 إلكترون فولط.

الكلمات الدالة:أكسيد الزنك، الشرايح الرقيقة، نازل-حامل، الرش الحراري، انعراج الأشعة السينية، الخصائص الضوئية.

Abstract

ZnO thin films were deposited by pyrolysis spray technique on glass substrates at substrate temperature 350°C, using the zinc acetate with a molarity of 0.1M. Our interest is on the investigation of the nozzle-substrate distance on the structural and optical properties of the films. Structural analysis by X-ray diffraction showed that the deposited films have a preferred orientation along the direction (002) and are relatively uniform. The spectrophotometer UV-Visible confirms that it is possible to get good transparent ZnO films with a transmission of 80 to 95% in the visible. The values of optical gaps E_g deduced from the spectra of UV-Visible transmissions vary between 3.21 and 3.26 eV.

Keywords: ZnO, thin films, nozzle-substrate, spray pyrolysis, XRD, optical properties.

Résumé

Les couches de ZnO ont été déposées par la technique de spray pyrolyse sur des substrats en verre chauffés à température fixe 350°C, La solution utilisée est l'acétate de zinc avec une molarité de 0.1M. Notre intérêt consiste à étudier L'influence de distance bec-substrat sur les propriétés structurales et optiques des ces couches. Les spectres de diffraction des RX montrent que les films déposés sont fortement texturés, ils présentent une orientation préférentielle suivant la direction (002). Le spectrophotomètre UV-Visible confirme qu'il est possible d'obtenir de bons films transparents de ZnO avec une transmittance de 80 à 95% dans le visible. Les valeurs de gap optique calculer a partir de spectre de transmittance et varie entre 3.21 et 3.26 eV.

Mots Cles: ZnO, couche mince, bec-substrat, spray pyrolyse, DRX, propriété physique.