

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

Université Larbi Tebessi-Tébessa

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

Département des sciences de la matière



MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Physique

Option : Physiques des matériaux

Thème

Présenté par :

Etude de l'effet du volume de la solution pulvérisée sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO.

ABID Mouna & GUIZA Sabrina

Devant le jury :

Radhia BOUKHALFA	M .C .A	Université de Tébessa	Président
Abdelhamid FERDI	M .C .B	Université de Tébessa	Rapporteur
Mourad KHECHBA	M .C .B	Université de Tébessa	Examineur

Date de soutenance : 25 /06/2019

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

Université Larbi Tebessi-Tébessa

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

Département des sciences de la matière



MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Physique

Option : Physique des matériaux

Thème

Présenté par :

Etude de l'effet du volume de la solution pulvérisée sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO.

ABID Mouna & GUIZA Sabrina

Devant le jury :

Radhia BOUKHALFA	M.C.A	Université de Tébessa	Président
Abdelhamid FERDI	M.C.B	Université de Tébessa	Rapporteur
Mourad KHECHBA	M.C.B	Université de Tébessa	Examineur

Date de soutenance : 25 /06/2019



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Larbi Tébessa –Tébessa

جامعة
FSESNU

فakultة العلوم الدقة وعلوم الطبيعة
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
ET DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE

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

Déclaration sur l'honneur de non-Plagiat

(À joindre obligatoirement au mémoire; Remplie et signée)

Nous soussignions

Nom, prénom: Abid Mouna & Guiza Sabrina

N° de carte d'étudiant: (1) 340 203 52 / 2014 (2) 340 203 34 / 2014

Régulièrement inscrits (es) en **Master** au **Département Sciences de la Matière**

Année universitaire: **2018/2019**

Domaine: **Sciences de la matière**

Filière: **Physique**

Spécialité: Physique des matériaux

Intitulé du mémoire: Etude de l'effet du volume de la solution pulvérisée sur les propriétés structurales et optiques des couches mince de ZnO

Attestons que notre mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Nous certifions également que nous n'avons 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:

Les étudiants seront convoqués 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'exclusions définitive.

Fait à Tébessa, le:

Signature des étudiants (es):

(1):

(2):

تسليم: 3/7/2019

الطالبة:

- فيزة حبرانية

- عبيد صفي

الموضوع: اتحاد بتصحيح المذكرة

تقدم و نشرنا عند الطالبة: فيزة حبرانية (عبيد صفي)
إلى لجنة المناقشة أنه قد تصحيح الأخطاء المطبوعة
من طرف المذكرة التخرج بجان:

Etude de l'effet du volume de la solution
pulvérisée sur les propriétés structurales et optiques
des couches minces de ZnO.

و نسكرا

الأستاذ المهند

خشيحة مراد



الأستاذ الرئيس:

بوخالفة حبرانية



الأستاذ المؤطر:

خدي عبد الحميد





Dédicace

Je dédie ce mémoire

Ames chers parents ma mère et mon père

Pour leur patience, leur soutien et leurs encouragements

A mon mari Youcef

A mon oncle et ma tante Younesse et Zina

Ames frères et toute ma famille

Ames sœurs Hadile et Houyeme

A mon binôme Mouna

Ames amis

Sans oublier toutes les professeures que ce soit du

Primaire, du moyen, du secondaire ou de

L'enseignement supérieur

SABRINA



Dédicace

Je dédie ce travail ...

A mes très chers parents :

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous consenti pour mon instruction et mon bien être. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

A mes très chers frère et soeurs :

En témoignage de mon affection fraternelle, de ma profonde tendresse et reconnaissance, je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès et que Dieu, le tout puissant, vous protège et vous garde.

A mes chères amies :

En souvenir de notre sincère et profonde amitié et des moments agréables que nous avons passés ensemble.

A mon binôme Sabrina :

avec laquelle j'ai passé une merveilleuse année, je lui souhaite un parcours plain de bonheur et de réussite.

*Atoute la promotion de Master de physique
2018/2019.*

MOUNA

Remerciements

On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de

Abdelhamid Ferdi, on le remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.

Nous sommes conscientes de l'honneur que nous a fait ***Mourad Khechba*** d'avoir accepté d'examiner ce travail et Madame ***Radia Boukhelfa*** en étant président.

Nos remerciement s'adresse à ***Dr .Abdelkader Hafdallah*** pour son aide pratique et son soutien moral et ses encouragements.

Merci à Monsieur ***Hichem Farh***, qui nous a aidé à caractériser nos échantillons par la technique de diffraction des rayons X.

Nos profonds remerciements vont également à toutes les personnes qui nous ont aidés et soutenue de près ou de loin.

Table des matières

Liste des tableaux	I
Liste des figures	II
Liste des symboles	V
Introduction générale	1

Chapitre I: Synthèse bibliographique sur l'oxyde de zinc

I.1 .Oxydes transparents conducteurs	2
I.2. Les couches minces	2
I.2.1. Définition d'une couche mince	2
I.2.2. Procédure de dépôt des couches minces	2
I.2.3. Mécanisme de formation d'une couche mince	3
A. nucléation	3
B. Coalescence	4
C. croissance	5
•Type îles (Volmer-Weber)	5
• Type couche (Frank-van der Merwe)	5
•Type mixte (Stranski-Krastanov).....	5
I.3 .Techniques de déposition des couches minces.....	6
I.3.1. Technique dedépôt physique	7
I.3.1.1. Evaporation sous vide	7
A) Evaporation par effet Joule	7
B) Evaporation par bombardement électronique	8
I.3.1.2. Ablation laser	9

Table des matières

I.3.1.3. Pulvérisation cathodique	10
I.3.2. Technique de dépôt chimique	11
I.3.2.1. dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)	11
I.3.2.2. Sol Gel	13
I.3.2.3. Spray pyrolyse.....	14
I.4. Propriétés générales de ZnO.....	15
I.4.1. propriétés cristalographiques.....	16
I.4.1.1. Structure cristalline de ZnO.....	16
I.4.1.2. Structure électronique de bande.....	19
I.4.2. Propriétés optiques	20
I.4.3. Propriétés électrique	21
I.5. Applications de ZnO en couches minces.....	21
I.5.1. Capteur de gaz.....	22
I.5.2. Cellules photovoltaïques.....	22

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et de caractérisation

II.1 Dispositif expérimental.....	24
II.2 Principe général du procédé spray.....	24
II.3 Procédure expérimentale.....	25
II.3.1. Préparation et Nettoyage des substrats	25
II.3.2. Préparation des solutions.....	25
II.3.3. Conditions expérimentales.....	27
II.4. Techniques de caractérisation.....	27

Table des matières

II.4.1. Caractérisation structurale (Diffraction de rayons X)	27
A) Principe de diffraction des RX	28
B) Détermination du paramètre cristallin.....	30
C) Détermination de la taille des cristallites.....	31
II.4.2. Caractérisation optique (Spectroscopie UV- visible)	32
A) Mesure de l'épaisseur.....	34
B) Détermination du gap optique.....	35
C) Détermination de l'énergie d'Urbach.....	35

Chapitre III : Résultats expérimentaux et interprétations

III.1. Introduction.....	37
III.2. Propriétés structurales	37
III.2.1. Structures cristalline et orientations.....	37
III.2.2. Taille des cristallites.....	39
III.2.3. Etude des contraintes	39
III.3. Propriétés optiques.....	40
III.3.1. Etude de la transmittance	40
III.3.2. Etude du gap optique.....	42
III.3.3. Etude du désordre (Energie d'Urbach)	43

Liste des tableaux

tableaux	Titres	Pages
	Chapitre I: Synthèse bibliographique sur l'oxyde de zinc.	
1	Quelque propriétés générales (physiques et chimiques) de ZnO.	15
2	Caractéristiques cristallographiques principales du ZnO.	17
3	Quelques propriétés optiques de ZnO.	20
	Chapitre II: Procédure expérimentale et techniques de caractérisation.	
1	Quelques propriétés physico--chimiques de l'acétate de zinc di-hydraté	27
2	Conditions expérimentales d'élaboration des couches minces de ZnO.	27
3	Fiche JCPDS N° 36-1451, de ZnO.	30
	Chapitre III: Résultats et discussions.	
1	Valeur des paramètres cristallins des films ZnO en fonction du volume de la solution pulvérisée.	38
2	Valeurs estimées de l'épaisseur de nos couches mince.	41

Liste des figures

Figure	Titres	Pages
	Chapitre I : Synthèse bibliographique sur l'oxyde de zinc	
1	Diagramme montre les étapes du procédé de fabrication des couches minces.	3
2	Schéma de la nucléation des couches minces.	4
3	Schéma représente la coalescence.	5
4	Modes de croissance de la couche mince.	6
5	Techniques principales d'élaboration des couches minces.	7
6	Schéma conventionnel de l'évaporation par effet Joule.	8
7	Schéma de l'évaporation par bombardement d'électrons.	9
8	Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.	10
9	Schéma représente le principe général de la technique de pulvérisation Cathodique.	11
10	Principe du dépôt de films minces par PECVD.	12
11	a) Spin – coating; b) Dip – coating.	14
12	Montage expérimental du système de dépôt par spray pyrolyse.	15
13	Photo de Zincite.	16
14	différentes phases cristallographiques pour l'oxyde de zinc.	17
15	Schéma de la structure cristalline de type wurtzite de l'oxyde de zinc	18
16	Structure des bandes d'énergie de ZnO.	19
17	Spectre d'absorption optique d'une couche mince de ZnO.	20
18	Coupé d'une photopile solaire.	23
	Chapitre II : Procédure expérimentale et techniques de caractérisation.	
1	Dispositif expérimental de la technique de spray pyrolyse utilisé pour	24

Liste des figures

	obtenir nos couches minces.	
2	Acétate de zinc.	26
3	Apparence de la Solution utilisée (dissolution de l'acétate de zinc dans le méthanol après l'agitation magnétique).	26
4	Famille de plans cristallins en condition de Bragg.	28
5	Photographie du diffractomètre de rayons X utilisée. (laboratoire des matériaux et structure des systèmes électromécaniques et leur fiabilité Oum El –Bouaghie)	29
6	Illustration montrant la définition de β à partir du pic de diffraction des rayons X.	31
7	schéma représente le principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV –Visible.	33
8	Représentation schématique du spectrophotomètre. MA ZELT HEDHI	33
9	Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur d'une couche mince.	34
10	Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour une couche mince de ZnO.	35
11	Détermination d'énergie d'Urbach par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$.	36
Chapitre III : Résultats et discussions.		
1	Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO en fonction du volume de la solution pulvérisée.	38
2	Variation de la taille des cristallites de couches minces de ZnO avec l'augmentation du volume de la solution pulvérisée.	39
3	Variation des contraintes dans les couches minces ZnO en fonction du volume de la solution pulvérisée.	40
4	Spectres des transmittance de films ZnO préparés à différents volumes de la solution pulvérisée.	41
5	Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ de la couche mince ZnO élaborée à 20	42

Liste des figures

	ml de la solution pulvérisée.	
6	Variation de Gap optique dans les films de ZnO avec le volume de la solution pulvérisée	43
7	Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.	44
8	Détermination de l'énergie d'Urbach de la couche mince ZnO élaboré à 20 ml de la solution pulvérisée.	45
9	Variation de l'énergie d'Urbach dans les films de ZnO avec le volume de la solution pulvérisée	46
10	Comparaison entre la variation du gap optique et l'énergie d'Urbach des films ZnO en fonction du volume de la solution pulvérisée.	47

Liste des symboles

TCO : Oxyde transparents conducteurs.

ZnO : Oxyde de zinc.

μ : Mobilité.

(hkl) : Plans réticulaires.

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire.

α_{ZnO} : Coefficient de dilatation thermique de l'oxyde de Zinc.

3d : Tri-dimensionnelle.

2d : bi-dimensionnelle.

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur.

PVD : Dépôt physique en phase vapeur.

LPCVD : Dépôt CVD à basse pression.

PECVD : Dépôt CVD assisté par plasma.

°C : Degrée Celsius

K : kelvin

M : Molarité

V : Volume

d : Epaisseur de la couche.

E_g : Gap optique.

E_u : Energie d'Urbach

α : Coefficient d'absorption.

T : Transmittance.

D : Taille des cristallites.

β : Largeur à mi-hauteur.

θ : L'angle de diffraction.

λ : Longueur d'onde.

ν : Fréquence

$h\nu$: L'énergie d'un photon...

DRX : Diffraction des rayons X.

UV-visible : Ultraviolet- visible.

JCPDS : Joint committee on powder diffraction standards.

Introduction
générale

Introduction générale

Le présent travail de mémoire de master consiste à étudier l'influence du volume de la solution pulvérisée (10ml, 15ml, 20ml et 25ml) sur des propriétés structurales et optiques des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO). On a utilisé la technique de spray pyrolyse pour déposer nos couches minces sur des substrats en verre chauffés (350 °C). C'est une technique développée pour les dépôts des oxydes transparents conducteurs pour les applications telle que les cellules solaires. Le dispositif est construit à partir des moyens traditionnels et non coûteux. De plus, c'est une technique efficace qui nous donne des couches minces avec une vitesse de dépôt considérable et de large surface avec une bonne uniformité.

Les techniques expérimentales pour la caractérisation de nos couches minces sont la diffraction des rayons X pour la caractérisation structurale et la spectroscopie UV-Vis (transmission) pour l'étude des propriétés optiques.

L'oxyde de zinc est parmi les matériaux oxydes transparents et conducteurs (TCO) qui possède des propriétés physiques intéressantes. Les TCO (Transparent Conductive Oxydes) sont des matériaux qui combinent à la fois une conductivité électrique et une transparence optique dans le visible (large gap). Le choix de ZnO dans notre travail est basé sur les avantages suivants :

- ✓ Il n'est pas toxique,
- ✓ Il est très abondant dans la terre,
- ✓ Il possède des bonnes propriétés physiques (optiques, électriques,....).

Ce mémoire est composé de trois chapitres et il est organisé de la manière suivante :

Dans le premier chapitre nous avons présenté une partie de recherche bibliographique sur le ZnO concernant ses propriétés optiques, structurales et électriques ainsi que les différentes techniques d'élaboration des couches minces. De plus, on a donné des applications de ZnO en couches minces à la fin de ce chapitre.

Le deuxième chapitre décrit les différentes étapes expérimentales pour élaborer nos échantillons et les différentes techniques utilisées pour la caractérisation structurales et optiques.

Dans le dernier chapitre, on a exposé nos résultats expérimentaux concernant l'étude des propriétés structurales et optiques des couches minces ZnO ainsi que les interprétations possibles de ces résultats.

Enfin, on termine notre mémoire par une conclusion générale où seront résumés les principaux résultats que nous avons obtenus dans ce travail.

Chapitre I :
Synthèse
bibliographique
Sur l'oxyde de zinc

I.1. Oxydes transparents conducteurs

les oxydes transparents conducteurs sont des matériaux qui combinent à la fois une conductivité électrique et une transparence optique dans le visible [1]. En générale Ils sont bien connu qu'une haute transparence optique (gap large) sont incompatible avec une conduction électrique élevée. C'est dans ce sens que les oxydes transparents conducteurs (Transparent Conductive Oxides : TCO) sont des matériaux importants [2]. Parmi ces matériaux TCO nous citons en particulier l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde d'indium (In_2O_3), l'oxyde d'étain (SnO_2) et l'oxyde de nickel (NiO). Grâce à leurs propriétés optiques et électriques intéressantes les TCO ont été utilisés dans des nombreuses applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique [3]. En effet, depuis la dernière décennie, et surtout dans les dernières années, le développement croissant des technologies a permis d'intégrer ces matériaux dans des appareils tels que les écrans plats, les LEDs et les cellules solaires....etc.

I.2. Couches minces

I.2.1. Définition d'une couche mince

Par définition, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur porte-matériau (substrat), de telle sorte que son épaisseur est fortement réduite qui peut varier de quelques couches atomiques à une valeur de l'ordre de 1 micromètre. Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne donc une perturbation des propriétés physiques [4,5]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites (les surfaces) dans les propriétés, alors que dans le cas de couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants.

Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de dimensionnalité sera prononcé, 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 [4].

I.2.2. Procédure de dépôt des couches minces

Généralement, on peut classer les étapes d'élaboration et de caractérisation des couches minces en quatre étapes successives:

- ✓ **Le choix de la source** : constitue le matériau de base pour élaborer la couche mince (solide, liquide ou gaz).
- ✓ **Le transport**: qui est réalisé par plusieurs méthodes, en milieu différent (vide poussé, plasma, gaz ou liquide).
- ✓ **Le dépôt** : qui est obtenu sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence.
- ✓ **L'analyse** : est l'étape finale et quiconsiste à faire des mesures directes par des techniques de caractérisation concernant les propriétés importantes (structurales, électriques, optique,...) des films préparés.

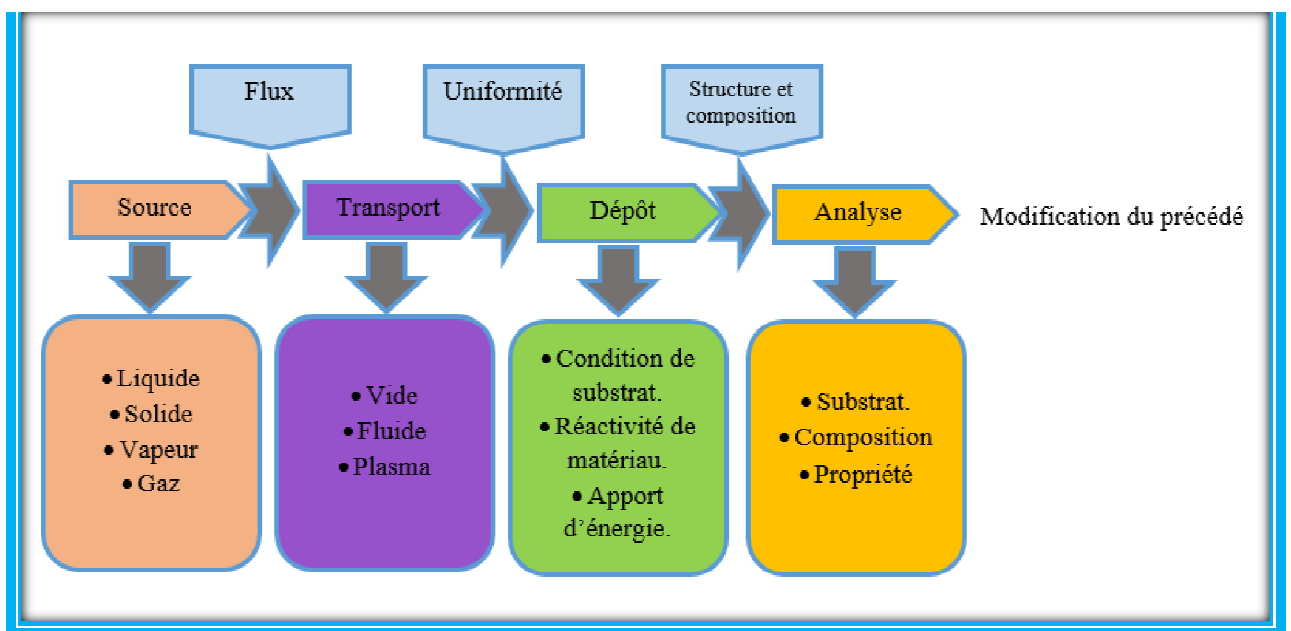


Figure I.1: Diagramme montre les étapes du procédé de fabrication des couches minces[4].

I.2.3. Mécanismes de formation d'une couche mince

Il existe trois mécanismes nécessaires présents durant l'opération de la formation de dépôt qui sont : la nucléation, la coalescence et la croissance[6,7].

A.Nucléation

Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat sont physiquement adsorbées par sa surface. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se déplacent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de "clusters". Ces "clusters" appelés également nuclei, sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et

commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie. L'étape de la nucléation est représentée sur la **figure I.2**.

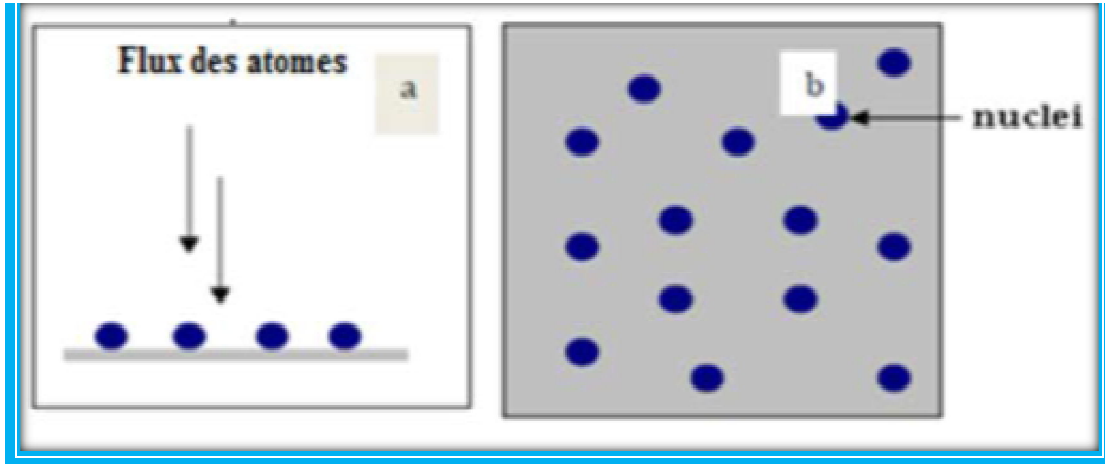


Figure I.2 :Schéma de la nucléation des couches minces [6].

(a): l'arrivée des atomes sur le substrat, **(b)**: la morphologie du substrat.

B. Coalescence

Dans cette étape de dépôt, les nucléis croissent en taille et en nombre au fil du temps jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Celle-ci ainsi que la taille moyenne de ces nucléis (îlots) dépendent d'un certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces pulvérisées, les taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, la diffusion thermique, la température du substrat, la topographie et la nature chimique des substrats. Lorsque les îlots atteignent une densité critique ils s'aplatissent pour augmenter leur surface de couverture et se joindre les uns aux autres.

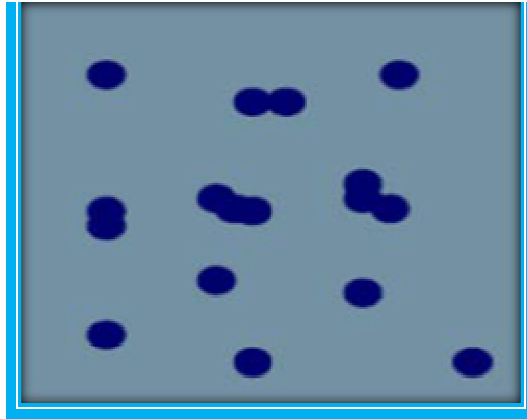


Figure I.3:Schéma représente la coalescence[6].

C. Croissance

Lorsque la coalescence des îlots est terminée, l'apport de matière permet aux couches de se développer en épaisseur après un lent remplissage des canaux vides [8]. La croissance de films minces peut classer selon les valeurs relatives des énergies d'interaction atome-atome du film et atome du film-atome du substrat en trois catégories [6,9] :

- **Type îles (Volmer-Weber)**

Dans ce mode de croissance (3D ou multicouches), de petits amas nucléés directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci. Cette croissance aura lieu lorsque les atomes ou molécules qui arrivent sur la surface du substrat ont plus tendance à se lier entre eux qu'avec le substrat.

- **Type couche (Frank-van der Merwe)**

Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction adatome-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface: on a alors une croissance bidimensionnelle (2D) de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche.

- **Type mixte (Stranski-Krastanov)**

Ce mode de croissance est un cas intermédiaire entre les deux types précédents.

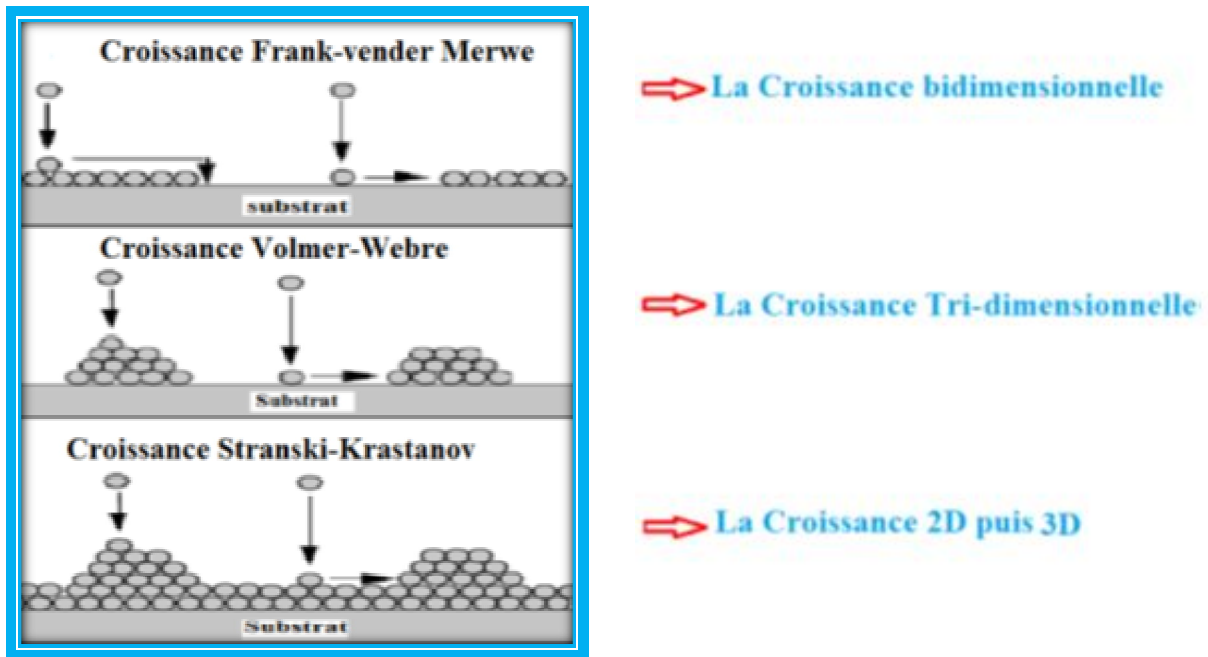


Figure I.4 : Modes de croissance de la couche mince [10].

I.3. Techniques de dépôt des couches minces

Plusieurs techniques ont été utilisées expérimentalement pour élaborer des couches minces, mais généralement on peut les classer en deux grandes familles basées sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (**figure I.5**)

- ✓ Les techniques de dépôts physiques en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition), contiennent deux types, le premier type est les méthodes en milieu vide poussé (l'évaporation sous vide et l'ablation laser), tandis que le deuxième type est une méthode qui emploie le milieu plasma (pulvérisation cathodique).
- ✓ Les techniques de dépôts par voie chimique dite "CVD" (Chemical Vapor Deposition) contiennent des méthodes qui emploient des solutions comme précurseurs (sol-gel, spray pyrolyse et électrodéposition), et des méthodes de dépôt en phase ou en milieu gazeuse (dépôts chimiques en phase vapeur CVD, Laser CVD et Plasma CVD).

On présentera dans ce mémoire quelques techniques d'élaboration des couches minces utilisées actuellement.

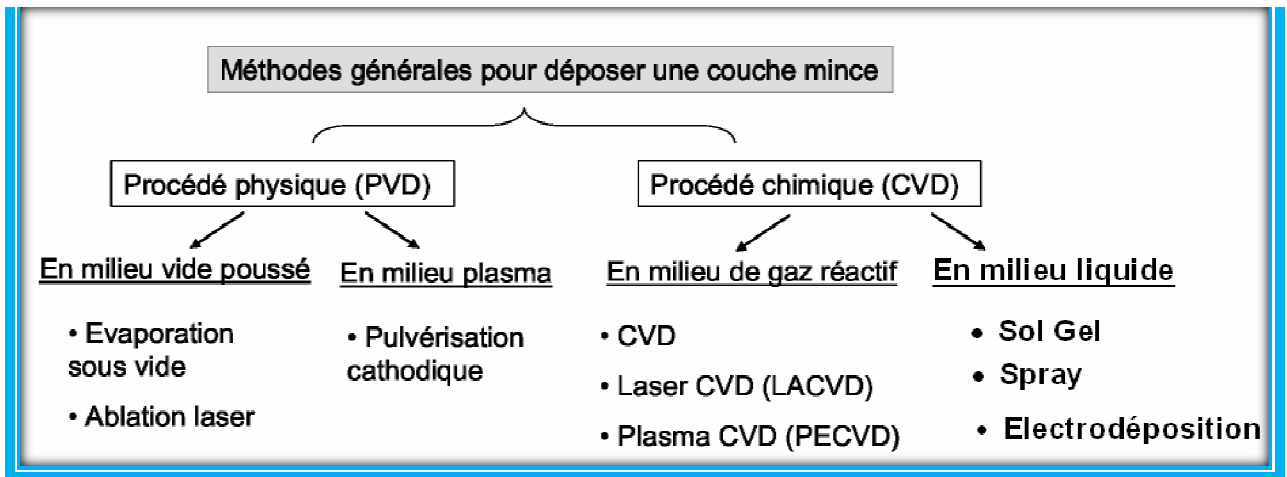


Figure I.5: Techniques principales d'élaboration des couches minces[4].

I.3.1. Techniques de dépôts physiques

I.3.1.1. Evaporation sous vide

Est une technique simple repose sur le principe de l'évaporation d'un matériau source initialement sous forme solide, après son échauffement à une température supérieure à sa température de fusion, grâce à un élément chauffent (chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance, faisceaux d'électrons,...). Les vapeurs du matériau se condensent ensuite sur la surface du substrat pour obtenir le dépôt. Cette opération est effectuée dans une enceinte sous un vide dans le domaine entre 10^{-6} et 10^{-4} Torr dans le but d'augmenter la vitesse de dépôt et pour obtenir des couches non contaminants et de bonne adhérence sur le substrat.

A) Evaporation par effet Joule

La méthode consiste à placer les substances à évaporer dans des nacelles ou creusets métalliques (tungstène, molybdène, ...), qui parcourues par un courant électrique fournissent par effet Joule l'énergie nécessaire à l'évaporation (**figure I.6**). L'obtention de dépôt se fait dans une chambre sous vide de l'ordre 10^{-6} Torr[11]. Parmi les avantages de cette technique[12] :

- ✓ Vitesse de dépôt élevée,
- ✓ Méthode simple d'utilisation,
- ✓ Haute pureté des matériaux,

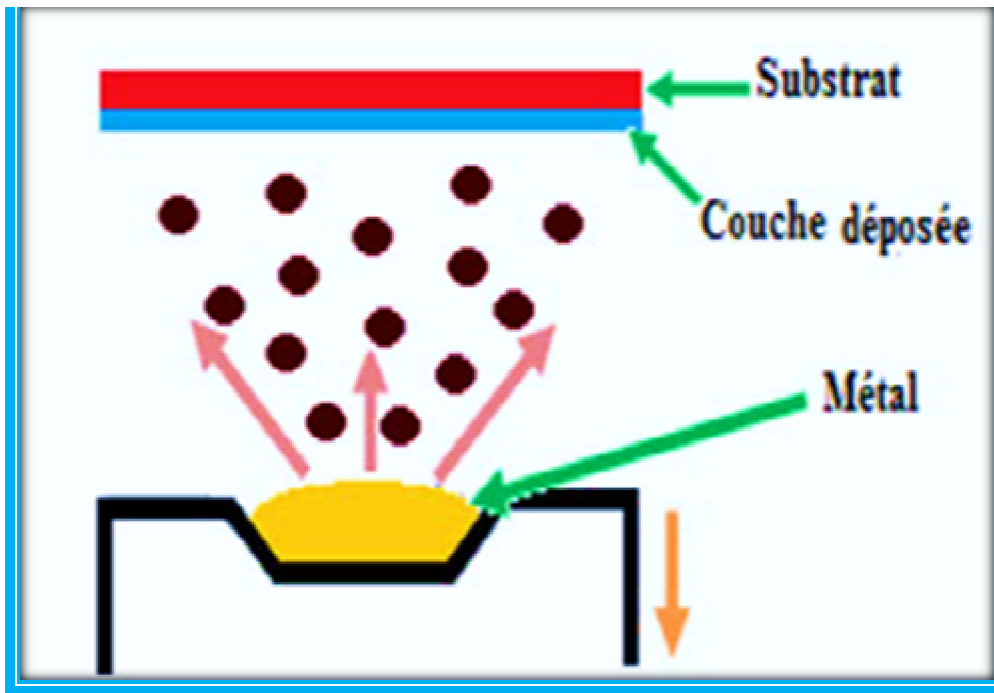


Figure I.6 : Schéma conventionnel de l'évaporation par effet Joule[13].

B) Evaporation par bombardement d'électrons

Le principe général de cette technique est que le matériau à déposer est placé dans un creuset en graphite et bombardé par un faisceau d'électrons d'énergie comprise généralement entre 1 et 10 keV[14](figure I.7). Le substrat est placé face au matériau et le dépôt se fait par condensation de la vapeur. Le creuset se refroidit par une circulation d'eau. L'émission des électrons est effectuée par le chauffage d'un filament en tungstène à haute température (2500 °C - 2800 °C). Ces électrons sont accélérés par un champ électrique créé par une anode placée devant et percée d'un trou pour laisser passer le faisceau d'électrons. La déflexion du faisceau est contrôlée grâce à des bobines magnétiques qui permettent un balayage de toute la surface du creuset.

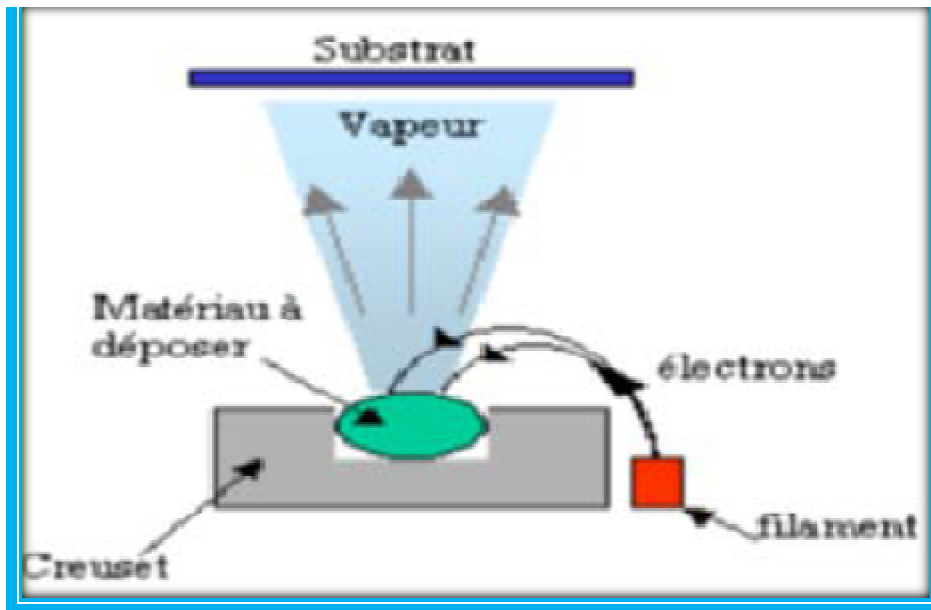


Figure I.7 :Schéma de l'évaporation par bombardement d'électrons [15].

I.3.1.2.Ablation laser

Cette méthode consiste à focaliser un faisceau laser de haute énergie sur une cible constituée du matériau à déposer (**Figure I.8**).L'interaction cible-faisceau entraîne l'arrachage de la matière constituant la cible (par pulvérisation, évaporation) qui se dépose ensuite sur un substrat placé devant la cible. Le processus de dépôt par ablation laser se fait donc selon les étapes suivantes [16]:

- ✓ Interaction de la radiation avec la cible,
- ✓ Dynamique des matériaux ayant subi l'ablation,
- ✓ Dépôt des matériaux arrachés de la cible sur le substrat,
- ✓ Nucléation et croissance du film mince sur la surface du substrat.

Le dépôt obtenu par cette technique est de bonne homogénéité. Le coût élevé est la principale limitation de cette technique[17].

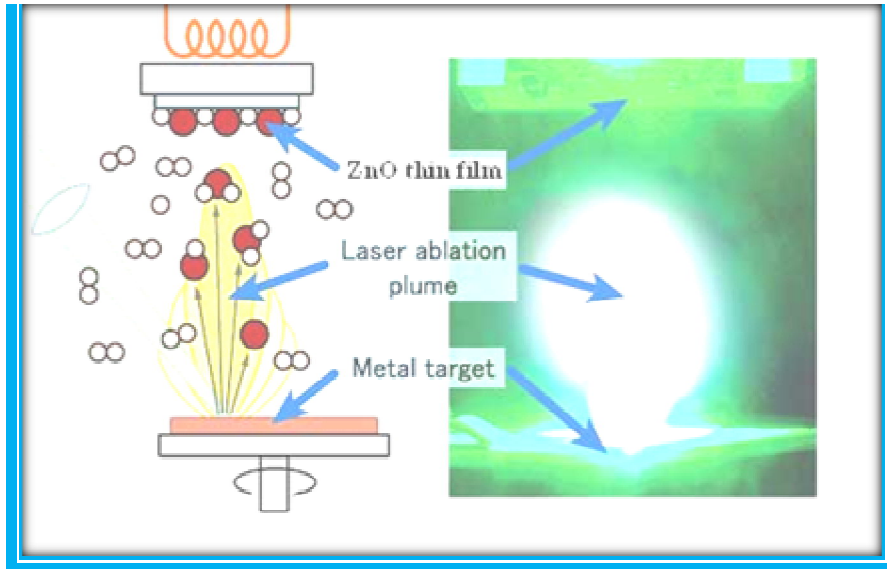


Figure I.8: Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser[18].

I.3.1.3. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est l'une des techniques les plus anciennes. Le dépôt par cette technique est obtenu par bombardement de la surface de la cible qui représente le matériau à déposer (cathode) par des ions non réactifs créés dans le plasma (des ions lourds d'un gaz rare généralement Ar^+). En effet, une tension électrique suffisante est appliquée entre deux électrodes, sous basse pression (10^{-6} Torr), provoquant l'ionisation de l'atmosphère et la création d'un plasma de décharge. Les ions présents (créés dans la décharge) sont alors accélérés vers la cathode. L'effet de pulvérisation est dû essentiellement au transfert de moment des ions incidents aux atomes de la surface du matériau bombardé. Les atomes arrachés se condensent sur la surface du substrat pour obtenir le dépôt. La technique de pulvérisation est généralement utilisée pour déposer toutes sortes de matériaux (métaux, semi-conducteurs, matériaux réfractaires, diélectriques, ...). Des décharges de différents types peuvent être utilisées : continues (DC) ou alternatives (le plus souvent à haute radio fréquence (RF) : 13.6 MHz). Il est à noter que pour déposer des films isolants (diélectriques) on utilise la pulvérisation radiofréquence afin de maintenir la décharge. En effet, la tension appliquée aux bornes des électrodes est un signal alternatif, le plasma contenant autant d'ions que d'électrons, la polarisation alternative de la cible fait que pendant l'alternance négative la cathode attire les ions qui la pulvérisent, en la chargeant positivement. Pendant l'alternance positive, elle attire les électrons qui la déchargent.

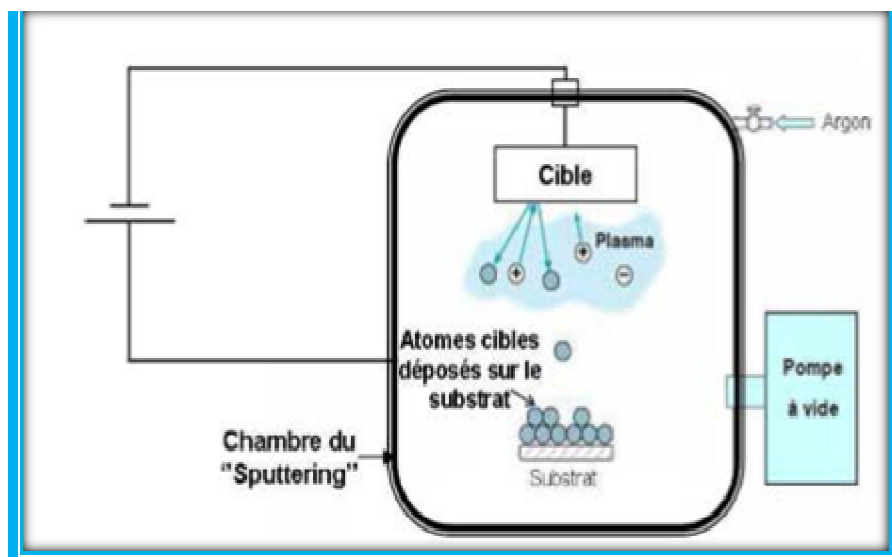


Figure.I.9: Schéma représente le principe général de la technique de pulvérisation cathodique[19].

I.3.2. Techniques de dépôts chimiques

I.3.2.1. Dépôts Chimiques en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : PhysicalVaporDeposition) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse (précurseurs gazeux) réagissent chimiquement pour former une couche déposée sur un substrat chauffé. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte où sont placés les substrats. Donc, des réactions chimiques entre le substrat et un gaz activé thermiquement (par effet joule par exemple) peuvent avoir lieu et conduisent à la formation d'un matériau solide en couche mince. L'utilisation du substrat chauffé à température élevée est pour activer la réaction et la diffusion des atomes sur sa surface afin d'obtenir un dépôt dense et a moins de défauts.

Donc Le dépôt chimique en phase vapeur consiste à rendre volatil un composé qui sera ensuite fixé par réaction chimique (condensation) sur le substrat. Pour activer la réaction chimique sur le substrat dans la méthode CVD, il faut un apport énergétique. C'est pourquoi il existe plusieurs types de CVD où l'apport énergétique se fait de différentes façons (différentes méthodes de CVD). Parmi les méthodes de synthèse de dépôts CVD on distingue:

- Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD: Plasma-Enhanced CVD) : les réactions chimiques se déroulent au cours du processus après la formation d'un plasma à partir de gaz du réacteur. Le plasma est

généralement créé à partir de ce gaz par une décharge électrique pouvant être générée à partir de sources radio-fréquences (13,56 MHz) ou par une décharge électrique continue entre deux électrodes. Donc, la PECVD est une méthode qui permet de réaliser des dépôts solides à partir d'un précurseur gazeux et d'une réaction chimique assistée par une décharge électrique.

- Dépôt chimique en phase vapeur assisté par laser (LACVD : Laser CVD) : le laser est utilisé pour chauffer localement une petite zone du substrat à la température nécessaire pour réaliser le dépôt. En effet, la CVD laser apporte l'énergie nécessaire en irradiant localement le substrat ou la phase vapeur pour provoquer l'excitation des molécules augmentant alors leur réactivité.

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

- Système d'alimentation en vapeur(s) de précurseur(s),
- Réacteur CVD (four ou tout autre système de chauffage de substrat),
- Système de traitement des effluents gazeux.

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence. Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et d'avoir une température de réaction souvent élevée [4].

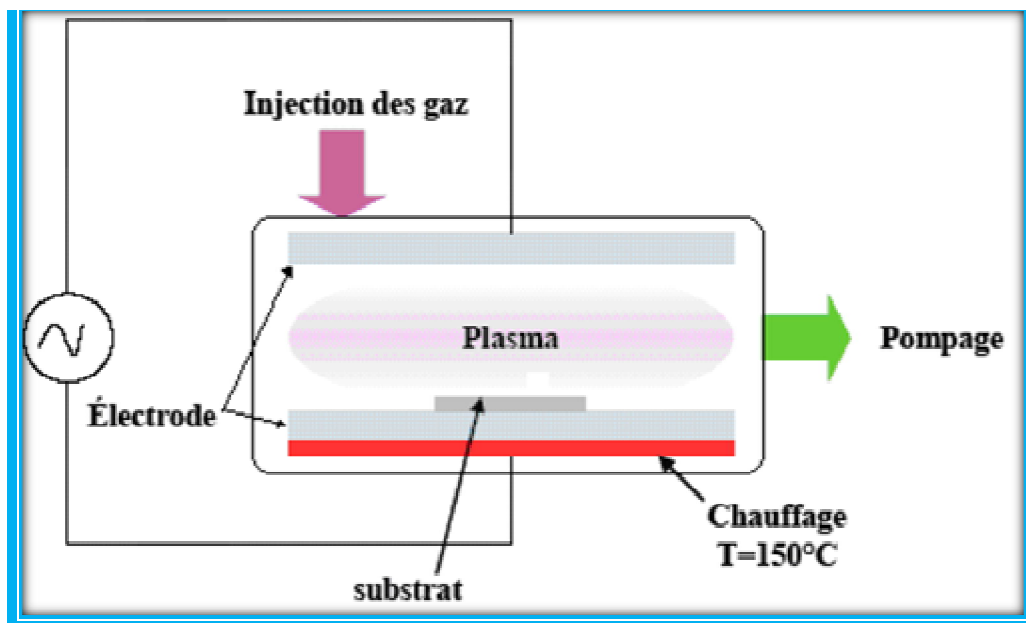


Figure I.10 : Principe du dépôt de films minces par PECVD [20].

I.3.2.2 . Sol -Gel

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces " sols " vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état " GEL ". Ces gels dits " humides " sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel).

On peut obtenir ce type de dépôt par deux méthodes différentes (**figure I.11**) [4] :

- La méthode de tournette ou "spin-coating": consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt [21].
- La méthode de trempage-tirageou " dip-coating " : Il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer, contenant le précurseur, et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt [22].

Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation.

Parmi les avantages de la technique Sol-Gel [23]:

- Possibilité d'obtenir des films d'une grande pureté chimique,
- Maîtrise de l'homogénéité chimique des couches grâce à la mise en solution des précurseurs chimiques,
- Possibilité de déposer sur des substrats de grande taille ou de géométrie complexe.

Toutefois, cette méthode comporte quelques inconvénients, notamment:

- Difficulté de contrôler la réactivité des espèces en solution qui peut donner lieu à des problèmes d'évolution des caractéristiques physico-chimiques de la solution,
- Dépôts obtenus sont souvent poreux.

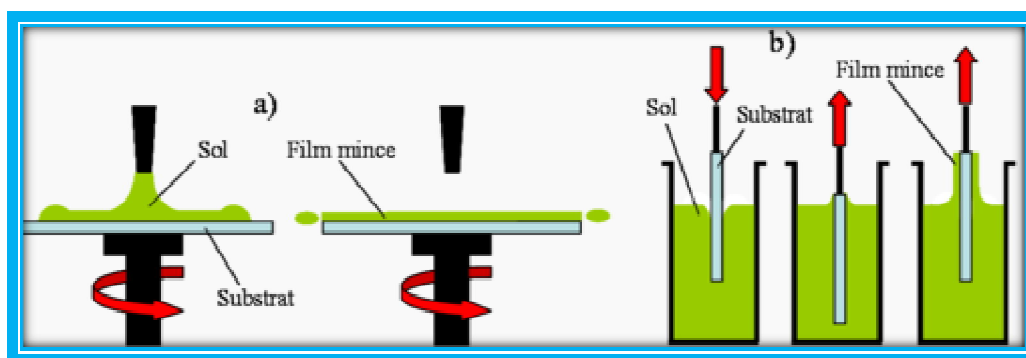


Figure I.11: a) Spin – coating ; b) Dip – coating[24].

I.3.2.3. Spray pyrolyse

La technique "spray pyrolyse" a été proposée pour la première fois en 1963 [6]. Elle a été utilisée avec succès pour des films de CdS et elle a été adaptée pour l'élaboration de plusieurs matériaux tels que CuInS_2 et FeS_2 , ainsi que pour l'obtention des films minces d'oxydes transparents et conducteurs (NiO , ZnO ,...) [4,18].

Cette méthode présente de nombreux avantages [6]:

- * La rapidité et la simplicité de mise en œuvre.
- * Elle permet de bien contrôler la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.
- * On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage.
- * Les couches minces préparées par cette technique sont de bonne qualité.
- * C'est une technique très peu coûteuse et économique.
- * On peut effectuer par cette méthode des dépôts sur des surfaces importantes dans les cas des cellules solaires.

Le principe général de la technique de spray pyrolyse est comme suit : une solution contient les différents éléments à déposer pour former le matériau de dépôt (solution des précurseurs chimiques), généralement des chlorures ou des nitrates qui sont facilement soluble dans l'eau ou dans l'alcool. La solution est pulvérisée par un atomiseur en fines gouttelettes sur la surface du substrat chauffé. En effet, sur la surface du substrat il se produit une réaction chimique qui permet d'élaborer une couche mince après l'évaporation des éléments volatils de la réaction. L'expérience peut être réalisée à l'air et peut être aussi préparée dans une enceinte de réaction sous vide (≈ 50 Torr). La description de la formation des films par cette méthode peut être résumée comme suit:

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

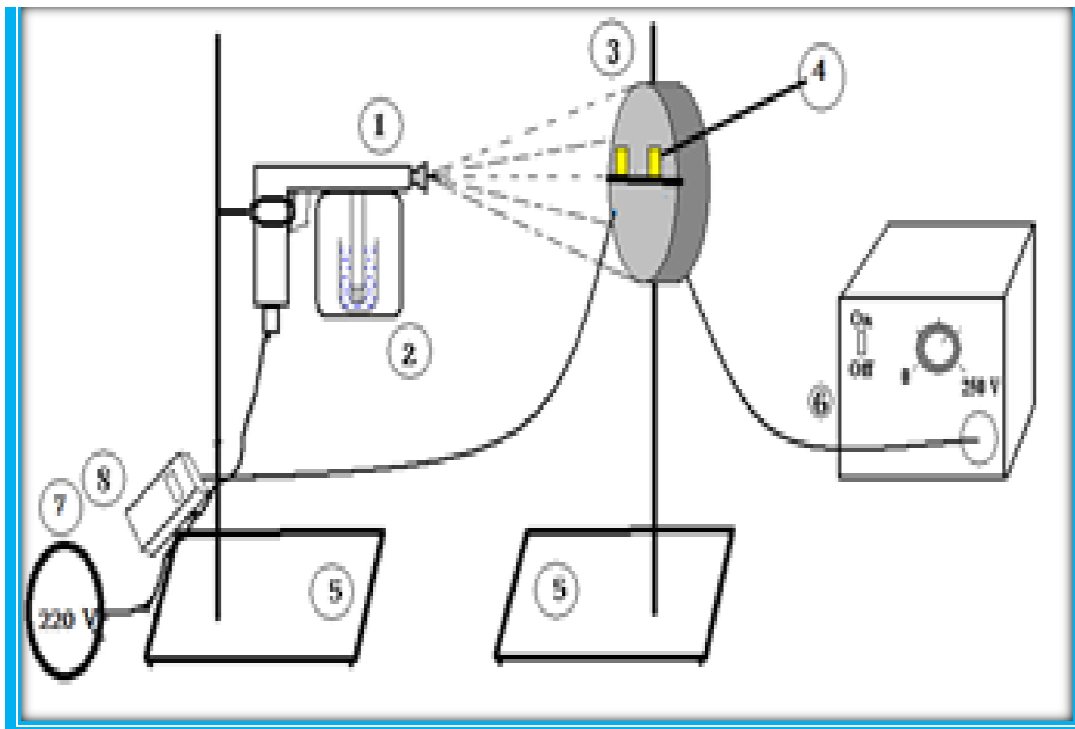


Figure II.12:Montage expérimental du système de dépôt par spray pyrolyse[25].

1. Pistolet à peinture. 2. Enceinte en verre. 3. Porte-substrats sur résistance de chauffage.
4. Substrats, 5. Supports de la résistance et du pistolet. 6. Alimentation électrique,
7. Compresseur à air. 8. Thermocouple digital.

I.4. Propriétés générales de ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO), connu sous le nom zincite à l'état naturel(**figure I.13**), Industriellement, on peut l'obtenir sous forme de poudre ou de cristal massif.

Dans le **tableau I.1** en présente quelques propriétés générales de ZnO



Figure I.13 :Photo de Zincite.

Tableau I.1 : Quelques propriétés générales (physiques et chimiques) de ZnO [25].

Température de fusion (°C)	1975
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	81.38±0.02 O 19.66%, Zn 80.36%
Masse volumique (g.cm ⁻³)	5.6
Enthalpie de formation (kcal/mol)	83.17
Solubilité	Soluble dans l'acide acétique dilué, les acides minéraux, l'ammoniac, le carbonate d'ammonium ...

I.4.1. Propriétés cristallographiques

I.4.1.1. Structure cristalline de ZnO

Du point de vue cristallographique l'oxyde de zinc peut se cristalliser suivant trois formes selon les conditions d'élaboration[4] : la structure Würtzite hexagonale, la structure zinc blende et la structure Rocksalt cubique (NaCl) (**figureI.14**). La première est la structure hexagonale stable dans les conditions normales. La seconde est la structure cubique qui est instable et qui apparaît sous des pressions élevées. La

troisième c'est la structure RockSalt qui apparaît sous des pressions très élevées. On s'intéressera uniquement à la structure de type Würtzite dans ce mémoire.

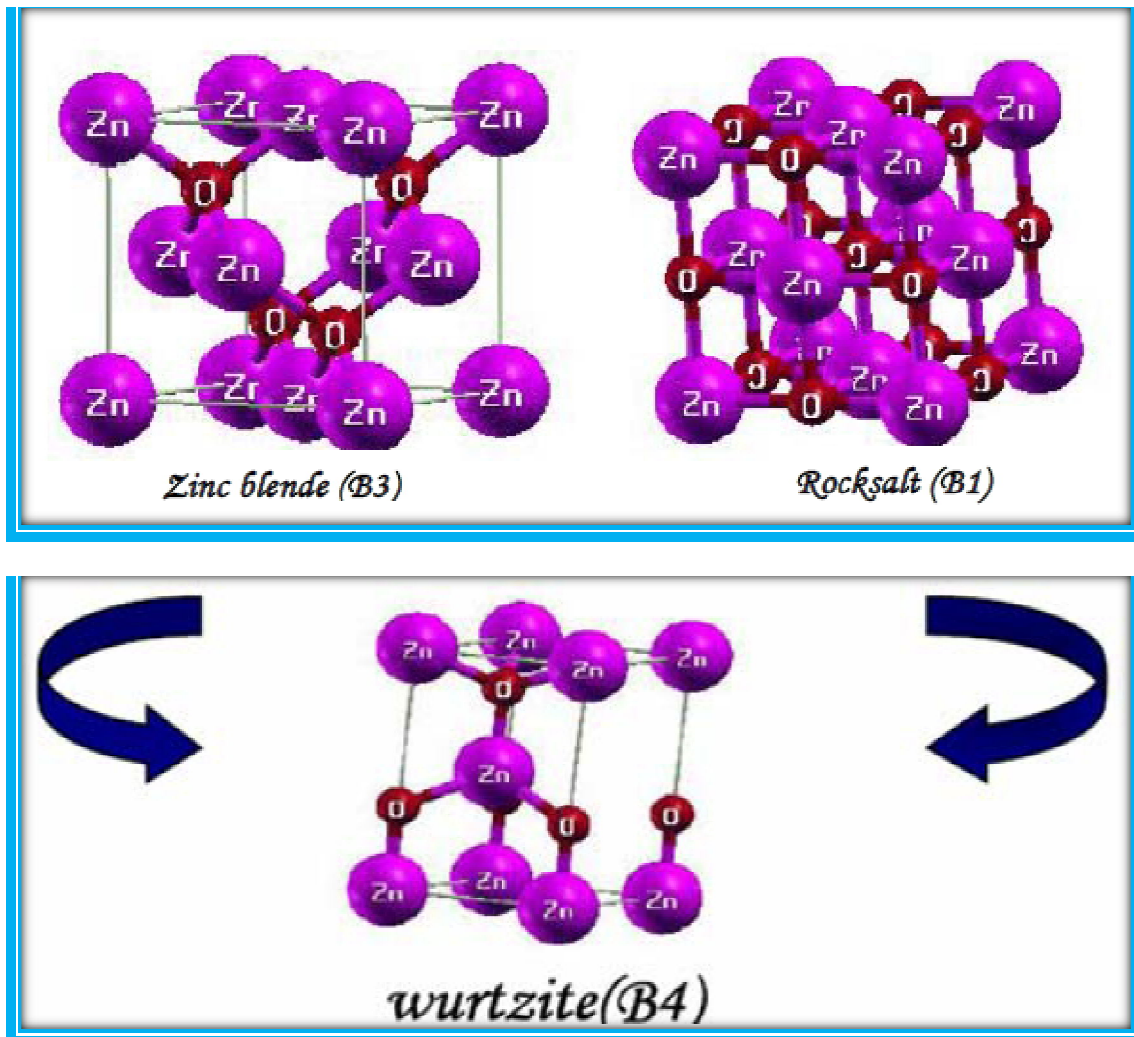


Figure I.14:différentes phases cristallographiques pour l'oxyde de zinc [26].

ZnO se cristallise selon la structure la plus stable; c'est-à-dire la structure würtzite, dans laquelle les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact [27,28], et où le zinc occupe la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (**figure I.15**). En réalité, l'environnement de chaque ion n'est pas une symétrie exactement tétraédrique. La distance entre les proches voisins dans la direction 'c' est plus petite que pour les autres voisins. Ceci est à l'origine de la piézoélectricité du ZnO. Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène et vice-versa. Le nombre de coordination est de 4 : 4. Le cristal de ZnO est caractérisé par les paramètres de maille $a = b = 3,2499 \text{ \AA}$ etc $c = 5,2060 \text{ \AA}$. Les principales caractéristiques cristallographiques de ZnO sont représentées dans le **tableau I.2**.

Tableau I.2 :Caractéristiques cristallographiques principales du ZnO [4].

Réseau	Hexagonal Würtzite
Paramètres de maille	$a = 3,2499 \text{ \AA}$ $c = 5,2060 \text{ \AA}$ $c/a = 1,6019$
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 cristallin pour une coordination tétraédrique	$Zn^{+2} = 0,74 \text{ \AA}$, $O^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$

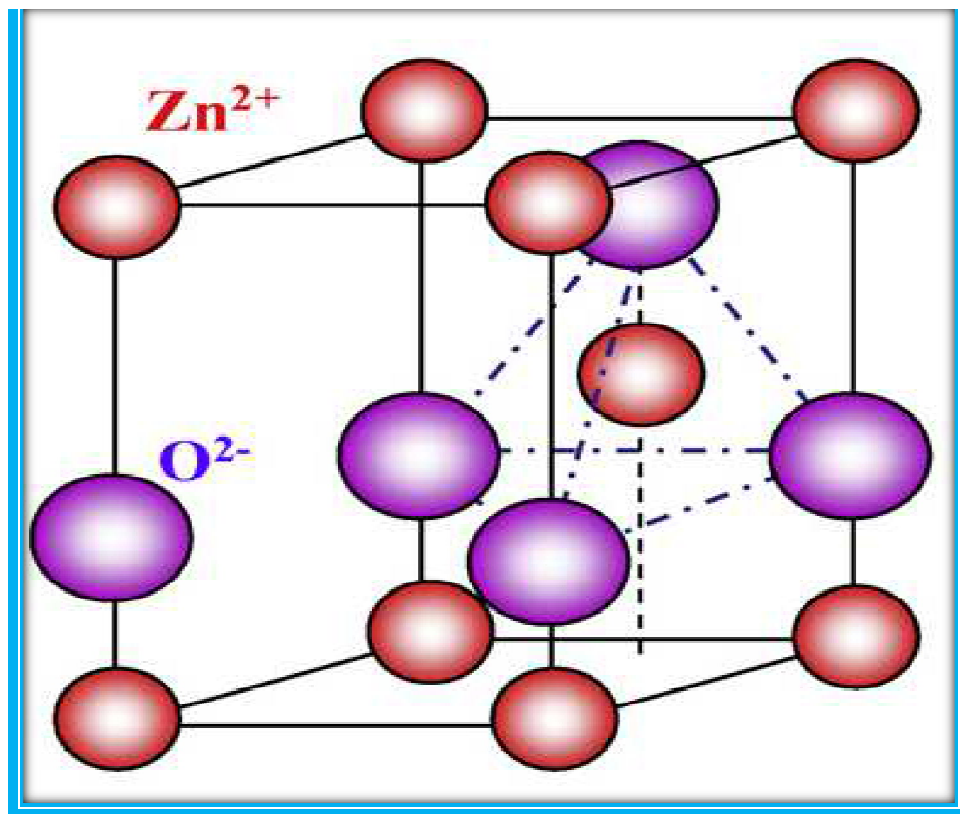
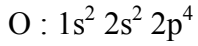
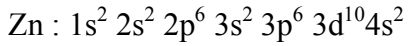


Figure.I .15:Schéma de la structure cristalline de type Würtzite de l'oxyde de zinc [29].

I.4.1.2 Structure électronique de bandes

Les structures électroniques de l'oxygène et du zinc qui sont les éléments constituant le composé semi-conducteur ZnO:



Les états 2P de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4S du zinc constituent la zone de conduction du ZnO. La **figure I.16** montre l'allure de la structure électronique de bandes de ce matériau. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ . La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,3 eV [30,31].

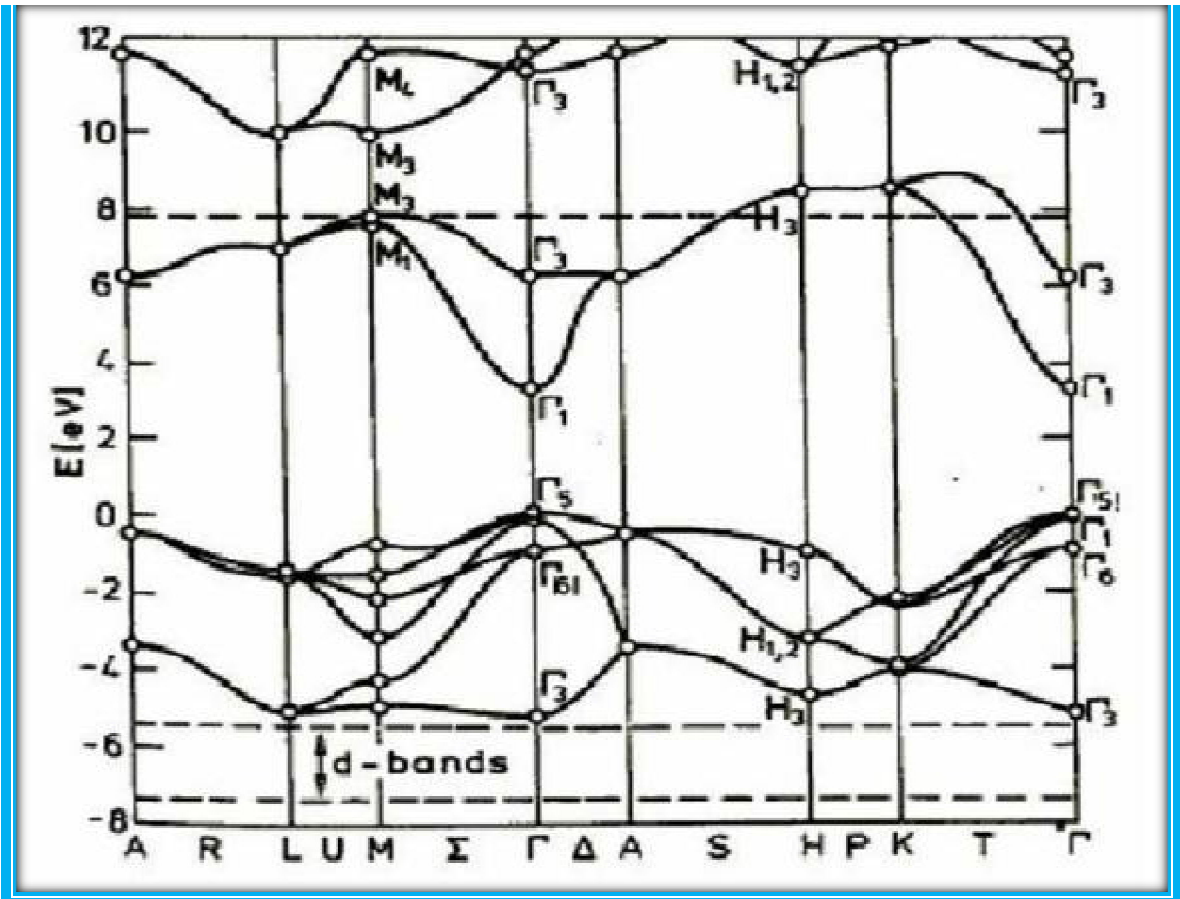


Figure I.16: Structure des bandes d'énergie de ZnO [32].

I.4.3. Propriétés optiques

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer les propriétés optiques d'un matériau. Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à cette onde est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite. La transparence optique du ZnO dans les régions visibles et proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son large gap ($E_g = 3.3$ eV).

Le seuil fondamental d'absorption de ce composé se situant dans l'ultraviolet. En effet, la **figure I.17** montre une montée abrupte du coefficient d'absorption aux environs de $\lambda = 385$ nm qu'est une valeur de longueur d'onde dans l'ultraviolet et ce qui explique la valeur du gap des films minces de ce matériau ($E_g \approx 3,3$ eV).

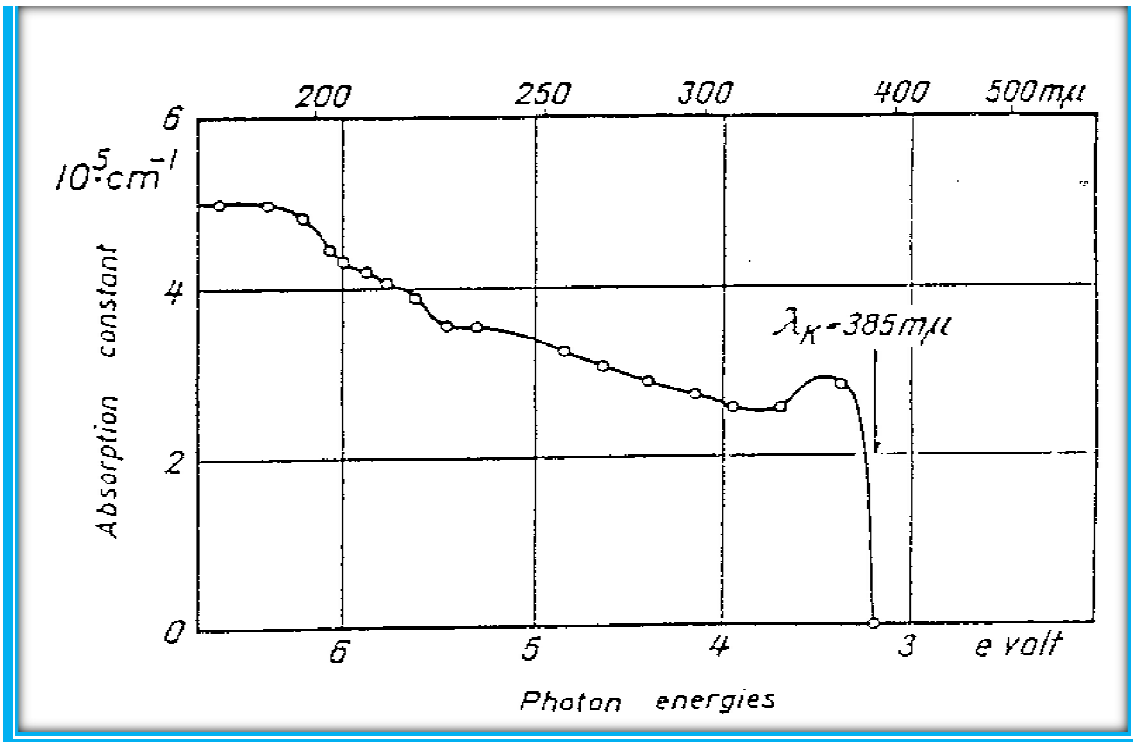


Figure I.17: Spectre d'absorption optique d'une couche mince de ZnO[33].

Dans les couches minces, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration [26]. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,70 et 2,20 [34,35]. 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 [36,37].

Tableau I.3. Quelques propriétés optiques de ZnO.

Transmittance (%)	> 90%
Coefficient d'absorption α (cm⁻¹)	10 ⁴
Indice de réfraction n	1.70 - 2.20

I.4.4. Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe A^{II} B^{IV}, possède des propriétés piézoélectriques [38]. Comme nous avons dit précédemment, ce matériau possède un gap optique d'environ 3,3 eV (gap direct), ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage entre 3.30 et 3.39 eV [1].

En général le ZnO est un semi conducteur intrinsèque de type n. Le type p est très difficile à obtenir. Récemment il a été préparé à partir de méthodes physiques .

La grande conductivité des couches ZnO pur est due à la forte concentration en porteurs (électrons). La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure). Une conductivité élevée ($> 5.10^3 \Omega^{-1}.cm^{-1}$) est possible dans ZnO de type n en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F, autres) ou leur combinaison [39]. Les mobilités des électrons, rapportées dans des couches minces de ZnO, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 cm²/V.s. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de 200 cm²/V.s. De nombreuses études ont montré qu'un traitement thermique adéquat après la croissance des cristaux de ZnO (recuit à haute température) peut changer considérablement les propriétés électriques des cristaux [26].

I.5. Applications de ZnO en couches minces

Grâce aux propriétés semi-conductrices, piézo-électriques et optiques de l'oxyde de zinc, ce matériau en couches minces a été utilisé dans plusieurs domaines électroniques et optoélectroniques [30,40]. De plus, ses composants sont non toxiques et très abondants sur terre et ceci permet de réduire les coûts de production. Les couches minces de ZnO peuvent être utilisés comme électrodes transparents dans des cellules solaires, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image, et peuvent

servir aussi de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs degaz[1]. On donne dans la partie suivante une description de quelques applications de ce matériau en couches minces.

I.5.1. Capteur de gaz

L'oxyde de zinc et un semi-conducteur à large gap dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnement. Ainsi, la présence d'un gaz réducteur (CO, H₂...) va entraîner une augmentation de la conductivité électrique des couches minces de ZnO, tandis que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse. En effet, les performances d'un capteur à gaz (Sensibilité, Sélectivité, Stabilité, Réversibilité, Recouvrement et la répétabilité) sont étroitement liés aux matériaux employés, qu'il s'agisse de leur composition, de leur morphologie ou de leur état de surface [26].

En raison de ses propriétés chimiques, l'oxyde de zinc devient un bon candidat pour la détection de gaz. Des capteurs de gaz à base d'oxyde de zinc ont été utilisés pour la détection du dioxyde d'azote [41] ou du monoxyde de carbone [42].

I.5.2. Cellules photovoltaïques

Par définition, une cellule photovoltaïque (ou cellule solaire ou aussi photopile solaire) est un dispositif ou un [composant électronique](#) constitué de matériaux semi-conducteurs servant à générer un courant électrique lors de son exposition à la lumière, c'est à dire de transformer l'énergie solaire en énergie électrique (courant électrique continu). C'est l'effet photovoltaïque qui est à l'origine de ce phénomène. En effet, si un photon arrive sur le matériau semi-conducteur avec une énergie inférieure à l'énergie du gap optique, celui-ci n'est pas absorbé; donc le milieu est transparent pour ces radiations. Dans le cas inverse, l'énergie du photon est transmise à un électron de la bande de valence. Afin de pouvoir entraîner les électrons vers les électrodes collectrices, les électrons et les trous formés sont séparés par un champ électrique généré par l'hétérojonction. L'oxyde joue le rôle de conducteur d'électrons vers l'électrode, afin de permettre la collecte et la transmission du signal électrique[1].

Les progrès réalisés durant ces dernières années dans la filière des photopiles solaires en couches minces à base de ZnO sont remarquables. Ceci nécessite des électrodes transparentes et conductrices dans le domaine du visible, afin d'assurer le passage du courant électrique généré à travers le composant tout en laissant passer la lumière.

L'oxyde de zinc peut servir comme électrode transparent dans les cellules solaires photovoltaïques [26] en raison de ses propriétés optiques, électriques et électroniques (forte transparence dans l'UV, conductivité électrique considérable, large gap optique) comme nous avons mentionné précédemment. La structure de base d'une cellule solaire est donnée par la (figure I.18)[1].

La cellule solaire est composée d'un empilement de couches déposées selon l'ordre suivant :

- Une électrode transparente et conductrice d'I.T.O (oxyde d'indium dopé à l'étain) est déposée sur un substrat de verre utilisé comme contact arrière.
- Ensuite une couche d'oxyde de zinc non dopé ou dopé à l'aluminium ou à l'indium est déposée sur la couche d'I.T.O.

Pour former la jonction, on dépose le CuInSe₂ en deux étapes :

- Une première couche R₁ de grande résistivité formant l'hétérojonction avec la couche mince de CdS.
- Une deuxième couche R₂ de faible résistivité permettant la prise de contact.

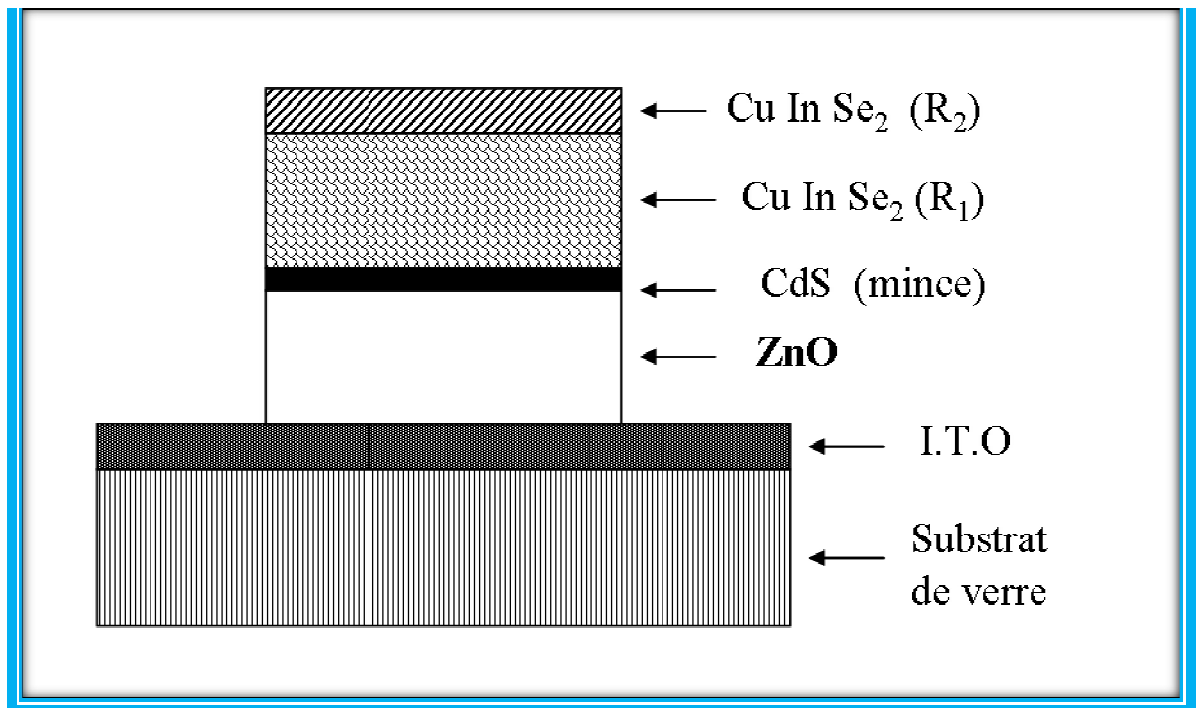


Figure I.18 : Coupe d'une photopile solaire.

Chapitre II :
Méthode d'élaboration
et de caractérisation

II.1. Dispositif expérimental

On présente sur la figure II.1 le dispositif expérimental de la technique de spray pyrolyse utilisée pour élaborer nos couches minces de ZnO. Cette technique est relativement simple et le dispositif est construit à partir des moyens traditionnels et non coûteux. Les principaux éléments du montage sont :

- ❖ Une bouteille cylindrique de verre transparent (porte solution).
- ❖ Un porte substrat (plaque chauffante) : c'est un plateau de surface chauffé par effet Joule, dont la température est régulée à l'aide d'un régulateur de température numérique qui est relié à un thermocouple (température jusqu'à 550 °C).



Figure II.1: Dispositif expérimental de la technique de spray pyrolyse utilisé pour obtenir nos couches minces.

II.2. Principe général du procédé spray pyrolyse

Le principe de la technique de spray pyrolyse utilisée dans notre travail, consiste à pulvériser mécaniquement une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ soluté dans le méthanol), qui se sort du bec

sous forme de gouttelettes très fines, sur la surface du substrat en verre disposé sur un porte substrat chauffé. Le but de notre travail est d'étudier l'effet du volume de la solution pulvérisée (10ml, 15ml, 20ml et 25ml) sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO. Le travail sur du substrat chauffé à une température suffisante permet de faire une décomposition de la solution des précurseurs sur la surface de celui-ci par réaction de pyrolyse. En effet, après la pulvérisation de la solution il se produit une réaction chimique sur la surface chauffée du substrat, qui permet d'obtenir une couche mince de ZnO après l'évaporation des éléments en excès. A la fin du dépôt on arrête le chauffage et on laisse le substrat se refroidir au-dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante.

II.3. Procédure expérimentale

II.3.1. Préparation et nettoyage des substrats

Les couches de ZnO étudiées sont déposées sur des substrats en verre. Le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison de la bonne dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ($\alpha_{\text{verre}}=8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}}=7.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [43] de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat, pour des raisons économiques et pour sa transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique de nos films.

Le nettoyage des substrats (graisse, poussière,...) est une étape indispensable pour obtenir des dépôts de bonne adhérence avec une épaisseur uniforme de la couche.

Nous avons choisi de nettoyer nos substrats de la manière suivante :

- Rinçage à l'eau distillée,
- Nettoyage avec le méthanol,
- Enfin, séchage avec un papier optique.

II.3.2. Préparation de solution

Dans ce travail, l'acétate de zinc ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **figure II.2**) est utilisé comme matériau source que nous avons dissous dans du méthanol (solvant) avec une concentration de 0,1 mol/l. Après l'agitation magnétique pendant quelques minutes à la température ambiante, la solution devient de couleur transparente et homogène (**figure II.3**).



Figure II.2 : Acétate de zinc.



FigureII.3 : Apparence de laSolution utilisée(dissolution de l'acétate de zinc dans le méthanol après l'agitation magnétique).

On donne dans le **tableau II.1** quelques propriétés physico-chimiques de l'acétate de zinc

Tableau II.1 : Quelques propriétés physico-chimiques de l'acétate de zinc di-hydraté [4].

Formule moléculaire	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Apparence	Solide cristallin, blanc
Masse volumique	$1,735\text{g/cm}^3$
Masse molaire	219,49 (g/mole)
Solubilité	Soluble dans l'eau, méthanol,...

II.3.3. Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales dans cette étude pour déposer nos couches minces de ZnO sont montrées sur le **tableau II.2**.

Tableau II. 2. Conditions expérimentales d'élaboration des couches minces de ZnO.

Echantillon	Volume de la solution (ml)	Molarité de la solution (mol.l^{-1})	Température du substrat ($^{\circ}\text{C}$)	Distance bec-substrat (cm)
1	10	0.1	350	20
2	15			
3	20			
4	25			

II.4. Techniques de caractérisation

II.4.1. Caractérisation structurale (Diffraction de rayons X)

La diffraction des rayons X est parmi les méthodes principales utilisées pour l'étude structurales. Généralement, l'étude par la diffraction des rayons X permet :

- ✓ D'identifier la structure cristalline des phases formées dans le film,
- ✓ D'avoir des informations sur les directions de croissance cristallographique,
- ✓ Détermination de paramètres de maille et de la taille approximative des cristallites,
- ✓ Elle doit aussi permettre d'examiner l'état des contraintes dans les dépôts.

A) Principe de diffraction des RX

Lorsqu'un faisceau de rayons X, émis par une source, est dirigé sur le matériau à analyser sous un angle θ , il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux du matériau étudié (**figure II.4**). Un détecteur reçoit le faisceau des rayons X diffracté par cet échantillon et enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée est obtenu sur le diffractogramme[4].

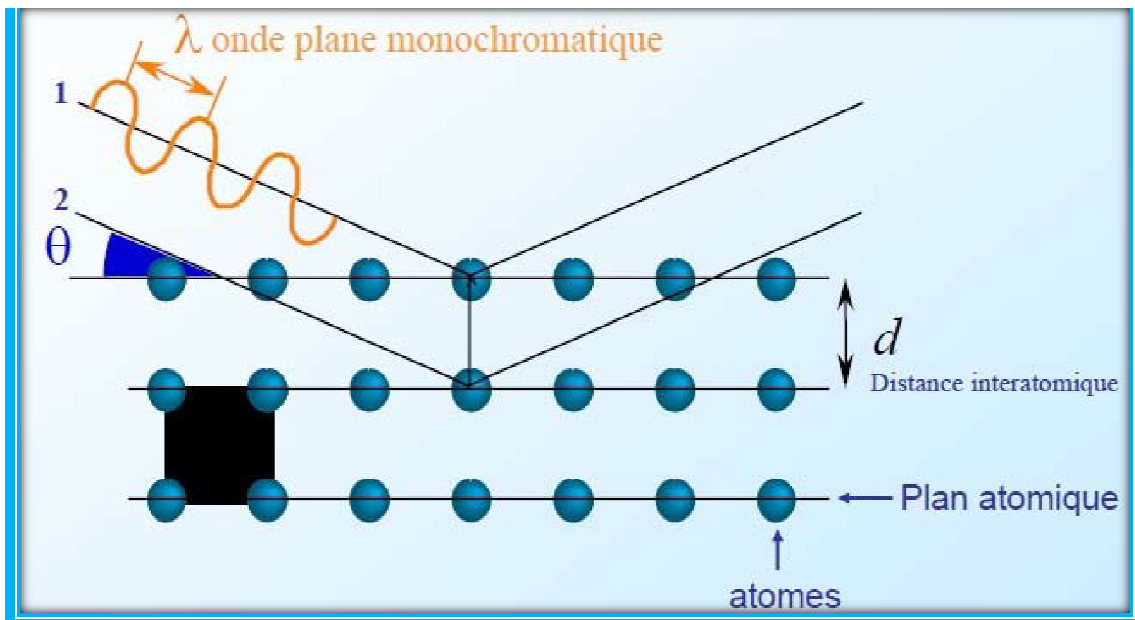


Figure II.4: Famille de plans cristallins en condition de Bragg[44].

La condition nécessaire de la diffraction (interférence constructive) sont données par la loi de Bragg :

$$2d_{(hkl)} \sin \theta_{(hkl)} = n\lambda \quad \text{II.1}$$

$d_{(hkl)}$: la distance inter-réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l),

$\theta_{(hkl)}$: l'angle d'incidence des rayons X sur l'échantillon à caractériser,

λ : la longueur d'onde du faisceau des rayons X,

n : l'ordre de la diffraction.

Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation ($\text{CuK}\alpha$), ayant une longueur d'onde égale à 1.541838 Å.

Il est à noter que nous avons basé sur la fiche JCPDS N° 36-1451 de ZnO pour déterminer les (hkl) des différents pics de diffraction (**Tableau II.3**).



Figure II.5 : Photographie du diffractomètre de rayons X utilisée (EQUINOX 100).
(laboratoire des matériaux et structure des systèmes électromécaniques et leur fiabilité Oum El –Bouaghie)

36-1451		Wavelength= 1.5418			
ZnO	2θ	Int	h	k	l
Zinc Oxide	31.796	57	1	0	0
	34.451	44	0	0	2
	36.263	100	1	0	1
Zincite, syn	47.580	23	1	0	2
Rad.: CuKα1 λ: 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	56.653	32	1	1	0
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. 1/cor.:	62.921	29	1	0	3
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)	66.441	4	2	0	0
	68.025	24	1	1	2
	69.164	11	2	0	1
	72.630	2	0	0	4
	77.028	4	2	0	2
Sys: Hexagonal S.G.: P6 ₃ mc (186)	81.450	1	1	0	4
a: 3.24962(9) b: c: 5.20661(15) A: C: 1.6021	89.699	7	2	0	3
α: β: γ: 2: 2 mp:	92.881	3	2	1	0
Ref: Ibid.	95.405	6	2	1	1
	98.720	4	1	1	4
	103.062	2	2	1	2
	104.253	5	1	0	5
Dx: 5.675 Dm: SS/FOM: F ₂₇ = 131(.0071 . 29)	107.556	1	2	0	4
	110.525	3	3	0	0
	116.428	8	2	1	3
ω: ω _{off} : 2.013 ω _{on} : 2.029 Sign: + 2V:	121.737	4	3	0	2
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1, 504	125.367	1	0	0	6
	134.150	3	2	0	5
	136.752	1	1	0	6
Color: Colorless	138.758	2	2	1	4
Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 28 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). α(l _{obs}) = ±0.01. A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white PSC: hP4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.	143.195	3	2	2	0

Tableau II.3: Fiche JCPDS N° 36-1451, de ZnO.

B) Détermination du paramètre cristallin

La comparaison d'un diffractogramme avec les fiches JCPDS permet de déterminer les paramètres de maille. Dans le cas de ZnO (maille hexagonale), la relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques s'écrit [45] :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \tag{II.2}$$

a et c sont les paramètres cristallins et hkl sont les indices de Miller.

A partir de cette relation et la relation de Bragg on peut déterminer les paramètres de maille (a et c).

La comparaison des paramètres de mailles obtenues expérimentalement avec les valeurs théoriques ($a_0=b_0= 3.249\text{\AA}$ et $c_0=5.206\text{\AA}$) dans la fiche (JCPDS N°. 36-1451) nous donne des informations sur l'état des contraintes dans la couche considérée.

C) Détermination de la taille des cristallites

En ce qui concerne l'estimation de la taille des cristallites de nos échantillons, celle-ci est calculée à partir de la formule de Scherrer [46,47].

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \text{II.3}$$

D : est la taille des cristallites.

β : est la largeur à mi-hauteur de la raie diffractée d'angle 2θ exprimée en radian

θ : est l'angle de diffraction en degrés.

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

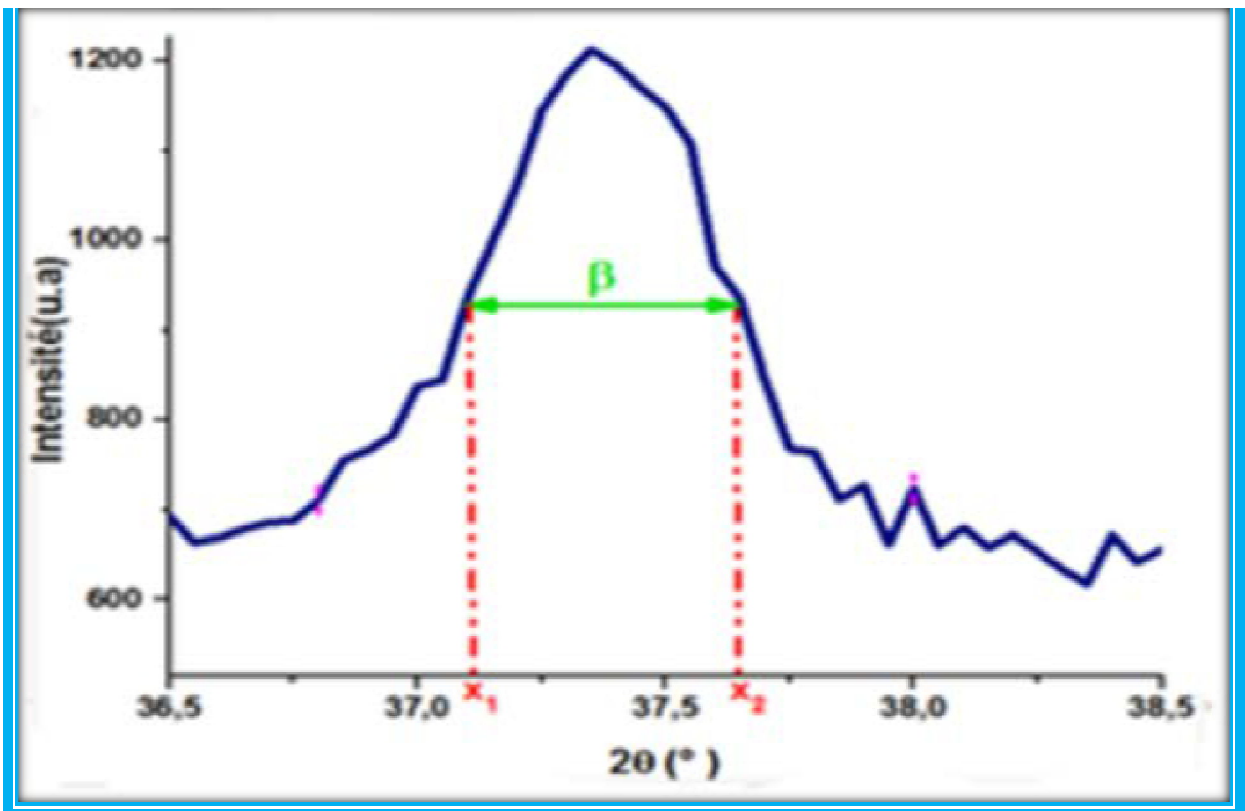


Figure II.6: Illustration montrant la définition de β à partir du pic de diffraction des rayons X.

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. Si le paramètre de maille c_0 pour un cristal de ZnO non contraint devient c pour un cristal contraint, les contraintes internes peuvent être calculées à partir des relations suivantes [48,49].

$$\sigma = \left[2C_{13} - \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33}^{\text{couche}}}{C_{13}} \right] e_{zz} \quad \text{II.4}$$

$$C_{33}^{\text{couche}} = \frac{0,99C_{33}^{\text{cristal}}}{(1 - e_{zz})^4}, \quad e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0} \quad \text{II.5}$$

C_{ij} sont les constantes élastiques de ZnO qui prennent les valeurs suivantes :

$C_{11} = 209,7$ GPa, $C_{12} = 121,1$ GPa, $C_{13} = 105,1$ GPa, et $C_{33} = 210,9$ GPa.

II.4.2 Caractérisation optique (Spectroscopie UV- visible)

L'étude des propriétés optiques (transmittance, gap d'énergie,...) est nécessaire pour la caractérisation des couches minces et donc de trouver les meilleures conditions d'élaboration des couches minces de bonne qualité.

Dans ce travail, quelques paramètres concernant les propriétés optiques des couches minces (la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach, transmittance et coefficient d'absorption.) ont été déterminés en exploitant des courbes représentant la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible. En effet, nous avons utilisé un spectromètre UV- Visible (UV-1601 PC-SHIMADZU) (**Figure II.8**) [c'est une spectrométrie à double faisceau, l'un pour la référence (verre) et l'autre pour notre échantillon (la couche mince d'oxyde de zinc + verre)] et dont la gamme spectrale s'étend de l'UV-Visible ($\lambda = 300-900$ nm). Le principe de fonctionnement de ce dispositif est montré sur la **figure II.7**.

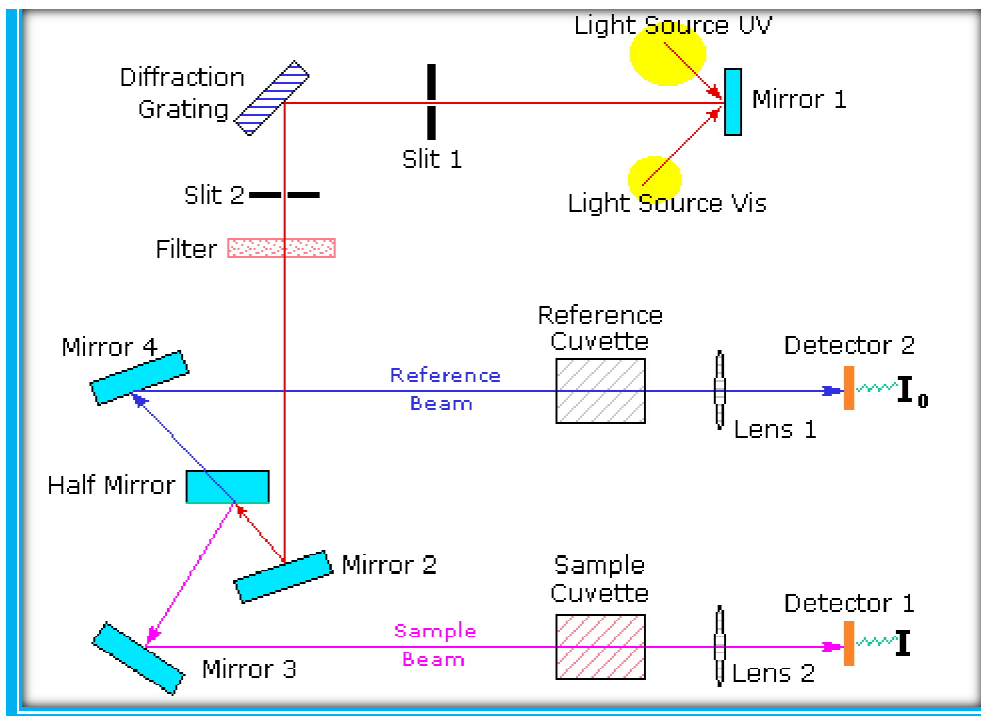


Figure II.7: schéma représente le principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV –Visible[50].



Figure II.8 :Représentation schématique du spectrophotomètre.

A) Mesure de l'épaisseur

On peut mesurer l'épaisseur d'un échantillon par la spectroscopie de transmission (méthode des franges d'interférences).

Dans notre cas, nous avons utilisé un substrat en verre qui a un indice de réfraction $S=1.45$. L'épaisseur du film est déduite à partir de la relation ci-dessous :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - n_1 \lambda_2)} \quad \text{II.6}$$

λ_1, λ_2 sont les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs (figure II.9). n_1 et n_2 sont les indices de réfraction de la couche pour les longueurs d'onde λ_1, λ_2 et ces deux indices peuvent être tirés de la relation :

$$n_{12} = [N_{12} + (N_{12} - S^2)^{1/2}]^{1/2} \quad \text{II.7}$$

S : indice de réfraction du substrat.

N_1, N_2 peut être calculé par la relation :

$$N_{12} = 2S \left[\frac{(T_M - T_{m12})}{T_M T_{m12}} \right] + \left(\frac{S^2 + 1}{2} \right) \quad \text{II.8}$$

T_M : la transmittance maximale.

T_m : la transmittance minimale.

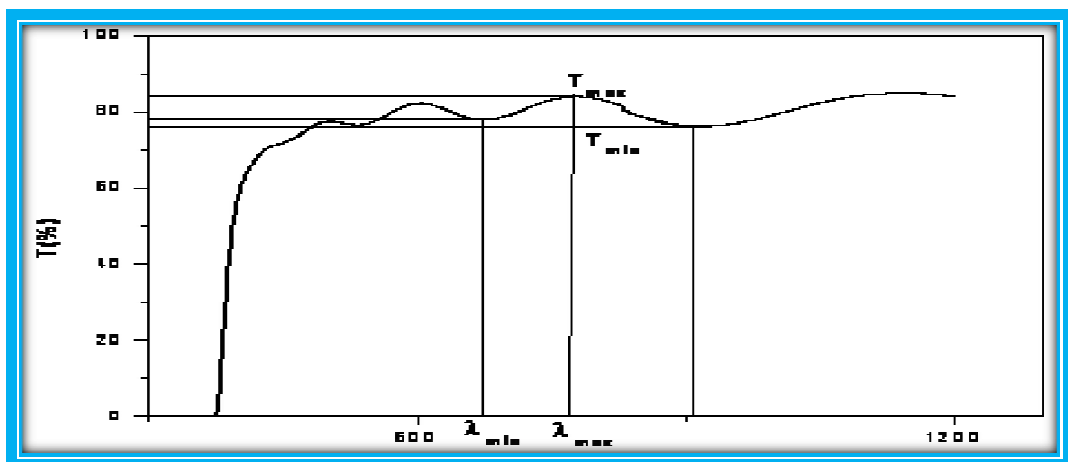


Figure II.9 : Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur d'une couche mince.

B) Détermination du gap optique

Le matériau ZnO possède un gap direct. Dans le cas des matériaux ont des gaps directs l'expression du coefficient d'absorption (α) s'écrit en fonction du gap optique (E_g) [51]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A[h\nu - E_g] \quad \text{II.9}$$

A : constante

E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$ [eV] : l'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ ($h\nu$ (eV) = $\frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda}$) et que l'on prolonge la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu' à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g .

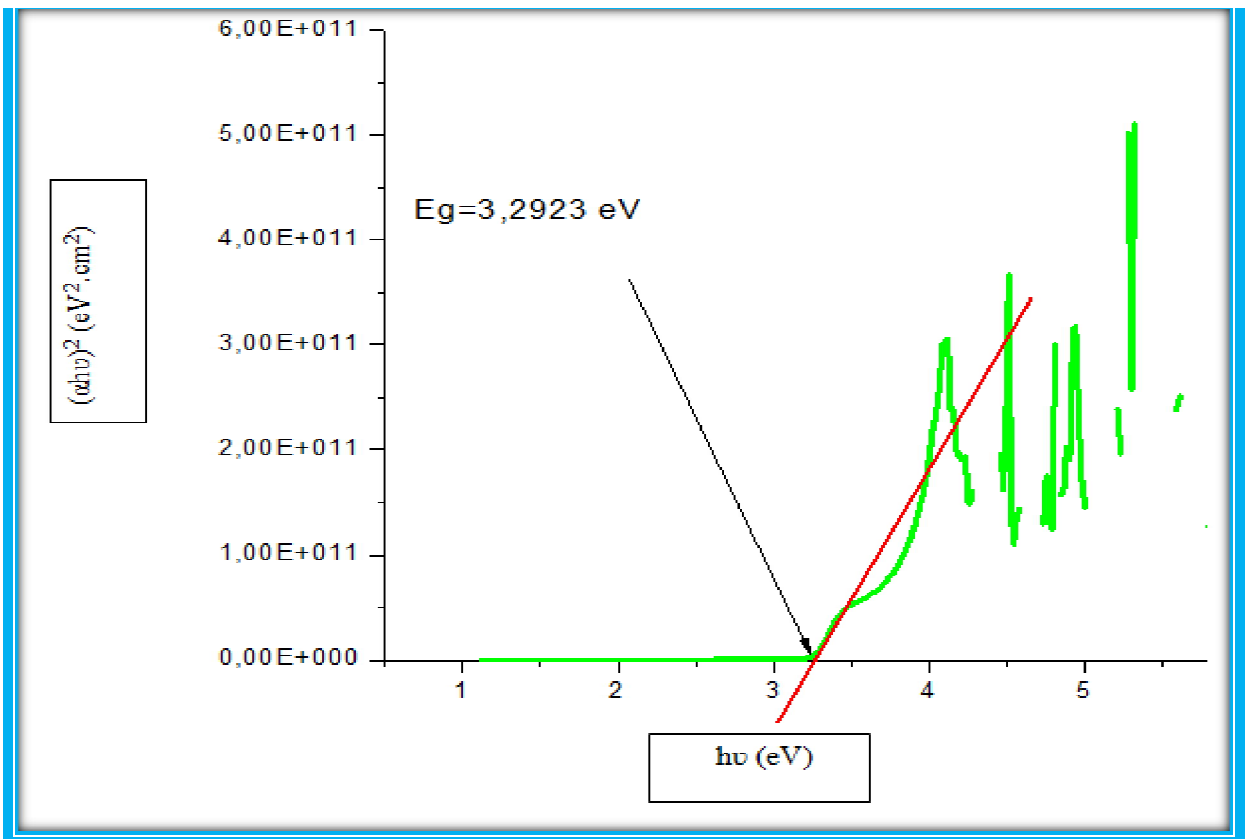


Figure II.10: Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour une couche mince de ZnO.

C) Détermination de l'énergie d'Urbach

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach. Le Spray Pyrolyse est une méthode de dépôt dans laquelle la croissance du film se fait par condensation. 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, cet écart est connu sous le nom de désordre.

L'énergie d'Urbach E_u qui caractérise l'état du désordre dans le matériau, elle est liée au coefficient d'absorption (α) par l'expression suivante [52].

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad \text{II.10}$$

On peut aussi l'écrire sous la forme:

$$\ln\alpha = \ln\alpha_0 + \frac{h\nu}{E_u} \quad \text{II.11}$$

Donc, on peut obtenir la valeur de E_{00} à partir du traçage de $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$ (Figure II.11).

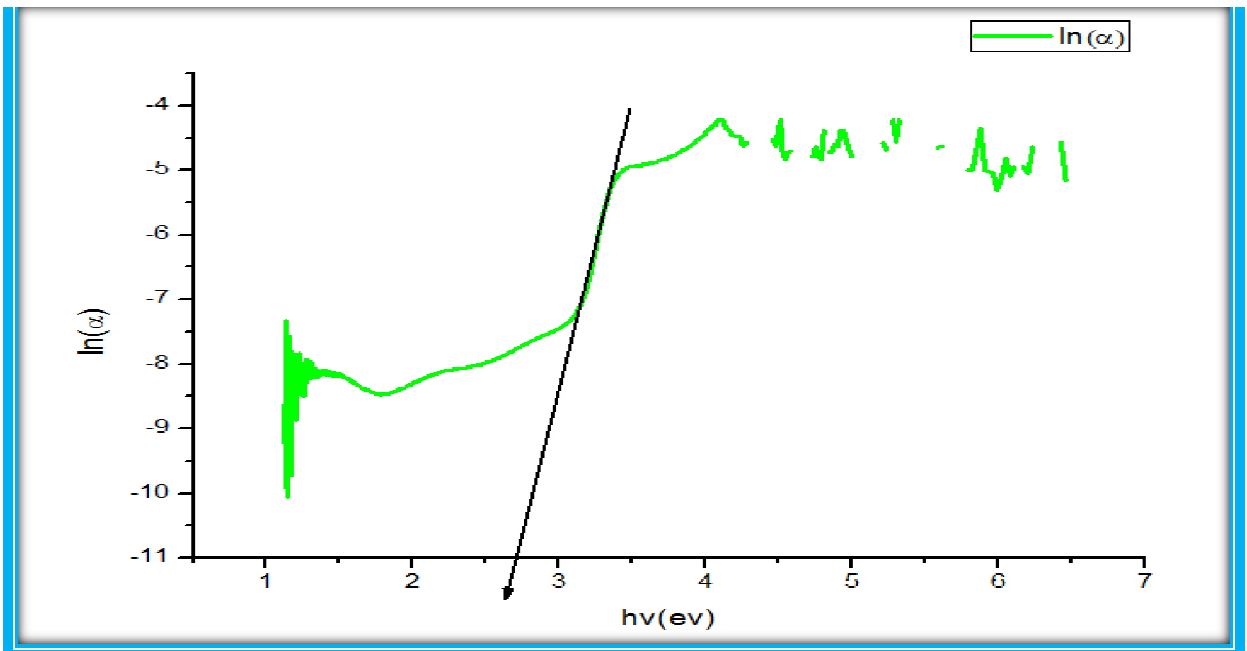


Figure II.11: Détermination d'énergie d'Urbach par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$.

Chapitre III :
Résultats
expérimentaux
et interprétation

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons nos résultats de mesures expérimentales des propriétés structurales et optiques ainsi que leur interprétation concernant l'élaboration des couches minces de ZnO par la technique de spray pyrolyse sur des substrats en verre chauffés (350 °C). En effet, nous avons étudié l'influence du volume de la solution pulvérisée (10 ml, 15ml, 20 ml et 25 ml) sur les propriétés structurales et optiques des nos échantillons. Les conditions d'élaboration des dépôts sont bien détaillées dans le chapitre précédent. Nos résultats obtenus seront discutés puis on les compare avec ceux des autres auteurs.

La caractérisation des propriétés structurales des échantillons a été faite par la diffraction de rayons X et les propriétés optiques sont caractérisées par la spectroscopie UV-Visible.

III.2. Propriétés structurales

La caractérisation structurale des solides cristallins peut être faite par plusieurs moyens et en particulier par la diffraction de rayons X (DRX). Cette technique de caractérisation nous permet d'étudier l'évolution de la structure cristalline de nos échantillons ainsi que la détermination de la taille des cristallites et les contraintes en fonction du volume de la solution pulvérisée.

III.2.1. Structures cristalline et orientations

A partir des spectres de DRX on peut déterminer l'état des couches minces (cristallin ou amorphe). Les résultats des spectres de diffractogrammes montrent que nos échantillons sont poly-cristallins (**figure III.1**). En effet, on remarque la présence de plusieurs pics de diffraction pour des angles de diffraction identifiés. Ces pics correspondent aux plans de diffraction [(100), (101), (110) et (112)] ce qui confirme que les couches minces sont de structure hexagonale de type wurtzite. Ces couches se cristallisent avec une orientation préférentielle selon la direction du pic le plus intense (100). D'autre part, l'intensité des pics augmente progressivement avec le volume de solution pulvérisée. Ceci est probablement dû à l'amélioration de l'état de la cristallinité des échantillons avec l'augmentation de la quantité de la solution pulvérisée.

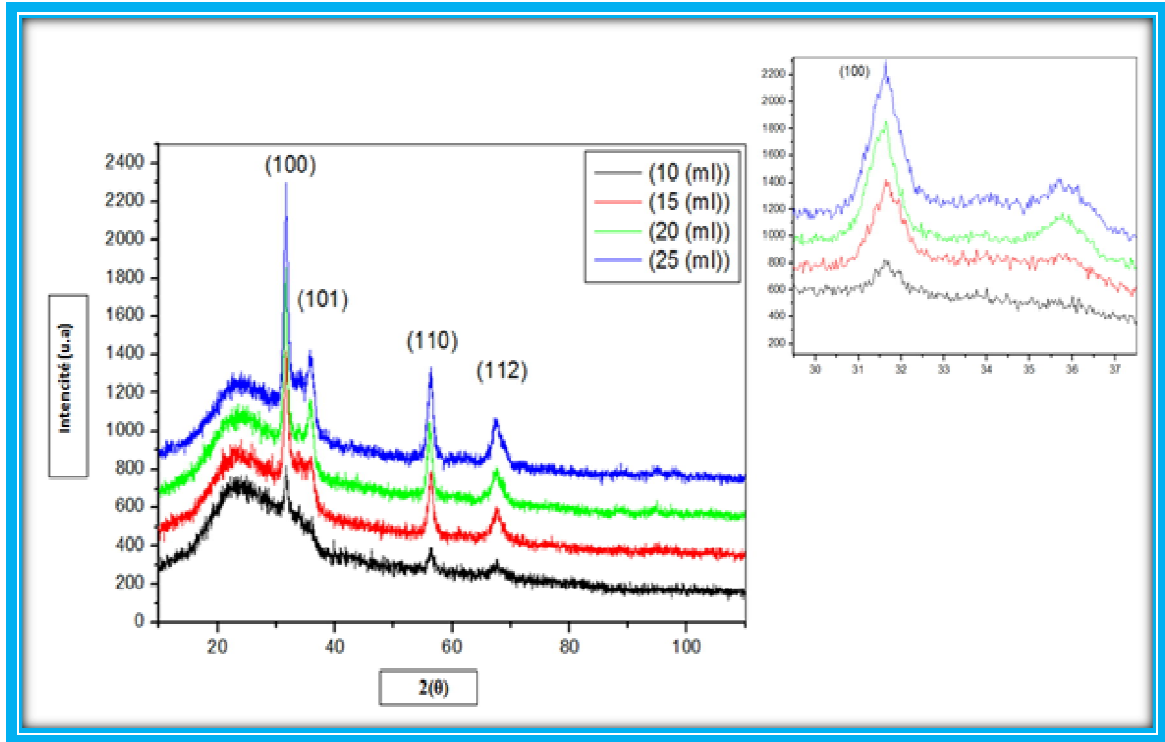


Figure III.1 : Spectres de diffraction des X des couches minces de ZnO.

Le calcul des constantes de maille de ces échantillons (a et c) montre que leurs valeurs sont en bon accord (très proches) avec celles données dans la fiche JCPDS N° 36-1451, de ZnO ($a_0=b_0=3.249 \text{ \AA}$ et $c_0=5.206 \text{ \AA}$). Les résultats de calcul sont montrés dans le **tableau III.1**. La légère différence est peut être attribué à l'effet des contraintes lors de la croissance de nos couches qui se traduit par le léger décalage des pics dans les spectres DRX de nos couches minces élaborées par rapport à les positions standards de ces pics de ZnO (fiche JCPDS).

Tableau III.1 : Valeur des paramètres cristallins des films ZnO en fonction du volume de la solution pulvérisée.

	$a_{\text{calculé}} (\text{Å})$	$a_{(\text{ASTM})} (\text{Å})$	$C_{\text{calculé}} (\text{Å})$	$C_{(\text{ASTM})} (\text{Å})$
ZnO (10 ml)	3.267	3.2498	5.278	5.2066
ZnO (15 ml)	3.257		5.266	
ZnO (20 ml)	3.255		5.247	
ZnO (25 ml)	3.244		5.228	

III.2.2. Taille des cristallites

La taille des cristallites des couches minces est estimée à l'aide de la relation II.3 en exploitant la valeur de largeur à mi-hauteur du pic le plus intense (100) de spectre des rayons X. La **figure III.2** représente la variation de la taille des cristallites en fonction du volume de la solution pulvérisée. D'après cette figure on remarque que la taille des cristallites augmente légèrement avec l'augmentation de la solution pulvérisée (de 10 ml à 25 ml). Ce comportement peut être attribué à l'amélioration de la qualité cristalline des films, c'est à dire l'augmentation du degré de la cristallinité et la diminution des contraintes.

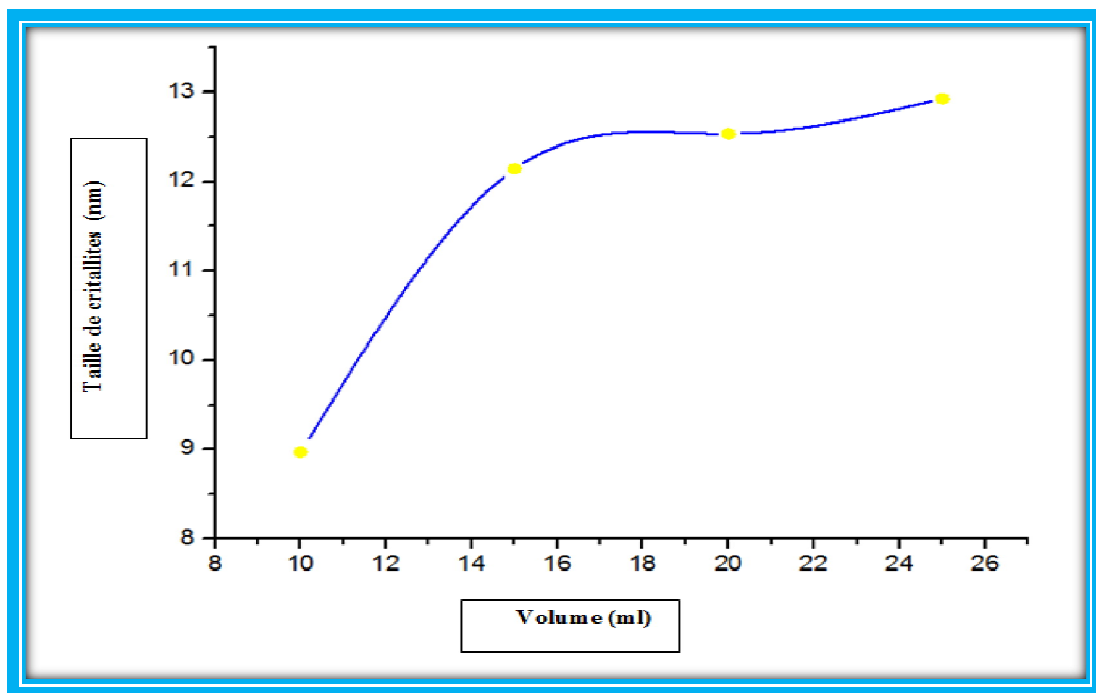


Figure III.2 : Variation de la taille des cristallites de couches minces de ZnO avec l'augmentation du volume de la solution pulvérisée.

III.2.3. Etude des contraintes

Les contraintes sont des forces internes dans la matière. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique) ceci peut varier les distances inter-réticulaires et donc la présence d'un décalage des pics. La méthode du calcul des valeurs de contraintes est montrée dans le deuxième chapitre. D'après nos résultats calculés on constate que les contraintes diminuent avec l'augmentation de la quantité de solution pulvérisée.

(figure III.3). Les valeurs des contraintes varient de 1.988 GPa à 6.140 GPa lorsque le volume de la solution pulvérisée varie de 10 ml à 25 ml. Ceci est confirmé par l'augmentation de la taille des cristallites (figure III.2) et donc l'amélioration de la qualité cristalline des films (relaxation du réseau) (figure III.1).

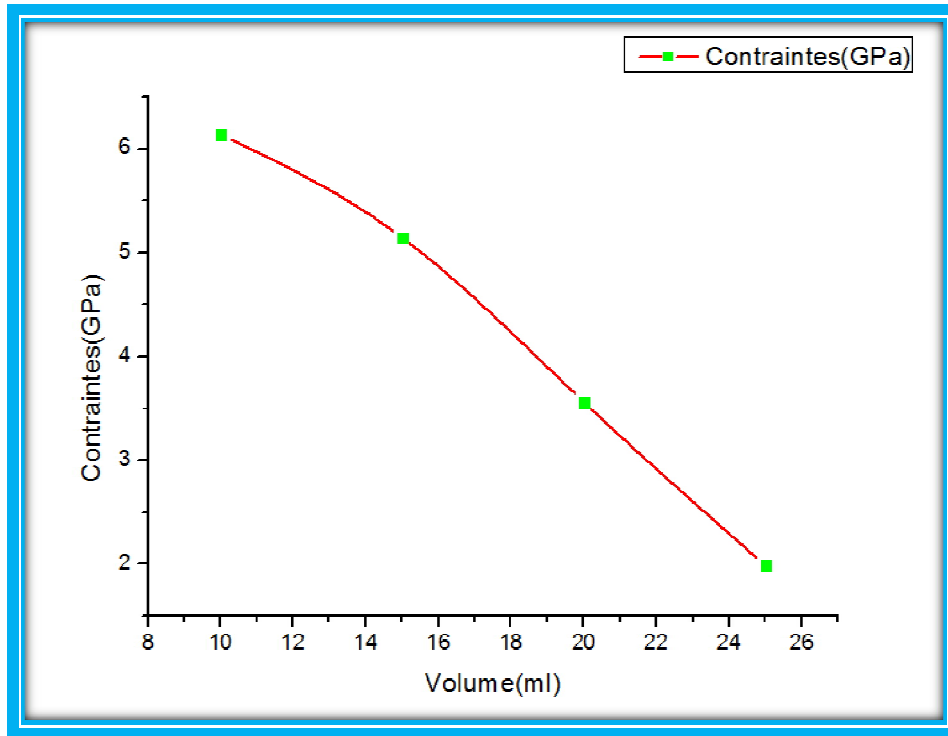


Figure III.3 : Variation des contraintes dans les couches minces ZnO en fonction du volume de la solution pulvérisée.

III.3. Propriétés optiques

Dans cette partie d'étude des propriétés optiques nous avons étudié la variation de la transmittance dans l'UV-visible des couches minces de ZnO en fonction du volume de la solution pulvérisée et d'utiliser les mesures de la transmission pour déterminer l'énergie du gap ainsi que l'énergie d'Urbach (état de désordre).

III.3.1. Etude de la transmittance

La transmission est parmi les caractéristiques importantes des propriétés optiques qui nous donnent des informations sur la qualité des couches minces. La figure III.4 représente la variation de la transmission optique en fonction de la longueur d'onde pour des films ZnO à différents volumes de la solution pulvérisée. On constate que

l'allure générale des spectres de transmission est identique. L'ensemble des spectres sont composés de deux régions différentes :

- ✓ Une région de forte absorption correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400$ nm). Cette absorption est due à la transition électronique inter-bande. La valeur du gap optique est déterminée en exploitant la variation de la transmission dans cette région.
- ✓ Une seconde région de forte transparence située entre 400 et 900 nm. Il est clair que les films obtenus présentent une transparence élevée dans la région visible. De plus, on remarque généralement que la transmission décroît avec l'augmentation de la solution pulvérisée, ce qui révèle l'effet de l'épaisseur des films (tableau III.2).

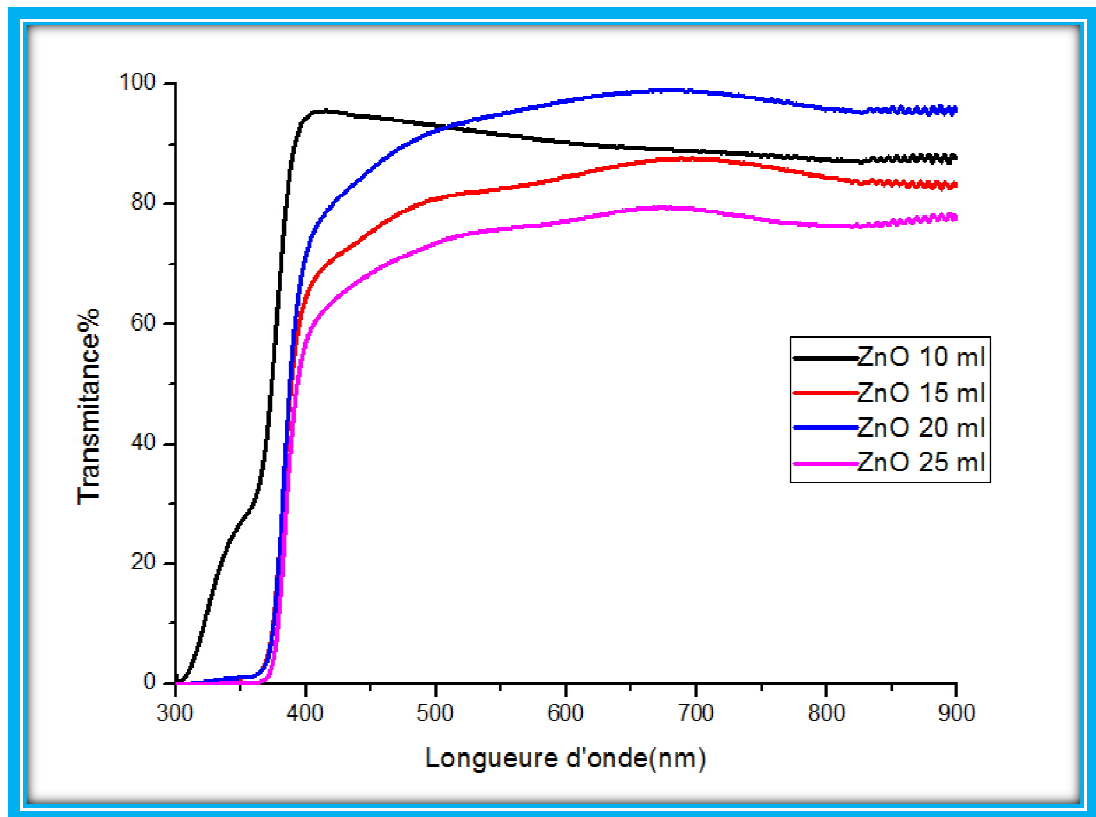


Figure III.4: Spectres des transmittance de films ZnO préparés à différents volumes de la solution pulvérisée.

Tableau III.2 : Valeurs estimées de l'épaisseur de nos couches minces.

Volume de la solution pulvérisée (ml)	10	15	20	25
Epaisseur (nm)	550	626	686	783

III.3.2. Etude du gap optique

A partir des spectres de la transmission nous avons calculé les valeurs du gap optique (largeur de la bande interdite ou l'énergie de gap) de nos échantillons. Ceci est déterminé par l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ jusqu'à $(\alpha h\nu)^2 = 0$ (**figure III.5**). .

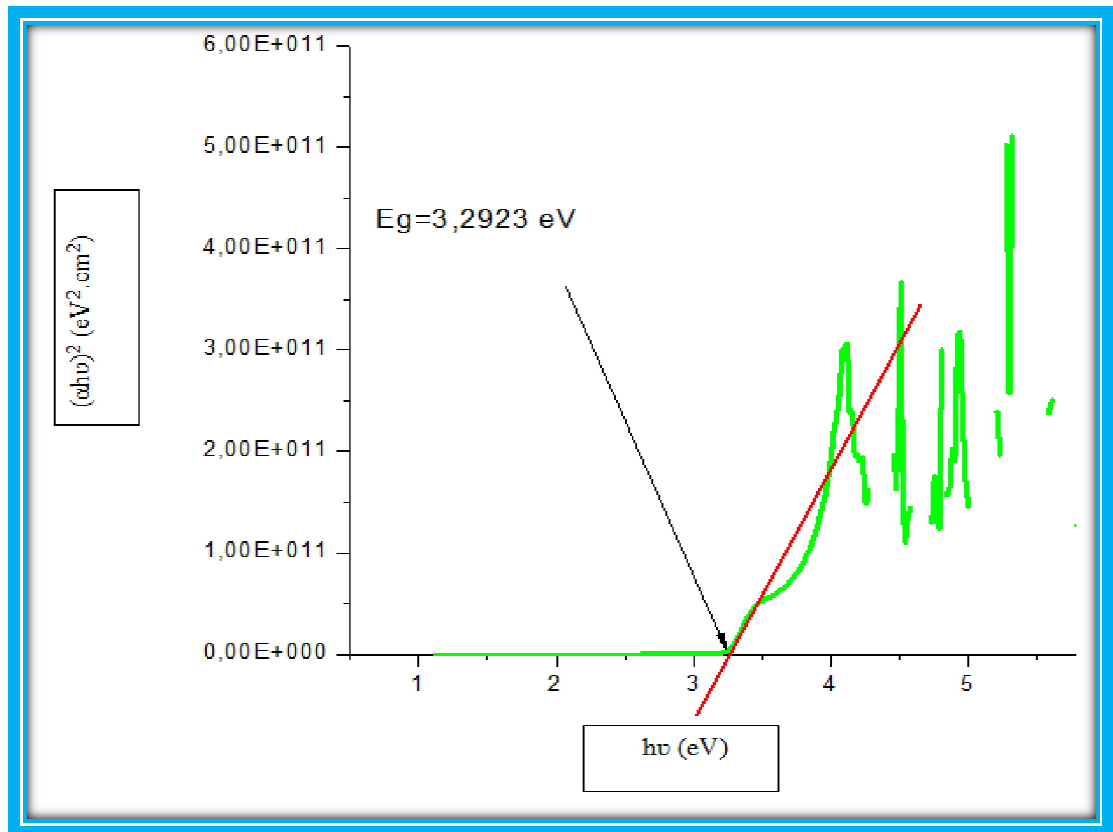


Figure III.5 : Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ de la couche mince ZnO élaborée à 20 ml de la solution pulvérisée.

La variation du gap optique en fonction du volume de la solution pulvérisée est présentée sur la **figure III.6**. On remarque généralement que le gap optique diminue avec l'augmentation de la quantité de la solution pulvérisée. Ce comportement peut

être attribué à l'augmentation de la taille des cristallites. Plusieurs auteurs ont montré que la variation de E_g de ZnO pur est inversement proportionnelle avec la taille moyenne des cristallites[53,54].

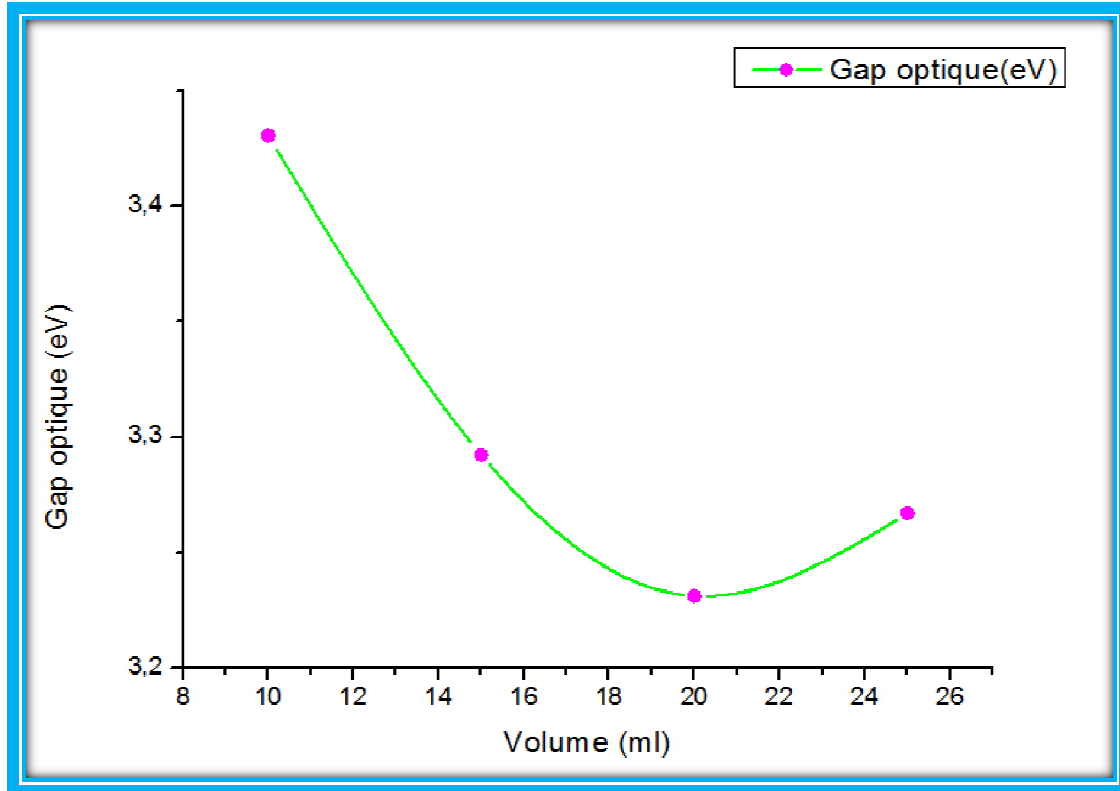


Figure III.6 : Variation de Gap optique dans les films de ZnO avec le volume de la solution pulvérisée

III.3.3. Etude du désordre (Energie d'Urbach)

Nos couches minces de ZnO sont élaborées par la méthode de spray pyrolyse. Les atomes arrivant sur le substrat, après la pulvérisation de la solution, ne sont pas généralement dans leurs positions idéales dans le réseau du film. La couche formée contient différents types de défauts et ceci conduit à l'existence de désordre dans la structure et il en résulte des écarts dans la largeur de la liaison Zn-O. Dans ce cas, les bords de bandes délimités par E_v et E_c du réseau cristallin seront étendus. 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 (B_v) et de conduction (B_c)[30]. Pour des énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus. Par ailleurs, la largeur de queue appelé aussi énergie d'Urbach est synonyme du désordre [15] (figure III.7).

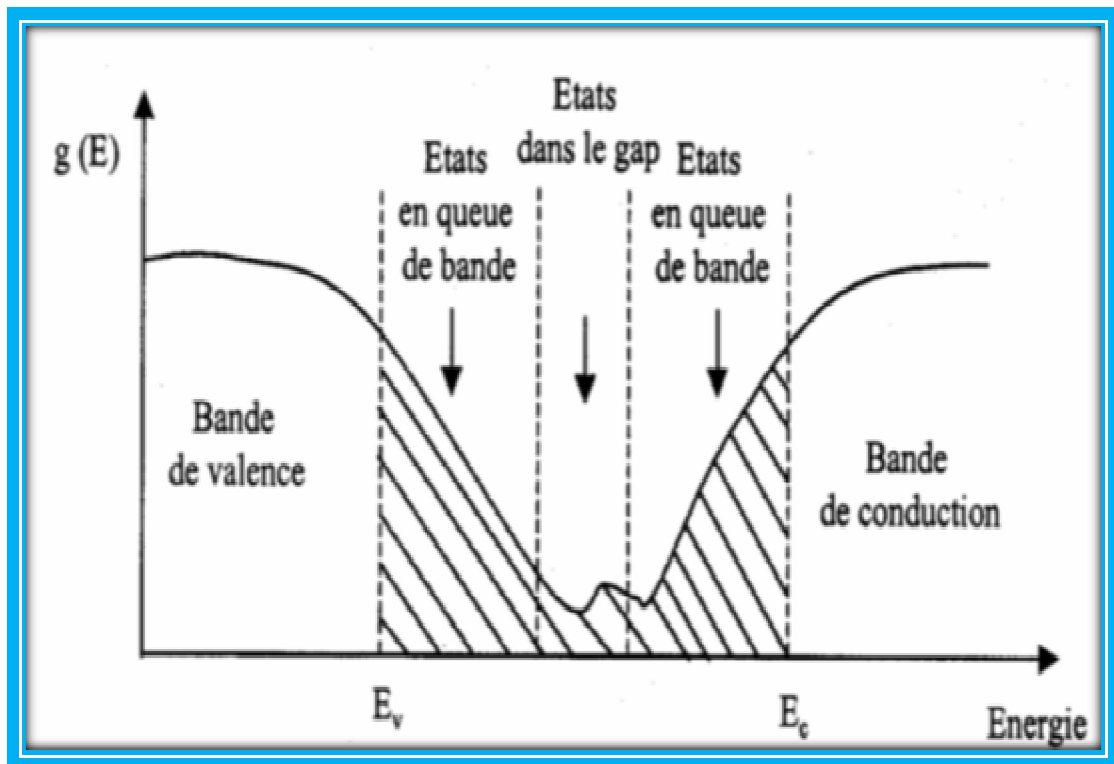


Figure III.7 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [30].

La méthode de calculer les valeurs de l'énergie d'Urbach(E_u) est montrée dans le chapitre précédent. On donne un exemple de la détermination de E_u de nos échantillons

(figure III.8).

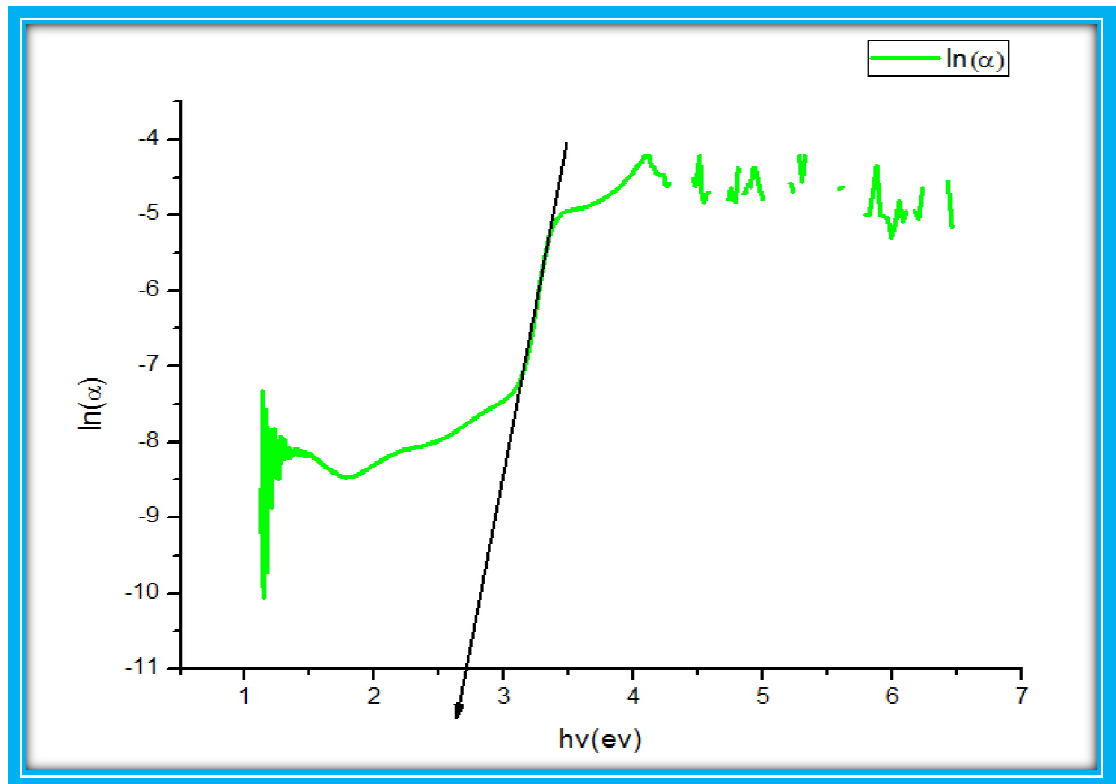


Figure III.8: Détermination de l'énergie d'Urbach de la couche mince ZnO élaboré à 20 ml de la solution pulvérisée.

On montre sur la **figure III.9** la variation de l'énergie d'Urbach concernant les couches minces de ZnO en fonction du volume de la solution pulvérisée. On remarque généralement que l'énergie d'Urbach augmente avec l'accroissement de la quantité de la solution pulvérisée et ceci peut être s'expliqué par l'augmentation de désordre dans les matériaux.

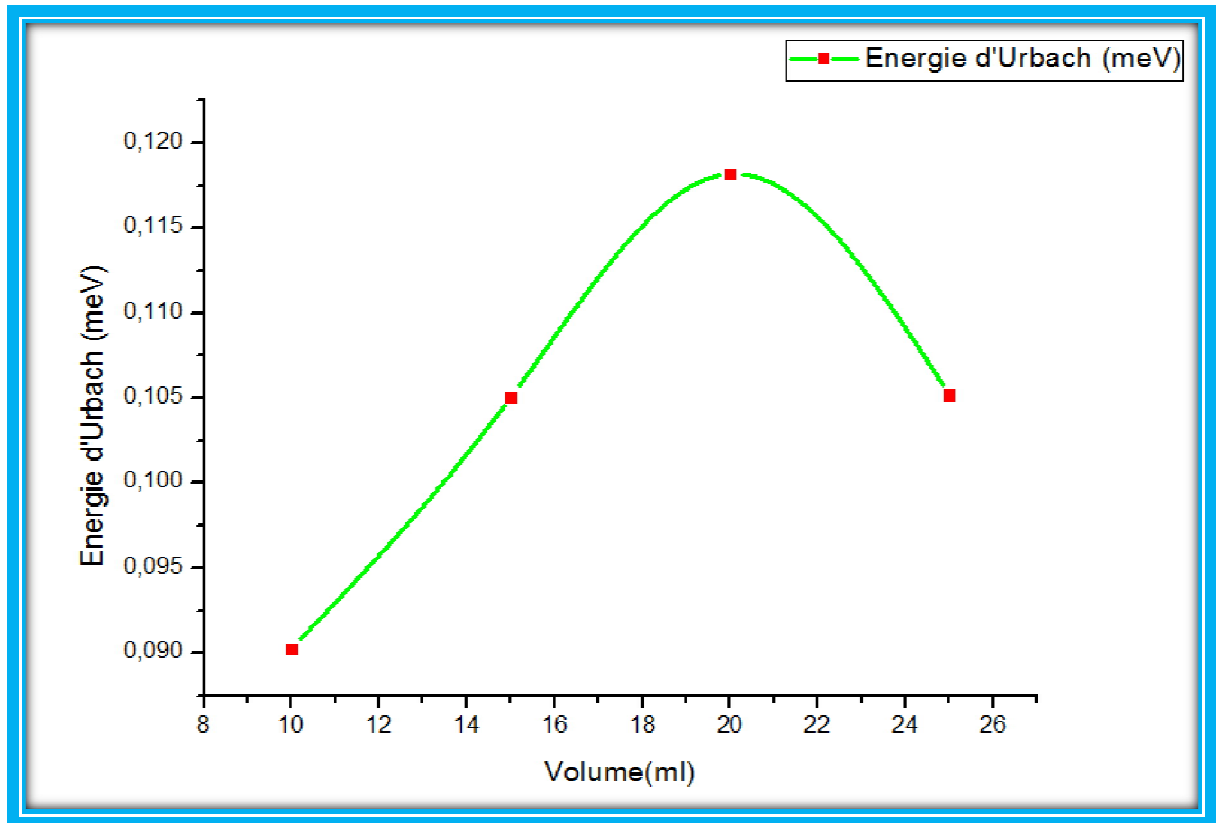


Figure III.9: Variation de l'énergie d'Urbach dans les films de ZnO avec le volume de la solution pulvérisée

La **figure III.10** représente une comparaison entre la variation du gap optique et celle de l'énergie d'Urbach en fonction du volume de la solution pulvérisée. On remarque que l'énergie du gap optique est inversement variée avec l'énergie d'Urbach (degré de désordre). En effet, la diminution de la largeur de la bande interdite avec l'augmentation de l'énergie d'Urbach peut être attribuée à la présence de défauts non structurés qui augmentent la densité d'états localisés dans la bande interdite et par conséquent ces défauts réduisent la valeur du gap optique des échantillons et inversement[55,56].

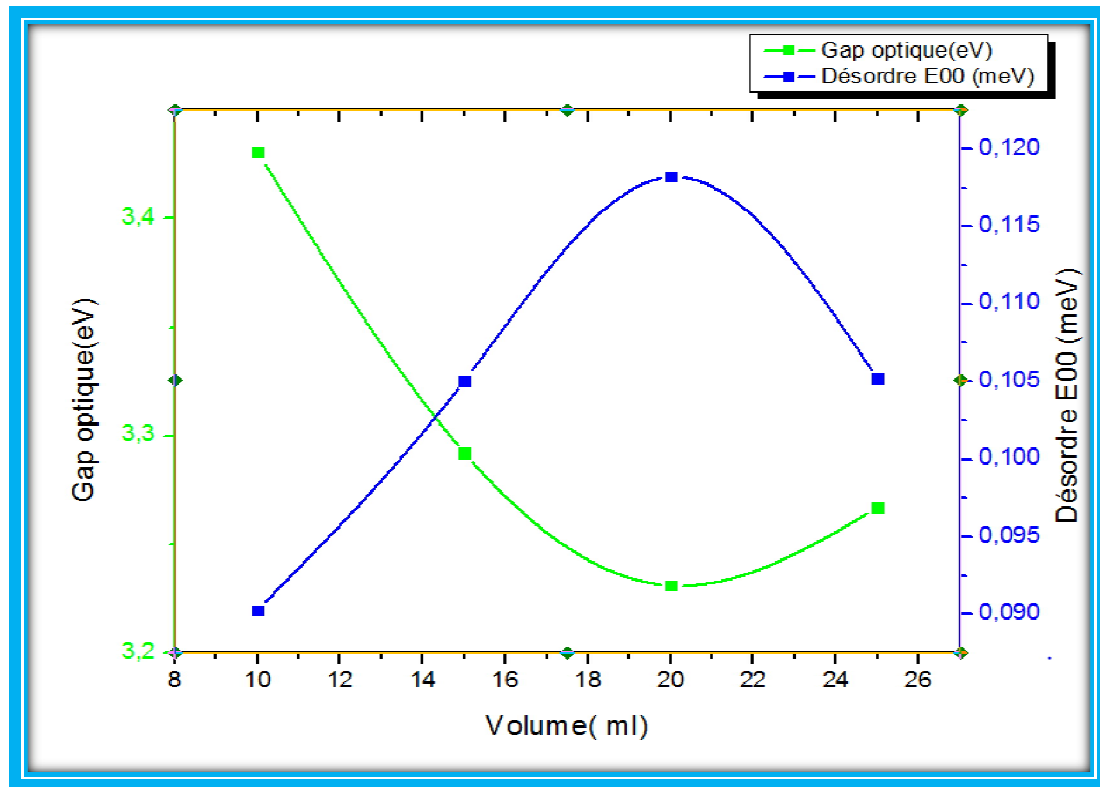


Figure III.10 : Comparaison entre la variation du gap optique et l'énergie d'Urbach des films ZnO en fonction du volume de la solution pulvérisée.

Conclusion

générale

Conclusion générale

Ce travail de mémoire de master consiste à étudier l'effet du volume de la solution pulvérisée (10 ml, 15 ml, 20 ml et 25 ml) sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO déposées sur substrat en verre chauffé (350 °C). La concentration de la solution pulvérisée (acétate de zinc($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) + méthanol (CH_3OH)) est 0.1 mol/l.

En ce qui concerne l'étude des propriétés structurales, nos couches minces ont été caractérisées par la diffraction de rayons X. Les propriétés optiques des couches ont été étudiées par l'exploitation de la mesure de transmission dans l'UV-Visible.

L'analyse par diffraction de rayons X a montré que les couches minces déposées de ZnO sont polycristallines et présentent une structure cubique structure hexagonale de type würtzite. Les cristallites adoptent une orientation préférentielle selon la direction (100). Les constantes de maille ont été calculées et la légère différence entre nos valeurs et les valeurs standards (la fiche JCPDS N° 36-1451, de ZnO) est probablement due à l'existence des contraintes lors de la croissance de nos couches. La taille des cristallites croît avec l'augmentation du volume de la solution pulvérisée tandis que les contraintes diminuent. L'augmentation de la taille des cristallites peut être attribuée à l'amélioration de la qualité cristalline des films. La diminution des contraintes est attribuée à l'amélioration de l'organisation du réseau et donc l'augmentation de la taille des cristallites (relaxation du réseau).

En ce qui concerne l'étude des propriétés optiques, les résultats de la transmittance ont montré que les couches minces élaborées présentent une transparence élevée dans la région visible. Le gap optique est généralement diminué avec l'augmentation de la quantité de la solution pulvérisée et ce comportement peut être attribué à l'augmentation de la taille des cristallites. L'énergie d'Urbach augmente avec l'accroissement du volume de la solution pulvérisée et ceci peut être expliqué par l'augmentation de désordre dans les matériaux.

Références

Références

- [1] N. Bouhssira, Thèse de doctorat en science, Université de Constantine, 1, Algérie, 2013.
- [2] O. Daranféd, Mémoire de magister, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, Algérie, 2009.
- [3] B.A. Reguig, M. Reragui, M. Morsli, A. Khelil, M. Addouc, J.C. Bernède, Solar Energy. Materials & Solar Cells. 1381-1392, 90, 2006.
- [4] A. Hafdallah, Mémoire de magister, Université Mentouri, Constantine, Algérie, 2007.
- [5] T. Ait Ahcene, Thèse de magister, Université de Constantine, Algérie, 1992.
- [6] H. Benamra, Mémoire de magister, Université Mohamed Kheider, Biskra, Algérie, 2013.
- [7] E. Azizi et E. Rouabhi, Mémoire de master, Université Larbi Tébessi, Tébessa, Algérie, 2018.
- [8] F. Z. Mimouni, Mémoire de magister, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, Algérie, 2009.
- [9] K. Kamli, Mémoire de magister, Université Med Khider, Biskra, Algérie, 2013.
- [10] A. Khediri, Mémoire de master, Université Larbi Tébessi, Tébessa, Algérie, 2018.
- [11] H. Latreche et F.Z. Ayed, Mémoire de master, Université Larbi Tébessi, Tébessa, Algérie, 2017.
- [12] R. Oudissa, Mémoire de magister, Université Mentouri, Constantine, Algérie, 2011.
- [13] K. Bouchouareb, Mémoire de magister, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, Algérie, 2014.
- [14] M. Bendimerad, Mémoire de magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, Algérie, 2009.
- [15] F. Ynineb, Mémoire de magister, Université Mentouri, Constantine, Algérie, 2010.
- [16] A. Derbali, Mémoire de magister, Université Med Khider, Biskra, Algérie, 2011.
- [17] S. Rahmene, Thèse de Doctorat en Sciences, Université Mohamed Kheider, Biskra, Algérie, 2008.
- [18] www.univ-st-etienne.fr/tsi/slaser/web_couches/principe.pdf.

- [19] A. Taabouche, Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine, Algérie, 2010.
- [20] L. Herissi, Mémoire de Magister, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, Algérie, 2008.
- [21] I. Wuled Lengooro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 288-290, 1998 .
- [22] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, *CH2953 8/91/IEEE*, 10000-1156, 1991.
- [23] M. Daamouche, Mémoire de master, *Université Hadj Lakhdar, Batna, Algérie*, 2009.
- [24] G. Abderrahmane, Mémoire de master, Université Med Khider, Biskra, Algérie, 2013.
- [25] S. Kemache, Mémoire de master, Université Larbi Tébessi, Tébessa, Algérie, 2014.
- [26] S. Menakh, Mémoire de magister en physique, Université Mentouri, Constantine, Algérie, 2010.
- [27] R. W. G. Wyckoff, *Inter Science Publishers, INC. New York*, 19, 1, 1960.
- [28] N. Hokim and H. Wookim, *Materials Letters*, 938, 58, 2004.
- [29] K. BOUZID, Thèse de doctorat en science, Université de Ouargla, Algérie, 2012.
- [30] A. Hafdallah, A. Ferdi, M. Aida, N. Attaf and A. Amara, *International Journal of Advanced Research*, 240-246, 3, 2015.
- [31] A. Hafdallah, F. Ynineb, M.S. Aida and N. Attaf, *Journal of Alloys and Compounds*, 7267-7270, 509, 2011.
- [32] W.H. Hirschwald et al, *Current Topics in Materials, Science*, 7, 143-482.
- [33] B. Amrani, Thèse de magister, université des sciences et de la technologie d'Oran, Algérie, 2003.
- [34] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 165-348, 1999.
- [35] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol.*, 1193, 35, 2000.
- [36] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys*, 80, 2002.
- [37] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 71, 31, 1998.

- [38] J.P. Monsier, S. Chakrabarti, B. Doggett, E. McGlynn, M.O. Henry, A. Meaney Pro.SPIE. 6474- 64740I,2007.
- [39] K.I. Chopra, S. Major and D.K.Pandya, Thin solid films, 102, 1, 1986.
- [40] A.Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Balderesci, Phys.Rev. 10715, 50, 1994.
- [41]J.X.Wang, X.W. Sun, Y. Yang, Y.C. Lee, O.K. Tan, L.Vayssieres, Nanotechnology,4995,17, 2006.
- [42] Z.L.Wang, Adv. Mater.432, 15, 2003.
- [43] L. Sabah, Mémoire de magister, Université Mohamed Kheider-Biskra,Algérie, 2012.
- [44]Techniques Analytiques en Sciences de la Terre, Institut de Minéralogie Physique Matière Condensée. www.futura.
- [45] A.Moustagfir, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal,2004.
- [46]B.Salah,Mémoire de magister,Université Mentouri, Constantine, Algérie,2015.
- [47]S.Venkatachalam, Y. Kanno, CurrentAppliedPhysics, 1232-1236,9, 2009.
- [48]H. Nanto, T.Minami, S.Takata, Phys. Stat. Sol.131, A65, 1981.
- [49]J. Zhao, X.Yan, Y. Lei, Y.Zhao, Y.Huang andYue Zhang, Advances in MaterialsResearch,75-81, 1, 2012.
- [50] Z. J. N, L. J. K, and R. Z. M, Applied Surface Science, 362-367, 197-198, 2006.
- [51]S. Benramache, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie, 2012.
- [52]A.Bougrine, A. El hichou, M. Addou, J. Ebothe, A. Kachouna, M. Troyon, Material Chemistry and Physics. 438-445, 80, 2003.
- [53] A.A. Yadav, U. J. Chavan, Journal of ElectroanalyticalChemistry,36-42, 782,2016.
- [54]A.Mosbaha, S.Abeda , N.Bouhssira, M.Aida, E.Tomasella, MaterialsScience and Engeineering,144-149, B 129, 2006.
- [55] S.Benhamida, Thèse de doctorat ,UnivérsitéMohamed Khider, Biskra, Algérie, 2018.
- [56] M.R.Islam, Podder, Cryst, Res Tech,286-292, 44,2009.

ملخص

في هذا العمل درسنا تأثير حجم المحلول المرش (10 مل, 15مل, 20مل و 25 مل) في الخصائص البنيوية و الضوئية لشرائح رقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) محضرة بتقنية الرش مع الإنحلال الحراري. الخصائص البنيوية لهذه العينات درست بإنعراج الأشعة السينية والخصائص الضوئية درست بواسطة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية . النتائج بينت بأن الشرائح الرقيقة لها بنية سداسية نوع wurtzite مع توجه مفضل للنمو وفق الإتجاه (100) و تغيرات قطر الحبيبات و ثوابت الشبكة و الإجهادات قد تم دراستها . قطر الحبيبات يزداد و قيم الإجهادات تنقص مع زيادة حجم المحلول المرش . قيم الفاصل الطاقى للشرائح تتغير ما بين 3.26 و 3.43 إلكترون فولط و ذلك حسب تغير حجم المحلول المرش.

الكلمات الدالة :

اكسيد الزنك, الشرائح الرقيقة راج الأشعة السينية, تقنية الرش مع الإنحلال الحراري, النفاذية الضوئية, إنعراج الأشعة السينية

Abstract

In this work, we studied the effect of the volume of sprayed solution (10 ml, 15 ml, 20 ml and 25 ml) on the structural and optical properties of ZnO thin films deposited by pyrolysis spray technique. These samples were characterized by X-ray diffraction (structural properties). The optical properties were studied using UV-Visible spectroscopy. Thin films have a hexagonal structure (wurtzite type) with a preferred orientation in the direction (100). The variations of crystallite size and the lattice constants as well as the stresses were studied. The crystallite size increases and the stresses decrease with increasing volume of the sprayed solution. The films obtained have a high transparency in the visible region. The values of optical gaps of the films vary between 3.26 eV and 3.43 eV according to the variation of the volume of the sprayed solution.

Key-words: ZnO, Thin films, Pyrolysis spray, Optical transmission, XRD.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet du volume de la solution pulvérisée (10 ml, 15 ml, 20 ml et 25 ml) sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO déposées par la technique de spray pyrolyse. Ces échantillons ont été caractérisés par diffraction de rayons X (propriétés structurales). Les propriétés optiques ont été étudiées à l'aide de la spectroscopie UV-Visible. Les couches minces ont une structure hexagonale (type würtzite) avec une orientation préférentielle selon la direction (100). Les variations de la taille des cristallites et les constantes de la maille ainsi que les contraintes ont été étudiées. La taille des cristallites croît et les contraintes diminuent avec l'augmentation du volume de la solution pulvérisée. Les films obtenus ont une transparence élevée dans la région visible. Les valeurs des gaps optiques des films varient entre 3.26eV et 3.43 eV selon la variation du volume de la solution pulvérisée.

Mots Clés : ZnO, Couches minces, Spray pyrolyse, Transmission optique, DRX