



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE LARBI TEBESSI – TEBESSA

FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DES SCIENCES DE LA NATURE ET
DE LA VIE

DEPARTEMENT: SCIENCES DE LA MATIERE

MEMOIRE DE MASTER

DOMAINE: SCIENCE DE LA MATIERE

FILIERE: PHYSIQUE

OPTION: PHYSIQUE DES MATERIAUX

Thème:

*Synthèse et caractérisation des couches minces
de ZnO élaborée par spray pyrolyse*

Présenté par:

Nassrine TARTAR

Oumaima BAROUR

Devant le jury :

Boudiar Abid	MCA	Président	Université Larbi Tébessi- Tébessa
Hafdallah Abdelkader	MCA	Rapporteur	Université Larbi Tébessi- Tébessa
El hassasna Amira	MCA	Examineurs	Université Larbi Tébessi- Tébessa

Date de soutenance : 21/06/2022

Note :..... Mention :.....

Année Universitaire 2021-2022

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

© Mémoire effectué

au

Laboratoire de physique Appliquée et théorique L P A T



Résumé

Dans ce travail les couches de ZnO ont été déposées par la technique de spray pyrolyse sur des substrats en verre chauffés à de température fixe 350 °C, notre intérêt porte sur l'étude de l'influence de la solution précurseur (acétate de zinc, nitrate de zinc et chlorure de zinc) sur les propriétés structurales et optiques de ces couches. L'analyse structurale par diffraction des rayons X a montré que les films déposés ont une orientation préférentielle selon la direction (002). A partir des spectres des rayons x nous avons déduit la taille des grains de ces couches. Le spectrophotomètre UV- Visible confirme qu'il est possible d'obtenir de bons films transparents de ZnO avec une transmittance de 75 à 85% dans le visible. Les valeurs des gaps optiques E_g déduites à partir des spectres de transmissions UV-Visible varient entre 3.23 et 3.7 eV.

Mots clés : ZnO, Couches minces, Spray pyrolyse, DRX, Propriétés optiques.

Abstract

In this work, ZnO thin films were deposited by pyrolysis spray technique, on glass substrates at substrate temperature 350°C. Our interest is on the investigation of the precursor solution (zinc acetate, zinc nitrate and zinc chloride) 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), from the X-ray spectra we have deduced the grain size of this films. The UV-Visible spectrophotometer confirms that it is possible to obtain good transparent ZnO films with a 75 to 85% transmittance in the visible. The values of the optical gaps E_g deduced from the spectra of UV-Visible transmissions vary between 3.23 and 3.7 eV.

Keywords : ZnO, Thin films, Pyrolysis spray, XRD, Optical properties.

ملخص:

في هذا العمل الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) حضرت بتقنية الرش الحراري في درجة حرارة 350°C على حوامل (صفائح) من زجاج، و الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير نوع المحلول (اسيتات الزنك، نيترات الزنك و كلوريد الزنك) على الخصائص البنيوية و الضوئية لهذه الشرائح. انعراج الأشعة السينية سمح لنا بدراسة الخصائص البنيوية، أظهر لنا التحليل البنيوي أن الشرائح المحضرة ذات وجهة مفضلة في الاتجاه (002). من خلال أطياف الأشعة السينية قمنا بحساب حجم الحبيبات لهذه الشرائح. مطيافية الضوء المرئي و فوق البنفسجية بينت لنا انه يمكن الحصول على شرائح شفافة لأكسيد الزنك بشفافية تتراوح ما بين 3.23 و 3.7 إلكترون فولط خلال أطياف النفاذية و تتراوح ما بين 3.23 و 3.7 إلكترون فولط

الكلمات الدالة: أكسيد الزنك، الشرائح الرقيقة، الرش الحراري، انعراج الأشعة السينية، الخصائص الضوئية.



Dédicace

Puissant ALLAH le créateur du tout pour dédicaces ma première gratitude vu au tout m'avoir donné la vie, la force pour accomplir ce travail que je dédie :

A ma chère mère pour son soutien, son amour, sa compréhension, sa sagesse et sa tendresse, qui a toujours été pour moi sans limites.

A l'âme de mon cher oncle, que Dieu lui fasse miséricorde, smaili amar.

A mes frères Tallal, Oussama et Ayman.

A la plus gentille et la plus belle grand-mère du monde.

A mon oncle lotfi et Ali.

Ma soeur Ibtissem.

A la famille Smaili. Je souhaite un meilleur avenir pour leur soutien indéfectible et leur aide continue

A tous ceux que j'aime et que je respecte.

oumaima

Dédicace



Puissant ALLAH le créateur du tout pour dédicaces
ma première gratitude vu au tout m'avoir donné la vie,
la force pour accomplir ce travail que je dédie :

A mes chers parents, pour leur soutien, leur amour,
leur compréhension, leur sagesse, et leur tendresse qui
sont toujours pour moi sans limite

A mes frères : Haitheme et Abdelhay

Mes sœurs : hind, Hanene, Radja et Sadja, Douha

Je souhaite un meilleur avenir pour leur soutien
infini et leur aide incessante

A ma grande famille Tartar et ghaddouche

A mon cher fiancé Saber ghaddouche

A mes amis Iman et Delilah

Nassrine

Remerciement

- ✚ *En premier lieu, nous remercions Allah le Tout-Puissant pour nous avoir donné le potentiel d'apprendre les lois de notre univers et de les exploiter pour notre bien-être.*
- ✚ *Nous remercions énormément **Hafdallah Abdelkader** MCB au département des sciences de la matière à l'université Larbi Tébessi - Tébessa de nous avoir guidé et soutenu le long de ce travail avec beaucoup de patience et d'indulgence, et nous espérons pouvoir un jour devenir aussi de formidables et maitres à nos futurs élèves.*
- ✚ *Nous remercions **Boludiar Abid** MCB au département des sciences de la matière à l'université Larbi Tébessi - Tébessa de nous avoir fait l'honneur de présider le jury de notre soutenance et également **El Hassasna Amira** MCA au département des sciences de la matière à l'université Larbi Tébessi - Tébessa d'avoir accepté d'examiner notre travail.*
- ✚ *Un grand merci à toutes les personnes que nous avons consultées pour la compréhension et l'assimilation de ce travail.*
- ✚ *Merci à mes amies et collègue pour leurs encouragements.*
- ✚ *Et enfin merci et pardon à tous ceux que nous ne pouvons citer qui nous ont aidés de Près ou de loin.*

Liste Abréviations

OTC	Oxydes transparents conducteurs (Transparent Conductive Oxides)
PVD	Dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition)
DC	Courant directe
RF	Radiofréquence
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition)
CSD	Dépôt chimique en phase liquide (Chemical Liquid Deposition)
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
ZnO	Oxyde transparents conducteurs
DRX	Diffraction des rayons X
HC	Hexagonal
O	Oxygène
SAW	Surface Acoustic Wave

Liste des symboles

Q	Facteur de mérite (facteur de qualité)
T	Transmission
r	Résistance carrée
A	Absorbance
R	Réflexion
θ	Angle de diffraction
β	Largeur à mi-hauteur
d_{hkl}	la distance inter réticulaire
h	Constante de blank
M	molarité
C_{ij}	les constantes élastiques
d	l'épaisseur
n_s	Indice de réfraction de substrat
m	masse de l'acétate de zinc
V	volume
σ	les contraintes
$\alpha_{ZnO}, \alpha_{verre}$	Coefficient de dilatation de ZnO et substrat de verre
E_g	Energie de gap (gap optique)
α	Coefficient d'absorption
d	Epaisseur de la couche
a,c	Paramètre de maille
(h, k, l)	Indices de Miller
E_a	Energie d'activation
T_r	Température de recuit
$h\nu$	Energie photonique
E_{00}	Energie d'Urbach (le désordre)
V_d	la vitesse de croissance
t	temps

Liste des figures

Figure I.1	Techniques de dépôt des couches minces.	5
Figure I.2	Principe de l'évaporation sous vide.	6
Figure I.3	Schéma de principe de la pulvérisation cathodique en configuration diode (cible face au substrat).	7
Figure I.4	Schéma de principe du procédé magnétron.	8
Figure I.5	Schéma du principe de l'ablation laser.	8
Figure I.6	Représentation schématique d'appareillages de dépôt par dip- et spin coating.	10
Figure I.7	Schéma du dispositif spray pyrolyse.	11
Figure. I.8	La structure cristallographique du ZnO (Wurtzite)	13
Figure. I.9	Structure de bande de ZnO	15
Figure I.10	Schéma d'une cellule à base de CIGS utilisant le ZnO	18
Figure I.11	Schéma d'un résonateur SAW de ZnO/SiO₂/Si	19
Figure II.1	Schéma de la Technique de Spray pyrolyse	21
Figure II.2	Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat	22
Figure II.3	Montre les principaux éléments de la technique de pyrolyse	24
Figure II.4	Stylo diamanté, substrat de verre et pincette	25
Figure II.5	Nettoyer le substrat avec du méthanol	26
Figure II.6	Balance sensible	27
Figure II.7	Le substrat à la porte du substrat chauffant	29
Figure II.8	Le montage expérimental utilisé	29
Figure II.9	Famille de plans cristallins en condition de Bragg	30
Figure II.10	Schéma de principe du diffractomètre (DRX) à compteur	32

Figure II.11	Illustration de β à partir de la courbe de DRX.	33
Figure II.12	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible	34
Figure II.13	Spectrophotomètre UV-Visible (UV-PC 1700)	35
Figure II.14	Spectre de transmission optique d'une couche d'oxyde de zinc	35
Figure II.15	Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais	36
Figure II.16	Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur	37
Figure II.17	Détermination du gap à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ Par programme de l'origine	39
Figure II.18	Exemple de la détermination de l'énergie d'Urbach à partir de la variation de $(\ln\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$	40
Figure III.1	La variation de la vitesse de croissance des films ZnO	43
Figure III.2	Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO	44
Figure III.3	variation de la taille decristallites des couches minces en fonction de différentes solutions de zinc	45
Figure III.4	La variation des contraintes des couches minces de ZnO en fonction de la solution précurseur	46
Figure III.5	Variation de la transmittance des films de ZnO en fonction de la longueur d'onde	48
Figure III.6	Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction $(h\nu)$	49
Figure III.7	La variation du gap optique en fonction des trois sources	50
Figure III.8	Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes	51
Figure III.9	La variation duL'énergie d'Urbach en fonction des trois sources	51

Liste des tableaux

Tableau I.1	RConditions expérimentales d'élaboration de nos	16
Tableau II.1	Couches minces écapitulatif des propriétés optiques de l'oxyde de Zinc	26
Tableau III.1	L'énergie de dissociation de chaque source de zinc	43
Tableau III.2	La taille de cristallites des couches minces	44
Tableau III.3	Les contraintes de chaque source de zinc	46

Table des matières

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I : Généralités sur les couches minces.

I.1	Définition des couches minces.....	4
I.2	Techniques de dépôt des couches minces.....	4
I.2.1	Méthodes physiques.....	5
I.2.1.1	Dépôt physique en phase vapeur (PVD).....	5
a	Evaporation sous vide.....	5
b	Pulvérisation cathodique.....	6
c	Ablation laser.....	8
I.2.2	Méthodes chimiques.....	9
I.2.2.1	Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	9
I.2.2.2	Dépôt chimique en phase liquide (CSD).....	9
a	Méthode Sol-gel.....	9
b	Méthode Spray Pyrolyse	10
I.3	Les oxydes transparents conducteurs (OTC)	11
I.3.1	Critères du choix des OTC.....	12
I.4	Propriétés générales de ZnO.....	12
I.4.1	Propriétés cristallographiques.....	12
I.4.1.1	Structure cristalline.....	12
I.4.1.2	Structure électronique de bandes.....	14
I.4.2	Propriétés optiques.....	15
I.5	Applications de l'oxyde de zinc.....	17
I.5.1	Cellules photovoltaïques.....	17
I.5.2	Capteur piézoélectrique.....	18
I.5.3	Capteur de gaz.....	19

Chapitre II: Élaboration et caractérisation des couches minces de ZnO

II .1.	Elaboration des couches minces de ZnO.....	21
II. 1.1.	spray pyrolyse.....	21
II. 1.2.	Le choix de la technique de spray pyrolytique.....	23
II .2.	Partie expérimentale.....	24
II. 2.1	Montage expérimental utilisé.....	24
II. 2.2	Choix des substrats.....	24
II. 2.3	Nettoyage des substrats.....	25
II. 2.4	Les conditions expérimentales.....	26
II. 2.5	Préparation de la solution.....	26
II. 2.6	Déposition des couches minces.....	28
II.3	Caractérisation Structurale.....	30
II.3.1	Diffraction des rayons X.....	30
II.3.1.1	Méthode de détermination des inters réticulaires et des paramètres de maille.....	31
II.3.1.2	Méthode de détermination des contraintes et de la taille des cristallites.....	32
II.3.1.2.1	Taille de cristallites.....	32
II.3.1.2.2	Les contraintes.....	33
II.4	Caractérisation optique.....	33
II.4.1	La spectroscopie UV-visible.....	33
II.4.2	Mesure de l'épaisseur (Méthode des franges d'interférences).....	36
II.4.3	Détermination du coefficient d'absorption.....	37
II.4.4	Détermination de la largeur de la bande interdite	38
II.4.5	Détermination de désordre (Energie d'Urbac).....	39

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1	Vitesse de croissance.....	42
III.2	Les propriétés structurales.....	43
III.2.1	Taille de cristallites.....	44
III.2.2	Les contraintes.....	45
III.3	propriétés optiques.....	46
III.3.1	Gap optique.....	48
III.3.2	L'énergie d'Urbach.....	50
	Conclusion générale	53

A scroll of parchment is shown, unrolled to reveal the text. The scroll is held by four dark brown wooden rollers, two at the top and two at the bottom. The parchment is a light tan color with a subtle texture. The text is written in a bold, black, serif font. The background is a light gray and white checkerboard pattern.

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

Introduction générale

Au cours de ces dernières années les oxydes transparents conducteurs (TCO : Transparent Conductive Oxides) jouent un rôle de plus en plus important dans le domaine de nanotechnologie. Se sont des matériaux de double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en photovoltaïque et en optoélectronique [1].

Parmi les TCO étudiés ces dernières années, l'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde d'étain (SnO₂) ont émergé comme étant les plus intéressants pour améliorer les propriétés optoélectroniques [2].

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau semi-conducteur de type n faisant partie de cette famille de TCO, ils présentent des propriétés structurales, électriques et optiques. La bande interdite est de nature directe varie de 3.3 eV à 3.4 eV et une énergie de liaison excitonique de 60 MeV [3]. Ces films ont été utilisés dans plusieurs domaines optoélectroniques tels que : capteurs à gaz, réacteurs photo catalytiques [4], les fenêtres optiques dans les cellules solaires. Les couches de ZnO peuvent être élaborés par plusieurs techniques telles que : pulvérisation cathodique, évaporation sous vide, dépôt chimique en phase vapeur, sol gel et spray pyrolyse [3].

Dans ce contexte, nous avons étudié l'effet de la solution précurseur sur les propriétés structurales et optique des couches minces de ZnO élaborée par spray pyrolyse.

Ce mémoire est organisé en trois chapitres avec une introduction et une conclusion générale.

➤ Le premier chapitre, expose en premier lieu, quelques définitions des couches minces, les techniques de dépôts qui permettent à ce jour d'obtenir des couches d'oxydes transparents conducteurs, une définition des TCO puis une revue sur les propriétés essentielles d'oxyde utilisé (ZnO). En dernier lieu, nous présentons quelques données sur les applications potentielles d'oxydes transparents conducteurs.

➤ Le deuxième chapitre, nous exposerons notre méthode de dépôt utilisé pour la réalisation des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) en l'occurrence la technique de spray pyrolyse. Ainsi que décrit les différentes étapes expérimentales suivies pour l'élaboration des couches minces ZnO. En premier lieu, nous décrivons les conditions et la technique utilisée

pour les dépôts des couches de ZnO. Dans une seconde partie nous citons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos couches.

➤ Dans le troisième chapitre, nous regrouperons l'ensemble des résultats de caractérisation des films minces de ZnO. Nous discuterons leur évolution en fonction des paramètres de dépôt (solution précurseur) adoptés durant la préparation de ces films.

À la fin, nous terminerons par une conclusion générale qui résume les différentes étapes et les différents résultats obtenus dans ce travail.

Références

- [1]: A. Hafdallah, Thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2016).
- [2]: S. Boulmelh, Mémoire de magister, université mentouri de constantine, (2015).
- [3]: N. Bouhssira, Thèse de Magister, Université de Constantine, (2005).
- [4]: Ch. Mahcene et A. Khechba, mémoire de master, Université de Tebessa, (2021).

CHAPITRE 1:

Généralités sur les Couches Minces

Dans ce chapitre nous parlerons de généralités sur les couches minces dans lesquelles nous présenterons une définition des couches minces et de leurs différents types, et les technique de dépôt physique et chimique des couches minces nous donnerons une explication précise de deux techniques appartenant à la famille physique à savoir pulvérisation cathodique, Evaporation sous vide, ablation laser et deux technique appartenant à la famille chimique à savoir sol- Gel, spray pyrolyse et nous mentionnerons les oxydes porteurs également au l'oxyde de zinc et à ses propriétés structurales et propriétés optique et ses application .

I. 1. Définition des couches minces

Une couche mince 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 telles sortes qu'elle s'exprime en Angström et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnelle) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [1]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est 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 sont prépondérants [2]. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important [2]. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [1].

I.2. Techniques de dépôt des couches minces

Il existe une grande variété de techniques de synthèse des matériaux en couches minces, cela est dû principalement à la diversité des applications de ces matériaux. Ils peuvent être obtenus en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques (voir l'organigramme présenté dans [la figure I.1](#)).

Le choix d'une technique particulière de dépôt de couches minces dépend de plusieurs facteurs : l'application envisagée, les propriétés désirées, le coût de la technique, la vitesse de dépôt exigée, les limites imposées par le substrat, les considérations écologiques et la facilité d'approvisionnement du matériau à déposer, dans le présent et le future.

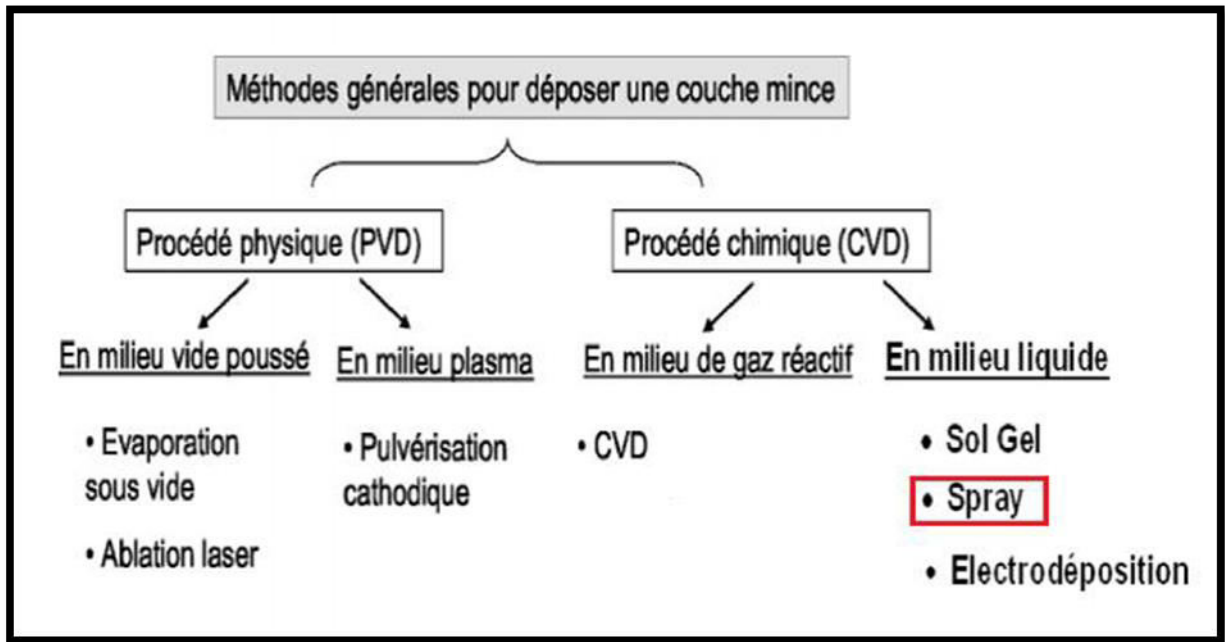


Figure I.1 : Techniques de dépôt des couches minces [3].

I.2.1. Méthodes physiques

I.2.1.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

a) Evaporation sous vide

L'une des techniques de préparation des couches minces est l'évaporation ou la sublimation du matériau à déposer. Dans une pièce cylindrique qui contient un substrat installé en haut et un creuset portant du métal en bas de tungstène (pour résister à des températures élevées) nous le vidons d'air par un pompage secondaire pour assurer l'élimination des impuretés et augmenter la vitesse de croissance de la membrane de sorte que la pression varie de 10^{-3} à 10^{-4} Pa ; car aux hautes pressions la couche est faible L'adhérence et la cohésion sont souvent amorphes.

En appliquant une différence de potentiel, le creuset chauffe et à haute température, le métal fond (passant de la phase solide au liquide puis au gazeux) et s'évapore intensément, et il se dépose à la surface du substrat. Pour produire des films uniformes d'épaisseur uniforme, le substrat doit être soumis à un mouvement de rotation ou de translation et la surface doit être perpendiculaire au flux de vapeur [4].

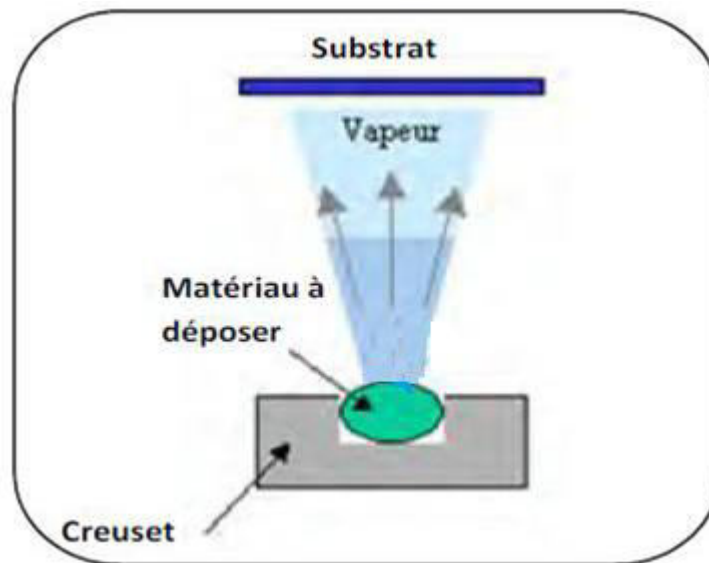


Figure I.2 : Principe de l'évaporation sous vide [4].

b. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation correspond au processus d'éjection de certains atomes provenant des premières couches atomiques d'un matériau appelé cible, soumis à un bombardement par des particules lourdes (atomes ou ions). Le mécanisme de pulvérisation est un processus purement mécanique de transfert de quantité de mouvement des particules incidentes aux atomes de la cible. Le bombardement est obtenu en ionisant un gaz par une décharge électrique produite au voisinage du matériau cible qui est polarisé négativement et joue le rôle de cathode. Le gaz ionisé (généralement de l'argon), appelé plasma, apparaît sous forme d'un nuage lumineux et est composé d'atomes d'argon, d'ions Ar^+ et d'électrons. La cible est alors bombardée par des ions positifs Ar^+ extraits du plasma (figure I.3). Une partie d'entre eux est réfléchi, mais la plupart transfèrent leur énergie au matériau à pulvériser. Cette énergie est suffisamment élevée pour rompre les liaisons chimiques du matériau cible lors de la collision. Des atomes (ou clusters d'atomes) sont alors éjectés, puis traversent le plasma avant de venir se condenser sur le substrat. Le bombardement de la cible par les ions Ar^+ produit également des électrons secondaires qui, lorsqu'ils traversent le plasma, ionisent les molécules de gaz rencontrées, entretenant ainsi la décharge [5].

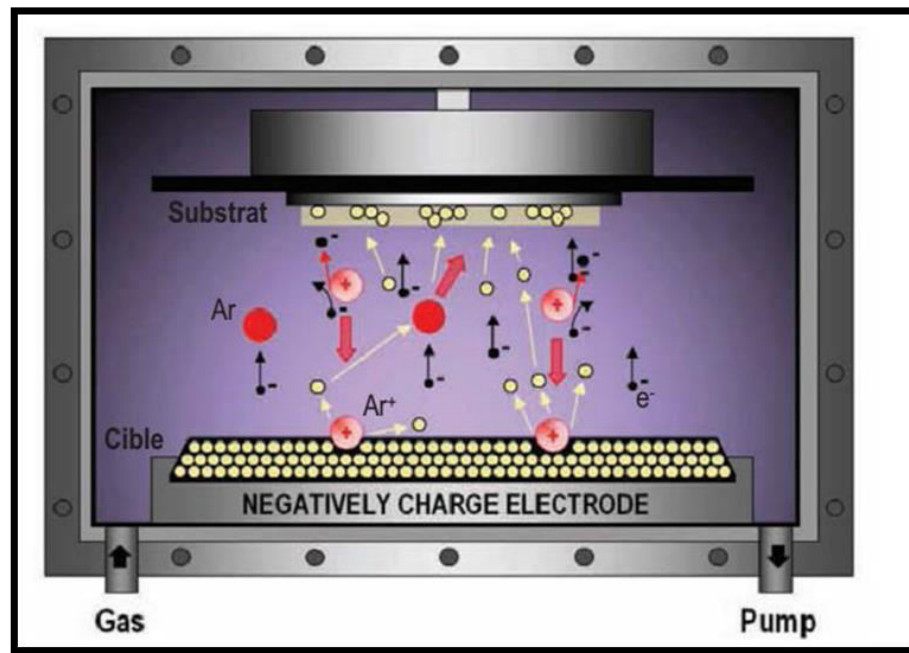


Figure I.3 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique en configuration diode (cible face au substrat) [5].

Suivant le mode d'alimentation, on distingue différentes techniques de pulvérisation cathodique :

✓ **Pulvérisation cathodique de courant direct DC :**

La pulvérisation cathodique de courant direct DC est une technique, où on applique un courant continu entre les deux électrodes. La tension appliquée est importante, entre 3 et 5KV, qui permet de déposer seulement les matériaux conducteurs où semi-conducteurs [6].

✓ **Pulvérisation cathodique radiofréquence RF:**

La pulvérisation de matériaux isolants par la technique précédente (DC) provoque rapidement la polarisation de la cible et les charges positives vont s'accumuler sur la surface de la cible, ils ne pourront être neutralisés par les électrons et donc la tension chute rapidement entre les électrodes et le plasma va disparaître, et la pulvérisation s'arrête. Donc pour les oxydes, qui sont généralement semi-conducteurs voire isolants en utilise le mode radiofréquence (RF) d'une fréquence fixée à 13,56 MHz [5].

✓ **Pulvérisation cathodique magnétron :**

La décharge électrique continue (DC) est obtenue par application d'une tension continue V sur l'électrode qui crée un champ électrique. Quand on place derrière la cible des

aimants de la manière présentée dans la **figure I.4**, on obtient devant la cible une zone où le champ magnétique est pratiquement parallèle à la cible, c'est-à-dire perpendiculaire au champ électrique [7], et la combinaison des deux oblige les électrons à suivre un trajet non-linéaire, généralement spiroïdal ou cycloïdal, ce qui provoque beaucoup plus de collisions avec l'argon, et augmente son taux d'ionisation [8].

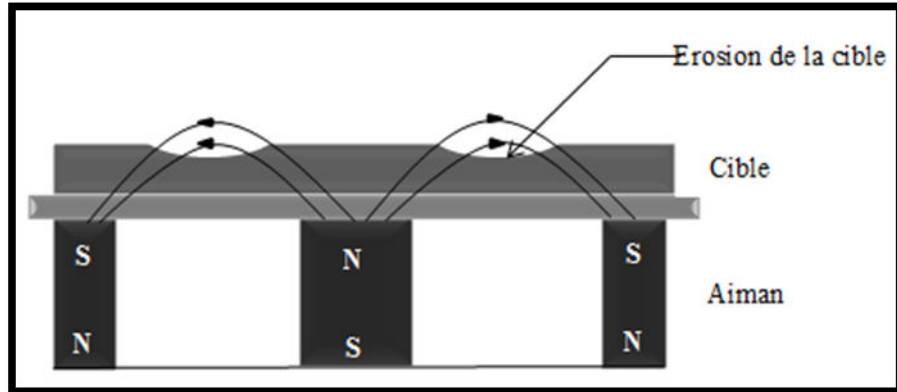


Figure I.4 : Schéma de principe du procédé magnétron [9].

c) Ablation laser

Dans une chambre à vide d'air, le faisceau laser condensé est focalisé sur une substance placée dans un creuset (afin que le matériau ne soit pas perdu lors de sa fusion), de sorte que le matériau absorbe partiellement l'énergie jusqu'à ce que la densité d'énergie devienne supérieure au seuil du le matériau s'effondre, perd sa forme géométrique, puis fond et s'évapore, puis condense les particules ionisées à la surface du substrat. (Substrat peut être chauffé durant la croissance pour apporter de l'énergie supplémentaire et ainsi favoriser la cristallisation du film mince [10]).

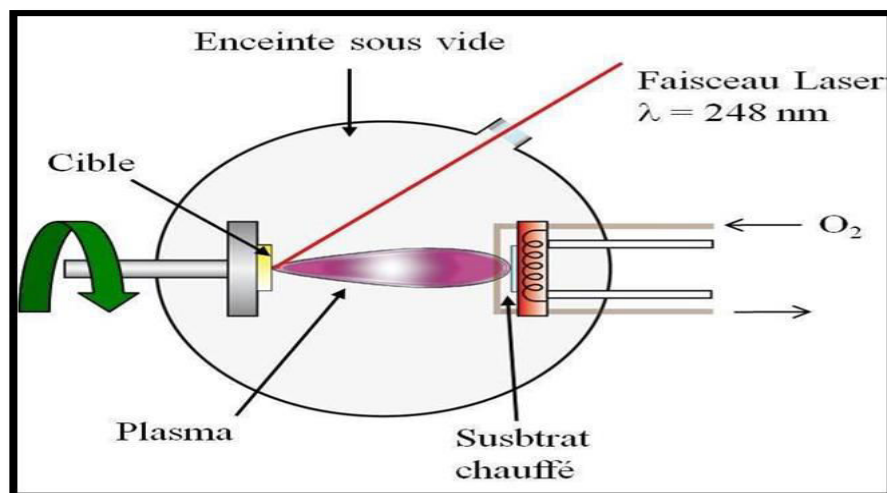


Figure I.5. Schéma du principe de l'ablation laser [4].

I.2.2. Méthodes chimiques

I.2.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La méthode de dépôt chimique en phase vapeur CVD, - *Chemical Vapor Deposition*- est parmi les plus utilisées pour l'élaboration des couches minces, car elle permet le dépôt de la plupart des matériaux en plus c'est une technique relativement facile à mettre en oeuvre. Elle est basée sur une réaction chimique entre des précurseurs vapeurs sur une surface chaude, où la température est un paramètre nécessaire pour activer la réaction chimique comprise entre 500°C et 2000°C selon les matériaux déposés, pour former un composé solide défini et des produits volatiles [11]. Cette synthèse s'effectue directement au contact du substrat puis de la couche en cours de croissance. Il y a plusieurs paramètres qui influent sur l'uniformité du dépôt tel que : la pression, la température et la géométrie du réacteur, la nature chimique du précurseur gazeux, la nature et la température du substrat, le flux des gaz (réactive et dilution).....etc [9].

I.2.2.2. Dépôt chimique en phase liquide (CSD)

a. Méthode 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 à formuler une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces "sols" vont évoluer au cours de l'étape de gélification par une 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 (on obtient dans ce cas un xérogel) [12].

Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes [2], la figure I.6 représente ces deux méthodes.

- ✓ Le spin-coating ou centrifugation : consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette.

- ✓ **Le dip-coating ou trempé** : moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer. Cette méthode est utilisée pour cette étude et elle sera détaillée dans le chapitre suivant.

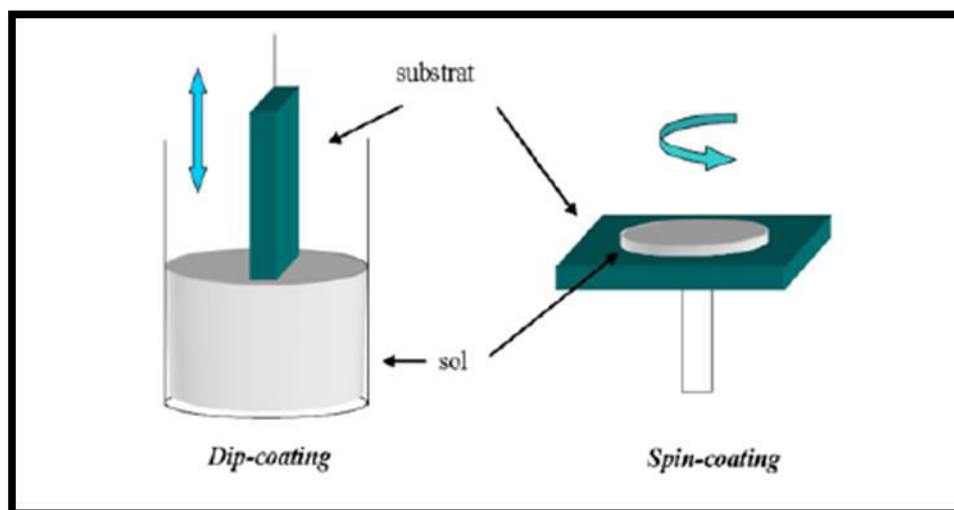


Figure I.6 : Représentation schématique d'appareillages de dépôt par dip- et spin coating [13].

b. Méthode Spray Pyrolyse

Une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer est pulvérisée, en fines gouttes, soit par un système pneumatique classique ou par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons. Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de μm de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés, à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissoute dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat (figure I.7) [14].

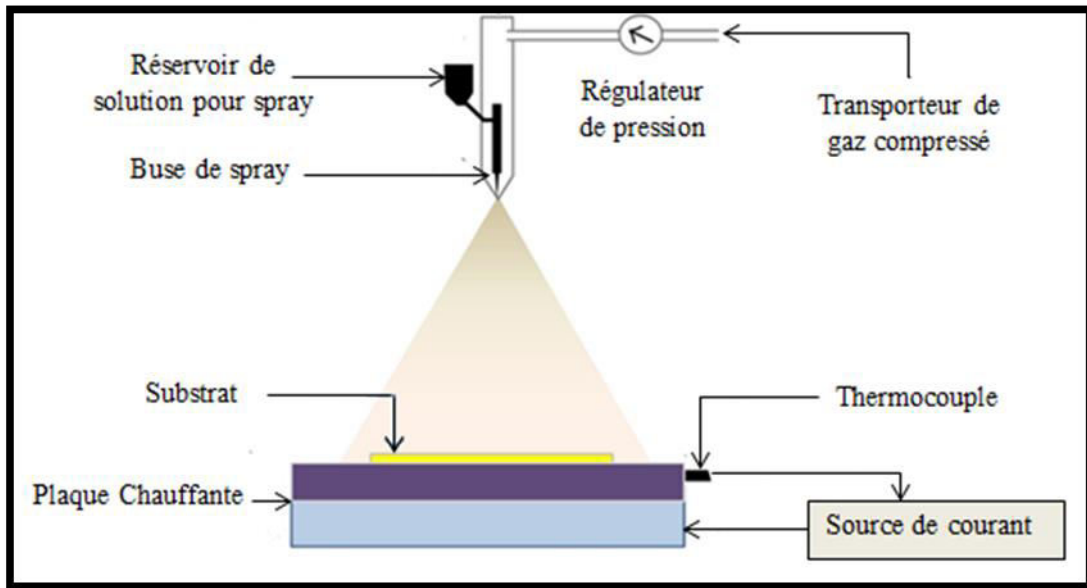


Figure I.7 : Schéma du dispositif spray pyrolyse [15].

I.3. Les oxydes transparents conducteurs (OTC)

Les oxydes transparents conducteurs (OTC) sont une famille des oxydes qui ont les deux propriétés : la transparence dans le visible (une faible absorption dans le visible) et la conductivité forte, ces deux propriétés sont relatives à l'épaisseur de la couche déposée. Ces OTC ont un large gap (3-4 eV) et sont considérés comme des semi-conducteurs dégénérés, les OTC connus étaient de type n, c'est-à-dire que le niveau de Fermi de ces semi-conducteurs se trouve près de la bande de conduction (BC), cela signifie que la BC est pleine d'électrons à température ambiante, rendant aussi les OTC conducteurs. Le premier travail relatif à la conductivité de type p dans un matériau transparent (CuAlO_2) est en 1997 [16]. Puis, un certain nombre de nouveau OTC de type p ont été découverts [2, 17].

Le comportant transparent et semi-conducteur simultanément est basé soit sur un niveau donneur proche de la bande de conduction soit sur un niveau accepteur proche du haut de la bande de valence. Dans cette situation, un photon visible n'a pas d'énergie pour exciter les électrons de la bande de valence vers la bande conduction. Par contre, il a l'énergie suffisante pour exciter les électrons du niveau donneur vers la bande de conduction dans le cas de OTC de type n ou pour exciter les électrons de la bande de valence vers niveau accepteur en cas de OTC de type p [18].

Les OTC peuvent être dopés pour modifier la position du niveau de Fermi par rapport à la bande de conduction (BC) ou la bande de valence (BV) en introduisant les électrons ou les trous.

En plus, un haut niveau de dopage est aussi important pour obtenir des OTC de haute efficacité en termes de conductivité et de transparence [18].

I.3.1. Critères du choix des OTC

Les OTC les plus convenables pour une application sont ceux qui montrent une bonne conductivité avec une bonne transparence, aussi ceux qui montrent un bon facteur de mérite : Le facteur de mérite Q (appelé aussi facteur de qualité) d'un OTC qui est suggéré par F. Ynineb en 2010 [2], est une corrélation entre les propriétés optiques et électriques des OTC. Il est défini comme étant le rapport entre la transmission (T) et la résistance carrée (r), et ce facteur s'exprimant en Ω^{-1} et il donne par l'équation (I.1) :

$$Q = \frac{T}{r} \quad \dots (I.1)$$

Le critère de choix d'un OTC ne dépend pas uniquement du facteur de qualité, mais il y a autres paramètres qui jouent un rôle clé dans le choix des OTC, tels que les stabilités thermiques, chimiques et mécaniques, la préparation peu coûteuse, la toxicité, ... etc.

I.4. Propriétés générales de ZnO

I.4.1. Propriétés cristallographiques

L'oxyde de zinc fut connu dans son état naturel sous le nom de zincite. Certains auteurs ont signalé l'existence de dérivés oxygénés du zinc contenant moins d'oxygène que l'oxyde de zinc, mais l'étude à la diffraction des rayons X ne permet pas de déceler de composé défini correspondant à un sous-oxyde. Cependant, dans certaines conditions, Faivre [19] a observé une variation des paramètres de la maille élémentaire qui, d'après les analyses chimiques, est due à la formation de solutions solides de métal dans l'oxyde.

I.4.1.1. Structure cristalline

L'oxyde de zinc cristallise en un réseau hexagonal compact, dans lequel les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type wurtzite, et où les ions de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène, tel qu'illustré sur **les figures suivantes (I.8)**.

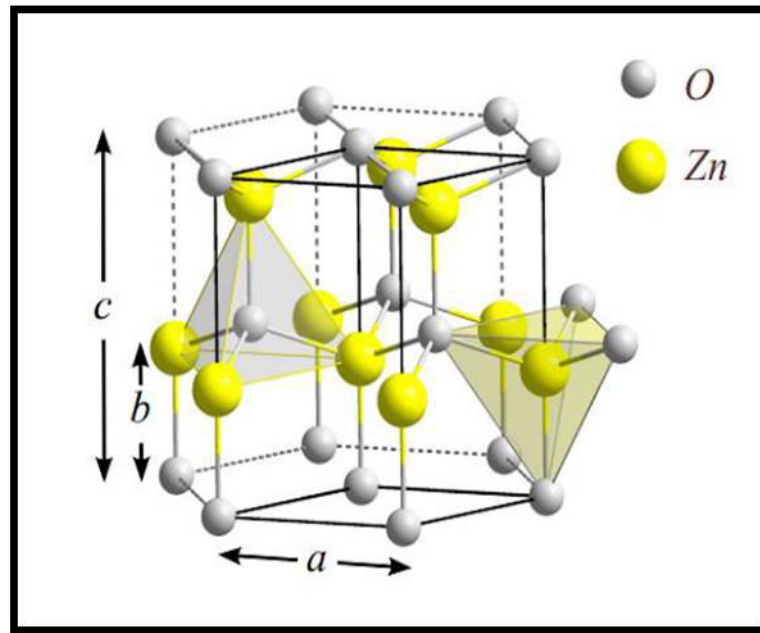


Figure I.8. La structure cristallographique du ZnO (Wurtzite) [4].

En fait l'environnement de chaque ion n'est pas une symétrie exactement tétraédrique. Au lieu de cela, la distance entre les proches voisins dans la direction c est plus petite que pour les trois autres voisins. Ceci est l'origine de la pyroélectricité du ZnO. Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène et vice-versa (coordination est de 4:4).

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

$$\text{O}^{2-} : (0, 0, 0) ; (2/3, 1/3, 1/2)$$

$$\text{Zn}^{+2} : (0, 0, 3/8) ; (2/3, 1/3, 7/8)$$

La maille hexagonale de la structure wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau a , c et u (a étant le côté d'un losange constituant la base, c le côté parallèle à l'axe oz et u une coordonnée intérieure le long de l'axe c) qui déterminent la position relative des sous réseaux de l'anion O^{2-} et du cation Zn^{+2} [19].

La coordonnée u (*paramètre sans dimension*) est définie par la relation suivante :

$$u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2} \quad \dots (I.2)$$

La distance séparant les plans réticulaires d'indices (hkl) est donnée par la relation:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad \dots (I.3)$$

La condition de stabilité de cette structure est donnée par la relation suivante :

$$0.225 \leq R_a/R_c \leq 0.414 \quad \dots (I.4)$$

Où R_a et R_c représentent respectivement le rayon de l'anion et celui du cation.

L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

- Pour une structure hexagonale compacte, nous avons :

$$R_a + R_c = \frac{3}{8}c \quad \frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \quad \dots (I.5)$$

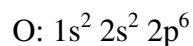
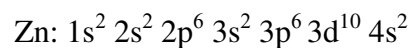
$$2R_a < a \quad \dots (I.6)$$

- Comme la structure *H.C* dérive de la structure *C.F.C.* de la *blende*, nous avons :

$$\frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad \dots (I.7)$$

I.4.1.2. Structure électronique de bandes

On rappelle que les structures électroniques du zinc et de l'oxygène sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence, les états 4s de zinc constituent la zone de conduction.

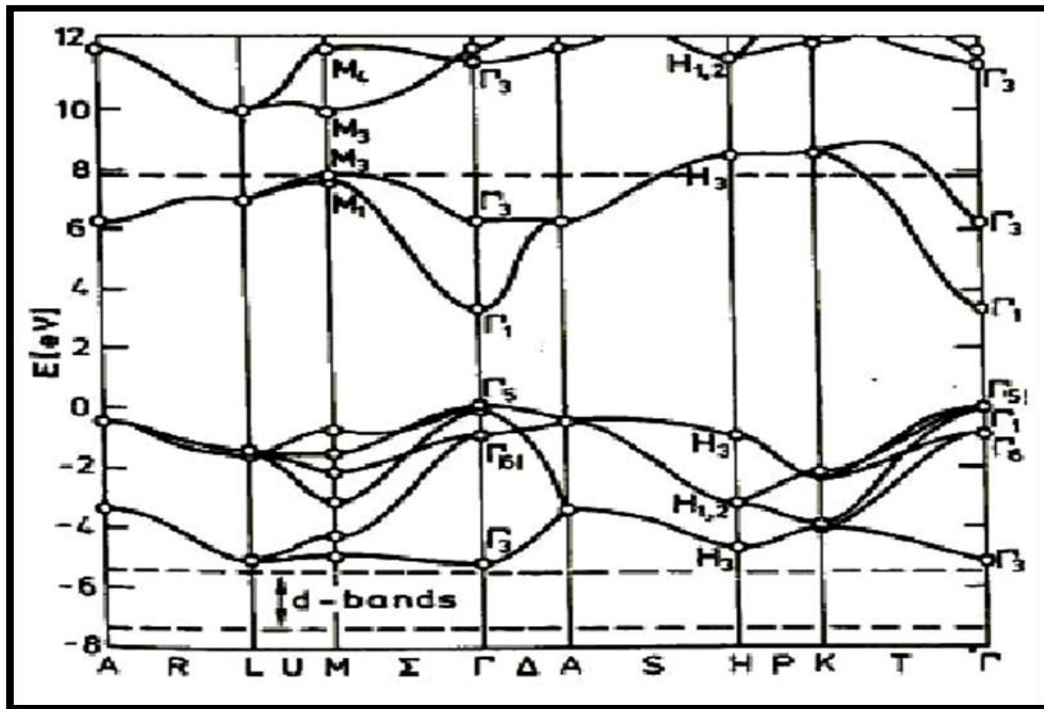


Figure I.9: Structure de bande de ZnO [19].

La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.3 eV.

I.4.2. Propriétés optiques

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau. Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau est qualifié de diélectrique. Le cas échéant, le matériau est un isolant.

Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption inter-bandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction [3].

Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer

des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite.

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2,0. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1,6 et 2,2 suivant les auteurs. L'amélioration de la stoechiométrie du 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. Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence [4].

Sous l'effet d'un champ électromagnétique intense, d'une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite (dans notre cas supérieure à 3,24 eV), l'oxyde de zinc émet des photons, c'est ce qu'on appelle la photoluminescence. En pratique différentes émissions (bandes de luminescence) peuvent être observées en fonction des méthodes d'élaboration et de traitement.

Dans les couches minces de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds (niveaux virtuels entre la bande de conduction et la bande de valence), tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [19]. Ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau. Le **tableau 1** résume les propriétés optiques de l'oxyde de Zinc :

Tableau 1 : Récapitulatif des propriétés optiques de l'oxyde de Zinc [19].

Constante diélectrique	$\epsilon_{\parallel}=8.7$ $\epsilon_{\perp}/7.8$
Coefficient d'absorption	10^4cm^{-1}
Indice de réfraction à 560 nm	1.6-2.0
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	>80 %

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 d'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 la loi d'Arrhenius:

$$I=I_0 \exp(-E_a/kT_r) \quad \dots (1.8)$$

Avec :

T_r : température de recuit

E_a : énergie d'activation =1,035eV.

D'autre part Y. Larbah et al [19] ont remarqué que la transparence optique de ZnO dans les régions visibles et proches infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son grand gap ($E_g=3.3\text{eV}$), le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet. La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption. Cette étude a montré une montée abrupte du coefficient d'absorption aux environs de $\lambda = 385\text{nm}$ ($E_g = 3,3\text{eV}$).

I.5. Applications de l'oxyde de zinc

Grâce à ses excellentes propriétés piézo-électriques, optiques, semi-conductrices et catalytiques, les couches minces de ZnO jouent un rôle très important en nanotechnologie et connaissent un développement de plus en plus important depuis ces deux dernières décennies.

I.5.1. Cellules photovoltaïques

Par principe, une cellule solaire est un système constitué de matériaux semi-conducteurs qui consiste à transformer l'énergie solaire en en courant électrique continu. 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.

Grâce à ses propriétés optiques, électriques et électroniques (forte transparence dans l'UV, conductivité électrique considérable, large gap optique), l'oxyde de zinc peut servir comme électrode transparente dans les cellules solaires photovoltaïques et les photopiles [20, 21, 22] comme le montre l'exemple suivant d'une photopile à base de CIGS [Cuivre, Indium, Galium, Sélénium] (Figure I.10).

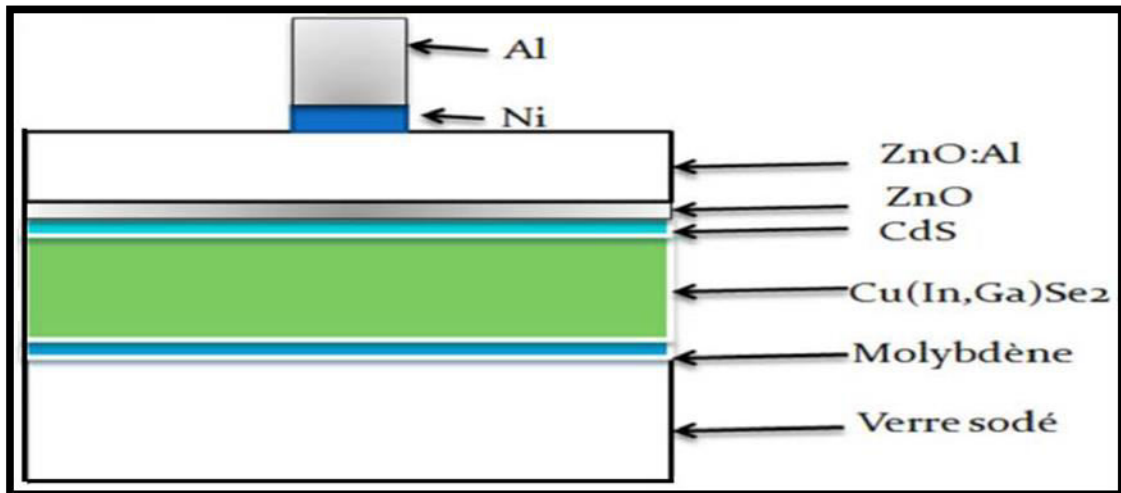


Figure I.10. Schéma d'une cellule à base de CIGS utilisant le ZnO [23].

Nous notons, également à travers cette figure que deux couches de ZnO sont utilisées : une pure (non dopée) permet d'éviter tous les courants de fuite entre la couche absorbante et le contact supérieur et l'autre dopée à l'aluminium, sert de contact transparent et conductrice.

I. 5.2. Capteur piézoélectrique

L'effet piézoélectrique dans les couches minces de ZnO est lié à sa structure cristallographique non centro-symétrique, ce qui engendre une déformation lors de l'application de forces externes. Ceci dû à l'apparition d'une différence de potentiel électrique entre les surfaces de la couche.

De plus, l'application d'un champ électrique externe au matériau provoque un déplacement des ions des mailles élémentaires, par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les couches minces de ZnO sont de bons candidats pour la fabrication des différents dispositifs électroniques (redresseurs, filtres, résonateurs pour les communications radio et les dispositifs de traitements d'images). De plus, il est utilisé en tant que dispositif à onde acoustique de surface [20,22]. Le schéma de la figure (I-11) montre un exemple de résonateur SAW (Surface Acoustic Wave) réalisé à partir d'un film mince de ZnO, est composé de deux électrodes inter digitées déposées sur une couche piézoélectrique de ZnO. L'onde acoustique est engendrée à la surface de la couche de ZnO en raison de l'application de la différence de potentiel aux électrodes.

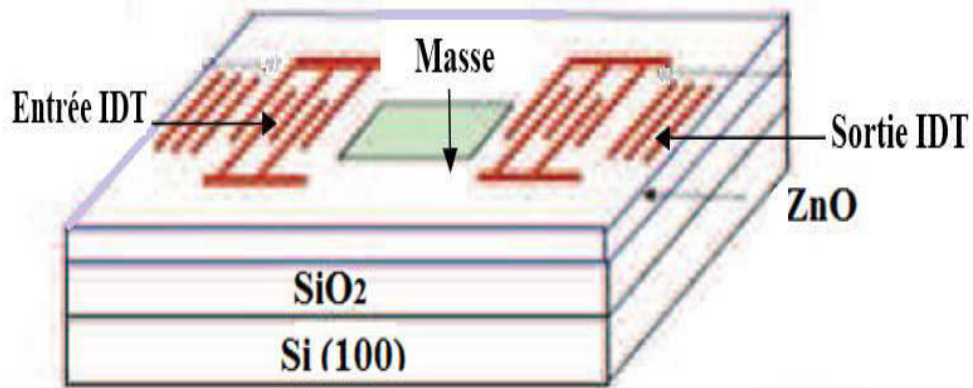


Figure I.11. Schéma d'un résonateur SAW de ZnO/SiO₂/Si [20].

I.5.3. Capteur de gaz

L'oxyde de zinc et un semiconducteur à grand 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.

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 ou du monoxyde de carbone. D'autres capteurs de gaz à base de ZnO dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine [20,21].

Références

- [1]: T. Ait Ahcene, Thèse de Magister, Université de Constantine, (1992).
- [2]: F. Ynineb, Thèse de Magister, Université Mentouri de Constantine, (2010).
- [3]: A. Hafdallah, Thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2016).
- [4]: Ch. Mahcene et A. Khechba, mémoire de master, Université de Tebessa, (2021).
- [5]: M. Lalanne, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III- Paul Sabatier, (2010).
- [6]: F. Hadjersi, Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas de Sétif, (2011).
- [7]: A. Moustaghfir, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal –France, (2004).
- [8]: De La Torre Y Ramos J, Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon – France,(2003).
- [9]: M. Khechba, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, (2008).
- [10]: S. Tricot, Thèse de Doctorat, Université d’Orléans, (2008).
- [11]: H. J. Mathieu, E. Bergmann, R. Gras, « Analyse et Technologie des surfaces », 1^{ère} édition, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne ,(2003).
- [12]: A. Gaddari, Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté,(2013).
- [13]: P. Jenouvrier, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique De Grenoble, (2003).
- [14]: S. Chelouche, Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas – Setif, (2012).
- [15]: A. Soualhia, mémoire de master, Université de Tebessa, (2015).
- [16]: A.A. Dakhel, Materials chemistry and physics, 81 (2003) 56-62.
- [17]: A. Hafdallah, thèse de Magister, Université Mentouri Constantine, (2007).
- [18]: K. Afzal, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, (2011).
- [19]: Y. Larbah, mémoire de Magister, Université des Sciences et de la Technologie d’Oran, (2011).
- [20]: L. Yang, Thèses Doctorat, Université Littoral côte d’opale, (2012).
- [21]: C. Boukaous, Thèses Doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2014).
- [22]: P. Nunes, E. Fortunato and P. Tonello, Vacuum, 64 (2002) 281-285.
- [23]: T. Suntola, Atomic layer epitaxy, Thin Solid Films, 216 (1992) 84 - 89.

CHAPITR 2 :

*Elaboration et
Caractérisation des
Couches Minces de zno*

Après avoir présenté un bref historique sur l'oxyde de zinc et les techniques utilisées Pour préparer les couches minces de ce dernier, nous avons intéressé dans cette partie à exposer le dispositif du dépôt dans notre étude pour déposer les couches minces de ZnO avec différent sources. Ensuite nous rapporterons les méthodes de caractérisation structurale et optique des échantillons étudiés.

II .1. Elaboration des couches minces de ZnO

II. 1.1. spray pyrolyse

Spray pyrolyse est l'une des méthodes chimiques de dépôt de couches minces sous diverses formes (minces, épaisses, denses, poreuses ou poudres). Cela dépend de la pulvérisation d'une solution contenant les composés à déposer par un bec sur un substrat chaud, et une réaction chimique a lieu à la surface du substrat pour évaporer les éléments volatils et former la couche mince avec les composés requis. Cette technique comprend plusieurs étapes [1]: A) la génération de microgouttelettes du précurseur liquide, B) l'évaporation du solvant, C) la condensation du soluté, D) la décomposition et la réaction du soluté, E) le frittage des particules solide. L'expérience peut être réalisée à l'air libre si les ingrédients sont inoffensifs [2], et elle peut être préparée dans une pièce sous un vide d'environ 50 litres [3]. Comme le montre dans la figure :

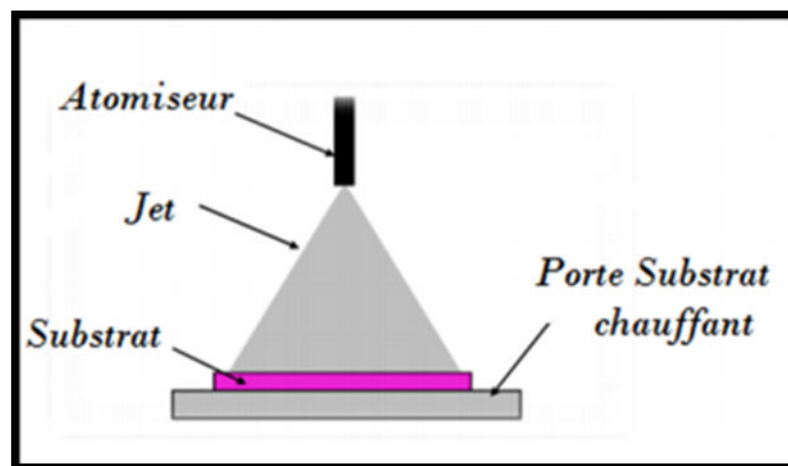


Figure II.1 : Schéma de la Technique de Spray pyrolyse [4].

➤ Température du substrat

Dans plusieurs études, la température du substrat a été placée comme le facteur le plus important dans la technique de spray pyrolyse, car elle détermine les propriétés de la couche en contrôlant l'évaporation du spray, donc lorsqu'il s'agit d'une évaporation rapide ou lente, des couches indésirables sont produits. La structure de la couche est passée d'une structure dense à une structure hautement poreuse en augmentant la température.

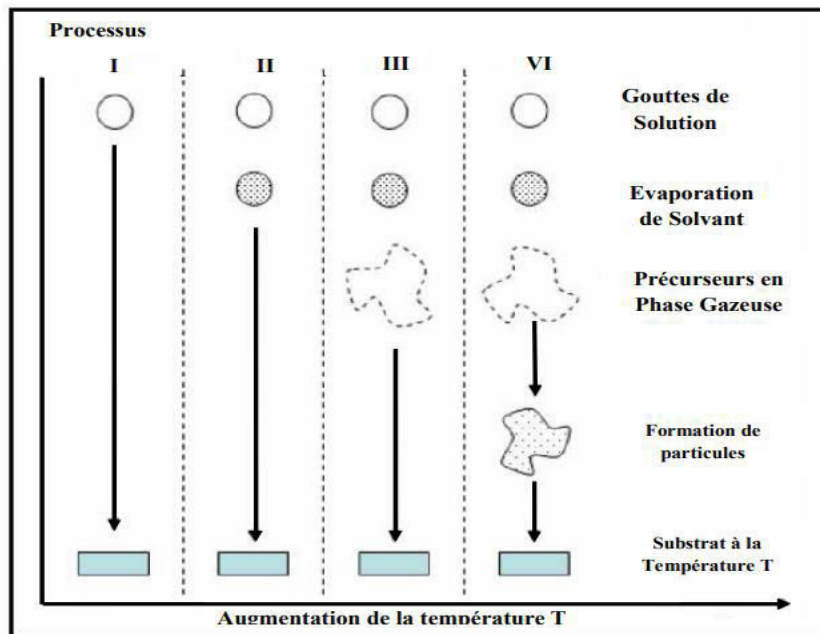


Figure II.2 : Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat [1].

On peut distinguer quatre des processus de dépôt avec une température croissante :

- ✚ **Processus I :** A basse température "évaporation retardée", la gouttelette atteint la surface du substrat à l'état liquide pour se décomposer après l'évaporation du solvant. Ce procédé promet des couches pouvant être épaisses et survenir par conséquent où hautes porosités, rugueux ou non adhérent et des craquelures peuvent apparaître [1].
- ✚ **Processus II :** A une température plus élevée, le solvant s'évapore avant d'atteindre la surface du substrat et les sédiments secs atteignent le substrat et se décomposent. Il ne passe pas par la phase gazeuse [5] (dans ce processus, il n'y a pas d'étape d'évaporation des dépôts). Ce procédé promet des couches pouvant être denses et présentant une excellente adhérence aux substrats [1].

✚ **Processus III** : A une température encore plus élevée, le solvant s'évapore avant d'atteindre la surface du substrat (transfert de la phase liquide à la phase gazeuse), puis les dépôts secs sont dissous et évaporés et la vapeur se diffuse sur la surface du substrat. Ce processus aboutit à des films denses avec une excellente adhérence [1].

✚ **Processus IV** : A très haute température, le précurseur s'évapore avant d'atteindre le substrat. La décomposition a lieu en phase vapeur (il se produit une nucléation homogène). Le film ainsi formé présente un caractère poreux et une très faible adhésion au substrat [6].

➤ Les solutions de départ (source)

La solution est le deuxième facteur le plus important dans le spray pyrolyse, la composition de la solution (solvant, soluté, concentration et additifs) affecte grandement les propriétés physiques et chimiques des couches de dépôts.

Par exemple, une couche exempte de fissures peut être obtenue en ajoutant de l'acide acétique, ce qui améliore le produit de dépôt ; exemple fait par Chen et al [7]. Ou le préchauffage de la solution accélère la réaction avec le substrat, augmentant la vitesse de dépôt et améliorant la qualité de la couche de dépôt [8].

➤ Génération de gouttelettes (transport)

Le type de bec, ses performances et son fonctionnement sont très importants dans le spray pyrolyse, car il affecte la structure de la couche déposée, la taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être déterminées à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs [8]. Par l'effet de la pression du gaz, transférer la solution à la surface du substrat, de cette manière il est possible de contrôler le flux et insérez le gaz comme élément réactif du matériau à déposer, par exemple O_2 pour ZnO [9].

II.1.2. Le choix de la technique de spray pyrolytique

Le procédé "spray pyrolyse" est une méthode bien adaptée à la préparation de couches minces, de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur [10]. Elle présente de nombreux avantages :

- C'est une technique très peu coûteuse et économique. Elle est industrialisable.

- Elle permet bien de contrôler la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.
- On peut effectuer des dépôts sur des surfaces importantes dans les cas des cellules solaires ou d'écrans plats.
- La rapidité et la simplicité de sa mise en œuvre
- Les couches minces préparées par cette technique sont de haute qualité
- Possibilité de déposer un large choix de matériaux.

II.2. Partie expérimentale

II.2.1. Montage expérimental utilisé

Nous avons mené nos travaux dans le laboratoire du Physique Appliqué et Théorique de l'Université Larbi-Tébessi. Dont le but est de réaliser un système de dépôt des couches minces d'oxyde de zinc en utilisant la technique de spray pyrolyse et étudier l'effet du changement de source sur le dépôt de fines couches de ZnO



Figure II.3 : Montre les principaux éléments de la technique de pyrolyse.

II.2.2. Choix des substrats

Le choix des substrats est une étape essentielle dans notre travail. Les couches de ZnO étudiées sont déposées sur un seul type de substrat. Ces substrats sont des lames de verre de surface carrée $2 \times 2 \text{ cm}^2$ et d'épaisseur égale à 1 mm , ce choix de verre est dû en plus du critère économique, à trois autres raisons :

1. Il a un coefficient de dilatation thermique élevé de sorte qu'il assure une bonne adhérence à la couche sédimentaire et réduit sa pression sur le substrat ($\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-7} \text{ k}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ k}^{-1}$) [4].
2. Haute transparence pour les propriétés optiques des stratifiés dans le domaine visible.
3. Moins cher et plus abondant.



Figure II.4 : Stylo diamanté, substrat de verre et pincette.

II.2.3. Nettoyage des substrats

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

- Le substrat est coupé à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- On met de méthanol pendant **15 min** pour éliminer les impuretés et les couches graisseuses.
- On plonge le substrat dans de l'eau distillée pendant **10 min** pour éliminer les traces d'acide.
- Le substrat est séché par du papier optique.



Figure II.5 : Nettoyer le substrat avec du méthanol .

II.2.4. Les conditions expérimentales

Au cours de nos travaux, il existe un ensemble de conditions à définir pour obtenir des couches d'oxyde de zinc de haute qualité. Ces conditions sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.1. Conditions expérimentales d'élaboration de nos couches minces.

Echantillon	Solution de précurseurs	Température du substrat (c°)	Temps de dépôt (min)	Distance bec-substrat (cm)	Molarités de la solution (mol/l)
1	acétate de zinc $C_4H_6O_4Zn.2H_2O$	350	5	20	0.075
2	chlorure de zinc $ZnCl_2$				
3	nitrate de zinc $N_2O_6Zn.6H_2O$				

II.2.5. Préparation de la solution

Dans notre travail, nous avons préparé trois solutions à partir de différentes sources d'oxyde de zinc (acétate de zinc, chlorure de zinc, nitrate de zinc) afin de savoir quelle est la meilleure pour produire des couches minces de **ZnO** les étapes de préparation ont été les suivantes :

Nous pesons une masse (**m**) dont une balance sensible illustrée dans la **Figure II.6** à chaque fois .a partir d'une des sources d'oxyde de zinc, on le met dans un beecher contenant 20ml méthanol, afin de préparer trois solutions de concentration 0.075mol/l et cette masse est calculée selon la relation suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} n = C.V \quad (\text{mol}) \\ n = \frac{m}{M} \quad (\text{mol}) \end{array} \right\} \Rightarrow m = MCV \quad (\text{g}) \quad \dots (\text{II.1})$$



Figure II.6 : Balance sensible.

1) Acétate de zinc

Par compensation dans la relation **(II.1)** on trouve :

$$m = 220 \times 0.075 \times 10^{-3} \times 20 = 0.33 \quad (\text{g})$$

➤ *Propriétés physiques*

La formule chimique : $(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn})$

La formule moléculaire : $\text{Zn} (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

La masse molaire. 220 g/mol

État physique : Solide

Densité : 1,735 g/ml à 20°C

Point de fusion : 237°C

Rapidement soluble

2) Chlorure de zinc

Par compensation dans la relation (II.1) on trouve :

$$m = 136.3 \times 20 \times 10^{-3} \times 0.075 = 0.2044 \text{ (g)}$$

➤ *Propriétés physiques*

La formule chimique : (ZnCl_2)

La masse molaire. 136.3 g/mol

État physique : Solide

Densité : 2.91 g/ml

Point de fusion : 283°C

Rapidement soluble

3) Nitrate de zinc

Par compensation dans la relation (II.1) on trouve :

$$m = 297.5 \times 20 \times 10^{-3} \times 0.075 = 0.4462 \text{ (g)}$$

➤ *Propriétés physiques*

La formule chimique : $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2)$

La formule moléculaire : $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$

La masse molaire. 297.5 g/mol

État physique : Solide

Densité : 2.06 g/ml à 20°C

Point de fusion : 110°C

Rapidement soluble

II.2.6. Dépôt des couches minces

Après la préparation des substrats et les solutions, la procédure de dépôt des nos échantillons de **ZnO** se présente comme suite :

On placé le substrat en verre au-dessus d'une plaque chauffante, le porte-substrat est chauffé progressivement de la température ambiante à la température choisie du dépôt (dans notre étude 350 C°), afin d'éviter le choc thermique des substrats (**Figure II.7**). Parallèlement, en fixant la distance bec-substrat à environ 20 cm, et le flux est après environ deux secondes. À l'aide d'un atomiseur, de très fines gouttelettes de solution sont déposées sur le substrat

chauffé (**Figure II.8**), ce qui conduit à l'activation de la réaction chimique par pyrolyse entre les composés: Les éléments volatils (le solvant) sont évaporés et d'autres éléments réagissent pour former des couches minces de ZnO. Le temps de dépôt est toujours égal à 5 minutes. Lorsque le processus de dépôt est terminé, le chauffage est arrêté et les substrats peuvent refroidir au bord du support de substrat à température ambiante, pour éviter le choc thermique (éviter de casser les échantillons).



Figure II.7 : Le substrat à la porte du substrat chauffant.



Figure II.8 : Le montage expérimental utilisé.

II.3. Caractérisation Structurale

II.3.1. Diffraction des rayons X

L'analyse physico-chimique de matériaux sous forme massive, poudre ou couches minces fondée sur la diffraction des rayons X a pour objectif de déterminer, la cristallinité de la structure et l'orientation cristallographique. Les données collectées sont présentées sous forme de spectre, dit spectre de diffraction des rayons X.

Rappelons, que l'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance à une émission d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente dans toutes les directions. Ce phénomène de diffusion conduit à des ondes d'amplitude très faible dans le cas de la diffusion par un électron ou un atome. En revanche, la diffusion par la matière, c'est-à-dire un ensemble d'atomes, induit une interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome. Cette onde dite diffractée, dépend de la structure atomique de la matière. Afin que la diffraction des photons X soit une entité mesurable, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier.

Effectivement, il faut que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur sous forme de spectres de diffraction.

Ces derniers, sont comparés avec ceux de références catalogués dans les bases de données (fichier J.C.P.D.S : Joint Committee for Powder Diffraction Standards) ou dans la littérature, pour confirmer ou infirmer la formation d'une phase cristalline [11].

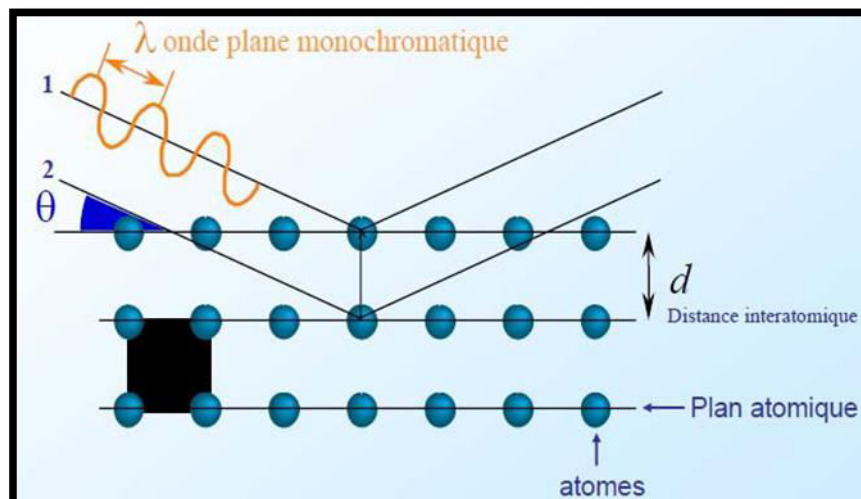


Figure II.9 Famille de plans cristallins en condition de Bragg [12].

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg [4]:

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

- ✓ θ : Moitié de déviation (angle de Bragg), c'est-à-dire l'angle entre une onde plane incidente d'une famille de plan (hkl).
- ✓ d_{hkl} : Distance réticulaires.
- ✓ λ : Longueur d'onde de rayon X.
- ✓ n : Nombre entier appelé ordre d'interférence.

II.3.1.1. Méthode de détermination des inters réticulaires et des paramètres de maille

Les distances inter réticulaires des différentes familles de plan dhkl sont calculées au moyen de la relation de bragg [12]:

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

Où: a, c sont les paramètres cristallins; (hkl) sont les indices de Miler. Ces formules permettent de déterminer les paramètres de maille.

a et c peuvent être calculés en appliquant les deux relation :

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin\theta(100)} \quad \dots\dots(\text{II.4})$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta(002)} \quad \dots\dots(\text{II.5})$$

A défaut du sommet (002), nous utilisons la relation suivante pour calculer c

$$c = \frac{a}{\sqrt{\frac{a^2}{d_{(101)}^2} - \frac{4}{3}}} \quad \text{Ou} \quad d_{(101)} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{(101)}} \quad \dots\dots(\text{II.6})$$

La comparaison des paramètres de mailles obtenus expérimentalement avec les valeurs théoriques ($a_0=b_0= 3.249\text{\AA}$ et $c_0=5.206$) dans la fiche ASTM (JCPDS N0. 36-1451), nous donne des informations sur l'état des contraintes dans la couche considérée.

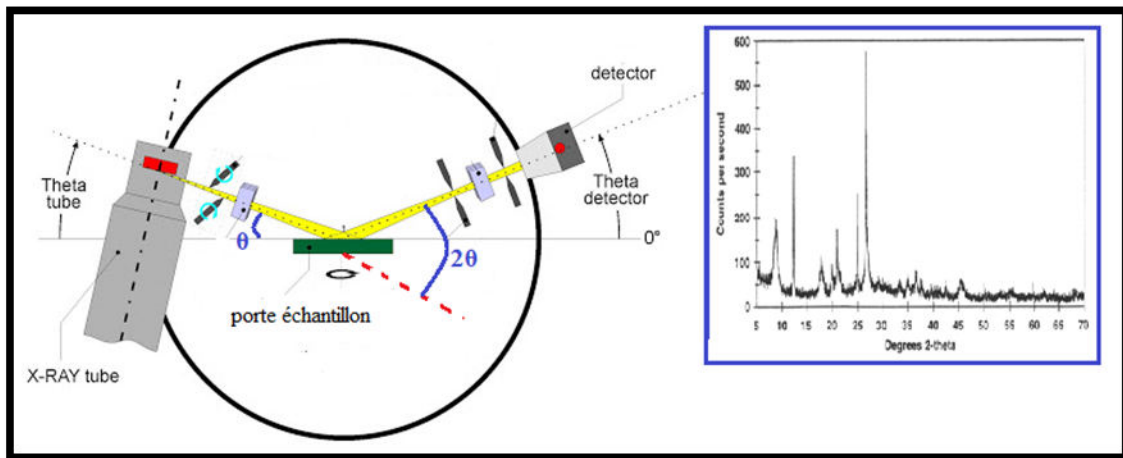


Figure II. 10. Schéma de principe du diffractomètre (DRX) à compteur [4].

II.3.1.2. Méthode de détermination des contraintes et de la taille des cristallites.

II.3.1.2.1. Taille de cristallites :

La taille des cristallites des différents échantillons, a été déterminée par la relation de Scherrer [13,14].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta} \quad \dots\dots(\text{II.7})$$

Où :

D est la taille des cristallites, λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X, θ est l'angle de diffraction et $\Delta(2\theta)$ est la largeur à mi-hauteur (voir [figure II.11](#)).

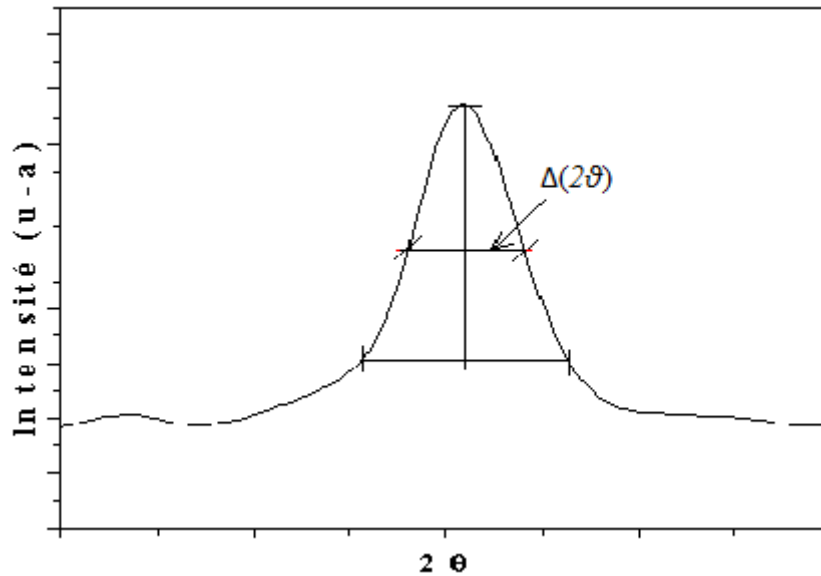


Figure II .11 : Illustration de β à partir de la courbe de DRX.

II.3.1.2.2. Les contraintes

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes, par un déplacement des pics diffractés par rapport aux positions originales. Les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [15,16] :

$$\sigma = \left(2C_{13} - \frac{(C_{11}+C_{12})C_{33}^{couche}}{C_{13}} \right) e_{zz} \quad \dots (II. 8)$$

$$C_{33}^{couche} = \frac{0.99C_{33}^{cristal}}{(1-e_{zz})^4} \quad , \quad e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0} \quad \dots (II.9)$$

Où :

e_{zz} : Déformation

C_{ij} : Constantes élastiques de ZnO données par les valeurs suivantes :

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

II.4. Caractérisation optique

II.4.1. La spectroscopie UV-visible

La spectroscopie **UV-Visible** est une méthode non destructive. Elle repose sur la transition, d'un état fondamental vers un état excité, d'un électron d'un atome ou d'une

molécule, par excitation avec une onde électromagnétique [17]. Le principe du spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes, qui permettent un continu d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde **UV-Visible**. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc, de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons de longueur d'onde sélectionnée, traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin un amplificateur permet de comparer l'intensité, en sortie par rapport à l'intensité d'émission [10].

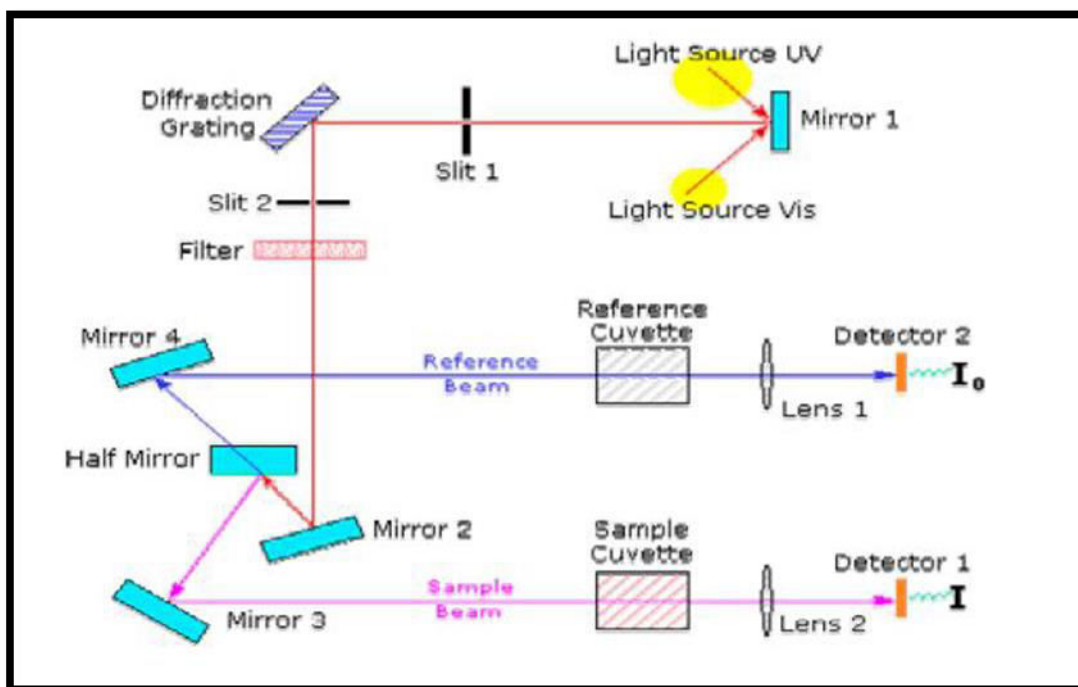


Figure II.12 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [18].

Le spectrophotomètre **UV-visible** automatisé, utilisé dans notre travail est de type **UV-PC 1700** (figure II.13), à double faisceau dans la gamme de mesure s'étendant de (190-1100nm), est piloté par un ordinateur.



Figure II.13 : Spectrophotomètre UV-Visible (UV-PC 1700).

Nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'**UV-visible**. En exploitant ces courbes il est possible de calculer l'épaisseur des films, ainsi que des caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le largeur de queue de bande de valence et l'indice de réfraction.

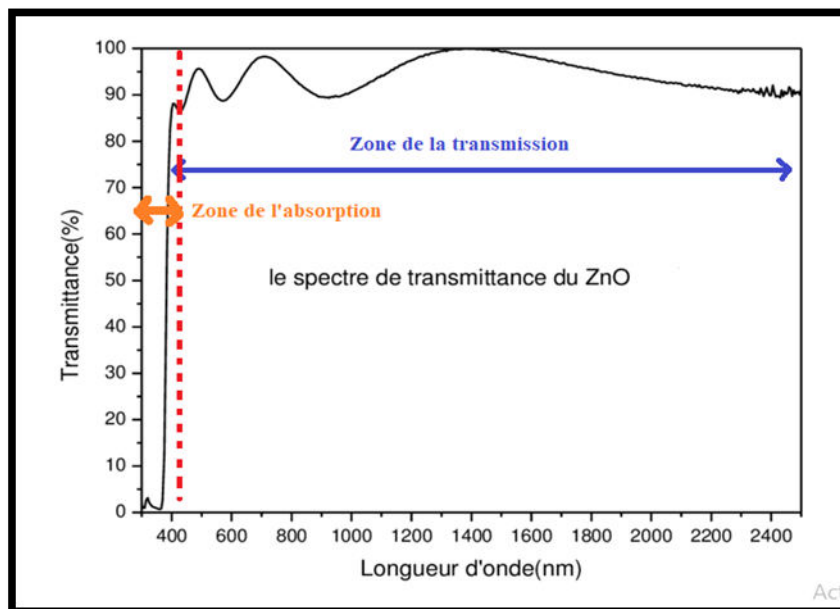


Figure II.14 : Spectre de transmission optique d'une couche d'oxyde de zinc [4].

II.4.2. Mesure de l'épaisseur (Méthode des franges d'interférences)

On peut mesurer l'épaisseur d'un échantillon par la méthode des franges d'interférences. Cette technique repose sur la connaissance des interfranges dans les spectres de transmission dans le visible et proche infrarouge.

Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la figure II.15. Le substrat transparent dont l'épaisseur est très supérieure à celle de couche d , à un coefficient d'absorption. L'indice de l'air est ($n_0 = 1$), T est la transmission, α est le coefficient d'absorption du film, n et s sont les indices de réfraction du film et de substrat respectivement [19].

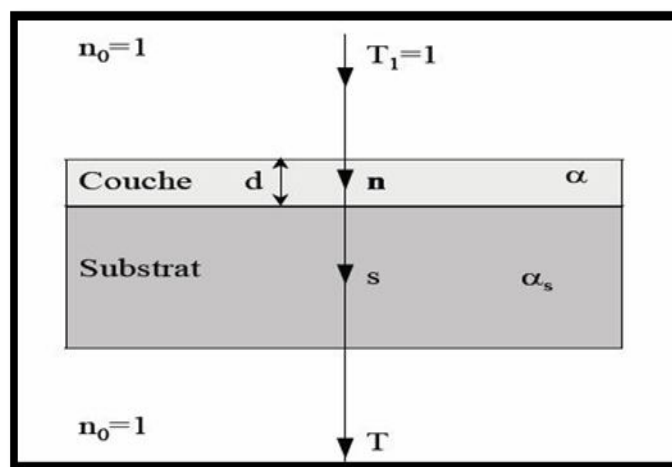


Figure II.15 : Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais [4].

Si l'épaisseur d est uniforme, les phénomènes d'interférences donnent lieu à un spectre en transmission avec ondulations tels que celui présenté sur la figure (II.16) 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 [20].

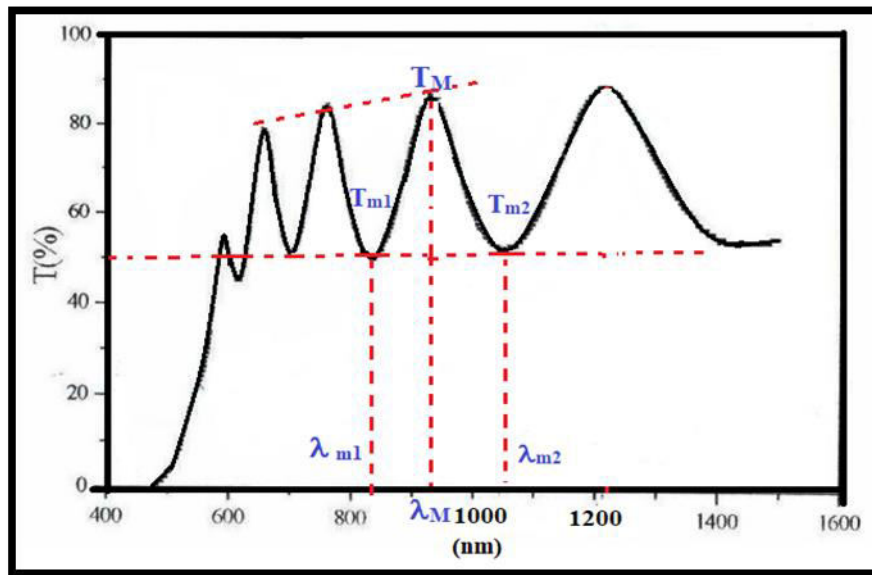


Figure II.16 : Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur [4].

Soit λ_{m1} et λ_{m2} , λ_M les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs, T_{m1} et T_{m2}, T_M les transmissions respectives, $T_{m1,2}$ les transmissions minimales qui se situe entre un transition maximale T_M . L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation (II.1):

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad \text{..... (II.10)}$$

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 :

$$n_{1,2} = \sqrt{\left[N_{1,2} + \sqrt{(N_{1,2}^2 - n_s^2)} \right]} \quad \text{..... (II.11)}$$

$N_{1,2}$ peut être calculé par la relation :

$$N_{1,2} = \frac{2n_s(T_{M1,2} - T_m)}{T_{M1,2} T_m} + \frac{(n_s^2 + 1)}{2} \quad \text{.....(II.12)}$$

n_s : indice de réfraction du substrat

II.4.3. Détermination du coefficient d'absorption

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

pour chaque valeur de la transmittance en (%) qui correspond a une énergie. Selon la loi de **Peer-Lambert** [4].

$$T = e^{-\alpha d} \quad \text{.....(II.13)}$$

Nous exprimons le coefficient d'absorption en termes d'épaisseur 'd' et de la transmittance en 'T (%)' par la relation :

$$\alpha = \left(\frac{1}{d}\right) \ln \left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad \text{..... (II.14)}$$

II.4.4. Détermination de la largeur de la bande interdite

Le matériau ZnO possède un gap direct. Par conséquent, l'expression du coefficient d'absorption (α) en fonction du gap optique (E_g) et de l'énergie ($h\nu$) des photons s'écrit sous la forme (équation de **Tauc**) [21] :

$$(\alpha h\nu)^2 = (h\nu - E_g) \quad \text{.... (II.15)}$$

A : est une constante,

E_g : est la largeur de la bande interdite (ou gap optique exprimé en (eV)

$h\nu$: est l'énergie d'un photon en (eV)

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$; sachant que :

$$h\nu(\text{ev}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1200}{\lambda(\text{A}^\circ)} \quad \text{..... (II.16)}$$

On obtient la valeur de E_g que l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu' à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$).

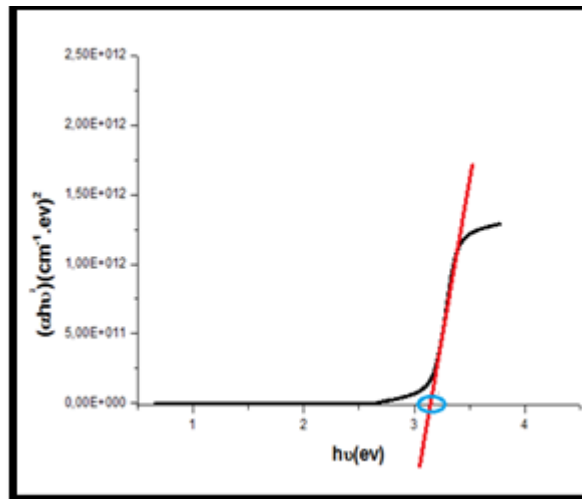


Figure .II.17 : Détermination du gap à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ Par programme de l'origine.

II.4.5. Détermination de désordre (Energie d'Urbach)

L'énergie d'**Urbach** (désordre) résulte de la superposition des transitions électroniques de la queue de la bande de valence aux états étendus de la bande de conduction (et vice versa). En règle générale, la queue de bande de valence la plus large est dominante, c'est-à-dire que la largeur E_{00} en est caractéristique [22]. Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter [23]. Donc il est possible d'estimer le désordre existant dans les couches en étudiant les variations du coefficient d'absorption. En effet, le coefficient d'absorption peut s'exprimer par la relation d'**Urbach** :

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp (h\nu/E_{00}) \quad \dots \text{(II.17)}$$

On peut aussi écrire :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 \cdot (h\nu/E_{00}) \quad \dots \text{(II.18)}$$

En traçant $(\ln \alpha)$ comme une fonction $(h\nu)$, on peut arriver à la valeur de (E_{00}) ; Il est déterminé en traçant la tangente à la courbe de la partie linéaire de $(\ln \alpha)$ en fonction de $(h\nu)$ puis en déterminant la pente de la tangente B et son inverse donne une valeur d'énergie d'**Urbach** (E_{00}) , comme indiqué dans (le figure II.18) :

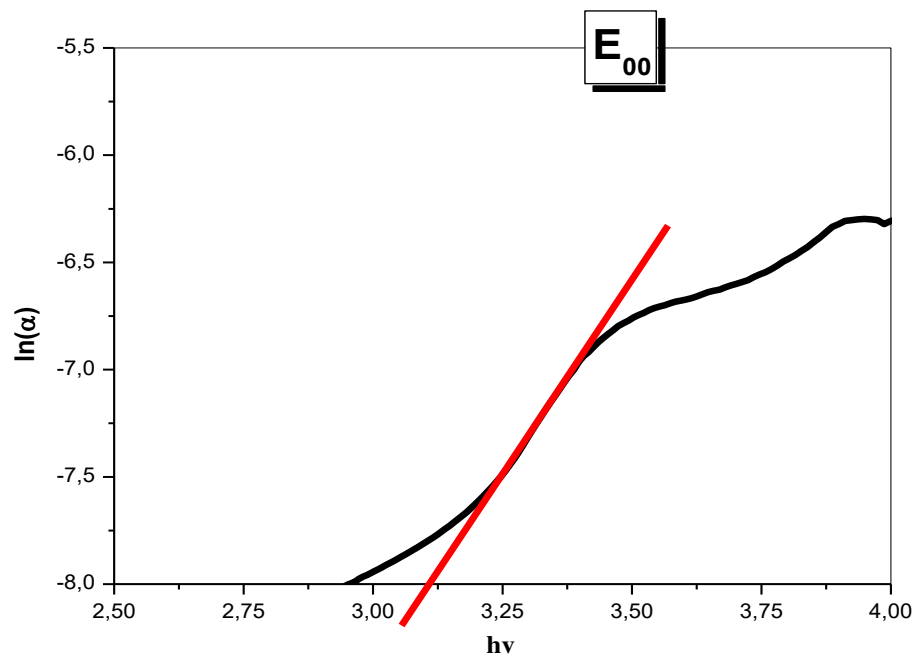


Figure II.18 : Exemple de la détermination de l'énergie d'Urbach à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$.

Références

- [1] : K. Baba, Thèse de doctorat, Université paris, (2013).
- [2] : S. Zerkout, Thèse de doctorat, Université de Constantine, (2004).
- [3] : F. Ynineb, Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine, (2010).
- [4]: Ch. Mahcene et A. Khechba, mémoire de master, Université de Tebessa, (2021).
- [5] : L. Herissi, Mémoire de magister, Université Larbi Ben M'hidi, (2008).
- [6] : A. Blaoura Mémoire de master, Université Larbi Tébessi-Tébessa, (2016).
- [7] : A. Ababsa et I. Meziani Mémoire de master, Université Larbi Ben M'hidi Oum EL Bouaghi, (2017).
- [8]: A. Nid, H. Touati, R. Far, Mémoire de master, Université Echahid Hamma Lakhdar d'El-Oued, (2019).
- [9] : H. Benamra, Mémoire de Magister, Université Mohamed Kheider-Biskra, (2013).
- [10]: S. MENAKH Mémoire de magister, Université Mentouri Constantine, (2010).
- [11]: L. Yang, Thèses Doctorat, Université Littoral Côte D'opale, (2012).
- [12]: S. Ivanova, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, (2004).
- [13]: S. Venkatachalam, and Y. Kanno, Current Applied Physics, 9 (2009) 1232–1236.
- [14]: S. Rani, P. Suri, P. K. Shishodia, and R. M. Mehra, Solar Energy Materials and Solar Cells, 92 (2008) 1639–1645.
- [15]: G. Fang, D. Li, and B. L. Yao, Vacuum, 68 (2003) 363–372.
- [16]: W. Walter, and S. Chu, Materials Letters, 55 (2002) 67–72.
- [17] : S. Chellouche Mémoire de magister, Université Ferhat Abass-Setif, (2012).
- [18] : P. Mille: Opt. Eng. 15(5) : (1976) 451-459.
- [19] : A. Hafdallah, Thèse de Magister, Université Mentouri de Constantine, (2007).
- [20] : A. Hafdallah, Thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2016).
- [21]: ROBERT K WILLARDSON and EICKE R WEBER, Semiconductors and Semimetals, 79, (2005).
- [22] : S. Kemache, Mémoire de master, Université de Tébessa, (2014).
- [23]: S. Mehraz, Mémoire de Magister, Université mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011).

CHAPITRE:3

Résultats et discussions

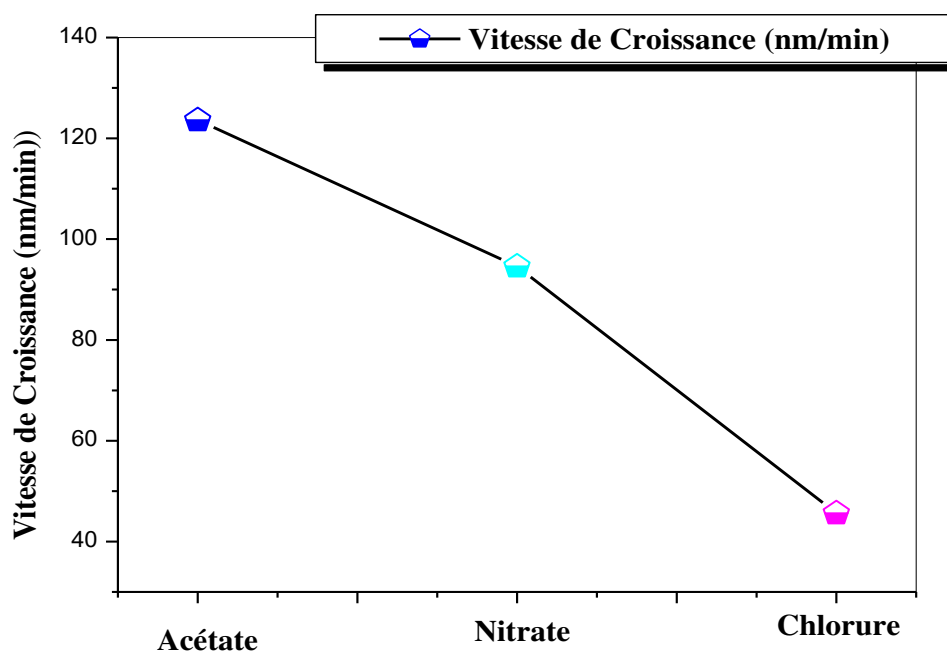
Dans ce chapitre nous étudierons les propriétés optiques et structurales d'échantillons préparés par la technique de spray pyrolyse, nous intéresserons également à l'analyse des résultats expérimentaux, à l'explication des courbes obtenues et à l'explication des différences entre trois sources d'oxyde de zinc.

III.1. Vitesse de croissance :

La vitesse de croissance est calculé à partir de l'épaisseur 'd' et du temps de sédimentation 't', selon la relation suivante :

$$v_d = \frac{d \text{ (nm)}}{t \text{ (min)}} \dots\dots\dots (1)$$

La **Figure III.1** représente les changements la vitesse de croissance en fonction de la solution précurseur. Où nous avons remarque que la vitesse de croissance de film ZnO formés à partir d'acétate de zinc était élevé puisqu'il était estimé à 123.6 (nm/min), Quant au nitrate de zinc, la valeur de la vitesse de croissance était faible par rapport à la valeur précédente et était estimée à 94.6 (nm/min), quant au chlorure de zinc, la valeur était très faible par rapport aux deux valeurs précédentes qui sont de 45.6 (nm/min), ces résultats sont cohérents avec l'énergie de formation de chaque source et donc la source qui contient le moins d'énergie de formation correspond à la valeur la plus élevée pour la vitesse de croissance [1-2].



. **Figure III.1:** La variation de la vitesse de croissance des films ZnO

Tableau III .1. L'énergie de dissociation de chaque source de zinc

Solutions	Acétate de Zinc	Nitrate de Zinc	Chlorure de Zinc
ΔH formation (kcal /mol)	0.1	10	30

III.2. Les propriétés structural

La figure III.2 montre les spectres de diffraction de rayon X pour les couches minces de ZnO déposées avec différentes solutions précurseurs de zinc, l'analyse structurale confirme que tous les spectres son polycristallins [3].

Pour l'acétate, nous avons remarqué l'apparition de trois pics, le premier pic (002) qui correspond à l'angle 34° et est le plus intense, et le deuxième pic (101) qui correspond à l'angle 36° , et le troisième pic (103) qui correspond à l'angle 62° , quant au nitrate, nous remarquons l'apparition de deux pics le (100) premier ce qui correspond à l'angle 31° , et le

deuxième pic (101), ce qui correspond à l'angle 36° , quant à la claire on remarque l'apparition de trois pics et le pic qui correspond à la direction la plus intense est (100) à l'angle 31° .

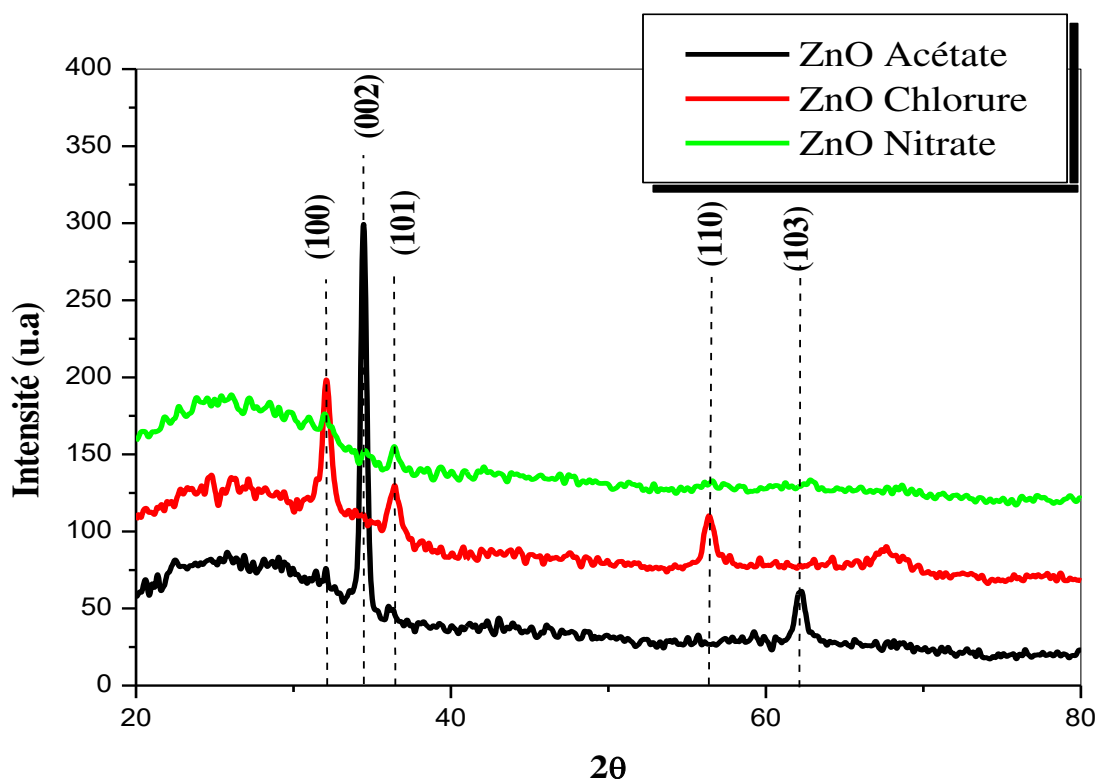


Figure III.2: Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO

III.2.1. Taille de cristallites

Pour calculer la taille de cristallites, nous nous sommes appuyés sur les pics de plus forte intensité, en appliquant une relation de Scherrer (voir II.7)

Tableau III .2. La taille de cristallites des couches minces

Solutions	Acétate de Zinc	Nitrate de Zinc	Chlorure de Zinc
Taille de cristallites (nm)	19.09	18.7	15.68

La Figure III.3 représente les changements dans les valeurs de la taille des particules en termes de sources d'oxyde de zinc, où nous avons remarqué une diminution des valeurs de

la taille des cristallites et nous expliquons cela par l'énergie de formation pour chaque source [4-5], car l'énergie de formation de l'acétate de zinc est petit et donc il se décompose plus facilement que le nitrate et le chlorure de zinc.

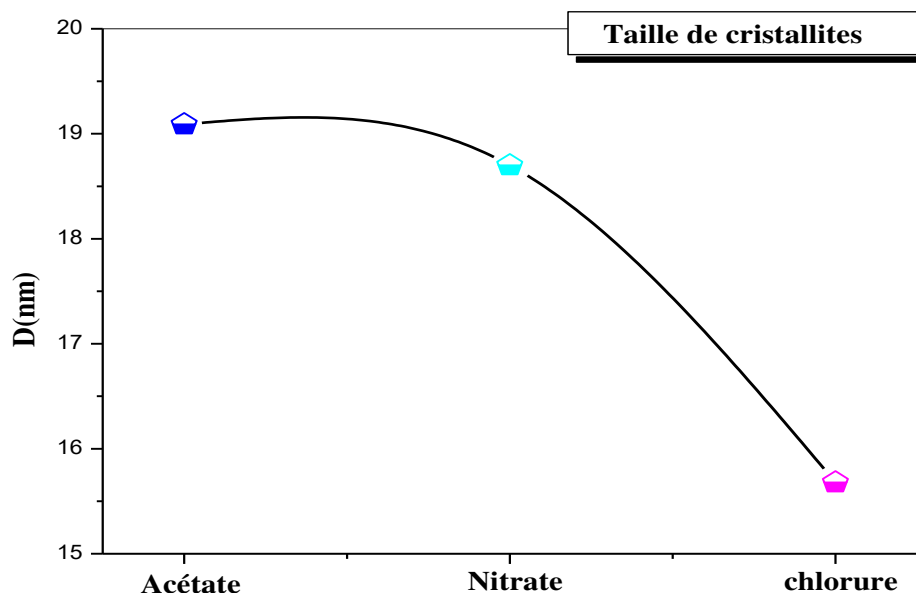


Figure III.3: variation de la taille de cristallites des couches minces en fonction de différentes solutions de zinc

III.2.2. Les contraintes

D'une manière générale, la température de dépôt et la présence des impuretés sont des moyens très efficaces pour réduire les contraintes internes des matériaux élaborés sous forme de couches minces, nous avons calculé les contraintes en appliquant la relation suivante **II.8**.

Pour l'acétate nous avons calculé c (le paramètre de maille) à partir du pic (002) sur la base de la relation **II.5**, et pour les nitrates et le chlorure, nous avons calculé la valeur de a (le paramètre de maille) à partir du pic (100) en appliquant la relation **II.4** puis elle a été compensée dans une relation **II.6** qui a été trouvée à partir du haut de (101) pour trouver c .

Tableau III .3. Les contraintes de chaque source de zinc

Solutions	Acétate de Zinc	Nitrate de Zinc	Chlorure de Zinc
Les contraintes (Gpa)	0.33	4.73	6.30

La Figure III.4 représente les évolutions des contraintes en fonction des trois sources de zinc, diminuer de la cristallinité et de la taille des grains dans une couche mince de ZnO est à l'origine de la se lever des contraintes [1,7,9].

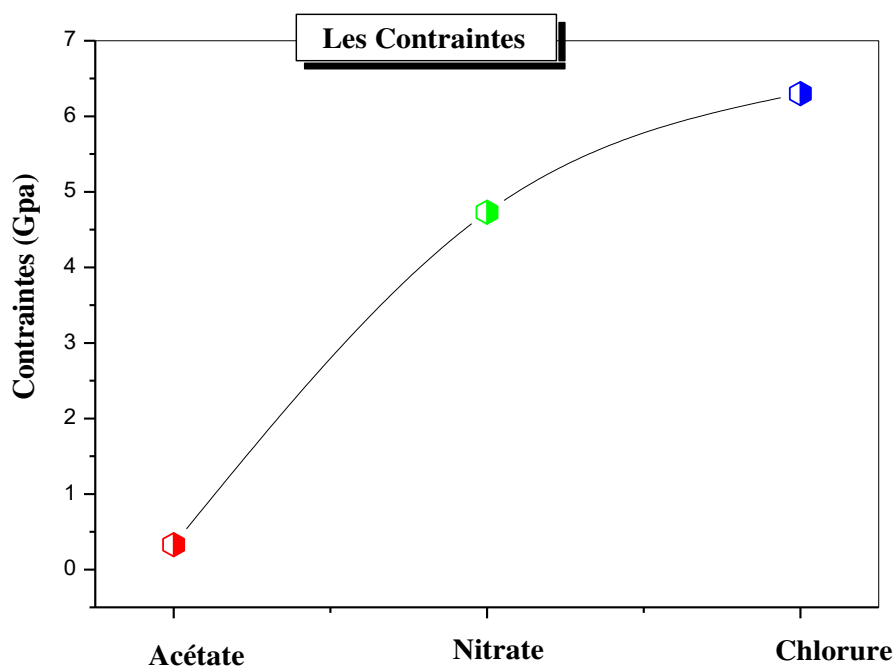


Figure III.4. La variation des contraintes des couches minces de ZnO en fonction de la solution précurseur.

III.3. propriétés optiques

Les spectres de transmission optique pour les couches minces de ZnO élaborés avec différents sources de zinc sont présentés dans la figure (III .5) les mesure ont été effectuée dans le domaine UV-visible, correspondant à la gamme de longueur d'onde 300-1100nm.

La figure (III .5) montre l'existence de deux régions bien distinctes :

- ✓ une région de forte transparence située entre 400 et 800 nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 80%. Cette valeur est rapportée par plusieurs auteurs [2] ce qui confère aux couches minces de ZnO le caractère de transparence dans le visible. Dans cette gamme de longueur d'onde, on observe des franges d'interférences dans le cas de film élaboré avec l'acétate de zinc. Ces franges, caractérisées par les ondulations des courbes, sont dues à la réflexion multiple du rayonnement sur les deux interfaces du film. Ce résultat indique que les films préparés avec ces conditions sont homogènes et de surfaces lisses. Ceci confirme que les températures de dépôt optimales permettant d'obtenir des films ZnO transparents, uniformes et stœchiométriques se situent au voisinage de 350°C.
- ✓ Une région de forte absorption. Cette région correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400\text{nm}$) dans les films de ZnO non dopés. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap. D'autre part, la variation de la transmittance peut s'expliquer par la variation des épaisseurs des films sachant que les films les plus épais sont les moins transparents. D'après la formule de Berr-Lambert ($T = e^{-\alpha d}$) [8-9], d : étant l'épaisseur du film et α : son coefficient d'absorption). On voit clairement que l'augmentation de l'épaisseur d est accompagnée par une réduction de la transmittance.

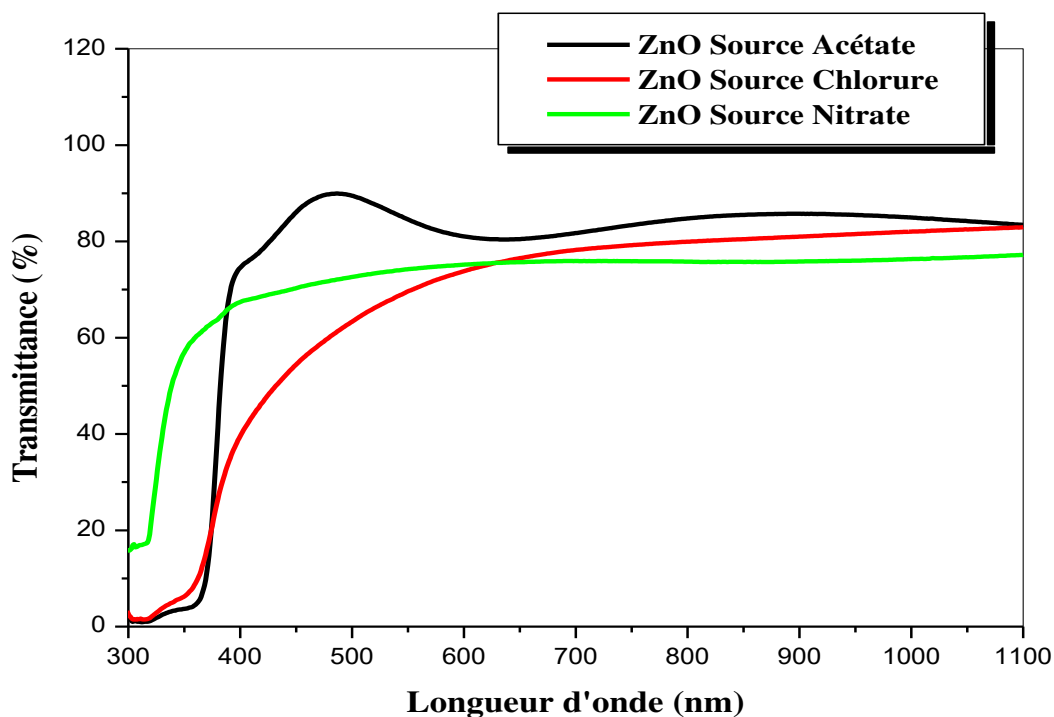


Figure III.5. Variation de la transmittance des films de ZnO en fonction de la longueur d'onde

III.3.1. Gap optique

A partir de la région de chute de la transmittance ($\lambda \sim 400$ 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 [1,6].

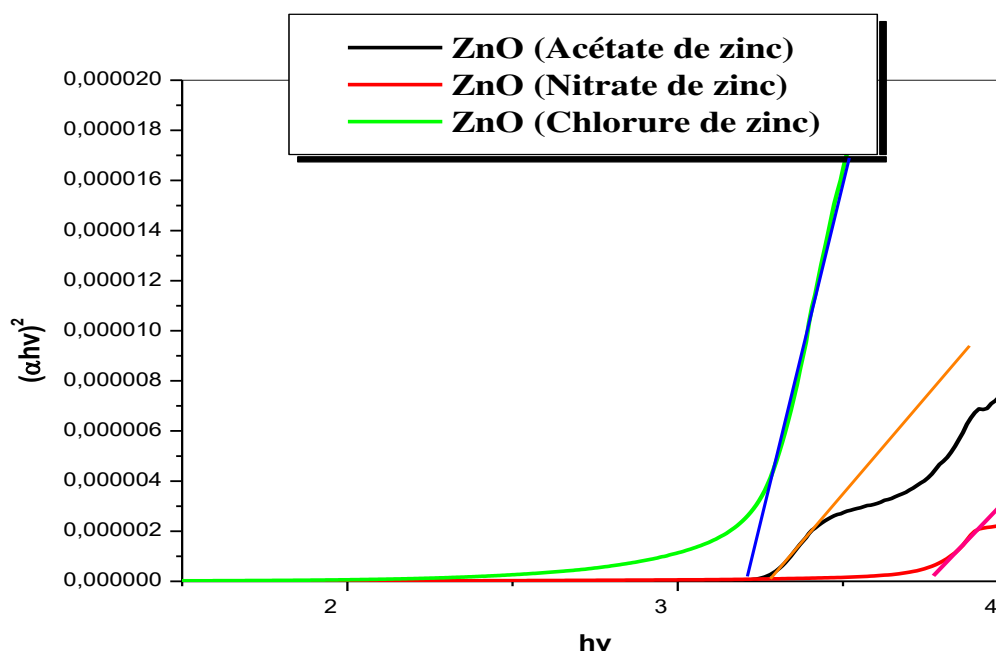


Figure III.6. La variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction (hv) .

L'évolution du gap optique de nos films en fonction de la solution précurseur est rapportée sur la [figure III.7](#)

Comme on peut le constater, le gap des films élaborées par l'acétate de zinc et chlorure de zinc sont en bon accord avec les données de la littérature (3.2~3.3eV). Ces valeurs du gap optique sont comparables à celles trouvées par K. Derrarh et al [1]. Mais dans le cas de film élaboré par nitrate de zinc la valeur de gap optique est très élevée et cette augmentation peut être expliquée par l'énergie de formation de cette source [7].

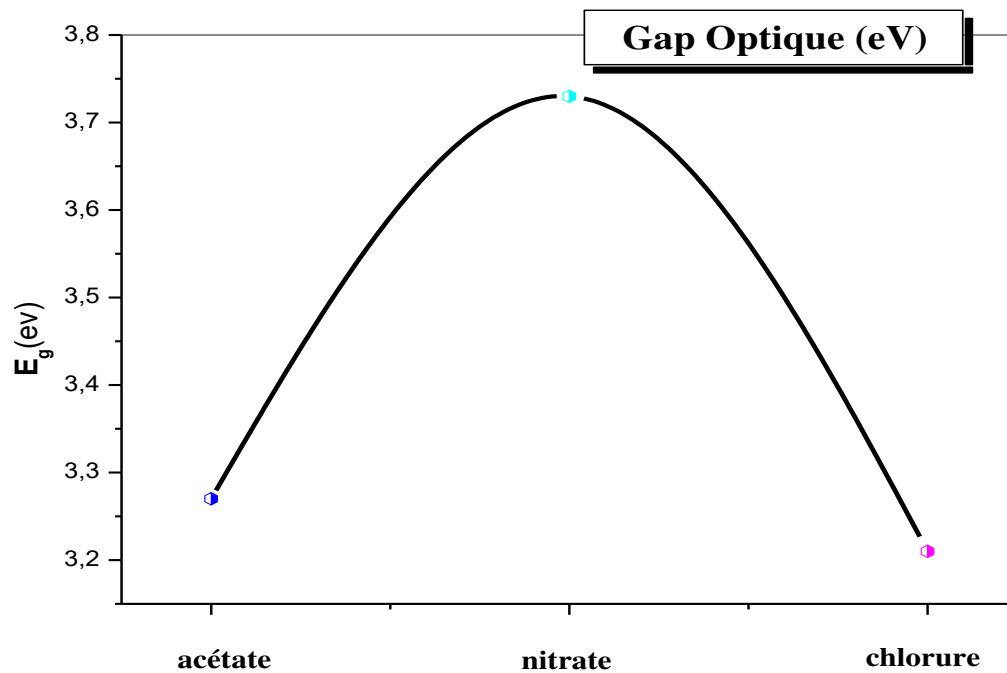


Figure III.6. La variation du gap optique en fonction des trois sources.

III.3.2. L'énergie 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.7) [3].

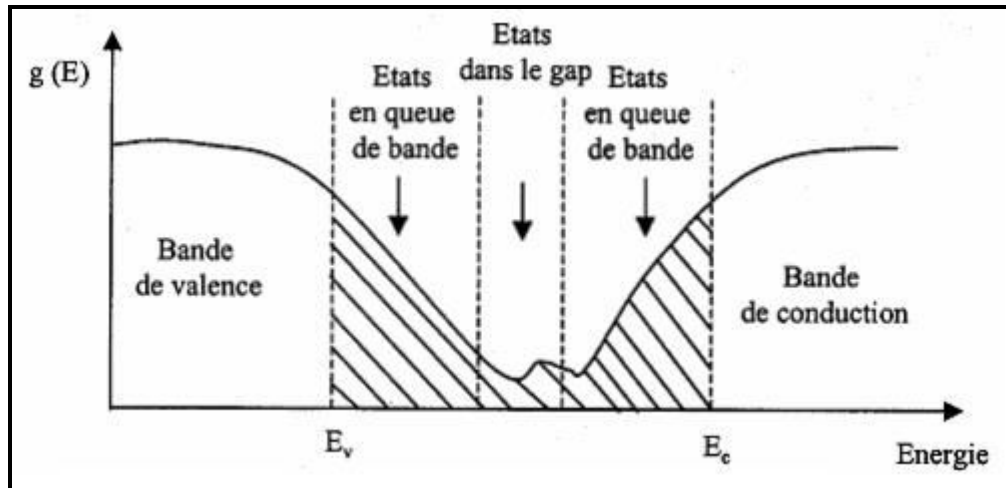


Figure III.7. Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [10].

Sur la figure III.8. Nous avons rapporté la variation du désordre des films ZnO en fonction de la solution précurseur. Comme on peut le voir, dans le cas d'acétate de zinc la valeur de désordre est très faible par rapport les deux autres sources, parce que l'énergie de formation est très faible. Et l'augmentation de désordre pour les deux sources de nitrate et chlorure peut être interprété par la température de substrat c'est une température insuffisante pour la formation de phase ZnO car l'énergie de formation est très élevé par rapport à la source d'acétate [10].

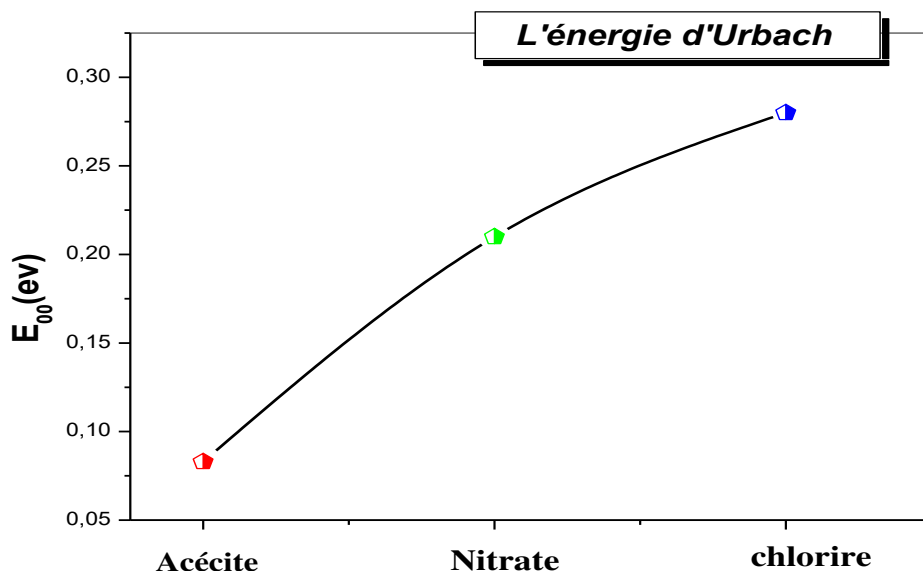



Figure III.8. La variation de l'énergie d'Urbach en fonction des trois sources

Références

- [1]: Abdelkader HAFDALLAH, Khaoula DERRAR, Mohamed Salah AIDA et Nadhir ATTAF, *Afrique SCIENCE* 12 (2016) 26 – 33.
- [2]: K. Derrarh, Mémoire de master, Université Larbi Tebessi - Tébessa, (2016).
- [3]: Z.Yamlahi Alami¹, M. Salem, M. Gaidi, J.Elkhamkhami, *Advanced Energy: An International Journal (AEIJ)*, 2 (2015) 11-24.
- [4]: Yus Rama Denny, Teguh Firmansyah, Adhitya Trenggono, Danu Wijaya, Ganesha Antarnusa, and Andri Suherman, *J. Pure App. Chem. Res*, 9 (2020) 57-65.
- [5]: S. Zargou, S.M. Chabane Sari, A.R. Senoud, M. Aida, N. Attaf, I.F. Hakem, *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (9) (2016) 3134-3147
- [6]: Y. Benkhetta, A. Attaf, H. Saidi, A. Bouhdjar, H. Benjdidi, I.B. Kherchachi, M. Nouadji, N. Lehraki. *Optik* 127 (2016) 3005–3008.
- [7]: H. Benzarouk, M. Mekhnache, A. Drici, A. Amara, *International Journal of Scientific Research and Engineering Technologi*y, 10 (2019) 45-49.
- [8]: Ch. Mahcene et A. Khechba, mémoire de master, Université de Tébessa, (2021).
- [9]: A. Hafdallah, Thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2016).
- [10]: Okba Belahssena, Hachemi Ben Temama, Said Lakel, Boubaker Benhaoua, Said Benramache, Salim Gareh, *Optik* 126 (2015) 1487–1490.



CONCLUSION
GÉNÉRALE

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'effet de la solution précurseur des couches minces d'oxyde de zinc élaborées par la technique de spray pyrolyse. Pour réaliser ces couches, nous avons utilisé trois sources de solution précurseur acétate de zinc, nitrate de zinc et chlorure de zinc. Cette technique permet d'obtenir des dépôts ayant des propriétés qui varient selon les conditions d'élaboration, afin d'étudier les effets de la solution précurseur sur les propriétés optiques et structurales des couches minces réalisées.

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, la spectroscopie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques.

L'étude structurale des films par DRX montre, pour les trois sources de solutions (Acétate de zinc, Nitrate de zinc et Chlorure de zinc) les couches sont polycristallines avec une structure hexagonale wurtzite et d'une orientation préférentielle suivant le plan (002) qui est parallèle à l'axe c. L'intensité des spectres est liée à l'énergie de formation de chaque source de zinc. D'autre part, l'analyse de ce dernier pic a montré une légère diminution de la taille de cristallites de 19 nm à 15.68 nm.

Les caractéristiques optiques des couches minces de ZnO sur une gamme de 300 à 1100 nm ont montré que nos films sont transparents avec une valeur plus de 80%. Nous avons aussi observé la présence des franges d'interférences dans la région de forte transparence pour la couche déposé par l'acétate indiquant que nos films ont des surfaces lisses et homogènes. Les valeurs de la bande interdite optique variaient avec les temps de dépôt de 3,23 à 3,7 eV.

Au terme de cette étude, nous pouvons dire que spray pyrolyse est une technique bien adaptée à l'élaboration des couches minces de ZnO de bonne qualité.