



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



Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi - Tébessa

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

Département des sciences de la matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Science de la Matière

Filière : Physique

Option : Physique des Matériaux

THEME :

Dépôt et caractérisation des couches minces de ZnO élaborée par spray pyrolyse

Présenté par :

NASRALLAH Meriem

Devant les jurys :

Tag Mohamed Amine	MCA	Université Echahi Cheikh Larbi Tebessi	Président
Hafdallah Abdelkader	MCA	Université Echahi Cheikh Larbi Tebessi	Rapporteur
Ferdi Abdelhamid	MCA	Université Echahi Cheikh Larbi Tebessi	Examineur

Date de soutenance : 24 /06 /2023

Note :

Mention :



Dédicace

Je dédie ce travail à :

A mon cher père et à mon adorable mère.

A mes frères, et à ma sœur.

A toutes personnes qui m'ont aidé de près ou de loin.

Meriem





Remerciements

Dieu merci de m'avoir donné l'énergie, la patience et le courage nécessaire à l'aboutissement de ce travail.

Je remercie chaleureusement, Monsieur Hafdallah Abdelkader encadreur de mémoire, sans qui, je ne serais pas là aujourd'hui. Il a su me faire découvrir le plaisir et la patience nécessaire dans la recherche.

Je tiens à remercier les membres du jury : Dr Ferdi Abdelhamid et Dr Tag Mohamed Amine , qui ont accepté de juger ce travail.

Je suis également reconnaissante à mes amis et mes collègues pour leur soutien moral et l'aide qu'ils m'ont accordé. Enfin, merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.



Liste des symboles

Liste des symboles

symboles	Sens physique
D	Taille des grains
λ	Longueur d'onde
n	L'ordre de diffraction
θ	L'angle de diffraction
d_{hkl}	La distance inter-réticulaire
S	Indice de réfraction de substrat
h	L'énergie du photon
d	Epaisseur de la couche.
T	Facteur de transmission
α	Le coefficient d'absorption
E_g	Energie du gap
E_u	Energie Urbach
α	Coefficient de dilatation thermique
β	Largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle 2θ . a et c : les paramètres de maille
T_M	Transmittance maximale
T_m	Transmittance minimale
$h\nu$	l'énergie d'un phono

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
I-1	Facteur de qualité σ / A pour quelques TCOs	12
I-2	Quelques propriétés du ZnO dans la structure wurtzite	13
I-3	donne quelques propriétés optiques du ZnO	14
II-1	Conditions expérimentales d'élaboration de nos couches minces	23

Liste des figures

Liste des figures

Figure	Titre	Page
I-1	Les différents modes de croissance des couches minces :(a) la croissance en couches, (b) la croissance en îlots, (c) la croissance mixte	04
I-2	Techniques et procédés de dépôt de couches minces	04
I-3	Principe de l'évaporation sous vide	05
I-4	Dépôt par pulvérisation cathodique	06
I-5	Schéma du dispositif spray pyrolyse	08
I-6	Dépôt de couches minces par spin coating	09
I-7	Les différentes étapes pour l'obtention d'un dépôt par (dip-coating)	10
I-8	Nombre de publications des couches minces à base de ZnO d'après la littérature	11
I-9	Structures cristallines de ZnO : (a) Sel gemme cubique. (b) Blende de zinc cubique. (c) Wurtzite hexagonale (atomes de zinc en gris et d'oxygène en noir)	13
I-10	Coupe de la cellule CuInSe ₂ (R2/R1)/CdS (mince)/ZnO/I.T.O/Pyrex	15
I-11	Filtre à ondes acoustiques de surface utilisant un film piézoélectrique (ZnO, LiNbO ₃) sur un film de diamant CVD polycristallin déposé sur un substrat de silicium	17
II-1	Montage expérimental du système de spray pyrolyse	19
II-2	Les principaux outils de notre expérience	22
II-3	Nettoyer le substrat avec du méthanol	23
II-4	couche mince ZnO élaboré par spray pyrolyse	24

II-5	Famille de plans cristallins en condition de Bragg	25
II-6	Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe De diffraction des rayons X	26
II-7	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible	27
II-8	Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais	28
II-9	Détermination du gap optique selon la méthode du Tauc	29
II-10	Détermination d'énergie d'Urbach de la couche mince cristalline de ZnO	30
III-1	Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO	32
III-2	Variation de la taille des grains des couches minces en fonction du temps de dépôt	33
III-3	Variation de la transmittance en fonction de longueur d'onde	34
III-4	Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour une couche mince de ZnO	35
III-5	La variation du gap optique en fonction du temps de dépôt	36
III-6	Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes	37
III-7	La variation du désordre en fonction de pourcentages du temps de dépôt	38

Sommaire

Introduction générale	01
-----------------------------	----

Chapitre I

Généralités sur les couches minces

I-1- Définition des couches minces	03
I-2- Les mécanismes de croissance	03
I-2-1- Les mécanismes de croissance	03
I-3- Les techniques d'élaboration des couches minces	04
I-3-1- Procédé physique.....	05
a. Evaporation sous vide	05
b. Pulvérisation cathodique	06
I-3-2- Procédé chimique	07
a. Méthode Spray Pyrolyse.....	07
b. Méthode sol-gel.....	08
I-4- Les oxydes transparents conducteurs TCO	10
I-4-1- Définition	10
I-4-2- Applications des TCO	11
I-4-3- Critères de choix d'un TCO	11
I-5- L'oxyde de zinc (ZnO)	12
I-5-1- Propriétés de ZnO	12
I. 5.1.1. Propriétés structurales	12
I. 5.1.3. Propriétés optiques	14
I. 6 - Applications de couches minces ZnO	14
I.6-1 Application aux photopiles solaires	14
I.6-2- Applications piézoélectriques	16
I.6-3- Applications optoélectroniques dans les régions visibles et UV	17

Chapitre II

Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de ZnO

II-1- Élaboration des couches minces de ZnO	18
II-1- Spray pyrolyse	18
II-1-1-1- Solution de départ (source)	20
II-1-1-2- Génération des gouttelettes (transport)	20
II-1-2- L'oxyde de Zinc (ZnO)	21

II-1-2-1- Le choix du ZnO	21
II-1-2-2- Le choix de procédé	21
II-2- Partie expérimentale.....	21
II-2-1- Montage expérimental utilisé.....	21
II-2-2- Choix du substrat de dépôt	22
II-2-3- Nettoyage des substrats.....	22
II-2-4- Les conditions expérimentales	23
II-2-5- Préparation de la solution.....	23
II-2-6- Dépôt des couches minces	24
II-3- Caractérisation Structurale	24
II-3-1- Diffraction des rayons X	24
II-3-2- Détermination de la taille des grains	26
II-4- Caractérisation optique	27
II-4-1- La spectroscopie UV-visible	27
II-4-2- Mesure de l'épaisseur	27
II-4-3- Détermination du coefficient d'absorption	28
II-4-4- Détermination du gap optique	28
II-4-5- Détermination de désordre (Energie d'Urbach)	29

Chapitre III :

Résultats et Discussions

III-1- Propriétés structurales	31
III-1-1- Taille des grains	32
III-2- Les propriétés optiques	33
III-2-1- Gap optique	35
III-2-2- Désordre (Energie d'Urbach)	36
Conclusion générale.....	39
Références bibliographiques	40

Introduction Générale

Introduction générale :

Aujourd'hui, la plupart des technologies sont utilisées pour minimiser les matériaux en nano-taille ainsi que nano-épaisseur conduisant à l'émergence de comportements nouveaux et uniques de ces matériaux dans les applications optiques, électriques, optoélectroniques, diélectriques, et ainsi de suite. Par conséquent, une nouvelle branche de la science des matériaux est appelée couches minces ou revêtements a été connue. La couche ou bien film mince peut être définie comme une mince couche de matériau, dont l'épaisseur varie de plusieurs nanomètres à quelques micromètres.

Les matériaux élaborés sous la forme de couches minces possèdent des propriétés physico-chimiques différentes de celles des matériaux massifs. Donc, pour obtenir des films minces de bonne qualité, il existe de nombreuses voies d'élaboration que l'on peut classer en voies physiques et voies chimiques. Les méthodes les plus connues en ce qui concerne la voie physique sont la pulvérisation cathodique et l'évaporation thermique. La technique privilégiée en ce qui concerne la voie chimique est la méthode dite du spray pyrolyse, c'est la méthode que nous avons utilisée.

Dans ce travail, on s'est intéressés à l'élaboration des couches minces d'oxyde de Zinc, ZnO est un matériau semi-conducteur de type n faisant partie de cette famille de TCO, ils présentent des propriétés structurales et optiques. La bande interdite est de nature directe varie de 3.3 eV à 3.4 eV [1]. Ces films ont été utilisés dans plusieurs domaines optoélectroniques tels que : capteurs à gaz, réacteurs photo catalytiques, 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 [2].

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

Ce travail est partagé selon trois chapitres différents :

- 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 décrit les différentes étapes expérimentales suivies pour l'élaboration des couches minces TCO. En premier lieu, nous décrivons les conditions expérimentales 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 présentons les résultats des propriétés structurales et optiques de nos films.
- Enfin, nous terminons cette mémoire par une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats obtenus.

Chapitre I

I-1- Définition des couches minces :

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat [2], l'une des dimensions (épaisseur) de ce dépôt a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques " μm ".

Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [3], La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants [2]. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important [4], 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. Le support (substrat) influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou les substrats de silicium monocristallin [2].

I-2- Les mécanismes de croissance :

Tous les procédés de films minces se font en trois étapes :

- a- Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer.
- b- Transport de ces espèces de la source vers le substrat.
- c- Dépôt et croissance de la couche sur le substrat.

I-2-1- Modes de croissance :

Une fois la coalescence des îlots terminée, l'apport de matière permet aux couches de se développer en épaisseur après un lent remplissage des canaux vides. La croissance peut être bidimensionnelle ou tridimensionnelle suivant les valeurs relatives des énergies d'interaction atome-atome du film et atome du film-atome du substrat [5].

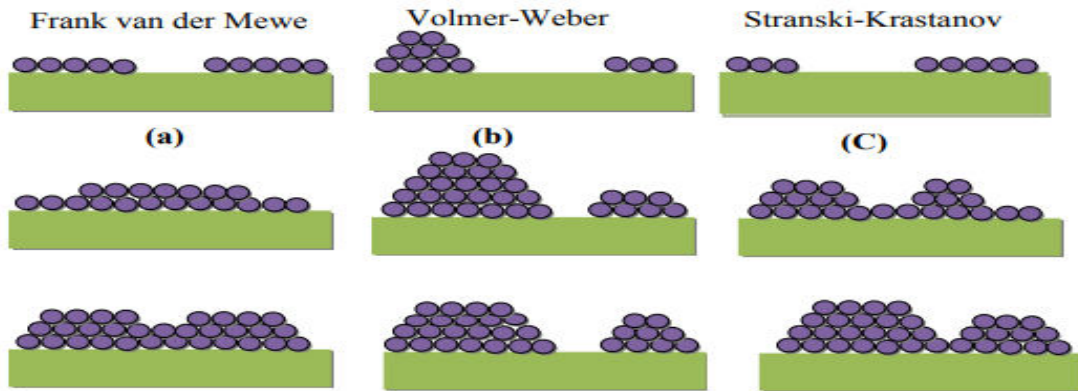


Figure (I-1): Les différents modes de croissance des couches minces : (a) la croissance en couches, (b) la croissance en îlots, (c) la croissance mixte.

I-3- Les techniques d'élaboration des couches minces :

Nous citons, ci-dessous, les principales méthodes les plus connues utilisées pour élaborer des couches minces suivant les deux techniques PVD et CVD ainsi qu'en phase liquide CBD. Les méthodes de dépôt physiques sont en général utilisées en recherche, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement et la qualité des films obtenus.

La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure (I-2) :

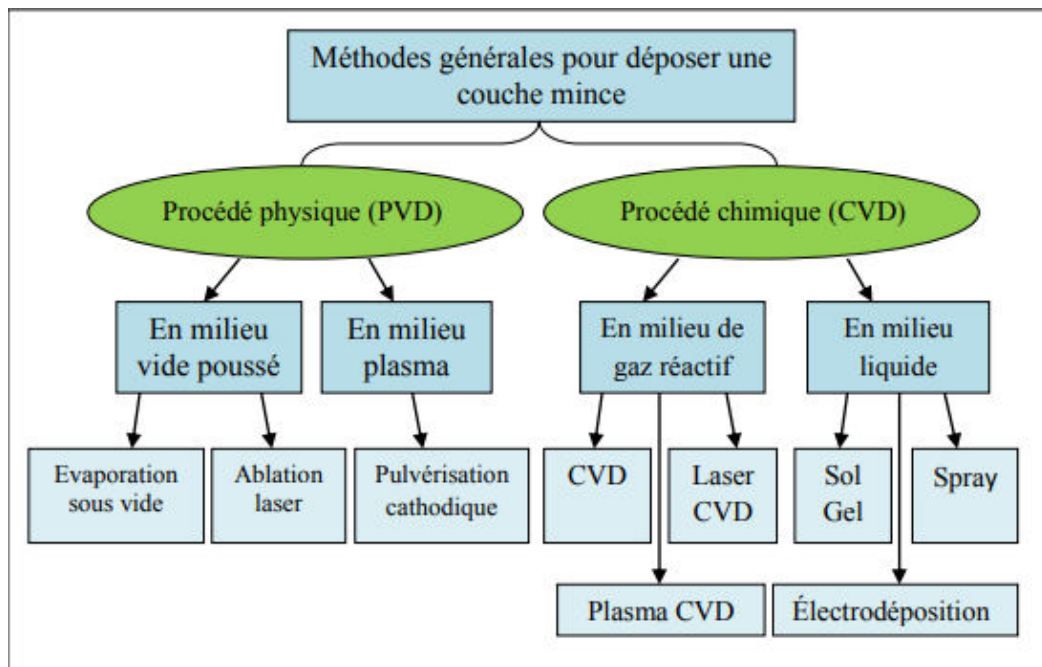


Figure (I-2) : Techniques et procédés de dépôt de couches minces.

I-3-1-Procédé physique :

a. Evaporation sous vide

L'évaporation sous vide est une technique qui consiste à évaporer le matériau à déposer en le chauffant à une température supérieure à sa température de fusion [6]. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir [7]. Les vapeurs du matériau à déposer sont obtenues en chauffant celui-ci par différents moyens: effet Joule, induction, canon à électron, faisceau laser ou arc électrique. L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa) [2].

Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes. Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire de donner au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur.

D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation sont :

- * la dissociation des oxydes.
- * la réaction des matériaux à évaporer dont lesquels ils sont en contacts.
- * les dégazages, la décomposition et les micros explosions des matériaux à évaporer.
- * la difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ.

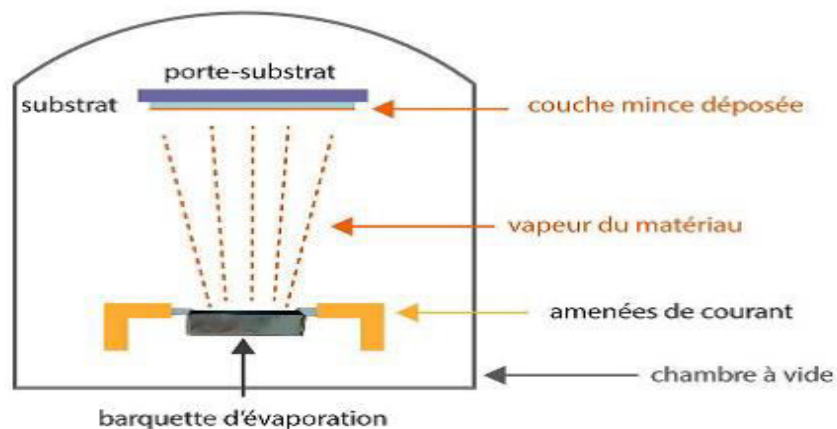


Figure (I-3) : Principe de l'évaporation sous vide.

b. Pulvérisation cathodique

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique (voir la figure I.4).

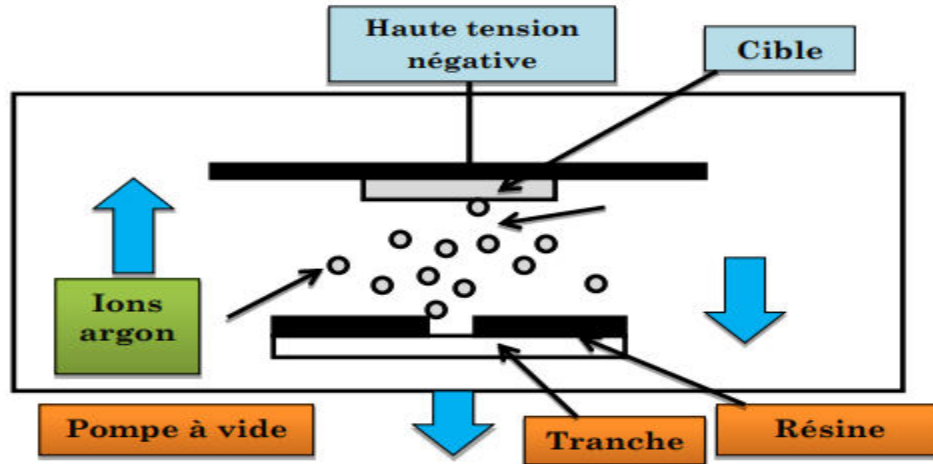


Figure (I-4) : Dépôt par pulvérisation cathodique.

Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer [9]. Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible.

L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de productions fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites.

Pour qu'un tel procédé fonctionne, il faut que :

- La décharge soit continûment maintenue durant toute une période de la forme d'onde AC. Cette condition est vérifiée si la fréquence est supérieure à 1 MHz. Dans ce cas, une période est plus courte que le temps nécessaire pour charger l'isolant et éteindre la décharge (temps de 1 à 10

ms). La plupart des plasmas sont générés à 13,56 MHz (fréquences réservées aux équipements industriels).

- Les électrons perdus par la surface isolante sont périodiquement régénérés. Cette condition est réalisée en régime établi, lorsque la charge positive accumulée à la surface de la cible lors de l'alternance négative est remplacée par des électrons incidents lors de l'alternance positive.

- Une configuration de champ électrique soit créée dans la chambre permettant aux ions d'énergie suffisante de bombarder et de pulvériser l'isolant de la cible. Pour vérifier cette condition un champ électrique doit exister en face de la cible pour accélérer les ions avec un énergie suffisante pour pulvériser le matériau de la cible. Un tel champ électrique est produit dans les systèmes RF par un phénomène appelé "auto polarisant" ou "self-bias".

- la pulvérisation dans la chambre soit limitée sur toutes les surfaces excepté la cible. Cette condition est remplie si la surface de la cible montée sur une électrode est petite devant la surface de l'autre électrode constituée de la chambre et du porte substrat ayant un point commun avec la masse du générateur RF.

- la puissance RF soit accordée à la décharge pour optimiser la vitesse de dépôt [10].

I-3-2-Procédé chimique :

a. Méthode Spray Pyrolyse

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [11]. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr [12].

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

- 1-Formation des gouttelettes à la sortie du bec.

- 2-Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

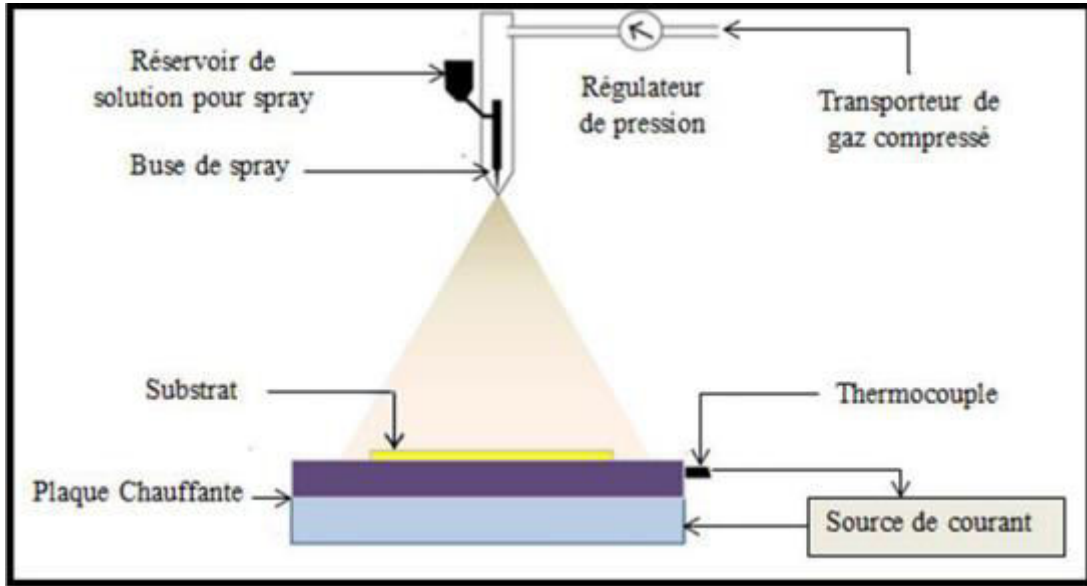


Figure (I-5) : Schéma du dispositif spray pyrolyse.

b. Méthode sol-gel

La technique sol-gel (correspondant à l'abréviation de «solution-gélification») est une méthode idéale pour fabriquer des matériaux céramiques, des poudres, des fibres et des films minces, et il est particulièrement bien adapté à la réalisation de revêtements tels que des couches minces d'oxydes [13, 14]. Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique, l'électronique, les biomatériaux, les senseurs (détection), les supports de séparation. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée.

La voie sol gel consiste à réaliser une solution stable (sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions (gel) au sein de laquelle réside le solvant initial.

On peut distinguer deux types principaux de précurseurs chimiques : des sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) ou des alcoxydes. L'agrégation ou la polymérisation de ces précurseurs conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel interconnecté et stable, appelé gel. La voie minérale consiste à disperser des cations métalliques dans une solution aqueuse afin que ses derniers s'hydrolysent pour former des liaisons métal-oxygène. Cette voie conduit principalement à des systèmes colloïdaux dans lesquels la proportion des charges électriques au

sein de la suspension détermine le mécanisme d'agrégation menant à la réalisation du gel. La voie organométallique, dont le principe est détaillé ci-après, est celle que nous avons utilisée [2].

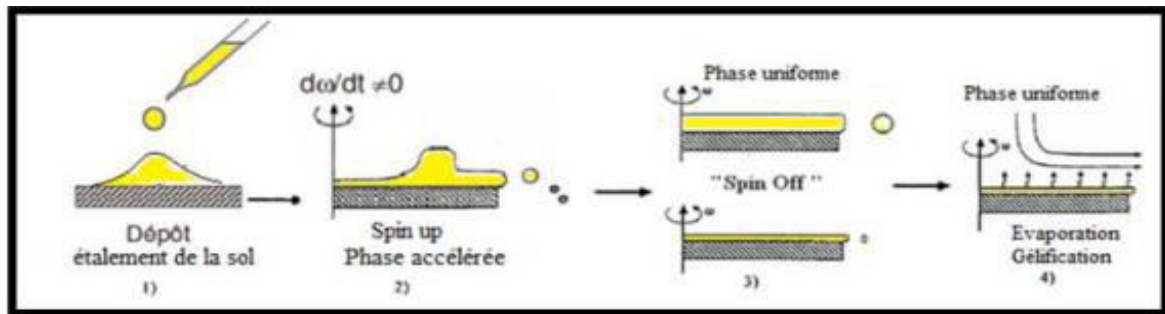
Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt de la solution Sol-Gel en couches minces sur un substrat donné. Ayant chacune leurs caractéristiques propres [15].

Les deux méthodes présentées ci-dessous sont les plus souvent utilisées.

- **Le spin-coating ou centrifugation :**

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation un excès de liquide sur un substrat [15]. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés [16]. Le spin-coating est utilisé pour la fabrication de couches minces inférieures à 1 μm .

Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, phases schématisées sur la figure :



Figure(I-6) : Dépôt de couches minces par spin coating.

- **Le dip-coating ou trempé :**

Les substrats sont trempés dans la solution et retirés à vitesse constante. Le film liquide s'écoule à la surface, adhère à la surface et se solidifie rapidement grâce à l'évaporation du solvant [17]. Dans ce cas, les réactions d'hydrolyse condensation sont initiées par la vapeur d'eau de l'atmosphère ambiante et les radicaux hydroxyles fixés à La réalisation des couches par dip-coating s'effectue en trois temps :

- 1- la préparation des substrats.
- 2- le dépôt du film par "dip-coating".
- 3- le séchage et le traitement thermique [17].

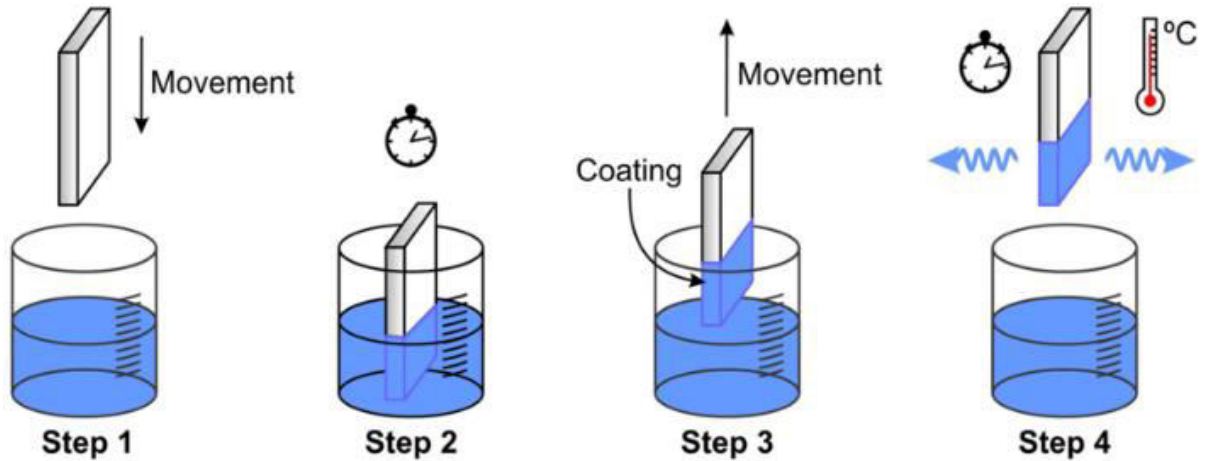


Figure (I-7) : Les différentes étapes pour l'obtention d'un dépôt par (dip-coating).

I-4- Les oxydes transparents conducteurs TCO:

I-4-1- Définition :

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) sont des matériaux électriquement conducteurs avec une faible absorption des ondes électromagnétiques dans la région visible du spectre. Les TCOs ont été observés pour la première fois en 1907 lors de la découverte des couches minces de l'oxyde de cadmium (CdO) [18]. Les avancées dans le domaine TCOs n'ont réellement émergé que dans les années 1930- 1940, avec notamment deux brevets portant sur l'oxyde d'étain (SnO_2) non dopé et dopé déposés respectivement en 1931 et 1942 [19]. Ils sont utilisés dans diverses applications telles que les écrans plats, les cellules solaires, les diodes électroluminescentes (DEL), les interfaces opto-électriques, les écrans tactiles et les dégivrateurs et antibuée de vitres d'automobiles. A ce jour, les TCOs les plus connus, performants et utilisés sont des composés binaires tels que In_2O_3 , ZnO ou SnO_2 , et/ou leurs dérivés comme par exemple $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, $\text{ZnO}:\text{Al}$ ou encore $\text{SnO}_2:\text{F}$, qui sont élaborés par des techniques chimiques et physiques [20].

Parmi les matériaux TCO, on s'intéresse dans notre étude à ZnO car il a de nombreuses applications dans les objets du quotidien et ils ont démontré les meilleures propriétés par rapport aux autres matériaux. De plus, (la figure 1.8) montre l'évolution de nombre des publications de ZnO depuis les années 2011 jusqu'en 2020.

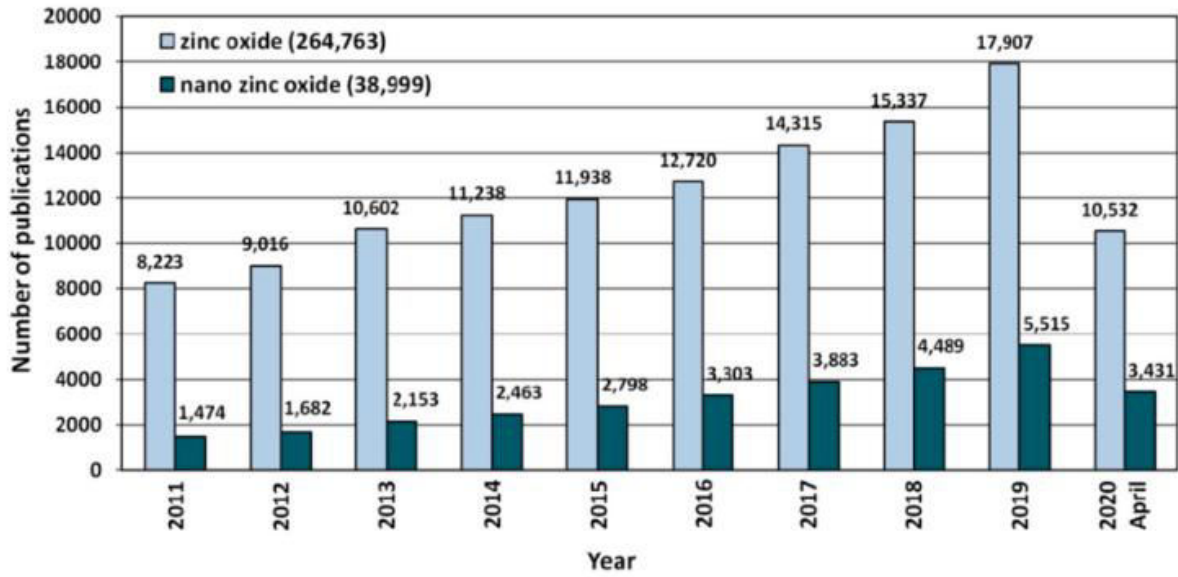


Figure (I-8): Nombre de publications des couches minces à base de ZnO [19].

I-4-2- Applications des TCO :

Les TCOs sont des matériaux à haute transparence dans le domaine visible et à bonne conductivité et pour cette coexistence de propriétés électriques et optiques, les TCOs ont été attirés plus intentionnellement dans la recherche et l'industrie, ils sont à la base de nombreuses applications et de divers composants tels que [19-20] :

- Cellule photovoltaïque.
- Systèmes optoélectroniques.
- Capteurs de gaz.
- Écrans tactiles.
- Écrans plats.
- Miroirs et vitres électro chromes.
- Fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours...).

I-4-3- Critères de choix d'un TCO :

L'appréciation quantitative de la performance d'un TCO est donnée par le facteur de qualité Q (facteur de mérite ou facteur de mérite) qui est défini comme le rapport Conductivité électrique (σ)/Absorbance optique dans le visible (α) selon l'équation suivante :

$$Q = \frac{\sigma}{\alpha} = \left(\frac{1}{R_{sq} \ln(T+R)} \right) \dots \dots \dots \text{I-1}$$

Où:

σ ($\Omega\cdot\text{cm}$)-1 : Conductivité.

α (cm^{-1}) : Coefficient d'absorption

R_{sq} : Résistance carré.

T (%) : Transmission totale.

R (%) : Réflexion totale.

Il est à noter que le facteur de mérite donne une bonne estimation des performances des TCOs de même microstructure [21], mais il existe d'autres paramètres qui déterminent le choix d'un TCO comme la stabilité du TCO (thermique, chimique et mécanique), la toxicité et la température de dépôt.

Tableau (I-1) : Facteur de qualité σ / A pour quelques TCOs [22].

Matériau	Résistance par carré : (Ω_{sq})	Absorbance dans le visible : A	Facteur de qualité : Q (Ω^{-1})
ZnO:F	5	0.03	7
Cd ₂ SnO ₄	7.2	0.02	7
ZnO:Al	3.8	0.05	5
In ₂ O ₃ :Sn	6	0.04	4
SnO ₂ :F	8	0.04	3
ZnO:Ga	3	0.12	3
ZnO:B	8	0.06	2
SnO ₂ :Sb	20	0.12	0.4
ZnO:In	20	0.2	0.02

I-5- L'oxyde de zinc (ZnO) :

I-5-1- Propriétés de ZnO :

I-5-1-1- Propriétés structurales:

L'oxyde de zinc (ZnO) se trouve à l'état naturel sous le nom de Zincite, il peut cristalliser en trois phases cristallographiques comme le montre la figure I.10, selon les conditions d'élaboration : la structure cubique du sel gemme (NaCl), la structure hexagonale Structure wurtzite et la structure zinc blende.

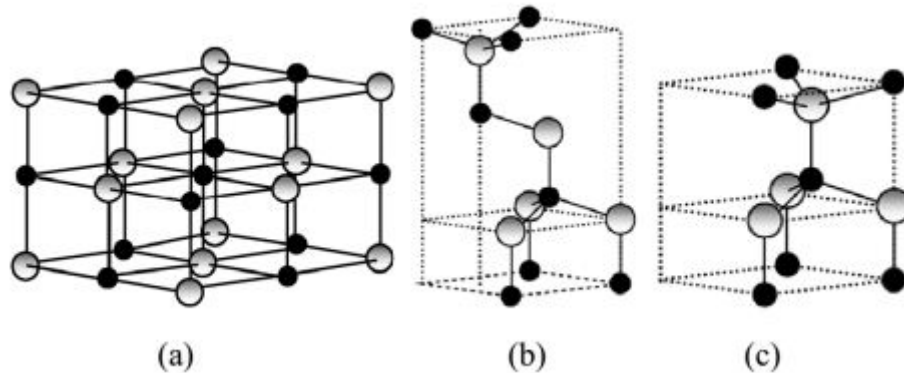


Figure (I-9) : Structures cristallines de ZnO : (a) Sel gemme cubique. (b) Blende de zinc cubique. (c) Wurtzite hexagonale (atomes de zinc en gris et d'oxygène en noir).

La structure Blende est obtenue lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique, la structure Rocksalt est observée sous de très hautes pressions [~ 10 GPa], la structure thermodynamiquement stable à température ambiante est la structure hexagonale Wurtzite avec les paramètres de maille $a = b = 3.249 \text{ \AA}$, $c = 5.204 \text{ \AA}$. Dans cette structure, chaque ion Zn est entouré de tétraèdres d'ions O, et inversement, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0.11 \AA dans une direction parallèle à l'axe c [23].

Tableau I-2 Quelques propriétés du ZnO dans la structure wurtzite.

Propriétés	Paramètres (Valeur) à 300 K
Structure cristalline	wurtzite
Paramètres de réseau	$a=3.249 \text{ \AA}$ et $c=5.2042 \text{ \AA}$
Indice de réfraction	2.008 - 2.029
énergie de bande interdite	3.37 eV, directe
Point de fusion	1975 °C
Densité (g/cm^3)	5.606
Masse effective des électrons	$0.28 m_0$
Énergie de liaison des excitons	60 meV

I-5-1-2- Propriétés optiques:

Pour l'utilisation de l'oxyde de zinc dans diverses applications, ses différentes propriétés optiques telles que la transmission, l'absorption, le gap optique et la photoluminescence ont été étudiées par plusieurs auteurs, les résultats de la recherche montrent que sa propriété optique est liée à plusieurs paramètres que nous citons : l'épaisseur, le gap optique, la rugosité de surface, le dopage, la qualité cristalline du film et la méthode de dépôt [24-27]. L'oxyde de zinc est typiquement un matériau transparent dans le visible du fait de son large gap, l'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous forme massive est égal à 2.0 [28-31] mais dans le cas de la forme couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient selon les conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie de 1.90 à 2.20 [32].

Tableau (I-3) : donne quelques propriétés optiques du ZnO.

Propriétés	Valeurs
Transmission dans le visible (%)	80 - 90
Indice de réfraction à 560 nm	1.8 – 1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013 – 2.029
Coefficient d'absorption (cm-1)	10^4
Gap optique (eV)	3.3

I-6- Applications de couches minces ZnO:

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles de recevoir des nombreuses applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique.

I-6-1- Application aux photopiles solaires :

Les progrès réalisés durant les dernières années dans la filière des photopiles solaires en couches minces à base de ZnO sont remarquables. La structure de base d'une telle cellule est donnée par la figure I-10 :

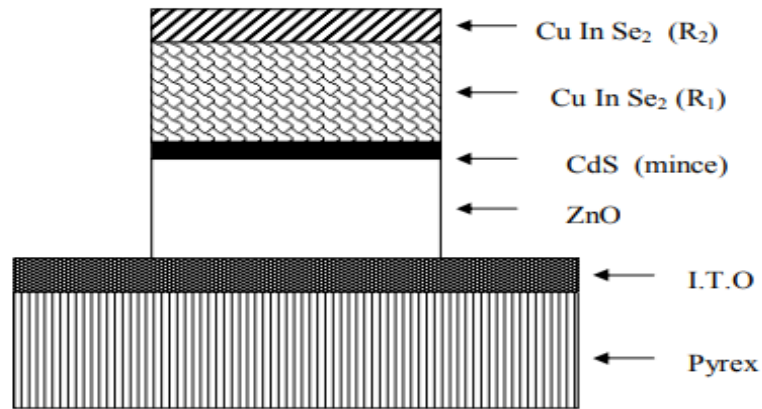


Figure (I-10) : Coupe de la cellule $CuInSe_2$ (R_2/R_1)/ CdS (mince)/ ZnO /I.T.O/Pyrex

Cette cellule solaire est composée d'un empilement des couches déposées suivant l'ordre suivant :

Une électrode transparente et conductrice d'I.T.O (oxyde d'indium dopé étain) est déposée sur une lame de pyrex qui est utilisée comme contact arrière. Ensuite une couche d'oxyde de zinc " ZnO " non dopée ou dopée à l'Al ou à l'In est déposée sur la couche d'I.T.O.

Pour former la jonction, on dépose le $CuInSe_2$ en deux étapes :

- Une première couche R_1 de grande résistivité ($\rho = 10 \text{ KW cm}$; $e = 1 \text{ à } 1.5 \text{ }\mu\text{m}$) formant l'hétérojonction avec le CdS mince.
- Une deuxième couche de faible résistivité ($r = 10^{-1} \text{ W cm}$; $e = 0.8 \text{ à } 1 \text{ }\mu\text{m}$) permettant la prise de contact et jouant le rôle de miroir pour les porteurs minoritaires [33].

Par rapport à la photopile type $CdS/CuInSe_2$, l'introduction de ZnO permet un élargissement de la fenêtre. Ceci va permettre un accroissement du courant de court circuit. L'augmentation de la photo courant provient du fait que :

- ZnO transmet les photons dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 520nm et 380 nm jusqu'au $CuInSe_2$ alors que normalement ils sont absorbés dans le CdS épais.
- ZnO réduit les pertes par réflexion au delà du spectre visible.

Plusieurs facteurs limitent le photo courant et notamment :

- les réflexions optiques
- l'absorption optique non désirée dans la couche frontale

- l'absorption optique incomplète dans la couche absorbante
- la collecte incomplète des porteurs minoritaires

Pour y remédier, il faudrait :

- améliorer la structure et la conductivité de la couche frontale transparente de ZnO, afin de réduire les pertes par réflexions et par absorption plasma.
- Réduire l'épaisseur de la couche absorbante de CuInSe₂
- Utiliser un réflecteur arrière ce qui susciterait l'absorption des photons dans la région active du composant.

Améliorer la durée de vie des porteurs minoritaires et/ou utiliser des miroirs (par exemple : BSF : champ de surface arrière) pour les porteurs minoritaires, ce qui devrait augmenter la réponse vers les grandes longueurs d'ondes [34].

I-6-2- Applications piézoélectriques :

Les matériaux piézoélectriques sont des composés particulièrement intéressants en électronique, notamment dans les filtres à ondes acoustiques de surface SAW (Surface Acoustique Wave). Des filtres ont été développés avec des matériaux conventionnels. Le schéma de principe d'un tel filtre est présenté sur la figure..... Le signal électrique d'entrée génère une déformation qui devient une onde progressive dans un matériau piézoélectrique recouvert avec des électrodes interdigitées et lithographiées en surface. Cette onde de déformation se propage à la vitesse du son vers l'extrémité opposée et engendre, par effet piézoélectrique inverse, une tension qui est la réplique de la tension d'entrée. L'effet filtre apparaît dans le fait que seuls sont propagés les signaux ayant une fréquence dans une bande de fréquence. Elle est centrée sur une fréquence moyenne $F = V / \lambda$ où V représente la vitesse du son dans le matériau piézoélectrique et λ la distance interdigital de l'entrée. Avec les matériaux conventionnels tels que le quartz, le niobate de lithium (LiNbO₃) ou l'oxyde de zinc, la vitesse du son varie de 2500 à 4500 m/s. La fréquence centrale F du filtre est de l'ordre de 2,5 GHz. Pour aller au-delà, les chercheurs ont imaginé de générer l'onde acoustique de déformation dans un matériau piézoélectrique et la faire propager dans le diamant qui présente une vitesse de propagation du son deux à trois fois plus élevée que dans les matériaux piézoélectriques conventionnels. En utilisant du ZnO ou du LiNbO₃ sur du diamant CVD, la vitesse du son équivalente est de l'ordre de 10000 m/s.

L'énergie transmise dépend fortement du couplage à l'interface entre les deux couches actives. La dimension d'un tel filtre est de l'ordre de quelques centaines de microns [35, 36].

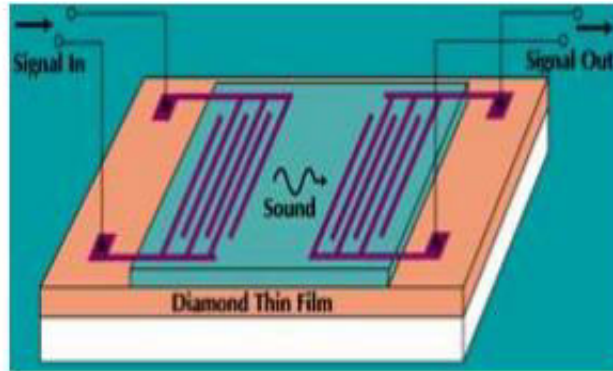


Figure (I-11): Filtre à ondes acoustiques de surface utilisant un film piézoélectrique (ZnO, LiNbO₃) sur un film de diamant CVD polycristallin déposé sur un substrat de silicium.

I-6-3- Applications optoélectroniques dans les régions visibles et UV :

Depuis plusieurs années, un effort de recherche important a été développé dans les domaines des applications des semiconducteurs à large bande interdite tel que le ZnO en optoélectroniques. Les principaux objectifs sont la réalisation de détecteurs ultraviolets UV et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. Cependant, l'enjeu du développement des émetteurs bleus est considérable puisque l'émission bleue est le dernier élément nécessaire en émetteur solide à la reconstitution de la lumière blanche. Les films de ZnO peuvent alors trouver des applications dans les affiches couleurs sur écrans plats. D'autres part, le développement de laser bleus et UV permet de réduire le diamètre de focalisation du faisceau émis, et donc, la mise au point de tête de lecteurs capables de lire des données stockées en grande densité [33].

Chapitre II

Dans ce chapitre nous avons présenté la technique de dépôt et de caractérisation adoptés dans notre étude. Nous avons rappelé le principe de dépôt par spray et ensuite présenté le système de dépôt que nous avons réalisé au laboratoire.

Nous avons aussi exposé les différentes techniques utilisées pour caractériser et mesurer les propriétés structurales et optiques.

II-1-Élaboration des couches minces de ZnO :

II-1-1-Spray pyrolyse :

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

- Spray : est un mot anglais qui indique Jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur.

- La pyrolyse : est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tous autres oxydants une dégradation des produits chimiques à des plus petites molécules volatiles [37].

Choix de cette technique a été motivé au regard de nombreux avantages:

- * Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.

- * La rapidité et la simplicité de mise en œuvre.

- * L'obtention des couches de grande surface.

- * Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un Spray.

- * Le bon contrôle de la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.

- * La bonne qualité des couches minces préparées par cette technique.

- * Le faible coût de la technique.

Le dispositif expérimental utilisé est schématisé dans la figure suivante :

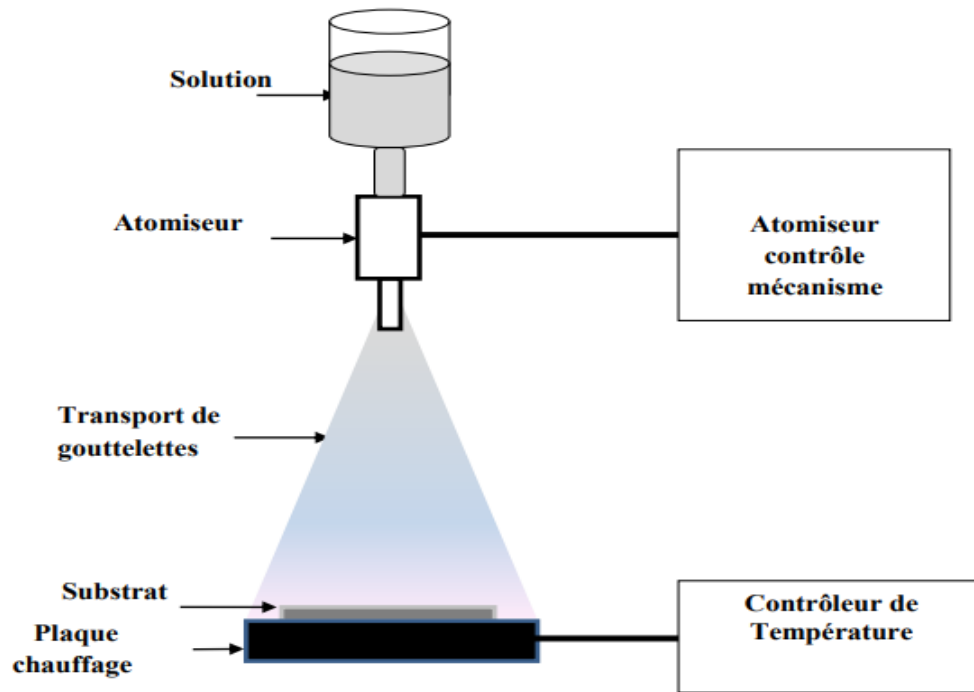


Figure (II-1) : Montage expérimental du système de spray pyrolyse.

- Un compresseur qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable (dans notre étude la pression de travail est égale à 2 bar). Celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.

- Une enceinte est formée d'un rectangle ayant deux trous. L'un, relié au compresseur, assure l'arrivée de l'air et l'autre c'est un collecteur qui est relié au bec d'éjection des gouttelettes. L'ensemble est placé sur un élévateur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.

- Un atomiseur ou un nébuliseur (bec), qui, sous l'effet de la pression, permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelettes très fines.

- Un thermomètre qui permet de mesurer la température.

- Un thermostat qui permet de fixer la température de travail.

- Une porte substrat qui est formé par une plaque chauffante (résistance électrique) dont la température peut être régulée à l'aide d'un thermostat et un thermocouple.

II-1-1-1-Solution de départ (source) :

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ). Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates de zinc qui sont rangés dans la catégorie des réactives [38].

L'alcool (méthanol) et l'eau distillée employés comme dissolvants [39]. Dans la solution de base, il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, ou les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, il faut ajouter une petite quantité d'acide (par exemple : nitrique). La concentration de la solution généralement peut être variée de 0,01 à quelque mol/l [40].

Dans le littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci qui permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [41].

II-1-1-2- Génération des gouttelettes (transport) :

L'homogénéité du matériau déposé peut être rudement 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 produites par les atomiseurs [42]. Concernant l'atomiseur (bec), dispositif de la production des gouttelettes et leurs dispersion dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse [43], par exemples : pneumatique (l'air est le gaz vecteur), ultrasonique [44], par gravitation,... etc.

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat sous l'effet de la compression d'un gaz. Le conduit de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, tel qu'O₂ pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de N₂ ou un gaz inerte est employé pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N₂ et H₂ est employé en tant que gaz porteur [45].

II-1-2-L'oxyde de Zinc (ZnO) :

II-1-2-1-Le choix du ZnO :

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production. De plus, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, est beaucoup plus stable que le SnO₂ et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma [46]. Ceci est important car le procédé utilisé pour déposer les couches de silicium dans notre laboratoire implique un plasma d'hydrogène. Comme les couches de silicium sont, dans beaucoup de cas, déposées sur la couche de TCO, celle-ci est donc obligatoirement exposée à ce genre de plasma.

II-1-2-2- Le choix de procédé:

La technique de spray pyrolyse, a été attrayante pendant longtemps en raison de sa simplicité de concevoir, à prix réduit et principe fonctionnant facile. En cela le processus, les gouttelettes de jet frappent le substrat directement là où la réaction pyrolytique a lieu menant à la formation d'une couche mince. La qualité du déposée le film souffre de la grande irrégularité et du microporosité. Il n'est pas toujours possible d'employer de tels films pour dispositifs. Pour obtenir un film de ZnO de dispositif-qualité, on peut employer une méthode de la déposition en phase vapeur (CVD). Bien que La CVD peut produire le film de qualité très bonne, il est compliquée et coûteux.

Récemment, Singh et Basu [47] développés une nouvelle méthode indigène connue sous le nom de méthode de spray-CVD. C'est une combinaison de pyrolyse chimique de jet et CVD. Ils ont modifié la pyrolyse de jet méthode de sorte que le dépôt se produise de la phase de vapeur. Un modèle de couche de frontière du dépôt a été suggéré par Dutta et Basu [20], La qualité de film est lointaine améliorer que le film déposé par pyrolyse de jet, pourtant le système est peu coûteux et simple.

Dans le travail actuel la même méthode a été employée, pour déposer une couche mince de ZnO.

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. Un banc de dépôt de couches minces par spray pyrolyse ultrasonique.

Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point est montré sur la figure II-2 :



Figure (II-2) : Les principaux outils de notre l'expérience

II-2-2- Choix du substrat de dépôt :

Les couches de ZnO étudiés sont déposées sur un type de substrats :

- Substrats en verre (solide glass) :

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

II-2-3- Nettoyage des substrats :

Comme nous l'avons évoqué, ces substrats nécessitent une préparation particulière afin qu'ils servent de support au dépôt.

Le nettoyage des substrats est une étape très importante qui s'effectue dans un endroit propre, car cette étape détermine les qualités d'adhérence et d'homogénéité des couches déposées. Les substrats doivent être dépourvus de graisses, de rayures et d'impuretés comme la poussière. Le mode opératoire du nettoyage des substrats que nous l'avons choisi est le suivant :

- Rinçage à l'eau distillée (5 min)
- Rinçage à méthanol (5 min).
- Et enfin, séchage avec un papier optique.



Figure (II-3) : 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

Solution de précurseurs	Échantillon	Température du substrat (c°)	Molarité (mol/l)	Distance bec substrat (cm)	Temps de dépôt (min)
acétate de zinc $C_4H_6O_4Zn.2H_2O$	1	400	0.1	20	2.5
	2				5
	3				7.5
	4				10

II-2-5- Préparation de la solution :

Dans ce travail, nous avons utilisé les précurseurs suivants: l'acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn.2H_2O$), comme des matériaux sources que nous avons dissous dans du méthanol avec concentration de solution 0.1 M. Nous avons préparé de couches minces de ZnO, Les conditions de préparation des couches sont rapportées dans le Tableau.

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 place le porte substrat au dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température. Pour éviter le choc thermique des substrats le porte substrat est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour les dépôts (400°C).

Lorsque le chauffage est réalisé, on commence la pulvérisation, des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque, par pyrolyse, l'activation de la réaction chimique entre les composés, le dissolvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince.

En fin du processus de dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermique qui risquent de casser le verre, ensuite on récupère nos échantillons.



Figure (II.4) : couche mince ZnO élaboré par spray pyrolyse

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 et d'autres paramètres cristallins.

Les données collectées sont présentées sous forme de spectre, dit diffractogramme. 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 cataloguées dans les bases de données (fichier J.C.P.D.S : Joint Commette for Powder Diffraction Standards) ou dans la littérature, pour confirmer ou infirmer la formation d'une phase cristalline [48].

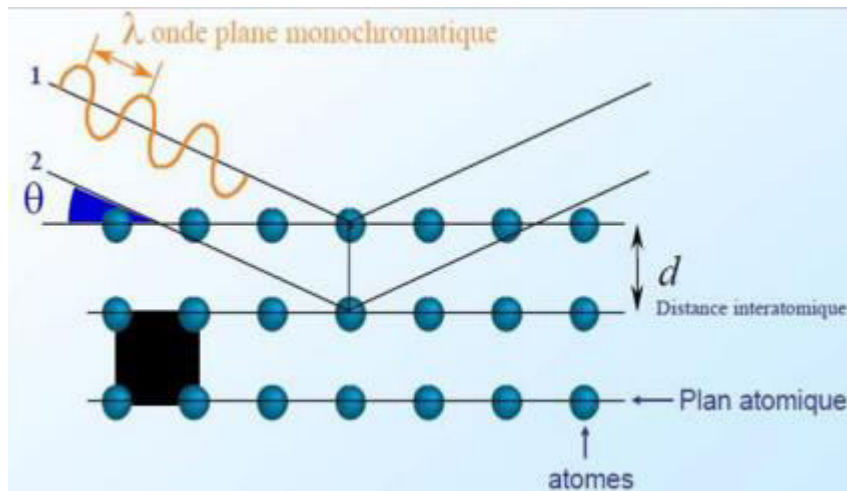


Figure (II-5): Famille de plans cristallins en condition de Bragg [49] .

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg [50].

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad \text{II-1}$$

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-3-2- Détermination de la taille des grains :

Dans un premier temps, il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites des phases des dépôts en utilisant la formule de Scherrer [51-54] donnée par la relation :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{II-2}$$

Où :

D : est la taille des grains en (nm).

λ : La longueur d'onde des rayons X (Å).

β : Est la largeur à mi-hauteur du pic calculé en radians (FWHM : full width at half maximum), la figure II-6.

K : est une constante voisine de l'unité égale à 0,9.

θ : est l'angle de diffraction en degrés.

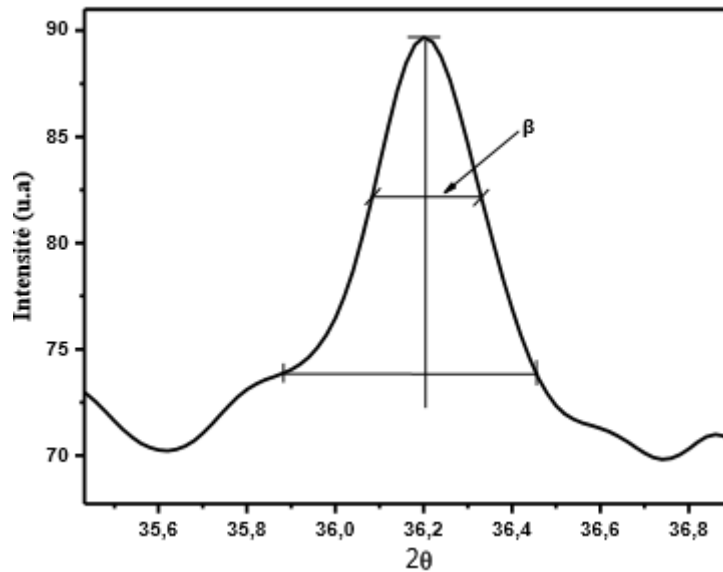


Figure (II-6) : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

II-4- Caractérisation optique :

II-4-1- La spectroscopie UV-visible :

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la **figure II-7**, par lequel 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 (190-100 nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film, la limite d'absorption et de déterminer sa bande interdite [55].

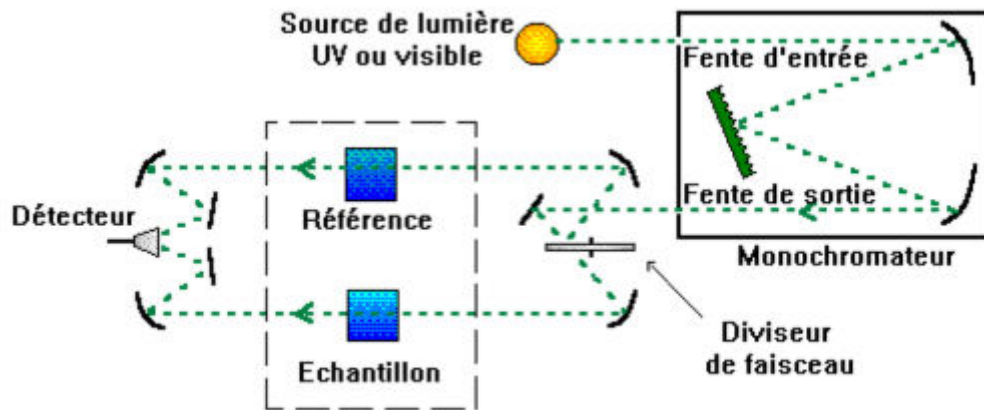


Figure (II-7) : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [56].

II-4-2-Mesure de l'épaisseur :

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.8. 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 [4].

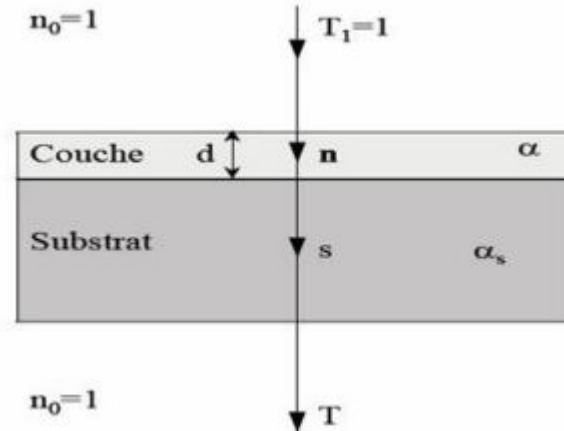


Figure (II.8) : Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais [57].

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, nous pouvons déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance T en (%) qui correspond à une énergie selon la loi de Beer-Lambert [58].

$$T = e^{-\alpha d} \quad \text{II-5}$$

Ou :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \quad \text{II-6}$$

d : épaisseur de l'échantillon.

T : transmission mesurée.

On constate qu'à partir d'un spectre de transmission dans le visible l'épaisseur d du matériau n, λ et le gap optique.

II-4-4- Détermination du gap optique :

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du TCO, le coefficient d'absorption « α » s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante : [59]

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad \text{II-7}$$

A : est une constante.

E_g : Gap optique [eV].

$h\nu$: l'énergie d'un photon.

En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ (sachant que $h\nu[\text{eV}] = hc/\lambda(\text{\AA}) = 12400/\lambda(\text{\AA})$). On peut déterminer par extrapolation jusqu'à $(\alpha h\nu)^2 = 0$ et on obtient la valeur de E_g , comme l'exemple de la **figure II-9**

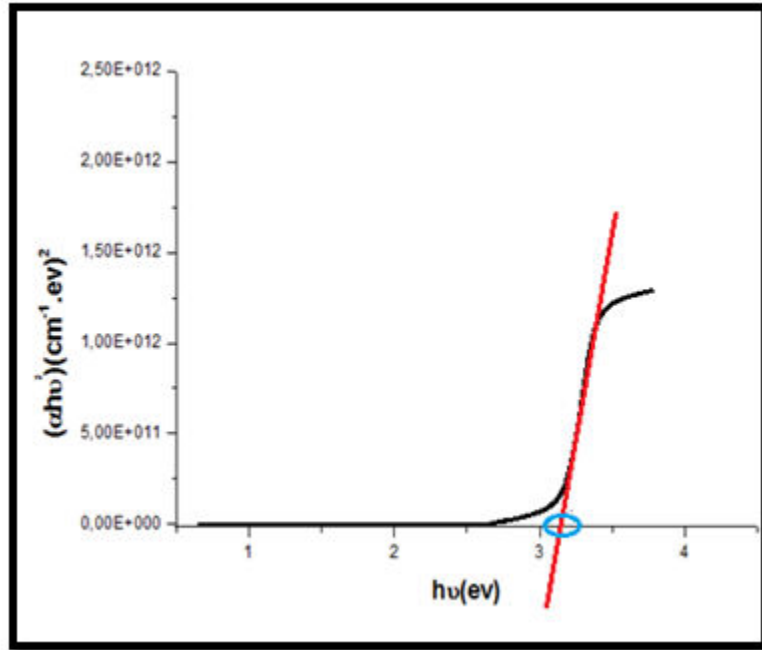


Figure (II-9) : Détermination du gap optique selon la loi du Tauc

II-4-5- Détermination de désordre (Energie d'Urbach) :

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de la queue d'Urbach (E_U). D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [4] :

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad \text{II-8}$$

α_0 : est constant

E_u : l'énergie d'Urbach (Désordre)

En traçant $\ln\alpha$ en fonction de $(h\nu)$ (**figure II-10**), on peut accéder à la détermination de la valeur d' E_U :

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{h\nu}{E_u} \quad \text{II-9}$$

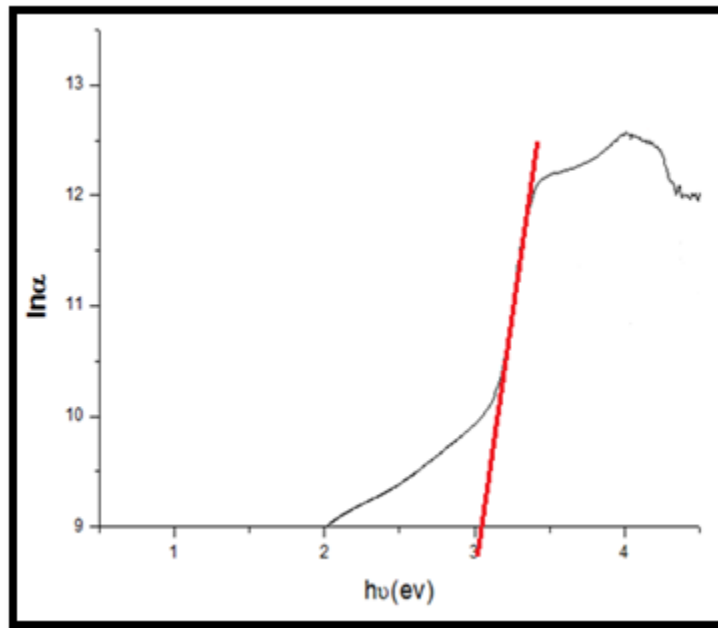


Figure (II-10) : Détermination de l'énergie d'Urbach à partir de la variation de $(\ln \alpha)$ en fonction de $(h\nu)$

Chapitre III

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail portant sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées avec différents temps de dépôts par la technique de spray pyrolyse. L'influence du temps de dépôt sur les propriétés structurales et optiques a été étudiée.

Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques. La diffraction des rayons X pour l'étude de la structure et la taille des grains. La transmission optique dans l'UV-visible pour la détermination des propriétés optiques fondamentales, en l'occurrence, le gap optique et le désordre. Notons que ces différentes méthodes de caractérisation ont été développées dans le chapitre II.

III-1-Propriétés structurales :

La figure III-1 montre une série de diffractogrammes des rayons X des films de ZnO déposés avec différents temps de dépôt. Tous les films obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite [60] et d'une orientation préférentielle suivant l'axe c perpendiculaire au substrat. En effet, tous les spectres de nos films représentent le même pic dominant (002) qui est situé autour de l'angle 34.5° , est le plus intense, puis augmente progressivement avec l'augmentation d temps de dépôt et qui signifie que l'axe cristallographique c, perpendiculaire au substrat. On remarque qu'en plus de la direction normale (002) dans tous les couches, il y'a émergence des autres pics (001) et (101). Ce résultat confirme la qualité des couches déposées.

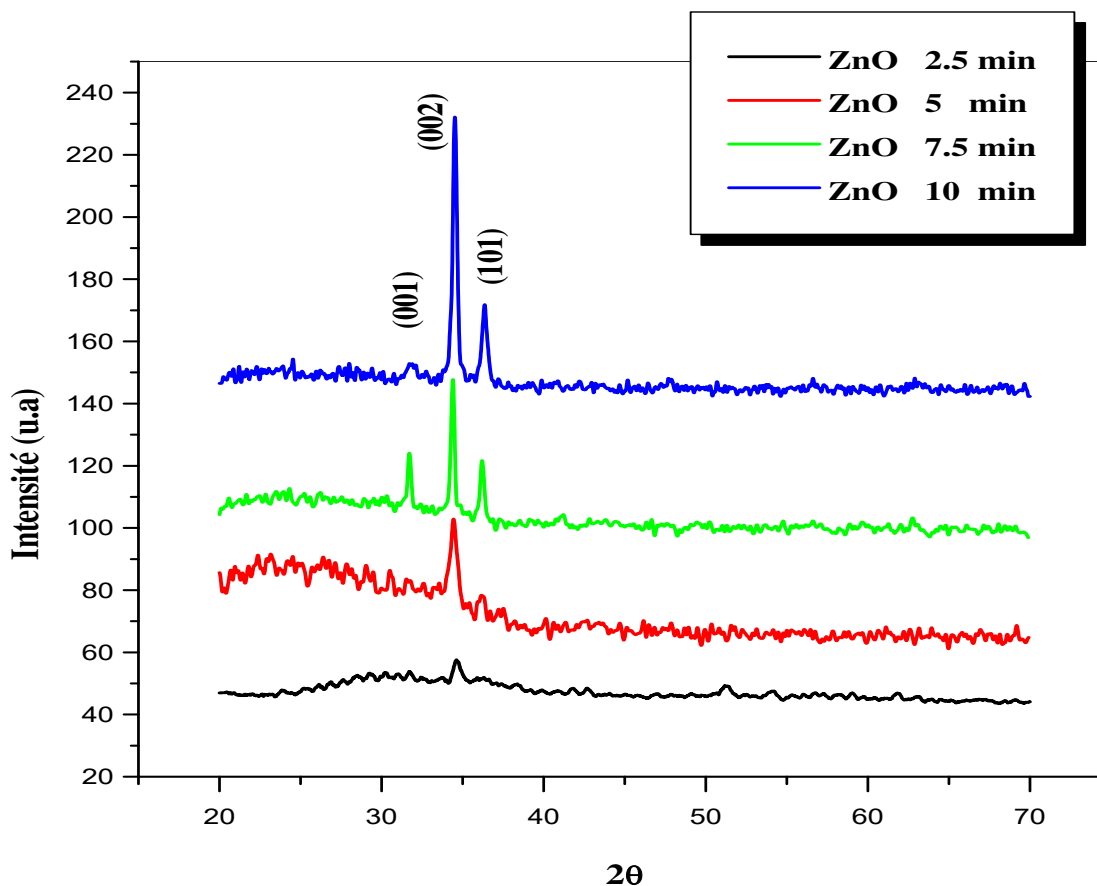


Figure (III-1) : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO

III-1-1-Taille des grains :

La taille des grains des diverses couches ZnO a été calculé à partir de la largeur à mi hauteur du pic (002). Notons que ce pic est le plus intense dans le cas couches ZnO. Les résultats de la variation, en fonction du temps de dépôt, de la taille des grains présenté sur la figure III.2. On observe une augmentation de la taille des grains avec l'augmentation de temps de dépôt entre 9,66 et 16,67 nm, cette augmentation de la taille des grains due à l'amélioration de la cristallinité des films 2.5, 5 et 10 min et cette augmentation interprétée par l'émergence des pics (001) et (101) lorsque $T_d = 7.5$ et 10 min [61].

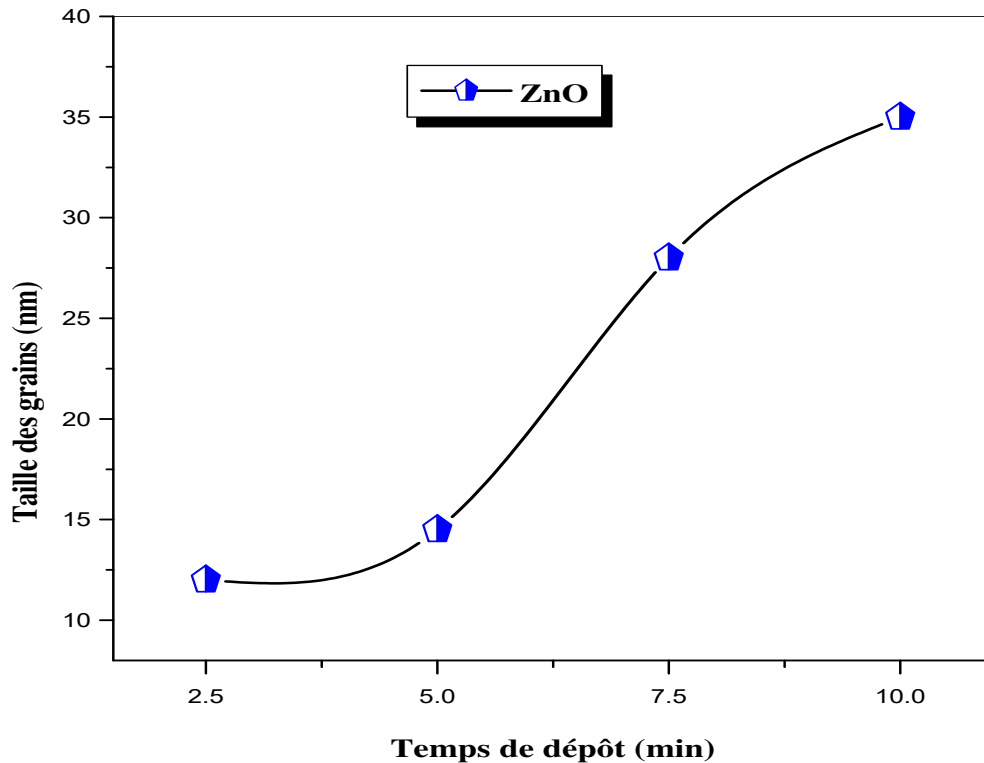


Figure (II-2) : Variation de la taille des grains des couches minces en fonction du temps de dépôt.

III.2. Les propriétés optiques :

Les caractérisations optiques ont été basées sur la spectroscopie de transmission dans l'UV- Visible. En effet, comme il a été détaillé dans le chapitre précédent, l'exploitation des spectres nous permet de calculer le gap optique. Sur la figure III.3 on a regroupés les spectres de transmission, dans la gamme de 300 à 1100 nm, des films de ZnO déposés avec différents temps de dépôts. Bien que l'allure générale des spectres soit identique, ceux-ci sont composés de deux régions:

- Une région de forte transparence située entre 400 et 1100 nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 80 à 90%. Cette valeur, rapportée par plusieurs auteurs [62], confère aux couches minces de ZnO élaborées avec différents temps de dépôt, le caractère de transparence dans le visible. Ceci confirme que les températures de dépôt optimales permettant d'obtenir des films ZnO transparents, uniformes et stœchiométriques se situent

au voisinage de 400°C. Notons que le choix de cette température de substrat optimum est basé sur les travaux antérieurs réalisés au sein de notre équipe

- Une région de forte absorption. Cette région correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400\text{nm}$) dans les films de ZnO élaborés avec différents temps de dépôt. 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, on observe, avec l'augmentation du temps de dépôt, un décalage du seuil d'absorption vers les faibles énergies. Le décalage dans le seuil d'absorption est aussi égal à la variation du gap E_g [63].

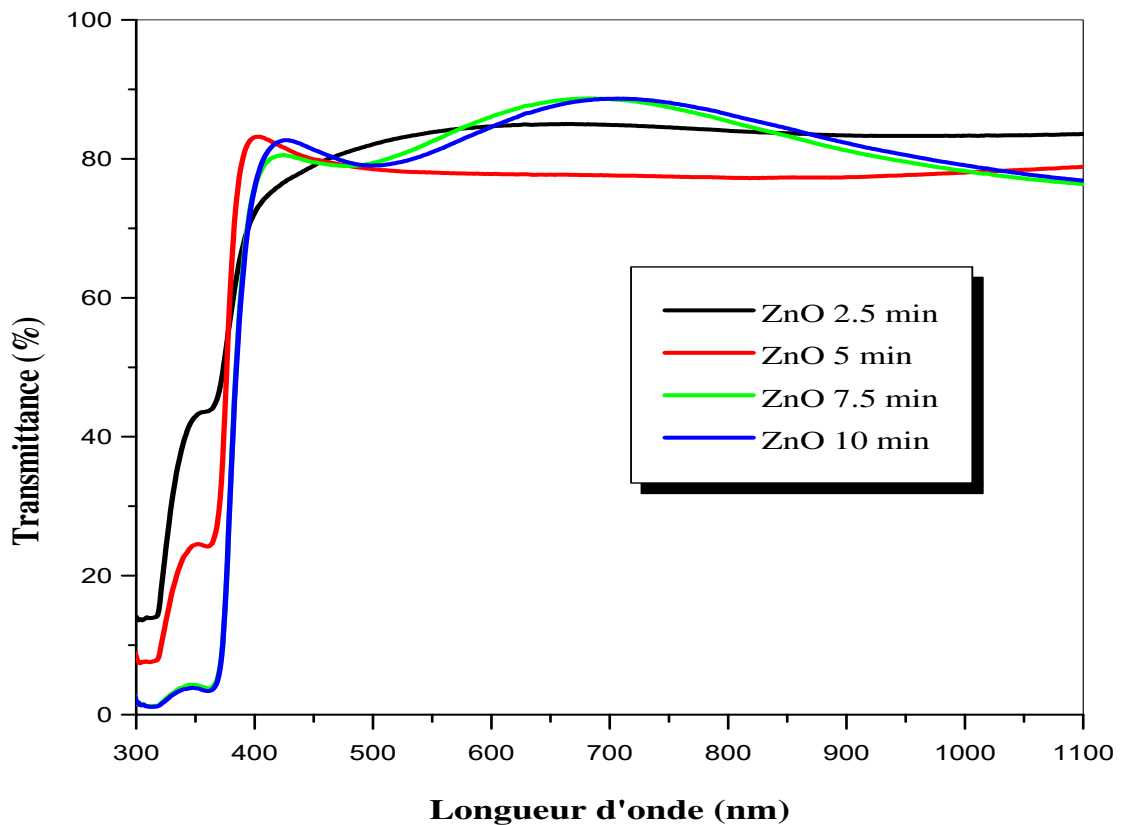


Figure (III-3) : Variation de la transmittance en fonction de longueur d'onde.

III-2-1-Gap optique :

A partir de la région de chute de la transmittance (~ 400 nm), nous avons déduit le gap optique de nos films. Ce dernier est estimé à partir de l'intersection de la courbe donnant $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ avec l'axe des abscisses [64].

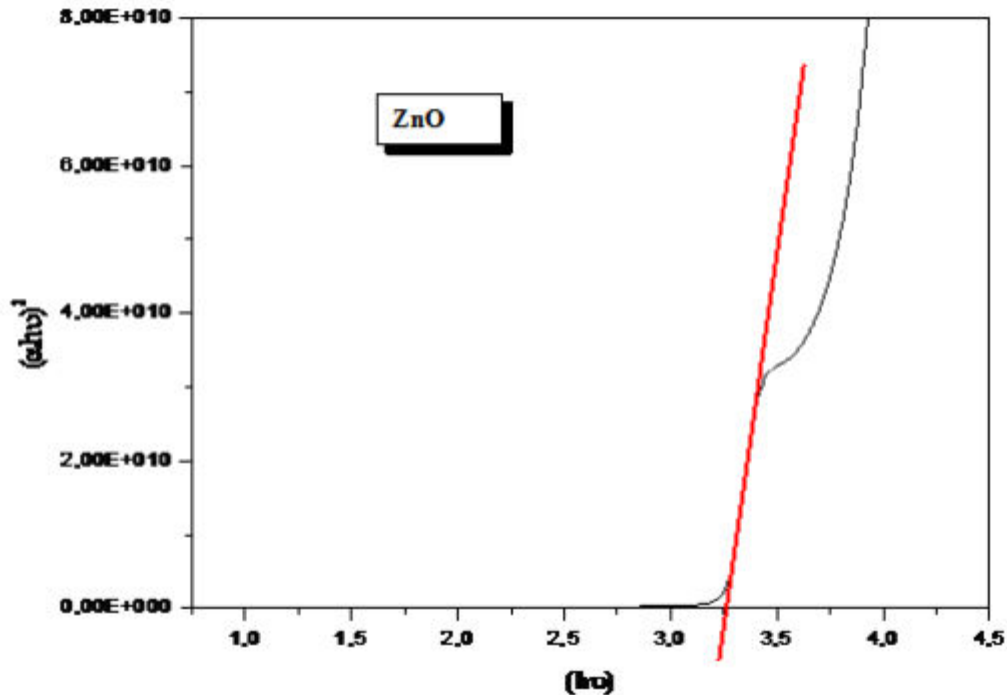


Figure (III-4) : Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour une couche mince de ZnO.

L'évolution du gap optique de nos films en fonction du temps de dépôt est rapportée sur la figure III.5. Comme on peut le constater, le gap optique des films diminue avec l'augmentation du temps de dépôt de 3,45 eV pour ZnO déposé à 2,5 min jusqu'à 3,29 eV pour ZnO déposé à 10 min. Ces valeurs du gap optique sont comparables à celles trouvées par A. Hafdallah et al [65] et qui varient entre 3,4 eV et 3,2 eV. Cette diminution du gap avec le temps de dépôt est essentiellement interpréter par l'augmentation de l'épaisseur comme il a été expliqué par l'effet « Burstein-Moss », ce phénomène est lié à l'augmentation du nombre de porteurs majoritaires [66].

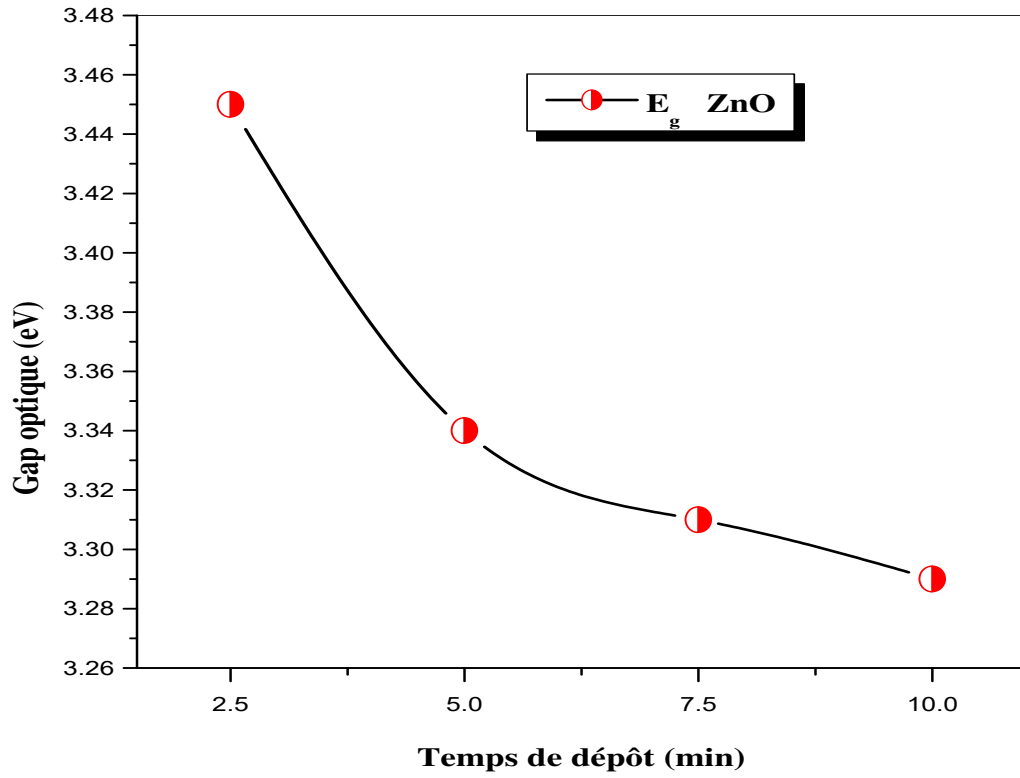


Figure (III-5) : La variation du gap optique en fonction du temps de dépôt.

III-2-2-Désordre (Energie d'Urbach) :

Le spray pyrolyse est une méthode de dépôt dans laquelle la croissance du film se fait par condensation pyrolytique. Dans cette situation, les atomes arrivant sur le substrat peuvent se coller au point de leur atterrissage. Par conséquent, les atomes dans le réseau du film ne sont pas généralement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la largeur de la liaison Zn-O. Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par E_v et E_c peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v [66], se trouvent les états étendus (figure III-6)

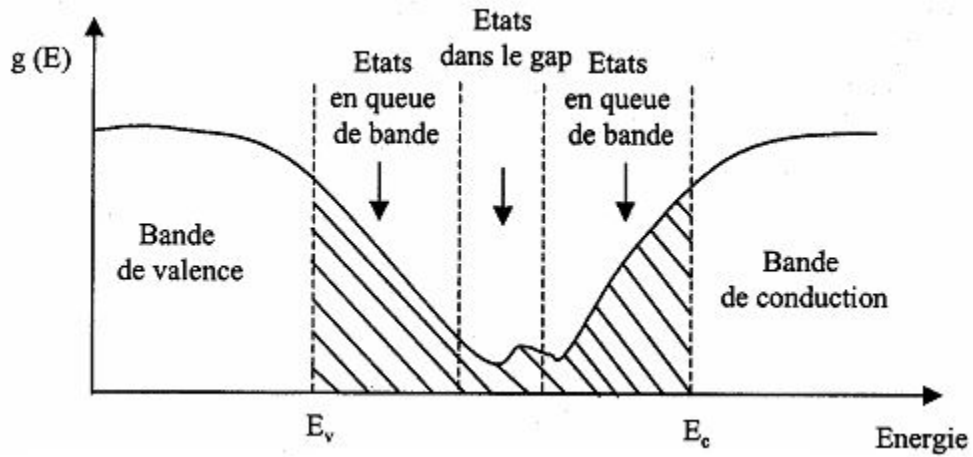


Figure (III-6) : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [67].

Sur la figure III.7. Nous avons rapporté la variation du désordre des films ZnO en fonction du temps de dépôt pourcentage de dopage. Comme on peut le voir, le désordre (Urbach Energy) augmente avec l'augmentation du temps de dépôt. En effet, cette augmentation du désordre est due à la diminution du gap optique et due à l'émergence des autres pics dans les propriétés structurales [68].

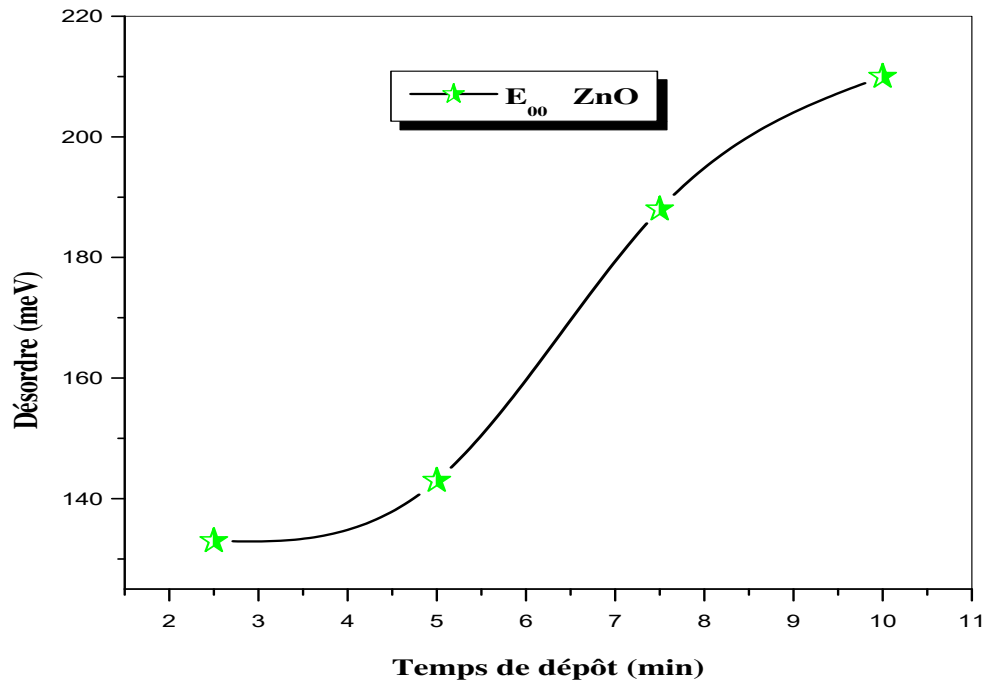


Figure (III-7) : La variation du désordre en fonction de pourcentages du temps de dépôt

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'étude de l'influence du temps de dépôt sur les propriétés structurales et optiques des couches minces d'oxyde de zinc élaborées par la technique de spray pyrolyse.

Les couches minces ZnO ont été déposées par la technique de spray pyrolyse, sur des substrats de verre chauffés (400 °C) et à différents temps de dépôt en étain (2.5, 5, 7.5 et 10 min), en utilisant pour la pulvérisation la solution de l'acétate de zinc en tant que précurseur dissout dans le méthanol, avec une concentration de 0,1 mol/l. On a fait une étude sur l'influence de pourcentage du temps de dépôt sur les propriétés structurale et optiques des couches déposées.

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

L'étude structurale des films par DRX montre, à partir des pics du spectre, que tous les films de ZnO obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite et d'une orientation préférentielle (002) d'axe c perpendiculaire au substrat, il y'a émergence des pic (001) et (101) qui confirme la qualité des couches déposées. D'autre part, l'analyse de ce dernier pic a montré une augmentation de la taille des grains avec le temps de dépôt.

Les caractéristiques optiques des couches minces de ZnO sont aussi modifiées par le temps de dépôt. Les films déposés deviennent totalement transparents. La diminution de la largeur de la bande interdite avec le temps de dépôt due l'augmentation de l'épaisseur comme il a été expliqué par l'effet « Burstein-Moss », ce phénomène est lié à l'augmentation du nombre de porteurs majoritaires. L'augmentation de désordre (l'énergie d'Urbach) se traduit par la diminution du gap optique.

Références

Références bibliographiques

- [1] A. Alkaya, R. Kaplan, H. Canbolat, S.S. Hegedus, “A comparison of fill factor and recombination losses in amorphous silicon solar cells on ZnO and SnO₂”, *Renewable Energy*, 34 (2009) 1595–1599.
- [2] Mahroug Abdelhafid , Thèse de doctorat , UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE , (2015).
- [3] Pere Rocai Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [4] Hafdallah Abdelkader , Thèse de Magister , UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE, (2007).
- [5] F. Mahcène, Mémoire de Magister, Université de Constantine 1, (2012).
- [6] O. Lupan, S. Shishiyanu, V. Ursaki, H. Khallaf, L. Chow, T. Shishiyanu, V. Sontea, E. Monaico, S. Railean, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93 (2009) 1417
- [7] X. R. Deng, H. Deng, M. Wei, J. J. Chen, *J. Mater. Sci. Mater. Electron*, 23 (2012) 413-422.
- [8] M.G. Nair, M. Nirmala, K. Rekha, A. Anukaliani, *Mater. Lett.* 65 (2011) 1797.
- [9] M. Henry, F. Hervé, “ Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Cours et exercices corrigés ”, 6e édition, Dunod, (2009).
- [10] DARANFAD OUARDA, Thèse de Magister, Université des Mentouri Constantine (2007).
- [11] S. H. Jeong, J. W. Lee, S. B. Lee and J. H. Boo, *Thin solid films*, 435 (2003) 713 – 719,.
- [12] G. K. Wehner, *Phys. Rev.*, 215 (1971) 690.
- [13] L.F. Francis, *Sol-Gel methods for oxide coatings, Internet. and Ceram. Coat.* 2 (1999) 31.
- [14] H. Benelmadjat, Thèse de doctorat, Université de Constantine, Algérie (2011).
- [15] J. Nishino, S. Ohshio, K. Kamata, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 346-358 .
- [16] H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapour Deposition* (Norwich, NY Noyes Publications, 1999).
- [17] M. Batzill, U. Diebold, *Prog. Surf. Sci.* 79 (2005) 147–154.

- [18] B.Fatima Zohra , Mémoire de Magister, Université Abou Bakr Belkaid – Tlemcen, (2015).
- [19] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, , Journal of Nano- and Electronic Physics, 13 (2021) 06-016.
- [20] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Kamel Mirouh, Annales de Chimie - Science des Matériaux, 44 (2020) 347 – 352.
- [21] G.J. Exarhos, X. Zhou, Thin Solid Films, 515 (2007) 7025–7052.
- [22] F. Wang, X. Zhao, L. Duan, Y. Wang, H. Niu, A. Ali, J. Alloys Compd, 623 (2015) 290–297,.
- [23] Noua Bouhssira, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, (2013).
- [24] V. Srikant, D. R. Clarke, J. App. Phys, 83 (1998) 5447.
- [25] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, App. Phys. Lett., 80 (2002) 3518.
- [26] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D: Appl. Phys. 31 (1998) 71.
- [27] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, Phys. Rev.B., 61 (2000) 15-19.
- [28] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, Thin Solid Films, 386 (2001) 267.
- [29] T.L.Chu, S.S.Chu, Solid-State Electronics, 38 (1995) 533.
- [30] S. Singh, P. Chakrabarti, , Superlattices Microstruct, 64 (2013) 283–293.
- [31] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348 (1999) 165-172.
- [32] C. Gümü, O. M. Ozkendir, H. Kavak, Y. Ufuktepe, J. Optoelectron. Adv. Mat, 8(2006) 299–303.
- [33] AMRANI Bouhalouane, Thèse de magister, université des sciences et de la technologie d’Oran (2003).
- [34] ABED SIHEM , Thèse de Magister , UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, (2005).

- [35] N. Kiyoshi, H. Tanoaka, Jpn. J. Appl. Phys, 32 (1993) 2333-2336.
- [36] S. Yasutaka, Jpn. J. Appl. Phys, 32 (1993) 2183-2187.
- [37] L. Baghriche, Thèse de doctorat, université de Mentouri- Constantine, (2015).
- [38] C. Pedoussat, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse, (1999).
- [39] S.Ilican, Y.Caglar, M.Caglar, F.Yakuphanoglu, Science Direct, Physica; 35 (2006) 131-138.
- [40] M.Hee Choi, T.Young Ma, Materials letters, (2007).
- [41] G. K.Weohner, Phys.Rev. 95 (1971) 690.
- [42] E. Stauffer, Science & Justice, 40 (2003) 43-29.
- [43] A. Al-Ahmadi, Thèse de magister, (2003).
- [44] U.Alver, T.Kilinc, E.Bacaksiz, S.Nezir, «*Materials Chemistry and Physics*», 106 (2007) 227-230.
- [45] R. Schrocder, Thèse de doctorat, University Blacksburg, (2001).
- [46] S. Major, S.Kumar, M.Bhatnagar, and K.L.Chopra, Applied Physics Letters, 123 (1986) 394-396.
- [47] S.K. Singh, S. Basu, Mater. Chem. Phys. 20 (1988) 381–396.
- [48] S. Boulmelh, Mémoire de magister (2015).
- [49] H. YAHI, Polycopié de Cours Cristallographi, (2017).
- [50] S. Venkatachalam, Y. Kanno, Current Applied Physics 9 (2009) 1232–1236.
- [51] H. Nanto, T. Minami, S. Takata, Phys. Stat. Sol. A 65 (1981) K 131.
- [52] Z. Sofiani, Thèse doctorat, Université Constantine 1, (2007).
- [53] M. Othmane, Mémoire de Magister, Université Med Khaider -Biskra, (2010).
- [54] V. Srikant, D.R. Clarke, J. App. Phys, 83 (1998) 5447.
- [55] S. Benramache, B. Benhaoua , Super lattices and Microstructures 52 (2012) 807-815.

- [56] HAFDALLAH ABDELKADER, Thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine (2016).
- [57] Ch. Mahcene et A. Khechba, Mémoire de master, Université de Tébessa, (2021).
- [58] Y.C. Goswami, V. Kumar, V. Gansan, P. Rajaram, Citation: AIP Conf. Proc, 56 (2013) 1512 -1290.
- [59] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press (1975).
- [60] Abdelkader HAFDALLAH, Abdelhamid FERDI, Mohamed Salah AIDA, Nadhir ATTAF and Abdelaziz AMARA, International Journal of Advanced Research, 3 (2015) 240-246.
- [61] KHEDHIRI Farid, HAFDALLAH Abdelkader and BOUHELAL Mouna, Defect and Diffusion Forum, 397 (2018) 81–87.
- [62] F. Ynineb, A. Hafdallah, M.S. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert, S. Rahmane, Materials Science in Semiconductor Processing, 16 (2013) 2021–2027.
- [63] Hafdallah Abdelkader, Guedri Aimane, Aida Mohamed Salah, Attaf Nadhir, Diffusion Foundations, 18 (2018) 113-117.
- [64] Hector Eduardo Silva-Lopez, Becerril Silva Marcelino, Angel Guillen-Cervantes, Orlando Zelaya-Angela, Rafael Ramirez-Bon, Materials Research. 21 (2018) 1-6.
- [65] A. Hafdallah, F. Yanineb, M.S. Aida, N. Attaf, Journal of Alloys and Compounds, 509 (2011) 7267–7270.
- [66] GaniYergaliuly, Baktiyar Soltabayev, Sandugash Kalybekkyzy, Zhumabay Bakenov & Almagul Mentbayeva, Scientific Reports, 851 (2022) 1-13.
- [67] Sinan Temel, Fatma Ozge Gokmen, Elif Yaman, European Scientific Journal, 13 (2017) 28-35.
- [68] Adrian Ohwofosirai, Idehen Fredrick Lucky, F.I.Ezema, NSNTAIJ, 8 (2013) 74-77.

Abstract

ZnO thin films were deposited by pyrolysis spray technique on glass substrates heated to a fixed temperature of 400°C, zinc acetate was used as starting solution with a molarity of 0.1 M. The present work is focused on the influence of deposition time on the structural and optical films properties. For this we used X-ray diffraction for structural characterizations and UV-Visible optical transmission spectroscopy for optical characterizations. Structural analysis by X-ray diffraction showed that the deposited films have a preferential orientation along the direction (002). The optical properties made it possible to determine the optical band gap and the urbach energy, the values of the optical band gap vary between 3.45 and 3.29 eV.

Keywords: ZnO, Thin films, Pyrolysis spray, deposition time, XRD, Optical proprieties.

ملخص:

في هذا العمل الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) حضرت بتقنية الرش الحراري في درجة حرارة $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ على حوامل من زجاج، حيث استعملنا أسيتات الزنك بتركيز 0.1 مول/ل. الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير زمن الترسيب على الخصائص البنيوية و الضوئية لهذه الشرائح. لهذا الغرض ، استخدمنا انعراج الأشعة السينية للخصائص البنيوية و مطيافية الضوء المرئي و فوق البنفسجية للخصائص الضوئية. التحليل البنيوي بواسطة انعراج الأشعة السينية بين أن كل الشرائح المحضرة ذات وجهة مفضلة (002). الخصائص الضوئية سمحت لنا بحساب العصابة الممنوعة و العشوائية، قيم العصابة الممنوعة تتراوح ما بين 3.45 و 3.29 إلكترون فولط.

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

Résumé

Les couches de ZnO ont été déposées par la technique de spray pyrolyse sur des substrats en verre chauffés à température fixe 400 °C, en utilisant l'acétate de zinc avec une molarité de 0.1M. Notre intérêt porte sur l'étude de l'influence du temps de dépôt sur les propriétés structurales et optiques de ces couches. Pour cela nous avons utilisé la diffraction des rayons X pour les caractérisations structurales et la spectroscopie de transmission optique UV-Visible pour les caractérisations optiques. L'analyse structurale par diffraction des rayons X a montré que les films déposés ont une orientation préférentielle selon la direction (002). Les propriétés optiques permirent de déterminer le gap optique et le désordre, les valeurs du gap optique varient entre 3.45 et 3.29 eV.

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