



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Larbi Tebessi - Tébessa
Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la vie
Département des sciences de la matière

Thèse

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de DOCTORAT en science

Par

KHEDIRI Farid

Option : Physique des Matériaux

Etude expérimental des propriétés physiques des couches minces de ZnO

Devant les jurys :

BOUDIAR Abid	MCA	Université Larbi Tebessi	Président
HAFDALLAH Abdelkader	MCA	Université Larbi Tebessi	Rapporteur
FARH Hichem	Prof	Université d' Oum Bouaghi	Examineur
FELLAH Mamoun	Prof	Université de Khenchela	Examineur
ZAIDI Beddiaf	MCA	Université de Batna 1	Examineur
FERDI Abdelhamid	MCA	Université Larbi Tebessi	Examineur

Date de soutenance : 24 /11 /2022

DEDICACE

Je dédie ce travail

A mes chers parents pour leurs affections et amours.

A ma femme et mes frères et sœurs pour leurs

encouragements.

A tous mes amis.

REMERCIEMENTS

Cette page est l'occasion de remercier toutes les personnes ayant contribué à ce travail de thèse.

Je remercie en premier Dieu de m'avoir donné la force, la patience et la volonté pour réaliser ce travail dans des meilleures circonstances et en bon état.

Je suis très reconnaissante à Monsieur HAFDALLAH Abdelkader MCA à l'Université Larbi Tébessa d'avoir accepté de diriger cette thèse. Son aide et ses conseils ont été précieux pour finaliser ce travail. Je lui exprime mes sincères remerciements pour sa patience, sa disponibilité qui m'a permis de mener à bien ce travail, ainsi que pour m'avoir souvent fait partager sa vaste expérience.

Je remercie Monsieur BONDJAR Abid MCA à l'Université Larbi Tébessa d'avoir accepté la présidence du jury de cette thèse.

Je remercie Monsieur FARH Hicham professeure à l'Université Larbi ben mhidi Oum Bouaghi qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Je remercie Monsieur FELLAH Mamoun Prf Université de Université de Khenchela qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Je remercie Monsieur ZADI Beddiaf MCA Université de Batna 1 qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Je remercie Monsieur FERDI Abdelhamid MCA à l'Université Larbi Tébessa qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

J'adresse mes sincères remerciements à mes proches pour leurs encouragements et pour leur soutien et leur présence à mes côtés. Sans oublier mes collègues dans le domaine de la recherche et durant les années d'étude, je tiens à les remercier vivement.

Enfin, je voudrais associer mes remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Liste des symboles

D : Taille des grains

λ : La longueur d'onde

λ_{Cu} : La longueur d'onde de la source de radiation Cu-K α

n : L'ordre de diffraction

θ : L'angle de diffraction.

dhkl : La distance inter-réticulaire

S : indice de réfraction

h : L'énergie du photon

d : Epaisseur de la couche.

T : Facteur de transmission

α : Le coefficient d'absorption

E_g : Energie du gap

E₀₀ : Energie Urbach

α_{verr} 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

C_{ij} les constantes élastiques

T_M : la transmittance maximale.

T_m : la transmittance minimale.

T : transmission mesurée.

h ν : l'énergie d'un photo

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 Structure des couches minces.....	05
Figure I.2 Schéma de la nucléation des couches minces.....	06
Figure I.3 Schéma qui représente la coalescence.....	07
Figure I.4 La croissance des couches minces.....	07
Figure I.5 Les modes de croissance de couches minces.....	08
Figure I.6 La structure wurtzite du ZnO.....	12
Figure I.7 Les phases rocksalt et zincblende ZnO.....	12
Figure I.8 La structure de bande LDA de la wurtzite ZnO.....	16
Figure I.9 Présentation des principaux procédés de dépôt des couches minces.....	17
Figure I.10 Principe de l'évaporation thermique.....	18
Figure I.11 Dispositif d'évaporation thermique.....	18
Figure I.12 Principe de la pulvérisation ionique.....	20
Figure I.13 Dispositif de la pulvérisation ionique cathodique.....	21
Figure I.14 Schéma de principe de l'ablation laser.....	23
Figure I.15 Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel.....	25
Figure I.16 Dispositif expérimental de dépôt par : (a) spin coating, (b) dip coating.....	26

Chapitre II

Figure II.1 Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.....	40
Figure II.2 Schéma de décomposition d'un aérosol en fonction de la température.....	42

Figure II.3 Le dispositif complet de la technique de spray pyrolyse utilisé pour obtenir nos couches minces de ZnO.....	43
Figure II.4 Géométrie de détection du diffractomètre.....	47
Figure II.5 Famille de plans cristallins en condition de Bragg.....	48
Figure II.6 Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) de couche mince de ZnO.....	49
Figure II.7 Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe De diffraction des rayons X...	50
Figure II.8 Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.....	52
Figure II.9 Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.....	53
Figure II.10 Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur.....	55
Figure II.11 : 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.....	57
Figure II.12 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$ pour une couche mince de ZnO.....	58

Chapitre III

Figure III.1 La variation de la vitesse de croissance en fonction du temps de dépôt	63
Figure III.2 Variation de la transmittance en fonction de longueur d'onde.....	65
Figure III.3.a La variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$	66
Figure III.3.b La variation du gap optique en fonction du temps de dépôt T_d	67
Figure III.4 Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.....	68
Figure III.5 La variation du désordre en fonction du temps de dépôt T_d	69
Figure III.6 La variation du gap optique et désordre en fonction du temps de dépôt	70
Figure III.7 La variation d'indice de réfraction en fonction du temps de dépôt	71
Figure III.8 Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO.....	72
Figure III.9 : Evolution de la taille des grains des couches minces de ZnO.....	73

Sommaire

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	01
CHAPITRE I : Contexte et Bibliographie	
I.1. Définition d'une couche mince	04
I.2. Mécanisme de croissance des couches minces	05
I.2.1 La nucléation	05
I.2.2 La coalescence	06
I.2.3 La croissance.....	07
I.2.4 Energie de surface, modes de croissance.....	08
I.3. Les oxydes transparents et conducteurs (TCO).....	09
I.4. Oxyde de Zinc (ZnO)	10
I.4.1. Propriétés structurales	10
I.4.2. Propriétés optoélectriques.....	13
I.4.3. Propriétés chimiques et catalytiques	14
I.4.4. Bande interdite d'énergie	15
I.5. Techniques de dépôt des couches minces.....	16
I.5.1. Évaporation thermique	17
I.5.2. Pulvérisation cathodique	20
I.5.3. Ablation laser.....	22
I.5.4. Dépôt Chimique en phase vapeur (CVD).....	23
I.5.5. Méthode sol gel.....	24
I.6. Application de ZnO.....	26

I.6.1 Capteurs de gaz.....	27
I.6.2 Capteur piézoélectrique.....	28
I.6.3 Les cellules solaires	28
I.6.4 Diodes électroluminescentes (LED).....	29
I.6.5 Photocatalyseurs.....	29
I.6.6. Guide d'onde optique.....	30
Références	32

CHAPITRE II : La technique de spray pyrolyse

II.1 La technique de spray pyrolyse.....	39
II.1.1. Définition.....	39
II.1.2. Principe de la technique.....	41
II.1.3. Montage expérimental utilisé.....	42
II.2. Procédure expérimentale.....	44
II.2.1. Préparation des substrats.....	45
II.2.1.1. Choix du substrat de dépôt.....	45
II.2.1.2. Nettoyage des substrats.....	45
II.2.2. Préparation des solutions.....	46
II.2.3. Déposition des couches.....	46
II.3. Méthodes de caractérisation.....	46
II.3.1 Caractérisation structurale.....	47
II.3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	47
II.3.1.2. Détermination des propriétés structurales.....	49

II.3.1.2.1. Détermination de la taille des grains.....	49
II.3.1.2.2. Détermination des contraintes.....	50
II.3.2. Caractérisation optique.....	51
II.3.2.1. La spectroscopie UV-visible.....	52
II.3.2.2. Mesure de l'épaisseur.....	53
II.3.2.3. La méthode des franges d'interférence.....	53
II.3.2.4. Coefficient d'absorption.....	55
II.3.2.5. Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach.....	56
Références	59

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

III.1. Vitesse de croissance (cinétique de croissance).....	62
III. 2. Définition des conditions expérimentales	63
III. 3. Les propriétés optiques.....	64
III. 3.1 Gap optique.....	65
III. 3.2 Désordre (Energie d'Urbach).....	67
III. 3.3 L'indice de réfraction.....	70
III. 4. Propriétés structurales.....	71
III. 4.1 Taille des grains.....	72
III. 4.2 Les contraintes.....	73
Références	75
Conclusion générale	77

*Introduction
générale*

Introduction générale :

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

Les études menées au cours de ces dernières années sur les applications des semi-conducteurs manifestent une tendance générale à la miniaturisation. Les couches minces présentent, en ce sens, un intérêt particulier dans la résolution des problèmes de l'heure dans la mesure ou elles permettent d'allier une économie de matière et d'encombrement à une grande souplesse d'emploi. Des efforts importants ont été accomplis dans le domaine des couches minces d'oxydes semi-conducteurs transparents, notamment à cause de leurs propriétés électriques et optiques particulières. Ces matériaux révèlent une grande importance, du point de vue technologique, leur champ d'application étant très vaste ; on les trouve dans des domaines diversifiés tels que l'électronique, l'optoélectronique, la conversion photo-thermique, la conversion photovoltaïque, etc.[1]

L'oxyde de zinc est un matériau semi-conducteur à large bande interdite direct avec de nombreuses propriétés prometteuses pour l'optoélectronique bleu/UV, l'électronique transparente, les dispositifs spintroniques et les applications de capteurs. Le ZnO est couramment utilisé sous sa forme polycristalline depuis plus de cent ans dans une large gamme d'applications: poudres pour le visage, pommades, écrans solaires, catalyseurs, additifs lubrifiants, pigmentation de peinture, transducteurs piézoélectriques, varistances et électrodes conductrices transparentes [2]. Son intérêt pour la recherche a augmenté et diminué à mesure que de nouvelles applications prospectives ravivent l'intérêt pour le matériau, mais les applications ont été limitées par la technologie disponible à l'époque. Le ZnO présente de nombreuses caractéristiques intéressantes pour les appareils électroniques et optoélectroniques. Il a une énergie de bande interdite directe de 3,37 eV [3], ce qui le rend transparent à la lumière visible et fonctionne dans les longueurs d'onde UV à bleu. L'énergie de liaison de l'exciton est de ~ 60 meV pour le ZnO [4], par rapport à GaN ~ 25 meV [5];

l'énergie de liaison à l'exciton plus élevée améliore l'efficacité de luminescence de l'émission de lumière [1].

Ce travail étudie les couches minces d'oxyde de zinc déposé par la technique spray pyrolyse ; à partir de cette technique Nous avons étudié l'influence du temps de dépôt sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc, avec l'utilisation de l'acétate de zinc comme source. Nous avons réalisé une série d'échantillons que nous avons caractérisés sur le niveau structural et optique.

Ce travail est partagé selon trois chapitres différents :

- Dans le premier chapitre, nous présenterons une étude bibliographique consacrée aux oxydes transparents conducteurs et les couche minces. Nous précisons ensuite les propriétés générales d'oxyde de zinc (cristallographiques, optiques et électriques) et ses applications. En dernier lieu, nous présentons quelques différents procédés de dépôt qui permettent à ce jour d'obtenir des couches minces.
- Le deuxième chapitre présente la méthode de dépôt utilisé pour l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc, ainsi que les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des films.
- Le troisième chapitre regroupe les résultats de caractérisation, que nous avons obtenue dans nos couches et des discussions portant sur les résultats observés lors de cette étude

Enfin, nous terminons cette thèse par une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats obtenus.

Références

- [1] HAFDALLAH Abdelkader, « *Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique* ». Thèse de Magister, (2007), Université Mentouri Constantine, Algérie.
- [2] HAMZAOUI Nassima, « *Synthèse chimique et caractérisations des couches nanométriques de ZnO pur et dopée* ». Thèse de doctorat, (2018), Université Ahmed Ben Bella d'Oran, Algérie.
- [3] YNINEB Fayssal, « *ETUDE ET REALISATION DE STRUCTURES A BASE D'OXYDE DE ZINC* ». Thèse de doctorat, (2015), Université de Frères Mentouri Constantine, Algérie.
- [4] KhANTOUL Ahmed Reda, « *Elaboration des Couches minces du Semiconducteur ZnO dopées au Cobalt et étude de leurs propriétés structurales, optiques et électriques* ». Thèse de doctorat, (2018), Université de Frères Mentouri Constantine, Algérie.
- [5] BOULMELH Salah, « *Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse* ». Thèse de doctorat, (2015), Université de Frères Mentouri Constantine, Algérie.

Chapitre I

Généralité sur les couches minces et Techniques de dépôts

Nous rappelons dans ce chapitre les principales propriétés de ZnO et leurs applications. Nous présentons une description des diverses méthodes de dépôt des couches minces, et en particulier la méthode de spray pyrolyse.

I.1. Définition d'une couche mince :

Une couche mince est un objet dont l'une des dimensions géométriques est très faible (de quelques dizaines nanomètres à quelques micromètres). Cela explique un rôle essentiel des interactions surfaciques dans l'établissement des propriétés physiques de ces objets. D'ailleurs, c'est la raison principale pour laquelle les propriétés physiques des couches minces diffèrent de manière significative de celles des corps massiques.

L'aire totale de grains cristallins est supérieure à celle des deux faces d'une couche mince. Par conséquent, généralement, l'effet de frontières de grains cristallins sur les propriétés d'une couche mince prévaut sur celui de ses faces. Ainsi, les propriétés physiques d'une couche mince dépendent essentiellement de sa morphologie interne.

En général, les couches minces utilisées dans les applications optiques sont polycristallines ; leur état est métastable, hors de l'équilibre et éloigné du minimum énergétique. D'un point de vue microscopique, elles se composent des grains cristallins enrichis par des défauts, qui sont séparés par des zones enrichies par des impuretés **figure I.1**. Les dimensions des grains cristallins sont du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche mince, **[1]**. Il ressort de l'étude bibliographique que les couches minces présentent une micro structure en forme de colonnes de diamètres variant de 10 à 30 nm. L'orientation des grains cristallins varie en fonction de l'angle entre le plan du substrat et le flux de molécules lors du dépôt.

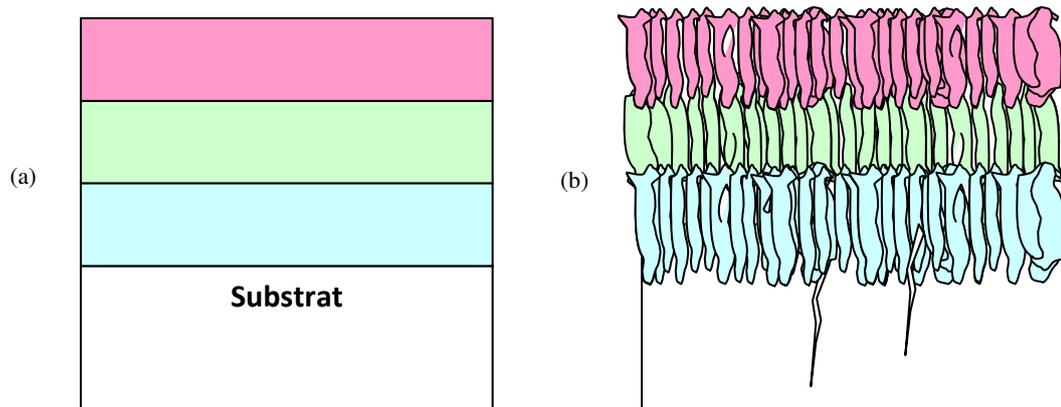


Figure I.1. Structure des couches minces : a) théorique ; b) réelle

I.2. Mécanisme de croissance des couches minces

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

- La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- Le transport de ces espèces vers le substrat.
- La condensation sur ce même substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide, cet étape passe souvent trois phases : la nucléation, la coalescence puis la croissance.

I.2.1 La nucléation

C'est le phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière et qui consiste en l'apparition, au sein d'un milieu donné, de points de transformation à partir desquels se développe une nouvelle structure physique ou chimique.

Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se déplacent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de "clusters". Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes

normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se déplacent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de "clusters".

Ces "clusters" appelés également nuclei, sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie. L'étape de la nucléation est représentée sur la **figure I.2**.

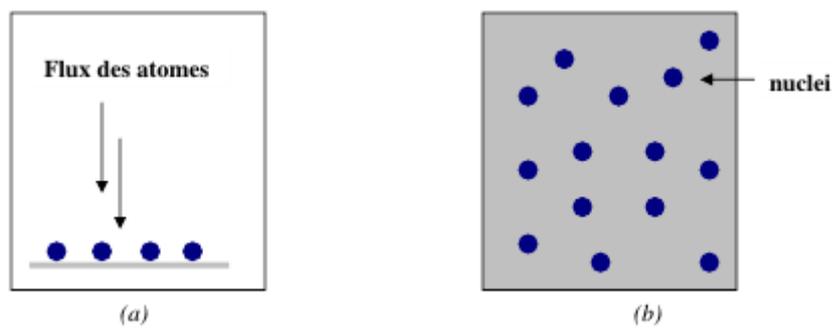


Figure I.2. Schéma de la nucléation des couches minces. (a) : l'arrivée des atomes sur un substrat. (b) : la morphologie du substrat.

I.2.2 La coalescence

Les nuclei croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Celle-ci ainsi que la taille moyenne de ces nuclei aussi appelés îlots dépendent d'un certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, de la diffusion thermique, de la température du substrat, de la topographie et de la nature chimique des substrats.

Un noyau peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées. Il peut également croître perpendiculairement au substrat par apport d'espèces pulvérisées. En général la croissance latérale dans cette étape est

beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire. La **figure I.3** représente la phase de la coalescence.

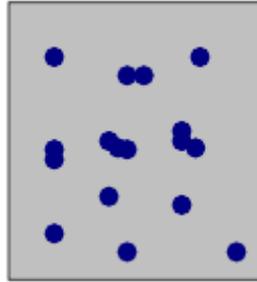


Figure I.3. Schéma qui représente la coalescence.

I.2.3 La croissance

La dernière étape dans le procédé de fabrication du film est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus grands est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat.

Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous.

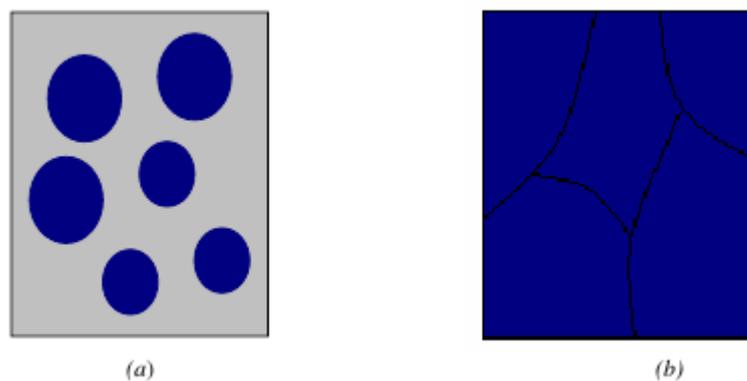


Figure I.4. La croissance des couches minces. (a) : étape après coalescence. (b) : la croissance.

I.2.4 Energie de surface, modes de croissance

Lorsqu'on dépose un matériau B sur un support A, le matériau B ne va pas s'étaler obligatoirement pour recouvrir la surface de A. Expérimentalement, trois modes de croissance sont observables : le mode de croissance bidimensionnel (2D), où le matériau B se dépose couche atomique après couche atomique sur A, couramment appelé mode de croissance Frank-Van der Merwe. Le mode de croissance tridimensionnel (3D), où le matériau B pousse en îlots 3D sur A. ce mode est appelé Volmer-Weber. Enfin nous avons un mode mixte, appelé usuellement mode de croissance Stranski-Krastanov ; lequel commence par une croissance 2D puis devient 3D au bout d'une certaine épaisseur critique. Tous ces modes sont présentés dans la **figure I.5**.

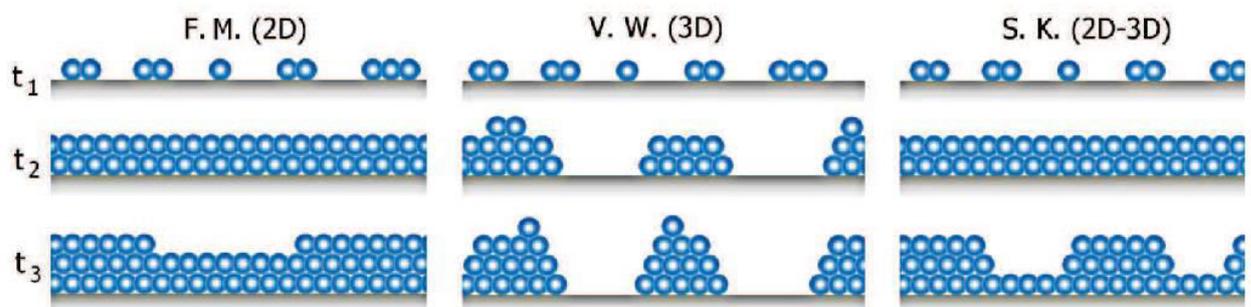


Figure I.5. Les modes de croissance de couches minces .

La microstructure des couches minces est extrêmement sensible aux propriétés chimiques et physiques de tout matériau mis en jeu lors de sa croissance, ainsi que des conditions physiques de dépôt à chaque étape d'évolution de la couche mince. En particulier, les propriétés d'une couche mince sont très sensibles à la nature du substrat, sur lequel elle se situe. Cela explique, par exemple, pourquoi les couches d'un même matériau et d'une même épaisseur peuvent présenter des propriétés physiques essentiellement différentes sur les substrats de nature différente. L'épaisseur de percolation, au-delà de laquelle les îlots coalescent et la couche mince devient continue, varie suivant la nature du matériau, la vitesse du dépôt, la température du substrat, l'adhérence de sa surface etc [1, 7].

I.3. Les oxydes transparents et conducteurs (TCO):

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

La découverte de ces matériaux remonte au début du vingtième siècle, quand Bädeker a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge lumineuse étaient à la fois conductrices et transparentes [8].

Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure après un siècle un sujet d'actualité. De nombreux matériaux TCO sont apparus ensuite, citons en particulier: In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Cd_2SnO_4 , CdSnO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), $\text{ZnO}:\text{Al}$, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{SnO}_2:\text{Cd}$, $\text{SnO}_2:\text{F}$, CdInO_x , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$...etc. L'obtention de tels matériaux, présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important [9].

Un excellent TCO est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Par exemple, elles dépendent de la taille des grains, qui, usuellement croît avec l'épaisseur du film. Les TCO les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium [10]. Couramment, les oxydes sont dopés par un métal. Cependant ce dopant métallique n'est actif que lorsqu'il se substitue au métal primaire. La bande de conduction est alors, fortement perturbée par chaque atome dopant, la diffusion des électrons de conduction est alors accrue, et la mobilité et en conséquence la conduction chute. C'est pourquoi certains oxydes sont dopés avec du fluor, qui, lorsqu'il se substitue à l'oxygène, engendre une perturbation de la bande de valence, ce qui minimise la diffusion des électrons de conduction [10].

La diversité des TCO et de leurs applications correspond au fait que le critère de choix d'un TCO ne dépend pas uniquement du facteur de qualité. D'autres paramètres, tels les stabilités thermique, chimique et mécanique, ou encore la toxicité, le faible coût de

préparation, les contraintes de mise en œuvre, ou également le travail de sortie (fondamental pour ce qui concerne l'injection des porteurs), jouent un rôle clé dans le choix des TCO.

I.4. Oxyde de Zinc (ZnO) :

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets.

I.4.1. Propriétés structurales :

À la pression et la température ambiantes, le ZnO cristallise dans la structure wurtzite (type B4), comme illustré à la **figure I.6**. Il s'agit d'un réseau hexagonal appartenant au groupe spatial P6₃mc et caractérisé par deux sous-réseaux interconnectés de Zn²⁺ et O²⁻, de sorte que chaque ion Zn est entouré d'un tétraèdre d'ions O et vice-versa.

Cette coordination tétraédrique donne lieu à une symétrie polaire selon l'axe hexagonal. Cette polarité est responsable d'un certain nombre des propriétés du ZnO, notamment de sa piézoélectricité et polarisation spontanée, et constitue également un facteur clé dans la croissance des cristaux, la gravure et la génération de défauts. Les quatre extrémités les plus courantes de ZnO wurtzite sont les faces polaires terminées en Zn (0001) et terminées en O (0001) (orientées selon l'axe c) et les faces non polaires (1120) (axe a) et (1010) qui les deux contiennent un nombre égal d'atomes de Zn et d'O. On sait que les faces polaires possèdent des propriétés chimiques et physiques différentes et que la face à terminaison O possède une structure électronique légèrement différente de celle des trois autres faces [11]. De plus, les surfaces polaires et la surface (1010) se révèlent être stables, cependant la face (1120) est moins stable et présente généralement un niveau de rugosité de surface supérieur à celui de ses homologues.

Outre la polarité inhérente au cristal de ZnO, la coordination tétraédrique de ce composé est également un indicateur commun de la liaison covalente sp^3 . Cependant, la liaison Zn – O possède également un très fort caractère ionique et ZnO se situe donc à la limite entre le classement en tant que composé covalent et ionique, avec une ionicité de $f_i = 0,616$ sur l'échelle d'ionicité de Phillips [12]. Les paramètres de réseau de la cellule unitaire hexagonale sont $a = 3,2495 \text{ \AA}$ et $c = 5,2069 \text{ \AA}$ et la densité est de $5,605 \text{ g cm}^{-3}$ [13].

Dans un cristal de wurtzite idéal, le rapport axial c / a et le paramètre u (qui est une mesure de la quantité par laquelle chaque atome est déplacé par rapport au suivant le long de l'axe c) sont corrélés par la relation $uc / a = (3/8) 1/2$, où $c / a = (8/3) 1/2$ et $u = 3/8$ pour un cristal idéal. Les cristaux de ZnO s'écartent de cet arrangement idéal en modifiant ces deux valeurs. Cette déviation est telle que les distances tétraédriques sont maintenues à peu près constantes dans le réseau. Expérimentalement, pour le ZnO wurtzite, les valeurs réelles de u et c / a ont été déterminées dans la plage $u = 0,3817\text{--}0,3856$ et $c / a = 1,593\text{--}1,6035$ [14–16].

En plus de la phase wurtzite, il est également connu que le ZnO cristallise dans les structures cubiques de blende de zinc et rocksalt (NaCl), illustrés à la **figure I.7**.

Zincblende ZnO n'est stable que par croissance sur des structures cubiques [17–19], tandis que la structure en rocksalt est une phase métastable à haute pression se formant à environ 10 GPa et ne peut pas être stabilisée par épitaxie [20]. Les calculs théoriques indiquent qu'une quatrième phase, le chlorure de césium cubique, pourrait être possible à des températures extrêmement élevées; toutefois, cette phase n'a pas encore été observée expérimentalement [21].

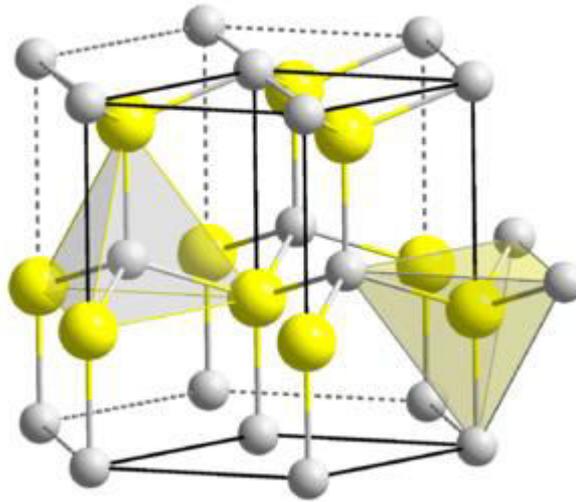


Figure I.6: La structure wurtzite du ZnO. Les atomes d'O sont représentés par de grandes sphères blanches, les atomes de Zn sont des sphères plus petites.

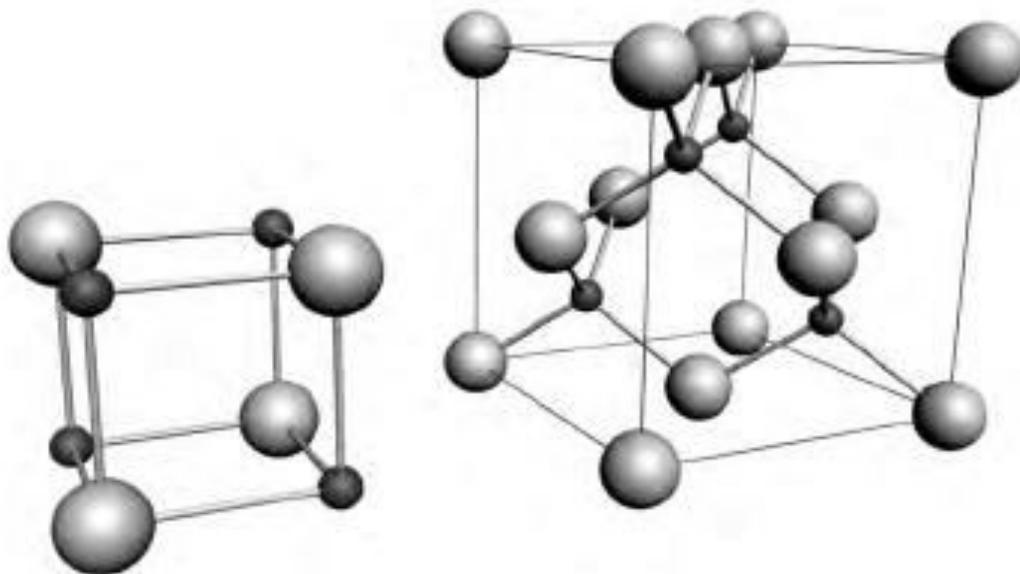


Figure I.7: Les phases rocksalt (à gauche) et zincblende (à droite) de ZnO. Les atomes d'O sont représentés par des sphères blanches, les atomes de Zn sont des sphères noires.

I.4.2. Propriétés optoélectriques :

Le ZnO est un semi-conducteur dégénéré de type n, due à un excès de Zinc en position interstitielle du groupe AIVBII et à large gap direct. Ce dernier peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30eV et 3.39eV [22,23]. Ses propriétés électriques peuvent être largement modifiées par traitement thermique sous air ou sous Oxygène (recuit à haute température) ou par dopage [24] :

- Soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction de Zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'Oxygène [25] ;
- Soit en substituant des atomes de Zinc ou d'Oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente : par des atomes trivalents, si l'on veut augmenter la conductivité ou par des atomes monovalents, si l'on veut la réduire. Ce dopage modifie également ses propriétés optiques [26,27]. L'efficacité de l'élément du dopant dépend de son électronégativité et la différence entre son rayon ionique et celui du Zinc.

Il est intéressant de noter ici que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn [28]. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'adsorption d'Oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent.

En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi-conductivité de type p. Les taux de dopages obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/ cm^3), permettant d'atteindre des résistivités faibles qui peuvent s'étendre jusqu'à 10^{-4} $\Omega\cdot\text{cm}$ selon le mode de déposition et une transmittance supérieure à 83% dans le spectre visible.

En général la grande conductivité des couches d'Oxydes pures est due à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défaut dans la structure). La déviation à la stœchiométrie peut être due aux lacunes d'anions

[29] ou à un excès de cations en position interstitielle [30]. La nature exacte des défauts de structures dans la plus part des cas est encore incertaine.

Les propriétés électriques du ZnO sont difficiles à quantifier en raison de la grande variance de la qualité des échantillons disponibles. La concentration en porteurs de fond varie beaucoup en fonction de la qualité des couches mais est généralement de 10^{16} cm^{-3} . Le plus grand dopage de type n rapporté est d'environ 10^{20} électrons cm^{-3} et le plus important de dopage de type p est d'environ 10^{19} trous cm^{-3} , mais de tels niveaux élevés de conductivité p sont discutables et n'ont pas été vérifiés expérimentalement [31]. L'énergie de liaison de l'exciton est de 60 meV à 300 K et est l'une des raisons pour lesquelles le ZnO est si attrayant pour les applications de dispositifs optoélectroniques. la masse effective des électrons est de $0,24m_0$ et la masse effective du trou est de $0,59m_0$. La mobilité de Hall d'électrons correspondante à 300 K pour une conductivité de type n faible est $\mu = 200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, et pour une conductivité de type p faible est de $5\text{--}50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [32].

I.4.3. Propriétés chimiques et catalytiques :

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de ZnO dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...). ZnO est utilisé comme piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4). En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre. Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques [33]. Un nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $\text{Zn}(\text{OH})_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [33].

I.4.4. Bande interdite d'énergie :

La structure de bande électronique de ZnO a été calculée par un certain nombre de groupes [34–40]. Les résultats d'un calcul de structure de bande utilisant l'approximation de densité locale (LDA) et incorporant des pseudopotentiels corrigés à auto-interaction atomique (SIC-PP) pour rendre compte avec précision des électrons Zn 3d sont présentés dans la figure I.8 [40]. La structure de la bande est représentée le long de lignes de symétrie élevée dans la zone hexagonale de Brillouin. Les maxima de bande de valence et les minima de bande de conduction les plus bas se produisent au point $k = 0$ indiquant que ZnO est un semi-conducteur à bande interdite directe. Les 10 bandes inférieures (se produisant autour de -9 eV) correspondent aux niveaux de Zn 3d. Les 6 bandes suivantes de -5 eV à 0 eV correspondent aux états de liaison O 2p. Les deux premiers états de bande de conduction sont fortement localisés en Zn et correspondent à des niveaux de Zn 3s vides. Les bandes de conduction supérieures sont semblables à des électrons libres. Les bandes d'O₂ associées à des états d'énergie de type noyau, se produisent autour de -20 eV. La bande interdite telle que déterminée à partir de ce calcul est de 3,77 eV.

Cela correspond raisonnablement bien à la valeur expérimentale de 3,4 eV et est beaucoup plus proche que la valeur obtenue à partir des calculs LDA standard, qui ont tendance à sous-estimer la bande interdite de ~3 eV en raison de son incapacité à modéliser avec précision les électrons Zn 3d.

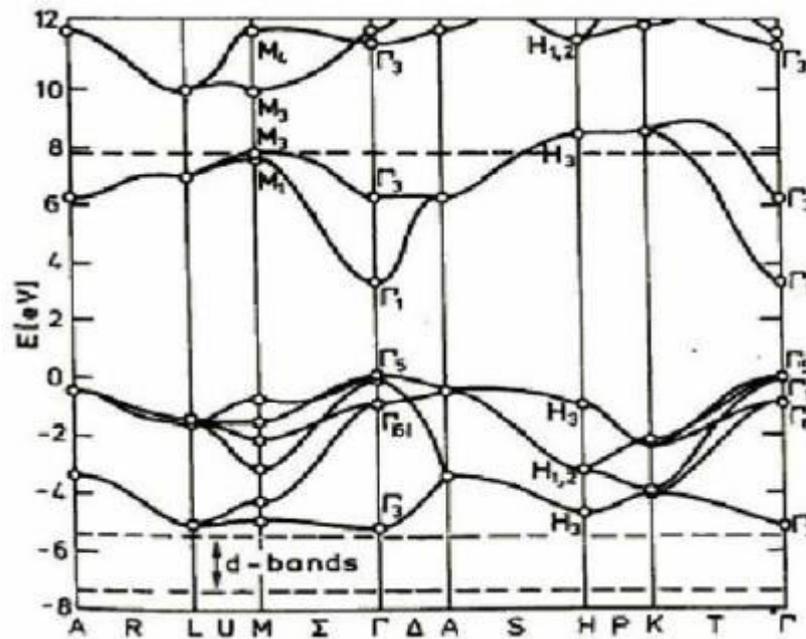


Figure I.8 La structure de bande LDA de la wurtzite ZnO [19].

I.5. Techniques de dépôt des couches minces :

Les méthodes employées pour le dépôt de film d'oxyde mince peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus de dépôt. Les méthodes physiques comprennent le dépôt physique en phase vapeur (PVD), l'ablation au laser, l'épitaxie par faisceau moléculaire et la pulvérisation cathodique. Les procédés chimiques comprennent des méthodes de dépôt en phase gazeuse et des techniques en solution. Les méthodes en phase gazeuse sont le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [41,42] et l'épitaxie par couche atomique (ALE) [43], tandis que la pyrolyse par pulvérisation [44], sol-gel [45], les méthodes emploient des solutions de précurseur. Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt **figure I.9**. Les méthodes physiques incluent le dépôt physique en phase vapeur dite "PVD" (Physical Vapor Deposition) l'ablation laser l'évaporation thermique et la pulvérisation Cathodique. Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en phase liquide. Les méthodes en phase gazeuse sont : le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) [46] et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer

Epitaxy ALE) [47], tandis que les méthodes de spray pyrolyse [48-51], sol-gel [52], spin-coating [53] et dipcoating [54] emploient des solutions comme précurseurs.

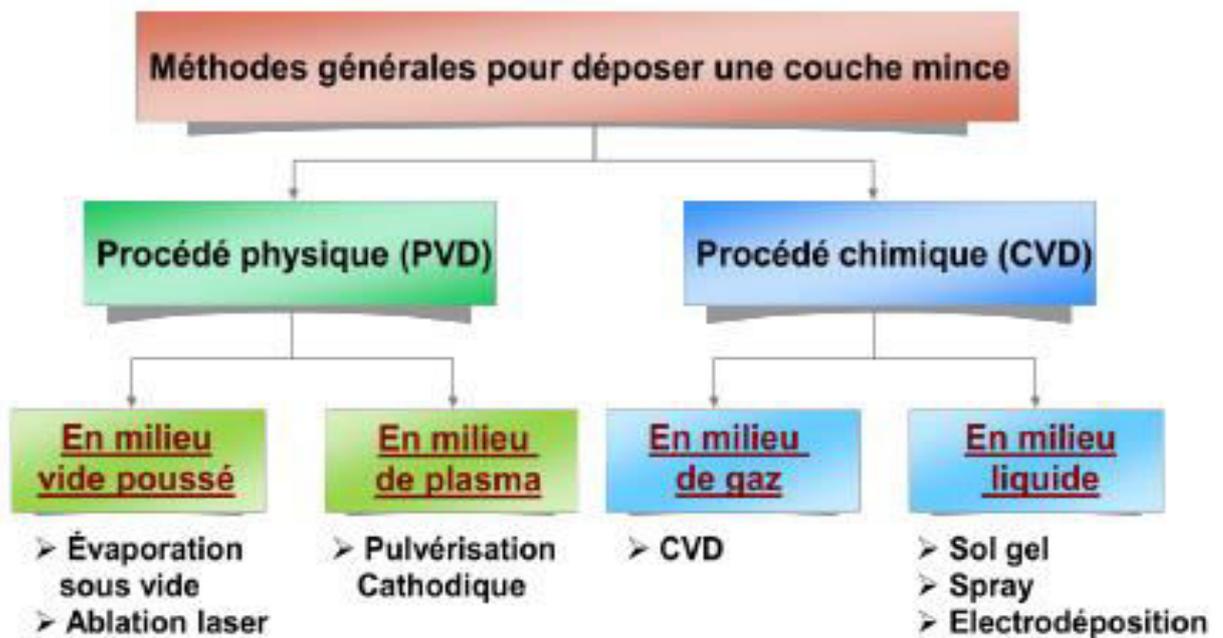


Figure I.9: Présentation des principaux procédés de dépôt des couches minces.

I.5.1. Évaporation thermique :

L'évaporation thermique est une technique très utilisée dans la technologie du micro-usinage. Elle consiste à évaporer sous vide un matériau à déposer, en le chauffant à haute température, telle que la pression de vapeur soit supérieure à la pression restante dans la cuve à vide. Ensuite, la condensation des molécules de vapeur conduit à la formation d'une couche mince sur un substrat **figure I.10** et la **figure I.11**.

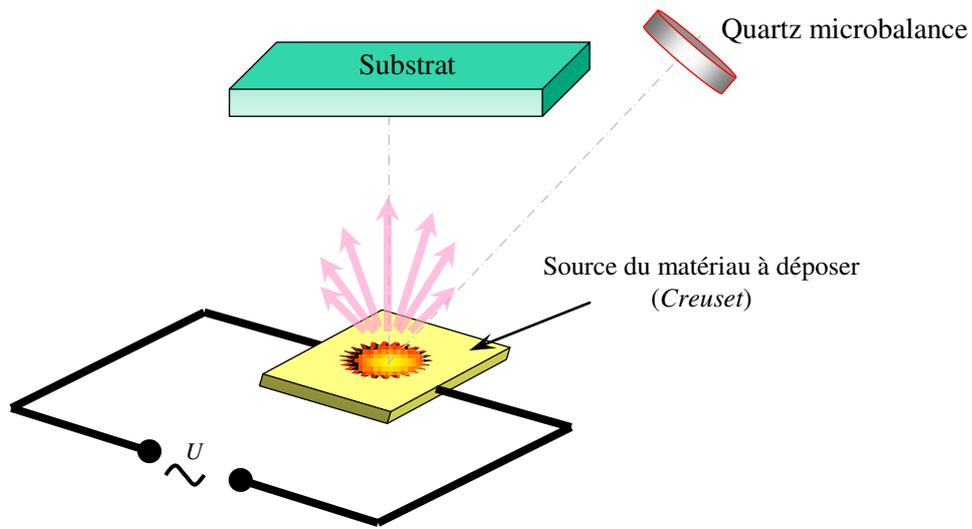


Figure I.10 Principe de l'évaporation thermique.

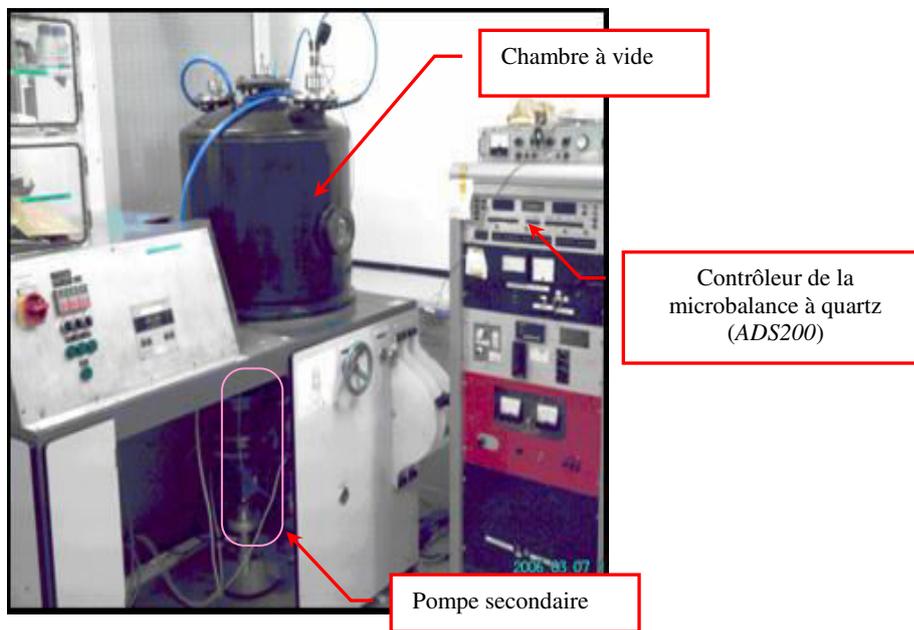
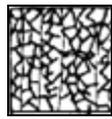
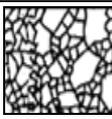


Figure I.11. Dispositif d'évaporation thermique.

Dans le cas de l'évaporation thermique, les adatom es présentent une basse énergie cinétique (de 0,1 à 0,3eV). De ce fait, les couches minces obtenues sont fréquemment poreuses. Cela favorise une dégradation rapide de la couche mince et, par conséquent, ne permet pas d'atteindre une bonne reproductibilité des propriétés thermomécaniques et diélectriques des couches minces. Un autre principal désavantage de cette technique est le manque d'adhérence entre les couches minces, qui se traduit couramment par une rupture (décollement) imprévisible des microstructures. Cette situation a lieu, par exemple, lorsque l'épaisseur d'une couche mince s'approche d'une valeur dite critique. Enfin, pour cette raison, l'épaisseur maximale d'une couche non- métallique qu'on peut obtenir par évaporation thermique est inférieure à 0.5-1 μm .

La morphologie des films déposés par évaporation thermique est définie principalement par le rapport entre la température du substrat, T_s et la température de fusion, T_f du matériau à déposer. Ceci est illustré schématiquement par le **tableau I.2 [55]**.

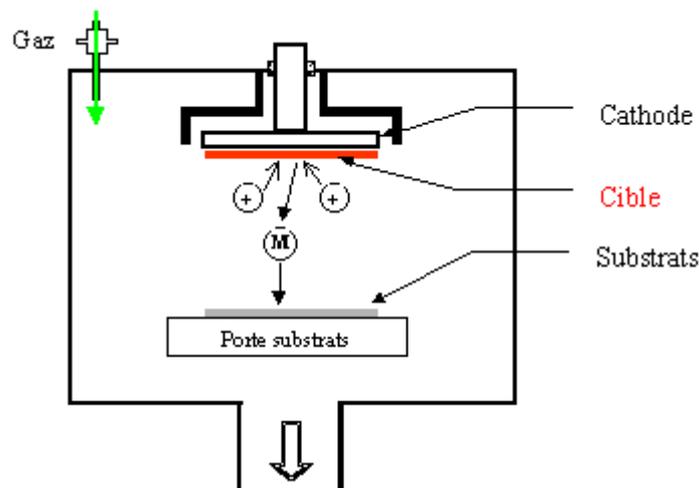
Tableau I.2. Microstructure d'une couche mince déposée par évaporation thermique

Zone		Structure de la couche mince	
I	$T_s/T_f < 0,1$	Poreuse, aux grains fins	
T	$0,1 < T_s/T_f < 0,3$		
II	$0,3 < T_s/T_f < 0,5$	Colonnaire	
III	$0,5 < T_s/T_f < 0,7$	Aux grains rugueux	

I.5.2. Pulvérisation cathodique :

La pulvérisation ionique permet de réaliser le dépôt de n'importe quels matériaux solides, aussi bien diélectriques que métalliques. L'énergie cinétique des adatoms est supérieure à celle dans le cas de l'évaporation thermique (20eV/atome à peu près, [56]). De ce fait, les couches minces obtenues sont, en général, denses et homogènes.

Le principe du dépôt (**figure I.12** et la **figure I.13**) : une cible et un substrat sont placés dans une escient, où on injecte le gaz (en général, l'Argon), sous une pression de 10^{-3} à 10^{-1} Torr (typiquement, $1-8 \cdot 10^{-3}$ Torr). Le plasma est, ensuite créé par l'application sur la cible d'une tension électrique continue (DC) ou haute fréquence (RF). Les ions du plasma commencent à bombarder la cible en éjectant des atomes qui, ensuite, se précipitent sur la surface du substrat placé face à la cible.



Figur I.12. Principe de la pulvérisation ionique.

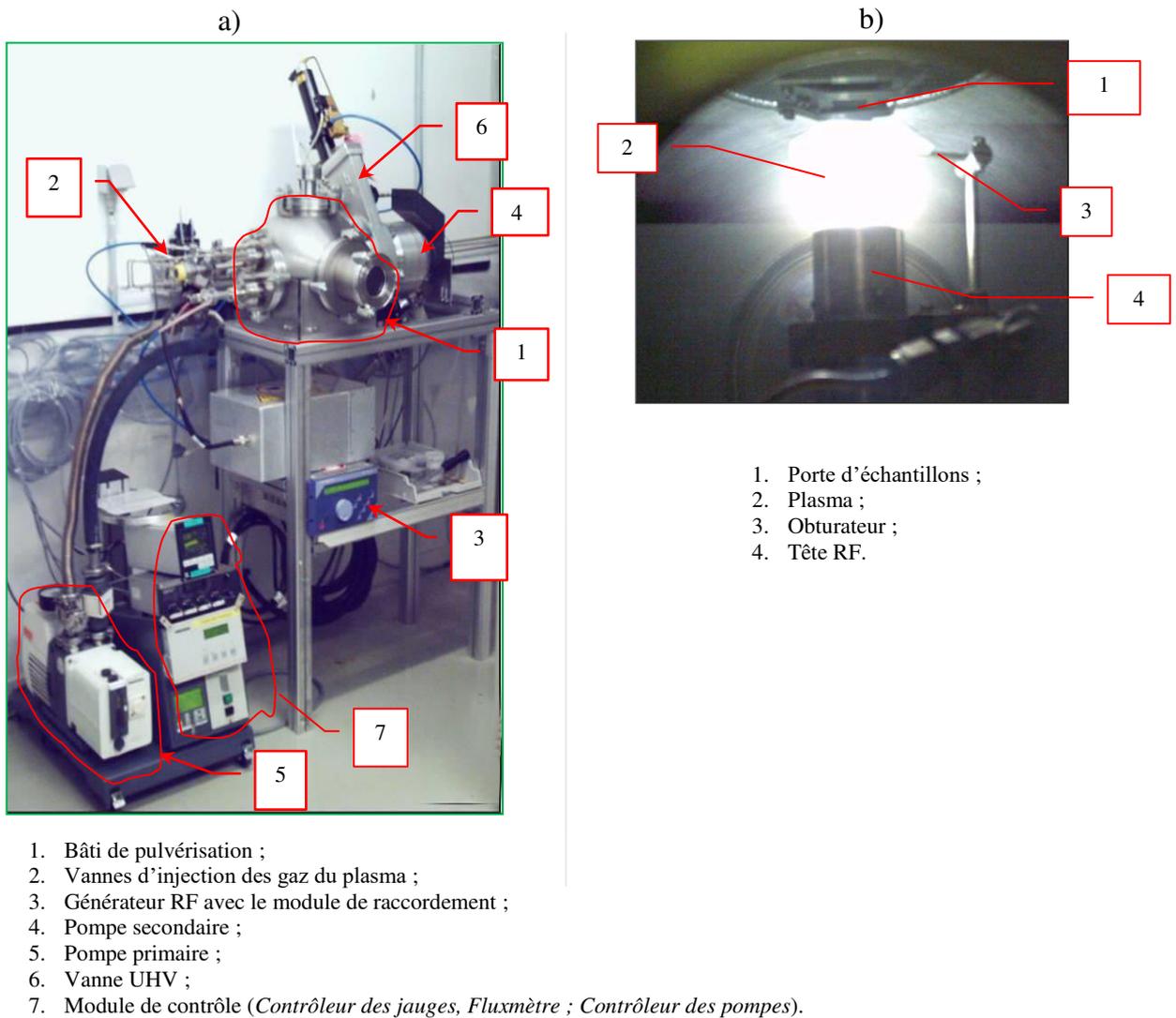


Figure I.13. Dispositif de la pulvérisation ionique cathodique : a) Vue d'ensemble ; b) Chambre de la pulvérisation ionique RF

Selon les gaz du plasma, on distingue deux techniques de pulvérisation ionique : simple et réactive.

Dans le premier cas, pour créer le plasma on utilise généralement l'argon pur. Dans ce cas, pour contrôler la vitesse du dépôt, on varie la puissance RF et, pour contrôler l'énergie des ions on varie la pression du gaz (en règle générale, son augmentation réduit cette énergie).

Dans le cas de la pulvérisation réactive, on injecte au plasma un certain pourcentage d'un gaz actif, par exemple de l'azote ; ce qui permet de contrôler la morphologie cristalline des couches minces par l'intermédiaire du pourcentage de ce gaz. Cette technique élargit considérablement la gamme des matériaux pouvant être utilisés dans les microstructures.

I.5.3. Ablation laser

L'ablation laser (PLD pour Pulsed Laser Deposition,) a été utilisée pour la première fois par Smith et Turner en 1965, afin de déposer des films minces sous vide, en utilisant un laser pulsé à Ruby [57].

Cette technique consiste à focaliser un rayonnement laser intense sur la surface d'une cible massive où le faisceau est partiellement absorbé. A partir d'une certaine densité de puissance fournie à la cible, une quantité significative de matière est arrachée de la cible sous la forme d'une vapeur dense et lumineuse (plasma) dont la forme rappelle celle d'une plume. Un substrat est situé à quelques centimètres face à la cible et les espèces de la plume d'ablation viennent se condenser à sa surface. La croissance du film est obtenue par impulsion après impulsion.

Au cours du procédé de croissance, un gaz neutre ou réactif peut être dans l'enceinte qui peut affecter les espèces de la plume ou en surface du film de croissance. Le substrat peut également être chauffé durant la croissance pour apporter de l'énergie supplémentaire aux espèces adsorbées et ainsi favoriser la cristallisation du film mince [58].

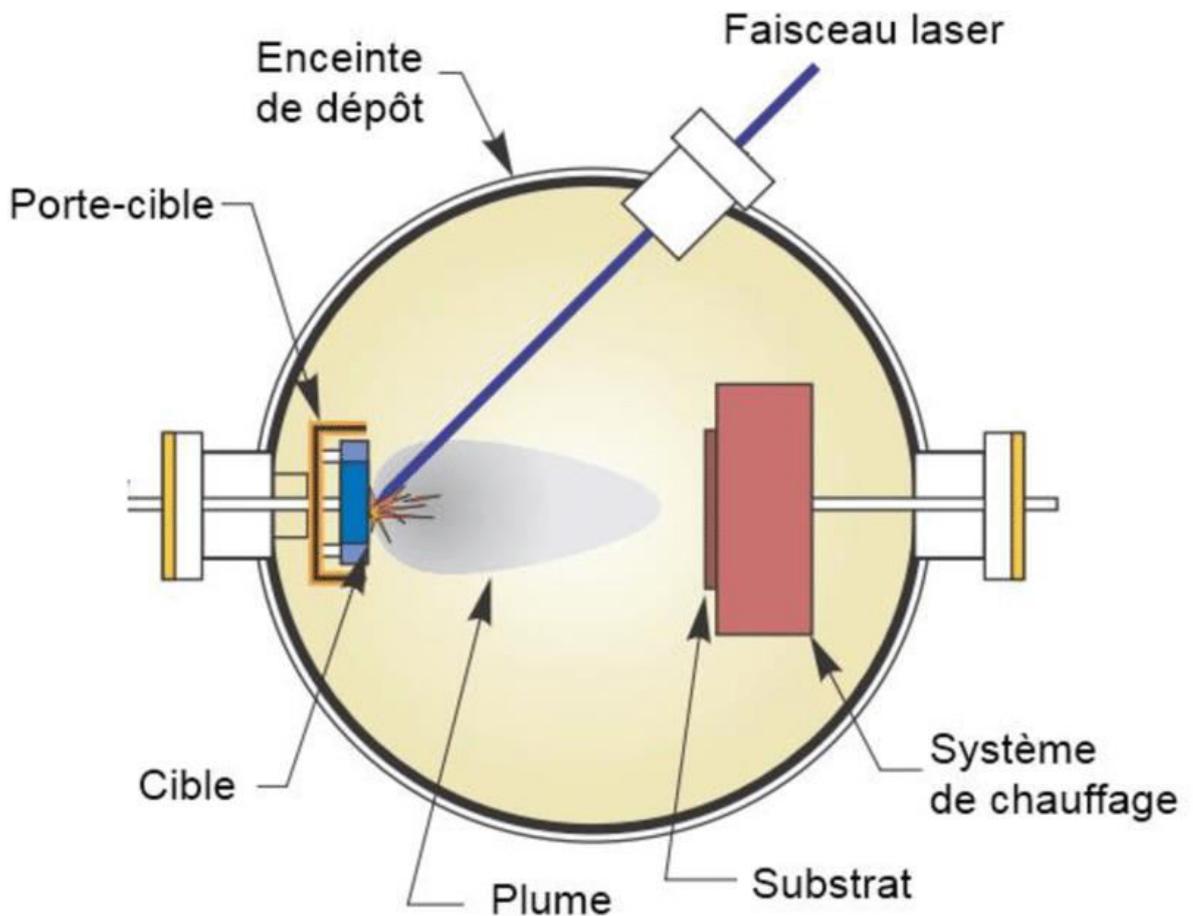


Figure I.14: Schéma de principe de l'ablation laser [59].

I.5.4. Dépôt Chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer, en contact soit avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir, soit avec la surface en question, de façon à provoquer une réaction chimique donnant un composé solide [60]. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique. Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont : la nature et la température du substrat, la composition chimique des produits de départ, le ou les flux de gaz, la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction. Ceci a conduit à des variantes

du CVD classique [61]. Par exemple, l'influence de la pression a donné naissance aux processus LPCVD qui permet des dépôts à basse pression. Ces derniers sont uniformes sur des objets de formes diverses. HPCVD, contrairement à LPCVD, est réalisé à haute pression, alors qu'APCVD est réalisé à pression atmosphérique. Aussi la présence d'un plasma a introduit les procédés PECVD par l'assistance d'un plasma pour obtenir des dépôts à des températures plus basses, ce qui augmente la qualité et la vitesse de dépôt [62], et PJCVD correspondant à un jet de plasma. En plus, la nature des produits volatilisés a donné lieu au procédé MOCVD qui utilise des précurseurs organométalliques permettant d'abaisser considérablement les températures de dépôts [63]. Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence. Cependant, ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée.

I.5.5. Méthode sol gel

Le principe de ce procédé est basé sur la transformation d'une solution de précurseurs en phase liquide en un solide par un ensemble de réactions chimiques (Hydrolyse et condensation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie « douce » [64]. Les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou de solutions colloïdales. Les matériaux sont élaborés sous forme de monolithes, de nano-pigments cristallisés ou de couches minces. Ce sont des techniques fondées sur des réactions de polymérisation inorganiques.

Le procédé sol-gel consiste tout d'abord en l'élaboration d'une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Suite à des interactions entre les espèces en suspension et le solvant. Ces « sols » vont se transformer en un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état de « gel », Ces gels sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par élimination des solvants [65]. Les différentes étapes qui interviennent dans la synthèse sol-gel sont schématisées sur la **figureI.15**.

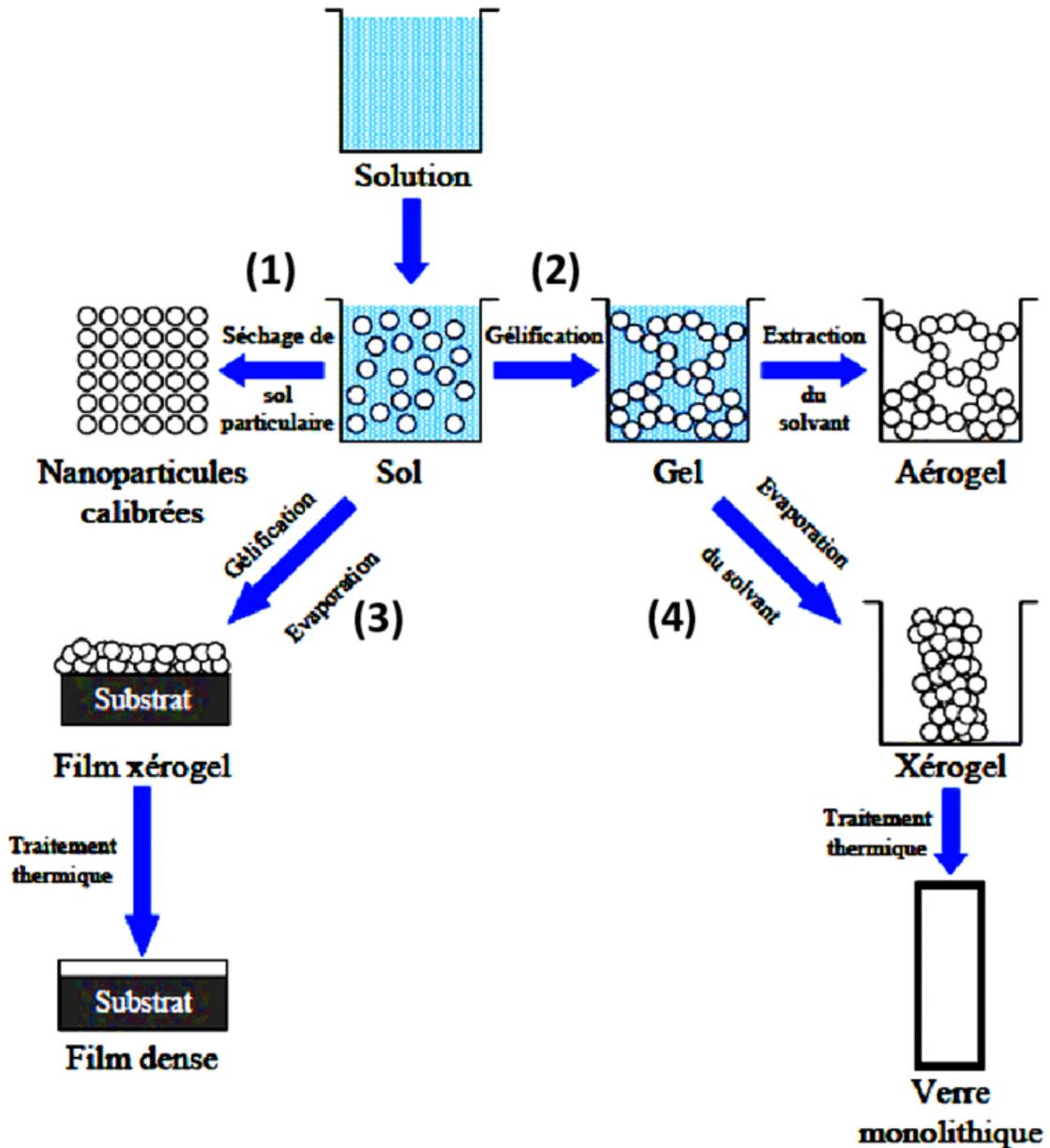


Figure I.15 Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel

Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes:

- 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.

Du point de vue industrielle, cette technique souffre de deux inconvénients majeurs, à savoir la faible épaisseur obtenus après une seule étape de dépôt et la courte durée de vie des solutions préparées.

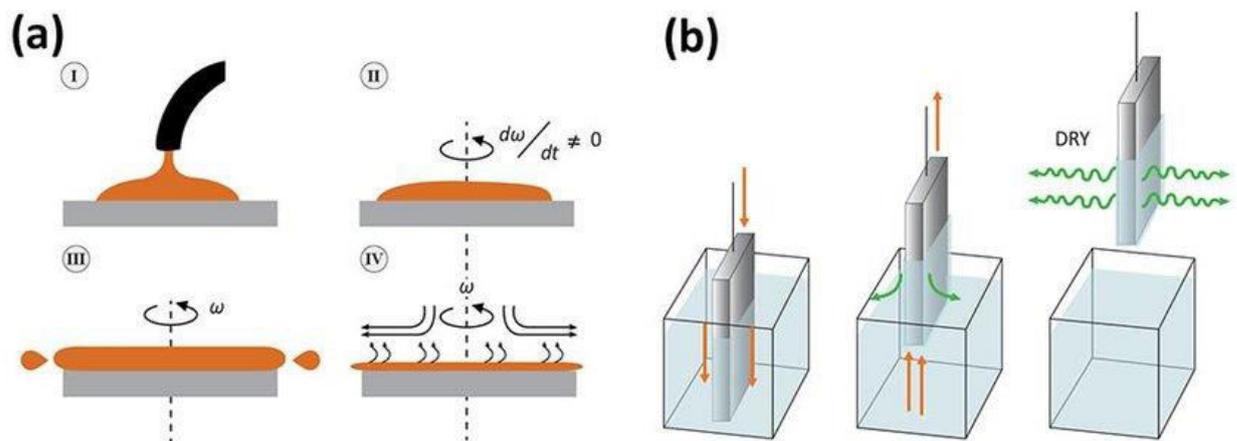


Figure I.16. Dispositif expérimental de dépôt par : (a) spin coating, (b) dip coating

Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs, citons la très grande pureté et l'homogénéité des solutions liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution, les contrôles de la porosité des matériaux et de la taille des nano-particules. Les traitements thermiques requis à basses températures ainsi que la synthèse de matériaux inaccessibles par d'autres techniques. Notons cependant que ce procédé génère un rétrécissement du matériau lors du traitement thermique et nécessite l'utilisation de certains précurseurs relativement coûteux.

I.6. Application de ZnO

Le ZnO est largement utilisé dans notre société et constitue en effet un élément clé de nombreux procédés de fabrication industrielle, notamment les peintures, les cosmétiques, les produits pharmaceutiques, les plastiques, les batteries, le matériel électrique, le caoutchouc, le

savon, les textiles, les revêtements de sol, pour n'en nommer que quelques-uns. Avec les améliorations de la technologie de croissance des nanostructures, des couches épitaxiales, des monocristaux et des nanoparticules de ZnO, nous entrons maintenant dans une ère où les dispositifs au ZnO deviendront de plus en plus fonctionnels et exotiques, parmi ces applications, nous mentionnons :

I.6.1 Capteurs de gaz

La détection de gaz est basée sur l'effet de l'interaction gaz-solide et plus particulièrement sur l'adsorption des molécules de gaz (adsorbat) par la surface de la couche (adsorbant), suite à cette interaction des réactions d'oxydoréduction se produisent à la surface du matériau et font varier la conductivité électrique du détecteur. Alors, on peut définir un capteur de gaz comme étant un composant dont au moins une de ses propriétés physiques (généralement la conductivité électrique) change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux [66].

D'une manière générale les capteurs de gaz sont des dispositifs composés d'un élément sensible, susceptible de pouvoir réagir avec certains gaz présents dans l'atmosphère environnante (l'hydrogène (H₂), l'oxyde de carbone (CO₂), l'ammoniac (NH₃), l'éthanol (C₂H₅OH), le gaz du pétrole liquéfié (LPG), le dichlore (Cl₂), le dioxyde d'azote (NO₂), le sulfure d'hydrogène (H₂S), le monoxyde de carbone (CO), l'oxygène (O₂), l'ozone (O₃)). Cette réaction peut s'accompagner d'une modification des propriétés physico chimiques de la couche sensible, qui, par un procédé de transduction, génère un signal électrique, optique, mécanique ou thermique. Ces variations peuvent alors être directement corrélées à l'évolution de la composition de l'atmosphère gazeuse dont il est possible de déterminer avec plus ou moins de précision la concentration certains gaz en présence [66].

Les performances du capteur de gaz sont caractérisées principalement par la sensibilité, la sélectivité et le temps de réponse. Ces performances dépendent des propriétés du matériau utilisé.

I.6.2 Capteur piézoélectrique

L'effet piézoélectrique est caractérisé par le couplage entre la mécanique et l'électrique. Cela signifie que certains matériaux ont la capacité de se polariser électriquement à la suite d'une contrainte mécanique ; et inversement, ils peuvent être déformés mécaniquement par l'action d'un champ électrique. Ce phénomène a été mis en évidence en 1880 par les frères Curie qui ont observé que les charges positives et négatives apparaissaient sur les différentes surfaces d'un cristal en quartz, lorsqu'ils ont appliqué une contrainte mécanique [67].

En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les couches minces de ZnO sont utilisées comme détecteur de pression.

I.6.3 Les cellules solaires

Les cellules solaires sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui possèdent la faculté de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est due à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé qui permet de capter l'énergie des photons reçus pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction.

Actuellement, la plupart des cellules solaires sont réalisées à partir de silicium. Dans cette application, l'oxyde de zinc peut servir d'électrode transparente sur la couche supérieure "front contact" pour permettre le passage du courant électrique à travers le composant tout en laissant passer la lumière.

Une étude [68] a montré que l'utilisation du ZnO en surface et sous certaine condition peut également améliorer l'efficacité de la cellule solaire. Les auteurs montrent en effet que selon le mode d'élaboration, le ZnO peut faire apparaître une surface plus ou moins rugueuse. La rugosité est un élément important pour la réalisation de cellules solaires. En effet plus la surface de la cellule est rugueuse, plus la lumière peut se diffuser dans le matériau [68].

I.6.4 Diodes électroluminescentes (LED)

La diode électroluminescente a pour rôle de convertir une énergie électrique en irradiation lumineuse. Le procédé repose sur l'émission d'un photon produit grâce à la recombinaison d'un électron et d'un trou dans un semi-conducteur. Comme le nitrure de gallium et grâce à sa large bande interdite (3.37eV), l'oxyde de zinc trouve également sa place dans la réalisation de diodes électroluminescentes émettant en particulier dans le bleu. Ces deux matériaux ont des propriétés similaires, mais le ZnO a quelques avantages par rapport au GaN. On peut citer par exemple sa grande énergie de liaison de l'exciton (60meV contre 21meV pour le GaN), lui conférant potentiellement de bonnes capacités d'émission lumineuse à température ambiante.

Cependant, contrairement au GaN, le ZnO présente des difficultés pour la réalisation de couches stables de type p, qui sont nécessaires à la réalisation des LED. Ainsi les études portent actuellement sur des hétéro structures ZnO/GaN pour profiter des avantages du ZnO et du GaN.

I.6.5 Photocatalyseurs

La photocatalyse est utilisée en général pour la purification de l'air et le traitement de l'eau. Elle est aussi utilisée dans la décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles), l'élimination des odeurs et le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments). La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur. Son principe inclut trois étapes [69-71]:

- Production de paires-électron/lacune positive. Lorsque le photocatalyseur est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron peut passer de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction. Il y a alors la création d'un trou dans la bande de valence et la libération d'un électron dans la bande de conduction.
- Séparation des électrons et des lacunes. La durée de vie des paires électrons-lacunes est courte et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Pour que la photocatalyse soit efficace, il faut que la recombinaison

soit évitée. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires.

- Réactions d'oxydation et de réduction. Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ces sont les réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la depollution.

Le photocatalyseur est au coeur du processus. Plusieurs semi-conducteurs ont une largeur de la bande interdite suffisante pour permettre la photocatalyse comme par exemple TiO_2 , ZnO , ZnS et SnO_2

I.6.6. Guide d'onde optique [72]

Le guide d'onde optique est un des fondements du développement de l'optique intégrée dans divers domaines, comme le traitement du signal optique, la communication optique, ou l'informatique optique. Il s'applique dans des fonctions de couplage, d'amplification, de multiplexage, de modulation.

Un guide d'ondes optique est défini comme une structure permettant de confiner et de guider de la lumière. Il existe actuellement deux approches qui permettent d'étudier la propagation de la lumière dans un guide d'onde :

- Une description géométrique basée sur la théorie des rayons lumineux.
- Une méthode plus rigoureuse basée sur la résolution des équations de Maxwell.

Les deux approches montrent que, moyennant la réalisation de certaines conditions, la lumière peut se propager dans un guide grâce au phénomène de la réflexion totale.

Il y a différentes types de géométries de guides optiques :

- Un guide d'onde planaire est généralement représenté par un milieu diélectrique d'épaisseur e et d'indice n_f , limité de part et d'autre par un substrat et un superstrat (en général l'air), d'indices respectifs n_s et n_c , inférieurs à n_f .

Un tel guide peut adopter diverses géométries : il peut être plan, en relief, diffusé ou enterré.

- Un guide d'onde plan présente généralement peu d'intérêt en optique intégrée car la lumière diverge transversalement lors de sa propagation, d'où la nécessité de la réalisation des guides à deux dimensions (guides d'onde de section constante invariante en z et à largeur limitées selon y). Ce type de guide permet de réaliser un confinement latéral. Les guides d'ondes à largeur limitée ont une structure complexe, ce qui rend impossible la résolution des équations de Maxwell pour déterminer les profils des modes.

Références

- [1] S. Ismat Shah, D. Glocker, “Handbook of Thin Film Process Technology”, Institute of Physics Publishing Bristol & Philadelphia, (1995):
- [2] D. Woodruff et al, “Modern Techniques of surface Science”, Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press, (1986)
- [3] Chih-Shun Lu, “Investigation of film-thickness determination by oscillating quartz resonators with large mass load”, J. Appl. Phys. 43, (1972), 4385
- [4] N. Kaiser, “Review of the fundamentals of thin-film growth”, 41/16, J. Applied Optics, (2002)
- [5] C. Grovenor et al, “The development of grain structure during growth of metallic films”, Acta Metall, 32, (1984), 773–781
- [6] P. Rouard, “Sur le phenomene d'absorption optique anormale des couches minces métallique”s, 4/8, Applied Optics, (1965)
- [7] W. Ensinger, “Low energy ion assist during deposition: an effective tool for controlling thin film microstructure”, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B 127, (1997), 796–808
- [8] J.G. Lu, Z.Z. Ye, F. Zhuge, Y.J. Zeng, B.H. Zhao, L.P. Zhu, p-type conduction in N-Al co-doped ZnO thin films, Appl. Phys. Lett., 2004, 85(15), p. 31–34.
- [9] V. Assunção, E. Fortunato, A. Marques, H. A. Guas, I. Ferreira, M.E.V. Costa, and R. Martins, Influence of the deposition pressure on the properties of transparent and conductive ZnO:Ga thin-film produced by r.f. sputtering at room temperature, Thin Solid Films, 2003, 427(1-2), p. 401-405.
- [10] D. Vaufrey, « Réalisation d’OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semi-conducteurs organiques », Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, (2003).
- [11] O. Dulub, L. A. Boatner, U. Diebold, Surf. Sci. 519 (2002) 201.
- [12] J. C. Phillips, Bonds and Bands in Semiconductors, Academic, New York, 1973.
-

- [13] D. R. Lide (Ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 73rd Edition, CRC Press, New York, 1992.
- [14] E. H. Kisi, M. M. Elcombe, Acta Cryst. C45 (1989) 1867.
- [15] J. E. Jaffe, A. C. Hess, Phys. Rev. B 48 (1993) 7903.
- [16] L. Gerward, J. S. Olsen, J. Synchrotron Radiat. 2 (1995) 233.
- [17] T. Kogure, Y. Bando, J. Electron Microsc. 47 (1993) 7903.
- [18] A. B. M. A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y. W. Ok, T. Y. Seong, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 550.
- [19] S. K. Kim, S. Y. Seong, C. R. Cho, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 562.
- [20] C. H. Bates, W. B. White, R. Roy, Science 137 (1962) 993.
- [21] J. E. Jaffe, J. A. Snyder, Z. Lin, A. C. Hess, Phys. Rev. B 62 (2000) 1660.
- [22] M. Rebien, W. Henrion, M. Bar, Ch-H.Fischer, App.Phys.Lett;80 (2002)3518.
- [23] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu. T. Z. Fahidy, J.Phys.D Appl.Phy;31(1998).
- [24] K. T. Ramakrishna Reddy, T.B.S. Reddy, I. Forbes, R.W. Miles, Surf. and Coat. Techn. 151-152 (2002) 110-113.
- [25] B. Boudjema.Thèse de doctorat 3ème cycle, université de Claude-Bernard-Lyon1 (1983).
- [26] M.de la L. Olevra, A. Maldonado, R. Asomoza, Solar Energy Materials & Solar Cells 73 (2002) 425-433.
- [27] F. Paraguay D., J. Morales, W. Estrada L.,E. Andrade, M. Miki-Yoshida, Thin Solid Films 366 (2000) 16-27.
- [28] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro,T. Moriga, I. Nakabayashi, Thin solid Films, 386(2001)267. [68] T. L. Chu, S. S. Chu, Solid-State Electronics,38(1995)5.
- [29] Z. Sekkal, Atomeset liaison chimique, edition OPU,(1988).

- [30] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, Nucl. Instrum Methods. Phys. Res. B 169 (2000) 59.
- [31] D. C. Look, B. Clafin, Y. I. Alivov, S. J. Park, Phys. Stat. Sol. (a) 201 (2004) 2203.
- [32] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner, Prog. Mater. Sci. 50 (2005) 293.
- [33] A. Moustaghfir, *Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate*, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (2004).
- [34] J. E. Jaffe, J. A. Snyder, Z. Lin, A. C. Hess, Phys. Rev. B 62 (2000) 1660.
- [35] J. R. Chelikowsky, Solid State Commun. 22 (1977) 351.
- [36] U. Rossler, Phys. Rev. 184 (1969) 733.
- [37] S. Bloom, I. Ortenburger, Phys. Stat. Sol. (b) 58 (1973) 561.
- [38] M. Usuda, N. Hamada, T. Kotani, M. van Schilfgaarde, Phys. Rev. B 66 (2002) 125101.
- [39] I. Ivanov, J. Pollmann, Phys. Rev. B 24 (1981) 7275.
- [40] D. Vogel, P. Krüger, J. Pollmann, Phys. Rev. B 52 (1995) R14316
- [41] W.A. Bryant, "The fundamentals of chemical vapour deposition", Journal of Materials Science, 12(7), p. 1285-1306, 1977.
- [42] R.N. Ghoshtagore, "Mechanism of CVD Thin Film SnO₂ Formation", Journal of the Electrochemical Society, 125 (1), p. 110-117, 1978.
- [43] T. Suntola, "Atomic layer epitaxy", Thin Solid Films, 216 (1), p. 84-89, 1992.
- [44] R.R. Chamberlin and J.S. Skarman, "Chemical Spray Deposition Process for Inorganic Films", Journal of the Electrochemical Society, 113(1), p. 86-89, 1966.

- [45] C.J. Brinker, A.J. Hurd, G.C. Frye, K.J. Ward and C.S. Ashley, "Sol-Gel Thin Film Formation", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 121 (1-3), p. 294-302, 1990.
- [46] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd and C.S. Ashley, "Fundamentals of Sol-Gel Dip Coating", *Thin Solid Films*, 201 (1), p. 97-108, 1991.
- [47] F. Urbach, *Phy. Rev.* 92 (1953) 1324.
- [48] J.E. Hill and R.R. Chamberlin, US Patent 3,148,084, "Process for Making Conductive Film", 1964.
- [49] A.R. Balkenende, A. Bogaerts, J.J. Scholtz, R.R.M. Tijburg and H.X. Willems, "Thin MgO Layers for Effective Hopping Transport of Electrons", *Philips Journal of Research*, 50(3-4), p. 365-373, 1996.
- [50] S.P.S. Arya and H.E. Hintermann, "Growth of Y-Ba-Cu-O Superconducting Thin Films by Ultrasonic Spray Pyrolysis", *Thin Solid Films*, 193(1-2), p. 841-846, 1990.
- [51] C.H. Chen, E.M. Kelder, P.J.J.M. van der Put and J. Schoonman, "Morphology control of thin LiCoO₂ films fabricated using the electrostatic spray deposition (ESD) technique", *Journal of Materials Chemistry*, 6(5), p. 765-771, 1996.
- [52] J.B. Mooney and S.B. Radding, "Spray Pyrolysis Processing", *Annual Review of Materials Science*, 12, p. 81-101, 1982.
- [53] S. Philipe, Thèse de doctorat, Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis, 1995.
- [54] S. Venkatachalam, Y. Kanno, *Current Applied Physics* 1232–1236, 9 (2009).
- [55] C. Grovenor et al, "The development of grain structure during growth of metallic films", *Acta Metall*, 32, (1984), 773–781
- [56] J. Thornton, "Substrate Heating rates for planar & cylindrical post magnetron sputtering sources", *Thin Solid Film* 119, (1984), 87
- [57] H. M. Smith et A. F. Turner, *Appl. Opt.*, 4 (1965) 147.
-

- [58] S. Tricot, Thèse de Doctorat, université d'Orléans, 2008
- [59] M. Ohring, « Materials science of thin films, deposition and structure », 2ème édition.1991
- [60] L.I. Popova, M.G. Michailov, V.K. Gueorguiev and A. Shopov, Thin Solid Films 186,259-262,1990.
- [61] H. Katto and Y. Koga, J. Electrochem. Soc. 118/B76, 1619-1623,1971.
- [62] M. T. Duffy and W. Kern, RCA review A25, 754-770,1970.
- [63] J.M. Mochel, US Patent, 2564- 707,1951.
- [64] F. collignon, Cahier technologique sol-gel, Centre de ressources technologiques en chimie (CerTech) (2008).
- [65] J. M. Haussonne , Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique, ed. Presse Polytechnique (2002).
- [66] C. TROPIS, « Couches minces d'oxydes spinelles et de nanocomposites spinelle-CuO a propriétés semi-conductrices destinées a la réalisation de capteurs de gaz », thèse de Doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, (2009).
- [67] J. Curie and P. Curie, Contractions et dilatations produites par des tensions dans les cristaux hémihédres à faces inclinées, Comptes Rendus l'Académie des Sci, 93 (1880) 1137–1140.
- [68] D. Kim, H. Kim, Proc. of SPIE 7603 (2010) pp. 76030G-1-76030G-8.
- [69] E.S. Elmolla, M. Chaudhuri, J. Hazard. Mater. 173 (2010) pp. 445-449.
- [70] N.V. Kaneva, D.T. Dimitrov, C.D. Dushkin, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) pp. 8113-8120.
- [71] A. Laplanche, La revue trimestrielle du réseau Ecrin, N°60 (2005) pp. 20-26.

[72] Boudelal Riad «Etude de couplage d'un guide d'ondes avec une fibre optique application en optique integree pour les telecoms optiques», Mémoire de MAGISTER, UNIVERSITE CONSTANTINE (2010).

Chapitre II

Élaboration 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, ensuite nous rapporterons les méthodes de caractérisation structurale et optique des échantillons étudiés. Dans notre travail, nous avons utilisé la technique de spray pyrolyse, pour les raisons suivantes :

- C'est une méthode attractive pour le dépôt des films avec une bonne uniformité et sur une large surface.
- On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage.
- C'est une méthode développée pour les dépôts des oxydes conducteurs et les applications des cellules solaires : l'aspect rugueux de couches obtenues par cette méthode permet de piéger la lumière.
- La pyrolyse par pulvérisation est une technique de traitement permettant de préparer des films d'oxyde denses et poreux, des revêtements céramiques et des poudres.
- Contrairement à de nombreuses autres techniques de dépôt de film, la pyrolyse par pulvérisation représente une méthode très simple et relativement rentable, en particulier en ce qui concerne le coût de l'équipement.
- La pyrolyse par pulvérisation ne nécessite pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité.
- La méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, de films poreux et pour la production de poudre. Même les films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique polyvalente.
- La pyrolyse par pulvérisation est utilisée depuis plusieurs décennies dans l'industrie du verre [1] et dans la production de cellules solaires pour déposer des électrodes électriquement conductrices [2].
- La pyrolyse par pulvérisation est une technique polyvalente et efficace pour déposer des films d'oxyde métallique.
- C'est une méthode attrayante pour préparer une grande variété de poudres et de matériaux en couches minces pour diverses applications industrielles. De l'oxyde métallique, des films métalliques ont été déposés en utilisant cette technique.

- La pyrolyse par pulvérisation ouvre la possibilité de contrôler la morphologie du film.

II.1 la technique de spray pyrolyse

II.1.1. Définition

La technique "spray" a été proposée pour la première fois par Chamberlin et Skarman en 1963. Elle fut utilisée avec succès pour le dépôt de films de CdS. Elle a ensuite, été adaptée pour l'élaboration de plusieurs matériaux tels que (Cd, Zn) Sn, CuInS₂, FeS₂... ainsi que pour l'obtention de films minces d'oxydes transparents et conducteurs (SnO₂, ZnO, NiO...) [3-4]. La méthode de spray pyrolyse repose sur la pulvérisation d'une solution contenant les atomes à déposer sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les éléments (volatiles) de la solution en surface et seront immédiatement éliminés, il reste le composé à former. "Spray pyrolyse" est le nom le plus courant donné à cette technique. Il se compose de : spray et pyrolyse:

- "spray" est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur.
- "pyrolyse" vient de pyrolytique et indique le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés [5]. L'expérience peut être réalisée à l'air [6], et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide d'environ 50 torrs [7].

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. Différentes couches minces de ZnO, ont été préparées avec succès par la technique de spray pyrolyse. On emploie dans ce cas des solvants, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates. Le dissolvant employé peut être l'eau distillée, l'alcool (le méthanol), ou un mélange méthanol-eau. La concentration globale de la solution est variée de 0.01 à quelque moles/litre. Dans la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de

la solution. Ce préchauffage peut, quelquefois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ce qui permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [7].

L'équipement typique de pyrolyse par pulvérisation se compose d'un atomiseur, d'une solution de précurseur, d'un réchauffeur de substrat et d'un contrôleur de température (**figure I.11**). Les atomiseurs suivants sont généralement utilisés dans la technique de pyrolyse par pulvérisation: soufflage d'air (liquide exposé à un courant d'air) [8], ultrasonique (fréquences ultrasoniques produisant les courtes longueurs d'onde nécessaires à une atomisation fine) et électrostatique (liquide exposé à un champ électrique élevé) [9].

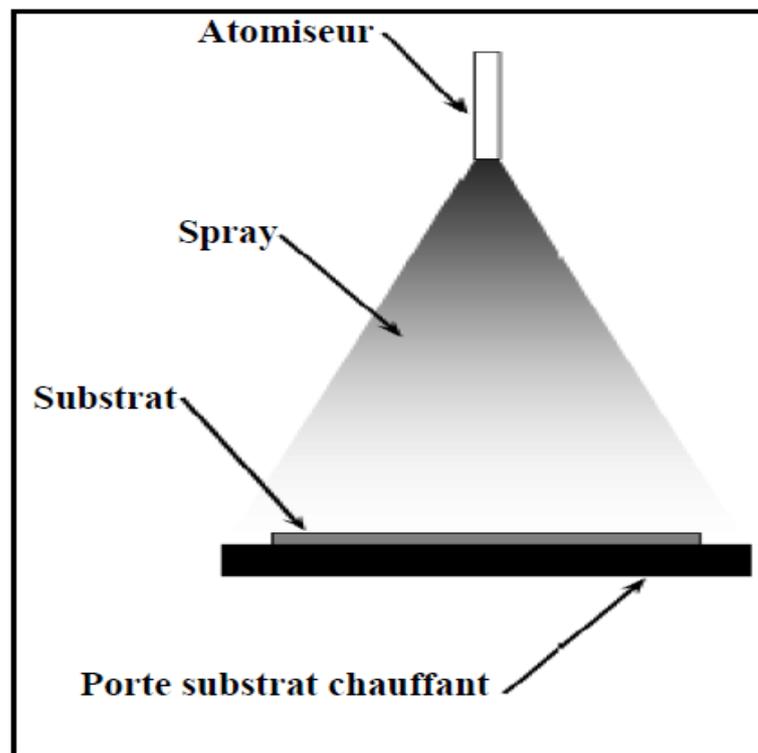


Figure II.1 : Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse

II.1.2. Principe de la technique

Seuls des modèles très grossiers concernant le mécanisme de dépôt par pulvérisation et la formation de film ont été développés jusqu'à présent. Il y a trop de processus qui se produisent séquentiellement ou simultanément pendant la formation du film par pyrolyse par pulvérisation pour que ceux-ci soient modélisés d'une manière directe. Ceux-ci comprennent l'atomisation de la solution de précurseur, le transport et l'évaporation des gouttelettes, l'étalement sur le substrat, le séchage et la décomposition du sel précurseur (**figure II.2**). Comprendre ces processus aidera à améliorer la qualité du film. Le dépôt de couches minces utilisant la pyrolyse par pulvérisation peut être divisée en trois étapes principales: l'atomisation de la solution de précurseur, le transport de l'aérosol résultant et la décomposition du précurseur sur le substrat.

Le principe de la méthode de spray pyrolyse (ou pyrolyse en spray ou aussi pulvérisation pyrolytique) consiste à pulvériser mécaniquement une solution de précurseurs chimiques sur des substrats disposés sur un porte substrat chauffé. Après la pulvérisation de la solution, il se produit une réaction chimique sur la surface chaude (substrat), qui permet d'obtenir une couche mince après évaporation des éléments de la réaction (éléments volatiles).

Dans notre travail, nous avons étudié l'influence de temps du dépôt sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO. Les différentes couches ont été élaborées sur substrats en verre chauffés à température de 300 °C.

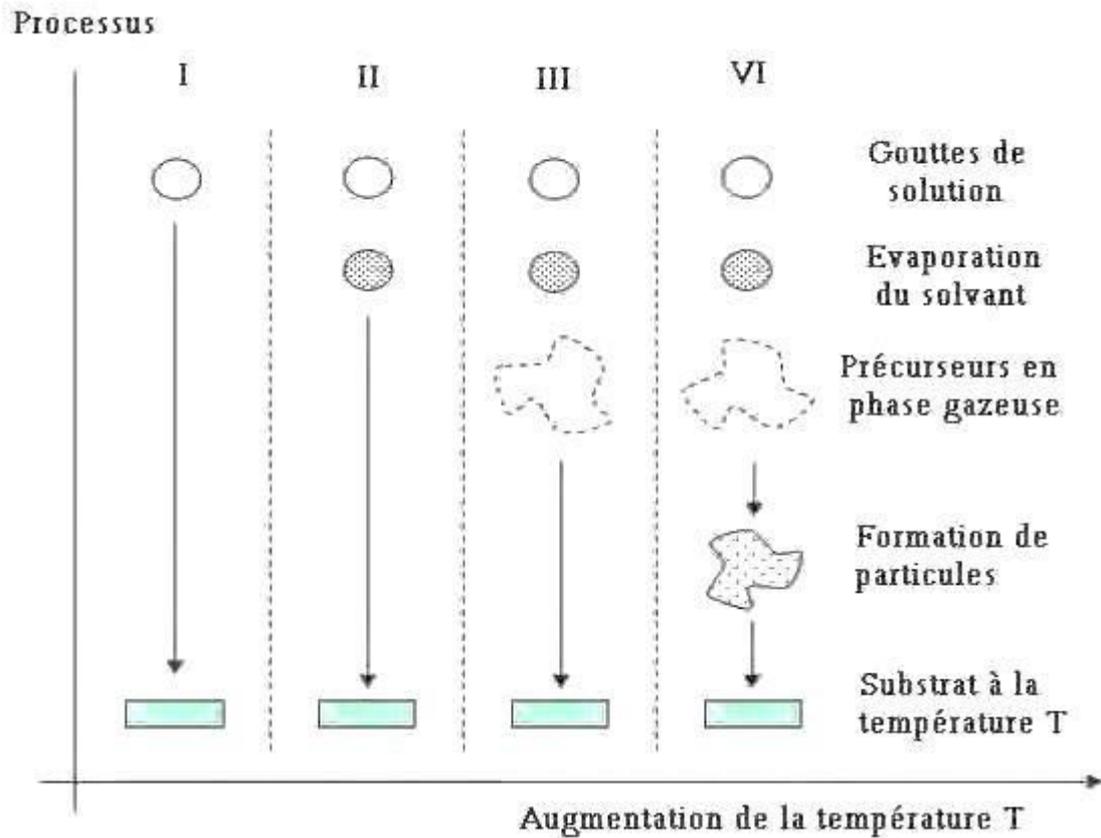


Figure II.2 : Schéma de décomposition d'un aérosol en fonction de la température.

II.1.3. Montage expérimental utilisé

En effet, le dispositif expérimental de cette technique est construit à partir des éléments simples **figure II.3**.

Les principaux éléments du montage sont :

- ✓ Dans notre travail, nous avons utilisé comme types de solution source : acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$). La solution utilisée a une grande pureté chimique.
- ✓ Une bouteille cylindrique de verre transparent (porte solution)

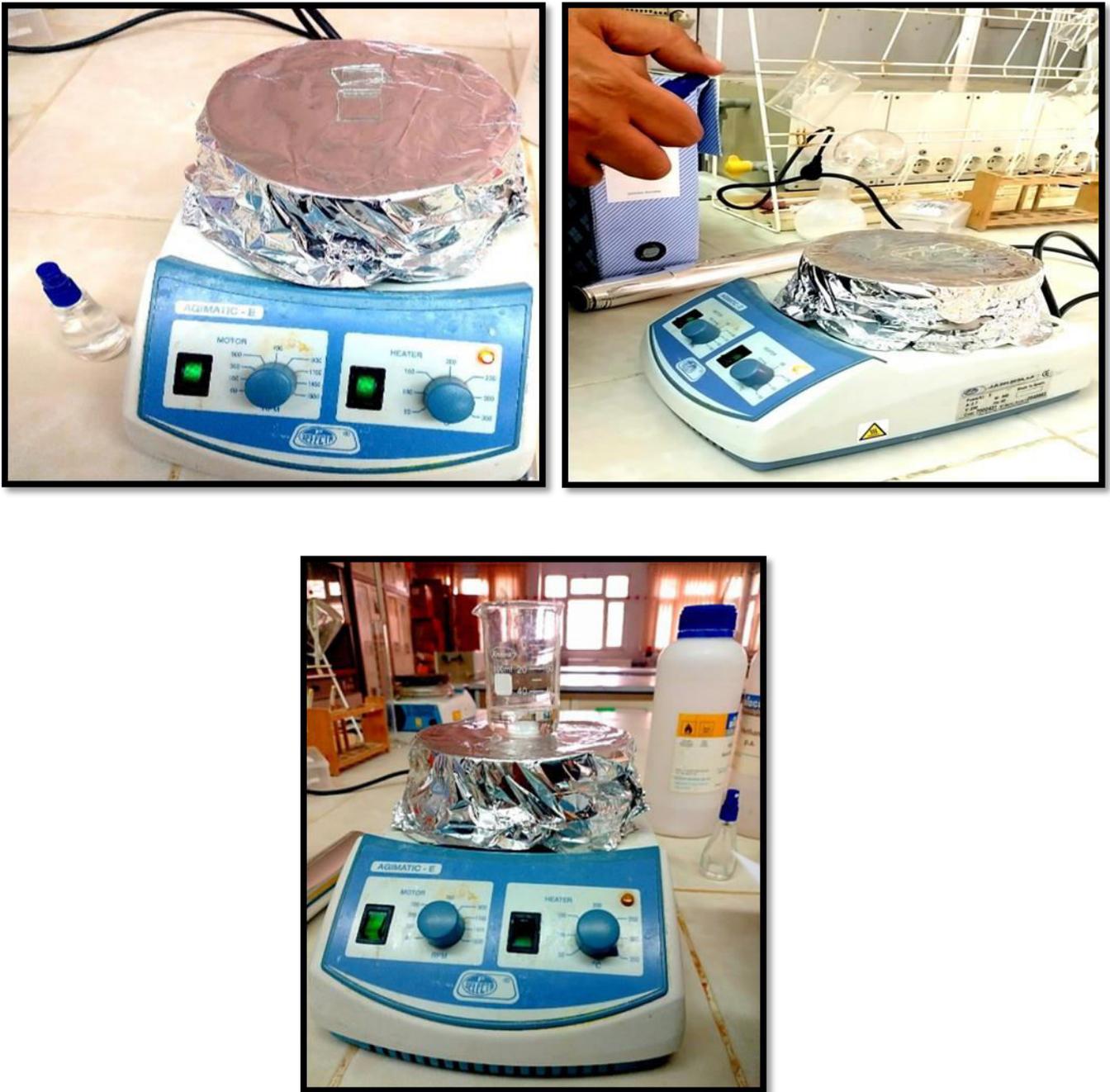


Figure II.3 : Le dispositif complet de la technique de spray pyrolyse utilisé pour obtenir nos couches minces de ZnO

Cette méthode présente de nombreux avantages :

- Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray.
- Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.
- Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- La composition durant le dépôt peut être contrôlée comme il est possible de réaliser des couches d'épaisseurs et de compositions uniformes.
- On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage.
- Les couches minces préparées par cette technique sont de haute et bonne qualité.
- Une excellente adhérence.
- C'est une technique très peu coûteuse et économique.
- On peut effectuer des dépôts sur des surfaces importantes dans les cas des cellules solaires ou d'écrans plats.

Ce sont tous ces avantages qui nous ont motivés à sélectionner ce procédé d'élaboration pour réaliser notre travail. Dans cette technique, La qualité et les propriétés des films dépendent largement des paramètres du procédé, tel que le temps de dépôt, la nature de précurseur, la nature de solvant, la concentration de la solution, la nature du substrat, la température de dépôt, la distance bec-substrat, le débit de pulvérisation,...etc.

Le paramètre le plus important est la température de surface du substrat. Plus la température du substrat est élevée, plus les films sont rugueux et plus poreux. Si les températures sont trop basses, les films sont fissurés. Entre les deux, des films lisses et denses peuvent être obtenus. La température de dépôt influence également la cristallinité, la texture et d'autres propriétés physiques des films déposés.

La solution de précurseur est l'autre paramètre de pulvérisation important qui affecte la morphologie et les propriétés des films déposés. En outre, la morphologie et les propriétés du film peuvent être radicalement modifiées en utilisant divers additifs dans la solution de précurseur.

II.2. Procédure expérimentale

Les couches minces de ZnO utilisées dans le cadre de ce travail, ont été déposées sur un substrat de verre par procédé pyrosol. Cette technique est basée sur la pulvérisation d'un

aérosol contenant un précurseur organométallique. Ce procédé permet d'obtenir des dépôts bien adhérents, transparents et de bonne qualité cristalline.

II.2.1. Préparation des substrats

Les propriétés structurales de la couche à déposer sont fortement liées à la nature du substrat. 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 que le verre, un substrat monocristallin de silicium par exemple, ou un substrat conducteur comme l'ITO (indium tin oxyde).

II.2.1.1. Choix du substrat de dépôt

Le choix du verre comme substrat de dépôt est dû aux raisons suivantes :

- Leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible.
- Son coefficient de dilatation thermique et très proche de celui du ZnO ($\alpha_{\text{verr}} = 10^{-6} \text{ k}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ k}^{-1}$) [10-11] de manière à favoriser une bonne adhérence et minimiser les contraintes thermiques à l'interface couche substrat.
- Raisons économiques : moins coûteux et disponible

II.2.1.2. Nettoyage des substrats

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

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

- Séchage à l'aide d'un séchoir.

II.2.2. Préparation des solutions

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. Nous avons préparé des couches minces de ZnO, Les conditions de préparation des couches sont rapportées dans le chapitre suivant.

II.2.3. Déposition des couches

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions et se présente en plusieurs étapes : On place les substrats au-dessus d'un porte substrat et pour éviter le choc thermique des substrats le porte substrat est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour les dépôts ($300^{\circ}C$). Des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque, par pyrolyse, l'activation de la réaction chimique entre les composés, le dissolvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince. En fin du processus de dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au-dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermiques qui risquent de casser les verres, ensuite on récupère nos échantillons.

II.3. Méthodes de caractérisation

Comme il est connu, que les techniques de caractérisation des couches minces sont très nombreuses, le but de ce travail est l'étude des propriétés structurales et optiques des films ZnO déposés sur des substrats en verre, par spray pyrolyse. C'est dans ces buts que ces couches ont été analysées par différentes techniques de caractérisations des matériaux.

La caractérisation des couches ZnO s'appuie sur des méthodes fortes variées :

- La diffraction de rayons X (DRX), pour la caractérisation structurale.
- La spectrophotométrie UV- VIS pour la caractérisation optique.

II.3.1 Caractérisation structurale

Cette étude faite par la diffraction des rayons X a pour but de préciser la structure et les directions de croissance cristallographiques des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état des contraintes dans les dépôts.

II.3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est l'outil le plus utilisé pour l'analyse structurale des couches minces. Elle peut être utilisée pour caractériser le degré d'organisation et les phases présentes dans le matériau en couches minces, en massifs ou en poudre. Elle permet d'identifier facilement les phases cristallisées présentes par comparaison avec des bases de données de plus de 69500 composés répertoriés (J.C.P.D.S). Aussi elle permet de déterminer plusieurs paramètres structuraux tels que les paramètres de maille, les positions cristallographiques des atomes, la taille et l'orientation des cristallites constituant le matériau. L'appareil utilisé est de conception Bragg- Brentano de marque Philips. La source du Rayons X est, dans ce dispositif, un tube en cuivre de rayonnement $K\alpha$ de longueur d'onde λ [12]. La **figure II.4** montre le schéma du principe de cet appareil.

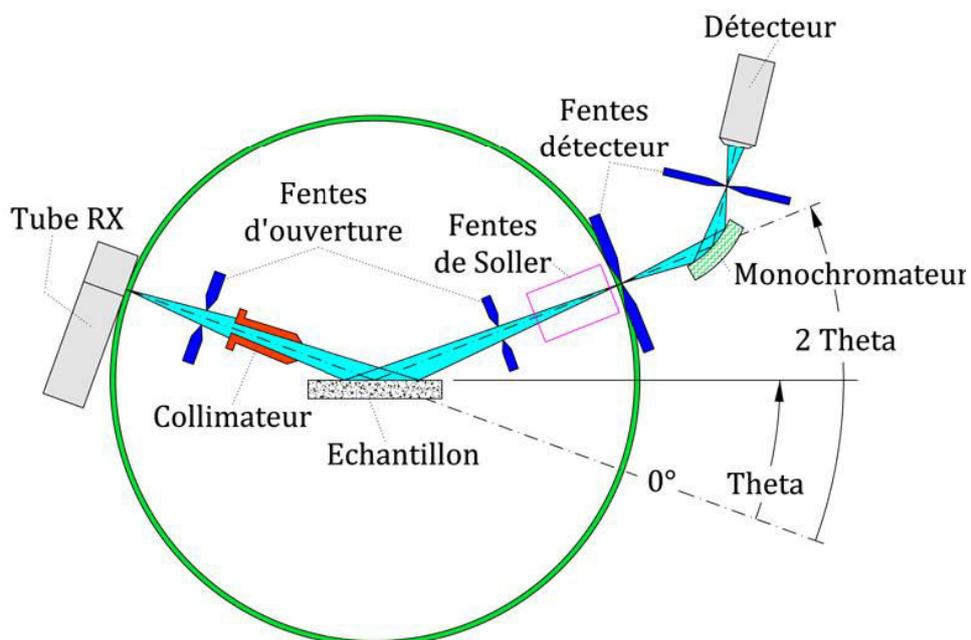


Figure II.4 : Géométrie de détection du diffractomètre

La DRX consiste à diriger un faisceau monochromatique de rayons X sur un matériau polycristallin. Une partie du faisceau est réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase pour interférer de manière constructive et être ensuite mesurées par le détecteur. Ceci est illustré sur la **figure.II.5**

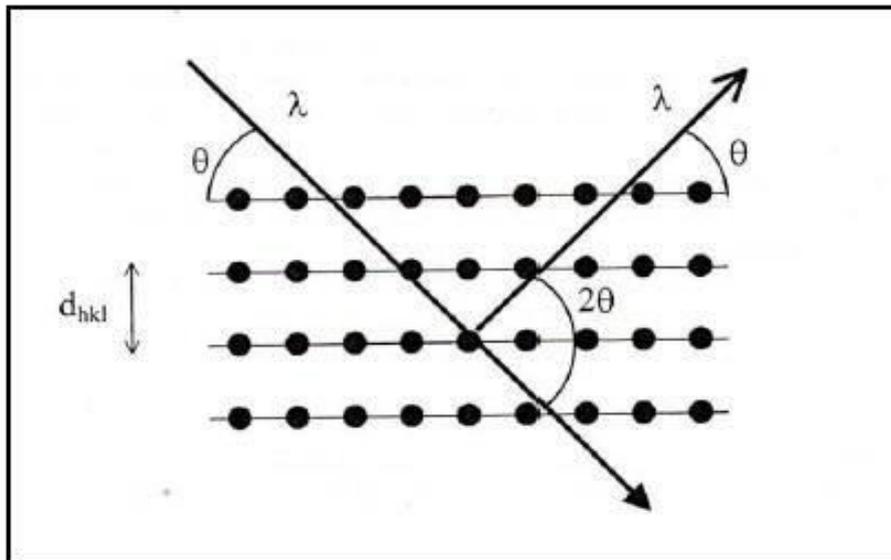


Figure II.5 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg **[13]** :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \dots \dots \dots (II.1)$$

d_{hkl} : Distance interréticulaire séparant les plans de même famille (hkl).

λ : Longueur d'onde de rayonnement X incident.

n : L'ordre de réflexion dans la famille des plans parallèles (hkl).

θ : L'angle de diffraction

C'est sur ce spectre de diffraction, propre au ZnO, que nous nous sommes basés pour identifier les différents pics de diffraction mesurés sur nos échantillons de ZnO.

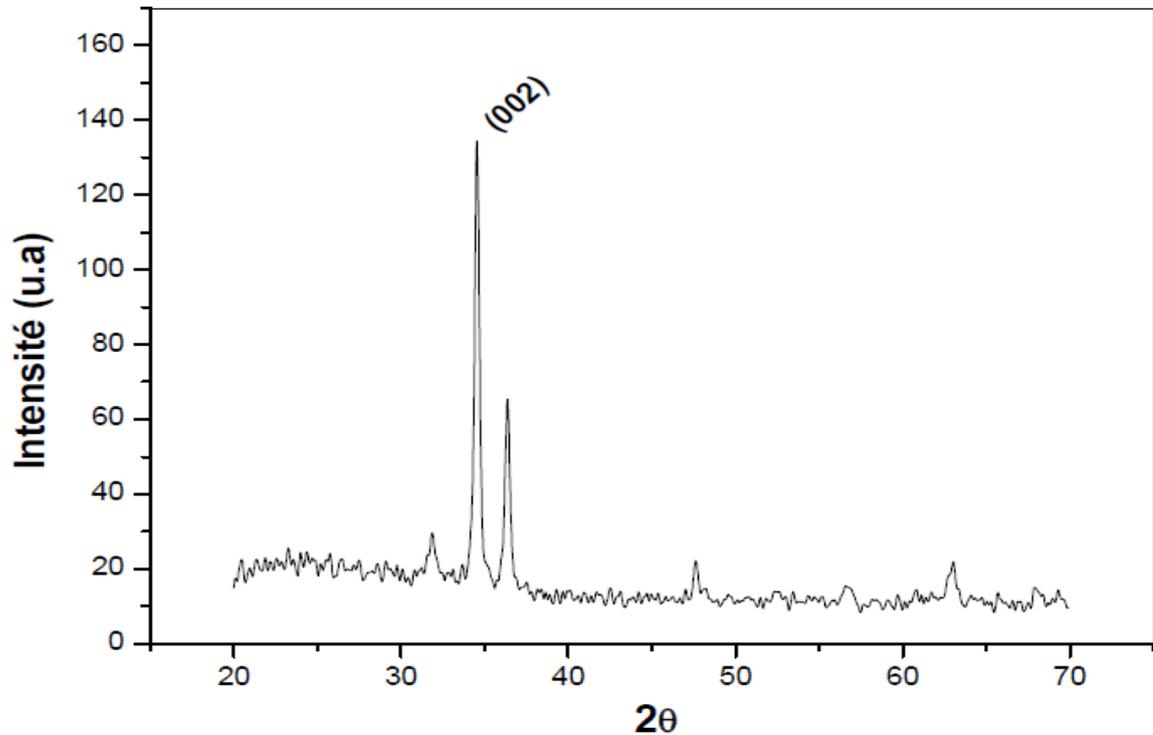


Figure II.6 : Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) de couche mince de ZnO.

II.3.1.2. Détermination des propriétés structurales

Il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites. Plusieurs paramètres peuvent affecter de manière considérable la largeur des pics de diffraction.

II.3.1.2.1. Détermination de la taille des grains

La taille des gains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assure de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer [\[14-15\]](#)

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta_{hkl})} \dots\dots\dots (II.2)$$

Ou :

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

β : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle 2θ (**figure.II.7**).

θ: est l'angle de diffraction en degrés.

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

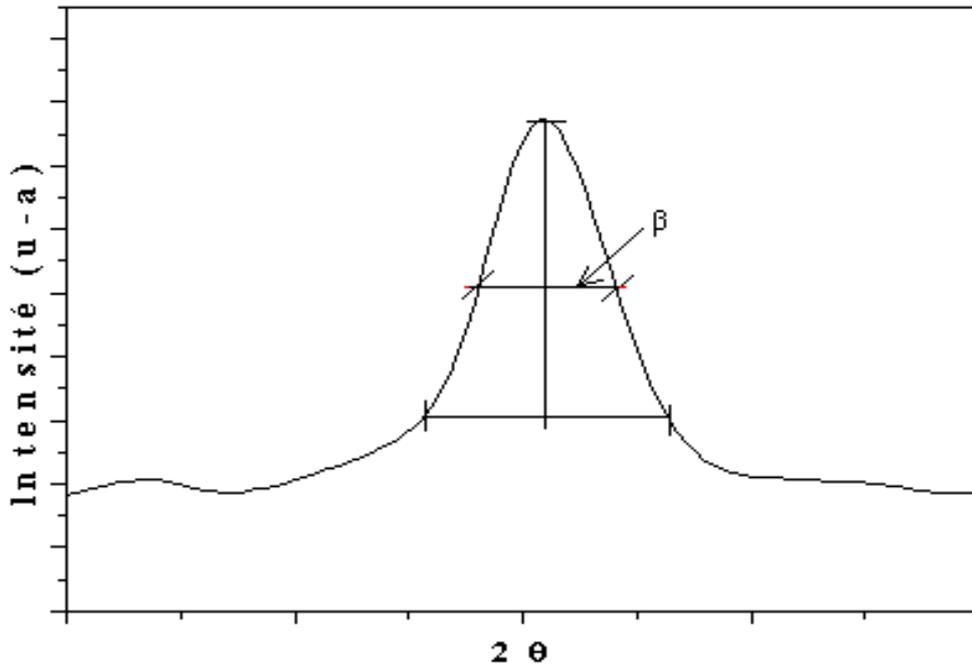


Figure II.7 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe De diffraction des rayons X

II.3.1.2.2. Détermination des contraintes

Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances interréticulaires d, et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections. L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. La

comparaison entre les fiches J.C.P.D.S. L'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de mailles. En effet à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (h, k, l) et une distance d par la formule de Bragg. Or nous savons que pour une maille, il existe une relation reliant les plans (h, k, l) et la distance inter réticulaire d'intervenir les paramètres de maille de l'échantillon [16]. Dans notre cas il s'agit de la maille hexagonale du ZnO dont l'expression est donnée sous la forme suivante [17] :

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

a et c étant les paramètres de maille. De cette formule, on peut déterminer le paramètre c en prenant dans la mesure du possible les plans pour lesquels h=k=0, l=2. La mesure des paramètres de maille donnera une indication sur l'état de contraintes des couches déposées si les comparaisons aux valeurs théorique $c_0 = 5.205 \text{ \AA}$ paramètre de maille de ZnO. Les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [18] :

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

$$\text{Avec: } C_{33}^{couche} = \frac{0.99C_{33}^{cristal}}{(1 - e_{zz})} \text{ et } e_{zz} = \frac{C_o - C}{C_o}$$

Où Cij les constantes élastiques de ZnO données par les valeurs suivantes : C11= 209.7 GPa, C12 = 121.1 GPa, C13 = 105.1 GPa, C33 = 210.9 GPa

II.3.2.Caractérisation optique

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètre. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques, d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques.

On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

- Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que photo et cathodo-luminescence.

- Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que ; les mesures de transmittance et de réflectance, et les mesures éllipsométriques. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'indice de réfraction optique, l'épaisseur du matériau et le gap optique.

II.3.2.1. La spectroscopie UV-visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la **figure II.8**, 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 et proche de l'infrarouge (300-1100nm). En exploitant ces courbes. Il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le gap optique, le désordre et l'indice de réfraction.

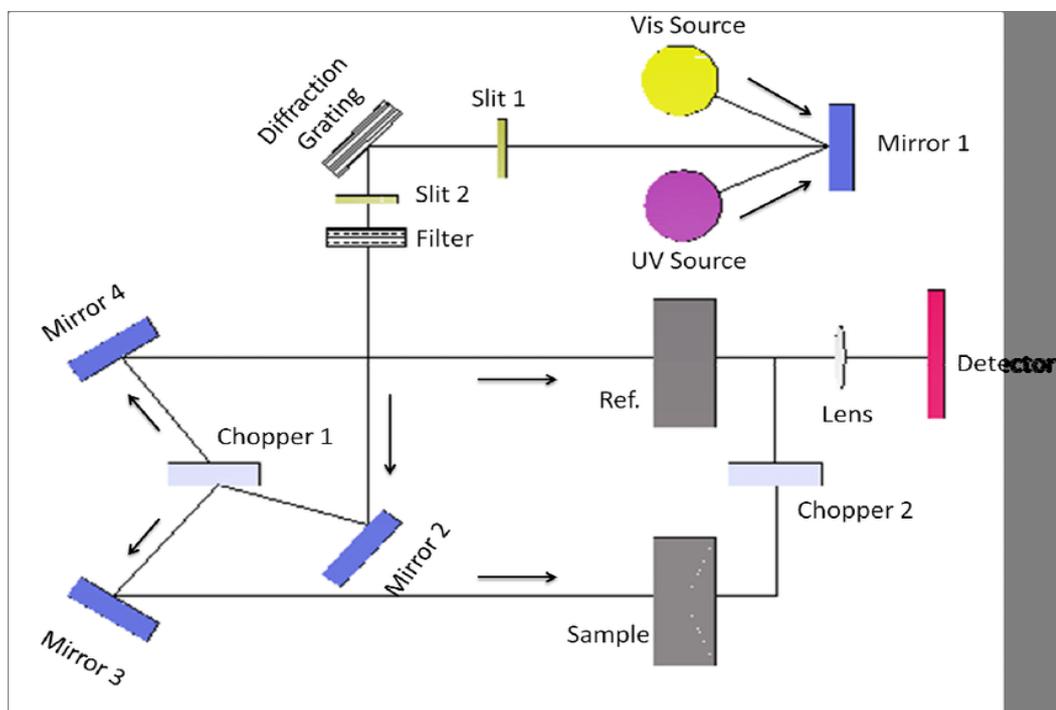


Figure II.8: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

II.3.2.2. Mesure de l'épaisseur

La caractéristique essentielle d'une couche mince étant sa faible épaisseur, il paraît légitime de préciser celle-ci en premier lieu. Ainsi que nous le verrons ultérieurement, les propriétés physiques d'une couche mince et tout particulièrement les propriétés de transport sont très fortement dépendantes de l'épaisseur, il importera donc de connaître celle-ci avec la plus grande précision possible.

Pour notre travail et pour mesurer l'épaisseur de nos échantillons, nous avons utilisé la méthode des franges d'interférences qui sera décrite dans le paragraphe suivant. Cette technique repose sur la connaissance des interférences dans les spectres de transmission dans le visible.

II.3.2.3. La méthode des franges d'interférence

Une région de forte transparence, où on a observé des franges d'interférence qui sont caractérisées, par les ondulations de la transmission. Les mesures et les techniques d'analyse sont comme suit. (Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la figure II.9)

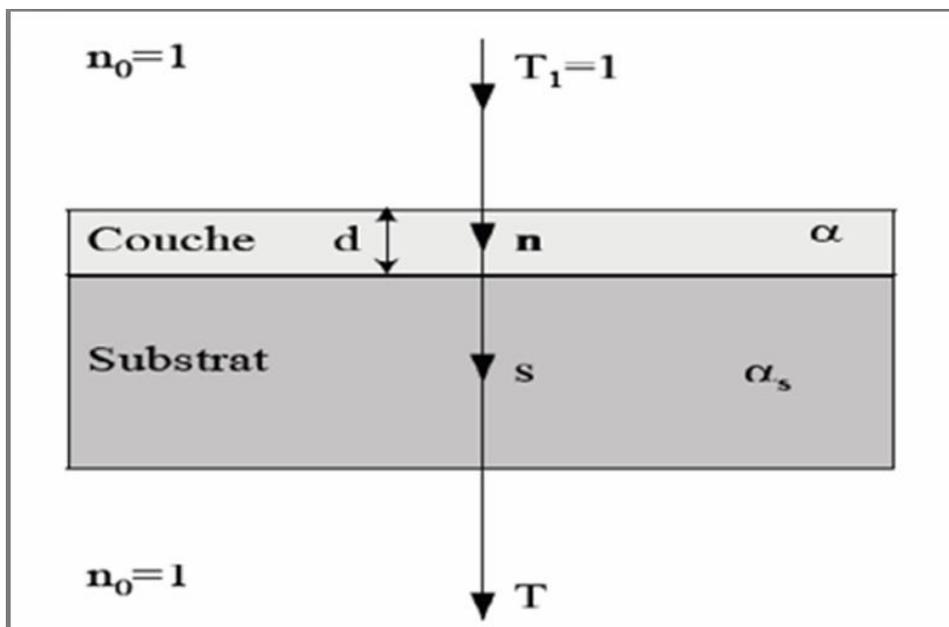


Figure II.9 Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.

Le substrat transparent dont l'épaisseur est très supérieure à celle de couche d, a un indice de réfraction s et un coefficient d'absorption $\alpha_s = 0$. L'indice de l'air est $n_0 = 1$, T est le coefficient de transmission, α est le coefficient d'absorption du film, λ est la longueur de la lumière incidente, n et s sont les indices de réfraction du film et de substrat respectivement. En utilisant les paramètres physiques définis dans le spectre de transmission obtenu, nous pouvons déterminer l'épaisseur de la couche comme suit : 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 libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences comme on l'a déjà signalé avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde. Soit λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs, et T_{M1} et T_{M2} , Les transmissions respectives, T_m la transmission du minima qui se trouve entre les deux (**Figure II.10**).

Soient n_1 et n_2 les indices de réfraction de la couche pour deux maximums adjacents correspondant aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 . L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation [19-20] :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \dots\dots\dots(\text{II. 5})$$

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

$$n_{1,2} = [N_{1,2} + (N_{1,2}^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2} \dots\dots\dots(\text{II.6})$$

S : indice de réfraction du substrat

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

$$N_{1,2} = 2S \cdot \left[\frac{(T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m} \right] + \left(\frac{S^2 + 1}{2} \right) \dots\dots\dots(\text{II.7})$$

T_M : la transmittance maximale.

T_m : la transmittance minimale.

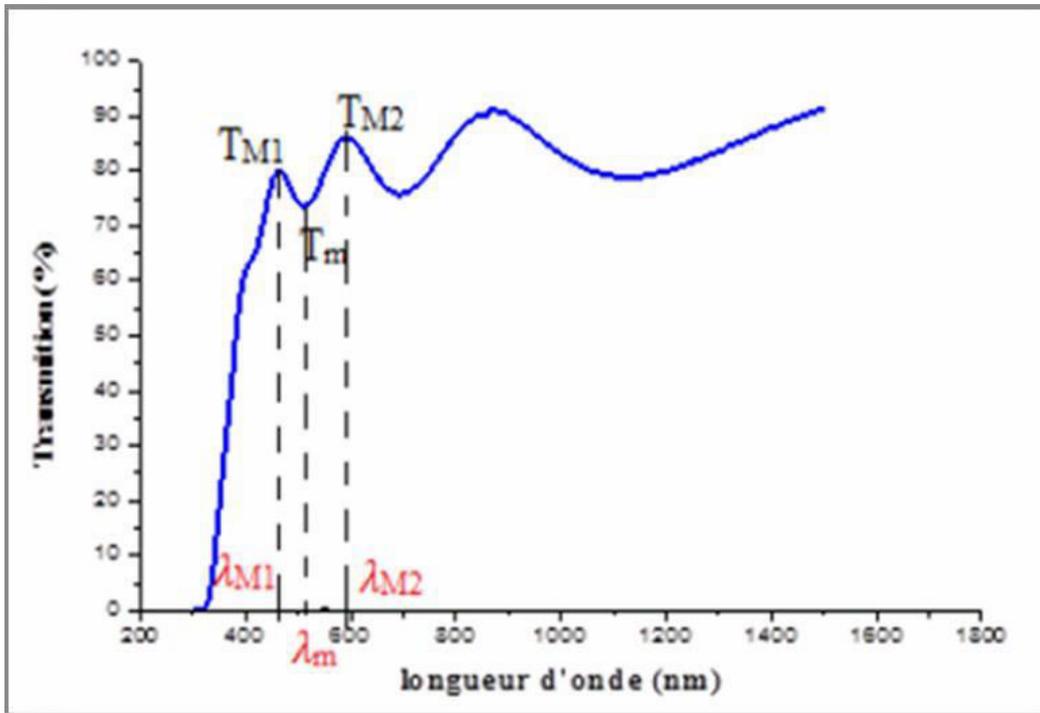


Figure II.10: Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur.

II.3.2.4. 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 [20].

$$T = e^{-\alpha d} \dots\dots\dots (II.8)$$

Si on exprime la transmittance T , en (%), les coefficients d'absorption et d'extinction sont donnés par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \text{Ln} \frac{1}{T} \dots\dots\dots (II.9)$$

d : épaisseur de l'échantillon.

T : transmission mesurée.

Connaissant l'épaisseur de la couche, d , il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance qui correspond à une énergie.

II.3.2.5. Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du ZnO ou In₂O₃, le coefficient d'absorption (α) s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [19,22] :

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^{1/2} \dots\dots\dots (II.10)$$

A : constant.

E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$ [eV] : l'énergie d'un photo

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha h\nu)$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ (sachant que : $h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{Å})}$) et que l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu' à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur de **E_g** (Figure .II.11) :

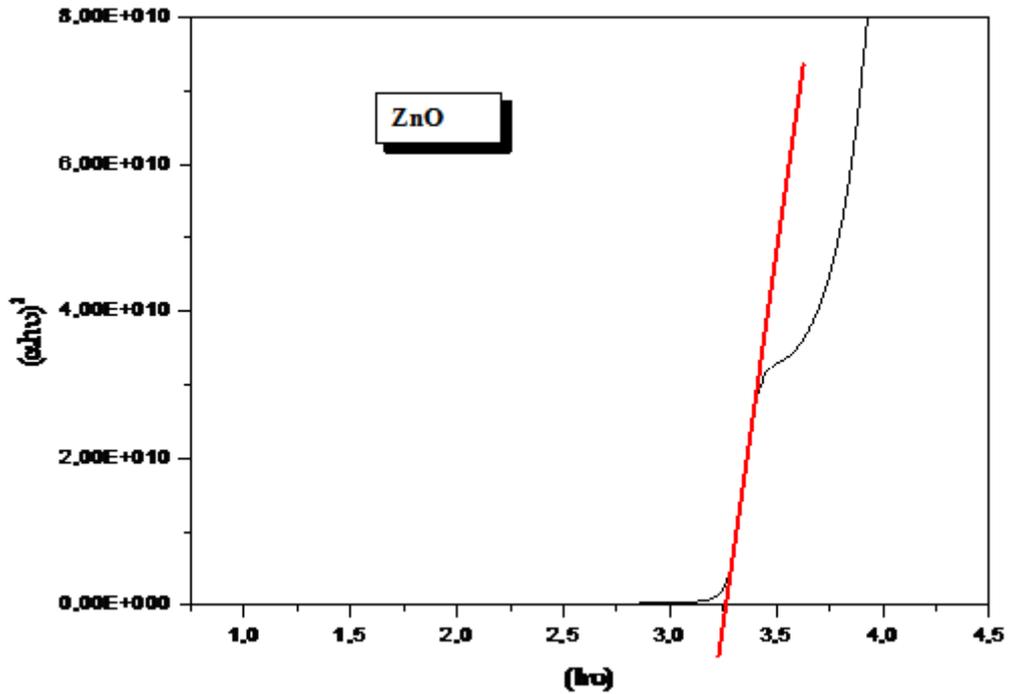


Figure II.11 : Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour une couche mince de ZnO.

Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un « désordre ». C'est un paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [12] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \dots \dots \dots (II.11)$$

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de $(h\nu)$ (**figure II.12**), on peut accéder à la détermination de la valeur d' E_{00} :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \dots \dots \dots (II.12)$$

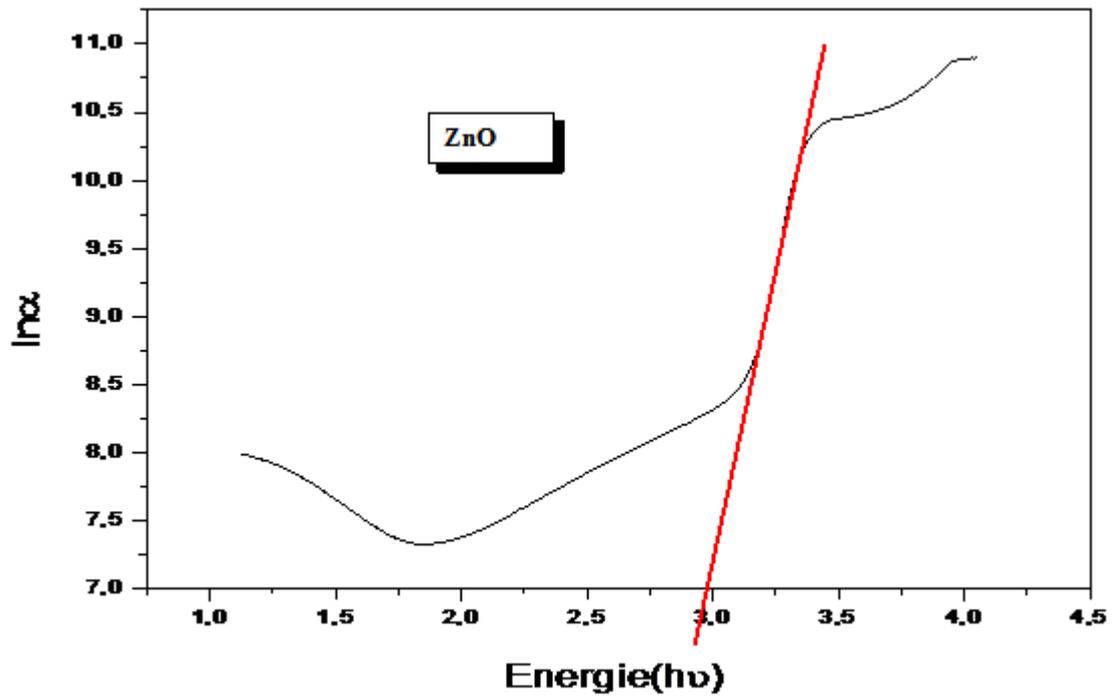


Figure II.12 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$ pour une couche mince de ZnO.

Références

- [1] HAFDALLAH ABDELKADER « Dépôt et caractérisation des électrodes en couches minces transparentes et conductrices » Thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine (2016).
- [2] BABA KAMAL « Développement et optimisation du procédé Spray Plasma de dépôt de couches minces d'oxyde de zinc - Application aux cellules photovoltaïques » Thèse de doctorat, Université paris (2013).
- [3] BAGHRICHE LILIA « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique » Thèse de doctorat, Université de Frères Mentouri Constantine (2015)
- [4] CHAHMAT NADIA « Traitement de l'oxyde de zinc et étude de ses propriétés physicochimiques superficielles » Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba (2014).
- [5] BOUHSSIRA NOUA « Elaboration des films minces d'oxydes de zinc par évaporation et par pulvérisation magnéton et étude de leurs propriété » Thèse de doctorat, Université de Constantine (2013).
- [6] B. AMRANI, « Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW », thèse de magister, université des sciences et de la technologie d'Oran (2003).
- [7] MAACHE Ahmed «Élaboration et caractérisation optique des couches minces de ZnO dopé ou Co-dopé obtenues par méthode sol-gel» Thèse doctorat, Université Ferhat Abbas - Sétif 1 (2021).
- [8] KHANTOU Ahmed Réda «Élaboration des Couches minces du Semi-conducteur ZnO dopées au Cobalt et étude de leurs propriétés structurales, optiques et électriques» Thèse doctorat université de Frères Mentouri Constantine (2018).

- [9] BOULMELH SALAH «Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse » Mémoire de magister, Université de Frères Mentouri Constantine (2015).
- [10] GUITONI SAMIRA «Corrélation entre les propriétés thermo physiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray » Mémoire de magister, Université Constantine (2010).
- [11] S. Abed « Elaboration et Caractérisation de Couches Minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse », Thèse de Magister, Université de Constantine(2005).
- [12] A. Hafdallah, « Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique », Thèse de Magister, Université de Constantine (2007).
- [13] Abdellah Moustaghfir « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc Application à la photo protection du polycarbonate », thèse de doctorat, université Blaise Pascal (2004).
- [14] S. Venkatachalam, Y. Kanno, Current Applied Physics 9 (2009) 1232–1236.
- [15] H.Nanto, T.Minami, S.Takata, Phys. Stat. Sol. A 65 (1981) K 131.
- [16] Z. Sofiani « Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO », Thèse de Doctorat, Université d'Ibn Tofail, (2007).
- [17] YANG LIU « Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu » Thèse de doctorat, Université du Littoral Côte d'Opale (2012)
- [18] MOKHTARI Hamza « Étude des propriétés physiques des oxydes nanomatériaux pour des applications en photovoltaïques et optoélectroniques» Thèse doctorat, université Mohamed Boudiaf d'Oran (2019).
- [19] BEDIA Asma «Synthèse et caractérisations des nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO) pour des dispositifs à applications biomédicales» Thèse doctorat, université Abou bakr belkaid- Tlemcen (2015).

[20] YNINEB FAYSSAL « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) » Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine (2010).

[21] BENAMRA HABIBA « L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique » Mémoire de Magister, Université Mohamed Kheider-Biskra (2013).

[22] OTHMANE MOUHAMED « Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse ultrasonique » Mémoire de magister, Université Mohammed Kheider-Biskra (2010).

Chapitre III

Résultats et Discussions

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) par la technique de spray pyrolyse. L'influence du temps de dépôt sur les différentes 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, la taille des grains et les contraintes. La transmission optique dans l'UV-Visible pour la détermination des propriétés optiques fondamentales, en l'occurrence, le gap optique et le désordre (Energie d'Urbach). Notons que ces différentes méthodes de caractérisation ont été développées dans le chapitre II.

III.1. Vitesse de croissance (cinétique de croissance)

Les valeurs des épaisseurs de nos couches sont représentées sur le **tableau III.1** et Sur la **figure III.1** nous avons rapporté la variation de l'épaisseur de couche ZnO en fonction du temps de dépôt.

On observe une augmentation de de l'épaisseur, cette augmentation due à le mode de croissance des couches minces.

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

Films	ZnO			
Tem ps de dépôt (min)	2	4	6	8
Epaisseur (nm)	9.439	9.661	11.856	16.670

Sur la **figure III.1** nous avons rapporté la variation de la vitesse de croissance en fonction du temps de dépôt. On constate que la vitesse de croissance des films est élevé dans le cas de $T_d = 2$ min, mais avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche, la vitesse se trouve réduite.

Ce résultat est en bon accord avec l'énergie de formation de couche [1-3]. En effet plus on s'éloigne de la surface de substrat l'énergie thermique réduite, c'est à cause de la diminution température.

La variation de la vitesse de croissance est due à la différence dans les réactions en surface lors du dépôt et aux enthalpies de dissociation.

La diminution de la vitesse de croissance avec le temps de dépôt est due essentiellement à l'augmentation de l'épaisseur des couches, ce qui conduit à une baisse de la température et cette dernière est un facteur cinétique dans la réaction chimique [4-5].

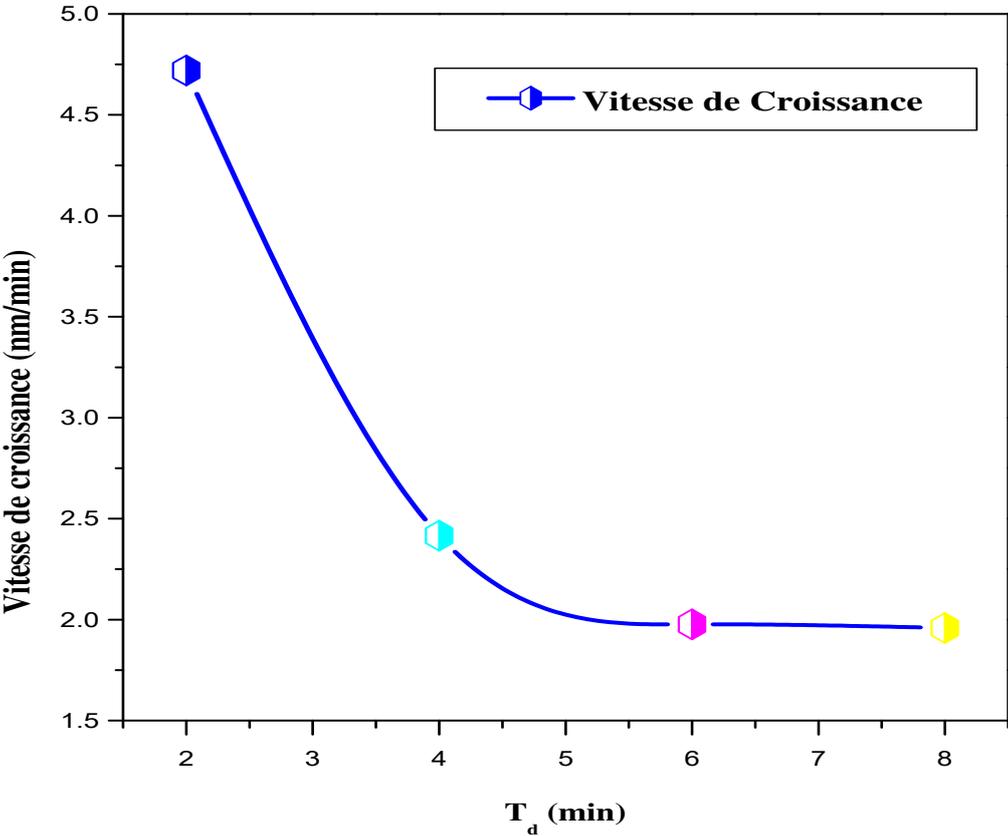


Figure III.1: La variation de la vitesse de croissance en fonction du temps de dépôt.

III. 2. Définition des conditions expérimentales

Les couches minces de ZnO ont été préparées sur un substrat en verre, en utilisant une technique de pyrolyse par pyrolyse. Une solution de 0,1 molarité a été préparée en dissolvant l'acétate de zinc dihydraté $C_4H_6O_4Zn.2H_2O$ dans un méthanol CH_4O . La température des substrats a été fixée à 350 ° C. Un ensemble d'échantillons a été préparé en variant le temps de dépôt T_d dans la gamme de 2 min - 8 min pour étudier l'influence du temps de dépôt sur la structure, les propriétés optiques des films de ZnO **tableau III.2**.

Tableau III.2 : Les conditions expérimentales de nos couches minces.

	Temps de dépôt (min)	Température du substrat (°C)	Concentration de la solution (M)	Distance nozzle-substrat (cm)
Zinc acetate $C_4H_6O_4Zn.2H_2O$	2, 4, 6 and 8	350	0.1	20

Les propriétés structurales des films ont été déterminées par diffractomètre automatique XRD en utilisant des radiations Cu: Ka ($\lambda = 1,54059\text{\AA}$). La transmission optique dans le domaine UV – visible (300–1100 nm) a été effectuée à l'aide du spectrophotomètre Shimadzu UV-1601 PC. L'épaisseur des films et les bandes interdites optiques ont été estimées à partir des données de transmission optique ajustées.

III. 3. Les propriétés optiques

Les spectres typiques de transmission obtenus pour des couches minces de ZnO sont présentés sur la **figure III. 2** dans la gamme de 300 à 1100 nm. 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 75% à 85%. Cette valeur, rapportée par plusieurs auteurs, confère aux couches minces de ZnO, le caractère de transparence dans le visible [6-8]. Dans cette gamme de longueur d'onde, on observe des franges d'interférences. Ces franges, caractérisées par les ondulations des courbes, sont dues à la réflexion multiple du rayonnement sur les deux interfaces du film.
- Une région ($\lambda < 380$ nm) caractérisé par une forte absorption et une faible transmission de la couche qui correspond à l'absorption fondamentale dans les films de ZnO [9]. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande. La variation de transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap [10-11].

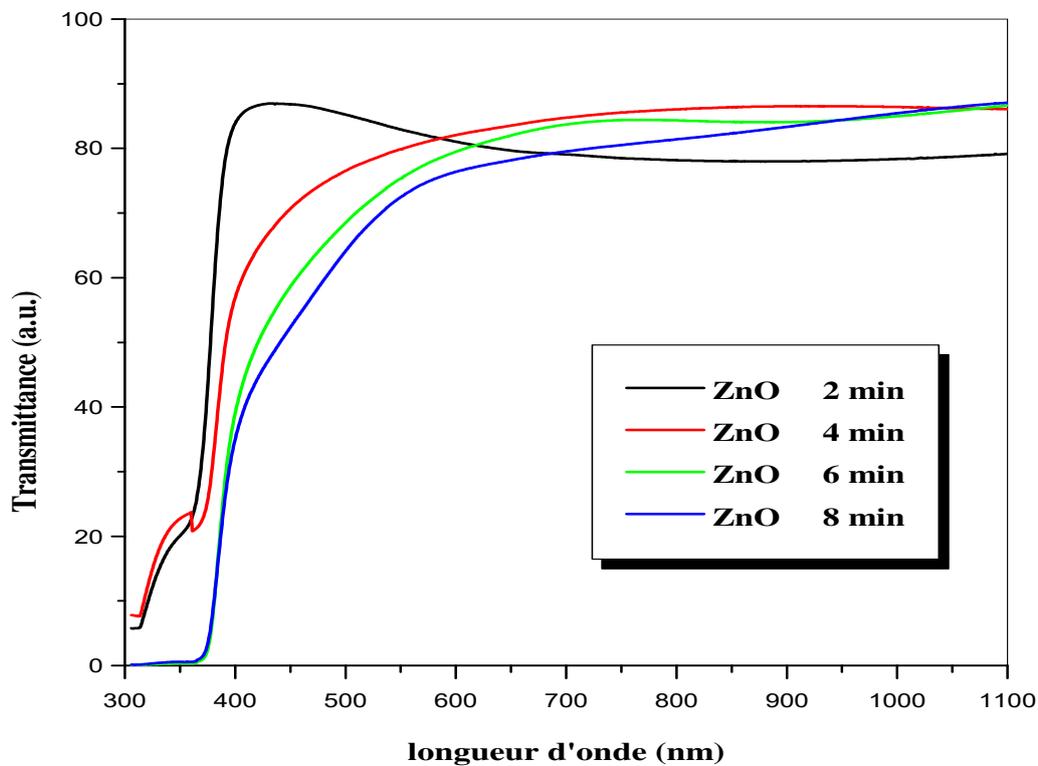


Figure III.2: Variation de la transmittance en fonction de longueur d'onde.

III. 3.1 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. Le gap optique est défini comme l'énergie minimale pour exciter un électron de la bande de valence à la bande de conduction [2].

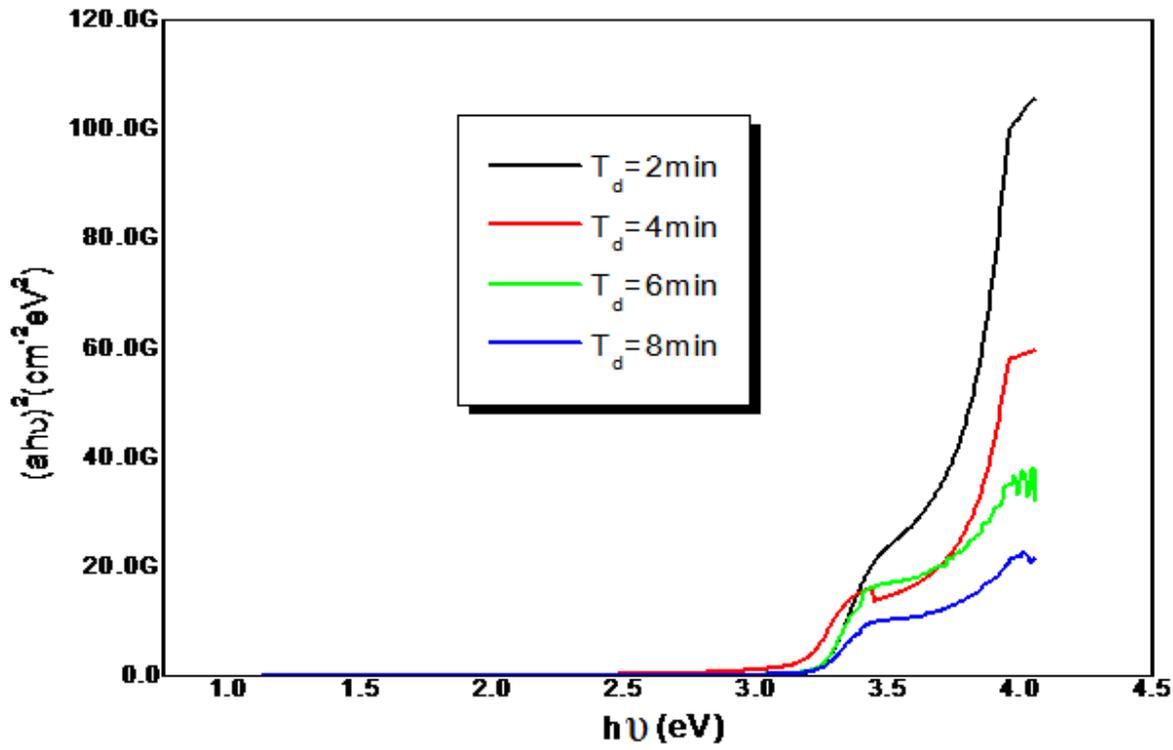


Figure III.3.a : La variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$.

Sur la **figure III.3.b**, nous avons rapporté la variation du gap optique des films ZnO préparés à différents temps de dépôt. Comme on peut le voir, une diminution du gap dans l'intervalle 2min- 4min est essentiellement due aux distorsions provoquées, ceci est confirmé par la diffraction DRX qui l'a montré dans ce l'intervalle que les couches auront des structures amorphes (non cristallines) [12]. On observe aussi dans l'intervalle 4min- 8min une augmentation de la largeur de bande de 3.16 jusqu'à 3.25eV on peut interpréter cette augmentation avec 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 (électrons libres) [13].

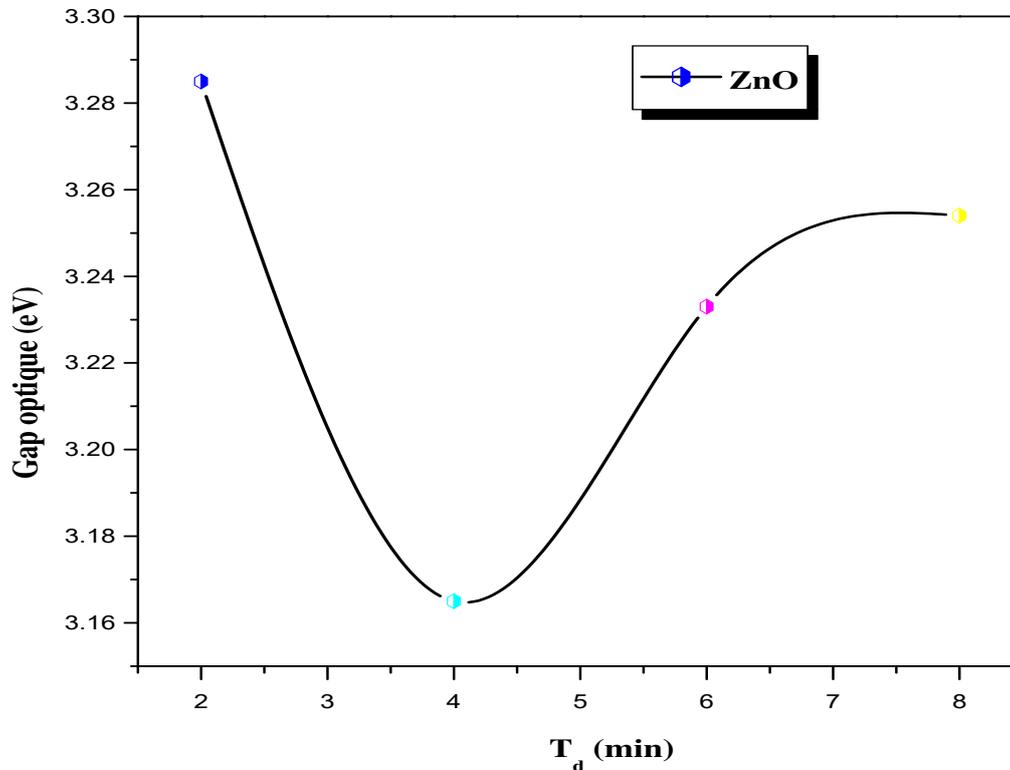


Figure III.3.b : La variation du gap optique en fonction du temps de dépôt T_d .

III. 3.2 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 [14]. 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. 4**.

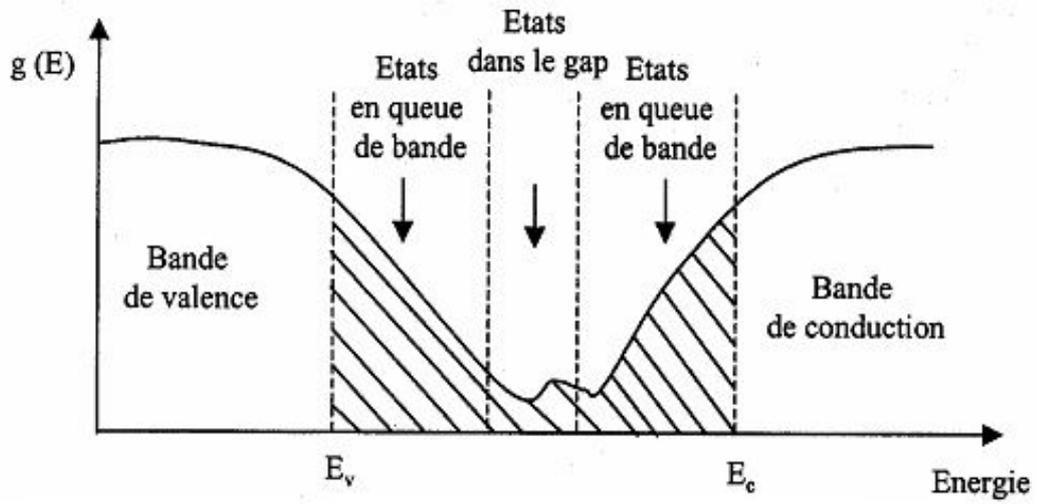


Figure III.4 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes

Sur la figure III. 5, nous avons rapporté la variation du désordre des films ZnO en fonction du temps de dépôt. On note qu'il y a une augmentation du désordre, due au temps de déposition insuffisant (2min - 4min) pour cristalliser le film où il se produit des distorsions provoquées dans le réseau (augmentation du désordre structurale).

Dans l'intervalle de 4min jusqu'à 8min nous observons que le désordre est diminué cela s'explique par une meilleure cristallisation du film.

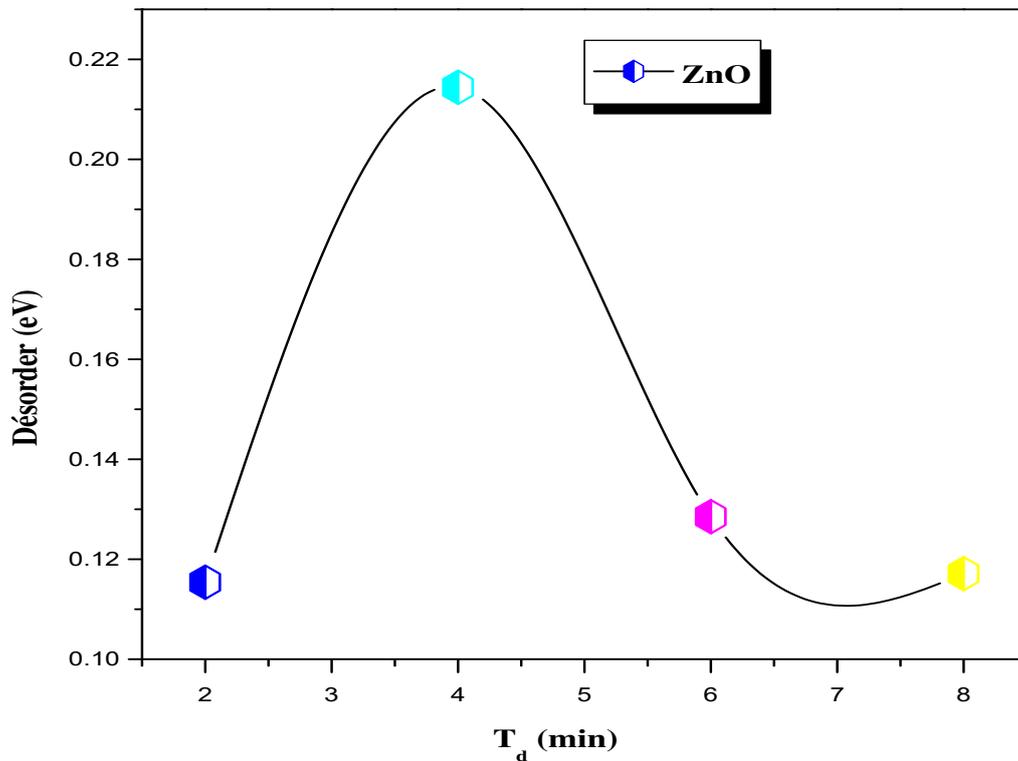


Figure III.5 : La variation du désordre en fonction du temps de dépôt Td.

Sur la figure III. 6, nous avons rapporté la variation du gap optique et désordre des films ZnO en fonction du temps de dépôt. On constate que l'évolution du gap optique et désordre (Urbach energy) est inverse, ce que confirme par le figure III qui comporte la fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.

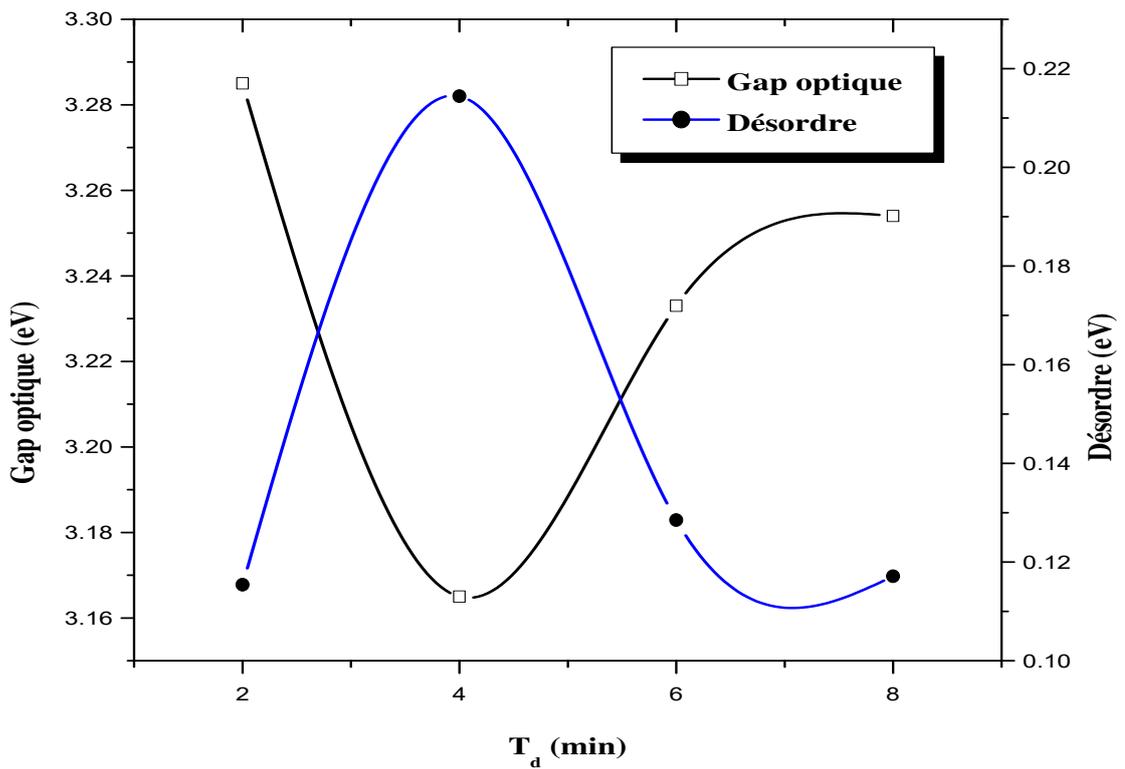


Figure III.6 : La variation du gap optique et désordre en fonction du temps de dépôt T_d .

III. 3.3 L'indice de réfraction

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2,0 [15]. 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 1,9 et 2,2 suivant les auteurs [16-17].

La Figure III.7 représente la variation de l'indice de réfraction n en fonction du temps de dépôt. Nous observons que l'indice de réfraction de ZnO diminue avec l'augmentation du temps de dépôt. Ceci pourrait être expliqué par l'augmentation de la porosité des films et la rugosité de leur surface et l'épaisseur de couche. Cette variation peut s'expliquer aussi par les distorsions provoquées sur le réseau de ZnO en raison de l'augmentation de la concentration des porteurs des charges [18]. Cela confirme l'augmentation de conductivité [19-21].

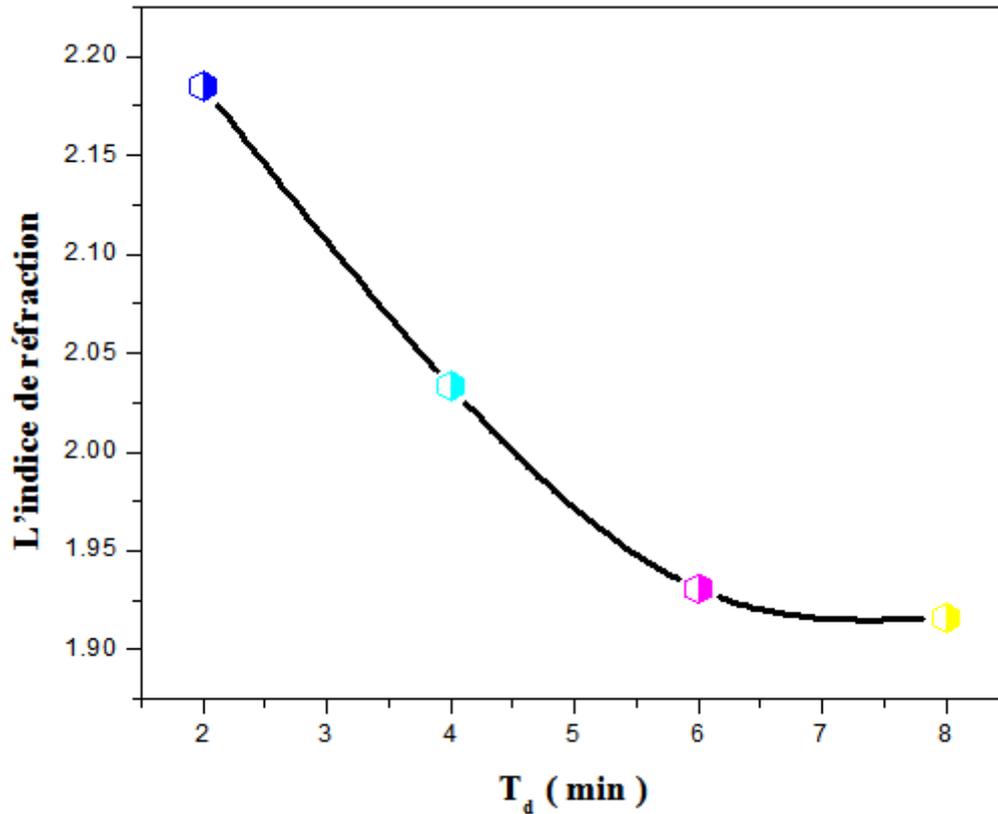


Figure III.7 : La variation d'indice de réfraction en fonction du temps de dépôt T_d.

III. 4. Propriétés structurales

Les profils de diffraction des rayons X de couches minces de ZnO préparées à différents temps de dépôt ($T_d = 2 - 8$ min) sont présentés sur la figure III. 8. Comme le montre la figure, les diagrammes de motifs sont composés de plusieurs pics identifiés (002), (100) et (101). Cela suggère que les films déposés sont polycristallins et ont une structure hexagonale en wurtzite avec (002) comme orientation préférentielle. Avec l'augmentation du temps de dépôt de 4 à 8 min, le pic (002) devient plus intense et plus net, indiquant l'amélioration de la cristallinité du film. Sauf pour $T_d = 2$ min, le film déposé n'a pas de structure cristalline (amorphe), car le temps de dépôt n'est pas suffisant pour réaliser un film mince cristallin [22].

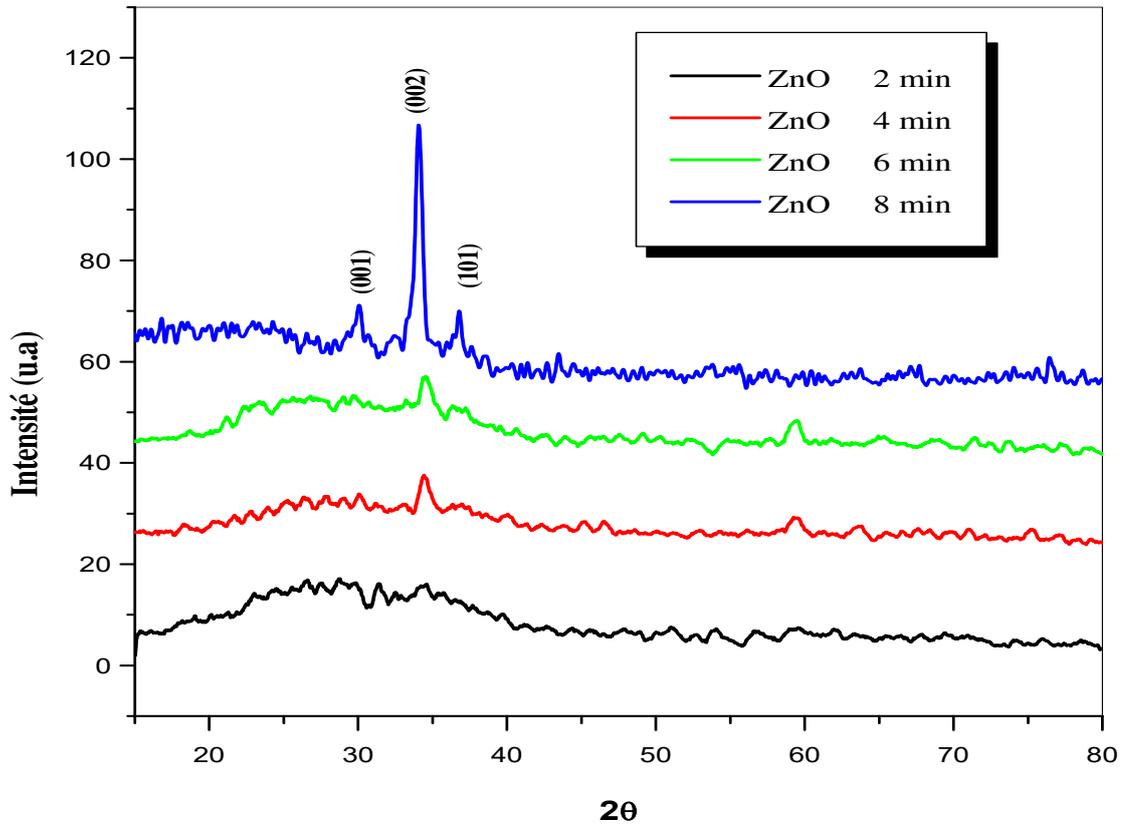


Figure III.8 : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO

III. 4.1 Taille des grains

La taille moyenne des grains a été calculée en utilisant la formule de scherrer [23] comme indiqué dans l'équation:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où D est la taille de grains, k = 0,9 est une constante connue sous le nom de facteur de forme, λ est la longueur d'onde des rayons X (λ = 1,54059Å), β est le FWHM calculé à partir de (002) et θ est le Bragg angle.

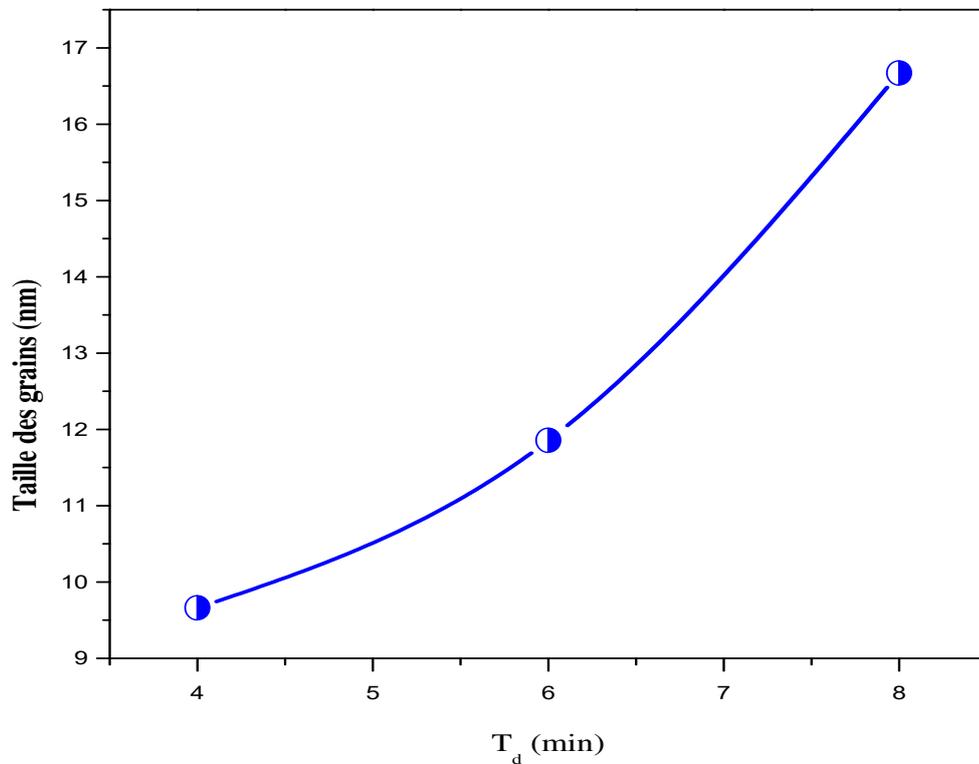


Figure III.9 : Evolution de la taille des grains des couches minces de ZnO

La variation de la taille des grains avec le temps de dépôt pour ces films est présentée sur la **figure III. 9**. On observe une augmentation de la taille des grains entre 9,66 et 16,67 nm, cette augmentation due à l'amélioration de la cristallinité des films 4, 6 et 8min cette augmentation interprétée par l'émergence des pics (001) et (101) lorsque $T_d = 8\text{min}$ [24-25]. Pour le film préparé en 2min, la courbe de la diffraction des rayons X montre que le film est amorphe.

III. 4.2 Les contraintes

Les valeurs de les paramètres de maille a et c avec les valeurs des contraintes de nos couches sont représentées sur le **tableau III.3**.

Tableau III.3 : variation des paramètres de maille et les contraintes en fonction du temps de dépôt

	$a_{\text{calculé}}(\text{Å})$	$C_{\text{calculé}}(\text{Å})$	σ (GP)
ZnO(4min)	3.475	5.212	+0.578 contraintes extensives)
ZnO(6min)	3.461	5.192	-1.152 contraintes compressives)
ZnO(8min)	3.507	5.261	+0.489 (contraintes extensives)

En comparant les valeurs des paramètres de maille calculés dans le cas de notre couche aux valeurs théorique ($a=3.249 \text{ Å}$ et $C= 5.206 \text{ Å}$) [16], nous pouvons en déduire que ces films sont sous contraintes (contraintes extensives ou compressives). En effet, ces contraintes sont deux types : une composante thermique relative aux différences entre les coefficients d'expansion thermique et une composante intrinsèque qui dépend de divers paramètres.

Dans notre tableau on donne les valeurs des contraintes dans les couches qu'ont été estimées à partir des spectres de diffraction des rayons X en exploitant le décalage de la position du pic (002) [27]. Dans 4 - 6 min les contraintes diminue et 6 - 8 min les contraintes augmente, Alors qu'elles sont de l'ordre de +0.57 GPa dans la couche réalisée à 4 min et - 1.15 GPa à 6 min, elles passent à +0.48 GPa à 8 min. L'augmentation de la cristallinité et de la taille des grains dans une couche mince de ZnO est donc suivie d'une variation des contraintes

Références

- [1] A. Hafdallah, A. Azzedine, H. Belhani, M. S. Aida, and N. Attaf, *Am. J. Nano Res. Appl*, 5 (2017) 87–90.
- [2] HAFDALLAH Abdelkader, GUEDRI Aimane, AIDA Mohamed Salah, ATTAF Nadhir, *Diffusion Foundations*, 18 (2018) 113–117
- [3] Navid Najafia, Seyed Mohammad Rozatia, *Materials Research*. 21 (2018) 1–10.
- [4] M. krunks, Enn Mellikov, *Thin solid films* 270 (1995) 33-36.
- [5] Yan-mei Jiang, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud (1992).
- [6] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwal. *Solar Energy Materials & solar cell*.
- [7] J. Song, I-Jun Park and Kyung-Hoon Yoon, *Journal of the Korean Physical Society*, (1996) pp. 219-224.
- [8] - S. SIVASELVAN, S. MUTHUKUMARAN, *J Mater Sci : Mater Electron*, 27 (2016) 5748 -5757
- [9] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000-1156. *IEEE* (1991).
- [10] K. Okuyama, I.Wuled Lenggorro, *Chemical Engineering Science* 58(2003)537-547.
- [11] Sara Maroufa , Abdelkrim Beniaichea , Hocine Guessasa , Amor Azizi, *Materials Research*, 20 (2017) 88–95.
- [12] A. HAFDALLAH, K. DERRAR, M. S. AIDA, and N. ATTAF, *Afrique Sci*, 12 (2016)
- [13] Rajesh Biswal, Arturo Maldonado, Jaime Vega-Pérez, Dwight Roberto Acosta and María De La Luz Olvera, *Materials*, 7 (2014) 5038–5046.
- [14] Deependra Das Mulmi, Agni Dhakal and Buddha Ram Shah, *Nepal Journal of Science and Technology*, 15 (2014) 111–116.
- [15] S. Calnan and A. N. Tiwari, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 1839–1849.
- [16] A. Hafdallah, F. Yanineb, M.S. Aida, N. Attaf, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 7267–7270.
- [17] F.Ynineb, A.Hafdallah, M.S.Aida, N.Attaf, J.Bougdira, H.Rinnert, S. Rahmane, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16 (2013) 2021–2027.
- [18] S. Zargou, S.M. Chabane Sari, A.R. Senoudi, M. Aida, N. Attaf, I.F. Hakem, *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (9) (2016) 3134–3147.

-
- [19] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger, Science (80), 294 (2001) 1488–1495.
- [20] Hafdallah A, Herissi L, Chergui NE, Kebaili Z, Aida MS, Attaf N, Nanotechnology Letters, 2 (2018) 1–3.
- [21] Abdelkader Hafdallah, Fahima Djefafli, Narimane Saidane, Optic, 7 (2018) 68–73.
- [22] Sara Maroufa, Abdelkrim Beniaiche, Hocine Guessasa, Amor Azizi, Materials Research, 20 (2017) 88–95.
- [23] Y. S. Sakhare, N. R. Thakare, and A. U. Ubale, Физико-математические науки, 1 (2016) 237-247.
- [24] W. Sripiyanem, A. Chuchuy, P. Kiatthanabumrung, N. Saengow, T. Wichean, S. Jongthammanurak, P. Jantaratana, R. Techapiesanchaenki, Mater. Today Proc, 5 (2018) 9519–9524.
- [25] Navid Najafia, Seyed Mohammad Rozatia, Materials Research. 21 (2018) 1–10.
- [26] J. Tauc, Springer, (1974) 159–220.
- [27] B. K. Meyer, A. Polity, B. Farangis, Y. He, D. Hasselkamp, Th. Kramer, C. Wanget, Appl. Phys. Lett, 85 (2004) 4929–4931.

Conclusion

Générale

Conclusion générale :

Le travail présenté dans cette thèse porte sur la synthèse et l'étude de l'effet du temps de dépôt d'oxyde de zinc élaborées par spray pyrolyse. Pour réaliser ces dépôts, nous avons utilisé la technique spray pyrolyse à partir d'une solution d'acétate de zinc. Cette technique permet d'obtenir des dépôts ayant des propriétés qui varient selon les conditions d'élaboration, afin d'étudier les effets du temps de dépôt sur les propriétés physiques 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 et la spectroscopie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques.

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 sauf quand $T_d=2$ min le film est amorphe. D'autre part, l'analyse de ce dernier pic a montré une légère augmentation de la taille des grains avec le temps de dépôt.

Les caractéristiques optiques des couches minces de ZnO sur une gamme de 300 à 1100 nm a montré que nos films sont transparents avec une valeur plus de 75%. Nous avons aussi observé la présence des franges d'interférences dans la région de forte transparence indiquant que nos films ont des surfaces lisses et homogènes. Les valeurs de la bande interdite optique variaient avec les temps de dépôt de 3,25 à 3,28 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.

Abstract:

Zinc oxide (ZnO) is a binary semiconductor material with direct band gap (3,3 eV) because of their good optoelectronics properties, ZnO films find several applications such as: solar cells, gas sensors, piezoelectric sensors, waves guides... etc. ZnO thin films can be prepared by several techniques, such as: spray, thermal evaporation, reactive sputtering, sol gel, laser ablation... etc. In the present work and in the order to obtain conducting transparent layers, ZnO thin films were deposited by spray pyrolysis technique on glass substrates. Our interest is on the investigation of the deposition time's influence on the structural and optical properties of ZnO thin films. We varied the deposition times from 2 to 8 min. The optical characterization of deposited films was carried out using UV-Vis spectrometry in the spectral range 300-1100 nm. The analysis of the transmittance spectra allows us to deduce the films thicknesses and optical band gaps. Hence, the values of the gap were found to be between 3.25 and 3.28 eV. X-ray diffraction patterns confirm that films are polycrystalline and exhibit the (0 0 2) direction as a preferred orientation.

Key Words: ZnO, Thin films, Pyrolysis spray, Transmission, Physical properties, XRD.

ملخص:

أكسيد الزنك (ZnO) نصف ناقل ثنائي ذو عصابة ممنوعة مباشرة (3،3 فولت) ذو خصائص كهروضوئية جيدة، أفلام ZnO لها العديد من التطبيقات مثل: الخلايا الشمسية ، وأجهزة استشعار الغاز، و موصل الموجات ... إلخ. يمكن تحضير أغشية ZnO الرقيقة بعدة تقنيات ، مثل: الرش المهبطي، التبخر الحراري ، الرش الفوق صوتي، البتر بالليزر ... إلخ.

في هذا العمل ومن أجل الحصول على طبقات شفافة موصلة، تم استخدام أغشية ZnO الرقيقة ترسب بتقنية الانحلال الحراري بالرش على ركائز زجاجية. ينصب اهتمامنا على دراسة تأثير وقت الترسيب على الخصائص البنيوية والبصرية لأغشية ZnO الرقيقة. لذلك قمنا بتغيير أوقات الترسيب من 2 إلى 8 دقائق.

الخصائص الضوئية لهذه الشرائح حققت باستخدام مطياف UV-Vis في النطاق 300-1100 نانومتر. يسمح لنا تحليل أطيف النفاذية باستنتاج سماكة الأفلام وفجوات الطاقة لهذه الشرائح. وبالتالي تم العثور على قيم الفجوة بين 3.25 و 3.28 إلكترون فولت. كما تؤكد أنماط حيود الأشعة السينية أن الأفلام متعددة البلورات وتظهر الاتجاه (002) كإتجاه مفضل للنمو. **الكلمات المفتاحية:** أكسيد الزنك، الشرائح الرقيقة، الانحلال الحراري بالرش، النفاذية، الخصائص الفيزيائية، انعراج الأشعة السينية.

Résumé :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire, semi-conducteur à large gap direct (3,3eV). Vu leurs bonnes propriétés optoélectroniques, les couches minces trouvent plusieurs applications telles que : cellules solaires, capteurs à gaz, capteurs piézoélectrique, guides d'ondes...et Les films minces ZnO peuvent être élaborés par plusieurs techniques, il faut citer : spray pyrolyse, évaporation thermique, pulvérisation réactive, sol gel, ablation laser...et Dans ce travail, des couches minces d'oxyde de Zinc ont été déposées par la technique de spray pyrolyse sur des substrats en verre. Notre intérêt consiste à améliorer la qualité de ces couches par l'étude de l'influence du temps de dépôt sur les propriétés structurales et optiques afin d'obtenir des couches transparentes et conductrices. La caractérisation optique des films a été réalisée à l'aide d'une spectrométrie UV- Visible dans la gamme spectrale allant de 300 à 1100 nm. L'analyse des spectres de transmittance nous a permis de déterminer les épaisseurs et les gaps des films. A partir des spectres de transmittance nous avons déduit les gaps optiques E_g des films de ZnO. Selon les conditions d'élaboration les valeurs des gaps obtenues varient entre 3.25 à 3.28 eV. Les spectres de diffraction des RX montrent que les films déposés sont fortement texturés et présentent une orientation préférentielle suivant la direction (002).

Mots Clés : ZnO, Couche Mince, Spray pyrolyse, Transmittance, Propriété physique, DRX.

Effect of Deposition time on Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis

KHEDHIRI Farid^{1,a*}, HAFDALLAH Abdelkader^{1,b} and BOUHELAL Mouna^{1,c}

¹Applied and Theoretical Physics Laboratory, Department of Material Sciences, University Larbi Tebessi - Tebessa, 12002 Tebessa, Algeria

^akhediri_adel@yahoo.fr, ^bAbdelkader.hafdallah@univ-tebessa.dz, ^chafdallah@gmail.com

Keywords: Thin films; ZnO; Spray pyrolysis; Optical Properties; XRD; Deposition time.

Abstract. In this work Zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis technique. A set of ZnO thin films were deposited with various deposition times, on glass substrate at 350 °C. The precursor solution is formed with zinc acetate in distilled methanol with 0.1 molarity. The deposition time was ranged from 2 to 8 min. The structural and optical properties of those films were examined by X-ray diffraction (XRD) and ultraviolet-visible spectrometer (UV). X-ray diffraction patterns of the ZnO thin films showed polycrystalline hexagonal wurtzite structure and the preferred orientation was along (002) plane when the grain size varied between 9.66 and 16.67nm. ZnO thin films were highly transparent in the visible with the maximum transmittance of 85% and the optical band gap was found between 3.25 and 3.28 eV.

Introduction

Much attention has been lead up the transparent conducting oxides in recent years [1-2], due to their interesting physical properties, which combine electrical conductivity and optical transparency in the spectral range of the visible. TCOs have been integrated in several fields such as: transistors [3,4], solar cells [5], organic light emitting diodes, and electrochromic windows [6]. Among these oxides zinc oxide ZnO is with the properties optical and electric has attracted the attention of researchers for a long time, its thermal and chemical stability very high, it's no toxicity like its abundance in the nature more. Zinc oxide exists in three phases: wurtzite, cubic zinc blende and rocksalt (NaCl) structures. Wurtzite phase is stable structure with direct band-gap energy 3.4 eV and a large exciton binding energy of 60 meV at ambient pressure and temperature. Zinc blende ZnO is stable only by growth on cubic structures [7-9], whilst the rocksalt structure is a high-pressure metastable phase forming at 10 GPa, and cannot be epitaxially stabilized [10]. Zinc oxide has found special interest for several applications such as a transparent conducting film for displays and photovoltaic panels [11-12]. LEDs and the inexpensive transistors [13-15], gas sensing detectors [16], spintronics [17], smart textiles [18,19]. Many methods were employed to produce the ZnO thin films such as magnetron sputtering [20-21], sol-gel, CVD [22], RF sputtering [23], hydrothermal [24], atomic layer epitaxy [25], pulsed laser deposition [26-27], spray pyrolysis [28-29].

The spray pyrolysis used to prepare thin films by directing them to a substrate for depositing thin layers. This technique can prepare large areas of layers for the technological applications despite the simplicity of its equipment, making it important in the industrial vision, and it can prepare high quality layers with the ability to control the thicknesses and quality by the process parameters such as, distance between nozzle orifice and substrate surface, nozzle shape and dimensions, precursor material and concentration, flow rates of gas and solution, spray time and substrate temperature [30-32].

The aim of this work is to study the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis method under different spray times. X-ray diffraction (XRD) and transmittance measurements under UV-Visible were used to evaluate these properties. The evolution of the properties of the sprayed ZnO films is discussed and correlated to the deposition conditions

2. Experimental Details

ZnO thin films were grown onto glass substrate, using a spray pyrolysis technique. A solution of 0.1 molarity was prepared by dissolving zinc acetate dihydrate $C_4H_6O_4Zn.2H_2O$ precursor in a methanol CH_4O . The substrates temperature was fixed at 350 °C. A set of samples was prepared by varying the deposition time T_d in the range of 2 min–8 min to investigate the influence of deposition time on the structure, optical properties of ZnO films.

Table 1. The experimental conditions for the deposited zinc oxide (ZnO) thin films.

	Deposition time (min)	Substrate temperature (°C)	Solution concentration (M)	Nozzle-substrate distance (cm)
Zinc acetate $C_4H_6O_4Zn.2H_2O$	2, 4, 6 and 8	350	0.1	20

Films structural properties were determined by XRD automatic diffractometer using Cu:Ka radiations ($\lambda=1.54059\text{\AA}$). The optical transmission in the UV–visible range (300–1100 nm) measurements was performed using Shimadzu UV-1601 PC spectrophotometer. Films thicknesses and optical band gaps were estimated from fitting optical transmission data.

3. Results and Discussion

X-ray diffraction profiles of ZnO thin films prepared at various deposition time ($T_d=2\text{--}8\text{min}$) are shown in Figure 1. As shown in the figure, the pattern diagrams are composed of several peak identified (002), (100) and (101). This suggested that the deposited films are polycrystalline and have a hexagonal wurtzite structure with (002) as preferential orientation. With increasing deposition time from 4 to 8 min the (002) peak becomes more intense and sharper, indicating the film crystallinity improvement. Except for $T_d=2\text{min}$ the deposited film does not have a crystalline structure (amorphous), Because the deposition time is not enough to make a crystalline thin film [30].

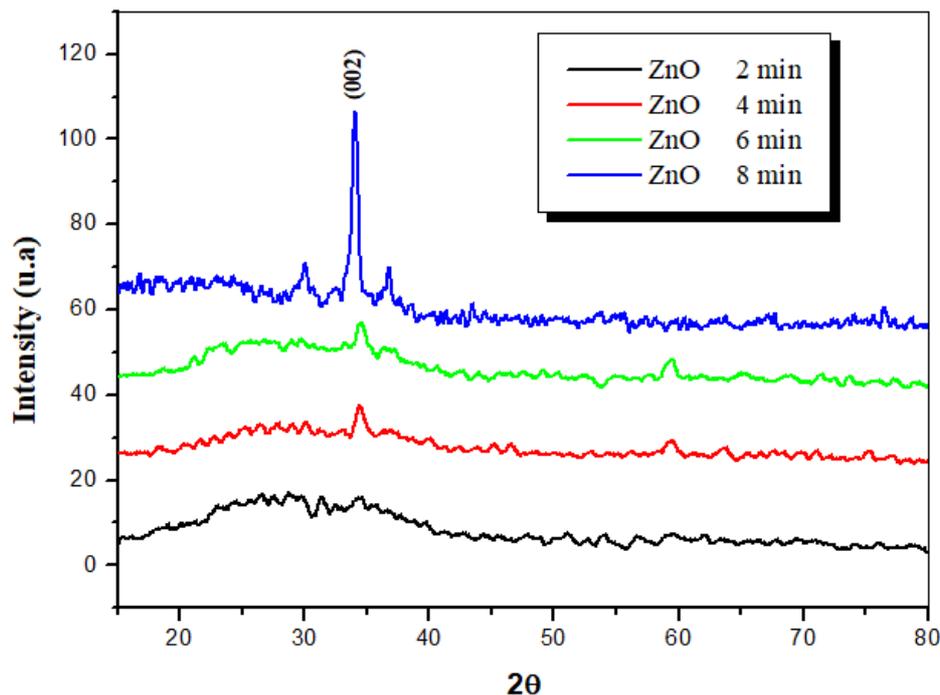


Figure 1. XRD patterns of ZnO thin films deposited at the deposition time T_d .

The grain size of crystallites values are calculated by the well-established Scherrer formula [33-34] as shown in equation:

$$D = k \lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

Where D is the grain size of crystallite, $k=0.9$ is a constant known as shape factor, λ is the wavelength of X-rays ($\lambda=1.54059\text{\AA}$), β is the FWHM calculated from the (002) and θ is the Bragg angle.

The variation of grain size with deposition time for these films is presented in the Figure 2. We observe an increase in the grain size between 9.66 and 16.67nm, this increase due to the improvement in the crystallinity of the films 4, 6 and 8min this increase interpreted by the emergence of the peaks (001) and (101) when $T_d=8\text{min}$ [22]. As for film 2 min, they are morphine as shown in X-ray diffraction.

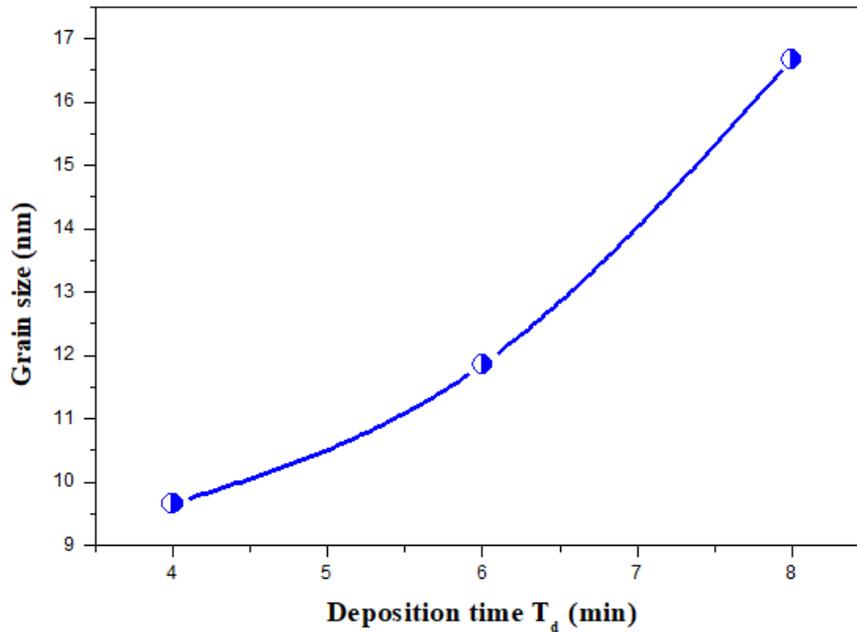


Figure 2. Variation of grain size with the deposition time T_d .

The optical transmission spectra for as-prepared films with different deposition time are given in Figure 3. The average optical transmittance values of all the films were higher than 75% in the visible light and near infrared regions. The film's optical transmittances fell off at the UV region with wavelength shorter than 380 nm. In the UV region with wavelength lower than 380 nm, the ZnO film showed the lowest transmittance [28]. In addition, a strong absorption region, which corresponds to the fundamental absorption due to the inter-band electronic transition, is seen in the higher photon energy region [33-34].

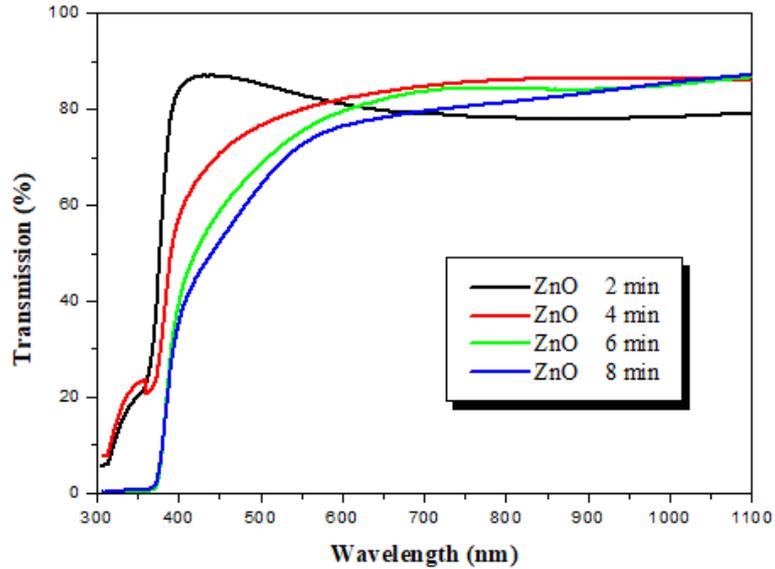


Figure 3. Spectral variation of transmittance with different deposition time (T_d).

Films optical band gaps are estimated, as shown in Figure 4, from the plot $(\alpha h\nu)^2$ as a function of photon energy ($h\nu$), according to Tauc formula for direct band gap semiconductors [35]:

$$(\alpha h\nu)^2 = \beta(E_g - h\nu) \quad (2)$$

Where β is a constant, E_g the band gap energy.

A localized state appears near the bands edges which causes band tails formation due to the disorder in film network. These band tail states are responsible for the photon absorption in the low energies range. In this range the absorption coefficient is given by [36]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_u) \quad (3)$$

Where α_0 is a constant, E_u is disorder energy commonly called Urbach tail [37].

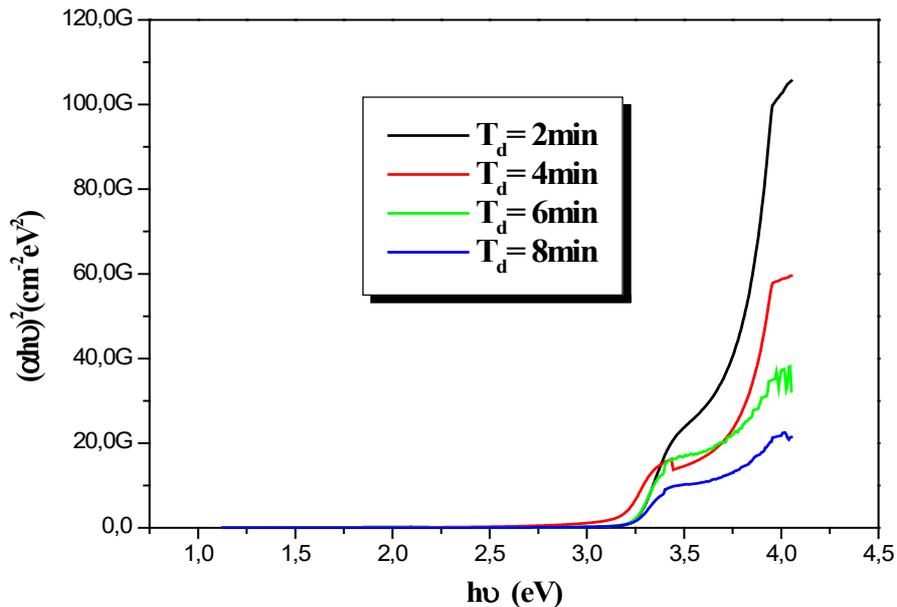


Figure 4. Typical variation of the quantity $(\alpha h\nu)^2$ as a function of photon energy ($h\nu$).

The variations of the calculated band gap and disorder energy with deposition time are reported in Figure 5.

We note a reduction in the gap with the deposition time. As seen, the variations of both E_g and E_u correlate very well, this indicates that the variation of the optical gap is governed by the disorder in the film. Meyer et al [38].

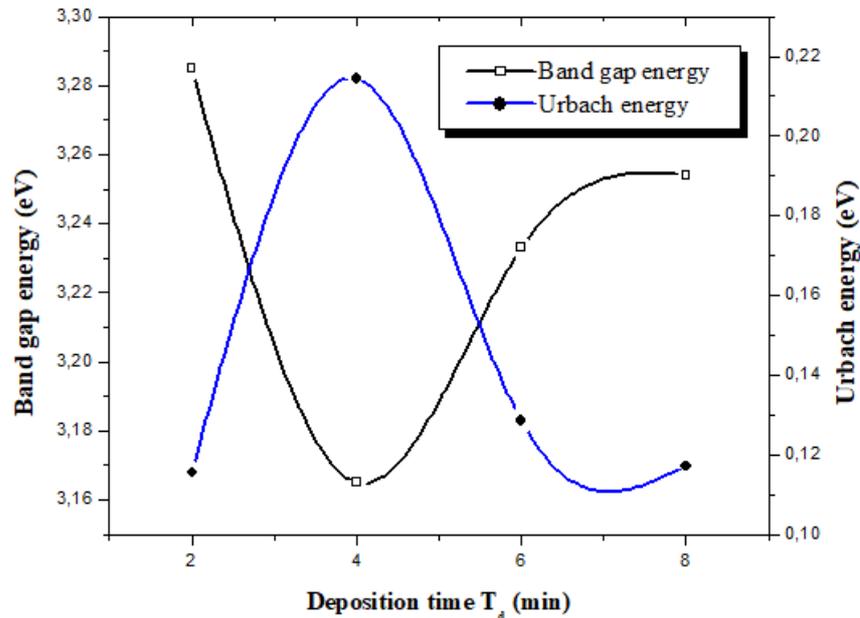


Figure 5. Variation of the optical gap and Urbach energy as a function of the deposition time.

Authors should discuss the results and how they can be interpreted in perspective of previous studies and of the working hypotheses. The findings and their implications should be discussed in the broadest context possible. Future research directions may also be highlighted.

4. Conclusions

In present work, ZnO thin films have been synthesized using spray pyrolysis technique. The influence of deposition time on films properties has been investigated. The obtained results indicate that ZnO films properties are sensitive to the deposition time. At low deposition time films are amorphous with heterogeneous composition. With increasing T_d , the films became crystalline with (002) preferential orientation. The XRD spectra indicate that the films are of polycrystalline structure. The grain size of crystallites was found to be in the range of 9.66 -16.67 nm. The values of the optical band gap varied with deposition times from 3.25 to 3.28 eV. In the visible region, all the films are highly transparent more than 75%.

References

- [1] D. S. Ginley and C. Bright, *MRS Bull*, 25 (2000) 15–18.
- [2] D. S. Hecht, L. Hu, and G. Irvin, *Adv. Mater*, 23 (2011) 1482–1513.
- [3] Y. Sun and J. A. Rogers, *Adv. Mater*, 19 (2007) 1897–1916.
- [4] J. H. Kim, B. Du Ahn, C. H. Lee, K. A. Jeon, H. S. Kang, and S. Y. Lee, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 1529–1532.
- [5] N. Ohashi, K. Kataoka, T. Ohgaki, T. Miyagi, H. Haneda, and K. Morinaga, *Appl. Phys. Lett*, 83 (2003) 4857–4859.
- [6] Rajesh Biswal, Arturo Maldonado, Jaime Vega-Pérez, Dwight Roberto Acosta and María De La Luz Olvera, *Materials*, 7 (2014) 5038–5046.

-
- [7] T. Kogure and Y. Bando, *J. Electron. Microsc.*, 47 (1993) 7903–7909.
- [8] Deependra Das Mulmi, Agni Dhakal and Buddha Ram Shah, *Nepal Journal of Science and Technology*, 15 (2014) 111–116.
- [9] S.-K. Kim, S.-Y. Jeong, and C.-R. Cho, *Appl. Phys. Lett.*, 82 (2003) 562–564.
- [10] C. H. Bates, W. B. White, and R. Roy, *Science* (80), 137 (1962) 993–998
- [11] S. Calnan and A. N. Tiwari, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 1839–1849.
- [12] A. Hafdallah, F. Yanineb, M.S. Aida, N. Attaf, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 7267–7270.
- [13] F. Ynineb, A. Hafdallah, M.S. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert, S. Rahmane, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16 (2013) 2021–2027.
- [14] S. Zargou, S.M. Chabane Sari, A.R. Senoudi, M. Aida, N. Attaf, I.F. Hakem, *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (9) (2016) 3134–3147.
- [15] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger, *Science* (80), 294 (2001) 1488–1495.
- [16] Hafdallah A, Herissi L, Chergui NE, Kebaili Z, Aida MS, Attaf N, *Nanotechnology Letters*, 2 (2018) 1–3.
- [17] D. P. Norton, S. J. Pearton, A. F. Hebard, N. Theodoropoulou, L. A. Boatner, and R. G. Wilson, *Appl. Phys. Lett.*, 82 (2003) 239–241.
- [18] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho and H. Morkoc, *J. Appl. Phys.*, 98 (2005) 11–19.
- [19] Abdelkader Hafdallah, Fahima Djefafli, Narimane Saidane, *Optic*, 7 (2018) 68–73.
- [20] P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, and G. Nunes Jr, *Appl. Phys. Lett.*, 82 (2003) 1117–1119.
- [21] L.-Y. Chen, W.-H. Chen, J.-J. Wang, F. C.-N. Hong, and Y.-K. Su, *Appl. Phys. Lett.*, 85 (2004) 5628–5630.
- [22] A. HAFDALLAH, K. DERRAR, M. S. AIDA, and N. ATTAF, *Afrique Sci*, 12 (2016) 26–33.
- [23] H. S. Yoon, K.S. Lee, T.S. Lee, B. Cheong, D.K. Choi, D.H. Kim, W.M. Kimal, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 92 (2008) 1366–1372.
- [24] T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara, T. Shishido, and N. Sakagami, *J. Cryst. Growth*, 214 (2000) 72–76.
- [25] Y.-J. Lee, Y.-J. Lee, M.-S. Choi, D.-H. Kim, C.S. Kim, M. Song, J.-W. Kang, Y. Jeong, K.-S. Nam, S.-G. Park, S.-H. Kwon, S.Y. Tyu, J.-D. Kwon, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 23231–23235
- [26] V. Craciun, J. Elders, J. G. E. Gardeniers, and I. W. Boyd, *Appl. Phys. Lett.*, 65 (1994) 2963–2965.
- [27] K. L. Narasimhan, S. P. Pai, V. R. Palkar, and R. Pinto, *Thin Solid Films*, 295 (1997) 104–106.
- [28] A. Hafdallah, A. Azzedine, H. Belhani, M. S. Aida, and N. Attaf, *Am. J. Nano Res. Appl.*, 5 (2017) 87–90.
- [29] M. de la L. Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza, M. Konagai, and M. Asomoza, *Thin Solid Films*, 229 (1993) 196–200.
- [30] Sara Maroufa, Abdelkrim Beniaichea, Hocine Guessasa, Amor Azizi, *Materials Research*, 20 (2017) 88–95.

-
- [31] Y. S. Sakhare, N. R. Thakare, and A. U. Ubale, Физико-математические науки, 1 (2016) 237.
- [32] W. Sripiyanem, A. Chuchuyay, P. Kiatthanabumrung, N. Saengow, T. Wichean, S. Jongthammanurak, P. Jantaratana, R. Techapiesancharoenkij, Mater. Today Proc, 5 (2018) 9519–9524.
- [33] HAFDALLAH Abdelkader, GUEDRI Aimane, AIDA Mohamed Salah, ATTAFF Nadhir, Diffusion Foundations, 18 (2018) 113–117
- [34] Navid Najafia, Seyed Mohammad Rozatia, Materials Research. 21 (2018) 1–10.
- [35] J. Tauc, Springer, (1974) 159–220.
- [36] F. Urbach, Phys. Rev, 92 (1953) 1324.
- [37] I. Singh and R. K. Bedi, Appl. Surf. Sci, 257 (2011) 7592–7599.
- [38] B. K. Meyer, A. Polity, B. Farangis, Y. He, D. Hasselkamp, Th. Kramer, C. Wanget, Appl. Phys. Lett, 85 (2004) 4929–4931.



People's Democratic Republic of Algeria
Ministry of Higher Education and Scientific Research
University of Echahid Hamma Lakhdar, El-Oued
Faculty of Exact Sciences



The First International Conference on **Materials, Energy & Environment (MEE'2020)**

CERTIFICATE OF PARTICIPATION

This Certifies That

KHEDIRI Farid

Presented a **poster** communication at the first international conference on **Materials, Energy & Environment (MEE'2020)**, organized from January 20-21, 2020 at the University of Echahid Hamma Lakhdar, El-Oued, entitled:

"Optical Properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis"

Co-author (s): HAFDALLAH Abdelkader

Chairman of MEE'2020

Dr. Mohammed El Hadi ATTA

