



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Med Khider Biskra

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

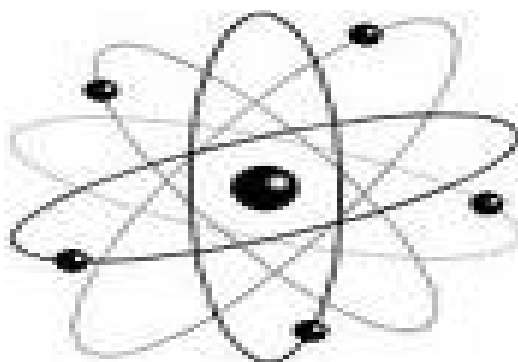


Département des Sciences de la Matière

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique des Matériaux



*Mémoire de fin d'étude en Master*

*Intitulé :*

***Comparaison des films d'oxyde de zinc (ZnO)  
élaboré par spray à partir de différentes  
sources de zinc***

Presenté par:

*Mestoura Sabah*

Devant le Jury Composé par :

Attaf Abd allah

*Professeur*

*Université Med Khider- Biskra*

*Président*

Saâd Rahmane

*M.C. « A »*

*Université Med Khider- Biskra*

*Rapporteur*

Aârab Louiza

*M.A. « B »*

*Université Med Khider - Biskra*

*Examineur*

Année Universitaire

2013-2014

# Remerciement Remerciement

Je remercie Dieu tout puissant de m'avoir accordé la volonté, le courage et pour le peu de avoir qu'il nous a permis d'acquérir.  
J'exprime toute ma gratitude à monsieur Saâd Rahmane, M.C.A à  
l'université de Biskra,  
car il a été un excellent encadreur, Il a été toujours disponible et très  
ouvert à toutes les  
discussions. Je lui dois beaucoup pour la confiance et la considération  
qu'il m'a toujours  
octroyée

J'adresse tous nos remerciements aux membres du jury

Je  
tiens à remercier vivement toutes les personnes qui nous ont aidé à  
élaborer et réaliser ce mémoire et spécifiquement Monsieur allag  
abdel krim, thabet A.aziz et l'ingénieur Ibrahime Gassmi.

Je ne saurais terminer sans remercier toute ma famille et en particulier  
à mes parents et mon époux. pour tous ce qu'ils ont fait afin que je  
puisse en arriver là ; pour leur soutien tant moral que financier quels  
que soient les évènements.

# Dédicace

## Dédicace

J'ai l'honneur de dédier ce mémoire avec sincérité et du fond du cœur à tous ce qui n'ont aidé, encouragé, éduqué et à tout ce qui veille sur moi tout aux long de ces années.

Tout d'abord je remercie Dieu ainsi que mes très chers parents que j'aime plus que tous, et mon fils Iyad et mon époux qui ma vraiment encouragé et pour sa confiance en moi et qui a toujours voulue le meilleur pour moi.

Je dédie à mes chers frères Tarek, Abd Rezak et leur épouse, Walid, Mouhamed.

A mes précieuse sœurs Saloua, Karima, Malek et leurs époux

A la familles de mon époux

A ma grand-mère et toutes ma familles et mes amis sans aucune exception

A ma grand-mère et toutes ma familles et mes amis sans aucune exception.

Et à toute la promotion 2014.

*Sabah.*



# Sommaire

## Sommaire

Dédicace.....	i
Remerciement.....	ii
Sommaire.....	iii
Introduction .....	1

### **Chapitre I : Recherche bibliographique**

I.1.Les oxydes transparents conducteurs (OTC) .....	4
I.1.1. Définition d'un matériau OTC .....	4
I.1.2. Les propriétés optiques des OTC.....	5
I-1.3.Propriétés électriques des TCO.....	5
I-1-4-Applications des Oxydes transparent conducteurs(OTC).....	6
I.2. Présentation de l'oxyde de zinc (ZnO).....	7
I.2.1.Propriétés cristallographiques.....	8
I.2.2.Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc.....	10
I.2.3 Propriétés optiques.....	10
I.2.4.Propriétés électriques.....	11
I.3.Les applications de l'oxyde de zinc.....	12
I.3 : Les couches minces.....	13
I.3.1 : Principe de dépôt de couches minces.....	13
I.3.2 : Les applications des couches minces.....	13
.3.3 :Les techniques de dépôt des couches minces.....	14

I.3.3.1. L'évaporation thermique.....	15
I.3.3.2. Ablation laser.....	15
I.3.3.3. La pulvérisation cathodique.....	16
I.3.3.4. Sol gel.....	17
I.3.3.5. Dépôt chimique en phase vapeur CVD.....	18
I.3.3.6. Le spray pyrolyse.....	19
I.4. Choix d'une technique de dépôt en couches minces.....	20

## **Chapitre II : La technique de spray et Les méthodes de caractérisation**

II.1. Technique de spray.....	21
II.1.1. définition.....	21
II.1.2. Principe général du procédé Spray.....	22
II.2. Les méthodes de caractérisations de couches minces de ZnO.....	24
II.2 .1. Diffraction des rayons X.....	24
II.2 .1.1 Principe.....	25
II.2 .1.2. Détermination de La taille des gains.....	26
II.2.1.3 Détermination des contraintes.....	27
II.2.2 .Spectroscopie UV visible.....	28
II.2.2.1. Mesure d'épaisseur.....	29
II.2.2.2. Détermination du coefficient d'absorption et de la largeur de la bande interdite. .	31
II.2.2.3 Détermination de l'énergie d'Urbach.....	32

## **Chapitre III : Partie expérimentale**

III.1. Elaboration.....	33
III.1.1. Montage expérimental utilisé.....	33

III.1.2. Choix du substrat de dépôt.....	34.
III.1.3. Préparation des substrats.....	34
III.1.4. Les solutions de départ (source).....	34
III.1.5. Déposition des couches.....	35
III.2. Caractérisations des dépôts.....	36
III.2.1. Caractérisation structurales par DRX (Diffraction de rayons X).....	36
III.2.1.1- Détermination de la taille de grain et les contraintes.....	39
III.2.2. Caractérisations optiques par spectroscopie UV-VISIBLE .....	42
III.2.2.1. La variation de l'énergie de gap ( $E_g$ ) et le désordre ( $E_u$ ).....	45

Conclusion générale.

Référence.

Résumé







## Résumé

Notre travail porte sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc par une technique simple et économique « spray pneumatique » sur des substrats en verre, à partir de trois solutions de départ, acétate de zinc, chlorure de zinc et le nitrate de zinc avec différentes molarités [0.05 à 0.4 mol/l], tout en fixant les autres paramètres tels que : la température de substrat [400 °C], le temps de dépôt [3 min], la pression [1 Bar] et la distance bec-substrat à [30 cm]. Afin d'étudier l'influence de la molarité et le type de précurseurs.

Après avoir élaboré nos couches avec succès, nous les avons caractérisés structurellement par la diffraction des rayons x et optiquement par la mesure de la transmittance dans la gamme Uv-Visible. Malgré que l'étude ne soit complète qu'après la mesure de conductivité électrique, mais il reste qu'on peut conclure que:

Pour le chlorure de zinc la molarité 0,05 à 0.1 mol/l donne des couches avec une transmittance de l'ordre de 80% avec une taille de grain autour de 50 nm. Pour le nitrate de zinc la molarité 0,3 à 0,4 mol/l l donne des couches avec une transmittance de l'ordre de 85 % et une taille de grain de 25 nm et pour l'acétate de zinc la molarité 0,3 à 0,4 mol/l donne des couches avec une transmittance supérieur de 90 % et une taille de grain de 39 nm.

*Mots clés : couches minces, ZnO, spray, molarité, source, propriétés*

## ملخص

يتمحور عملنا حول تحضير و دراسة خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بتقنية بسيطة و اقتصادية « الرش البنو ماتيكوي » (بالهواء المضغوط) على مساند من الزجاج انطلاقا من ثلاث محاليل اولية اسيتات الزنك, كلوريد الزنك و نترات الزنك مع تثبيت باقي الشروط مثل درجة الحرارة 400 [°C], زمن الرش 3 [min], الضغط 1 [Bar] و المسافة بين مخرج البخار و المسند 30 [cm] و ذلك لدراسة تاثير المولارية و نوع المحلول الابتدائي .

بعد تحضير شرائحنا قمنا بدراسة خصائصها البنيوية بانعراج الاشعة السينية و الضوئية بقياس النفاذية في المجال المرئي (UV-VIS). رغم ان الدراسة لا تكتمل الا بقياس الناقلية الكهربائية الا انه يمكننا استنتاج مايلي :

بالنسبة لكلوريد الزنك المولارية 0.05 الى 0.1 مول/ل تعطي شرائح شفافية بحوالي 80% و حجم حبيبات في حدود 50 nm. بالنسبة لنترات الزنك المولارية 0.3 الى 0.4 مول/ل تعطي شرائح شفافية بحوالي 85% و حجم حبيبات 25 nm و بالنسبة لاسيتات الزنك المولارية 0.3 الى 0.4 مول/ل تعطي شرائح شفافية اكبر من 90% و حجم حبيبات 39 nm .

*الكلمات المفتاحية : الشرائح الرقيقة, ZnO, الرش, المولارية, المنبع, النفاذية.*

# Introduction générale

## Introduction générale

Au cours de ces dernières années, l'évolution des activités humaines a entraîné une forte augmentation de la consommation d'énergie. Actuellement, ce sont les sources des énergies fossiles qui sont les plus exploitées, entraînant de grave problème de l'environnement tels que la pollution, le réchauffement de la planète et la détérioration de la couche d'ozone. Si rien n'est fait pour y remédier à cette catastrophe, les émissions de gaz à effet de serre pourraient tripler dans un demi-siècle en maximum, et entraîneraient des problèmes d'environnement dramatiques pour les prochaines générations

L'énergie du soleil à l'avantage d'être disponible dans le monde entier en quantité illimitée et les cellules solaires sont l'un des principaux moyens de capter cette énergie et de la convertir directement en électricité sans pollution. Pour cela, il faut que le coût de cette conversion photovoltaïque soit, économiquement, compétitif à ceux de l'énergie conventionnelle.

Dans ce but, de nombreuses activités des recherches visent à développer de nouveaux matériaux de bon marchés permettant d'optimiser la structure des cellules solaires pour améliorer leur efficacité et diminuer leur prix de revient. Ces dernières années, les cellules solaires au silicium mono et polycristallin sont remplacées par des cellules multijonctions qui sont fabriquées à base de deux ou trois matériaux semi-conducteurs. Ces matériaux dont fait parti les oxydes transparents conducteurs (TCO) sont à faible prix de revient.

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 électro-chromiques [1]. Parmi ces oxydes on trouve l'oxyde de zinc (ZnO). La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ses composants font de lui un candidat idéal utilisé comme contact électrique transparent, pour les cellules solaires en couches minces. Ce matériau est d'une grande importance dans le domaine de l'optoélectronique et du photovoltaïque. Il peut être utilisé dans plusieurs applications entrant dans différents domaines scientifiques et industriels tels que ;

transducteurs piézoélectriques, guides d'ondes, détecteurs de gaz, électrodes transparentes conductrices, varistors, ...etc. Cet matériau, a été déposé en couches minces par Plusieurs techniques comme : la pulvérisation rf magnétron, dépôt pulsé de laser (PLD), pyrolyse de jet (PS), et dépôt chimique en phase vapeur (CVD), Néanmoins, la technique de spray est meilleure marché, plus simple et économique et plus souple que les autres car elle ne nécessite pas d'équipement lourds comme ceux qui utilise le vide. Tous cela à permit à cette technique de produire des dépôts avec les propriétés requises pour des applications optoélectroniques.

L'objectif de notre travail est de développer les outils nécessaires pour réaliser des couches minces de ZnO à partir d'une technique de Spray. La finalité de cette mémoire repose sur l'étude des propriétés optiques et structurales de ZnO non dopé en couches minces déposées sur un substrat de verre par la technique d'élaboration « spray pneumatique ». Pour cela nous allons étudier l'influence du type du précurseur ainsi que sa molarité.

Notre manuscrit est constitué de trois chapitres :

Dans **le premier chapitre**, nous présenterons une étude bibliographique consacrée aux oxydes transparents conducteurs. Nous précisons ensuite les propriétés générales de l'oxyde de zinc (cristallographiques, optiques et électriques) et ses applications ainsi que quelques procédés de dépôt.

**Le deuxième chapitre**, est consacré à la description de la technique d'élaboration des couches minces «Spray pyrolyse», ainsi que les méthodes de caractérisations des couches minces de ZnO utilisées dans ce travail.

**Le troisième chapitre**, présente la description de différentes étapes d'élaboration des films minces d'oxyde zinc par notre système (spray pneumatique), et regroupe les résultats expérimentaux obtenus dans ce travail sur l'effet de la solution précurseur et l'influence de la molarité et les discussions correspondantes.



Ce chapitre est consacré sur quelque propriétés et applications des oxydes transparents et conducteurs (OTC), puis quelque propriétés de l'oxyde de zinc (cristallographiques, optiques,...) et leurs applications, après nous décrivons brièvement quelques méthodes de dépôt des couches minces de ZnO.

## **I.1. Les oxydes transparents conducteurs (OTC) :**

### **I.1.1. Définition d'un matériau OTC :**

Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles : métal, isolant et semi-conducteur. Dans le métal, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, permettant la libre circulation des électrons. Le semi-conducteur, quant à lui, a une bande interdite qui sépare BV et BC communément appelée gap et notée *E<sub>g</sub>*. Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans BC. Pour un gap supérieur, on parle d'isolant car même à température ambiante, BC est vide. Leur gap est supérieur à 4 eV [1].

Pour qu'un matériau soit transparent dans le domaine du spectre visible, il ne doit pas absorber la lumière dans la région allant de 380 à 750 nm ; autrement dit, il doit posséder un gap optique supérieur à 3,1 eV (exemple, le verre). La plupart de ces matériaux présentent donc un caractère isolant. D'autre part, les métaux qui sont des matériaux très conducteurs, réfléchissent une grande partie du spectre électromagnétique, dont la partie du visible, ce qui est dû aux électrons libres. La coexistence de la transparence (qui nécessite une faible densité de porteurs et un fort gap) et de la conductivité (qui nécessite au contraire une forte densité des porteurs et un faible gap) semble donc impossible et inattendue. Pourtant, un petit nombre d'oxydes, les TCO, possèdent à la fois une grande transparence dans le visible et une conductivité électrique élevée, mais leur existence nécessite certaines conditions [2].

Alors Il existe une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié [3]. On appelle ces oxydes, les oxydes transparents conducteurs (TCO) (transparent conductive oxide) qui sont les matériaux qui combine à la fois une conductivité électrique et une transparence optique dans le visible.

### I.1.2. Les propriétés optiques des OTC:

Les propriétés optiques des matériaux sont régies par trois phénomènes essentiels qui sont la transmission, la réflexion et l'absorption, ces phénomènes étant caractérisés par les paramètres T (Transmittance ou facteur de transmission), R (Réflectance ou facteur de réflexion), A (absorbance ou facteur d'absorption) et a (coefficient d'absorption).

#### -A- Le facteur de transmission T :

Cette grandeur optique est définie comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière transmise  $I_t$  à travers un matériau par rapport à l'intensité de la lumière incidente à sa surface  $I_0$ :  $T = I_t / I_0$  (I.1) et  $T \% = 100.T$  (I.2)

#### - B-Le facteur de réflexion R:

La réflectance d'un matériau est l'intensité de la lumière qui est réfléchi au niveau de sa surface  $I_r$  par rapport à l'intensité lumineuse incidente  $I_0$ .

$$R = I_r / I_0 \quad (I.3) \quad R \% = 100.R \quad (I.4)$$

#### -C- Le facteur d'absorption A:

$$A = I_A / I_0 \quad (I.5) \quad A \% = 100.A \quad (I.6)$$

#### -D- Le coefficient d'absorption a :

La loi de Beer-Lambert permet de relier le flux transmis à la distance d au coefficient d'absorption illustré par l'équation :  $T = (1 - R) e^{-ad}$  (I.7)

avec T et R : transmission et réflexion du film TCO

a étant le coefficient d'absorption du film, il est lié au coefficient d'extinction k par la relation  $K = \alpha \lambda / 4 \pi$  (I.8)

Les mesures de la transmission, de la réflexion et de l'épaisseur des oxydes transparents conducteurs permettent de déduire l'indice de réfraction n, le coefficient d'extinction k et le gap  $E_g$ .

### I.1.3. Propriétés électriques des TCO:

Les propriétés électriques des oxydes transparents conducteurs sont étudiées depuis les années 1970. Ces propriétés électriques sont décrites par celles de:

#### -A- La largeur de la bande interdite des TCO:

Les oxydes transparents conducteurs ont un large gap qui varie entre 3,01 et 4,6 eV  
Les largeurs des bandes interdites des oxydes transparents varient selon la méthode

utilisée pour leurs dépôts

### **-B- La conductivité électrique : $\sigma$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )-1 :**

Du fait de l'aspect semi-conducteur dégénéré de ces matériaux, leur conductivité  $\sigma$  se réduit à :  $\sigma = q \cdot n \cdot \mu = 1/\rho$  (I.9)

L'inverse de la conductivité est la résistivité  $\rho$ .

### **- C-La résistance surfacique : $R_s$ ( $\Omega$ .)**

Comme les oxydes transparents conducteurs sont utilisés sous forme de couches minces, leur propriétés électriques sont définies par une grandeur importante qui est la résistance surfacique  $R_s$ , connue sous le nom de la résistance par carrée. Elle s'exprime par le rapport entre la résistivité  $\rho$  et l'épaisseur  $d$  de la couche d'oxyde:  $R_s = \rho/d$  (I.10)

### **-D- La mobilité : $\mu$**

La mobilité des porteurs est un paramètre qui influe sur la conductivité électrique, et l'augmentation de cette grandeur améliorera les propriétés électriques du TCO. La mobilité dépend essentiellement de la diffusion des porteurs de charge dans le réseau du matériau. En effet, plus la concentration des porteurs sont élevée, plus leur diffusion devient importante donc la mobilité diminue [4].

### **I-1-4-Applications des Oxydes transparent conducteurs(OTC) :**

Ces TCO sont des matériaux très utilisés, car beaucoup d'applications recherchent cette combinaison de la transparence optique avec la conductivité électrique. Quelques-unes de ces applications sont listées ci-dessous:

- Ecrans plats
- Cavité LASER [5].
- Capteur a Gaz [6].
- Fenêtres anti-gel
- Fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours, ...) [7].
- Miroirs et fenêtres électrochromiques
- Ecrans de contrôle tactile
- Protection électro-magnétique
- Dissipation des charges électro-statiques
- Cellules solaires : comme contact avant à travers lequel la lumière doit passer afin d'entrer dans la cellule solaire. [8], [9], [10].





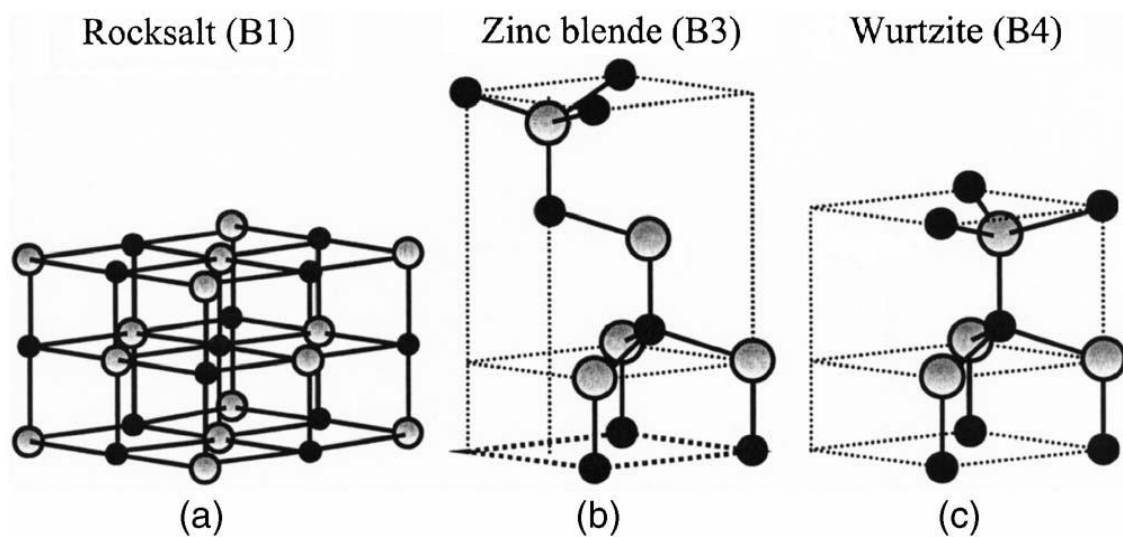
Figure I.1 : Quelques Applications des OTC [11].

## I.2. Présentation de l'oxyde de zinc (ZnO) :

L'oxyde de zinc est un oxyde transparent conducteur du groupe II-VI et semi-conducteur de large gap de type n, c'est un composé inorganique de formule ZnO non polluant et non toxiques. Généralement il apparaît comme une poudre blanche ,la poudre est largement utilisée comme additif dans de nombreux matériaux. L'oxyde de zinc est communément appelé blanc de zinc ou zincite .Il apparaît dans la nature sous forme de minerai rouge contenant beaucoup d'impuretés notamment le manganèse. Il est connu depuis l'antiquité et est utilisé sous forme de poudre par les alchimistes .Il est employé en médecine comme anti-inflammatoire.

### I.2.1. Propriétés cristallographiques:

Du point de vue cristallographique le  $ZnO$  peut exister selon les conditions d'élaboration, sous trois types de structures différentes. La première est la structure hexagonale stable dans les conditions normales, la seconde est la structure cubique, qui est instable et qui apparaît sous des pressions élevées, la troisième c'est la structure Rock –Salt qui apparaît sous des pressions très élevées c'est pour ces raisons qu'on va s'intéresser aux deux premières structures seulement, car elles possèdent des énergies de formation très voisines [12].

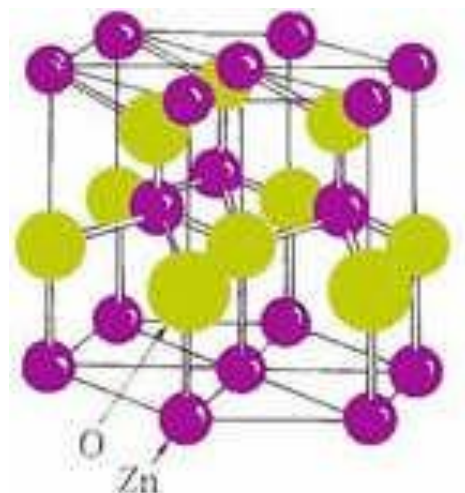


**Figure I.2 :** les trois structures possibles d'oxyde de Zinc :a)-Rocksalt ;b)-Hexagonale (wurtzite) ;c)-Zinc blende.[13]

$ZnO$  cristallise selon la structure la plus stable; c'est-à-dire la structure wurtzite de groupe d'espace  $P6_3mc$ , numéro de groupe 186 dans la classification de Bravais, où les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions:

Zn:  $0,0,0$  ;  $1/3,2/3,1/2$

O:  $0,0,\mu$  ;  $1/3,2/3,\mu+1/2$  avec  $\mu = 0,375$  [13].



**Figure I.3:** La structure cristallographique du ZnO (wurzite) [14].

Dans le tableau I.1, on présente des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc, d'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide. [15]

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

**Tableau I.1:** les caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc [16].

**I.2.2. Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc :**

L'oxyde de zinc se présente sous forme d'une poudre blanche dont les caractéristiques physico-chimiques sont les suivants :

\*la masse molaire :  $M=81.37\text{g}$ .

\*une température de fusion très élevée :  $1975^{\circ}\text{C}$ .

\*mode de réseau hexagonale.

\*la densité :  $d=5.06\text{g/cm}^3$ .

\*la force de la liaison chimique Zn-O est de  $66\text{kcal/mol}$ .

\*une résistivité électrique a  $1073\text{K}$  , $\rho=67\Omega\cdot\text{m}$  et a  $1623\text{K}$  , $\rho=1.2\cdot 10^{-2}\Omega\cdot\text{m}$ .

\*il se volatilise entre  $1370^{\circ}\text{C}$  ET  $1400^{\circ}\text{C}$  et se dissocié a  $1950^{\circ}\text{C}$ .

\*la pression de la vapeur de ZnO a  $1300^{\circ}\text{C}$  est de  $200\text{N/m}^2$  a  $1400^{\circ}\text{C}$  est de  $400\text{N/m}^2$  et a  $1500^{\circ}\text{C}$  est de  $1387\text{N/m}^2$ .

\*l'oxyde de zinc n'est pas soluble dans l'eau.

\*il réagit avec l'oxyde de baryum suivant a la réaction :  $\text{ZnO(s)}+\text{BaO(s)} \rightarrow \text{BaZnO}_2\text{(s)}$  a  $1100^{\circ}\text{C}$ .

\*il est soluble dans l'acide chloridrique et forme  $\text{ZnCl}_2$ -il est soluble dans l'acide acétique et forme acétate de zinc de formule  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  [17].

**I.2.3 Propriétés optiques :**

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau.

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2,0 . En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1,7 et 2,2 suivant les auteurs. L'amélioration de la stoechiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite.

constante diélectrique	$\epsilon_1 = 8.7$ $\epsilon_2 = 7.8$
coefficient d'absorption	$10^4 \text{ cm}^{-1}$
indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	>90%

Tableau I.2 : Quelques propriétés optiques de ZnO[12].

**I.2.4. Propriétés électriques :**

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à large gap direct. Cette propriété le rend un candidat potentiel pour les applications électroniques et optoélectroniques. Parmi les avantages associés à un gap large on note des hautes tensions de claquage, la possibilité de supporter de fort champ électrique, la génération de faible bruit, le fonctionnement à haute température et à puissance élevée.

Les propriétés électriques de ZnO ont été étudiées depuis longtemps ce qui lui a permis d'avoir un très vaste domaine d'utilisation, mais les faibles valeurs de la mobilité des porteurs ne lui permettent pas une quelconque compétition dans le domaine des composants électriques. Le tableau I.3 regroupe quelques propriétés électriques de ZnO :

Nature de la bande interdite	directe
Largeur de la bande interdite à 4.2 K	3.4 eV
Largeur de la bande interdite à 300 K	$3.34 \pm 0.02$ (eV)
Type de conductivité	n et (p)
Mobilité maximale des électrons	$200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$
Masse effective des électrons	$0.28 m_0$
Masse effective des trous	$0.60 m_0$
Densité d'états dans BC	$3.71 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

<b>Densité d'états dans BV</b>	1.16 10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup>
<b>Vitesse thermique des électrons</b>	2.2 10 <sup>7</sup> cm.s <sup>-1</sup>
<b>Vitesse thermique des trous</b>	1.5 10 <sup>7</sup> cm.s <sup>-1</sup>
<b>Résistivité maximale</b>	10 <sup>6</sup> Ω.cm
<b>Résistivité minimale</b>	10 <sup>-1</sup> Ω.cm
<b>Résistivité maximale</b>	10 <sup>6</sup> Ω.cm
<b>Résistivité minimale</b>	10 <sup>-1</sup> Ω.cm

**Tableau.I.3** : Quelques propriétés électriques de ZnO [18].

### I.3. Les applications de l'oxyde de zinc :

\*L'oxyde de zinc entre dans la composition des suppléments nutritifs (éléments essentiels pour le corps humain) et sert également à fabriquer le gluconate de zinc, que l'on trouve aujourd'hui dans les pastilles contre la grippe.

\*Les fabricants de produits cosmétiques utilisent l'oxyde de zinc comme absorbant des rayons UV.

\*L'oxyde de zinc entre dans la fabrication des engrais. Il a été démontré que les suppléments de zinc augmentent le rendement des cultures et jouent un rôle dans l'activation des enzymes de croissance des plantes.

\*Les aliments pour animaux contiennent de l'oxyde de zinc, un micronutriment essentiel qui favorise la bonne croissance des animaux.

\*L'oxyde de zinc entre dans la composition des formulations aqueuses ou à base de solvant. Il peut être utilisé comme pigment et est aussi un excellent brillant.

\*L'oxyde de zinc retarde la décoloration de la peinture et des produits de revêtement.

\*L'oxyde de zinc sert d'agent renforçant pour accroître la durabilité et la résistance à l'abrasion des composés.

\*Dans les composés de caoutchouc et de latex, l'oxyde de zinc a un rôle d'activateur du processus de vulcanisation

\*L'oxyde de zinc entre dans la fabrication des glaçures et agit à titre d'opacifiant ou d'agent de blanchiment

\*L'oxyde de zinc rehausse la couleur et la clarté des frites de verre

\*En raison de son indice de réfraction élevé, l'oxyde de zinc est un matériau brut idéal pour la fabrication de verre optique.

\*Dans l'industrie des varistances et des ferrites, l'oxyde de zinc est utilisé pour fabriquer les pièces de céramique qui offrent une protection contre les surtensions dues à la foudre et les surtensions des circuits électriques [11].

\*L'oxyde de zinc est utilisé comme détection des gaz et guides d'ondes [19].

### **I.3 : Les couches minces :**

#### **I.3.1 : Principe de dépôt de couches minces :**

Pour former une couche mince sur une surface solide (substrat) les particules du matériau du revêtement doivent traverser un milieu conducteur jusqu'à un contact intime avec le substrat.

A l'arriver du substrat une fraction de la particule de revêtement adhère (grâce aux forces de Van der Waals) ou réagissent chimiquement avec le substrat.

Les particules peuvent être des atomes, molécules, ions ou fragment de molécules ionisées. Le milieu de transport peut être solide, liquide, gaz, ou le vide.

**A/ solide :** dans cette situation le substrat est en contact avec le solide, seuls les particules qui diffusent du solide vers le substrat qui forment une couche. Souvent il est très difficile d'obtenir des films minces par contact entre solides exemple : la diffusion de l'oxygène de la silice pour former une couche mince  $\text{SiO}_2$  sur un substrat de silicium.

**B/ milieu liquide :** il est facilement utilisable que le premier cas, car le matériau est plus versatile dans cet état (épitaxie en phase liquide, et électrochimique, sol gel).

**C/ gaz ou vide :** dépôt CVD la différence entre le milieu gazeux et le vide est le libre parcours moyen des particules.

Il n'existe pas une méthode standard de dépôt de couche mince qui peut être utilisée dans différentes situations. La préparation de substrat est souvent une étape très importante pour les dépôts de couche mince afin d'obtenir une bonne adhésion [20].

#### **I.3.2 : Les applications des couches minces :**

Au cours du XX<sup>ème</sup> siècle, les applications plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants : [21 ,22]

\***Microélectronique:** elle s'est développée à partir des années 1960 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les trouver sous types de couches passivantes (contact électronique), jonction PN, diode transistor, piézoélectricité, laser, lampes LED, supraconducteurs, etc....

\***Optique** : tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches antireflet dans les cellules solaires, traitement antireflet des objectifs d'appareil photo, photo détection, affichage des écrans plats, applications ophtalmiques, guides optiques (contrôles d'énergie architecture, véhicules, conversion d'énergie...).

\***Mécanique**: revêtements tribologiques (lubrification sèche, résistances à l'usure, l'érosion, l'abrasion, barrières de diffusion) microsystemes...

\***Chimie**: les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion), capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices.

\***Thermique**: l'utilisation d'une couche barrière thermique(TBC) diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne).

\***Biologie**: micro capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles...

\***Micro et nanotechnologies**: capteurs mécaniques et chimiques, micro fluidique, actionneurs, détecteurs, optique adaptative, nano photonique...

\***Magnétique**: stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs...

\***Décoration**: montres, lunettes, bijoux, équipements de maison... [23].

### **I.3.3 :Les techniques de dépôt des couches minces :**

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.10).

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 "Sputtering". 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) [24] et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE) [25]. tandis que les méthodes de spray pyrolyse [26,27] , sol-gel[28,29] , spin-coating [30] et dipcoating[31] emploient des solutions comme précurseurs.



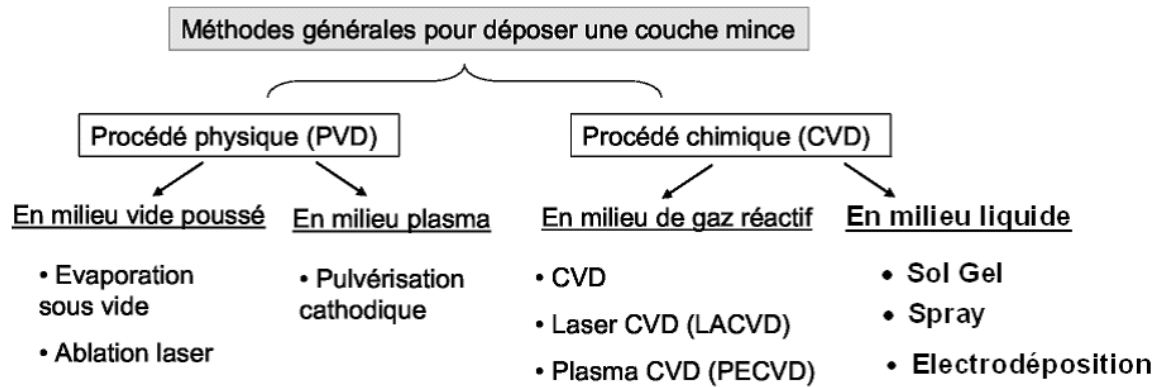


Figure I.4 : Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces. [32]

I.3.3.1. L'évaporation thermique :

L'évaporation sous vide est une technique qui consiste à évaporer le matériau à déposer en le chauffant à une température supérieure à sa température de fusion [34]. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir [35]

Le Zinc est fourni par évaporation directe à une température de (450-550 °C) mais l'Oxygène est introduit dans l'enceinte de dépôt, préalablement vidée jusqu'à  $3.10^{-3}$  mbar, grâce à un système de pompage. L'ionisation des espèces réactives est provoquée par une décharge électrique de puissance. La distance inter électrodes est de 3 cm [36].

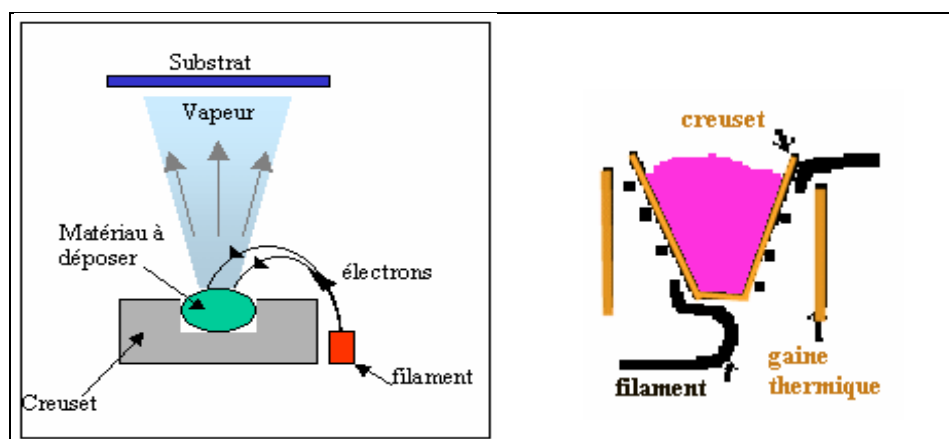


Figure. I.5: Schéma conventionnel d'une évaporation thermique [12].

### I.3.3.2. Ablation laser :

L'ablation laser (Pulsed Laser Deposition, PLD) est une technique de dépôt qui utilise un faisceau laser impulsionnel. Le faisceau est focalisé sur une cible placée dans une enceinte sous ultra-vide. Les impulsions lasers permettent la vaporisation de matériaux sous forme de plasma. La matière ainsi éjectée perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis-à-vis pour former un revêtement.

Le dépôt de couches minces de ZnO par PLD a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température [37].

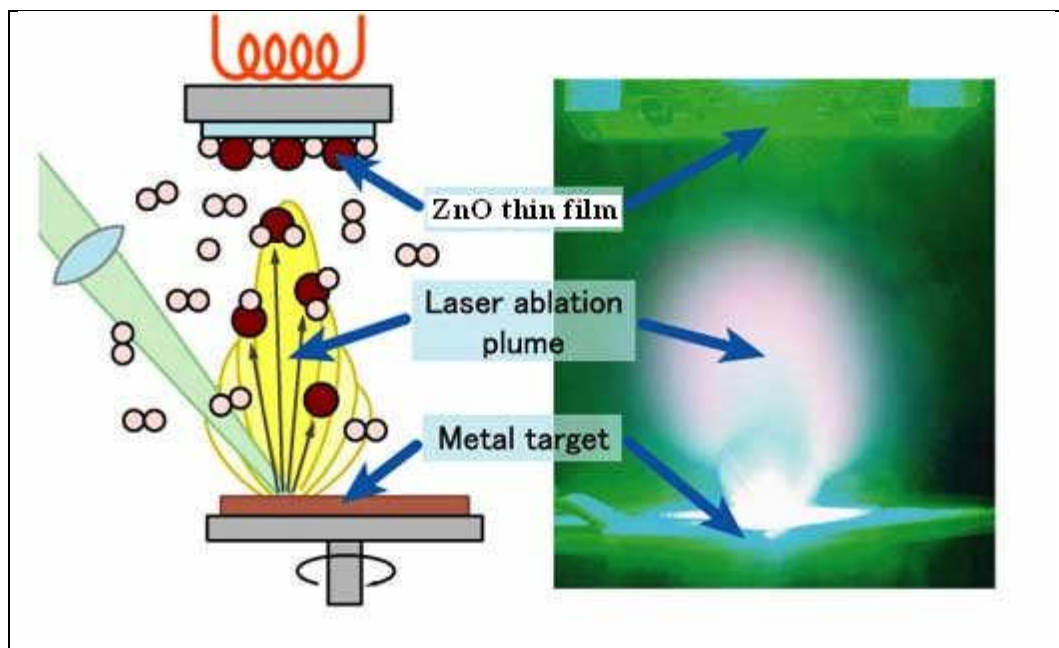


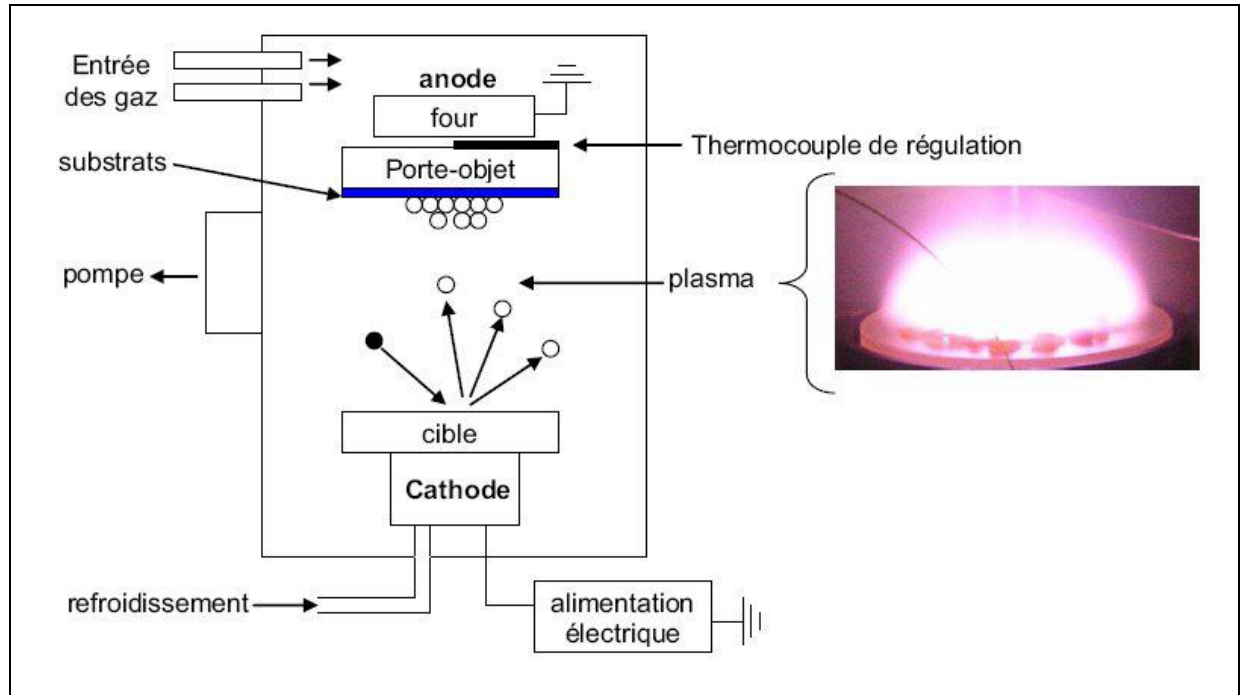
Figure .I.6 : Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.

### I.3.3.3. La pulvérisation cathodique :

La pulvérisation est un processus qui peut se définir comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible suite à sa collision par des atomes neutres et ionisés d'un gaz rare et le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat que l'on désire recouvrir d'une couche mince. Ce processus se déroule toujours dans une chambre à vide où l'on place la cible et le substrat.

Les ions de bombardement sont souvent ceux de l'argon que l'on mélange avec un autre gaz réactif, qui sont introduit dans la chambre à vide. L'application d'une tension variant de 500 à 5000 volts sur l'électrode porte cible, produit une décharge électrique qui

ionise l'argon par collisions électroniques et déclenche alors la formation d'un plasma qu'il faut, par la suite, entretenir. Dans le cas particulier de la formation du ZnO, nous utilisons une cible de zinc, et l'on injecte conjointement à l'argon, de l'oxygène qui s'associe au Zinc pour former des molécules de ZnO [38].



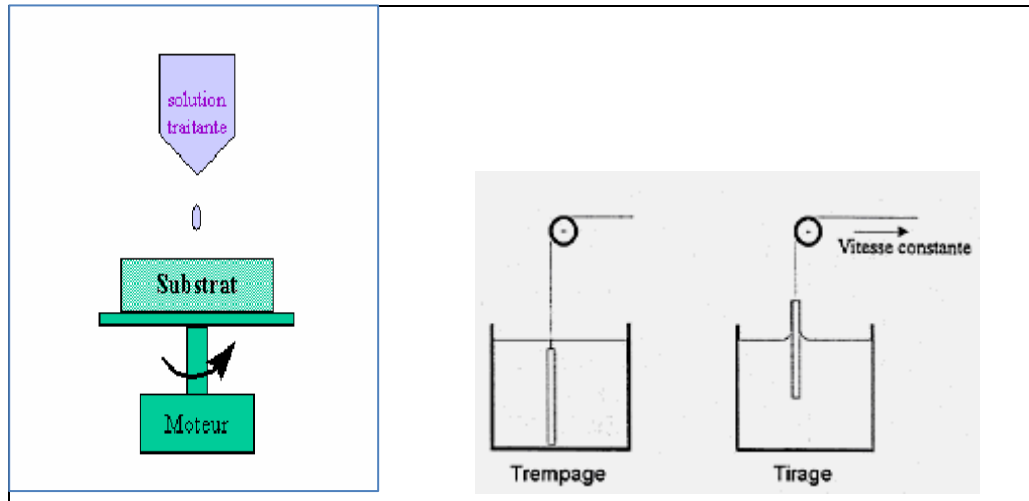
**Figure. I.7:** Schéma général d'un bâti de pulvérisation et plasma rosé observé lors de la pulvérisation de la cible [39].

#### I.3.3.4. Sol gel :

Une solution d'Acétyl Acétonate de Zinc ( $0.05M$ ) diluée dans l'Acétyl Acétone ( $0.5M$ ) à  $50^{\circ}C$ . L'addition de diéthylamine ( $0.07$ ) est, d'une part, nécessaire pour compléter la dissolution d'acétyl acétonate dans l'acétyl acétonate et, d'autre part, pour maintenir la stabilité de solution durant une période de temps étendue. Le sol s'est avéré fortement sensible à l'eau, pour cela il est stocké dans un récipient hermétique de polypropylène. La récupération du sol pour le dépôt de la couche mince passe par le processus suivant : le sol (environ  $1.1M/l$ ), dilué jusqu'à  $0.45M/l$  avec de l'acétyl d'acétone se fait tourner, pendant 5 secondes, sur un substrat ayant une vitesse de rotation de  $2500\ tr/min$  [40]. Le résultat de cette étape est la formation du gel. Juste après le dépôt et pour éliminer les produits organiques, les films seront directement insérés, pendant 5 minutes, dans un four préchauffé à  $400^{\circ}C$ . Un tel chauffage rapide rapporte la microstructure homogène et réduit la possibilité de formation de toute phase intermédiaire métastable. Pour obtenir les

films, le gel et les cycles de séchage sont répétés. Enfin, un processus de recuits des films à l'air et aux températures s'étendant de  $650$  à  $800C^{\circ}$  [41].

Le cycle comprenant les étapes : tirage ou centrifugation séchage recuit ; peut être répété plusieurs fois pour l'obtention d'un film final multicouches.



(a)

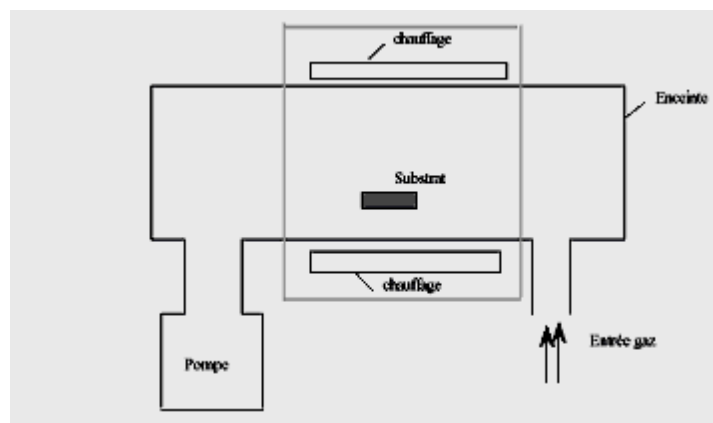
(b)

**Figure. I.8:** Schéma de principe de sol-gel, (a) spin-coating (b) dip-coating. [13].

### I.3.3.5. Dépôt chimique en phase vapeur CVD :

La déposition par les techniques de dépôt chimique en phase vapeur est réalisée grâce à une réaction chimique initiée par des précurseurs gazeux. La réaction est activée par la température du substrat qui fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique (figure 2.2). 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. Parmi les méthodes de synthèse on distingue:

- le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) . [42,43].
- le CVD à pression atmosphérique (AP-CVD) [44,45].
- le CVD à basse pression (LP-CVD) [46].



**Figure. I.9 :** Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD).

Dans le cas de ZnO les films ont été préparés à une température du substrat de  $500^{\circ}\text{C}$  en employant  $\text{N}_2$  en tant que gaz porteur. L'Acétyle Acétonate de Zinc, a été employé comme matériau de source.

Les composés de la source ont été vaporisés et transportés avec de l'azote vers un bec de type fente ( $0.5\text{m} \times 20\text{m}$ ). Le mélange gazeux constitué d'Azote et d'élément de la source est éjecté, sous la pression atmosphérique, du bec sur le substrat. Le débit du gaz porteur  $\text{N}_2$   $1.6 \text{ dm}^3/\text{min}$  ; la température d'évaporation est égale à  $T=115^{\circ}\text{C}$  tandis que bec substrat est fixée à  $2 \text{ cm}$  [47] .

#### I.3.3.6. Le spray pyrolyse :

Une solution de différents composés réactifs est défragmentée par un atomiseur en fines gouttelettes, puis projetée sur un substrat chauffé. La haute température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [48]. L'expérience peut être réalisée à l'air [49]. si les constituants ne sont pas nocifs, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de  $50 \text{ Torr}$  [50].

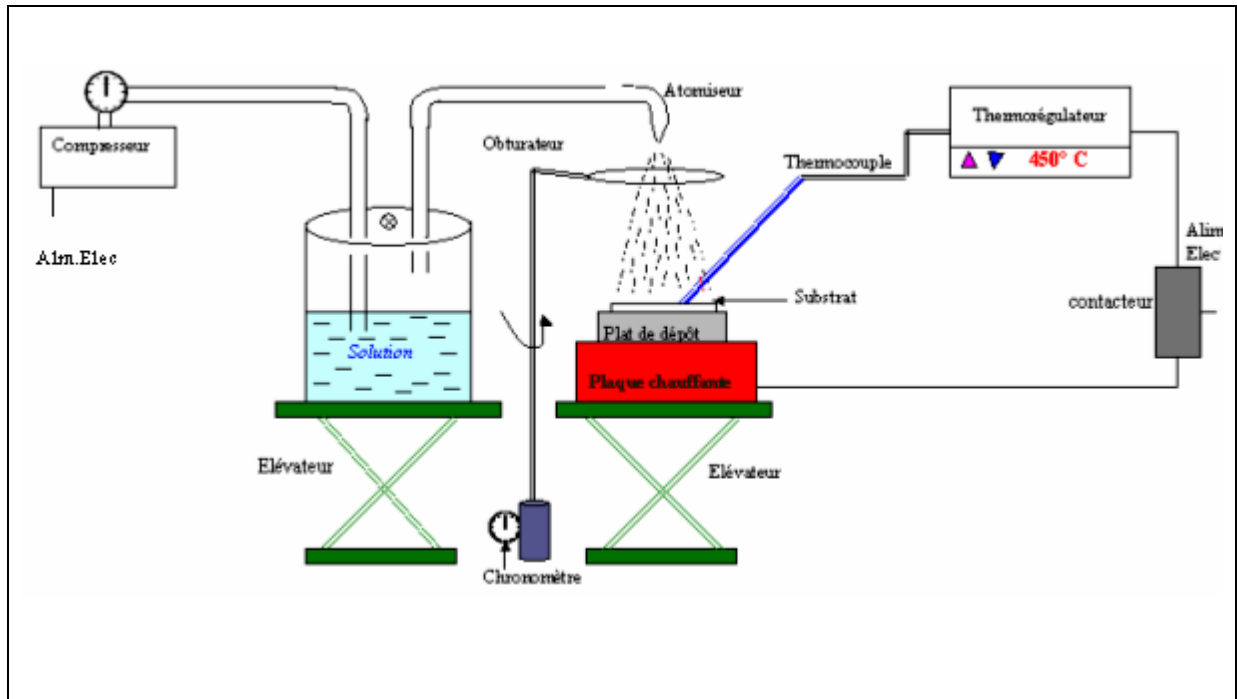


Figure I.10 : Montage expérimental du système de spray pyrolyse [13].

#### I.4 : Choix d'une technique de dépôt en couches minces :

La réalisation de couches minces de ZnO nécessite la maîtrise et le contrôle de leur élaboration. Le choix d'une méthode de dépôt fait intervenir plusieurs critères :

- \*La nature du matériau à déposer.
- \* La vitesse de dépôt et l'épaisseur de la couche souhaitées.
- \* Les contraintes imposées par le substrat.
- \* La stoechiométrie désirée.
- \* La qualité cristalline de la densité des couches.
- \* L'adhérence du dépôt sur le substrat.

Enfin, le reproductibilité et le coût de réalisation [33].

Dans ce chapitre nous donne le principe général du procédé Spray, puis nous présentons quelques méthodes de caractérisation des couches minces tel que la diffraction de rayon x, la spectroscopie UV-Visible.

## **II.1. Technique de spray:**

### **II.1 .1. Choix de la technique :**

Le spray pyrolyse est une technique relativement simple qui a les avantages suivants :

- \*La rapidité et la simplicité de mise en oeuvre.
- \* Elle permet de bien contrôler la composition chimique du matériau que l'on veut déposer.
- \* On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage.
- \* Les couches minces préparées par cette technique sont de bonne qualité.
- \* C'est une technique très peu coûteuse et économique. Elle est industrialisable.
- \* On peut effectuer par cette méthode des dépôts sur des surfaces importantes dans les cas des cellules solaires ou d'écrans plats. [51].

Grace à ces avantages nous avons sélectionné ce procédé d'élaboration et nous avons opté pour son utilisation dans notre travail.

### **II.1.2. Définition :**

Le procédé " spray pyrolyse "est une méthode bien adaptée à la préparation des couches minces.

"**Spray**" est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation.

"**Pyrolyse**" vient de pyrolytique est 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. [52].

Typiquement, l'équipement utilisé dans le spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, précurseur de solution, substrat chauffé et contrôleur de température.

En générale, les systèmes utilisés pour produire un jet en spray se classent en deux catégories:

1-Technique d'un **spray pneumatiques** : dans ce cas, c'est l'effet de la pression du gaz porteur qui provoque la pulvérisation du liquide en fines gouttelettes.

2-Technique d'un **spray ultrasonique** : dans ce cas, l'atomisation du liquide est produite par des ondes ultrasoniques.

Dans le premier cas, le jet sort du bec avec une vitesse initiale dépendant des valeurs de la pression et du diamètre du bec, mais l'inconvénient c'est que les tailles des gouttes ne sont

pas homogènes. Par contre, dans le deuxième processus la vitesse de sortie du bec est nulle mais la taille des gouttelettes est très fine et homogènes

### **II.1.3.Principe général du procédé Spray:**

Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse[53], dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat. Ces phénomènes ont, comme conséquences, des changements de la taille et de la composition de gouttelette, ce qui compose la réaction des précurseurs. [54]

Les changements que les gouttelettes subissent, après formation, peuvent être récapitulés comme suit : [55]

- (a) changements de la température, dû au gradient de la température entre le bec (atomiseur) et la surface du substrat ;
- (b) changements de la vitesse, en raison de l'effet aérodynamique;
- (c) changements de la taille et de la composition provoqués par évaporation.

Le point auquel ces transformations (changements) ont lieu dépend de la géométrie de l'équipement, de la nature du gaz vecteur et de son écoulement, de la solution et finalement, du profil de la température entre le bec et le substrat.

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

- (1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne.
- (2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat

➤ **Solutions de départ (source) :**

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stoechiométrique prédéterminé.

Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives [56]

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant.

Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique) [57]. La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque mole /litre. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées [56].



D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution.

Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat.

Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants.

[58]

➤ ***Génération des gouttelettes (transport) :***

La taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être déterminées à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs [56,58,59].

Concernant l'atomiseur ou de la manière identique à la production des gouttelettes et leurs dispersion dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse[60,61], par exemples : pneumatique (l'air est le gaz vecteur) [63,64], ultrasonique, par gravitation, etc [58].

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat par l'effet de la pression d'un gaz. La conduite par pression de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, tel qu'O<sub>2</sub> pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote N<sub>2</sub> ou un gaz inerte est employé pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> est employé en tant que gaz porteur [57].

➤ ***Réaction chimique sur le substrat (dépôt) :***

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200-600°C), dans des conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface de substrat. Ce phénomène se produit au-dessus d'une certaine température, appelée la température de Leidenfrost [55]. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de film fortement adhérent [55].

## **II.2. Les méthodes de caractérisations de couches minces de ZnO:**

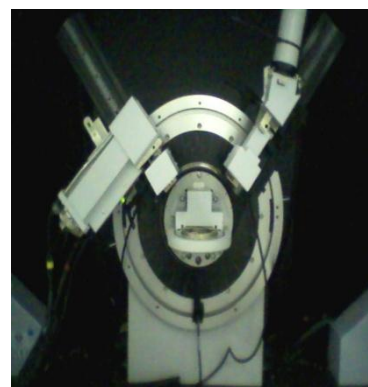
Il existe différentes techniques de caractérisations de couches minces de ZnO pour étudier les paramètres de dépôt et parmi ces techniques se trouve :

- \* La diffraction des rayons X (DRX), pour l'étude structurale, l'orientation cristallographique, la taille des grains et l'évaluation des contraintes.
- \* Microscopie électronique à balayage (MEB), pour l'observation morphologique et déterminé l'épaisseur .
- \* Spectroscopie UV-Visible, pour l'étude de la transmittance, le gap optique, le désordre, l'épaisseur et l'indice de réfraction du film.
- \* La profilométrie pour les mesures des épaisseurs des films.
- \* les mesures électriques (conductivité, résistivité).
- \* la spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) pour l'analyse en composition.

### **II.2 .1. Diffraction des rayons X :**

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse physico –chimique utilisée dans le cas de matière cristallisée .Les échantillons sous forme de dépôt de couches minces sur substrat de verre ont été irradiés par des rayons X dont la source est une anticathode de cuivre ( $\lambda_{CuK\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{CuK\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$ ).

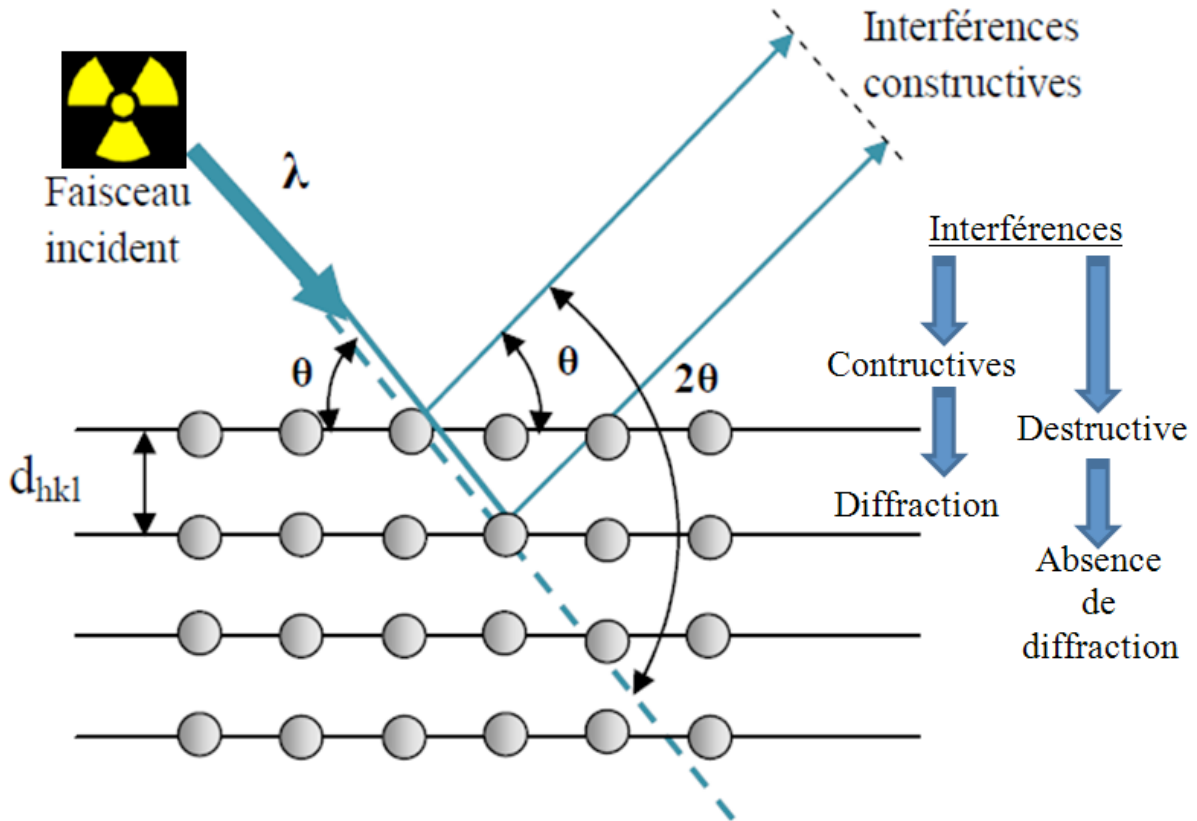
Le dispositif utilisé est un diffractomètre de type BRUKER - AXS type D8 ADVENCE (université Med Khider Biskra); les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation  $CuK\alpha$ , ayant une longueur d'onde de  $1.541838 \text{ \AA}$ , avec une tension d'accélération de 40kV et un courant de 40 mA.



**Figure .II.1. :** diffractomètre de type (BRUKER - AXS type D8 ADVENCE).

**II.2 .1.1 Principe :**

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



**Figure. II.2:** Schéma de diffraction de Bragg.

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

$$\text{Bragg : } 2 d \sin (\theta) = n.\lambda \quad (\text{II.1})$$

$n=1,2,\dots$  ordre de la diffraction.

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

$\theta$ : demi-angle de déviation

$\lambda$ : longueur d'onde des rayons X

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que :

- \*la ou les phases cristallines (position des pics);
- \*la taille des cristallites et/ou le stress interne (largeur des pics à mi-hauteur);
- \*les défauts d'empilement (forme des pics);
- \*l'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions).

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances interréticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de la maille.

Les positions et intensités des raies de diffraction de plupart des matériaux connus ont été étudiées et elle répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

### **II.2 .1.2.Détermination de La taille des gains :**

La taille des gains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Pour obtenir une valeur exacte de  $D$  avec moins d'erreur, nous prenons le pic le plus intense qui se situe à l'angle  $2\theta$

En l'absence de contraintes importantes, une estimation du diamètre moyen des cristallites est possible grâce à l'équation de Scherrer :

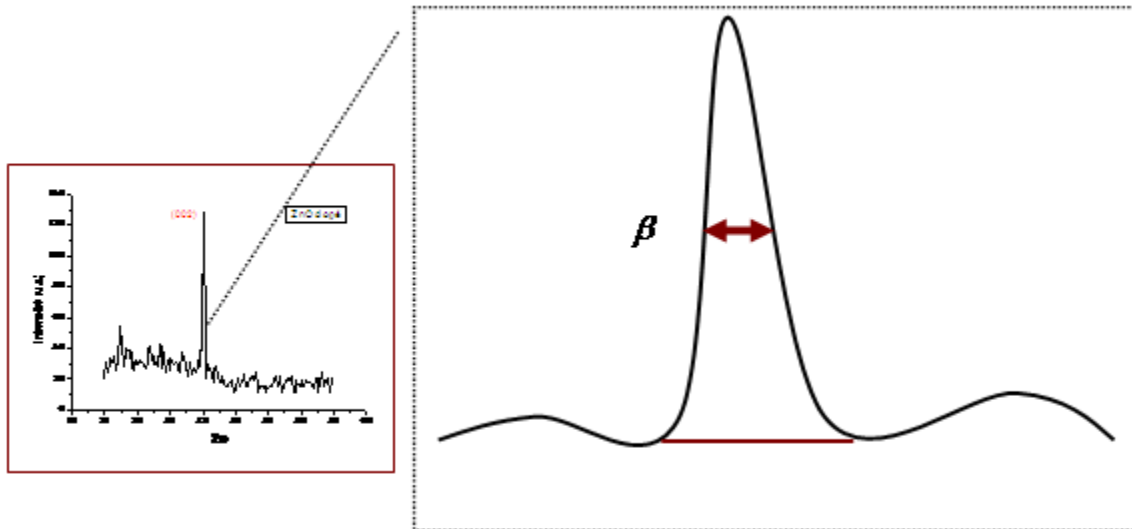
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (II.2)$$

$\theta$  : l'angle de diffraction

$\lambda$  : la longueur d'onde de la raie Cu  $K\alpha$ .

$D$  : est la taille moyenne des cristallites ( $[D] = \text{nm}$ ).

$\beta$ : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle  $2\theta$  (figure II.3); n anglais FWHM (Full width half maximum).



**Figure. II.3:** Illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

### II.2.1.3 Détermination des contraintes :

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction.. 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.

Dans notre cas il s'agit de la maille hexagonale du ZnO dont l'expression est donnée sous la forme suivante :

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

$a$  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 à la valeur théorique  $C_0 = 5.205 \text{ \AA}$  paramètre de maille de ZnO.

Les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes :

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

Avec

$$C_{33}^{couche} = \frac{0.99 C_{33}^{cristal}}{(1 - e_{zz})^4} \quad (II.5)$$

$$e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0} \quad (II.6)$$

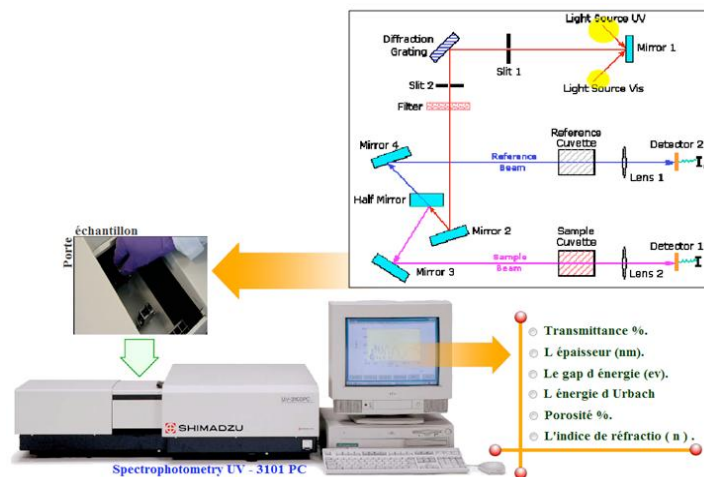
Où  $C_{ij}$  les constantes élastiques de ZnO données par les valeurs suivantes :

$C_{11} = 209,7$  GPa,  $C_{12} = 121,1$  GPa,  $C_{13} = 105,1$  GPa,  $C_{33} = 210,9$  GPa [63].

**II.2.2 .Spectroscopie UV visible :**

L'instrument utilisé pour la spectroscopie ultraviolet-visible est appelé spectrophotomètre Ultraviolet-visible. Il mesure l'intensité de la lumière (I) passant à travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière avant ce passage ( $I_0$ ). Le rapport  $I / I_0$  est appelé transmittance, et est habituellement exprimé comme un pourcentage (%T).

Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la Figure (II -4), 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 (200-800nm). exploitant ces courbes, il est possible En d'estimer l'épaisseur du film. Et de déterminer ses caractéristiques optiques; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction.



**Figure. II.4 :** Représentation schématique du spectrophotomètre.



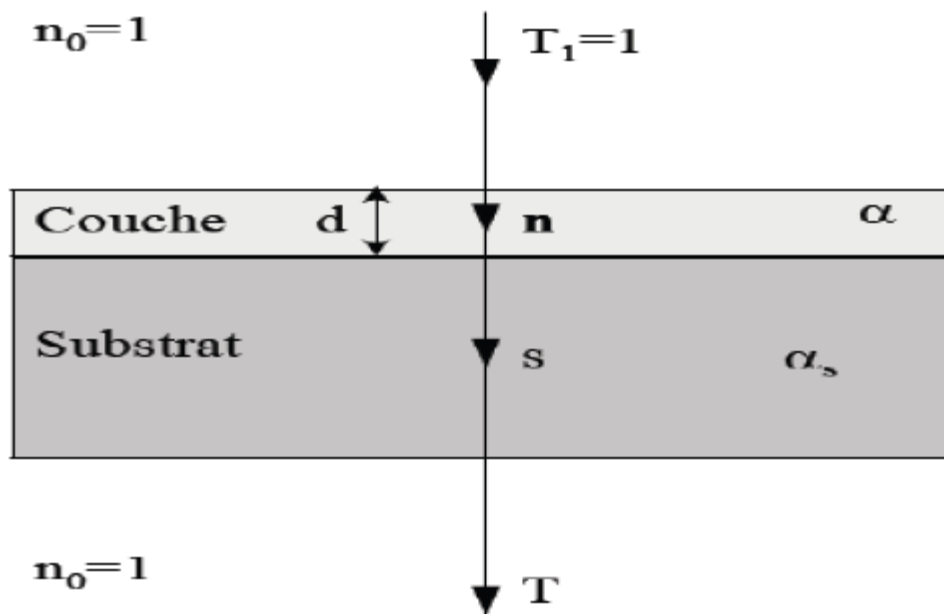
**Figure. II.5 :** Spectrophotomètre UV-Visible 1800 (université El oued).

**II.2.2.1. Mesure d'épaisseur :**

Les méthodes utilisées pour déterminer l'épaisseur sont nombreuses, et parmi ces méthodes : la spectroscopie de transmission dans le UV-visible. Etant donné que cette méthode permet d'obtenir d'autres informations que l'épaisseur. Nous avons utilisé la méthode suivant:

➤ **Les franges d'interférence**

Des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences (figure. II.7).



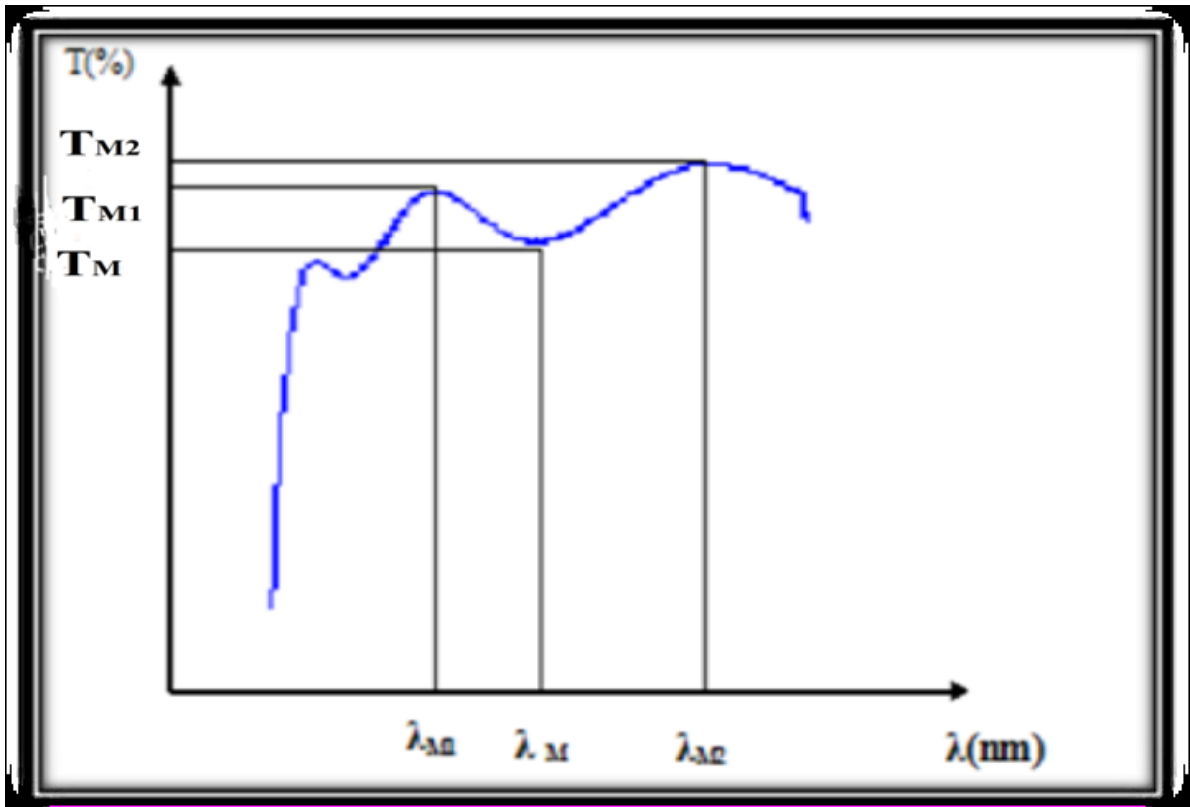
**Figure. II.6 :** système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.

Où : **T** : est le coefficient de transmission. **A** : est le coefficient d'absorption du film.  $\lambda$ : est la longueur de la lumière incidente. **n** et **S** : sont les indices de réfraction du film et de substrat respectivement. **d** : représente l'épaisseur du film.

En utilisant les paramètres physiques définis dans la figure II.6 et à l'aide le spectre de transmission on peut déterminer l'épaisseur de la couche comme suit: Dans le cas où la couche est épaisse par rapport au substrat, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde.

Soit  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  les longueurs d'ondes de deux maxima **T<sub>M1</sub>** et **T<sub>M2</sub>**, Les transmissions respectives, **T<sub>m</sub>** la transmission du minima qui se trouve entre les deux (Figure II.17). L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation suivante :

$$d = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (II.7)$$



**Figure. II.7** : Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur.



**\* Détermination de l'indice de réfraction :**

Vu la fonction de transmission T, en utilisant les paramètres physiques définis dans la figure(II.16), l'indice de réfraction n de film est déterminé par les relations :

$$n_{1,2} = (N_{1,2} + (N_{1,2}^2 - S^2)^{1/2})^{1/2} \quad (\text{II.8})$$

$$N_{1,2} = 2S \frac{(T_M - T_m)}{T_M T_m} + \frac{S^2 + 1}{2} \quad (\text{II.9})$$

**n** : l'indice de réfraction de la couche.

**T<sub>M</sub>** : la transmittance maximale.

**T<sub>m</sub>** : la transmittance minimale.

Dans notre cas, nous avons utilisé un substrat en verre qui a un indice de réfraction S=1.45.

**II.2.2.2. Détermination du coefficient d'absorption et de la largeur de la bande interdite :**

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

On définit par la suite le gap optique E<sub>g</sub>.

Selon la loi de Beer-Lamert : **T = e<sup>-αd</sup>**      (II.10)

Si on exprime la transmittance T, en (%), le coefficient d'absorption est donnés par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad (\text{II.11})$$

**Où : d** : l'épaisseur de l'échantillon.

**T** : transmission mesurée.

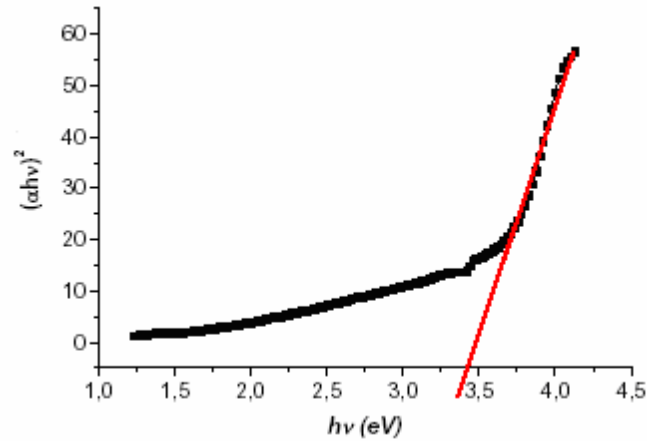
Pour un gap direct tel que celui du ZnO, α s'exprime en fonction du gap (E<sub>g</sub>) selon l'équation suivante : **αhv = A(hv - E<sub>g</sub>)<sup>1/2</sup>**      (II.12)

**A** : constant.

**E<sub>g</sub> [eV]** : gap optique.

**hv [eV]**: l'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé (αhv)<sup>2</sup> en fonction de l'énergie d'un photon E = hv (sachant que : **hv [eV] =  $\frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(A)}$** ) et que l'on prolonge la partie linéaire de α<sup>2</sup> jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour α<sup>2</sup> = 0), on obtient la valeur de E<sub>g</sub>.



**Figure. II.8 :** Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de  $hv$  pour une couche mince de ZnO.

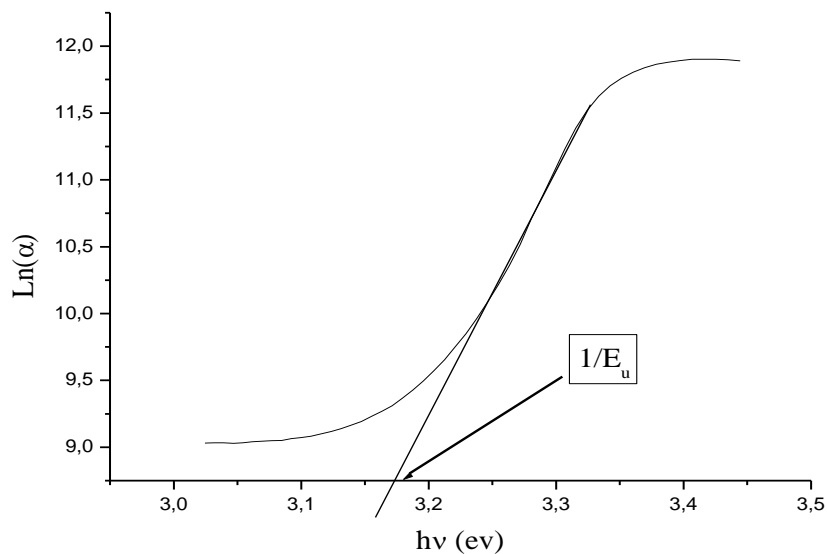
### III.2.2.3 Détermination de l'énergie d'Urbach :

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme

$$[61] : \alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_{00}}\right) \quad (\text{II.13})$$

En traçant  $\ln \alpha$  en fonction de  $hv$  on peut accéder à la détermination de la valeur de  $E_u$ .

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{hv}{E_{00}} \quad (\text{II.14})$$



**Figure III-9 :** Détermination d'énergie d'Urbach de la couche mince cristalline de ZnO.

Dans ce chapitre nous décrivons le procédé expérimental d'élaboration des couches minces de ZnO, il s'agit de la technique de dépôt par spray pneumatique. Nous présentons ensuite les résultats obtenus par la caractérisation structurale, et optique, établie sur les couches minces préparées. Une interprétation des différents résultats est également présentée.

### III.1.Elaboration :

#### III.1.1.Montage expérimental utilisé :

Il s'agit d'un système réalisé au laboratoire de Physique des couches Minces et Application à l'université de Biskra, un banc de dépôt de couches minces par pulvérisation pyrolytique « spray pyrolyse ». Ce dernier est construit à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications de façon à réaliser des films homogènes d'oxyde de zinc. Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point est montré sur la figure III.1.

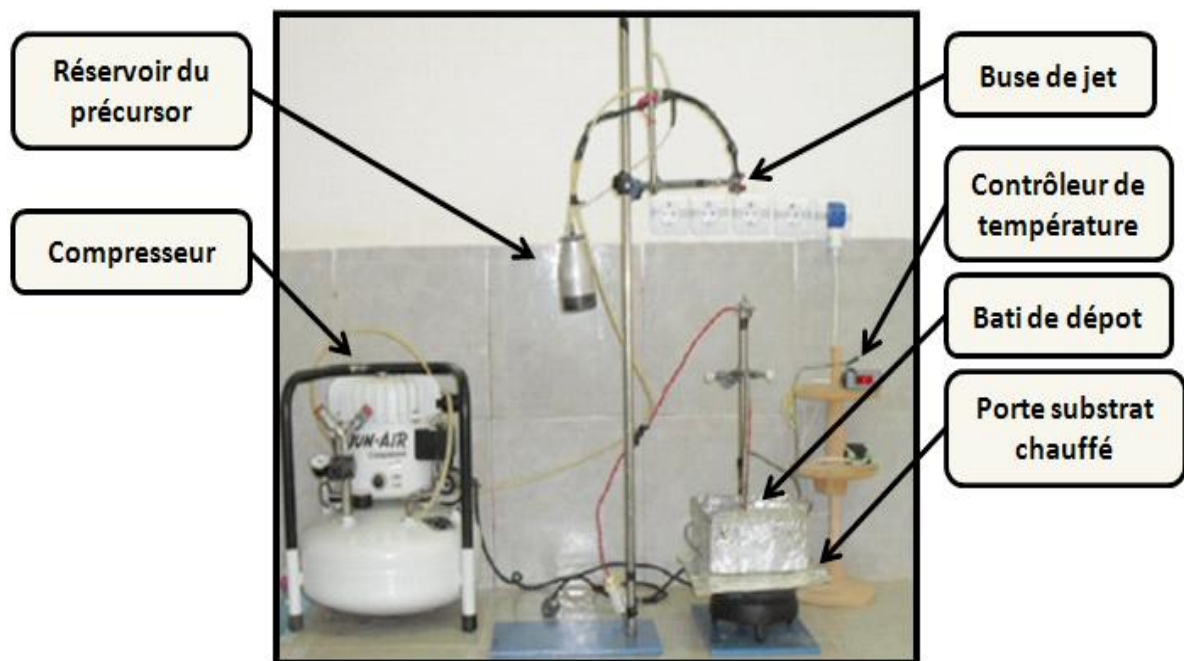


Figure. III.1: spray pneumatique.

**III.1.2. Choix du substrat de dépôt :**

Les substrats utilisés sont des lames de verre de surface carrée de  $2 \times 1 \text{ cm}^2$  et d'épaisseur égale à 1 mm, découpés par un stylo à pointe en diamant. Ce choix de verre est dû à deux raisons :

1-Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films qui s'adapte bien pour leur transparence.

2- Après le dépôt, l'échantillon (substrat + couche) va subir un refroidissement de la température de dépôt jusqu'à la température ambiante ( $\sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ce qui cause une compressibilité des deux matériaux constituant l'échantillon. Dans ce cas, ils ont des coefficients de dilatation très proches, d'où une minimisation des contraintes thermique.

Signalons que l'augmentation de la température du substrat entraîne l'augmentation des contraintes. Ceci est lié au stress compressif causé par la différence entre les coefficients de dilatation du substrat et du matériau déposé  $\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{ZnO}} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [5,6] et pour des raisons économiques.

**III.1.3. Préparation des substrats :**

Le nettoyage de substrat est une étape très importante (la qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat), donc il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, à l'œil, que la surface du substrat ne comporte ni rayures ni défauts.

Nos substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe diamant et nettoyés suivant les étapes suivantes:

- \* Papiers génériques.
- \* Un bain d'eau distillée pendant 05 min.
- \* Un bain d'alcool (acétone) pendant 05 min.
- \* Un bain d'eau distillée pendant 05 min.
- \* Un bain d'éthanol pendant 05 min.
- \* Un bain d'eau distillée pendant 05 min.
- \* séchage dans le four à  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 2h.

**III.1.4. Les solutions de départ (source) :**

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on utilise des matériaux, habituellement peu coûteux,

tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives. L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant.

➤ **Chlorure de zinc :**

Apparence : solide de forme variable, hygroscopique et blanc

La formule moléculaire :  $ZnCl_2$

Etat physique : Solide

Masse moléculaire : 136.301 g/mol

Densité : 2.9 g/cm<sup>3</sup>

Point de fusion : 290°C

Point de ébullition : 732°C

➤ **Acétate de zinc :**

Apparence : Solide cristallin, blanc à odeur d'acide acétique

La formule moléculaire:  $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$

Formule Wt. 219.50

État physique : Solide

Masse moléculaire : 209,38 (g/mole)

Densité : 1,735 g/ml à 20°C

Point de fusion : 237°C

➤ **Nitrate de zinc :**

Apparence : cristaux incolores inodores

La formule moléculaire :  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

État physique : Solide

Masse moléculaire : 297,38 (g/mole)

Densité : 2,06 g/cm

Point de fusion : 110 °C

### **III.1.5.Déposition des couches :**

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

On place le porte substrat au dessus d'une plaque chauffante dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température. Pour éviter le choc thermique des substrats le porte substrat est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour les dépôts (400°C). On fixe le débit de la solution, la pression de compresseur, le temps de

dépôt, la distance bec-substrat...etc et on varie la solution de départ et au même temps la concentration de chaque solution. Pour étudier l'influence du type de précurseur :

série	Echantillon	molarité(g/l)	pression(Bar)	température(C°)	distance bec-substrat (cm)	Temps de dépôt ((min)
chlorure de zinc	Sa1	0,05	1	400	30	3
	Sa2	0,1	1	400	30	3
	Sa3	0,2	1	400	30	3
	Sa4	0,3	1	400	30	3
	Sa5	0,4	1	400	30	3
nitrate de zinc	Sa6	0,05	1	400	30	3
	Sa7	0,1	1	400	30	3
	Sa8	0,2	1	400	30	3
	Sa9	0,3	1	400	30	3
	Sa10	0,4	1	400	30	3
acétate de zinc	Sa11	0,05	1	400	30	3
	Sa12	0,1	1	400	30	3
	Sa13	0,2	1	400	30	3
	Sa14	0,3	1	400	30	3
	Sa15	0,4	1	400	30	3

**Tableau III.1 :** tableau représente les conditions expérimentales des 3 séries de dépôt.

### III .2.Caractérisations des dépôts :

Les couches minces obtenues 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 l'énergie d'Urbach.

- **L'épaisseur :**

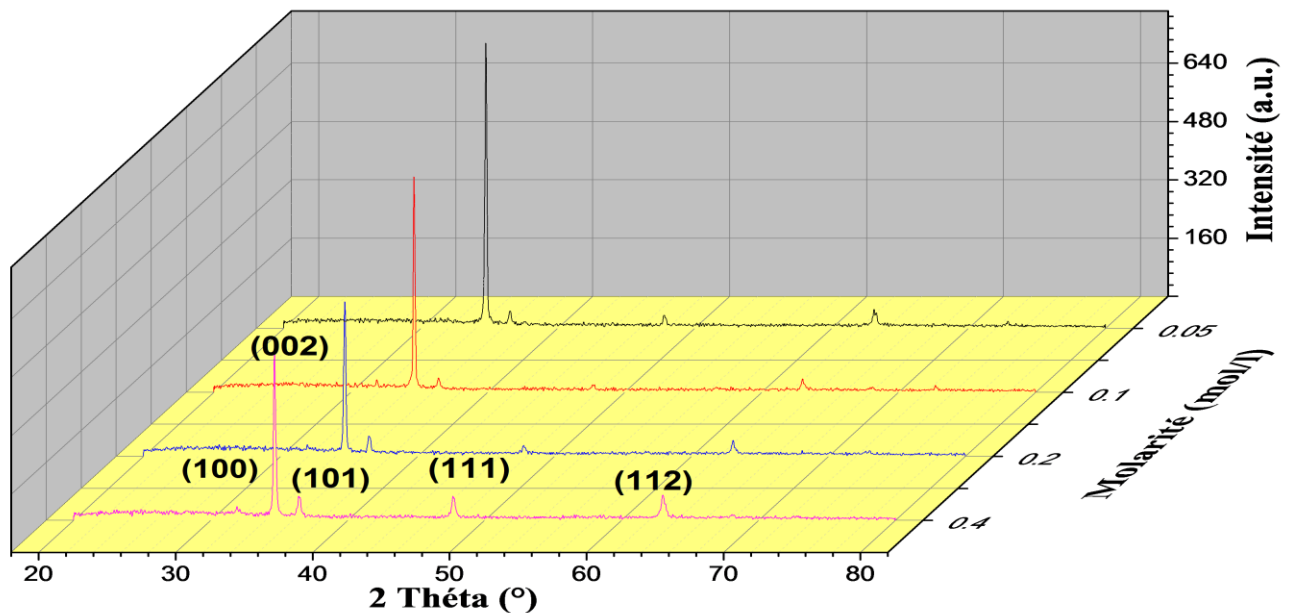
Nous avons estimé l'épaisseur des échantillons à partir des spectres de transmission en utilisons le modèle de ([Swanepoel-1983] à partir des franges d'interférences (chapitre II), les valeurs estimées sont autour de 500 nm pour la solution précurseur  $ZnCl_2$ , et autour de 400 nm pour la solution précurseur  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ .et autour de 300 nm pour la solution précurseur  $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$

#### III.2.1. Caractérisation structurales par DRX (Diffraction de rayons X) :

Pour caractériser la structure cristalline de différents films nous avons utilisé la méthode de diffraction par rayons X. Les spectres résultants devront nous donner des informations sur la nature des films obtenus soit amorphes (par l'absence de pics) soit cristallins et

dans ce cas elle nous renseigne sur la phase cristallographique de l'oxyde de zinc obtenu et l'orientation cristalline préférentielle, ainsi que la taille des grains.

La caractérisation structurale des films minces de ZnO a été faite à l'aide d'un diffractomètre (mentionnée dans le chapitre II). Les résultats obtenus de chaque série à l'aide de ce dernier sont illustrés dans les figures III.2.a, III.2.b, III.2.c:

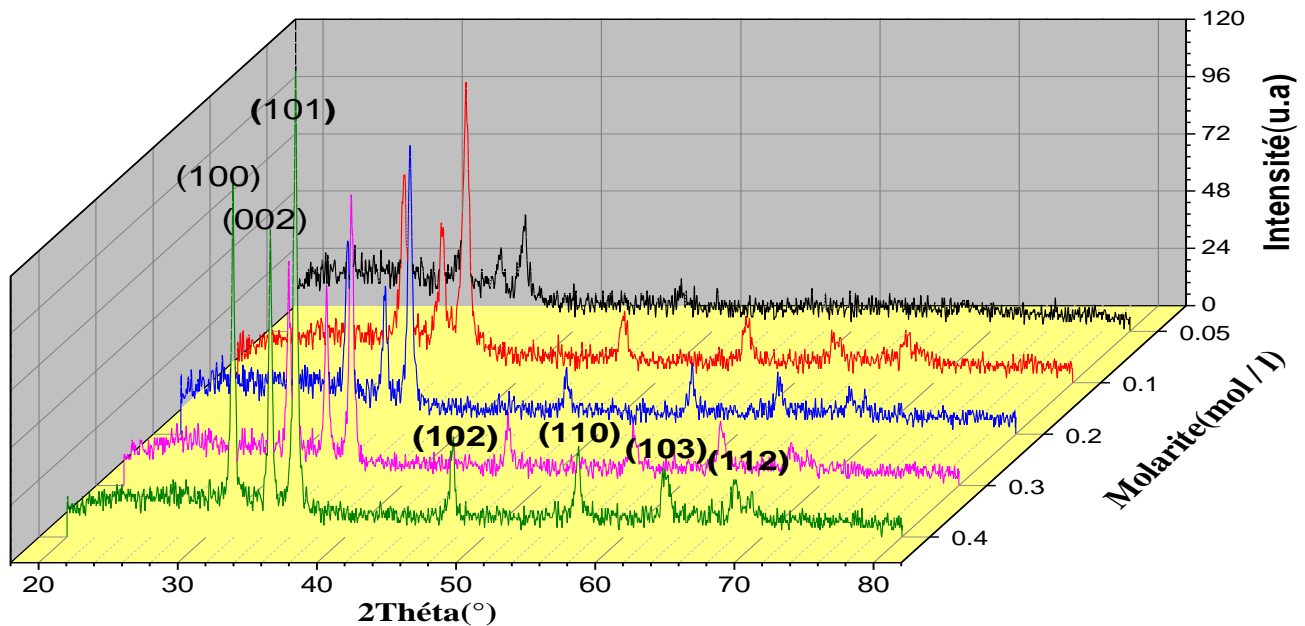


**Figure III-2-a :** Diffractogrammes X des films de ZnO déposés avec différentes molarités de la solution  $\text{ZnCl}_2$ .

La figure III.2.a montre une série de diffractogrammes des rayons X des films de ZnO à partir de chlorure de zinc  $\text{ZnCl}_2$  pour différents molarité (0.05mol/l à 0.4 mol/l). Par comparaison de nos spectres de rayon X avec les fiches ASTM d'oxyde de zinc (la fiche n° :36-1451 par exemple) on a pue identifier les pics de diffractions, les (hkl), ainsi que le type du réseau cristallin. Tous les films obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite [47], dans l'ensemble des films, nous observons des orientations, dans les directions (100), (002), (101), (111) et (112) avec différentes intensités.

En effet, tous les spectres de nos films représentent le même pic dominant (002) qui est situé autour de l'angle  $34^\circ$  et qui signifie que l'axe cristallographique C, perpendiculaire au substrat, est celui de la croissance préférentielle des couches ZnO.

La position, l'intensité et l'affinement du pic (002) varie avec la variation de la molarité et on observe une diminution de l'intensité avec l'augmentation de la concentration de la solution de ZnO.

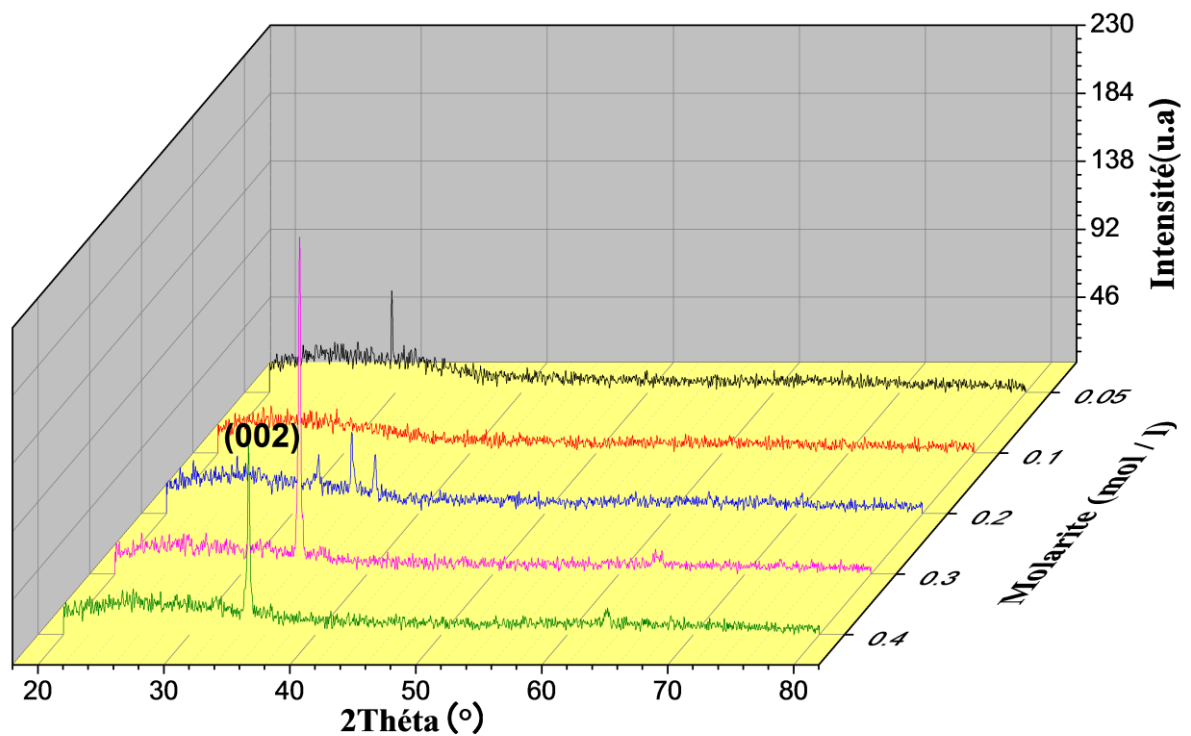


**Figure III-2-b** : Diffractogramme X des films de ZnO déposées avec différentes molarités de la solution  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ .

La figure III.2.b montre une série de diffractogrammes des rayons X des films de ZnO à partir de nitrate de zinc  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  pour différents molarité (0.05mol/l à 0.4 mol/l). Tous les films obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite [13].

Dans l'ensemble, on observe plusieurs directions de croissance : (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), ces pics indiquent que les couches déposées sont de ZnO.





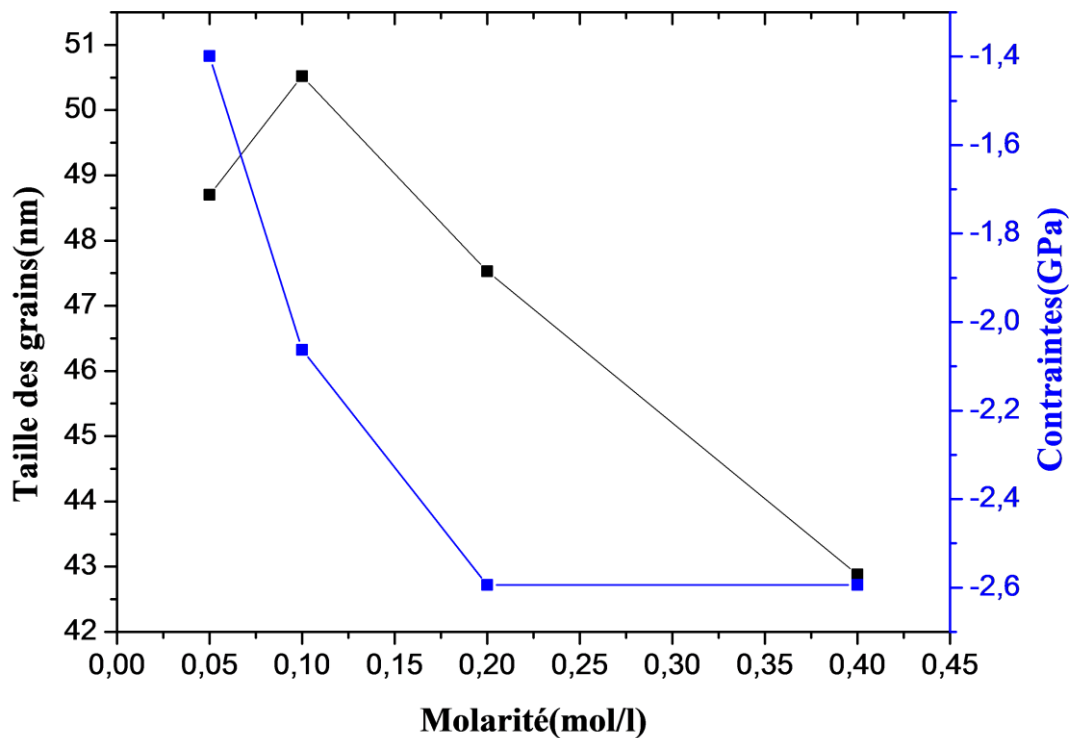
**Figure III-2-c :** Diffractogramme X des films de ZnO déposées avec différentes molarités de la solution  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

La figure III-2-c montre une série de diffractogrammes des rayons X des films de ZnO à partir de l'acétate de zinc  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pour différents molarité (0.05 mol/l à 0.4 mol/l). Tous les films obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite, tous les spectres de nos films représentent le même pic dominant (002) qui est situé autour de l'angle  $34^\circ$  et qui signifie que l'axe cristallographique C, perpendiculaire au substrat, est celui de la croissance préférentielle des couches ZnO.

### III.2.1.1. Détermination de la taille de grain et les contraintes :

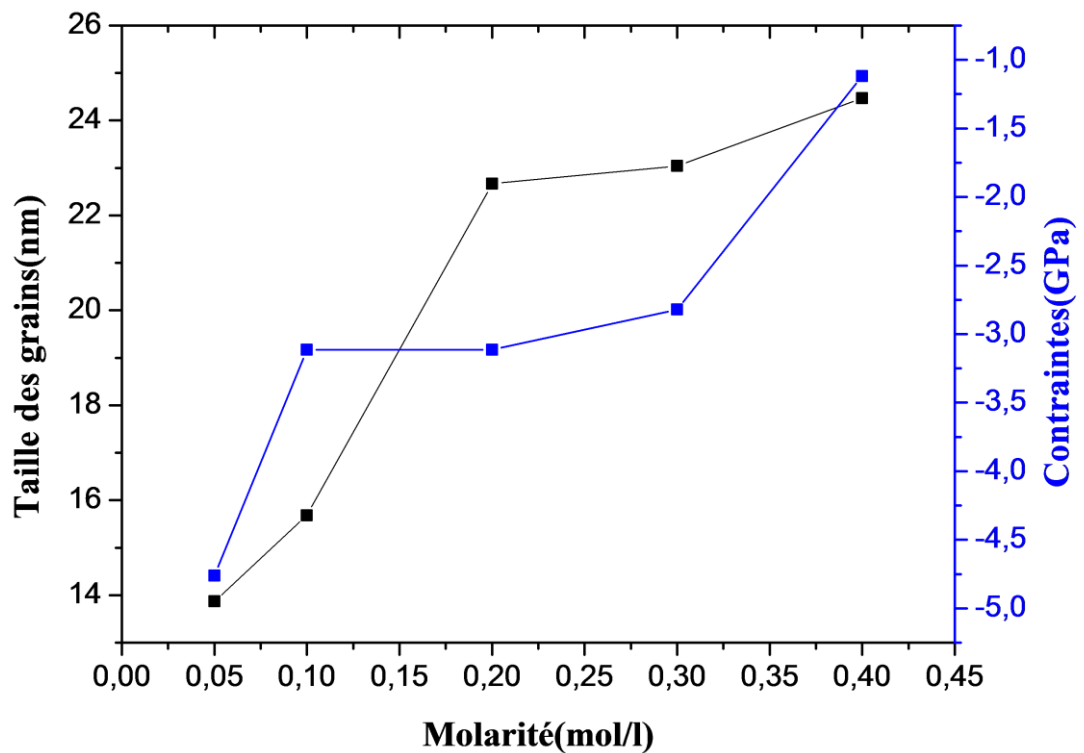
Nous avons calculé la taille des grains, des diverses couches ZnO, à partir des spectres de diffraction des RX, en utilisant la relation de *Scherrer*.

Les figure III.3.a, III.3.b, III.3.c présentes la variation de la taille des grains en fonction de la molarité de la solution ainsi que les contraintes sont schématisée dans la figure.



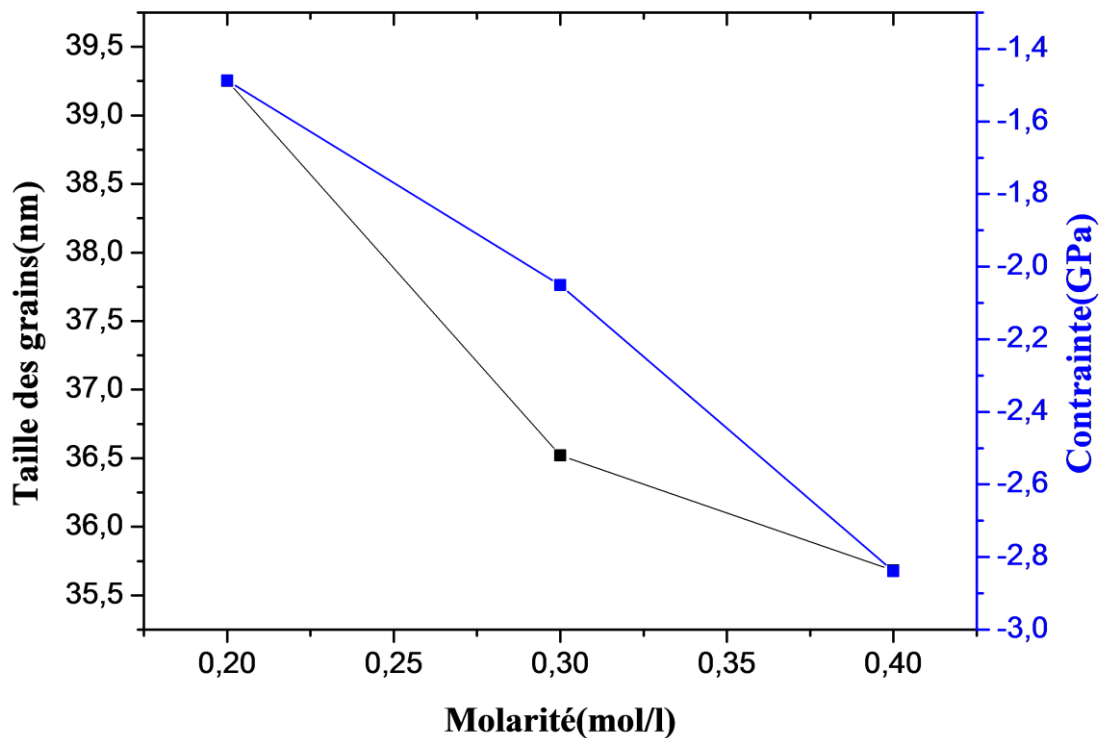
**Figure III.3.a:** La taille des grains (nm) et les contraintes (GPa) en fonction de la molarité de ZnO à partir de  $ZnCl_2$ .

La variation des tailles des grains de nos couches élaborés à partir du chlorure, est de 42.86 jusqu'à 50.52nm. On constate que les valeurs de la taille des grains diminuent avec l'augmentation de la concentration de solution contrairement à les contraintes qui augmentent avec l'augmentation de la concentration de solution car si la tailles des grains augmente, les joints de grain diminuent, alors moins de défauts et les contraintes sont situées entre 1.39 et 2.06 GPa. Ces résultats sont en bon accord avec d'autres études [13,65,66].



**Figure III.3.b:** La taille des grains (nm) et les contraintes (GPa) en fonction de la molarité de ZnO à partir de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

La variation des tailles des grains de nos couches élaborés à partir du nitrate, est de 16.71 jusqu'à 29.06 nm. Et les contraintes sont situées entre 1.12 et 4.76 GPa. La taille des grains augmentent avec l'augmentation de la concentration de solution car l'épaisseur augmente ce qui donné une meilleure cristallisation et organisation du réseau cristallin, tandis qu'on remarque que les contraintes ont une variation inverse à celle de la taille des grains.



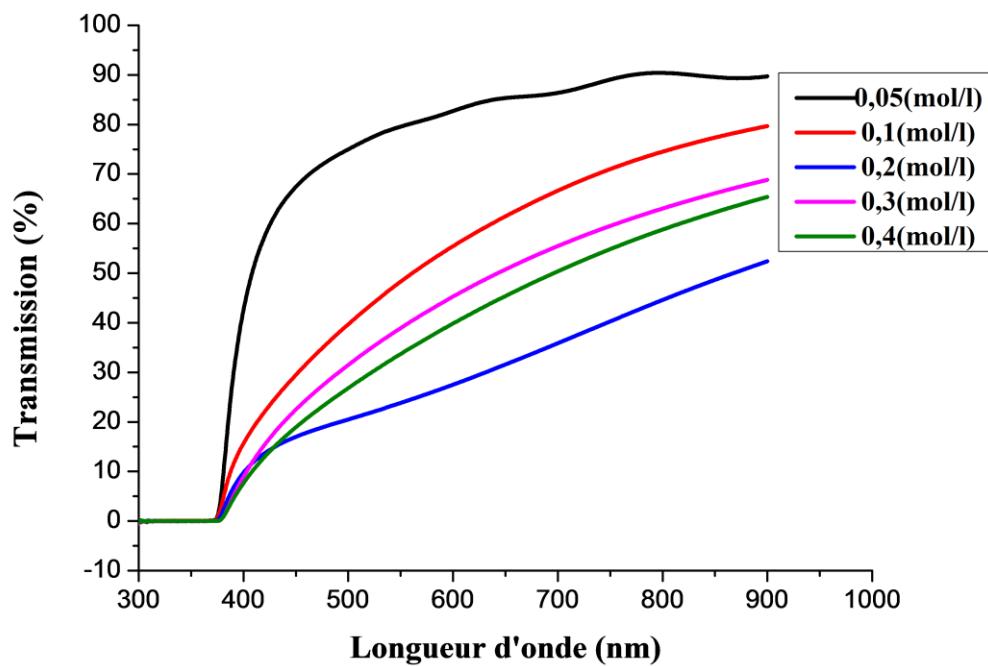
**Figure III.3.c:** La taille des grains (nm) et les contraintes (GPa) en fonction de la molarité de ZnO à partir de  $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ .

La variation des tailles des grains de nos couches élaborés à partir de l'acétate est de 35.68 jusqu'à 39.25 nm. On constate que les valeurs des tailles de grain diminuent avec l'augmentation de la concentration de solution contrairement à la variation des contraintes qui augmentent avec l'augmentation de la concentration de solution, car si la taille des grains augmente, les joints de grain diminuent, alors moins de défauts et les contraintes, ils sont situés entre 1.48 et 2.83 GPa. Ces résultats sont en bon accord avec d'autres études [13,65,66]

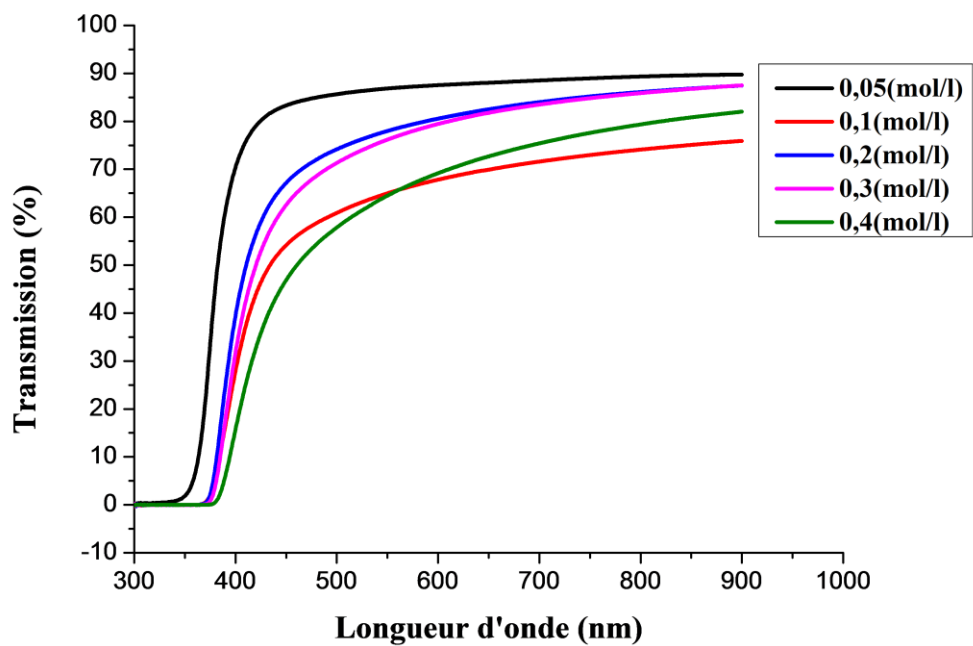
### III.2.2. Caractérisations optiques par spectroscopie UV-VISIBLE :

L'absorption des molécules dans la région UV-Visible permet d'obtenir des informations sur leurs structures électroniques. On peut déterminer surtout la largeur de la bande interdite  $E_g$  l'une des caractéristiques des semi-conducteurs et le désordre (Energie d'urbach), ainsi que l'épaisseur des couches.

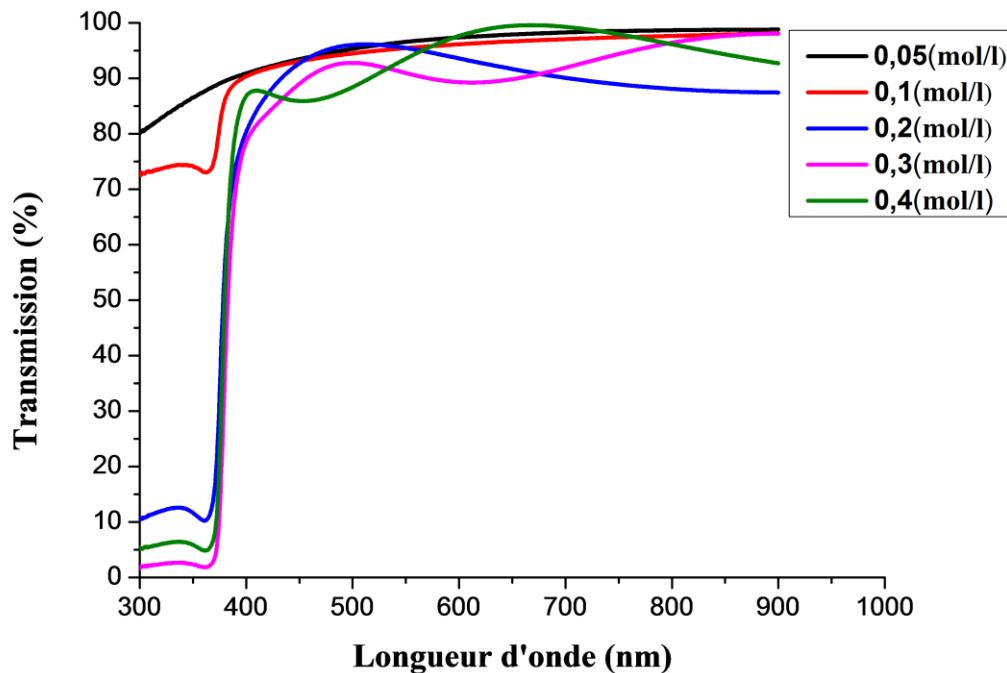
Sur les figures III.4.a et III.4.b et III.4.c sont regroupées les spectres de transmission obtenus dans les films élaborés avec différentes solutions et pour différentes molarité.



**Figure III.4.a.** Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films ZnO élaborés à partir chlorure de zinc  $ZnCl_2$



**Figure III.4.b.** Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films ZnO élaborés à partir de nitrate de zinc  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ .

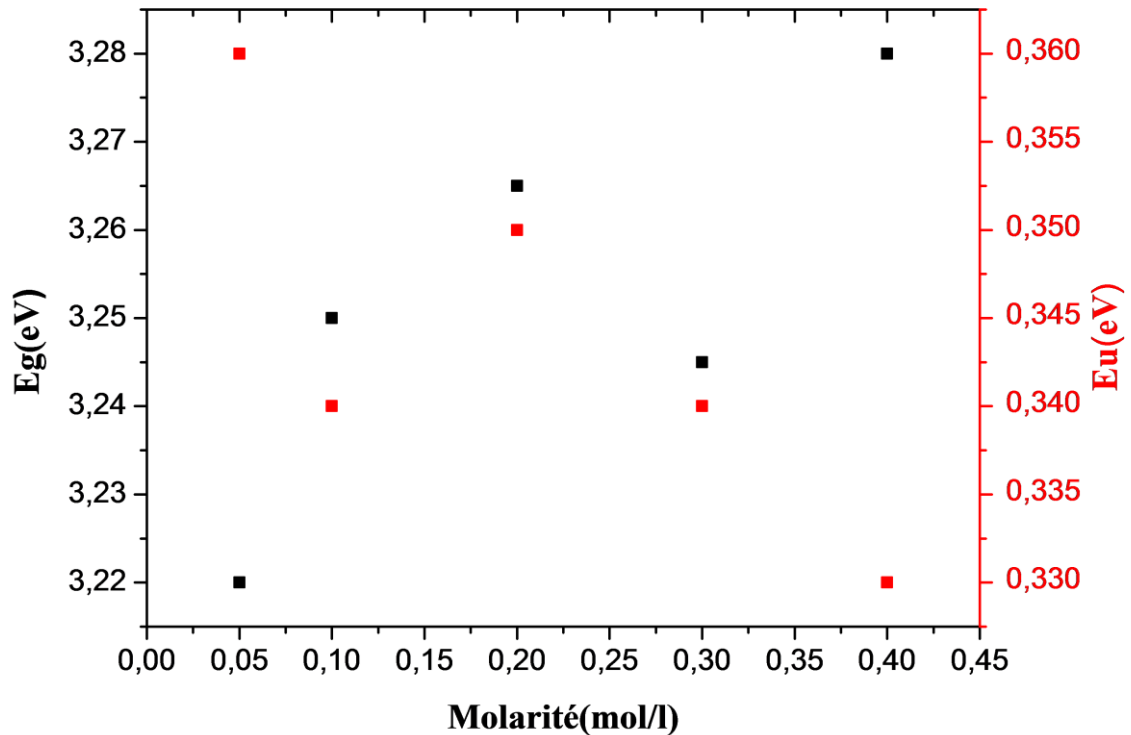


**Figure III.4.c :** Spectres de la transmittance des films en fonction de la longueur d'onde des films ZnO élaborés à partir d'acétate de zinc  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Sur les (figure III-4.a, III-4.b et III-4.c ) sont regroupés les spectres de transmission des couches de ZnO , dans la gamme des longueurs d'onde entre 300 à 900 nm. Il est clair que l'allure générale des spectres soit identique, où elle est composée de deux régions : une région de forte transparence située entre 400 et 800nm, où la valeur de la transmission est de l'ordre de **45 à 85%** pour des films ZnO élaborés à partir de  $\text{ZnCl}_2$  et de l'ordre de **60 à 90%** pour des films ZnO élaborés à partir de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et de l'ordre de **80 à 95%** pour des films ZnO élaborés à partir de  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ces valeurs rapportées par plusieurs auteurs [13,66], confèrent aux couches minces de ZnO et le caractère de transparence dans le visible. La deuxième région correspond à l'absorption fondamentale ( $\lambda < 400$  nm) dans les films de ZnO, cette absorption est due à la transition électrique inter bande. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap. En général, pour les trois solutions, on observe une diminution de transmission en fonction de la molarité de solution dans la gamme du visible, ce qui est interprété par l'augmentation de l'épaisseur avec l'augmentation de la molarité.

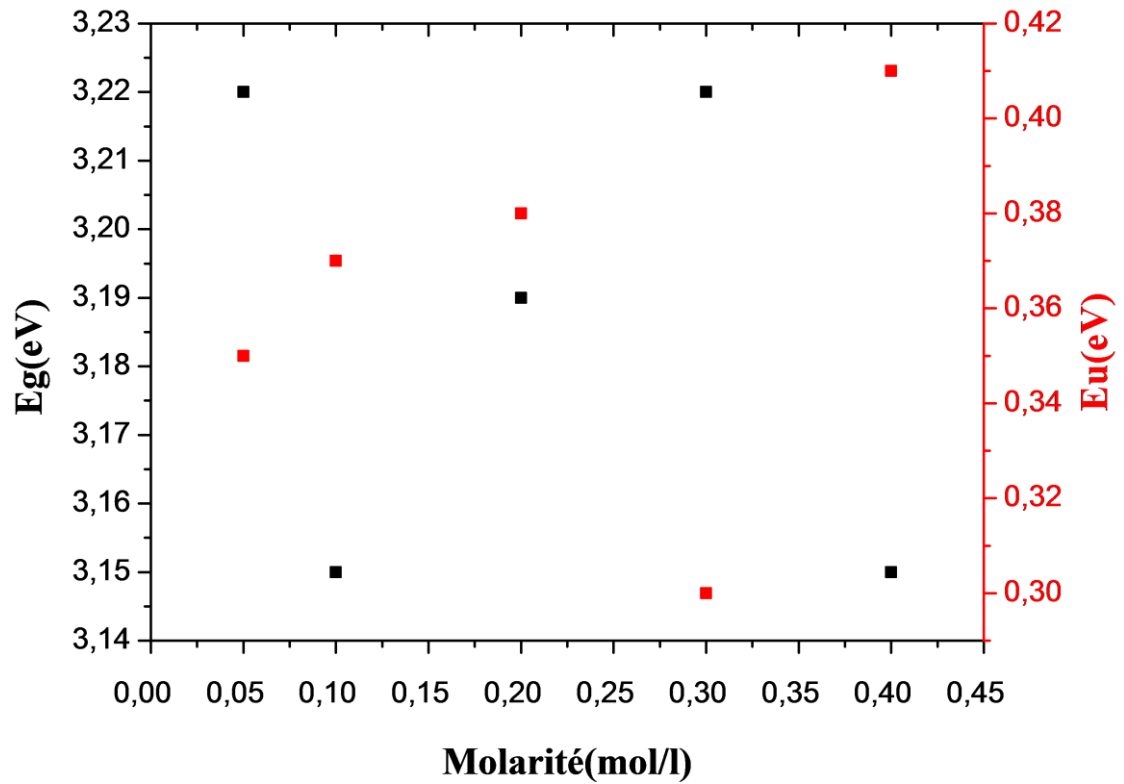
### III.2.2. La variation de l'énergie de gap ( $E_g$ ) et le désordre ( $E_u$ ) :

On a calculé les valeurs de l'énergie de gap et le désordre (Energie d'urbach) à partir des relations précédents (mentionné dans le chapitre II). Les figures (III.5.a, III.5.b et III.5.c) montrent la variation de l'énergie de gap et le désordre en fonction de la molarité et pour différentes solutions.



**Figure III.5.a :** La variation du gap optique et de l'énergie d'Urbach de ZnO en fonction de la molarité élaborée à partir  $ZnCl_2$

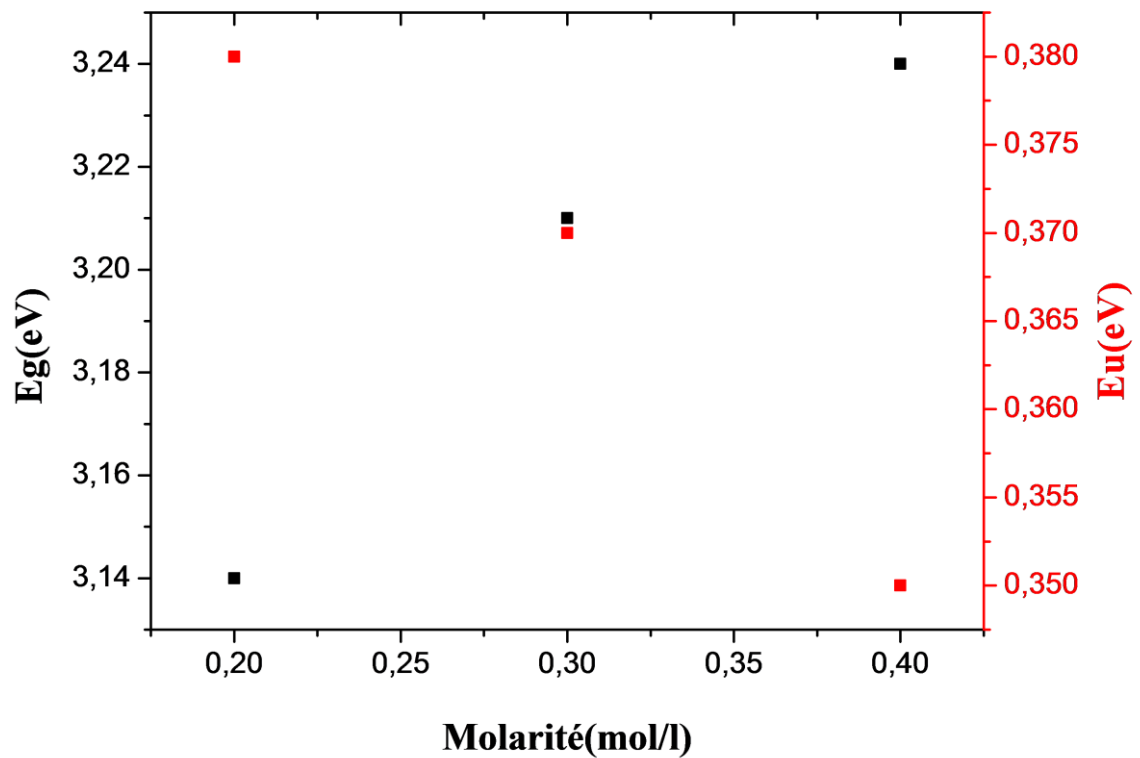
On constate qu'il y a une augmentation de l'énergie de gap dans l'intervalle 3.22 à 3.28 eV, avec l'augmentation de la concentration de la solution. On peut interpréter cette augmentation par l'augmentation de l'épaisseur des films comme il a été expliqué par l'effet « Burstein-Moss », ce phénomène est lié à l'augmentation du nombre de porteurs majoritaires (électrons libres) qui caractérisent le type n du semi-conducteur à base de ZnO. Par contre on remarque que le désordre décroît à l'intervalle 0.36 à 0.33 eV avec l'augmentation de molarité de la solution.



**Figure III.5.b :** La variation du gap optique et de l'énergie d'Urbach de ZnO en fonction de la molarité élaborée à partir  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ .

On remarque l'existence d'une variation inverse entre le gap optique qui est de l'ordre de 3.22 eV et l'énergie d'Urbach qui est de l'ordre de 0.35 eV, cette variation inverse est logique parce que, le désordre est caractérisé par la largeur de queue de bande de valence ou de conduction, le gap optique est l'écart énergétique entre les queues de bandes.





**Figure III.5.c :** La variation du gap optique et de l'énergie d'Urbach de ZnO en fonction de la molarité élaborée à partir de  $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ .

La figure (III.5.c) montre la variation du gap optique et celle du désordre pour les films du ZnO préparés à différentes molarité à partir de l'acétate de zinc, il est clair que le gap optique et le désordre varient de manière inverse. De ceci on constate que le gap optique dans nos films est gouverné par le désordre.

Cette figure (III.5.c) montre que les énergies de bande interdite des films de ZnO augmentent de 3,14 à 3,24 eV avec l'augmentation de la molarité de la solution et inversement le désordre décroît de 0,38 à 0,35 eV. La cause de cette croissance de gap optique (l'élargissement de l'espace de bande optique) pourrait être reliée à l'augmentation de la concentration des porteurs de charges, due de l'excès d'atome de zinc ou les lacunes d'oxygène avec l'augmentation de la molarité.

# Conclusion Générale

## Conclusion Générale

Cette mémoire, entrant dans le cadre de la science des matériaux, nous a permis de mieux comprendre l'évolution des propriétés physique de l'oxyde de zinc en couche minces en fonction des conditions de préparation. Dans ce contexte nous avons adopté une approche expérimentale basée sur deux objectifs principaux. Le premier consiste en la maîtrise la préparation des couches minces d'oxyde de zinc et le second c'est d'étudier les effets des paramètres modulables du spray pneumatique sur les différentes propriétés des couches déposées.

Afin d'atteindre notre but, notre démarche comporte trois séries principaux selon la source de zinc utilisé. La première série est à partir du chlorure de zinc, la deuxième est à partir du nitrate de zinc ensuite la troisième série est à partir de l'acétate de zinc avec la variation du concentration de la solution « molarité » pour chaque série. Les résultats présentés au chapitre III, ont permis de valider cette méthode de dépôt et d'obtenir des films uniforme, qui ont une bonne adhérence, puis dans le but de déterminer les conditions optimales de dépôts et sélectionner les meilleures couches en termes de qualité structurale, optique et de pureté cristalline, nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) ) élaboré par deux méthodes de caractérisations pour connaître les propriétés structurales et optiques :

L'étude structurale des films par DRX montre, qu'à partir des pics du spectre, que tous les films de ZnO obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite quelque soit la nature du précurseur, en l'occurrence Acétate de Zinc et Nitrate de Zinc nous observons aussi des orientations dans différentes directions dans les films de chlorure de zinc et de Nitrate de Zinc tandis que il apparait une orientation préférentielle d'axe (002), qu'il est dominant dans toutes les séries des couches minces avec différentes intensités. D'autre part, l'analyse de ce dernier pic a montré que la taille des grains et les contraintes varie dans l'intervalle [42.86 - 50.52 nm] et [1.39 à 2.06 GPa] respectivement pour le chlorure de zinc, dans l'intervalle [16.71- 29.06 nm] et [1.12 à 4.76 GPa] pour le nitrate de Zinc, et dans l'intervalle [35.68 - 39.25 nm] et [2.83 à 1.48 GPa] pour l'Acétate de Zinc.

La caractérisation optique montre que nos couches ont une forte transmittance dans le domaine visible, qui varie de 45 à 85 % pour le chlorure de zinc, de 60 à 90% pour le nitrate de Zinc, et elle est de l'ordre de 90% pour l'Acétate de Zinc. A partir de mesures de transmission nous avons déduits le gap optique et l'énergie d'Urbach des films, les valeurs obtenues varient de 3.22 à 3.28 eV et de 0.33 à 0.36 eV respectivement pour le chlorure de zinc, de 3.15 à 3.22 eV et de 0.35 à 0.41 eV pour le nitrate de Zinc et 3.14 à 3.24 eV et de 0.35 à 0.38 eV pour l'Acétate de zinc.

Malgré que l'étude ne soit complète qu'après la mesure de conductivité électrique, mais il reste qu'on peut conclure que:

- Pour le chlorure de zinc la molarité 0,05 à 0.1 mol/l donne des couches avec une transmittance de l'ordre de 80% avec une taille de grain autour de 50 nm.
- Pour le nitrate de zinc la molarité 0,3 à 0,4 mol/l donne des couches avec une transmittance de l'ordre de 85 % et une taille de grain de 25 nm.
- Pour l'acétate de zinc la molarité 0,3 à 0,4 mol/l donne des couches avec une transmittance supérieur de 90 % et une taille de grain de 39 nm.

Au terme de cette étude, nous pouvons dire que la technique spray pneumatique est une technique bien adaptée à l'élaboration des couches minces de ZnO et donne de bonne propriétés optique et structural pour l'utilisation industrielle des TCO.



# Référence Référence

- [1] Jérôme Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, Thèse de doctorat, Laboratoire d'Arts & Métiers Paris Tech d'Angers, (2009).
- [2] Pierre-Marie CHASSAING, Quelques illustrations du rôle de la surface dans des nanoparticules de ZnO, Thèse de Doctorat, Univ de Toulouse, 2009.
- [3] K. Okuyama, I.Wuled Lenggorro, Chemical Engineering Science 58(2003)537-54780.
- [4] T.K. Subramanyam et al/ Crystal Reserch Technology, 35 (2000) 1193-1202
- [5] C. Yuen, S.F. Yu, S.P. Lau, G.C.K. Chen, J. Cryst. Growth 287 (2006) 204.
- [6] P. Jackson et al, Prog. Photovolt. Res. Appl. 19 (2011) 894.
- [7] R. Martins, E. Fortunato, P. Nunes, I. Ferreira, A. Marques, J. Appl. Phys. 96 (2004) 1398.
- [8] J. Bouclé, P. Ravirajan, J. Nelson, J. Mater. Chem. 17 (2007) 3141
- [9] S. Mridha, D. Basak, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 142111.
- [10] H. Hoppe, N.S. Sariciftci, J. Mater. Res. 19 (2004) 1924.
- [11] Thabet Abdelaziz, Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray. , Thèse de magister, Université Mohamed Kheider - Biskra( 2013).
- [12] Abdelkader Hafdallah, Etude du Dodage des couches minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique, Thèse de magister, Université mentouri-constantine (2007).
- [13] Saâd Rahmane, Elaboration et caractérisation de couche mince par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron, thèse de doctorat, Université Mohamed Kheider - Biskra( 2008).
- [14] K. L. Chopra. S. Major, D.K. Panday, Thin Solid Films 1983, 102-105.
- [15] J. L. Deschanvres, B. Bochu et J. C. Joubert, J.Phys.I. III France 4, (1994)1243-1251
- [16] F.Ynineb, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », mémoire de Magister en physique, univ-Mentouri- Constantine, (2010).

- [17] Rezika Bakri, Etude du système ZnO-AIR-ZrN, mémoire de Magister en chimie, Université Mouloud Mammeri-Tizi-ouzou, 2012.
- [18] Derbali Ammar, L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d'oxyde de zinc (ZnO). , Thèse de magister, Université Mohamed Kheider - Biskra( 2010).
- [19] Samira Guitouni, Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray , Thèse de magister en physique, Université mentouri-constantine (2010).
- [20] Daranfad Ouarda, Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique
- [21][http://www.upsud.fr/fr/les\\_ formations/les\\_ formation\\_par\\_diplome/liscences/sciences\\_technologies\\_sant/liscences.mht](http://www.upsud.fr/fr/les_ formations/les_ formation_par_diplome/liscences/sciences_technologies_sant/liscences.mht).
- [22] [http://www.perso.Wanadoo.fr/michel.hubin/physique/couche/chap\\_cm5.htm.#intro](http://www.perso.Wanadoo.fr/michel.hubin/physique/couche/chap_cm5.htm.#intro)
- [23] S.Hariech, Thèse de Magister, Université de Constantine, (2009).
- [24] Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama and H.J. Yanagita, Phys. Status Solidi a, 148, 485 (1995).
- [25] T. Suntola, Thin Solid Films 1, 216, 84 (1992).
- [26] J. Aronovich, A. Ortiz, and R.H. Bube and J. Vac. Sci. Technol., 16, 994 (1979).
- [27] D. Perednis, and L.J. Gauckler, J. of Electroceramics, 14, 103 (2005).
- [28] C.J. Brinker, G.C. Frye, K.J. Ward, and C.S. Ashley, J. Non-Cryst. Solids, 121, 1- 3, 294 (1994).
- [29] D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, K. Ip, S.J. Pearton, MF, materials today, (2004).
- [30] C.C. Chen, M.M. Nasrallah, and H.U. Anderson, J. Electrochem. Soc., 12, 140, 3555 (2003).
- [31] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, and C.S. Ashley, Thin Solid Films, 1, 201, 97, (1991).
- [32] Géraldine HUERTAS « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pou des Couches Minces Microbatteries au Lithium » Thèse de doctorat
- [33] K. Ellmer. J. App. Phys., **33**(2000) R17-R-32.

- [34] Yan-mei Jiang, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud (1992).
- [35] L. Tomasini (Sollac, Groupe Usinor), La Revue de Métallurgie-CIT (2001).
- [36] J. Jacque Bessot, S. Audisio, Techniques de l'ingénieur; traitement de surface M5, 4- (1989), 1655-1660
- [37] Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [38] 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).
- [39] Mr Nicolas VIVET, Elaboration et caractérisation de films minces Cr<sup>2+</sup>:ZnSe
- [40] Catalogue, Centre de transfert de technologies céramique, page 43.
- [41] S. B. Majumder, M. Jain, P. S. Dobal, R.S. Katiyar, Materials Science and Engineering B103 (2003) 16-25.
- [42] R. Groenen, M. C. M. van de Sanden, J. Löffler, R. E. I. Schropp, and J. L. Linden, proceedings of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference (2000) 822.
- [43] K. Haga, M. Kamidaira, Y. Kashiwaba, T. Sekiguchi, and H. Watanabe, Journal of Crystal Growth 214-215 (2000) 77.
- [44] F. T. J. Smith, Applied Physics Letters 43/12 (1983)1108.
- [45] Y. Kashiwaba, F. Katahira, K. Haga, T. Sekiguchi, and H. Watanabe, Journal of Crystal Growth 221/1-4 (2000) 431.
- [46] K. Takahashi, A. Omura, M. Konagai, A. Yamada, Y. Shinichiro, and M. Yoshino, Konagai Makoto and Yoshida Kogyo KK (1996), Patent n° US5545443.
- [47] J. Nishino, Shigeo Ohshio, and Kiichiro Kamata, J. Am. Ceram. Soc, 75 [12] (1992).3469-72.
- [48] I. Wuled Lengooro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, Jpn. J. Appl. Phys.(1998) pp. L 288–L 290.
- [49] D. Vaufrey, Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512 ; (2003).
- [50] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000-1156. IEEE (1991).
- [51] M.-T. Ho, Y. Wang, R. T. Brewer, L. S. Wielunski, Y. J. Chabal, N. Moumen, M. Boleslawski, *Appl. Phys.Lett.* **87**, 133103 (2005).
- [52]. Adem. Elaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semi-conductrices et transparentes d'oxyde de zinc : perfectionnement du système de dépôt. Thèse de magistère, Université d'Oum El-Bouaghi, (2007).

- [53] M. Robles, J. Taguena- Martinez, J.A. del Rio, Thin solid films 293 (1997) 320-326.
- [54] I. Wuled Lenggoro, Kikuo Okuyama, Juan Fernandez de la Mora and Noboru Tohge, J. Aerosol Sci. Vol. 31, No. 1, pp. 121-136, 2000.
- [55] B. Correa-Lozano, CH. Comminellis, A. De Battisti, Journal Of Applied Electrochemistry 26 (1996) 83-89.
- [56] Kikuo Okuyama., I. Wuled Lenggoro, Chemical Engineering Science 58 (2003) 537 – 547.
- [57] Raoul Schroeder, Characterization of organic and inorganic optoelectronic semiconductor devices using advanced spectroscopic methods, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA, December 14, 2001.
- [58] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000-1156. IEEE (1991).
- [59] I. Wuled Lenggoro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37 (1998) pp. L 288–L 290
- [60] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Materials Chemistry and Physics 80 (2003) 438-445.
- [61] B.J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane, Materials Letters 57 (2002) 573-579.
- [62] Jinsoo Song, I-Jun PARK and Kyung-Hoon Yoon, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 29, No. 2, April 1996, pp. 219-224.
- [63] Abdellah Moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc- Application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse de doctorat, Université blaise pascal, 2004.
- [64] Fayssal Ynineb. Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO). Thèse de magister, Université de Constantine. 2010.
- [65] Maache. Mostafa, Dépôt et Caractérisation De Couche Mince de ZnO par Spray pyrolysis ».Thèse de magister, Université de Biskra (2005) .
- [66] Benchiha kheira, Optimisation des conditions d'élaboration (molarité et pression) des films minces de ZnO par spray, Thèse de magister, Université Mohamed Kheider - Biskra(2013).