



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

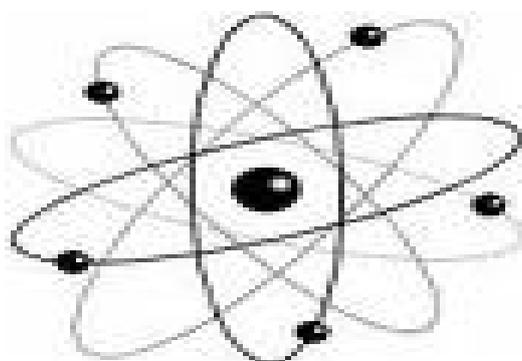


Département des Sciences de la Matière

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique Energétique et energie Renevable



Mémoire de fin d'étude en Master

Intitulé :

Effet de la concentration du catalyseur sur
les propriétés des couche mince de ZnO
élaborées avec la méthode sol-gel

Présenté par:

Ben Amar Nour El Houda

Devant le Jury Composé par :

Belahssen Okba

Arab louiza

Almi Kanza

M.C. « A »

M.C. « A »

M.C. « B »

Université Med Khider- Biskra

Université Med Khider- Biskra

Université Med Khider - Biskra

Président

Rapporteur

Examineur

Année Universitaire

2017-2018

Sommaire

Dédicaces	
Remerciements.....	
Sommaire.....	
Liste des figure	
Liste des tableaux.....	
Glossaire.....	
Introduction générale.....	1

Chapitre I

Etude bibliographique sur les propriétés des TCO et du ZnO

I.1 transparents Oxydes conducteurs (TCO).....	3
I.1.1. Quelques propriétés des TCO.....	4
I.1.1.1. Propriétés électriques.....	5
I.1.1.2 Proprieties optiques.....	7
I.1.2 Les utilisations des TCO	12
I.2 Présentation de l'oxyde de zinc (ZnO).....	13
I.2.1 Propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO).....	13
I.2.1.1 Propriétés structurales et cristallographiques.....	13
I.2.1.2. Propriétés électriques	16
I.2.1.3 Propriétés optiques et luminescences.....	18
I.2.1.4 Structure électronique de bande	19
I.2.1.5 Propriétés chimiques et catalytiques.....	20
I.2.1.6 Effet piézoélectrique de ZnO.....	21
I.2.1.7 Différents type de défauts dans le ZnO	21
I.2.2. Les avantages du ZnO.....	21

Chapitre II

Elaboration de couches minces du ZnO et techniques de caractérisations

II.1 Définition d'une couche mince.....	23
---	----

II.2 Quelques méthodes de dépôt de couches minces de ZnO.....	23
II.2.1 Sol-Gel.....	24
II.2.2 Principaux états du système lors de la transition Sol-gel.....	26
II.2.3 Etape physico-chimique.....	27
II.2.3.1 Les précurseurs.....	27
II.2.3.2. Mécanismes réactionnels.....	27
II.2.3.2.a. L'hydrolyse.....	28
II.2.3.2.b. La condensation.....	28
II.2.3.2.c. La transition Sol-gel.....	28
II.2.3.3 Paramètres influençant la vitesse de réaction.....	29
II.2.4 Différentes méthodes sol-gel.....	31
II.2.4.a Spin-revêtement(Spin-coating).....	31
II.2.4.b Trempage-revêtement (Dip-coating).....	32
II.2.5 Densification des couches minces).....	33
II.2.5.1 Le séchage des couches minces).....	33
II.2.5.2 Le recuit des couches minces.....	34
II.2.6 Avantages et inconvénients de la méthode sol-gel.....	34
II.2.6.a Les avantages.....	34
II.2.6.b Les désavantages.....	34
II.3 Elaboration des couche mince de ZnO	35
II.3.1 Préparation de substrats.....	35
II.3.2 Préparation des solutions.....	36
II.3.3 L'objectif du travail.....	37
II.3.4 Le protocole adopté pour l'élaboration des couche mince de ZnO avec la méthode sol gel.....	37
II.3.5 Dépôt des couches minces avec la technique dip-coating.....	38
II.3.6 Traitement thermique des couches.....	39
II.3.6.a Séchage des couches	39
II.3.6.b Recuit thermique des couches.....	40
II.4 Techniques de caractérisation de films minces.....	40
II.4.1 Caractérisation structural avec diffraction des rayons X.....	41
II.4.1.a Détermination de la taille des grains.....	42
II.4.1.b Détermination des distances interréticulaires et des paramètres de	

la cellule.....	43
II.4.1.c Détermination du stress.....	43
II.4.2 Caractérisation électrique avec la method de la sonde à quatre points.....	43
II.4.3 Mesures optiques par spectroscopie (UV-VIS).....	45
a. Le coefficient d'absorption.....	47
b. Gap optique.....	48
c. Energie de queue d'Urbach.....	49

Chapitre III

Résultats et Discussions

III.1 Caractérisations structurales par Diffraction de rayons X(DRX)	50
III.1.1 Les propriétés structurales.....	50
III.1.1.1 Analyse des spectres des rayon X.....	50
III.1.1.2 Effet de la concentration du catalyseur sur les propriétés structurales de ZnO.....	51
III.1.1.3 Calcule de la taille des grains	56
III.1.1.4 Calcule des paramètres de la maille élémentaire (a,c).....	59
III.1.1.5 Les constraints	62
III.2. Caractérisations optiques par spectrophotomètre UV-VISIBLE.....	64
III.2.1 Spectres de transmittance.....	64
III.2.2 Spectre de l'absorbance	66
III.2.2.1 l'energie de gap obtique.....	66
III.2.2.2 l'énergie d'Urbach.....	70
III.3 Propriété électrique	73
Conclusion.....	75

Glossaire

La coalescence : est un phénomène par lequel deux substances identiques, mais dispersées, ont

Un colloïde est la suspension d'une ou plusieurs substances, dispersées régulièrement dans une autre substance, formant un système à deux phases séparées.

Les polymères: du grec polys, plusieurs, et meros, partie) constituent une classe de matériaux. D'un point de vue chimique, un polymère est une macromolécule (molécule constituée de la répétition de nombreuses sous-unités).

La granulométrie est l'étude de la distribution statistique des tailles d'une collection d'éléments finis de matière naturelle ou fractionnée.

Un xérogel est un matériau à réseau macromoléculaire d'oxydes, vitreux, fabriqué par le procédé sol-gel et en général plus dense et moins macroporeux qu'un aérogel.

Liste des figures

Figure I.1 Schéma de fenêtre optique pour les oxydes conducteurs transparents (TCO)	8
Figure I.2 (a) Mécanisme d'absorption des photons pour les matériaux non métalliques.	9
Figure I.3 a) La relation entre l'absorption et la bande d'énergie: Métal. b) La relation entre absorption et bande d'énergie: semi-conducteurs.	10
Figure I.4 Les différentes phases cristallographiques de l'oxyde de zinc : les atomes O sont présentés comme de grandes sphères grises, les atomes de Zn sont les petites sphères noires	13
Figure I.5 La structure cristallographique du ZnO en type de wurtzite : Atomes de zinc en gris et oxygène en noir	14
Figure I.6 Structure de bande de ZnO en utilisant le pseudo potentiel de O_6^+ La référence de zéro correspond au maximum de bande de valence	20
Figure II.1 Techniques de dépôt des couches minces.	23
Figure II.2 Les différents types de mise en forme de matériaux Obtenus Par voie Sol-gel.	26
Figure II.3 Caractérisations macroscopiques de la transition Sol-Gel.	29
Figure II.4 Structure schématisée des gels en fonction de catalyse:(a) catalyse acide (b) catalyse basique.	30
Figure II.5 Les quatre étapes du revêtement par centrifugation.	32
Figure II.6: Étapes du processus de trempage: a) immersion du substrat dans la solution de revêtement; b) former une couche humide en retirant le substrat; c) gélification de la couche par évaporation du solvant.	32
Figure II.7: Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.	33
Figure II.8 des propriétés chimiques physiques des précurseurs utilisés	36
Figure II.9 schéma de la procédure de dépôt de couches minces par la méthode	38

dipcoating	
Figure II.10 Photo du montage expérimental du dip-coting	39
Figure II.11 Four de séchage	40
Figure II.12 Caractéristiques de base d'une expérience DRX typique.	42
Figure II.13 Illustrer les largeurs de pics FWHM	42
Figure II.14 Dispositif quatre pointes, modèle Keithley 2400 source Meter La méthode	44
Figure II.15 Configuration de la linéaire à quatre points. L'épaisseur de l'échantillon est t et a est la distance du bord ou de la limite de l'échantillon	45
Figure II.16 photographie du spectrophotomètre UV-visible.	45
Figure II.17 Principe de fonctionnement des UV-visibles.	46
Figure II.18 Spectres de transmittance de In ₂ O ₃	47
Figure II.19 Détermination De E_g .	48
Figure II.20 Détermination du trouble par extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$	49
Figure III.1 fiche ASTM de ZnO.	51
Figure III.2 Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO pour $n_{ACZ}/n_{MEA}=0.5$	52
Figure III.3 Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO pour $n_{ACZ}/n_{MEA}=0.75$	53
Figure III.4 Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO pour $n_{ACZ}/n_{MEA}=1$	54
Figure III.5 Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO pour $n_{ACZ}/n_{MEA}=1.5$	55
Figure III.6 Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO pour $n_{ACZ}/n_{MEA}=2$	56
Figure III.7 Illustration montre la largeur à mi-hauteur et la position du pic (002) de lacouche de ZnO pour $n_{ACZ}/n_{MEA}=1$	57
Figure III.8 Variation de la taille des grains des couches minces de ZnO en fonction du rapport molaire n_{ACZ}/n_{MEA}	58
Figure III.9 Spectre de diffraction des rayons X : pic (002) de l'échantillon de ZnO avec $n_{ACZ}/n_{MEA}=0.5$	60
La figure III.10 Variation de la taille des grains en fonction de la concentration	61

du catalyseur	
figure III.11 la variation des contraintes en fonction de la concentration du catalyseur	63
figure III.12 la variation de la taille des grains et les contraintes en fonction de la concentration du catalyseur	64
FigureIII.13: Spectres de transmittance de films minces de ZnO élaborés pour différents rapport n_{ACZ}/n_{MEA} .	65
FigureIII.14 spectre de l'absorption ($n_{ACZ}/n_{MEA}=0.5$)	67
FigureIII.15 courbes de la deuxième dérivée de l'absorbance($n_{ACZ}/n_{MEA}=0.5$)	67
FigureIII.16 spectre de l'absorption ($n_{ACZ}/n_{MEA}=0.75$)	67
FigureIII.17 courbes de la deuxième dérivée de l'absorbance($n_{ACZ}/n_{MEA}=0.75$)	67
FigureIII.18 spectre de l'absorption ($n_{ACZ}/n_{MEA}=1$)	67
FigureIII.19 courbes de la deuxième dérivée de l'absorbance($n_{ACZ}/n_{MEA}=1$)	67
FigureIII.20 spectre de l'absorption ($n_{ACZ}/n_{MEA}=1.5$)	68
FigureIII.21 courbes de la deuxième dérivée de l'absorbance($n_{ACZ}/n_{MEA}=1.5$)	68
FigureIII.22 spectre de l'absorption ($n_{ACZ}/n_{MEA}=2$)	68
FigureIII.23 courbes de la deuxième dérivée de l'absorbance($n_{ACZ}/n_{MEA}=2$)	68
Figure III.24 la variation du gap oblique en fonction de la quantité molaire du catalyseur.	69
Figure III.25 l'énergie d'Urbach E_u pour les couches minces de ZnO élaborées.	70
Figure III.26 la variation de l'énergie d'Urbach en fonction de la quantité molaire du catalyseur	71
Figure III.27 la variation de gap oblique et l'énergie d'Urbach en fonction de la quantité molaire du catalyseur.	72
Figure III.28 Effet de la quantité molaire du catalyseur sur la résistance	74

Liste des tableaux

Tableau I.1 Largeurs des bandes interdites de quelques TCO	12
Tableau I.2 Récapitulatif des caractéristiques de l'oxyde de zinc.	16
Tableau I.3 Quelques propriétés électriques de ZnO.	17
Tableau I.4 Quelques propriétés optiques de ZnO.	19
Tableau III.1 Valeurs de la taille des grains pour différentes concentration du catalyseur	58
Tableau III.2 tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour les paramètres a et c.	61
Tableau III.3 la variation des contraintes en fonction de la concentration du catalyseur	62
Tableau III.4 la variation de gap optique en fonction de la concentration du catalyseur.	69
Tableau III.5 la variation de l'énergie d'Urbach en fonction de la quantité molaire du catalyseur.	71
Tableau III.6 La variation de La résistance, par unité de longueur, en fonction de la quantité molaire du catalyseur.	73

الإهداء

إلى أروع روح وهبني الله ولكن سلبت قبل أن اشبع منها
إلى من عودتني ان تقف معي في السراء والضراء
مرزوق بثينه أروع حورية بالجنة.

introduction générale

Introduction générale

Durant ces dernières années, les oxydes transparents conducteurs (OTC), et en particulier l'oxyde de zinc, ont fait l'objet de très nombreux travaux de recherche. Le développement de ces matériaux est lié à leurs intéressantes propriétés physiques qui conjuguent conduction électrique et transparence optique dans le domaine spectral du visible.

Elles trouvent des applications dans un large éventail de domaine technologique : photovoltaïque, microélectronique, mécanique, optoélectronique, traitement de surface et autres. A nos jours, on trouve dans le commerce des TCO ayant une résistivité de quelques 10^{-4} (Ωcm), combiné à une transmission optique de l'ordre de 90%. Les propriétés physiques de ces matériaux sont extrêmement sensibles aux techniques et conditions d'élaborations, par conséquent les travaux de recherche sur ce type de matériaux sont de plus en plus nombreux. En effet, outre l'amélioration de leurs propriétés physiques, on cherche aujourd'hui à réduire leur coût de préparation et à les déposer sur différents substrats de formes éventuellement complexes. Dans cette course l'oxyde de zinc en couche mince et en raison de ces propriétés semiconductrices, piézoélectriques, optiques et catalytiques, en plus de sa non toxicité et son faible cout de préparation, ont fait de ce matériau un sérieux candidat pour ces diverses applications.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). La non-toxicité et l'abondance sur la Terre de ses composants font de lui un candidat idéal comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin. L'oxyde de zinc (ZnO) a émergé en tant qu'un des matériaux les plus prometteurs, en raison de ses propriétés optiques et électriques, produit chimique élevé et stabilité mécanique, ainsi que son abondance en nature, qui lui fait un matériel plus à prix réduit une fois comparée aux matériaux conducteurs transparents le plus actuellement utilisés d'oxyde (ITO et SnO₂).

L'objectif de notre travail est de maîtriser la synthèse des films minces ZnO par la technique Dip-coating et d'étudier l'influence de la concentration du catalyseur sur les propriétés structurales, optiques et électriques de ces films.

Ce travail s'articule sur trois chapitres :

Le premier chapitre comprend un aperçu sur les propriétés des oxydes transparents et leurs propriétés (électriques, optiques) et de ZnO en couche mince (électriques, optiques, piézoélectriques et catalytiques...).

Le deuxième chapitre présente quelques méthodes physiques et chimiques d'élaboration des couches minces (CVD et PVD), en décrivant en détail les différentes étapes expérimentales suivies pour l'élaboration de ce travail. La deuxième partie présente les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail.

Le dernier chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus et à leur interprétation.

Finalement ce manuscrit se termine par une conclusion générale, où on résume les résultats obtenus.

Chapitre I
Etude bibliographique sur les
propriétés des TCO et du ZnO

Ce chapitre est consacré sur quelque propriétés et applications des oxydes transparents et conducteurs (TCO), puis quelque propriétés de l'oxyde de zinc (cristallographiques, optiques,...) et les applications de l'oxyde de zinc.

I.1. transparents Oxydes conducteurs (TCO)

Oxydes conducteurs transparents (TCO) constituent une classe unique des matériaux, qui combinent deux propriétés physiques importantes : la transparence optique et la conductivité électrique. Ces deux propriétés sont généralement considérées comme mutuellement exclusives les unes des autres, car les métaux ayant une conductivité élevée possèdent une propriété tandis que les isolants sont optiquement transparents. Cette combinaison particulière de ces deux propriétés physiques est obtenue en générant des porteurs d'électrons ou des trous libres dans un matériau ayant une bande interdite d'énergie suffisamment grande ; c'est-à-dire $> 3,1$ eV pour qu'il soit non absorbant ou transparent à la lumière visible.

Les porteurs de charge sont généralement générés en dopant l'isolant avec des dopants appropriés et par des défauts. Il n'est pas étonnant que cette propriété matérielle unique fasse des TCO un matériau important dans la technologie et utiles dans les applications commerciales.

Les TCO utilisés dans les applications technologiques devraient avoir les caractéristiques suivantes : Premièrement, ils devraient être transparents dans le visible avec une transmittance $> 80\%$. Deuxièmement, ils devraient être un bon conducteur d'électricité avec une concentration suffisamment élevée de porteurs électriques, c'est-à-dire une concentration d'électrons ou de trous de 10^{19} cm^{-3} et avec une mobilité suffisamment grande de $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Les trois TCO les plus courants sont l'oxyde d'indium dopé à l'étain $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, l'oxyde d'étain dopé au fluor $\text{SnO}_2:\text{F}$ et l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium $\text{ZnO}:\text{Al}$. Ces trois matériaux ont des bandes passantes supérieures à celles requises pour la transparence sur tout le spectre visible. Il convient de noter que, malgré le fait que ces TCO sont considérés comme de bons conducteurs du point de vue d'un semi-conducteur, ils sont en réalité de très mauvais conducteurs par rapport aux métaux.

Par exemple, la meilleure conductivité pour l'oxyde d'indium et d'étain $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ou ITO est environ 10 à 60 fois inférieure à celle d'un métal de contact à circuit intégré typique. La faible conductance des TCO par rapport aux métaux a des conséquences importantes pour les applications de TCO dans l'électronique transparente. Par conséquent, une mesure quantitative appropriée de la performance des TCO est le rapport entre la conductivité électrique (σ) et le coefficient d'absorption visible (α). Ainsi, le facteur de mérite du matériau TCO est utilisé pour la description quantitative de la performance du TCO [31].

$$\text{Figure of merit} = \frac{\sigma}{\alpha} \quad (\text{I.1})$$

Haacke [2] a défini le facteur de mérite comme une relation entre le coefficient de transmission T et la résistance de surface R_s , Φ_{TC} étant exprimée en Ω^{-1} selon la relation (I.2). Ce chiffre de mérite permet une comparaison entre différents TCO.

$$\Phi_{\text{TC}} = \frac{T^{10}}{R_s} \quad (\text{I.2})$$

I.1.1. Quelques propriétés des TCO

Il existe trois types de matériaux à réaliser: les films minces conducteurs transparents, les films métalliques et les films semi-conducteurs à oxyde métallique. Les films métalliques tels que l'or, l'argent, le cuivre, le platine, l'aluminium, etc. environ 10^{23} cm^{-3} possède une conductivité extrême. Ils réfléchissent les rayons infrarouges mais ne sont pas transparents dans la région visible. Afin d'augmenter la transparence dans la zone visible, nous devons produire des films métalliques extrêmement fins et l'épaisseur des films doit être inférieure à 10 nm. Cependant, lorsque la plupart des films métalliques dont l'épaisseur est inférieure à 10 nm vont se développer en îlots. Les films discontinus comme les îles augmentent la résistivité électrique. En même temps, lorsque les îles deviennent plus grandes, la transmittance dans le visible est réduite en diffusant les rayons incidents. En somme, les caractéristiques des films métalliques ne sont pas utiles pour nous. Récemment, les matériaux des couches minces conductrices transparentes tendent à des films semiconducteurs à oxyde métallique, par exemple: SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , etc., qui présentent un meilleur caractère de transparence dans le visible que celui des films métalliques [3].

I.1.1.1. Propriétés électriques

Les premiers travaux sur les propriétés électriques des films TCO ont été examinés par de nombreux travailleurs. Par souci de clarté, cette section commence par une brève introduction à la théorie de base des phénomènes de transport électrique dans les couches minces de semi-conducteurs. Ensuite, les propriétés électriques spécifiques des films TCO sont discutées [4].

Le phénomène de transport est le terme appliqué au mouvement des porteurs de charge sous l'action du champ interne ou externe. En absence d'un champ électrique, le gaz d'électrons dans un semi-conducteur est dans un état d'équilibre, qui est établi à la suite de l'interaction des électrons avec des défauts de réseau. De tels défauts incluent notamment des imperfections de réseau dans les cristallites, des joints de grains, des atomes d'impuretés, des vibrations thermiques du réseau (phonons).

Si un champ électrique E est appliqué à un matériau, un courant électrique circule, dont la densité J , habituellement exprimée en A / m^2 , est donnée par:

$$J = \sigma E \quad (I.3)$$

Où σ est appelée la conductivité électrique du matériau habituellement exprimée en Siemens par cm ($S.cm^{-1}$). La réciproque de la conductivité électrique est connue comme la résistivité électrique ρ dans ($\Omega .cm$), et peut être exprimée par:

$$\rho = \frac{V}{I} \frac{\pi t}{\ln 2} = 4.53t \frac{V}{I} \quad (I.4)$$

Où: t représente l'épaisseur du film. La résistivité ρ est corrélée au paramètre dit "résistance de feuille (R_s)" par:

$$R_s = \rho/t \quad (I.5)$$

La densité de courant peut aussi être exprimée comme :

$$J = N.e. \quad (I.6)$$

Où: e est la charge d'électrons, N est la densité de porteurs (c'est-à-dire la densité des électrons mobiles dans la bande de conduction); V_d est la vitesse de déviation انحراف des porteurs. La combinaison des équations (I.3) et (I.6) donne:

$$v_d = \{ \sigma / N \cdot e \} E \quad (I.7)$$

Le facteur de proportionnalité $\{ \sigma / (N \cdot e) \}$ ici est appelé la mobilité (μ) des porteurs de charge, c'est-à-dire:

$$\mu = \sigma / N \cdot e \quad (I.8)$$

La mobilité du porteur de charge μ [$\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$] est liée au temps de relaxation τ et à la masse effective des porteurs de charge m^* en fonction de:

$$\mu = \frac{e \cdot \tau}{m^*} \quad (I.9)$$

Où: τ est la durée de vie du porteur entre deux collisions et la masse effective m^* est définie par la masse que le porteur de charge semble porter, généralement exprimée en unités de la masse ordinaire d'un électron ($9.11 \times 10^{-31} \text{kg}$). La mobilité μ des TCO est généralement déduite de la résistivité électrique et de la concentration des porteurs obtenus par des mesures à effet Hall. Ces paramètres: τ , μ et m^* seront souvent utilisés pour interpréter les propriétés électroniques de nos matériaux, en relation avec la texture, la structure et la composition. L'expression de la mobilité des porteurs de charge, équation (I.9), dépend du temps de relaxation, qui dépend à son tour de la vitesse de déviation et du libre parcours moyen des porteurs de charge. Ces paramètres dépendent des mécanismes par lesquels les porteurs sont diffusés par des imperfections de réseau, telles que la diffusion de réseau, la diffusion d'impuretés ionisées, la diffusion d'impuretés neutres, la diffusion électron-électron et la diffusion d'impuretés électroniques.

D'autre part la diffusion des joints de grains joue un rôle important dans les films minces polycristallins ayant une petite taille de grain. Par conséquent, la mobilité totale μ_t s'écrit comme suit:

$$\frac{1}{\mu_t} = \sum_i \frac{1}{\mu_i} \quad (I.10)$$

Où: μ_i est lié au mécanisme de diffusion i [4].

I.1.1.2 Propriétés optiques

Lorsque la lumière passe d'un milieu à un autre, plusieurs phénomènes se produisent. Une partie du rayonnement lumineux peut être transmise à travers le milieu, d'autres seront absorbés et d'autres seront réfléchis à l'interface sur la surface. De plus, l'intensité I_0 du faisceau incident sur la surface des couches minces doit être égale à la somme des intensités des faisceaux transmis, absorbés et réfléchis, qui peuvent s'écrire:

$$I_0 = I_T + I_A + I_R.$$

Une forme alternative de l'équation ci-dessus est:

$T + A + R = 1$, Où T , A , R , sont, respectivement, la transmissivité (I_T / I_0), l'absorptivité (I_A / I_0) et la réflectivité (I_R / I_0).

Ainsi, les matériaux capables de transmettre la lumière avec relativement peu d'absorption et de réflexion sont transparents. Schéma suivant présenté la fenêtre optique pour les oxydes conducteurs transparents (TCO) [4].

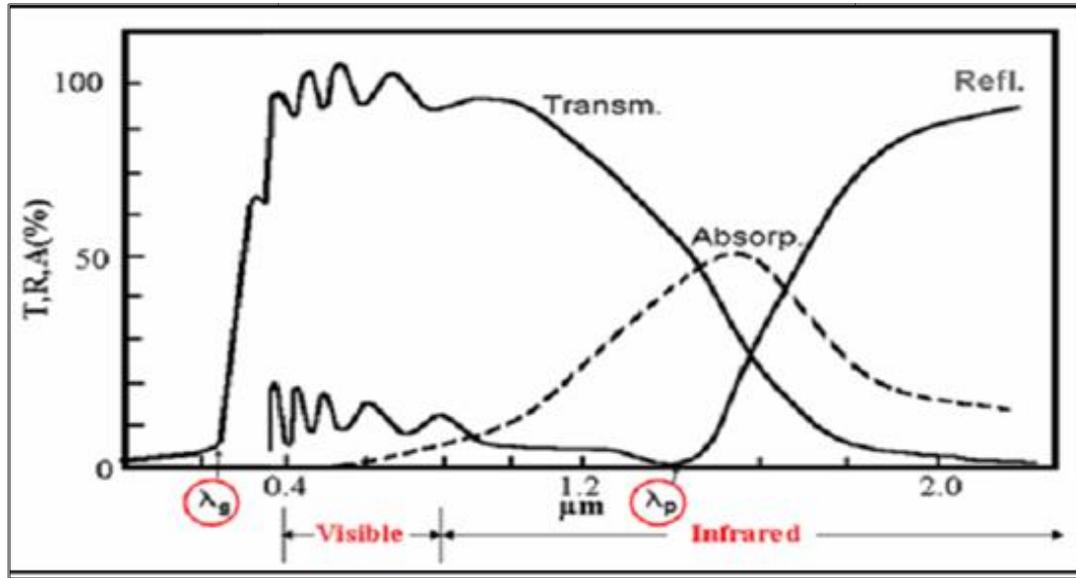


Figure I.1 Schéma de fenêtre optique pour les oxydes conducteurs transparents (TCO)

Les phénomènes optiques qui se produisent dans les matériaux solides, tels que les couches minces de ZnO, impliquent des interactions entre le rayonnement électromagnétique et les atomes, les ions et les électrons. Parmi ces interactions, la polarisation électronique et les transitions d'énergie électronique sont les plus importantes. Néanmoins, l'absorption par polarisation électronique n'est expliquée que pour les fréquences lumineuses au voisinage de la fréquence de relaxation des atomes constitutifs [5].

Ainsi, pour les matériaux non métalliques comme les films ZnO à courte longueur d'onde (<400nm), les phénomènes d'absorption peuvent être expliqués par le gap énergétique fondamental [6], qui dépend de la structure des bandes d'énergie électronique des matériaux; Les structures de bande pour les semi-conducteurs comme les couches minces de ZnO sont une propriété importante.

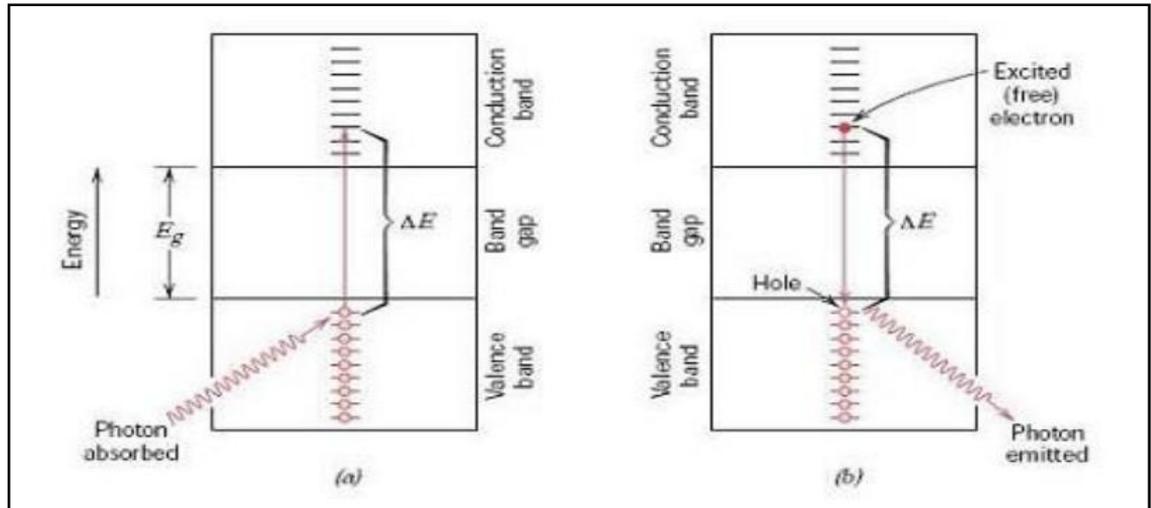


Figure I.2 (a) Mécanisme d'absorption des photons pour les matériaux non métalliques. (b) Emission d'un photon de lumière par une transition électronique directe à travers la bande interdite.

Comme démontré dans la figure I.2, l'absorption d'un photon de lumière se produit probablement par la promotion ou l'excitation d'un électron de la bande de valence presque remplie, à travers la bande interdite, et dans un état vide dans la bande de conduction; un électron libre dans la bande de conduction et un trou dans la bande de valence sont créés. De plus, l'énergie d'excitation ΔE est liée à la fréquence des photons absorbés en fonction de l'équation des transitions d'électrons:

$$\Delta E = h\nu \quad (\text{I.11})$$

Les phénomènes d'absorption ne peuvent avoir lieu que si l'énergie photonique est supérieure à l'énergie de la bande interdite E_g représentée par: $h\nu > E_g$. Basé sur la théorie ci-dessus dans laquelle l'absorption se produit par $h\nu > E_g$, nous étendons notre discussion matériaux métalliques.

La figure 1.3 montre que les matériaux métalliques n'ont pas de bande interdite, chaque photon a suffisamment d'énergie pour exciter l'électron dans un état inoccupé d'énergie plus élevée. En revanche, pour les semi-conducteurs comme les couches minces de ZnO, le phénomène d'absorption se produit lorsque l'énergie du photon est supérieure à E_g alors que le

phénomène de transparence se produit lorsque le photon est inférieur à E_g . Par conséquent, c'est la raison pour laquelle les couches minces de ZnO ne sont transparentes que dans le visible; la lumière visible se trouve dans une région très étroite du spectre avec des longueurs d'onde comprises entre 400 nm et 700 nm [7], la figure suivant montre la relation entre l'absorption et la bande d'énergie[8].

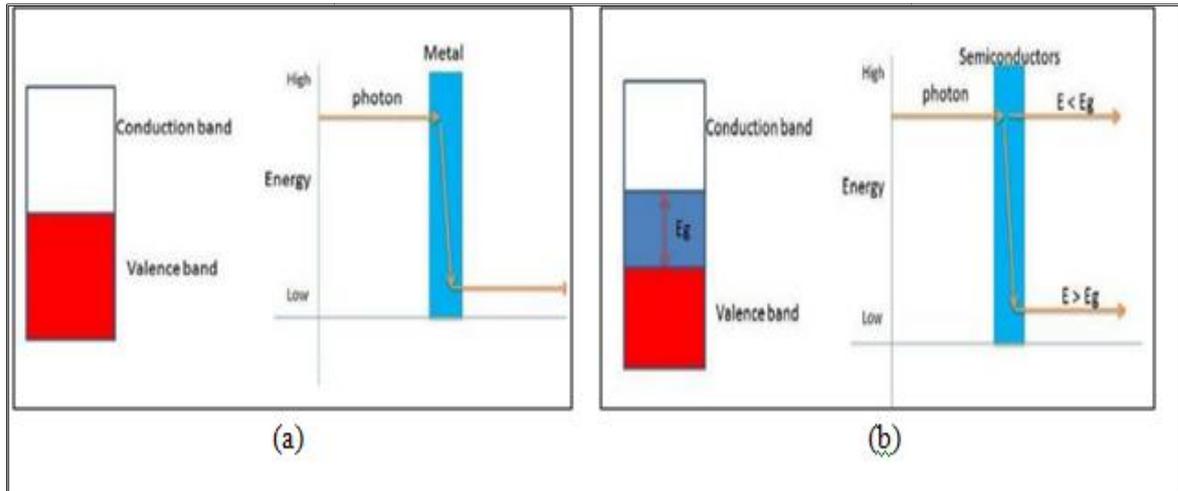


Figure I.3 a) La relation entre l'absorption et la bande d'énergie: Métal. b) La relation entre absorption et bande d'énergie: semi-conducteurs.

Les données de transmittance et de réflectance peuvent être utilisées pour calculer les coefficients d'absorption des films à différentes longueurs d'onde. Le coefficient d'absorption α est donné par la relation[9]:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \frac{(1-R)^2}{T} \quad (I.12)$$

Où: t est l'épaisseur du film, T est la transmittance et R est la réflectance. De plus, les données de coefficient d'absorption peuvent également être transférées à une autre équation par rapport à la bande interdite E_g , qui peut être représentée comme suit:

$$\alpha h\nu \approx B (h\nu - E_g)^m \quad (I.13)$$

Où: $h\nu$ est l'énergie des photons, E_g est le gap optique, m et B sont des constantes, $B=1$, m caractérise le type de transition optique et prend les valeurs $\frac{1}{2}$ pour les transitions directes permises ou 2 pour les transitions indirectes autorisées [10].

Les propriétés optiques de la transmission TCO, de la réflexion R et de l'absorption A des TCO sont déterminées par l'indices de réfraction n , le coefficient d'extinction k , la bande interdite E_g et la géométrie. La géométrie comprend l'épaisseur du film, l'uniformité de l'épaisseur et la rugosité de la surface du film.

T, R et A sont intrinsèques, en fonction de la composition chimique et de la structure solide du matériau, alors que la géométrie est extrinsèque. Il existe une corrélation négative entre la densité de porteurs et la position du bord d'absorption infrarouge mais une corrélation positive entre la densité de porteurs et le bord d'absorption ultraviolet-visible E_g augmentant à une plus grande densité de porteurs (effet Moss-Burstein). En conséquence, les limites de transmission de TCO et la conductivité sont interconnectées.

Comme mentionné ci-dessus, en plus de la conductivité élevée ($\sim 10^6 S$), les films minces TCO efficaces devraient avoir un très faible coefficient d'absorption dans la région proche UV-VIS-NIR. Par exemple, la transmission dans le proche UV est limitée, car les photons d'énergie supérieure à E_g sont absorbés. Un deuxième bord de transmission existe dans la région NIR, principalement en raison de la réflexion à la fréquence du plasma. Idéalement, un TCO à large bande interdite ne devrait pas absorber les photons dans la «fenêtre» de transmission dans la région UV-VIS-NIR. Cependant, il n'y a pas de couches minces de TCO "idéales", et même si de tels films pouvaient être déposés, la réflexion et l'interférence affecteraient également la transmission. Par conséquent, 100% de transparence sur une vaste région ne peut pas être obtenue [11].

Le TCO	Le gap (eV)
SnO ₂	(3.6-4.2)
ZnO	(3.2-3.3)
ITO	4.2
ZTO	>3
TiO ₂	(3-3.2)

Tableau I.1 Largeurs des bandes interdites de quelques TCO

I.1.2 Les utilisations des TCO

Les propriétés des TCO démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Les principales utilisations de ces matériaux sont listées ci-dessous :

- Ecrans plant.
- Cavité LASER.
- Fenêtres anti-gel.
- Fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours...)
- Ecrans de contrôle tactile.
- Protection électromagnétique.
- Capteur de gaz.
- Dissipation des charges électrostatiques.
- Cellule solaire : comme contact avant à travers lequel la lumière doit passer afin d'entrer dans la Cellule solaire

Pour chacune de ces applications, un OTC particulier est choisi, en fonction des exigences de fabrication et des autres propriétés (stabilité contre certains éléments particuliers, ...) demandées par l'application [12].

Parmi les oxydes transparents conducteurs, nous présentons les propriétés fondamentales de l'oxyde de zinc (**ZnO**) étudiés dans ce travail.

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

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à une large bande interdite (3,37 eV à la température ambiante) et une importante énergie de liaison *des* excitons (60 meV) avec une conductivité naturelle de type n. Ces trois propriétés font de ZnO un bon candidat pour des applications technologiques telles que les diodes laser et les diodes émettrices de lumière (UV, violette et bleue). Aussi, le ZnO est un matériau piézoélectrique, il est transparent dans le visible, il possède une mobilité électrique élevée et une forte luminescence à la température ambiante [13].

I.2.1. Propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO)

I.2.1.1. Propriétés structurales et cristallographiques

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, possède trois phases cristallographiques différentes : la phase Rocksalt, la phase Blende et la phase Wurtzite, illustrées dans la figure (I.4)[11].

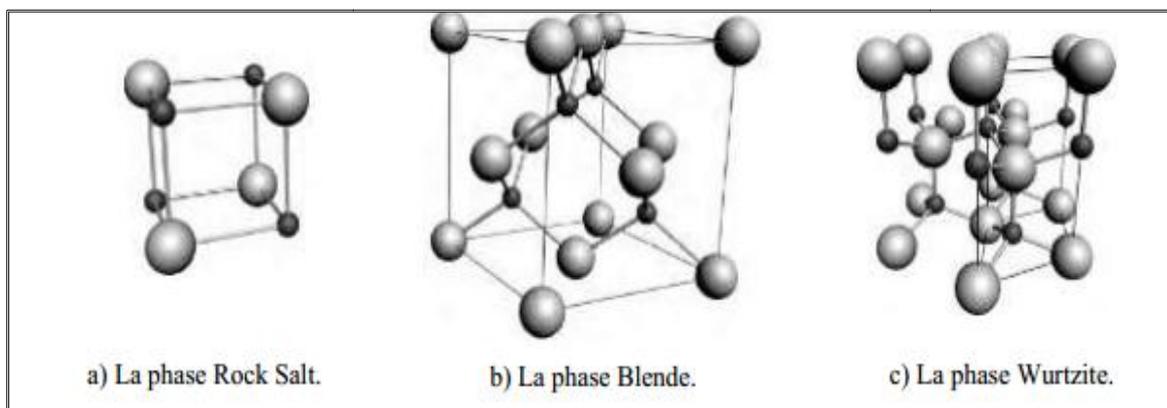


Figure I.4 Les différentes phases cristallographiques de l'oxyde de zinc : les atomes O sont présentés comme de grandes sphères grises, les atomes de Zn sont les petites sphères noires

La structure Wurtzite (hexagonale) est définie comme étant la structure thermodynamiquement stable à la température ambiante. La structure Blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique, alors que la structure Rocksalt est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique ($\sim 10^{-15}$ GPa) est appliquée sur la structure [11].

Dans notre travail, on s'est intéressé à la cristallisation selon la structure hexagonale compacte du type wurtzite, Il est constitué de couches d'atomes de zinc en alternance avec des couches d'atomes d'oxygène (ABAB...)[14]. Les valeurs des paramètres de la maille dans les conditions ordinaires de pression et température (300 K) sont : $a = 3.2495 \text{ \AA}$ et $c = 5.2069 \text{ \AA}$ [14] . Le rapport de c/a également 1.602. Dans la direction parallèle au l'axe c , la distance de Zn-O est 0,1992 nm, et 0,1973 nm dans toutes trois autres directions de l'arrangement tétraédrique des voisins les plus proches [15] figure(I.5)

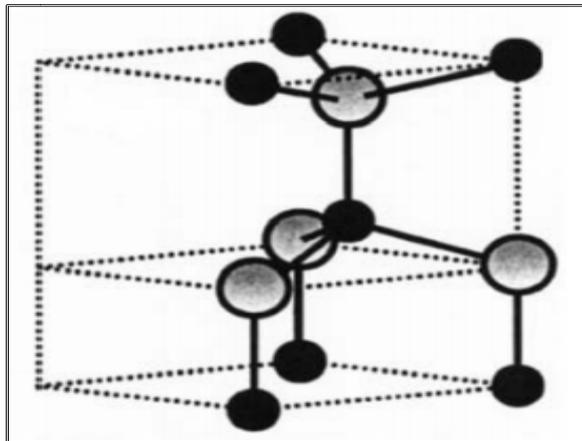


Figure I.5 La structure cristallographique du ZnO en type de wurtzite : Atomes de zinc en gris et oxygène en noir

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace $P6_3mc$.

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

O : $(0,0,\mu)$; $(1/3, 2/3, \mu+1/2)$ avec $\mu = 0,375$. [16] .

Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène et vice-versa. On dit que le nombre de coordination est de 4 :4.

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

$$0.225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \dots\dots\dots(I-14)$$

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

L'origine de cette condition provient de la considération suivante:

○ Pour une structure H.C, on a :

- $R_a + R_c = \frac{3}{8}c$, $\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}}$ (I-15)

- $2R_a < a$ (I-16)

○ comme la structure HC dérive de la structure C.F.C. de la blende, on a aussi :

- $\frac{R_a}{R_c} \leq 0.414$ (I-17)

Dans le tableau (I.2), on présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc [17].

Réseau	Hexagonal, wurtzite	
Paramètre de maille	A= 3,2495 Å c/a=1,602 c=5,2069 Å	
Distance entre O ²⁻ et Zn ⁺² , les plus proches voisins	Suivant l'axe c	d=1,992 Å
	Pour les trois autres	d=1,973 Å
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique.	Zn ²⁺ =0,74 Å O ²⁻ =1,24 Å	
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre = 1,31 Å O neutre = 0,66 Å
	Liaison ionique	Zn ²⁺ = 0,60 Å O ²⁻ = 1,38 Å

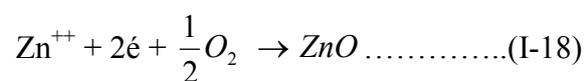
Tableau I.2 Récapitulatif des caractéristiques de l'oxyde de zinc.

I.2.1.2 Propriétés électriques

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire de type (II-VI), il a un grand gap de l'ordre de 3.3 eV [18]. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [19,20]. En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10²⁰ atomes/cm³), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10⁻⁴ Ω.cm) [21].

Une conductivité élevée (> 5.10³ Ω⁻¹.cm⁻¹) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [22]. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 cm²/V.s. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de ~200 cm²/V.s.

La réaction de formation (stoechiométrie) est la suivante :



La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aoki et al. En 2001 [23].

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 ± 0.02
Type de conductivité	n et (p)
Mobilité maximale des électrons	$200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$
Masse effective des électrons	$0.28 m_0$
Densité d'états dans BC	$3.71 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Densité d'états dans BV	$1.16 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Vitesse thermique des électrons	$2.2 \cdot 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$
Vitesse thermique des trous	$1.5 \cdot 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$
Résistivité maximale	$10^6 \text{ } \Omega.\text{cm}$
Résistivité minimale	$10^{-1} \text{ } \Omega.\text{cm}$

Tableau I.3 Quelques propriétés électriques de ZnO.

I.2.1.3 Propriétés optiques et luminescences

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau. L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à grand gap direct présentant des propriétés de luminescence dans le proche ultra-violet et dans le visible [24,25].

L'oxyde de zinc est un matériau transparent conducteur a bon transmittance ($T > 80\%$), dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [26]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [27,28].

L'amélioration de la stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [29]. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (transparent conductive oxide). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

Les traitements thermiques tels que les recuits thermiques ont un effet important sur les propriétés optiques de ZnO, Wang et [30]. a montré que l'absorption optique de ZnO dans la région violette et UV augmente considérablement après un recuit sous air ou sous une atmosphère de l'azote , et que l'intensité de l'émission verte dépend fortement des conditions d'élaboration et de la température de recuit , cette intensité varie en fonction de la température de recuit selon une loi d'Arrhenius[30] :

$$I_0 = I_0 \exp\left(\frac{-E_a}{KT_r}\right) \dots \dots \dots (I -19)$$

Avec : T_r : température de recuit

E_a : énergie d'activation =1.035eV.

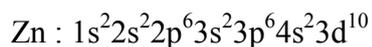
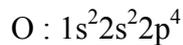
Diélectrique	$\varepsilon_{//} = 8.7$ $\varepsilon_{\perp} = 7.8$
Coefficient d'absorption Constante	10^4 cm^{-1}
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	> 80%

Tableau I.4 Quelques propriétés optiques de ZnO.

La transparence optique du ZnO dans les régions visibles et proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son large gap ($E_g = 3.3 \text{ eV}$), le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet.

I.2.1.4 Structure électronique de bande

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



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO.

La figure (I.6) illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc.

La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ . La largeur de la bande interdite est de l'ordre de $3,2 \text{ eV}$. [29]

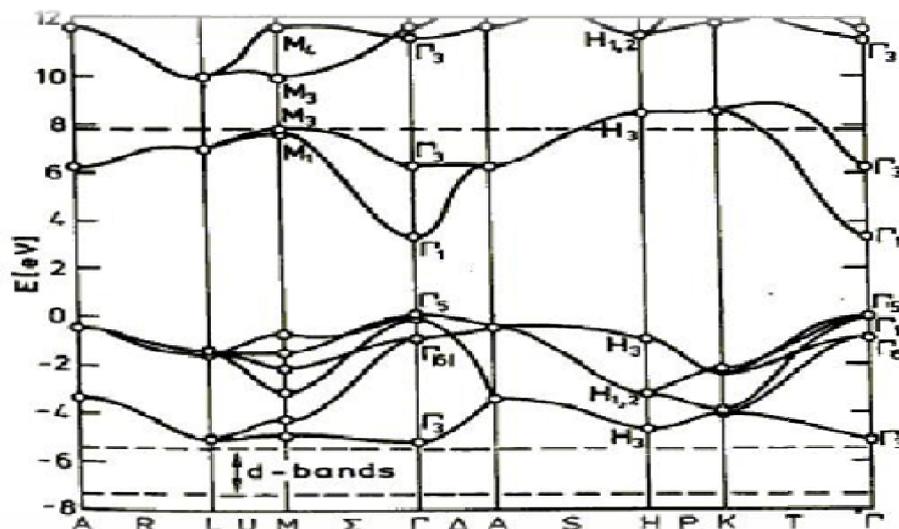


Figure I.6 Structure de bande de ZnO en utilisant le pseudo potentiel de O^{6+}
 La référence de zéro correspond au maximum de bande de valence

I.2.1.5 Propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...)

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4). En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre .

Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques. Ce matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de $Zn(OH)_2$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $Zn(OH)_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux.

I.2.1.6 Effet piézoélectrique de ZnO

Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75 [30]). Cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car comme nous l'avons vu précédemment les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non centrosymétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition de moments dipolaires. Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. C'est pourquoi la piézoélectricité de ZnO a été intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'application telle que les résonateurs d'ondes acoustiques et les modulateurs acousto-optiques

I.2.1.7 Différents type de défauts dans le ZnO

Les défauts présents dans le ZnO dépendent de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau. On pourra énumérer les défauts suivants :

- défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers).
- défauts linéaires (dislocations et sous joint de grains).
- défauts plans (macles, joints de grains).

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (Phonon) ou électrique (électrons, trous, excitons,.....).

I.2.2. Les avantages du ZnO

Les principaux avantages du ZnO sont :

- Effet piézoélectrique élevé ($e_{33}=1.2 \text{ C/m}^2$). parmi le plus hauts de tous les semiconducteurs).
- Conductivité thermique élevée de $0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (comparées à 0.5 celle du GaAs).
- Plus grande énergie de liaison d'excitons des semiconducteurs 60 meV (émission légère stimulée excitonique jusqu'à 550K).

- Mobilité de dérive saturée à des champs plus élevés que ceux pour GaN (ce qui attrayant pour les dispositifs à haute fréquence).
- Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350nm.
- Module de cisaillement très grand ~ 45.5 GPa (indique la stabilité du cristal), par exemple : 18.35 pour ZnSe, 32.60 pour la GaAs, 51.37 pour le silicium.

Chapitre II

Elaboration des couches minces de ZnO et techniques de caractérisations

II.1 Définition d'une couche mince

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposée sur un autre matériau, appelé « substrat ». Le but de la couche mince est de donner des propriétés particulières à la surface de la pièce tout en bénéficiant des propriétés massives du substrat par exemple :

- **conductivité électrique** : métallisation de la surface, par exemple; pour observer un échantillon isolant au microscope électronique à balayage.
- **optique**: tainement antireflet des objectifs d'appareil photo, nickelage des casques de pompiers pour réfléchir la chaleur (infrarouges).
- **Economique**:élaboration des composants électroniques avec peu d'étape technologique[32].

II.2 Quelques méthodes de dépôt de couches minces de ZnO

Les couches minces d'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ce matériau. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques .

Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont : le dépôt chimique en solution , l'électro-dépôt par synthèse électrochimique , la voie sol-gel . Par voie vapeur, on distingue les méthodes physiques « PVD » les méthodes chimiques « CVD ».

La classification des méthodes est présentée sur le schéma suivant Figure II.1[33] :

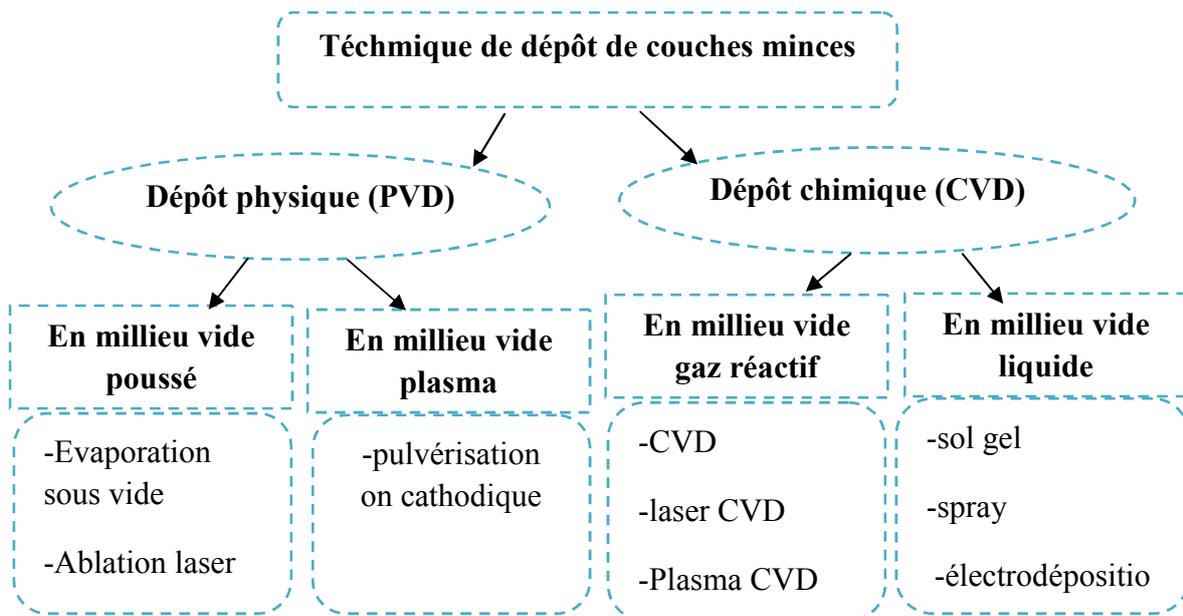


Figure II.1 Techniques de dépôt des couches minces.

Dans ce travail, nous avons adopté la méthode chimique « sol gel »

II.2.1 Sol-Gel

Le terme Sol-Gel [34] a été décrit pour la première fois par un chimiste français, Ebelmen[34] (lors d'une séance à l'académie des sciences à paris le 18 Aout 1845). Il a décrit une méthode à basse température qui utilise les précurseurs chimiques pouvant produire des céramiques ou des verres avec une plus grande pureté et une meilleure homogénéité que les procédés conventionnels à hautes températures. Le premier brevet fut déposé en 1939 pour la fabrication de rétroviseurs par la société Schott-Glaswerke [34].

Le principe de base du procédé Sol-gel est donc le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques, le plus souvent à basses températures, d'où le terme de chimie « douce ».

La méthode Sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations. Cette grande diversité des matériaux préparés par cette technique a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique [35,36], l'électronique [37], les biomatériaux [38], les senseurs (détection), les supports de séparation (chromatographie). Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs.

La technologie Sol-gel peut être avantageusement mise à profit pour immobiliser des structures organiques (catalyseurs, pigments, enzymes). Deux voies d'immobilisation peuvent être exploitées par cette technique :

- L'immobilisation physique où le catalyseur est « encapsulé » dans la matrice inorganique l'or de la formation du gel.
- Une véritable immobilisation chimique via un greffage sur le squelette inorganique par une liaison covalente. Dans ce cas, une attention particulière sera portée afin de ne pas modifier les propriétés (catalytiques) de la molécule à greffer.

Il existe deux voies de synthèse Sol-gel

- **Voie inorganique** ou **colloïdale** : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates) en solution aqueuse. Cette voie est peu onéreuse mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée.
- **Voie métallo-organique** ou **polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

La synthèse d'un « Sol » se fait classiquement à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acide ou basique contenant des alcoolates «alcoxyde » de formule $M(OR)_n$ où M est un métalloïde comme le Si ou un métal et R un groupe organique alkyle ($-C_n H_{2n+1}$). Par la suite, on peut faire évoluer ce « Sol » par le biais de réactions chimiques **d'hydrolyse**, de **condensation** et de **Polymérisation** en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel »

A partir d'une même solution, le matériau final peut prendre des aspects aussi différents que des matériaux massifs (monolithes de verres ou céramiques), des poudres, des fibres, des gels poreux (xérogels) ou des membranes, et bien entendu des films ou couches minces, en fonction du mode d'évaporation du solvant (Figure II.2).

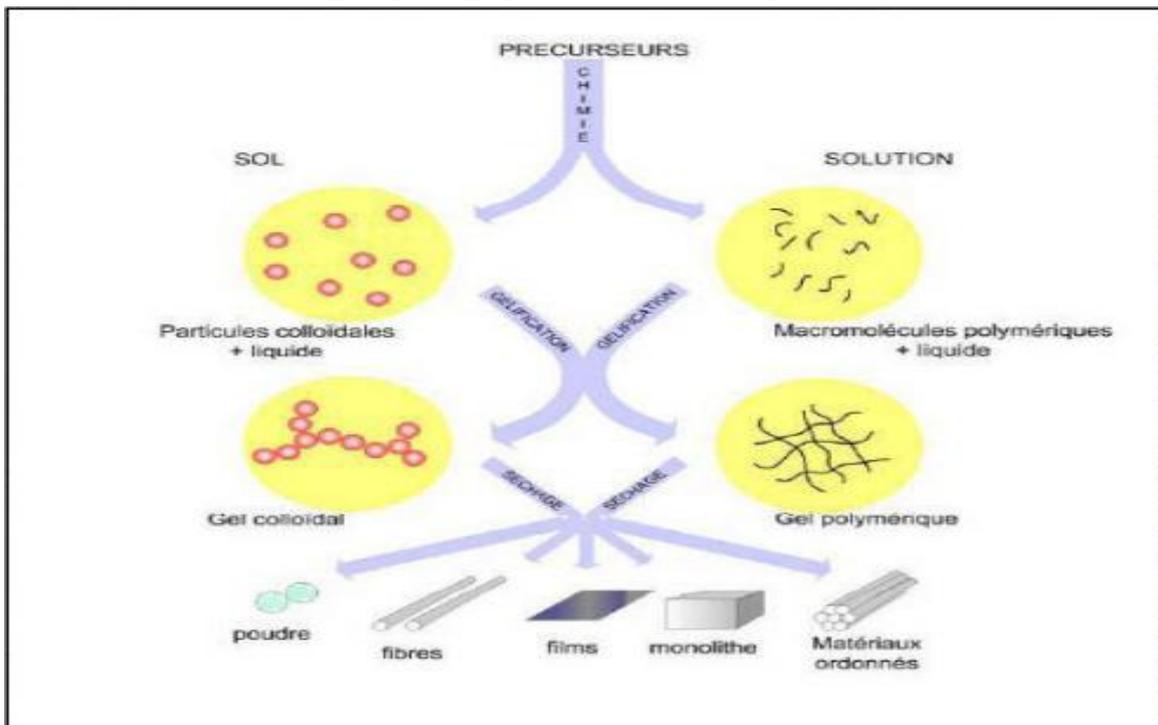


Figure II.2 Les différents types de mise en forme de matériaux Obtenus Par voie Sol-gel.

II.2.2 Principaux états du système lors de la transition Sol-gel

Le premier état est celui de sols hydrolysés et/ou condensés : solution liquide d'alcoxydes métalliques partiellement dissous dans un solvant. L'adjonction d'eau entraîne l'hydrolyse et les réactions polymérisation. Il se forme des oligomères et des polymères en solution. La viscosité de la solution augmente jusqu'à l'obtention d'un gel, le mot gel n'a de signification qu'au niveau macroscopique, où il apparaît comme un solide, bien que contenant encore une grande quantité de liquide interstitiel. Au niveau moléculaire rien ne change. Puis le gel vieillit, par greffages successifs son maillage devient plus dense, les molécules et surtout les macromolécules diffusent beaucoup plus difficilement. On peut parfois observer une synérèse (c'est-à-dire une expulsion du solvant). Diverses méthodes de séchage peuvent ensuite être employées:

- Le gel peut être séché dans des conditions douces il durcit en se compactant : c'est un xérogel.
- Le solvant peut être évaporé dans des conditions supercritiques pour former un gel très peu compact : c'est un aérogel.

Lorsque l'on n'en est encore qu'à l'étape du sol, il est possible de répandre le sol sur une surface pour former des films de xérogels en couches minces (par exemples les techniques de spin-coating ou dip-coating).

II.2.3 Etape physico-chimique

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant, parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le type de précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution

II.2.3.1 Les précurseurs

Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé Sol-gel sont les alkoxydes métalliques de formules générale $M(OR)_n$ où M désigne un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type $(-C_n H_{2n+1})$.

Ils peuvent être d'une très grande pureté et présente une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques. La synthèse, le comportement réactionnel et les propriétés physiques des alkoxydes ont été largement étudiés [39,40] c'est pourquoi, il est nécessaire de rappeler les principales caractéristiques nécessaires à la compréhension des réactions des alkoxydes en solution.

II.2.3.2 Mécanismes réactionnels

La connaissance des différentes étapes de formation de l'oxyde permettra par la suite de comprendre le rôle de chaque Constituant des solutions élaborées [41].

Le mécanisme chimique de transformations se décompose en deux étapes [42 ,43].

- L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
- la condensation – polymérisation qui est l'étape de croissance des chaines.

Afin d'obtenir une vitesse de réaction appropriée, on ajoute un catalyseur ou, au contraire, un inhibiteur de réaction.

II.2.3.2.a. L'hydrolyse

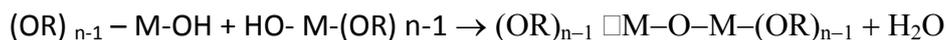
Il s'agit d'une réaction entre une molécule d'eau et un alcoxyde, permettant l'apparition d'une molécule d'alcool. Pour que les alcoxydes puissent se condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements – OR doit débiter les processus réactionnel équilibré, en condition neutre. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles –OH :



L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand –OH à un ligand –OR. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis à vis de la polycondensation

II.2.3.2.b. La condensation

Les groupements – OH générés au cours de l'hydrolyse (partielle ou totale) sont de bons nucléophiles, ils vont se lier entre eux par une réaction de condensation, cette réaction se poursuit jusqu'à la disparition totale des groupements -OH où OR au profit des pontages métal- oxygène- métal et conduit à une structure continue hydroxyles terminaux.



Ces mécanismes dépendent naturellement de la concentration en catalyseur et des contraintes stériques inhérentes à la nature de l'alcoxyde. Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition Sol-gel.

II.2.3.2.c La transition Sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint la dimension du contenant réactionnel, la viscosité devient infinie : c'est le point de transition Sol-gel.

D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par l'augmentation de la viscosité de la solution. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées. Leur élimination se fait par évaporation. Comme toute réaction chimique, la transition Sol-gel est sensible à son environnement, tel que la température ou l'humidité, ce qui peut modifier la cinétique des réactions mises en jeu. (Figure II.3) [44].

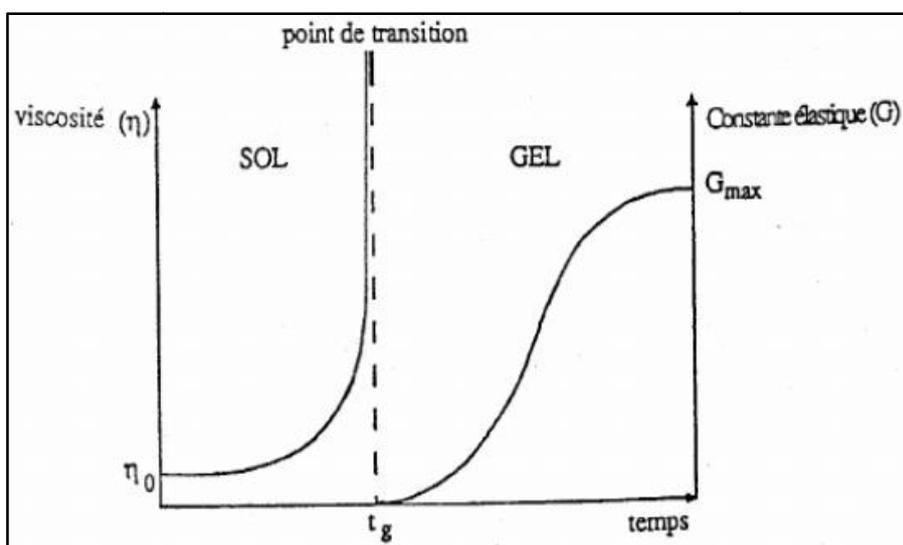


Figure II.3 Caractérisations macroscopiques de la transition Sol-Gel.

II.2.3.3 Paramètres influençant la vitesse de réaction

La structure finale du gel et ses propriétés dépendent des réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes, suivantes : dépôt, séchage, recuit.

La vitesses de ces réaction dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra tenir compte lors de la mise en oeuvre du procédé :

- La température : c'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Le fait d'augmenter la température accélère les réactions d'hydrolyse et condensation, mais affecte très peu la structure des matériaux formés.

- Le type et la concentration en alcoxyde [45] : ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde (ou précurseur) et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. La concentration dans le sol, quant à elle, est surtout importante lors de la condensation : plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions.
- Le solvant [46] : les alcoxydes ne sont en général peu ou pas miscibles dans l'eau. Il est donc nécessaire de mélanger ces précurseurs, l'eau (et éventuellement le catalyseur) dans un solvant commun. Le choix du solvant est également dicté par des impératifs de procédé (facilité de séchage, intégrité du matériau final), de toxicité éventuelle ou de contraintes environnementales (émission de composés organiques volatils).
- Le pH du sol (choix du catalyseur) [47,48] : au vu des mécanismes mis en jeu lors de la gélification, le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions : les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction. Le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes **OR** et donc l'**hydrolyse**, tandis que l'anion OH^- attiré par le métal **M** électronégatif, privilégie la formation de liaison **M-O-M** par condensation.
- La catalyse agit donc directement sur la forme du matériau élaboré. Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité du matériau final, ce qui conditionnera partiellement les propriétés physiques. Figure II.4 [49].

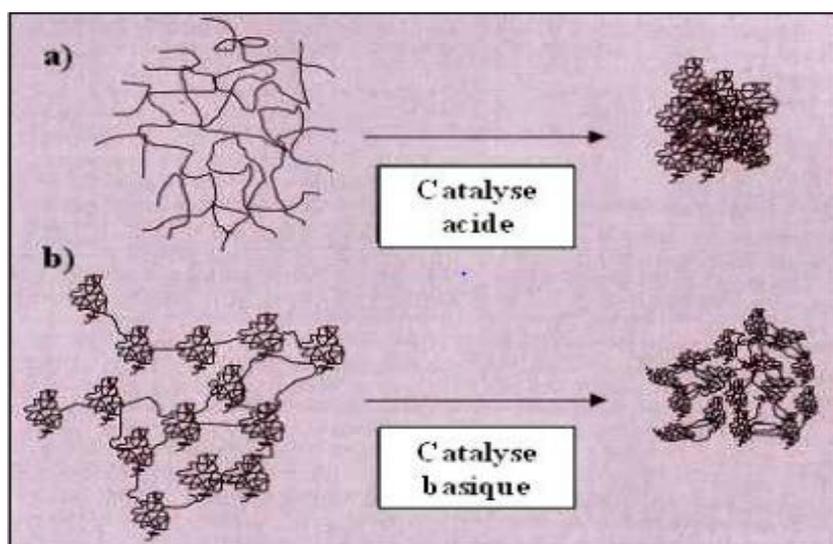


Figure II.4 Structure schématisée des gels en fonction de catalyse:(a) catalyse acide (b) catalyse basique.

II.2.4 Différentes méthodes sol-gel

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour le dépôt de couches minces sur un substrat donné: le "spin-coating", le "drain-coating" et le "dip-coating". Chacun ayant ses propres caractéristiques, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telles que sa géométrie ou sa taille. Les deux méthodes présentées ci-dessous sont les plus couramment utilisées [11].

II.2.4.a Spin-revêtement(Spin-coating)

Cette méthode consiste à déposer une petite flaque d'une résine fluide sur le centre d'un substrat. Puis tourner le substrat à grande vitesse. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Il donne d'excellents résultats sur des substrats planaires de dimensions de l'ordre du cm². Cette méthode de dépôt peut être divisée en quatre phases, schématisées sur la figure II.5:

- le dépôt de la solution.
- Le début de la rotation: l'étape d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat.
- La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous la forme de gouttelettes et la réduction de l'épaisseur du film uniformément.
- Evaporation du solvant le plus volatil qui augmente la réduction de l'épaisseur du film déposé.

L'épaisseur finale du film et d'autres propriétés dépendent des paramètres choisis pour le processus de spin [32].Figure II.5[11]

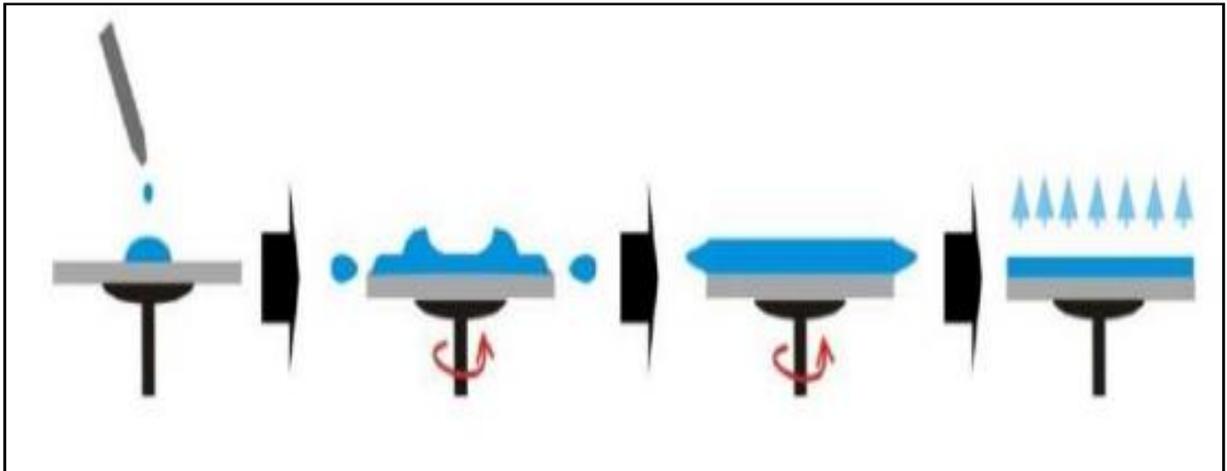


Figure II.5 Les quatre étapes du revêtement par centrifugation.

II.2.4.b Trempage-revêtement (Dip-coating)

La technique de revêtement par immersion peut être décrite comme un processus de dépôt de film dans lequel le substrat à revêtir est immergé dans un liquide et ensuite retiré avec une vitesse bien définie dans des conditions de température et d'atmosphère contrôlées, Figure II.6[51].

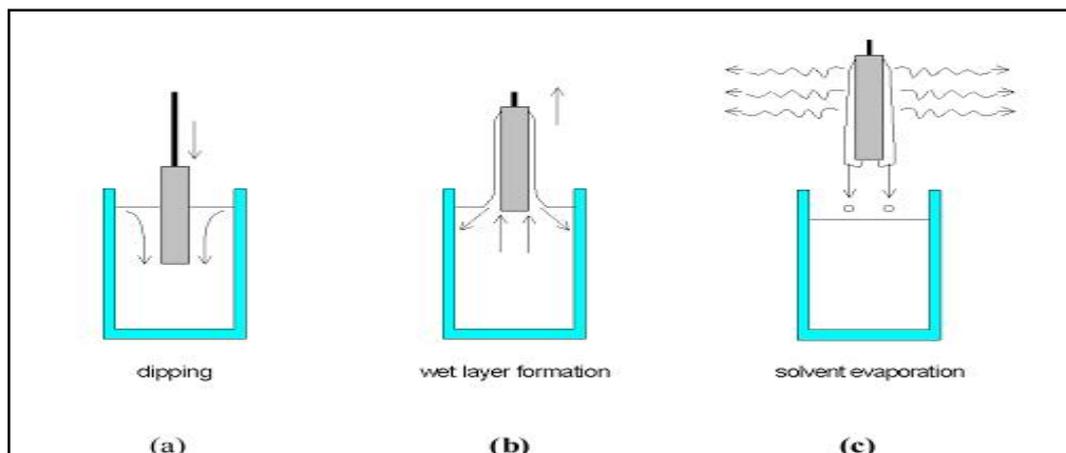


Figure II.6: Étapes du processus de trempage: a) immersion du substrat dans la solution de revêtement; b) former une couche humide en retirant le substrat; c) gélification de la couche par évaporation du solvant.

II.2.5 Densification des couches minces

Cette étape stabilise la couche par élimination des composés organiques, densification du gel et fixation de l'état de cristallisation. Le traitement thermique s'effectue en deux étapes

II.2.5.1 Le séchage des couches minces

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation des propriétés des matériaux; elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un glissement de la structure provenant des forces capillaires CP induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores, comme l'illustre la figure II.7, où les forces capillaires sont données par la relation suivante :[52]

$$C_p = 2\gamma \frac{\cos \theta}{r} \quad (\text{II.1})$$

Où : θ : est l'angle de mouillage (ou de contact)(°)

γ : la tension superficielle du sol (N/m)

r : le rayon des pores (m)

Sachant que la taille des pores est faible (généralement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les couches minces), ces forces capillaires entraînent des pressions très élevées, estimées de l'ordre de 50 MPa [52], même pour des sols ayant une faible tension de surface. Ces très fortes pressions induisent des contraintes mécaniques importantes dans le matériau pouvant mener à une dégradation irréversible de la qualité du film déposé.

De plus, la taille des pores va diminuer lors du séchage, certains peuvent même se refermer complètement. Si ces pores se referment avant la fin du processus d'évaporation, des craquelures apparaîtront.

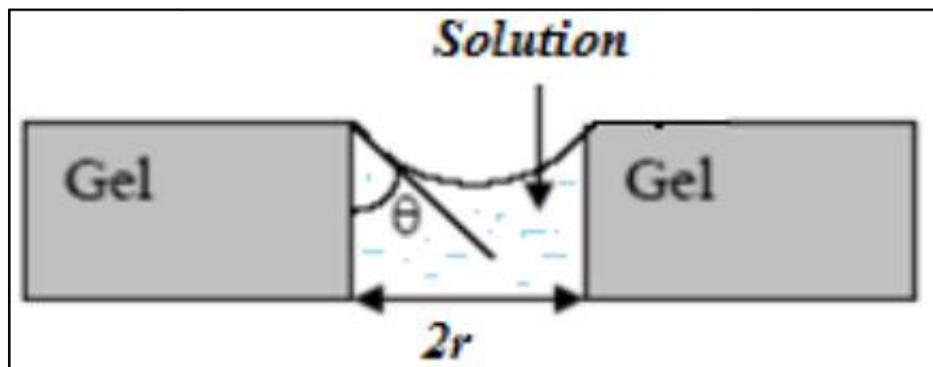


Figure II.7: Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.

II.2.5.2 Le recuit des couches minces

Généralement, les couches minces sont amorphes après l'opération de séchage. Or toutes les utilisations de ces matériaux se basent sur leurs propriétés à l'état cristallin. Il faudrait donc leur faire subir un traitement thermique approprié.

C'est uniquement après recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer[52].

II.2.6 Avantages et inconvénients de la méthode sol-gel

II.2.6.a Les avantages

Les avantages de cette méthode sont multiples, ce qui en fait une méthode convoitée; nous citons ici leurs principaux avantages:

- Simplicité du processus et rapidité d'exécution.
- Revêtement simultané des deux côtés du substrat en une seule opération (trempage) et la capacité à former des multicouches.
- Faisabilité des revêtements multicomposants en mélangeant simplement l'alcoxy correspondant à la solution de départ.
- Possibilité d'optimiser la morphologie des films en fonction des applications recherchées.
- Capacité de produire des couches minces d'oxydes inorganiques à basse température sur des surfaces thermosensibles substrats.
- Possibilité de faire des matériaux organo-hybrides comme des couches minces ou monolithiques avec des propriétés spécifiques.
- Doping facilité en grande quantité [11].

II.2.6.b Les désavantages

Les principaux inconvénients sont:

- Coût des précurseurs à alcoxyde élevé.
- Manipulation d'une grande quantité de solvants.
- L'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, il faut donc effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage pour obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui augmente le risque de fissuration car les premières couches subissent

tout le séchage successif ce qui augmente le risque de court-circuit lors des essais électriques [11].

II.3 Elaboration des couche mince de ZnO

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'obtention de couches minces de ZnO sur un substrat en verre, de bonne qualité par la méthode Sol-Gel en utilisant la technique Dip-coating.

Cette méthode comprend plusieurs étapes :

- Préparation des substrats .
- Préparation de la solution.
- Dépôt de la solution sur le substrat.
- Recuit des films pour obtenir un matériau cristallisé et densifié désiré.

II.3.1 Préparation de substrats

Les substrats utilisés dans notre travail sont des lames de verre .Ce choix nous permet d'effectuer une bonne caractérisation optique et électrique des couches.La qualité de dépôt ne dépend pas uniquement des conditions d'élaboration mais aussi de la propriété des substrats.

Le nettoyage des substrats est donc une étape très indispensable pour éliminer toutes les impuretés qui peuvent générer des défauts dans le dépôt à réaliser.

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

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- Les premières impuretés vues à l'oeil sont nettoyées avec un bain de savon pendant 15min.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 15min.
- Rinçage à l'acétone pendant 15 min.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 15min.
- Rinçage à l'éthanol pendant 15min
- Séchage à l'aide d'un séchoir. On évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toute contamination.

II.3.2 Préparation des solutions

Afin de préparer les solutions de départ plusieurs éléments chimiques sont utilisés

- **Acétate de zinc** : c'est un alkoxyde, sa décomposition donne des molécules d'oxyde de zinc.
- **2-Méthoxythanol** : c'est un solvant, qui assure la décomposition de l'acétate de zinc.
- **Monoéthanolamine** : c'est un catalyseur sert à augmenter le dissoudre de l'acétate dans le solvant.

les éléments chimiques physiques des précurseurs utilisés sont regroupés dans la figure suivante :

Solutés	Solvant	Stabilisate
Acétat de zinc	2-Méthoxythanol	Monoéthanolamine
La formule:	La formule:	La formule :
$Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$	$CH_3OCH_2CH_2OH$	C_2H_7NO
Couleur : blanc	Couleur : incolore et odeur d'éther	Couleur : incolore et odeur d'ammoniaque
Masse molaire : 219,50 g/mol	Masse molaire : 76.10g/mol	Masse molaire : 61.08g/mol
État physique : Solide	État physique : liquide	État physique : liquide
Densité : 1,735 g/cm ³ à 20°C	Densité : 0.965g/ml	Densité : 1.012 g/ml
Point de fusion : 237°C°	Point de fusion : -85°C°	Point de fusion : 10.5°C°

Figure II.8 des propriétés chimiques physiques des précurseurs utilisés

D'après une étude bibliographique, nous avons utilisé une concentration de **0.34 mol/l** de l'acétate de zinc [53] ; cette concentration est obtenue par la dissolution de **m=1.866g** de l'acétate de zinc dans 25ml de 2-méthoxyéthanol :

Nous avons pesé les masses en utilisant une balance (FA2004B).

L'acétate de zinc est dissous dans le solvant (2-méthoxyéthanol), la solubilité de l'acétate de zinc est effectuée avec une agitation magnétique pendant quelques minutes. L'ajout de la monoéthanolamine (MEA), goutte à goutte, augmente la solubilité de l'acétate de zinc dans le 2-méthoxyéthanol afin d'obtenir une solution homogène et transparente.

II.3.3 L'objectif du travail

« L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de la concentration du catalyseur sur les propriétés des couches de ZnO, on a fait varier le rapport molaire entre la MEA et l'acétate de zinc comme suit : «0.5, 0.75, 1, 1.5 et 2».

II.3.4 Le protocole adopté pour l'élaboration des couches minces de ZnO avec la méthode sol-gel

L'organigramme ci-dessous présente les différentes étapes expérimentales suivies pour préparer des couches minces de ZnO élaborées avec la méthode sol-gel et déposées avec la technique dip-coating.

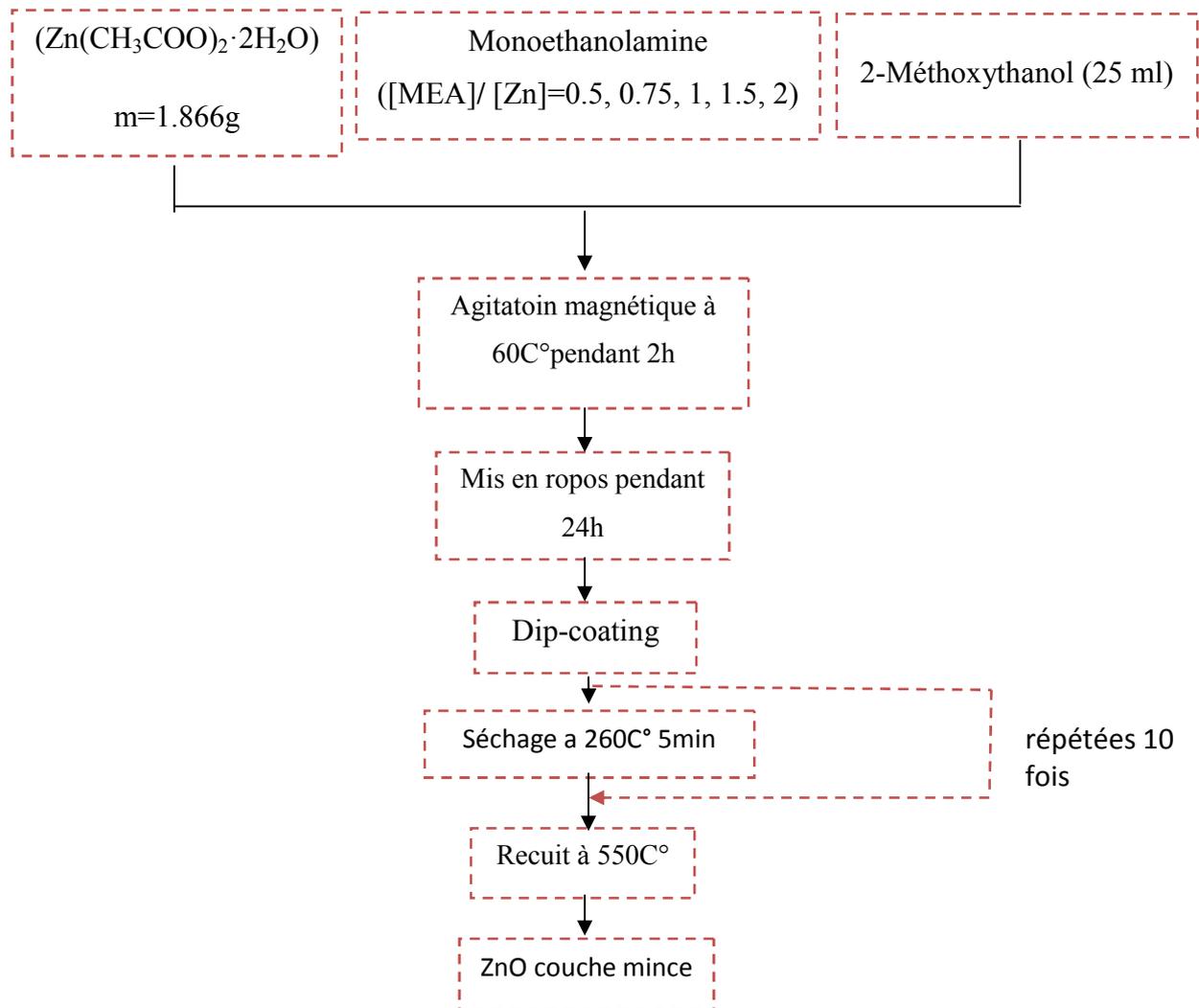


Figure II.9 schéma de la procédure de dépôt de couches minces par la méthode dip-coating

II.3.5 Déposition des couches minces avec la technique dip-coating

Le dépôt des couches a été fait avec la technique dip-coating la photo suivante montre l'appareil dip-coating(model No :HO6TH602)utilisé dans ce travail **Figure II.10**.



Figure II.10 Photo du montage expérimental du dip-coting

Nous avons programé l'appareil comme suit [54] :

Start pos :0mm

Dip leng :150

Dip speed :767m/s

Red speed :767m/s

Dip dur:15sec

Dry dur:5min

II.3.6 Traitement thermique des couches

Un traitement thermique est nécessaire pour obtenir des couches mince du matériau souhaité car les propriétés physiques en dépendent, il s'effectue en deux étape à savoir le séchage et le recuit.

II.3.6.a Séchage des couches

Le séchage des couche mince est une étape très importante et très délicate car elle correspond à l'évaporation des solvant ;c'est donc l'une des causes qui rend la réalisation d'un matériau solide difficile en raison des tensions internes apparaissants lors du séchage et pouvant entrainer la fissuration du matériau.

On a basé sur les études précédentes[53] choisir le temps de séchage. Les couches obtenues sont séchés a 260C°pour 5min.

On a répété les étapes précédentes 10 fois afin d'obtenir un échantillon d'une épaisseur d'ordre nanométrique. La figure ci-dessous présente le four utilisé pour sécher les échantillons.



Figure II.11 Four de séchage

II.3.6.b Recuit thermique des couches

Le recuit des couches est très important, car il permet d'éliminer les espèces organiques présentes dans la solution de départ et de densifier le matériau après le séchage, les groupements alkyles (-OR) sont toujours présents dans le film. Il permet également la fermeture des pores. Il est important à signaler que la température de recuit est étroitement liée à la dilatation thermique, pour cela le substrat doit avoir un coefficient de dilatation thermique proche de celui de la couche mince, car comme il est plus épais il va imposer sa déformation ce qui peut engendrer des failles ou des craquelures destructives suite à la relaxation du film. Nos échantillons ont été recuits à 550°C pour une durée d' **heure**.

II.4 Techniques de caractérisation de films minces

L'optimisation des conditions de préparation est la tâche principale pour obtenir des films de qualité. Ceci doit être effectué sur la base des propriétés structurales, compositionnelles, morphologiques, optiques et électriques détaillées des films obtenus dans différentes conditions de croissance. Dans les sections suivantes, les techniques utilisées pour les caractérisations des films sont discutées brièvement.

II.4.1 Caractérisation structural avec diffraction des rayons X

Les propriétés électriques et optiques des films minces en croissance sont influencées par la nature cristallographique des films. Des études de diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées pour étudier les propriétés cristallographiques des couches minces préparées.

Une substance donnée produit toujours un diagramme de diffraction des rayons X caractéristique, que cette substance soit présente à l'état pur ou en tant que constituant d'un mélange de substances. Ce fait est à la base de la méthode de diffraction de l'analyse chimique. L'analyse par diffraction est utile chaque fois qu'il est nécessaire de connaître l'état de la combinaison chimique des éléments impliqués ou de la phase particulière dans laquelle ils sont présents. Comparée à l'analyse chimique ordinaire, la méthode de diffraction a l'avantage d'être beaucoup plus rapide, ne nécessite qu'un très petit échantillon et n'est pas destructive.

La loi de base impliquée dans la méthode de diffraction de l'analyse structurale est la loi de Bragg. Lorsque les rayons X monochromatiques frappent les atomes dans un réseau cristallin, chaque atome agit comme une source de diffusion. Le réseau cristallin agit comme une série de plans réfléchissants parallèles. L'intensité du faisceau réfléchi à certains angles sera maximale lorsque la différence de trajet entre deux ondes réfléchies provenant de deux plans différents est un multiple entier de λ . Cette condition est appelée loi de Bragg et est donnée par la relation:

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

Où: n est l'ordre de diffraction, λ est la longueur d'onde des rayons X, d est l'espacement entre plans parallèles consécutifs et θ est l'angle de visée (ou le complément de l'angle d'incidence).

Les études de diffraction des rayons X donnent toute une gamme d'informations sur la structure cristalline, l'orientation, la taille cristalline moyenne et le stress dans les films. Les diagrammes de diffraction de l'échantillon obtenus expérimentalement sont comparés aux fichiers de diffraction de poudre standard publiés par le Centre international de données sur la diffraction (ICDD) Figure II.12 [55,56]

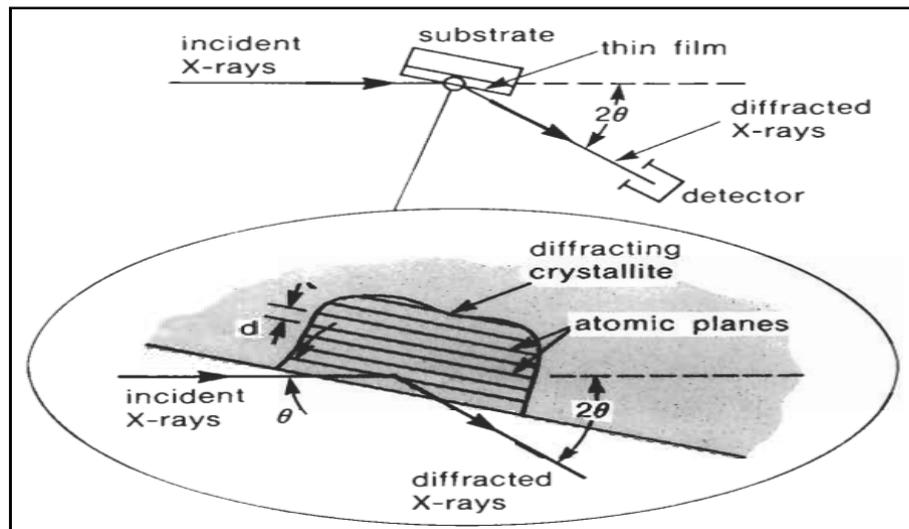


Figure II.12 Caractéristiques de base d'une expérience DRX typique.

II.4.1.a. Détermination de la taille des grains

La taille moyenne des grains du film peut être calculée en utilisant la formule de Scherrer:

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

Où, λ est la longueur d'onde du rayon X et β est la largeur totale à la moitié de l'intensité maximale en radians [26], comme le montre la figure ci-dessous [50].

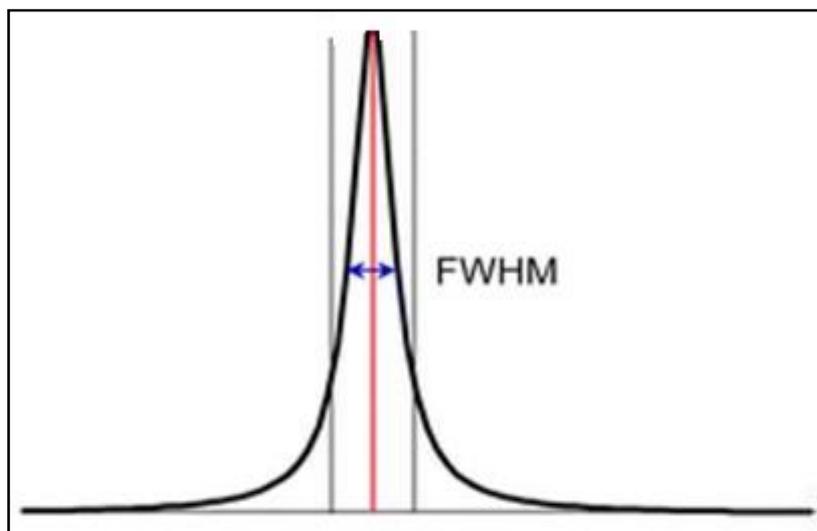


Figure II.13 Illustrer les largeurs de pics FWHM ($\Delta 2\theta = \beta$).

II.4.1.b Détermination des distancs interréticulaires et des paramètres de la cellule

Les valeurs des paramètres de maille pour différents systèmes cristallographiques peuvent être calculés à partir des équations suivantes en utilisant les paramètres (hkl) et l'espacement interplanaire d [55].

$$\text{Système cubique:} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (\text{II.4})$$

$$\text{Système tétragonal:} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{II.5})$$

$$\text{Système hexagonal:} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{II.6})$$

II.4.1.c Détermination du stress

La mesure des paramètres de la cellule donnera une indication sur l'état des contraintes des films. Les contraintes internes peuvent être calculées à partir de l'expression suivante:

$$\sigma = \left[2c_{13} - \frac{(c_{11}+c_{12})c_{33}^{\text{film}}}{c_{13}} \right] e_{zz} \quad (\text{II.7})$$

$$\text{Avec} \quad c_{33}^{\text{film}} = \frac{0.99c_{33}^{\text{cristal}}}{(1-e_{zz})^4} \quad (\text{II.8})$$

$$\text{Et} \quad e_{zz} = \frac{c-c_0}{c_0} \quad (\text{II.9})$$

Avec e_{zz} est la contrainte, et c_{ij} sont des constantes élastiques, par exemple pour ZnO: les valeurs des C_{11} , C_{12} , C_{13} et C_{33} , sont respectivement 209.7 GPa, 121.1GPa, 105.1 GPa puis 210.9 GPa [56, 57].

II.4.2 Caractérisation électrique avec la methode de la sonde à quatre points

La caractérisation des couches mince de ZnO a été effectuée par la méthode des quatre pointes, au moyen d'un dispositif de type « Keithley 2400 source Meter », à l'université de biskra (figure (II.20))



Figure II.14 Dispositif quatre pointes, modèle Keithley 2400 source Meter La méthode.

des quatre pointes est une méthode de mesure rapide et très avantageuse. Le principe de mesure est schématisé sur la figure (II.15).

Un faible courant (I) est appliqué entre les deux contacts externes et la tension (U) est mesurée entre les deux contacts internes. On calcule le rapport U/I qui donne la résistance $R_{mesurée}$. La résistance R mesurée dépend de la géométrie de l'échantillon, et du positionnement des quatre pointes[58,59].

Pour des pointes en ligne et lorsque l'épaisseur du film « e » est négligeable devant la moitié de la distance « a » entre les pointes ($e \ll a/2$). Dans ce cas, la conduction considérée est donnée par:

$$R_{mesuré} = \frac{V}{I} = K \frac{\rho}{d} = KR \dots\dots\dots(II.10)$$

Ou ρ : Résistivité de la couche.

d : Épaisseur.

k : Facteur de correction.

R: Résistance carrée exprimée en (Ω /carrée).

La figure II.15 présente une configuration de la linéaire à quatre points. L'épaisseur de l'échantillon[60].

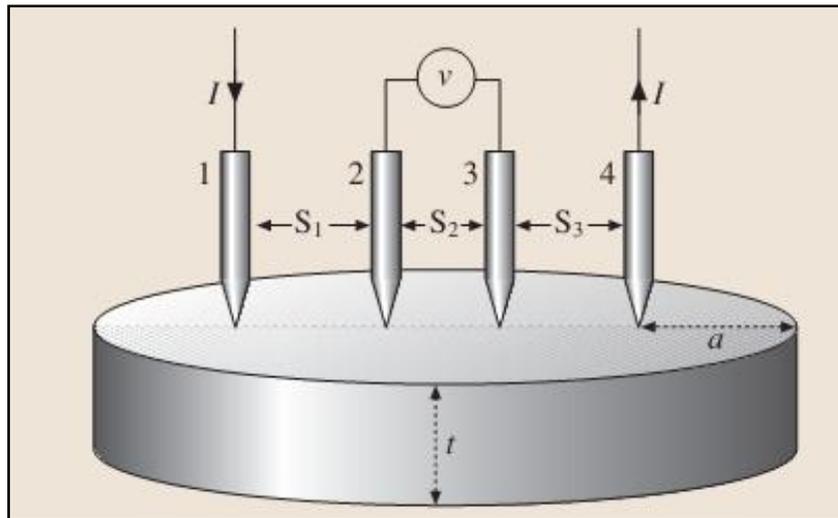


Figure II.15 Configuration de la linéaire à quatre points. L'épaisseur de l'échantillon est t et a est la distance du bord ou de la limite de l'échantillon

II.4.3 Mesures optiques par spectroscopie (UV-VIS)



Figure II.16 photographie du spectrophotomètre UV-visible.

Cette technique repose sur la connaissance des distances entre les anneaux d'interférence dans les spectres de transmission dans le visible et le proche infrarouge. On utilise un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure (II.17)[61]

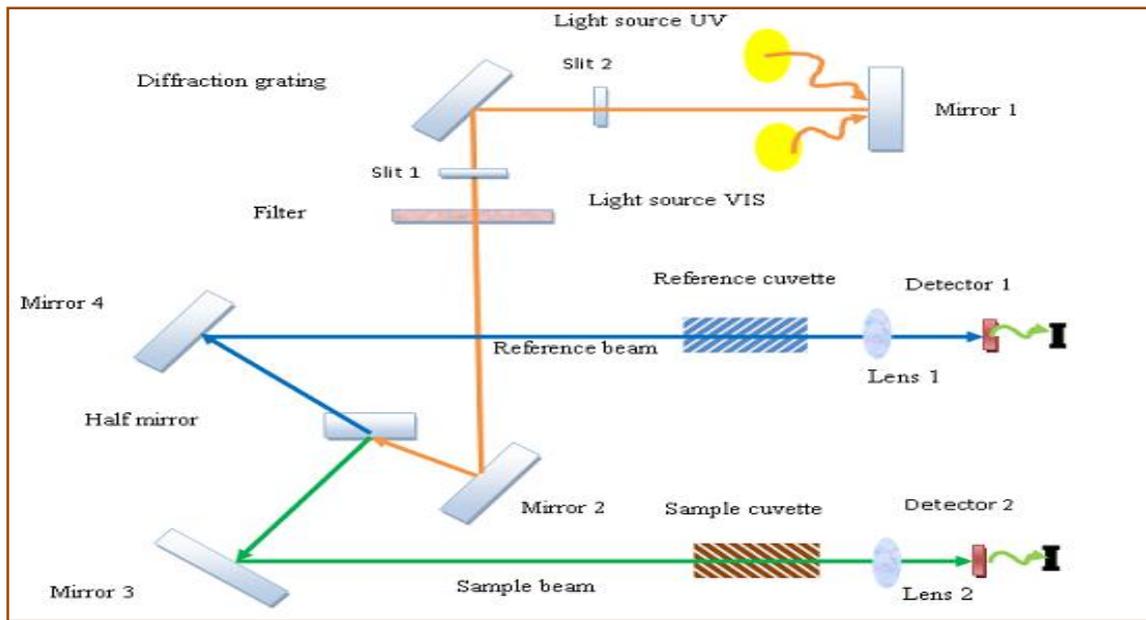


Figure II.17 Principe de fonctionnement des UV-visibles.

A l'aide d'un spectromètre on peut mesurer les propriétés optiques (transmittance, gap d'énergie, énergie d'activation ...) le spectromètre de transmission utilisé est le spectromètre Evolution 220 UV visible spectrophotometre avec double faisceau pour leur référence (verre) l'autre avec l'échantillon (verre-film), sa gamme spectrale s'étend de longueur d'onde $\lambda = 150$ nm à 1100 nm. Les spectres obtenus donnent la variation de transmittance exprimée en pourcentage en fonction de leur longueur d'onde. La figure suivante présente les spectres UV-VIS-NIR du film mince d' In_2O_3 ($m = 0,1$ mol / l), Figure II.18[61]

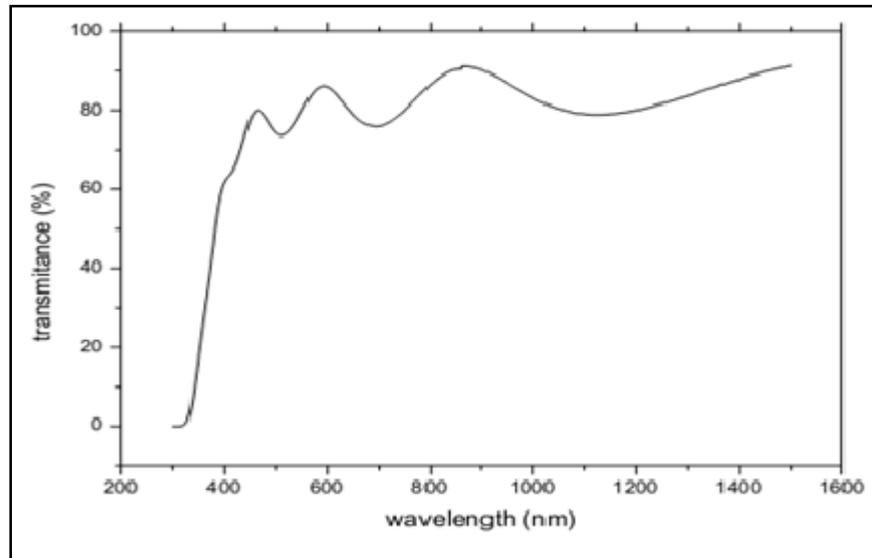


Figure II.18 Spectres de transmittance de In₂O₃ (m = 0,1 mol / l)

De plus, grâce aux interférences, on peut déterminer les paramètres suivants: L'épaisseur du film, le gap optique, le désordre, le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction peuvent être calculés [61].

a. Le coefficient d'absorption

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur du film, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de transmittance T en (%) qui correspond à l'énergie selon la loi de Beer-Lambert:

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \tag{II.11}$$

Où:
$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha d) = \frac{T}{100} \tag{II.12}$$

Où: I_0 est l'intensité lumineuse incidente, I l'intensité lumineuse transmise, α coefficient d'absorption et d l'épaisseur du film. Cette relation peut être écrite:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \tag{II.12}$$

Si nous exprimons T (λ) dans (%), cette expression devient:

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

Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions avec toutes les interfaces; air / film, air / substrat [61]

b. Gap optique

En haute énergie, l'absorption résulte des transitions électroniques entre les larges états de bande à bande. Il est généralement décrit par la loi Tauc:

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

$h\nu$ est l'énergie du photon, E_g est l'écart optique m et A sont des constantes, m caractérise le type de transition optique et prend les valeurs $1/2$, 2 ($1/2$ pour les transitions directes permises ou 2 pour les transitions indirectes autorisées). Afin de déterminer la nature de la transition à partir des films produits dans cette étude, nous allons tracer les courbes

$$(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu) \quad [61].$$

Nous pouvons obtenir la valeur E_g telle qu'elle apparaît sur la figure (II.19)[30]:

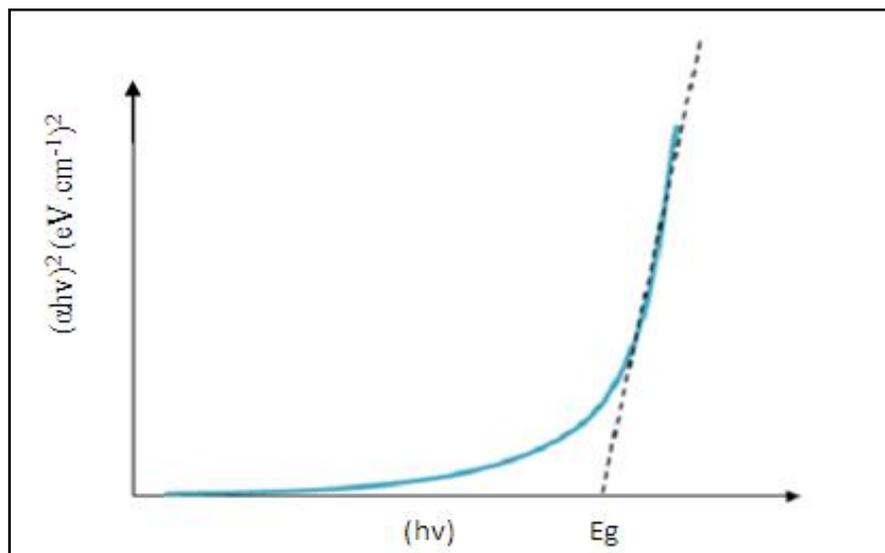


Figure II.19 Détermination De E_g .

c. Energie de queue d'Urbach

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre matériel est l'énergie d'Urbach. Selon la loi d'Urbach de l'expression du coefficient d'absorption est comme suit:

$$\alpha = \alpha_0 \exp \frac{hv}{E_{00}} \dots \dots \dots (II.16)$$

En dessinant le $\ln(\alpha)$ en fonction de hv , on peut déterminer la valeur E_{00} :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{hv}{E_u} \dots \dots \dots (II.17)$$

La figure suivante présente comment on peut estimer E_{00} [61].

- Où : – α_0 est une constante ;
- E_u : Energie d'Urbach ;

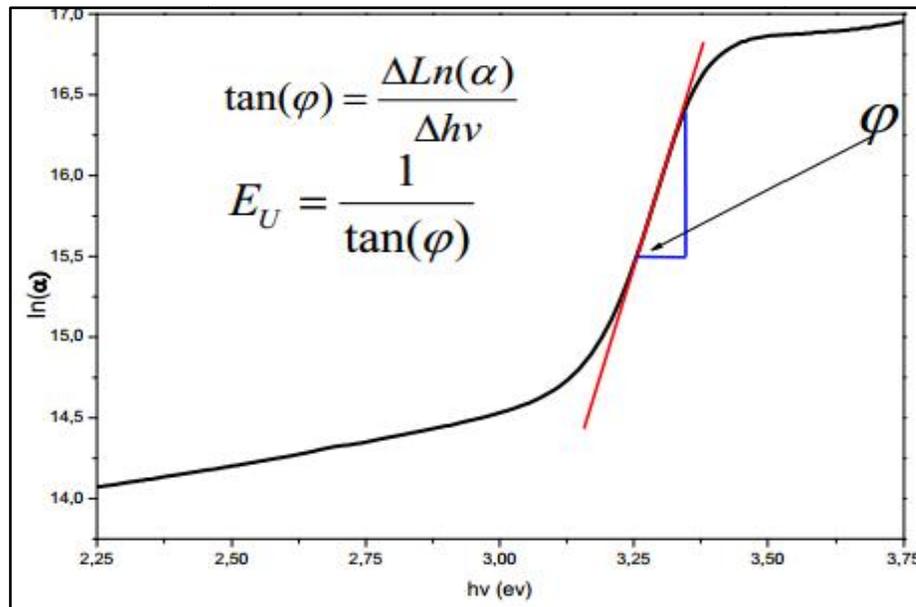


Figure II.20 Détermination du trouble par extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de hv .

Chapitre III

Résultats et Discussions

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats obtenus dans ce travail, concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnO avec la méthode sol gel et déposées par la technique Dip-coating. Nous avons étudié l'influence de la concentration du catalyseur sur les différentes propriétés structurales, optiques et électriques des couches de ZnO.

Les techniques de caractérisation adoptées dans ce travail sont : La diffraction des rayons X pour l'étude de la structure, la taille des grains et les contraintes. La transmission et l'absorbance optique dans l'ultra-violet et le visible pour la détermination des propriétés optiques fondamentales, en l'occurrence, la transmission, le gap optique et l'énergie d'Urbach. Enfin, la technique de quatres pointes pour mesurer la résistivité électrique.

Notons que ces différentes méthodes de caractérisation ont été développées dans le chapitre II.

III.1 Caractérisations structurales par Diffraction de rayons X(DRX)

III.1.1 Les propriétés structurales

Les caractéristiques structurelles des couches minces de ZnO ont été basées sur la diffraction des rayons X où les échantillons sont subis au rayonnement X, provenant de l'émission K_{α} du cuivre de longueur d'onde $\lambda=1.5406\text{\AA}$. L'enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle d'incidence nous a permis la détermination de son nature cristalline ou amorphe.

III.1.1.1 Analyse des spectres des rayon X

La détermination de structure et de la phase est réalisée par une comparaison des spectres obtenus avec les datas des fichiers ASTM (American society for Testing and Materials). La figure (III.1) montre le fichier ASTM de l'oxyde de ZnO[62].

36-1451		Wavelength= 1.5418				
ZnO	2 θ	Int	h	k	l	
Zinc Oxide	31.796	57	1	0	0	
	34.451	44	0	0	2	
	36.283	100	1	0	1	
Zincite, syn	47.560	23	1	0	2	
Rad.: CuK α 1 λ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	56.653	32	1	1	0	
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. 1/1cor.:	62.921	29	1	0	3	
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)	66.441	4	2	0	0	
	68.025	23	1	1	2	
	69.164	11	2	0	1	
	72.630	2	0	0	4	
	77.028	4	2	0	2	
Sys.: Hexagonal S.G.: P6 ₃ mc (186)	81.450	1	1	0	4	
a: 3.24982(9) b: c: 5.20661(15) A: C: 1.6021	89.699	7	2	0	3	
α : β : γ : Z: 2 mp:	92.881	3	2	1	0	
Ref: Ibid.	95.405	6	2	1	1	
	90.720	4	1	1	4	
	103.062	2	2	1	2	
	104.253	5	1	0	5	
Dx: 5.675 Dm: SS/FOM: F27 = 131(.0071 , 29)	107.558	1	2	0	4	
	110.525	3	3	0	0	
ω : $\eta\beta$: 2.013 $\omega\gamma$: 2.029 Sign: + 2V:	116.428	8	2	1	3	
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1, 504	121.737	4	3	0	2	
	125.367	1	0	0	6	
	134.150	3	2	0	5	
	136.752	1	1	0	6	
Color: Colorless	138.758	2	2	1	4	
Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). $a(1_{obs}) = \pm 0.01$. A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white.PSC: hP4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.	143.195	3	2	2	0	

Figure III.1 fiche ASTM de ZnO.

III.1.1.2 Effet de la concentration du catalyseur sur les propriétés structurales de ZnO

Les figures (III.2-6) représentent les spectres de diffraction de rayon X pour les couches minces de ZnO préparée avec différentes quantités molaires du catalyseur. Le catalyseur utilisé est le Monoethanolamine.

la comparaison avec la base des données ASTM Figure (III.1-6) montre que les couches obtenues n'est autre que des couche de ZnO cristallisé dans la structure hexagonale (wurtzit).

On observe que les directions de croissance se varient selon le rapport molaire du catalyseur.

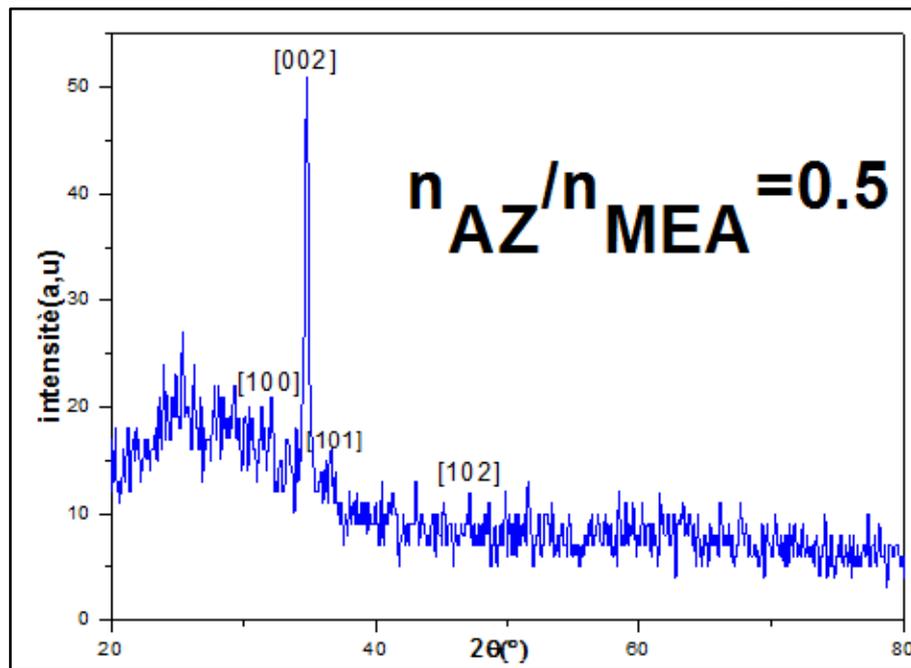


Figure III.2 Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO pour $n_{AZ}/n_{MEA}=0.5$

La figure III.2 montre l'évolution du spectre DRX pour les couche mince de ZnO où la quantité molaire du catalyseur égale le double de celle de l'acétate de zinc ; $n_{AZ}/n_{MEA}=0.5$.

n_{AZ} : nombre de mole de l'acétate de zinc.

n_{MEA} : nombre de mole de monoethanolamine.

On noté que le rôle du catalyseur dans une réaction chimique est d'accélééré cette réaction, il ne fait partie ni des produits, ni des réactifs et n'apparait donc pas dans l'équation bilan de cette réaction.

Le spectre III.2 montre un pic à la position 34.87° avec une intensité 50.81%. La compariason avec les données du fichiers ASTM (Le figure III.1) montre que le pic obetnu est le pic (002) de ZnO cristalisé dans la structure Wurtzite. La direction perpoducilaire à ce plan est [002] qui est parallèle à l'axe C, donc normale à la surface libre de l'échantillon et qui exige une faible énergie de formation. .

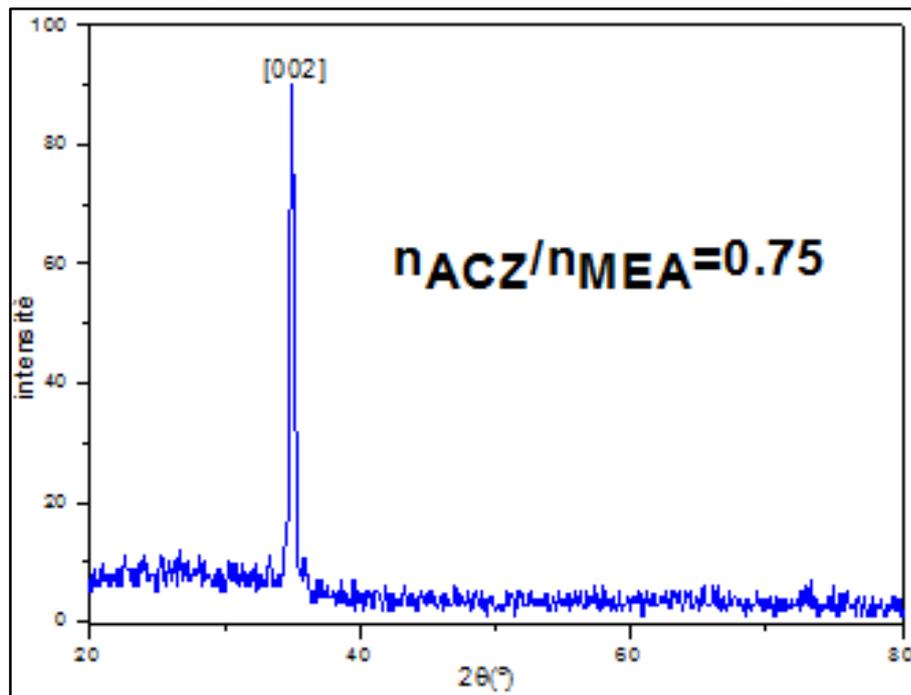


Figure III.3 Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO pour $n_{ACZ}/n_{MEA}=0.75$

Le figure III.3 : Pour le rapport molaire $n_{ACZ}/n_{MEA}=0.75$, on remarque, comme auparavant, un seul pic (002) à la position 35° mais avec une intensité de l'ordre de 90%. On constate l'évolution de la coissance cristalline selon cette direction avec l'augmentation de la quantité molaire du catalyseur.

On conclut que la croissance cristalline des couches minces de ZnO est accéléré avec l'augmentation de la quantité du catalyseur (MEA).

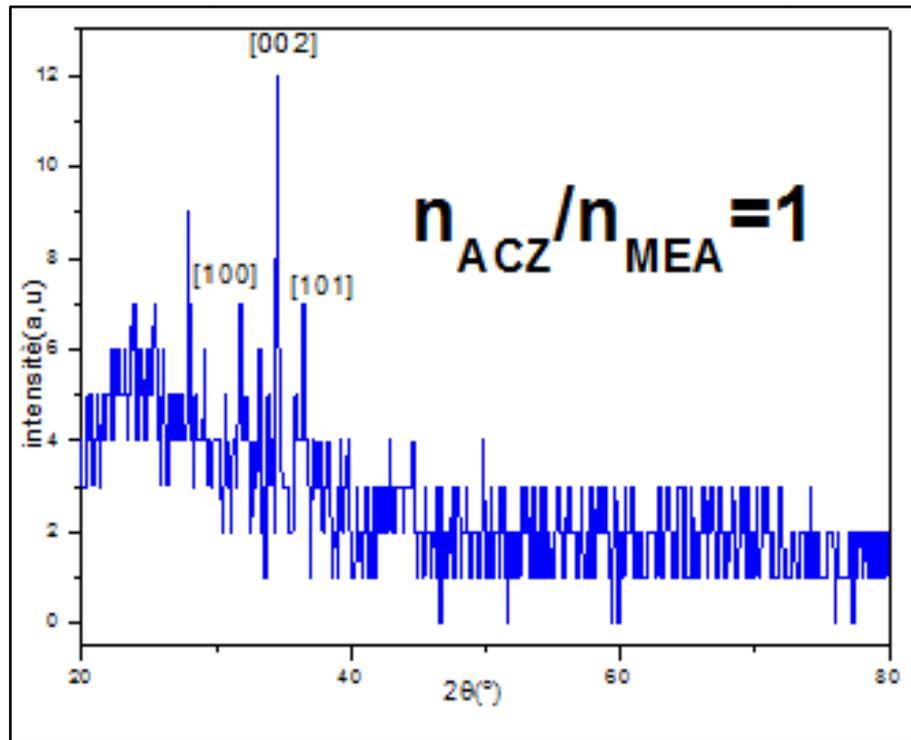


Figure III.4 Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO pour $n_{ACZ}/n_{MEA}=1$

La figure III.4 : Pour le rapport molaire $n_{ACZ}/n_{MEA}=1$, le spectre montre qu'en plus du pic (002), il y a l'apparition de nouveaux pics (100) et (101) aux positions 31.8° et 36.3° respectivement, qui correspondent à une croissance parallèle à la surface du substrat, mais la direction (002) est toujours la direction privilégiée de la croissance cristalline, ce qui est montré par l'intensité importante de ce pic par rapport aux autres directions.

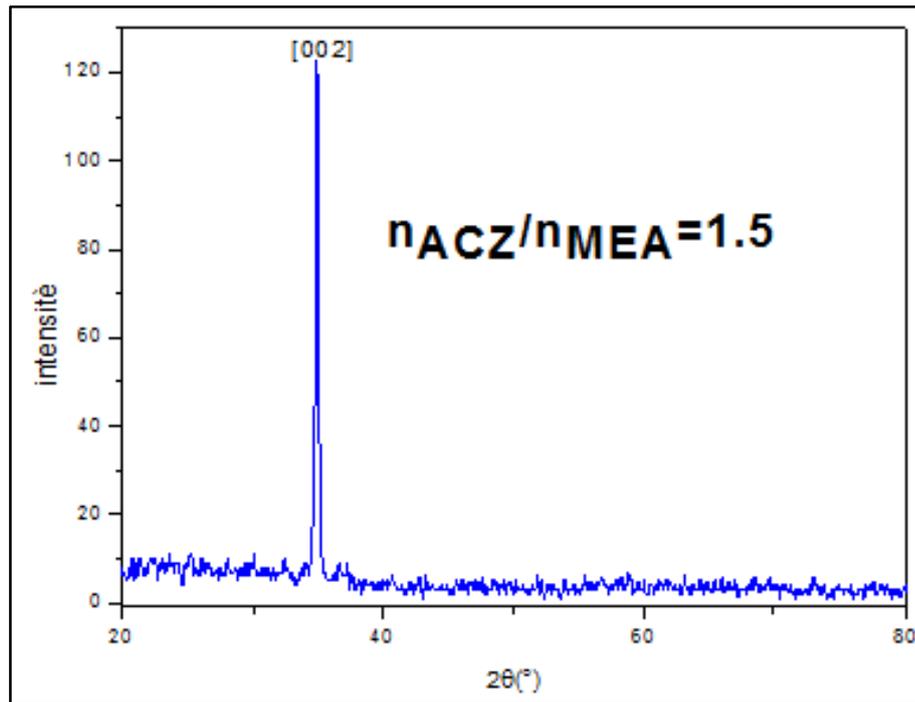


Figure III.5 Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO pour $n_{ACZ}/n_{MEA}=1.5$.

Le figure III.5 : On observe une autre fois la dominance du pic (002) à la position 34.62° avec une intensité 120% pour un rapport molaire $n_{ACZ}/n_{MEA}=1.5$. L'intensité importante est expliqué par la bonne cristallisation des couches de ZnO selon cette direction. On conclus que cette direction est privilégié pour la croissance.

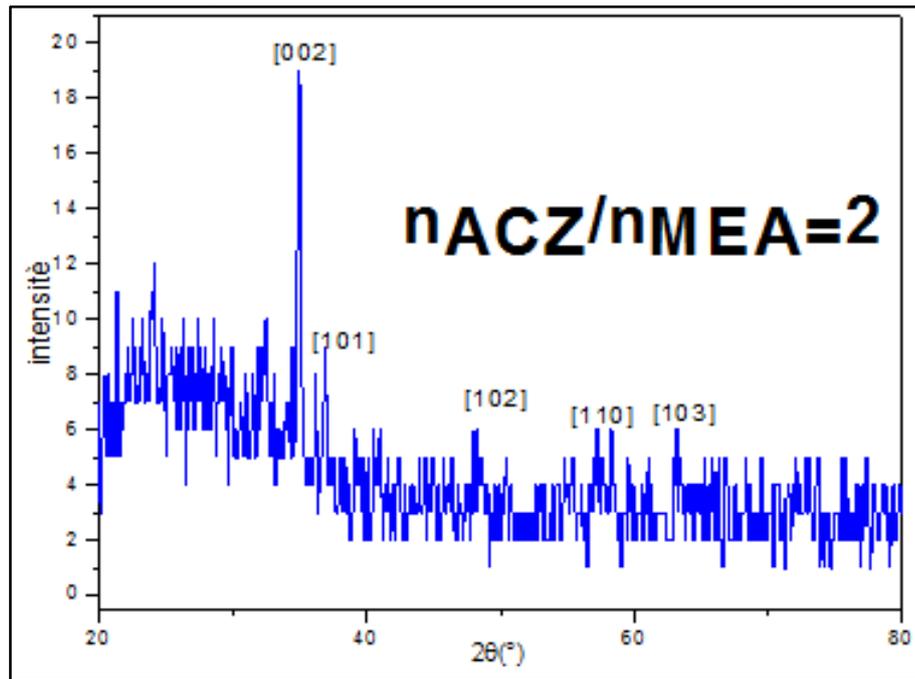


Figure III.6 Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO pour $n_{ACZ}/n_{MEA}=2$.

Le figure III.6 : A cette rapport molaire ($n_{ACZ}/n_{MEA}=2$) où la quantité molaire du MEA est la moitié du celle de l'acétate de zinc, on observe un pic (002) à la position 34.84° avec intensité 18.81% et des pics (101), (102), (110) et (103) aux positions $37.03^\circ, 48.06^\circ, 57.12^\circ, 62.91^\circ$ respectivement mais l'intensité de ces pics est très faible. On constate que pour une quantité de catalyseur faible, la vitesse de croissance est faible.

A partir des remarques auparavant, On conclut que le rapport molaire du monoethanolamine par rapport à l'acétate de zinc influe beaucoup sur la cinétique de croissance des films de ZnO et que la direction [002] est une direction de croissance privilégiée avec une bonne intensité pour les rapports molaires (n_{ACZ}/n_{MEA}) 0.5, 0.75 et 1.5

III.1.1.3 Calcule de la taille des grains

La taille de grain a été calculée en utilisant la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction selon l'équation de Scherrer donnée ci-dessous :

$$D = \frac{0.9 \times \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.1})$$

λ : est la longueur de d'onde du faisceau de rayon X, θ est l'angle de diffraction et β est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian.

• Exemple de calcul de la taille des grains

Nous avons calculée la taille des grains, des diverses couches de ZnO, à partir des spectre de diffraction DRX en utilisant « l'origine 8 », c'est un logiciel qui nous permet de calculer la largeur à mi-hauteur et de diterminer la position exacte du pic 2 θ .

Les figure (II.7) montrent un exemple explicatif comment calculer la taille du grain et les paramètres de la maille élémentaire a et c. On a pris l'échantillon du rapport molaire $n_{ACZ}/n_{MEA}=1$ comme exemple.

A partir de la figure (III.7) on a :

L'angle de diffraction : $2\theta_{002}=x_c=34.4^\circ$

La largeur à mi-hauteur $\beta=FWHM=0.17$

En exploitant ces résultats dans l'équation de Scherrer (III.1), on trouve que la taille des grains de cette echantillon égale 37.05 nm.

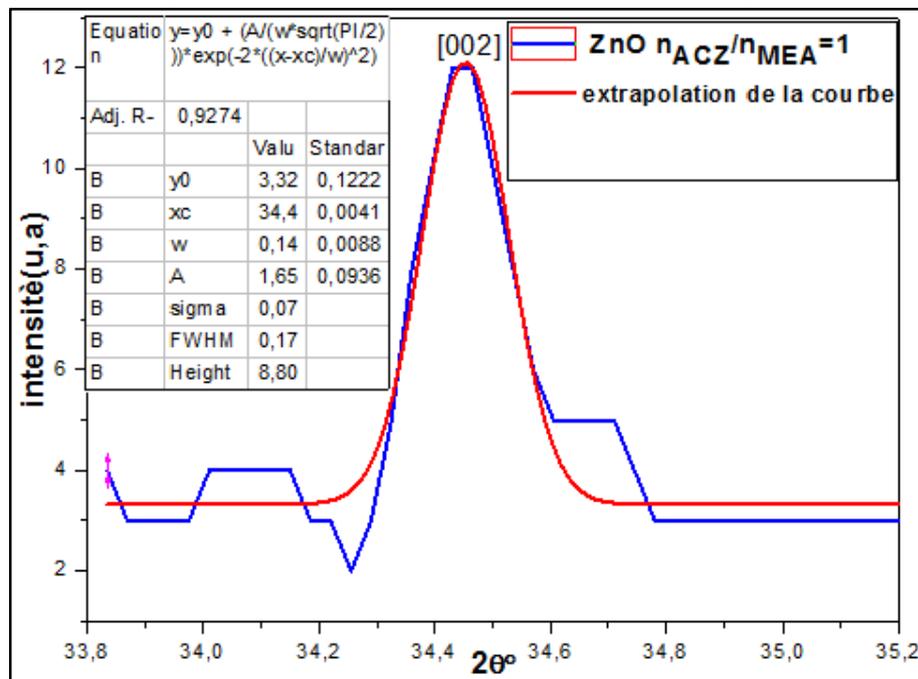


Figure III.7 Illustration montre la largeur à mi-hauteur et la position du pic (002) de la couche de ZnO pour $n_{ACZ}/n_{MEA}=1$

La figure (III.7) est un extrait du logiciel origine 8. Elle montre l'extrapolation Gaussienne du pic (002) et nous permet de calculer la largeur à mi-hauteur et la position exacte du pic.

n_{ACZ}/n_{MEA}	la taille des grains D (nm)
0,5	23,84
0,75	21,72
1	37,05
1,5	29,72
2	28,7

Tableau III.1 Valeurs de la taille des grains pour différentes concentration du catalyseur

Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs de la taille des grains obtenus pour différentes valeurs des rapports molaires du catalyseur MEA. La taille des grains minimale est enregistrée pour le rapport molaire $n_{AZ}/n_{MEA}=0,75$, elle est de l'ordre de 21,72 nm.

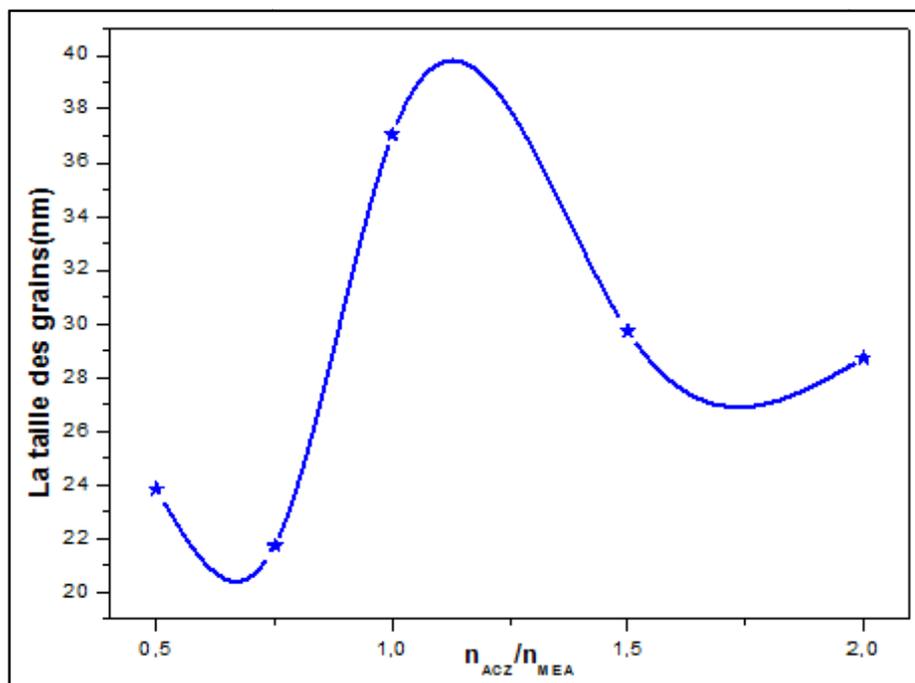


Figure III.8 Variation de la taille des grains des couches minces de ZnO en fonction du rapport molaire n_{AZ}/n_{MEA}

La figure (III.8) montre l'évolution de la taille des grain en fonction du rapport molaire entre l'acétate de zinc et le monethanolamine ; on remarque l'augmentation de la taille des grains avec le rapport molaire jusqu'à le rapport $n_{AZ}/n_{MEA} = 1$, ensuite on enregistre une diminution de la taille des grains pour les valeurs $n_{AZ}/n_{MEA} = 1,5$ et 2 , cette diminution est, probablement due par l'émergence d'autres plans de croissance (100) et (101).

La valeur minimale de la taille des grains est enregistré pour le rapport molaire $n_{AZ}/n_{MEA} = 0.75$, elle est de l'ordre de $21,72\text{nm}$. Cette valeur est relativement petite par rapport la littérature [63]

III.1.1.4 Calcul des paramètres de la maille élémentaire (a,c)

L'évaluation des paramètres a et c nous donnera une idée sur les contraintes dans les couches élaborées. Pour calculer les paramètres a et c on utilise d'équation suivante :

$$d = \frac{a}{\sqrt{\left(\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk)+l^2\frac{a^2}{c^2}\right)}} \quad (\text{III.2})$$

• Exemple de calcul des paramètres de la maille élémentaire (a, c)

On prend le pic (002) pour calculer les paramètre a et c, où la position du pic est $2\theta_{002} = \alpha = 34.78^\circ$ comme il est enregistré dans la figure (III.9)

Et d'après l'équation de Bragg :

$$2d_{(002)} \times \sin \theta_{(002)} = n\lambda \quad \text{avec } n=1 \text{ et } \lambda=0.154056 \text{ nm} .$$

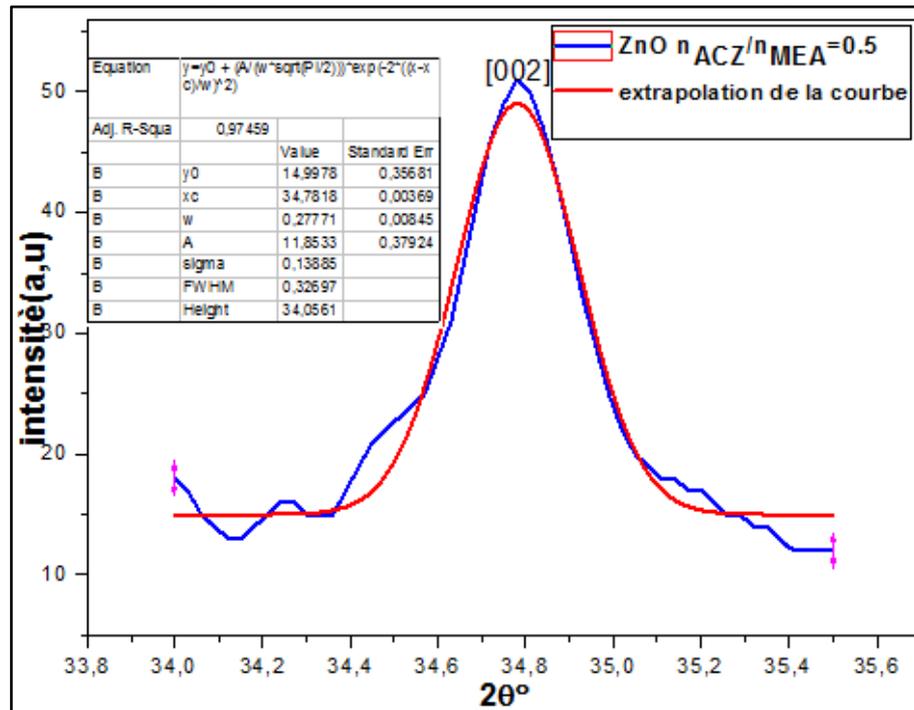


Figure III.9 Spectre de diffraction des rayons X : pic (002) de l'échantillon de ZnO avec $n_{ACZ}/n_{MEA}=0.5$

$$2d_{002} \times \sin \theta_{002} = 0.154058 \quad \Rightarrow \quad d_{(002)} = \frac{0.154056}{2\sin 34.78}$$

On trouve : $d=0.2576 \text{ nm}$

D'après la structure hexagonale, on a [62] : $\frac{a}{c} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.63$

$$\Rightarrow \quad d = \frac{a}{\sqrt{\left(\frac{4}{3}(0^2+0^2+0)+2^2+\frac{a^2}{c^2}\right)}} = 0.2576 \text{ nm}$$

Alors : $a = 0.316 \text{ nm}$

$$c=a*1.63 \quad \Rightarrow \quad C=0.5152 \text{ nm.}$$

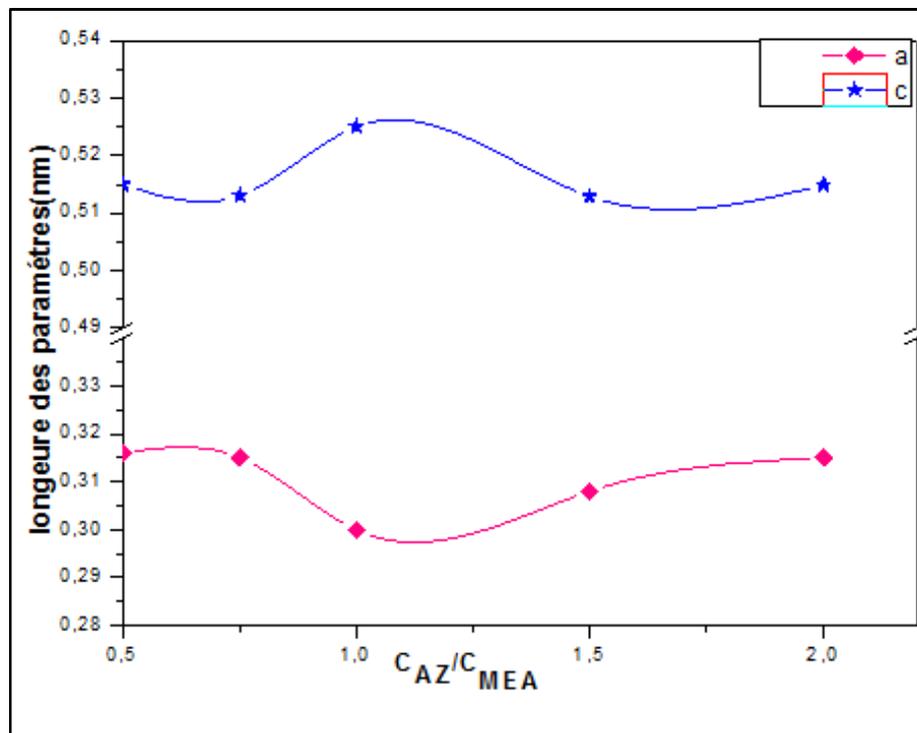
- Les valeurs expérimentales des paramètres de la maille de l'échantillon $n_{ACZ}/n_{MEA}=0.5$ sont ($a=0.318 \text{ nm}, c=0.519 \text{ nm}$)

Le tableau ci-dessous regroupe les différentes valeurs expérimentales des paramètres a et c trouvées pour différents rapport molaires n_{ACZ}/n_{MEA} .

n_{ACZ}/n_{MEA}	a (nm)	c (nm)
0,5	0.316	0.515
0,75	0.315	0.513
1	0.300	0.525
1,5	0.308	0.5129
2	0.315	0.5149

Tableau III.2 tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour les paramètres a et c.

Les résultats trouvés sont proches des résultats obtenus par les travaux précédents [62]



La figure III.10 Variation de la taille des grains en fonction de la concentration du catalyseur

La variation de paramètres a et c est schématisé dans la figure III.10, cette dernière met en relief que tous les échantillons ont des valeurs proches sauf dans le cas $n_{ACZ}/n_{MEA}=1.0$. où a diminue et c augmente. Cette remarque peut être expliquée par l'émergence d'autres plans de croissance (100) et (101), comme le montre le spectre DRX de cet échantillon (fig. III. 4), au détriment de l'orientation privilégiée [002].

III.1.1.5 Les contraintes

Le tableau (III.3) représente la variation des contraintes en fonction de la quantité du catalyseur, en utilisant les relations (II.10), (II.11) et (II.12).

n_{ACZ}/n_{MEA}	σ (GPa)
0,5	4.51
0,75	5.785
1	3.59
1,5	6.05
2	4.587

Tableau III.3 la variation des contraintes en fonction de la concentration du catalyseur

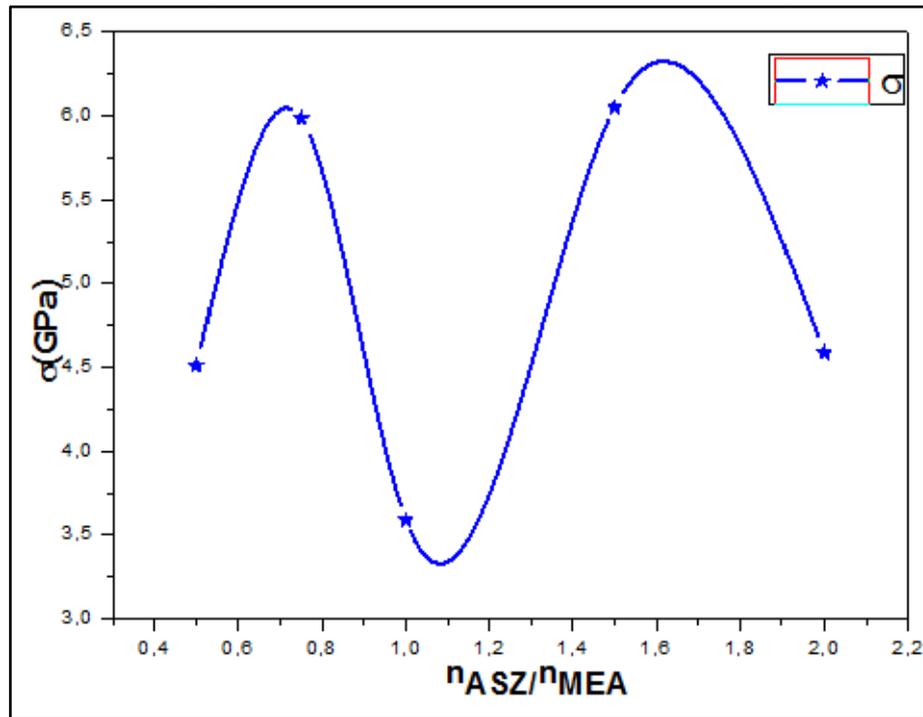


figure III.11 la variation des contraintes en fonction de la concentration du catalyseur

La figure III.11 montre la variation des contraintes en fonction de n_{AZ}/n_{MEA} . Les valeurs des contraintes trouvées sont entre 3,5 et 6 GaP.

L'interprétation de cette variation on peut le faire par la combinaison avec la variation de la taille de grains, comme le montre la figure III.12.

On constate qu'il y a une relation inverse entre la valeur moyenne des contraintes et la taille des grains. On peut interpréter l'augmentation des contraintes à partir de la diminution de la taille moyenne des cristallites. Cette dernière engendre l'augmentation des joints des grains qui vont créer des défauts dans le réseau cristallin, ces derniers provoquent l'augmentation des contraintes et vice versa. [64].

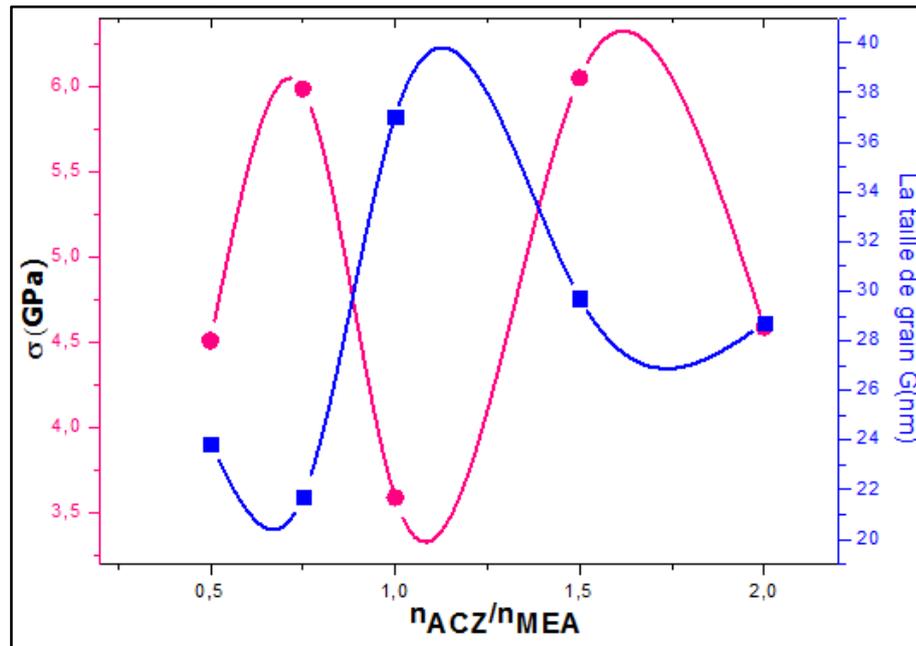


figure III.12 la variation de la taille des grains et les contraintes en fonction de la concentration du catalyseur

III.2. Caractérisations optiques par spectrophotomètre UV-VISIBLE

III.2.1 Spectres de transmittance

La transmittance optique de nos films minces de ZnO a été faite par spectroscopie Evolution 220 U.V visible Spectrophotometer . Ce qui donne la transmittance en fonction de longueur d'onde. Les courbes de transmittance de nos échantillons de ZnO sont illustrées dans la figure III.13

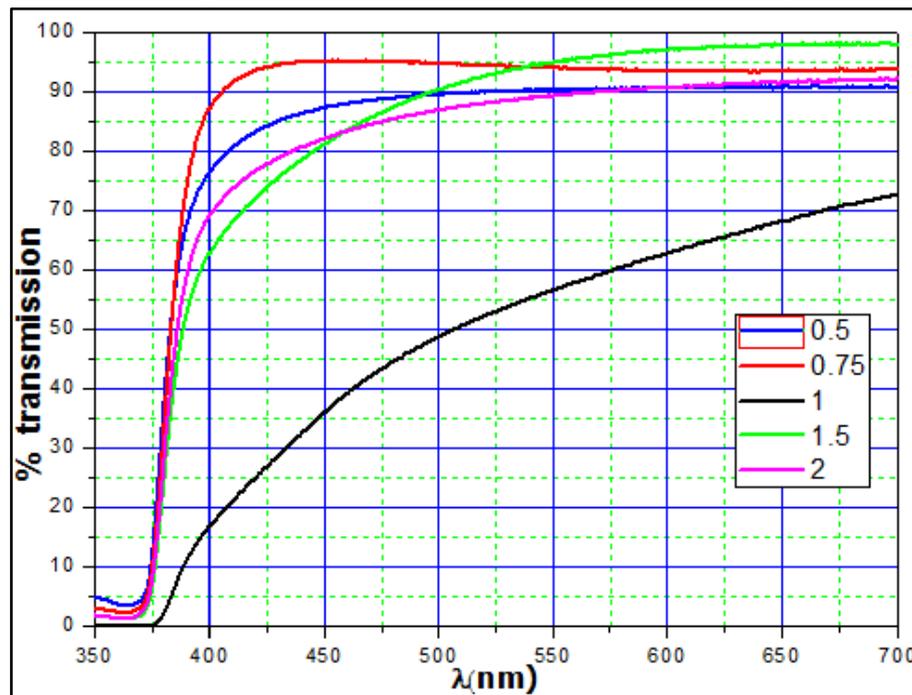


Figure III.13: Spectres de transmittance de films minces de ZnO élaborés pour différents rapport n_{AZ}/n_{MEA} .

La figure (III.13) représente les Spectres de transmittance des couches minces de ZnO pour différentes quantité molaires du catalyseur monoéthanolamine (0.5, 0.75, 1, 1.5 et 2).

En remarque que le domaine inférieur à 400 nm concentration du catalyseur n'influe pas sur la transmittance, cette gamme correspond à l'absorption fondamentale du gap optique.

Dans le domaine supérieur à 400 nm, la transmittance augmente, elle est dans l'intervalle 72-96%.

La transmittance maximale a été enregistré aux rapports molaires du catalyseur $n_{ACZ}/n_{MEA}=0.75$ (95%) et $n_{ACZ}/n_{MEA}=1.5$ (96%) et la valeur la plus faible est enregistrée aux rapports $n_{ACZ}/n_{MEA}=1$ (62%).

A $n_{ACZ}/n_{MEA}=0.5$ et $n_{ACZ}/n_{MEA}=2$ la transmittance est (89%) et (91%) respectivement.

III.2.2 Spectre de l'absorbance

III.2.2.1 l'énergie de gap optique

Les figures (III.14-III.23) indiquent le spectre de l'absorption (à gauche) et les courbes de la deuxième dérivée de l'absorbance (à droite) de ZnO pour différentes quantités molaires du catalyseur.

On observe que l'échantillon $n_{AZ}/n_{MEA}=1,5$ qui a une transmittance minimale a une absorbance maximale, cette remarque est logique, parce que en négligeant l'effet de la réflexion on a $T+A=1$

On a calculé les valeurs de l'énergie de gap à partir des relations suivantes [65]:

$$E_g(eV) = hv = \frac{1240}{\lambda(nm)} \quad (III.3)$$

Avec : $E_g(eV)$ =gap optique.

$hv(eV)$ =l'énergie du photon.

$\lambda(nm)$ =longueur d'onde .

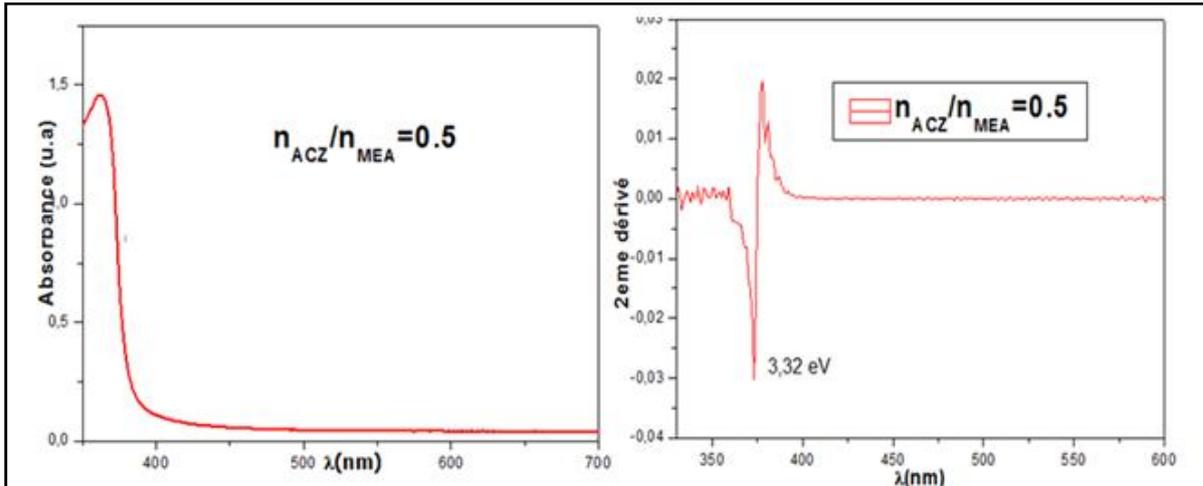


Figure III.14 spectre de l'absorption des couches minces ZnO à $n_{ACZ}/n_{MEA} = 0.5$

Figure III.15 courbes de la deuxième dérivée de l'absorbance à $n_{ACZ}/n_{MEA} = 0.5$

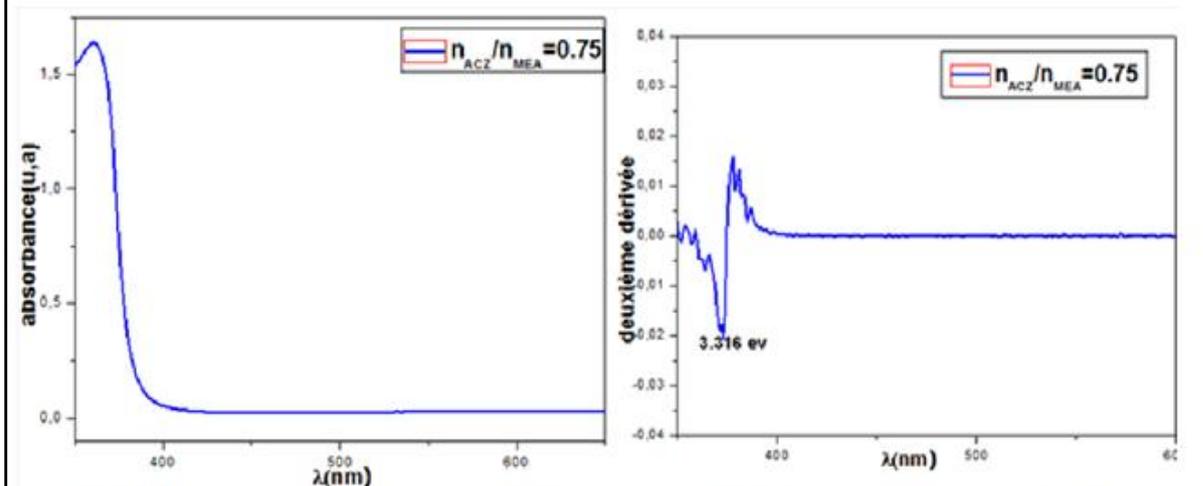


Figure III.16 spectre de l'absorption des couches minces ZnO à $n_{ACZ}/n_{MEA} = 0.75$

Figure III.17 courbes de la deuxième dérivée de l'absorbance à $n_{ACZ}/n_{MEA} = 0.75$

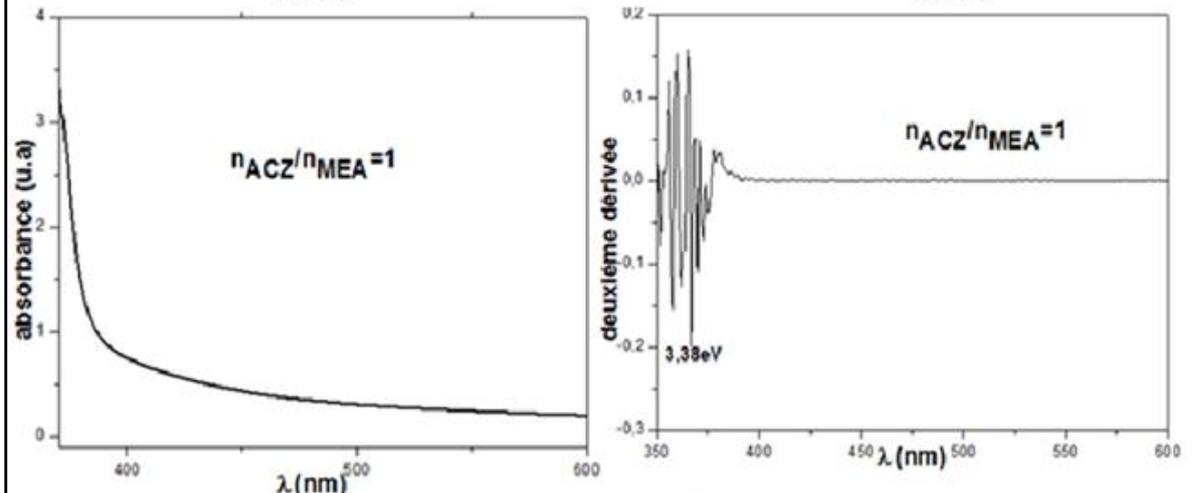


Figure III.18 spectre de l'absorption des couches minces ZnO à $n_{ACZ}/n_{MEA} = 1$

Figure III.19 courbes de la deuxième dérivée de l'absorbance à $n_{ACZ}/n_{MEA} = 1$

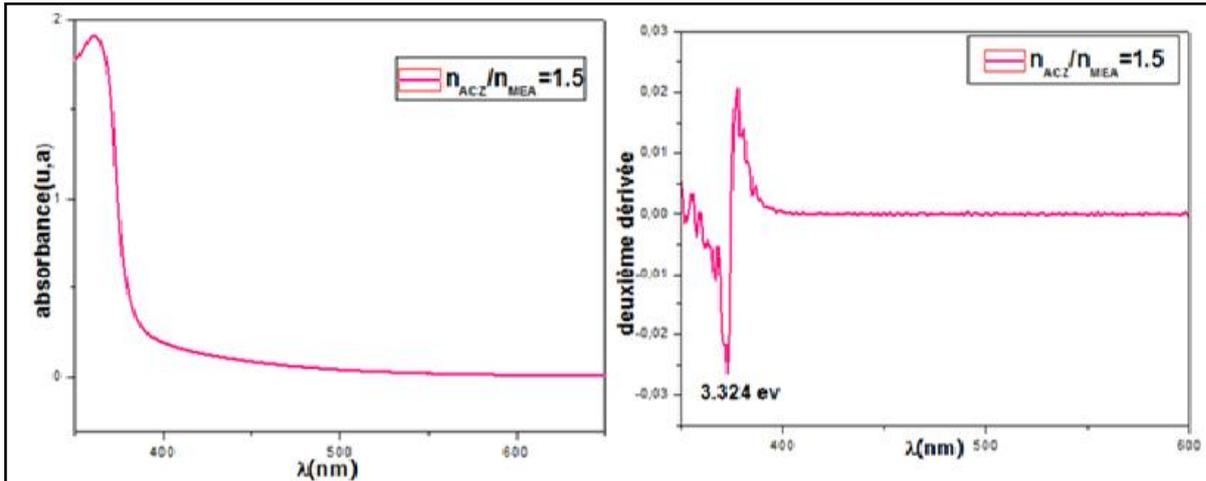


Figure III.20 spectre de l'absorption des couches minces ZnO à $n_{ACZ}/n_{MEA}=1.5$

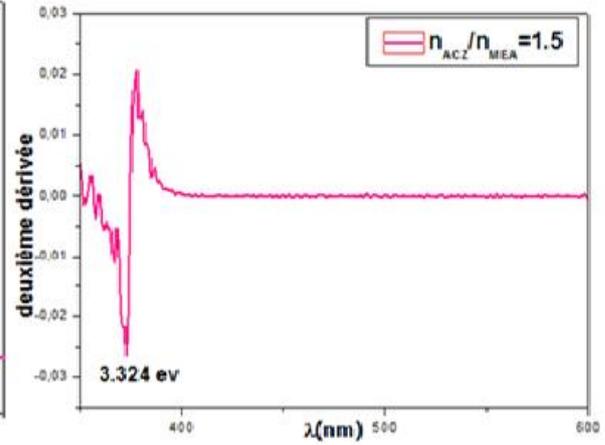


Figure III.21 courbes de la deuxième dérivée de l'absorbance à $n_{ACZ}/n_{MEA}=1.5$

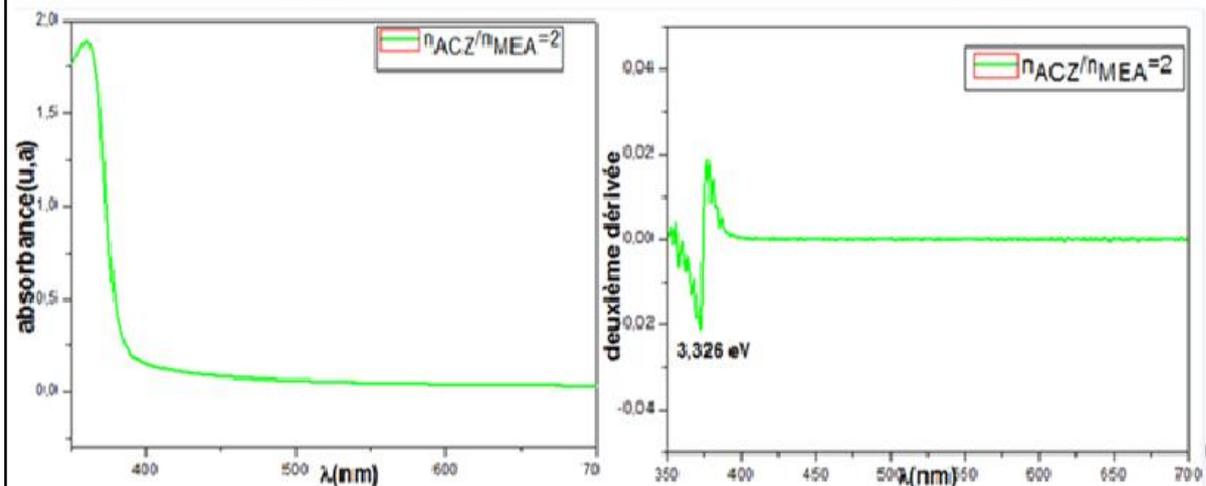


Figure III.22 spectre de l'absorption des couches minces ZnO à $n_{ACZ}/n_{MEA}=2$

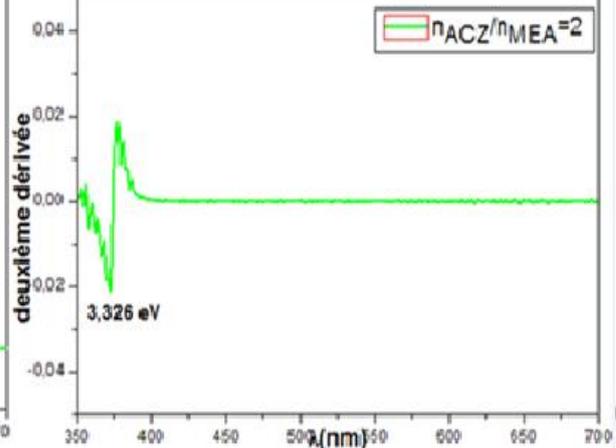


Figure III.23 courbes de la deuxième dérivée de l'absorbance à $n_{ACZ}/n_{MEA}=2$

Pour avoir la valeur exacte de bord d'absorption, qui est considéré comme étant le gap optique du matériau, il faut tracer les courbes de la deuxième de l'absorbance.

La variation de gap optique avec la la quantité molaire du catalyseur est présenté au tableau suivant :

n_{ACZ}/n_{MEA}	$E_g(eV)$
0.5	3.332
0.75	3.316
1	3.38
1.5	3.324
2	3.326

Tableau III.4 la variation de gap optique en fonction de la concentration du catalyseur.

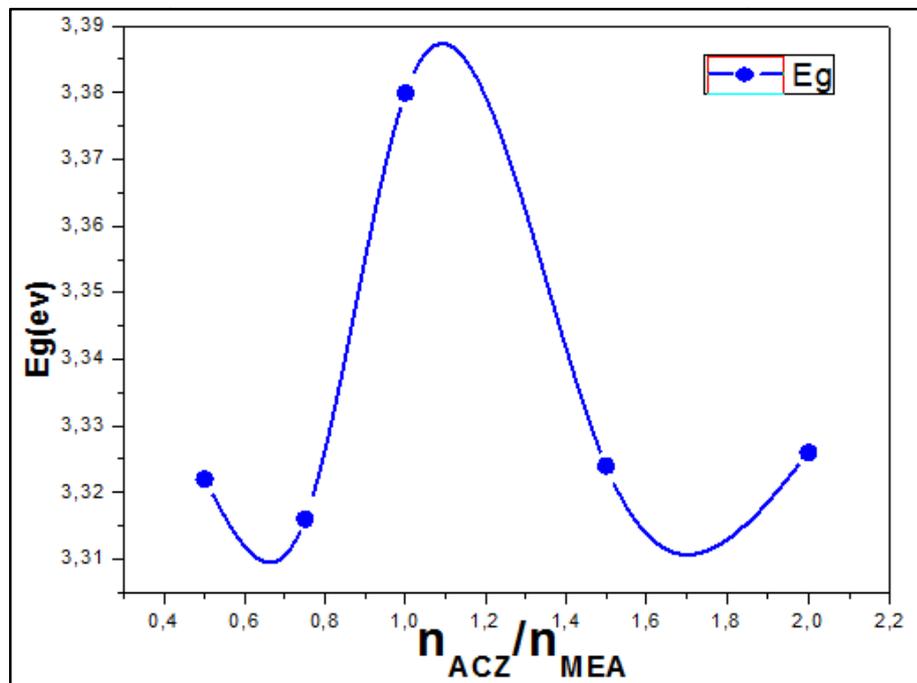


Figure III.24 la variation du gap optique en fonction de la quantité molaire du catalyseur.

Sur la figure III.24, nous avons rapporté la variation du gap optique avec le rapport molaire n_{AZ}/n_{MEA} . On voit clairement que pour tout les rapport, la valeur du gap est de l'ordre de 3,32 eV sauf pour le rapport molaire $n_{AZ}/n_{MEA} = 1$ où le gap optique égale 3,38eV. Cette échantillon est toujours représent une exception dans notre étude. Cette valeur maximale du gap on peut l'expliquer par la taille des grains maximale correspond à cette échantillon (32.05 nm) et alors un taux des défauts cristallins minimal.

III.2.2.2 l'énergie d'Urbach

Un autre paramètre physique important qu'on vas le présenté est le désordre du matériau ou l'énergie de queue d'Urbache E_u ; elle est liée au coefficient d'absorption par l'expression suivante :

$$\tan \alpha = \frac{\Delta \ln \alpha}{\Delta h\nu} \quad (\text{III.4})$$

et
$$E_u = \frac{1}{\tan \alpha} \quad (\text{III.5})$$

En traçant $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$, on peut déterminée la valeur (E_u). La figure III.25 montre la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de l'énergie de photon ($h\nu$) pour les films minces élaborés.

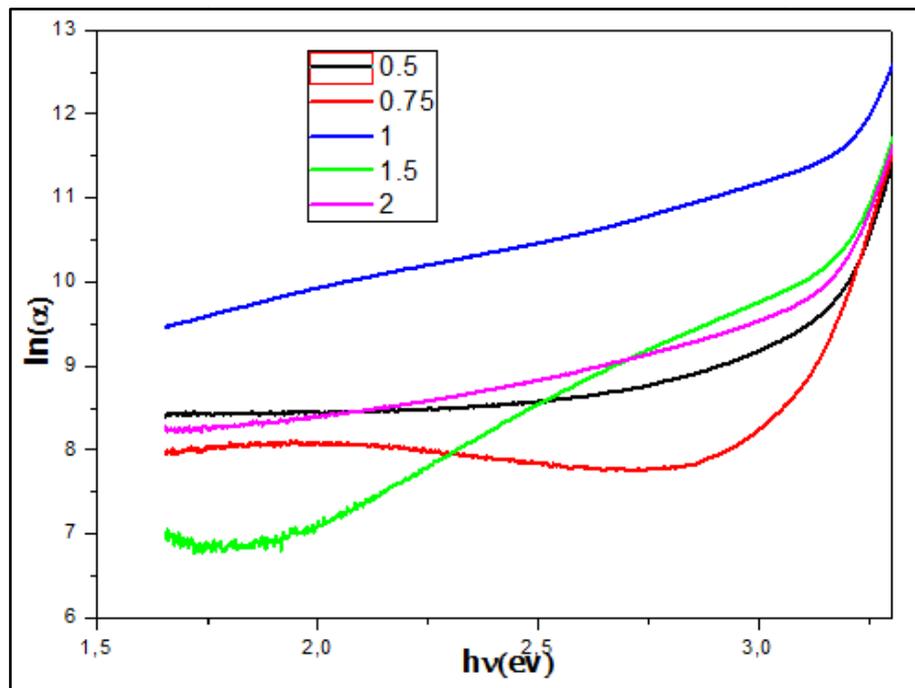


Figure III.25 l'énergie d'Urbach E_u pour les couches minces de ZnO élaborées.

A partir de ces courbes, les valeurs d'énergie d'Urbach en fonction de la quantité mallaire du catalyseur sont présentées dans le tableau suivant :

n_{ACZ}/n_{MEA}	$E_u(\text{meV})$
0,5	56
0,75	88
1	73
1,5	69
2	111

Tableau III.5 la variation de l'énergie d'Urbach en fonction de la quantité molaire du catalyseur.

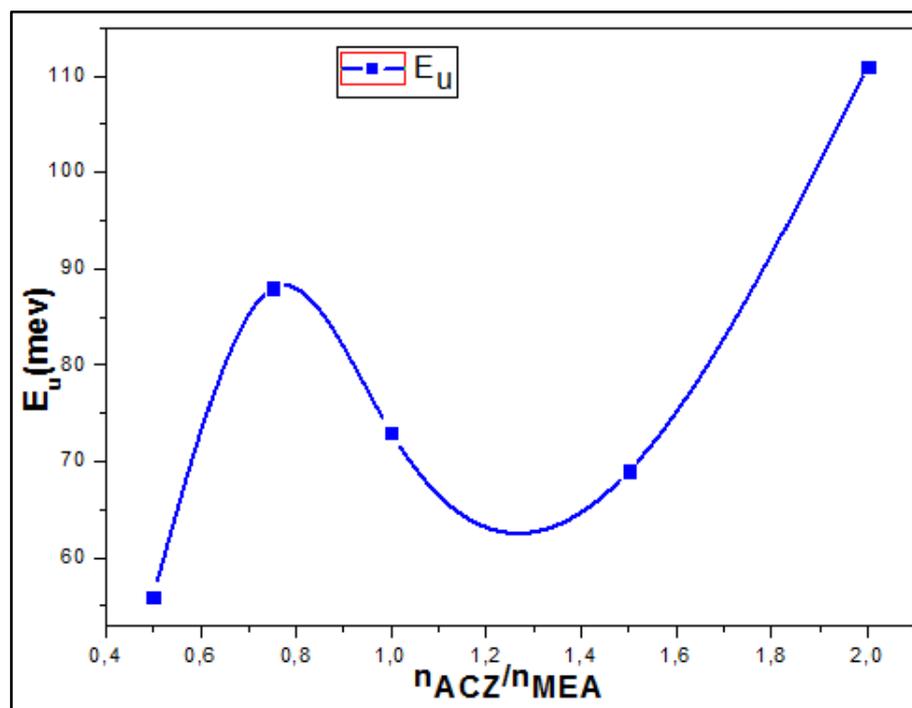


Figure III.26 la variation de l'énergie d'Urbach en fonction de la quantité molaire du catalyseur.

L'allure de la variation de l'énergie d'Urbach en fonction du rapport molaire n_{AZ}/n_{MEA} est présenté dans la figure III.26. On observe une augmentation et une diminution de l'énergie d'Urbach en fonction du rapport molaire n_{AZ}/n_{MEA} ; cette augmentation et diminution on peut

l'expliquer par l'augmentation et la diminution des défauts cristallins dans la structure tels que les interstitiels de Zn et les lacune de O.

L'interprétation de la variation de l'énergie d'Urbach on peut le faire aussi par la combinaison avec la variation de l'énergie du gap comme le montre la figure III.27.

La largeur de la bande interdite des films élaborés varie entre 3,316eV et 3,38 eV et l'énergie Urbach varie entre 56 meV à 111 meV . On remarque d'abord que le spectre divisé en trois sections. Dans les trois sections on constate l'existence d'une relation inverse entre le gap optique et l'énergie d'Urbach (figure III.27). Cette relation inverse est logique parce que, le désordre est caractérisé par la largeur de queue de la bande de valence ou de la bande de conduction, le gap optique est l'écart énergétique entre les queues de bandes.

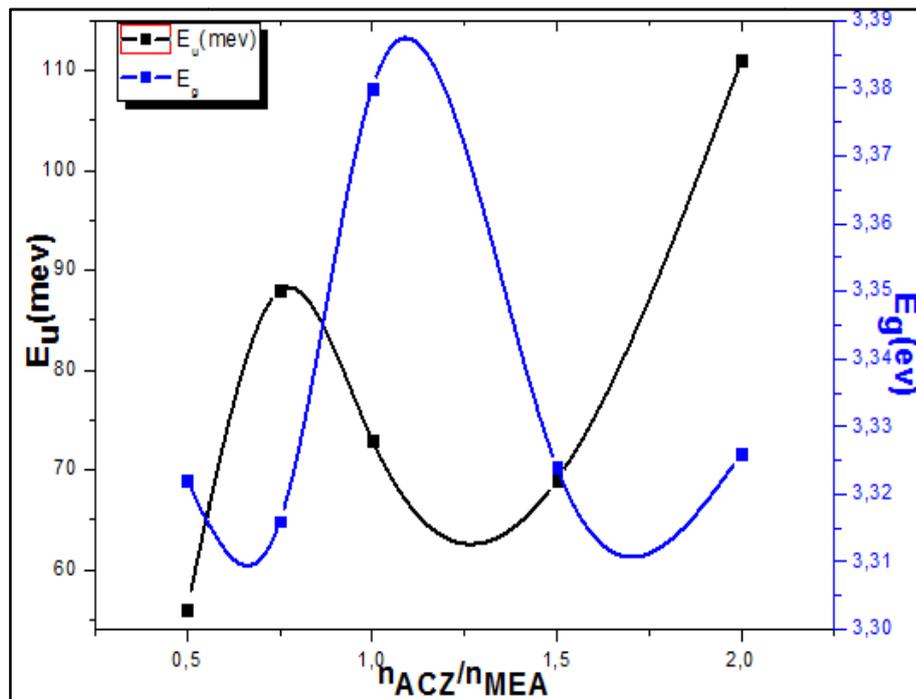


Figure III.27 la variation de gap optique et l'énergie d'Urbach en fonction de la quantité molaire du catalyseur.

III.3 Propriété électrique

Les propriétés électriques des couches minces de ZnO déposées à différentes quantités molaires du catalyseur ont été caractérisées par la technique de quatre pointes comme il est mentionné dans le chapitre II (II.17). Pour les mesures précises de la résistance on utilise la relation suivante :

$$R_s = \frac{\pi U}{\ln 2 I}$$

La résistance R_s des couches, par unité de longueur, est donnée dans le tableau III.6

n_{ACZ}/n_{MEA}	$R_s(\Omega) \times 10^8$
0,5	40,42
0,75	6,2545
1	9,064
1,5	5,626
2	17,31

Tableau III.6 La variation de la résistance, par unité de longueur, en fonction de la quantité molaire du catalyseur.

On remarque que la résistance des films se change avec l'augmentation du rapport molaire entre l'acétate de zinc et le monoéthanolamine, elle passe de $40,42 \times 10^8 \Omega \cdot m^{-1}$ pour $n_{ACZ}/n_{MEA}=0.5$ à $6.2545 \times 10^8 \Omega \cdot m^{-1}$ pour $n_{AZ}/n_{MEA}=0.75$. Ensuite elle augmente à $9,064 \times 10^8 \Omega \cdot m^{-1}$ pour $n_{ACZ}/n_{MEA}=1$. Une autre fois elle diminue à $5,626 \times 10^8 \Omega \cdot m^{-1}$ pour $n_{ACZ}/n_{MEA}=1.5$ et augmente à $17,31 \times 10^8 \Omega \cdot m^{-1}$ pour le rapport molaire $n_{AZ}/n_{MEA} = 2$.

Pour avoir une idée claire de la résistance des films élaborés, on a tracé l'allure de la variation de la résistance en fonction du rapport molaire n_{AZ}/n_{MEA} comme le montre la figure (III.28).

La diminution de la résistance des films est due, probablement, à l'augmentation de la mobilité et la densité des porteurs de charge car cette dernière augmente quand il y en a moins de joints de grains qui sont un facteur limitant de la mobilité μ ils agissent comme des pièges pour les porteurs libres et comme des barrières contre le transport, ceci qui est en bon accord

avec l'amélioration de la cristallinité (augmentation de la taille des grains) et avec l'augmentation du gap[65]

La valeur minimale de résistance est obtenue pour le rapport molaire $n_{ACZ}/n_{MEA}=0.5$, se qui signifie une bonne conductivité à ce rapport :

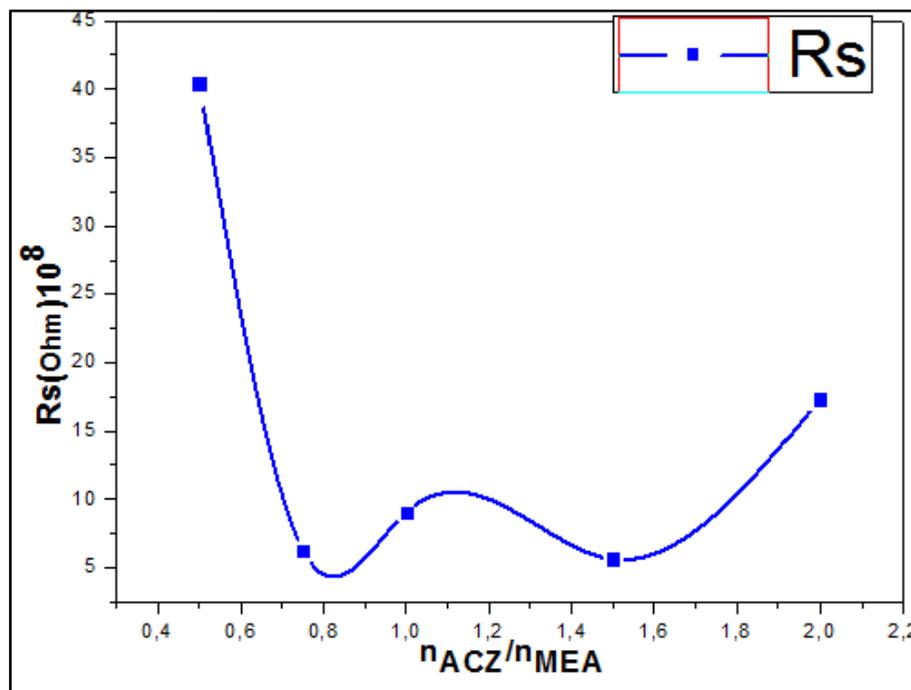


Figure III.28 Effet de la quantité molaire du catalyseur sur la résistance

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation structural et optique, électrique des couches minces de ZnO en faisant varier selon le rapport molaire du catalyseur. Les couches minces de ZnO sont élaborées avec la méthode sol gel qui est une méthode chimique non couteuse. Les couches minces ont été déposées sur des substrats en verre en utilisant la technique de dépôt par dip-coating.

La caractérisation des couches minces obtenues a été faire par la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV et la technique de quater pointes, la DRX a permit de confirmer la formation de ZnO avec une structure hexagonaale les couches se développent suivant une direction cristallographique préférentielle (002) perpendiculaire au plan de substrat.

La taille minimale est enregistré à le rapport molaire $n_{ACZ}/n_{MEA} = 0.75$, Le paramètre moyen des mailles c et a est varié entre $[5.129 \text{ \AA} \text{ et } 5.25 \text{ \AA}]$, $[3 \text{ \AA} \text{ et } 3.16 \text{ \AA}]$ respectivement

L'étude optique par spectroscopie UV-Visible a montré que les échantillons présentent une transmission varie entre l'intervalle 72-96% dans le région visible sur une gamme de 350 à 650 nm, L'énergie de gap optique E_g est calculée en utilisant la méthode de la 2^{ème} dérivée, elle est de l'ordre de 3.316 eV à 3.38 eV. Et l'énergie d'Urbach varient entre $[56 \text{ meV} \text{ et } 111 \text{ meV}]$, la variation de deux paramètres en fonction du le rapport molaire du catalyseur.

Pour La caractérisation électrique, qui permet de déduire une valeur minimale de résistance de l'ordre de $5,626.10^8 \Omega$.

Le forte transparence des couches synthétisée une surface plus ou moins ruguese, ce qui les rend très adaptées pour une application de contact de surface dans les cellules solaires en couches minces.

Références

- [1] H. Dixit, "First-Principles Electronic Structure Calculations of Transparent Conducting Oxide Materials ", Doctorate Thesis, University Antwerpen, Belgium, 2012.
- [2] A. Bazin, élaboration par sol-gel et caractérisation d'oxyde métallique (type: α -Fe₂O₃) aux propriétés photocatalytiques, mémoire de magister, 2017.
- [3] T. Yu-Kauwn, "Optical-Electrical Properties of ZZO Films grown by RF Co-sputter for Ohmic contact with P-type GaN", Master Dissertation, National Cheng Kung University, Republic of China, 2005.
- [4] I. Saadeddin, "Preparation and characterization of new transparent conducting oxides based on SnO₂ and In₂O₃:ceramics and thin films", Doctorate Thesis, University Bordeaux I, France, 2007.
- [5] R. Eason, "Pulsed Laser Deposition of Thin Films", Wiley-Interscience, New York, 2007.
- [6] D. William, J. Callister, "Fundamentals of Materials Science and Engineering", Fifth Edition, John Wiley & Sons, Inc, New York, 2000.
- [7] Srikant, V. and D. R. Clarke, Journal of Applied Physics, 83 (1998) 5447-5451.
- [8] L. Yu-Hsiu, "Structure and Properties of Transparent Conductive ZnO Films Grown By Pulsed Laser Deposition (PLD)", Master Dissertation, University Of Birmingham, 2009.
- [9] Jaffe. J. E, Snyder. J. A, Lin. Z And Hess. A. C, Physical Review B: Condensed Matter, 62 (2000) 1660.
- [10] Tauc. J, R. Grigorovici, and A. Vancu, Physica Status Solidi (B), 15 (1966) 627- 637.
- [11] A. Saadi, "Rotational speed and solvent effect on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by SOL-GEL (Spin coating) method", Master Dissertation, University Mohamed Khider, Biskra, Algeria, 2014.
- [12] A. Tabat "Optimisation des conditions d'élaboration des films minces de ZnO par spray", thèse magister, Constantine, 2010.

- [13] A Taabouche, "contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser", thèse magister, Constantine 2010.
- [14] S. Shenlei, «Exciton Related optical properties of ZnO», Thèse de doctorat, Université de Hongkong, 2006.
- [15] T. Steiner, «Semiconductor Nanostructures for optoelectronic Application», Artech House, Inc. Boston. London.
- [16] A. Moustaghfir, «Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate ».Thèse doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-ferrand, France ,2004.
- [17] J. Jousot-Dubien, «Nouveau Traité de Chimie Minérale», Vol. 5, Masson & Cie, Paris (1962) .
- [18] M.S Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah, M. Mollar, Afrique Science, 02(3)(2006)245-254.
- [19] J. D. H. Donnay and Helen. M. Ondik, Crystal data. Inorganic Compounds, Vol 2,3^{ème} Edition JCPOS,1973.
- [20] R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, Inter Science Publishers, INC. New York ,1960.
- [21] T.L. Chu, S.S. Chu, Solid-State Electronics, 38(1995)533.
- [22] K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, Thin Solid Films, 1983.
- [23] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, «p-Type ZnO Layer Formation by Excimer Laser Doping», physica status solidi ,2001.
- [24] M.L. Khan, M. Monge, V. Collière, F. Sencoq, A. Maisonnat, B. Chaudret, Adv. Func. Mater, 15(2005)245
- [25] M. Monge, M.L. Khan, A. Maisonnat, B. Chaudret, Angew.Chem.Int.Ed, 42(2003)5321.
- [26] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348, 165, 1999.
- [27] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Cryst. Res. Technol., 35,(2000) 1193.

- [28] A. Hafdallah , « Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray Ultrasonique », mémoire de magister, Université de Constantine, 2005.
- [29] Z. Sofiani, « Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nano particules en couches minces à base de ZnO », Thèse doctorat, 2007.
- [30] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, 1975.
- [31] S. Ben Ramache, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopes cobalt et indium, université de Biskra, 2012.
- [32] S. Guitouni, «Corrélation entre les propriétés thermo-physiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray », mémoire de magister, université Constantine, 2005.
- [33] S. Menakh, Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO », mémoire de magister, université Constantine, 2010.
- [34] [Http: //fr.wikipedia.org /wiki/](http://fr.wikipedia.org/wiki/)
- [35] T. Tawara, I. Suemune, H. Kumano, Physica. P E13 (2002) 403.
- [36] M.V. Artemyer, U.Woggon, R. Wannemacher, H. Jaschinski, w. Langbien , Nano letters.1(6) (2001) 309.
- [37] L. Banyai, S. W.Koch, « Semiconductors Quantum Dots », World Scientific publishing, Singapore.(1993).
- [38] V. Ptatschek , T. Schmidt, M. Lerch , G.Müллер , L .Spanhel , A .Emmerling , J. Fricke, A. Foitzik, E.Lang, B.Bunsenges.phys.chem.102 (1998) 85.
- [39] «Metal alkoxids» D.C. Bradley, R.C. Mehrotra and D.P. Gaur, Academic press, London,1978.
- [40] R.C. Mehrotra: J. of Non-Cristalline Solids. 1 (1988) 100
- [41] D.C. Bradley: Nature.182 (1958) 1211 .
- [42] C.J.Brinker, Sherrer G. W., Sol-Gel Science, the physic and Chemistry Sol-Gel. procecssing, Acadimic press, San Diego,1989.

- [43] J. Livage., Barboux P., Navabi M., Judeinstein P., Solid State Ionics. 135 (1989) 131.
- [44] M. Bathat, thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon.1. (1992).
- [45] Y. Kagaruma, phys. Rev. B38.14 (1988) 9797
- [46] D. Gallagher and T.A. Ring: Sol-gel processing of ceramic films, Chimia.43 (1989) 298.
- [47] L. Xu , K. Chen, J. Zhu, H. Chen , H. Huang , J.Xu, X. Huang , Superlattices and Microstructures. 29 (2001) 67.
- [48] O. Wind, F.Gingele, U. Woggon, J. of Lum. 300 (1997) 72-74.
- [49] J.D.Wright, N.A.J.M. Sommerdijk, Sol-Gel Materials Chemistry and Applications, Gordon and Breach Science Publishers. 2001.
- [51] A. Otmani, thèse de doctorat, Lyon ,1994.
- [52] M. MAACHE, «Elaboration de films minces d'oxydes semi-conducteurs par voie sol gel », thèse doctorat, université de Biskra,2014.
- [53] L.Abidi , «Effet de la température de séchage sue ZnO élaborées via sol gel » ,université de Biskra, 2017.
- [54] H. Benelmadjat, « Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés », université de CONSTANTINE, 2011
- [55] A. Aldrin , «Preparation and characterization of certain II-VI, I-III-VI₂ semiconductor thin films and transparent conducting oxides, PhD thesis, Cochin University of Science and Technology, Kerala, India, 2004.
- [56] C. Richard Brundle, Charles A. Evans, Jr. and Shaun Wilson, “Encyclopedia of materials characterization Surface, Interface, Thin Films”, Butterworth-Heinemann, Inc, USA,1992.
- [57] G. A. Kumar, M. V. R. Reddy and K. N. Reddy, Journal of Physical Sciences, 1 (2013) 17-23.
- [58] J. H. Lee, and B. O. Park, «Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: Effects of Al doping and an annealing treatment»"Materials Science and Engineering, vol. 106, pp. 242–245, 2004.

- [59] N. K. a. A. S. Kavasoglu, "Metal-semiconductor transition in undoped ZnO films deposited by spray pyrolysis," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 403, pp. 2807-2810, 2008.
- [60] S. Kasap, P. Capper, "Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials", Springer Science + Business Media, Inc, New York, USA, 2006.
- [61] M. Boubeche, "Molarity Effect on the Properties of Indium Oxide Thin Films Deposited By Ultrasonic Spray Technique", Master dissertation, Mohamed Khieder University, Biskra, Algeria, 2011.
- [62] F. Aoidjit, « synthèse et caractérisation des catalyseurs xérogels et aérogels à base de molybdène, Boumerdes ,2008 .
- [63] J. Jacque Bessot, S. Audisio, *Techniques de l'ingénieur; traitement de surface M5,4* (1989), 1655-1660.
- [64] S. Sammar, *Elaboration et caractérisation des matériaux magnétiques nanocristallins*, annaba, 2011.
- [65] L.Arab. «Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes » , constantine,2012 .
- [65] S.Rahman , « Elaboration et caracterisation de couches minces par spray pyrolse et pulverisation magnetron » ,thèse de doctorat , Biskra ,2008 .

Résumé

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire, semi-conducteur à large gap direct (3,3 eV). Vu à leurs bonnes propriétés optoélectroniques, ses couches minces trouvent plusieurs applications telles que : cellules solaires, capteurs à gaz, capteurs piézoélectrique, guides d'ondes ...etc. Les films minces ZnO peuvent être élaborés par plusieurs techniques, il faut citer : spray pyrolyse, évaporation thermique, pulvérisation réactive, sol gel, ablation laser...etc.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de la quantité molaire du catalyseur sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO élaborées avec la méthode sol-gel, on a varié le rapport molaire n_{ACZ}/n_{MEA} : 0.5-0.75-1-1.5 et 2, L'analyse par UV-Visible montre la forte transparence des couches obtenues (95%) et Selon les conditions d'élaboration les valeurs des gaps obtenues varient entre 3.316 eV à 3.38 eV. Les résultats des spectres de diffraction des RX montrent que les couches obtenues confirment l'obtention des couches minces de ZnO cristallisées dans la structure hexagonale (wurtzite) et présentent une orientation préférentielle suivant la direction (002). La taille minimale est enregistrée à le rapport molaire $n_{ACZ}/n_{MEA} = 0.75$, et les mesures électriques ont été réalisées à l'aide de la technique de quater pointes qui permet de déduire une valeur minimale de la résistance de l'ordre de $5,626.10^8 \Omega$ pour le rapport molaire $n_{ACZ}/n_{MEA} = 1,5$.

Mais aussi pour le rapport molaire $n_{ACZ}/n_{MEA} = 0.75$, la résistance et minimales, elle est de l'ordre de $6,2545.10^8 \Omega$.

On peut conclure que le meilleur rapport molaire est $n_{ACZ}/n_{MEA} = 0.75$

المخلص

أكسيد الزنك، نصف ناقل ذو عصابة ممنوعة واسعة ومباشرة (3,3 eV) ذو خواص كهروضوئية جيدة، هذه الشرائح لها تطبيقات عديدة منها: الخلايا الشمسية، كاشف للغازات، موصل للأموال... الخ. تحضر هذه الشرائح بعدة طرق، منها: الرش المهبطي، الرش فوق الصوتي، التبخر الحراري، البتر بالليزر... الخ.

يهدف هذا العمل الى دراسة تأثير تركيز المحفز على الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لشرائح رقيقة من اكسيد الزنك، رقيقة من اكسيد الزنك باستعمال تقنية سائل- هلام، وقد قمنا بدراسة تأثير النسبة بين كمية مادة اكسيد الزنك و المحفز، التحليل بالاشعة فوق بنفسجية المرئية اثبتت ان اكبر نفاذيه للشرائح المتحصل عليها (95%) و الفاصل الطاقوي يتغير ما بين 3.316 eV الى 3.38 eV. اما نتائج التحليل بانعراج الاشعة السينية لدراسة الخواص البنيوية ياكاد ان العينات المتحصل عليها ذات بنيه بلورية سداسية (متراصة) و اظهرت اتجاه موحد او مفضل (002). اصغر حجم للحبيبات سجل في العينة ذات $n_{ACZ}/n_{MEA} = 0.75$, اما المقاومة ذات اصغر قيمه $5.626.10^8 \Omega$. كذلك من اجل $n_{ACZ}/n_{MEA} = 0.75$ المقاومة صغيرة $6,2545.10^8 \Omega$

منه نستخلص ان افضل نسبه مولية هي $n_{ACZ}/n_{MEA} = 0.75$