



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Med Khider Biskra

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

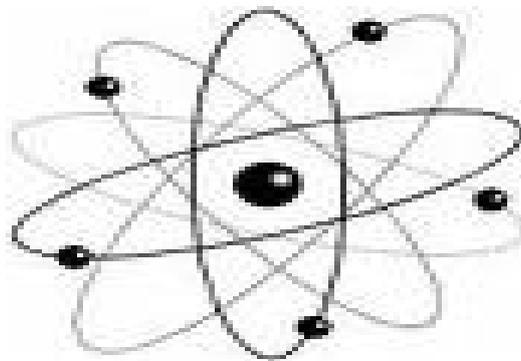


Département des Sciences de la Matière

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique des Matériaux



Mémoire de fin d'étude en Master

Intitulé :

***L'EFFET DE LA PRESSION SUR LES PROPRIETES DES COUCHES MINCES
D'OXYDE DE ZINC (ZnO) DEPOSEES PAR SPRAY PYROLYSE***

Presenté par:

GANA Abderrahmane

Devant le Jury Composé par :

Dj.Belamri

A.Attaf

N.Lehraki

M.C. « B »

Professeur

M.A. « A »

Université Med Khider- Biskra

Université Med Khider- Biskra

Université Med Khider - Biskra

Président

Rapporteur

Examineur

DEDICACE

A toute ma famille

Et à tous mes enseignants

Je dédie ce travail

Remerciement

Je remercie ALLAH tout puissant de m'avoir accorder la volonté et le courage pour réaliser mon mémoire.

Je tiens à remercier **Mr. Attaf Abdallah** mon promoteur, Professeur à l'Université de Biskra, pour m'avoir initié à la recherche et m'avoir encadré tout au long de ce mémoire en me faisant partager toute son expérience. Encore merci pour son soutien et la confiance qu'il a manifesté tout au long de ce travail ainsi que de m'avoir accueilli dans son bureau au cours de cette année. Merci aussi pour son dynamisme et son efficacité ainsi que la bonne humeur qu'il fait régner autour de lui.

Je renouvelle mes remerciements qui vont également vers Mr **Belaamri Djamel**, docteur et maître de conférence « B » et Mm **Lehraki Nadia maitre assistant « A »** d'avoir accepter d'être le jury de mon mémoire

Ce travail a de plus bénéficié de l'attention de **Bendjedidi Hamza**, **Allag Abdel krim** et **Mekkaoui Amer** que je remercie aussi sincèrement pour ses aide au niveau du laboratoire de physique des couches minces et applications de l'Université de Biskra, mais surtout pour leurs discussions animées et leur humour dont on ne peuvent laisser passer un mot sans avoir une nouvelle information.

Enfin je remercie le Département des Sciences de la matière, de nous avoir offert cette occasion de réaliser un travail de recherche, du Chef département jusqu'à le plus simple employant, sans oublier tous les enseignants sans exception, pour leurs efforts afin de former des futurs chercheurs et futurs enseignants.

Que ceux qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail se voient ici remercier du temps qu'ils ont accordé et/ou des compétences qu'ils m'ont fait partager, en profitant l'occasion de remercier spécialement: **Saadi Abdelhakim, Mohamed Othman, Youcef Benkhata et Fouad Bouaichi.**

Sommaire

Dédicaces.....	I
Remerciement.....	II
Sommaire.....	III
Introduction général.....	1

Chapitre I : Propriétés générales des OTC

Introduction.....	5
I.1. Les oxydes transparents conducteurs.....	5
I.1.1. Définition des oxydes transparents conducteurs.....	5
I.1.2. Les propriétés optiques des OTC.....	5
I.1.3. Applications des oxydes transparents conducteurs.....	6
I.1.3.a. Systèmes optoélectroniques.....	7
I.2. Présentation de l'oxyde de zinc (ZnO).....	8
I.2.1. Propriétés de l'oxyde de zinc(ZnO).....	8
1.2.1.1. Propriétés cristallographiques.....	8
I.2.1.1.a. Structure cristalline de ZnO.....	8
I.2.1.1.b. Structure électronique de bande.....	10
I.2.1.1.c. Propriétés électriques du ZnO.....	10
I.2.1.1.d. Propriétés chimiques et catalytique.....	11
I.2.2. Applications de l'oxyde de zinc.....	12
I.2.2.a. Applications de ZnO en poudre.....	12
I.2.2.b. Applications de ZnO en couche mince.....	12
Références.....	14

Chapitre II : La technique d'élaboration et les méthodes de caractérisations de couches

Introduction	17
II.1. Technique de spray.....	17
II.1.1. Choix de la technique	17
II.1.2. définition	17

II.1.3. Pulvérisation.....	18
II.1.4. La pyrolyse.....	18
II.2. Techniques de dépôt.....	19
II.2.1. Quelques techniques de dépôt.....	20
II.2.1.a. Ablation laser.....	20
II.2.1.b. La pulvérisation cathodique.....	21
II.2.1.c. Sol-gel.....	22
II.3. Les méthodes de caractérisations de couches minces de ZnO.....	23
II.3.1. Diffraction des rayons X.....	23
II.3.1.1. définition.....	23
II.3.1.2. Principe de mesure de diffraction de rayon X.....	24
II.3.1.3. Loi de Bragg	25
II.3.1.4. Détermination de la taille des grains et les contraintes.....	26
II.3.1.4.a. Détermination de la taille des grains.....	26
II.3.1.4.b. Détermination des contraintes.....	27
II.3.2. Spectroscopie UV-Visible.....	28
II.3.2.1. définition.....	28
II.3.2.2. Les spectres de transmittance.....	28
II.3.2.2.a. Détermination du coefficient d'absorption.....	30
II.3.2.2.b. Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach.....	30
Référence.....	32

Chapitre III : Résultats et discussions.

Introduction.....	34
III.1. Montage expérimental utilisé.....	34
III.2. Conditions expérimentales.....	35
III.3. Procédure expérimentale.....	36
III.3.1. Choix du substrat.....	36
III.3.2. Nettoyage des substrat.....	36
III.3.3. Préparation de la solution.....	36
III.3.4. Réaction chimique sur le substrat (dépôt).....	37
III.4. Les caractérisations de couche mince de ZnO.....	38

III.4.1. Propriétés structurales.....	38
III.4.1.1. Etude la taille de grain.....	40
III.4.1.2. Etude des contraintes.....	42
III.4.1.3. La variation des paramètres de la maille (a,c).....	43
III.4.2. Propriétés optique.....	44
III.4.2.1. Spectres de transmittance.....	44
III.4.2.2. Mesure de gap optique.....	45
III.4.2.3. La variation de l'indice de réfraction.....	46
III.4.2.3 La variation de <i>le désordre</i> (E_{00})	47
Références.....	49
Conclusion générale.....	50

Introduction générale

Introduction générale

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO), et en particulier l'oxyde de zinc, sont des matériaux remarquable dans de nombreux domaine. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en photovoltaïque, microélectronique, optoélectronique, détecteur à gaz et autres [1,2].

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (OTC). 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.

Pour obtenir des films de TCO plusieurs techniques sont utilisées en l'occurrence PVD (dépôt physique en phase vapeur) [3,4] et CVD (dépôt chimique en phase vapeur) [5,6]. Notons que quelque soit la technique adopter les propriétés physiques des couches minces de TCO dépendent fortement des conditions opératoire. Parmi les nouvelles voies explorées, on trouve la technique spray pyrolyse qui est une technique simple, non encombrante et surtout peu coûteuse.

La technique de dépôt spray pousse seringue permet d'obtenir des couches de ZnO rugueuses et donc diffusant de façon efficace la lumière qui les traverse. Ce haut pouvoir diffusant des couches de ZnO permet de rallonger le chemin que la lumière parcourt dans la cellule solaire, et donc d'augmenter l'absorption optique et le courant photogénéral dans la cellule.

Ce travail de mémoire étudie en détails l'effet de la pression sur les propriétés des couches minces d'Oxyde de Zinc déposées par la technique spray pyrolyse en vue d'applications photovoltaïques (cellules solaires, ...).

Dans le premier chapitre, nous présenterons une étude bibliographique consacrée aux oxydes transparents conducteurs. Nous précisons ensuite les propriétés générales du l'oxyde de zinc (cristallographiques, optiques et électriques) et applications selon les formes poudre et couche mince.

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

Le troisième chapitre consiste sur la déposition et la caractérisation structurale et optique des couches de ZnO, et regroupe nos résultats expérimentaux avec les interprétations associées.

Enfin ce manuscrit se terminera par une conclusion générale.

Chapitre I :

Propriétés générales des OTC

Introduction:

Dans ce chapitre est consacré sur quelque propriétés et applications des oxydes transparents et conducteurs (OTC), puis quelque propriétés de l'oxyde de zinc et les applications de l'oxyde de zinc en poudre et en couche mince.

I.1. Les oxydes transparents conducteurs :**I.1.1. Définition des oxydes transparents conducteurs :**

Un excellent OTC est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Par exemple, elles dépendent de la taille des grains, qui, usuellement croît avec l'épaisseur du film. Les OTC les plus connus sont les oxydes d'indium, de Cadmium, d'étain, de zinc et de gallium.

Les OTC possèdent un gap élevé et ils sont des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (B_C) [7].

Les principaux OTC utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps le SnO_2 , et l'ITO. Depuis les années 80, un troisième OTC est de plus en plus utilisé pour cette application, c'est l'oxyde de zinc (ZnO) [8].

I.1.2. Les propriétés optiques des OTC :

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est une caractéristique des OTC. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré. Un exemple de spectre de transmission d'un OTC, ici une couche de $\text{SnO}_2:\text{F}$, est représenté sur la figure (I.1) par une courbe noire. Ces courbes sont tirées des travaux d'Elangovan et al. [9]. Le spectre d'absorption a été déduit des spectres de transmission et de réflexion se trouvant dans les travaux d'Elangovan. Cependant, les phénomènes tels que la diffusion de la lumière si l'échantillon est rugueux (au-delà de 20 nm) où des défauts présents dans le matériau déposé comme des niveaux d'impuretés dans le gap, ne sont pas pris en compte ici. Ce phénomène réduirait énormément la partie d'absorption du spectre dans le domaine du visible. Il y aurait néanmoins peu de changement pour le pic situé à λ_p , qui est due à l'absorption des électrons libres [10].

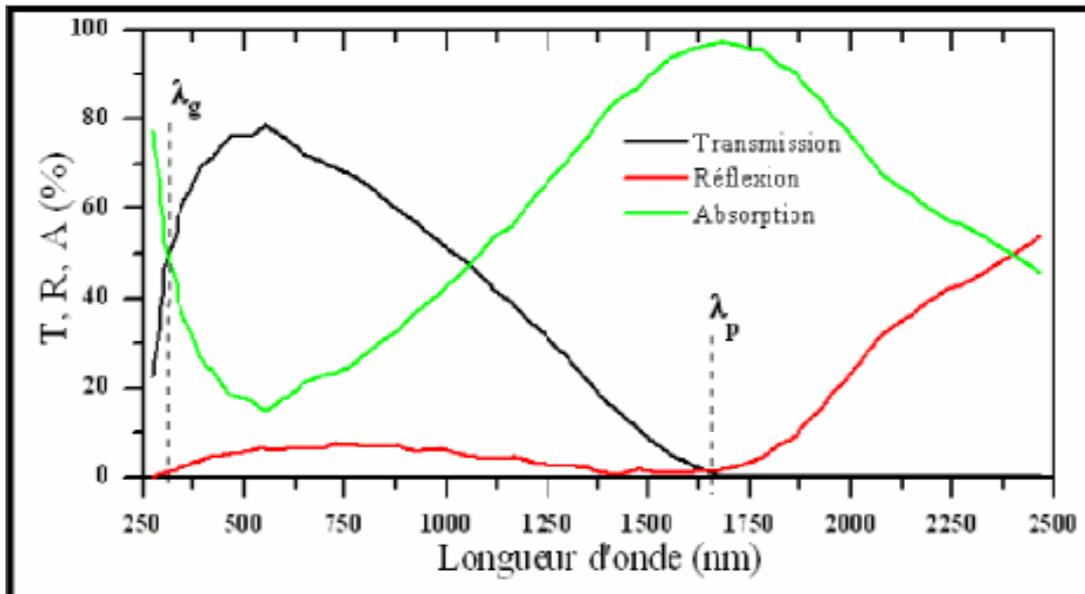


Figure I.1: Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de $\text{SnO}_2:\text{Fde}$ $1.14 \mu\text{m}$ d'épaisseur [10]

La fenêtre optique est centrée entre deux longueurs d'onde caractéristiques où la lumière n'est plus transmise avec pour chaque zone un phénomène différent. À faible longueur d'onde dans le domaine de l'UV proche ($\lambda < \lambda_g$), l'absorption est dominée par les transitions bande à bande. Les photons incidents avec une énergie égale à celle du gap ou supérieure seront absorbés par des électrons de la bande de valence ce qui leur permettra d'aller dans la bande de conduction. À haute longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge proche ($\lambda > \lambda_p$), la lumière incidente est réfléchiée par le matériau. λ_p , qui est appelée longueur d'onde de plasma. Le plasma oscille à une fréquence naturelle de résonance ω_p , correspondant à la longueur d'onde λ_p selon la relation (I.1):

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p} \quad (\text{I.1})$$

Où C : est la vitesse de la lumière.

Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [10].

I.1.3 Applications des oxydes transparents conducteurs :

Les propriétés des TCOs démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Les principales utilisations de ces matériaux sont :

- ❖ écrans plats.

- ❖ fenêtre antigel .
- ❖ fenêtre réfléchissant la chaleur (bâtiment, four,...).
- ❖ Protection électromagnétique.
- ❖ cellules solaires : comme contact avant à travers lequel la lumière doit passer afin d'entrer dans la cellule.

Pour chaque application le OTC est choisi en fonction des exigences de fabrication et des propriétés (stabilité contre quelques éléments...) nécessaires à l'application [11].

I.1.3.a. Systèmes optoélectroniques :

Des diodes électroluminescentes sont réalisées avec, entre autres, des couches de OTC. Par exemple, des LED sont fabriquées avec la jonction $n\text{-ZnO}/p\text{-GaN}$ [12]. Grâce à l'émergence d'OTC de type p, des systèmes basés sur des jonctions PN réalisées tout en OTC ont vu le jour. Ils ne sont qu'au stade expérimental mais la porte est ouverte pour l'électronique transparente.

Des jonctions PN ont été réalisées avec les OTC de type n communs tels que la jonction $p\text{-SrCu}_2\text{O}_2/n\text{-ZnO}$ pour construire une LED [13]. L'oxyde de zinc, comme montré ci-dessus, peut être un semi-conducteur de type p, par conséquent, des jonctions PN transparentes réalisées tout en ZnO sont envisageables. Avec un dopage à l'antimoine, le ZnO déposé par l'équipe de J.M. Bian montre un caractère de type p qui a permis de réaliser une jonction PN et d'avoir une émission du proche UV et du visible [14]. De nombreuses recherches sont menées sur $p\text{-ZnO}$ pour des applications en tant que LED [15].



Figure I.2 : Quelques Applications des OTC [10]

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.

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) :

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets [10].

Le **ZnO** est un semi-conducteur de large gap, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications comme par exemple des varistances employées pour limiter de grandes coupures de tension (dispositifs électroniques en céramique polycristallins possédant des caractéristiques courant-tension non linéaires). Il peut également trouver des applications en optoélectronique, cathodoluminescence, photoluminescence, électroluminescence, comme capteur de produit chimique dans les couches minces [10]. Il possède aussi des propriétés électromécaniques très intéressantes, ce qui lui permet d'être utilisé, à grande échelle, comme conducteur transparent dans les dispositifs acoustiques et dans les lignes à retard micro-ondes ou encore comme matériel piézoélectrique. [10].

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

1.2.1.1. Propriétés cristallographiques :

1.2.1.1.a. Structure cristalline de ZnO :

L'oxyde de zinc peut cristalliser selon trois forme :
la structure wurtzite hexagonale, la structure zinc blende et la structure rocksalte cubique (NaCl), figure (I.3).

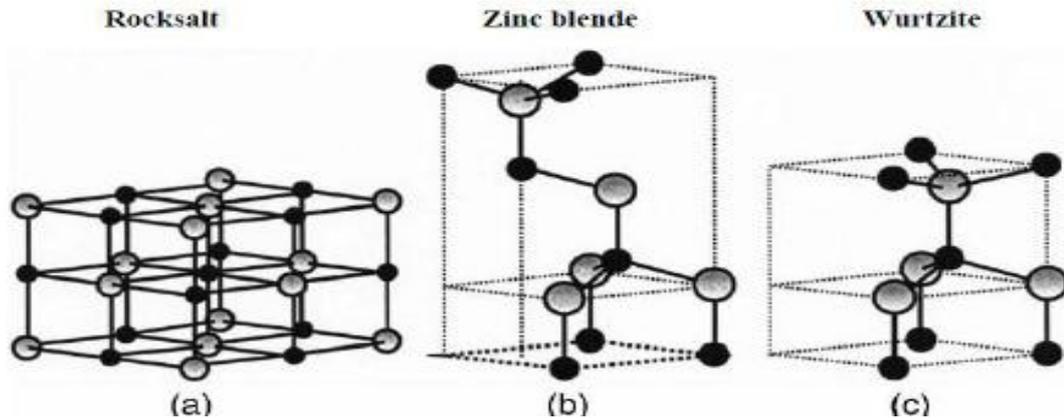
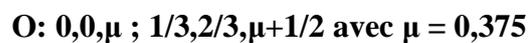


Figure I.3: Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) rochsal cubique, (b) zinc blende, (c) hexagonale wurtzite, (Atomes de zinc en gris et oxygène en noir).

Le ZnO dans la structure zinc-blende ne peut être stable que si la croissance du film est sur des substrats cubiques, la structure rochsal peut être synthétisée à haute pression (au-dessus de 10 Gpa à température ambiante). Dans les conditions ambiantes Wurtzite hexagonale est la structure la plus stable thermodynamiquement [16].

Le cristal de ZnO est caractérisé par les paramètres de maille $a = b = 3.24982\text{\AA}$ et $c = 5.20661\text{\AA}$ dans la structure de type Wurtzite de groupe d'espace $P6_3mc$, numéro de groupe 186 dans la classification de Bravais, où les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions:



La façon la plus simple de voir la cellule unitaire est de regarder le tétraèdre, représentée sur la figure (I.4), dont la base et les sommets sont constitués de quatre atomes d'oxygène. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de $0,11 \text{ \AA}$ dans une direction parallèle à l'axe c . Les molécules d'oxydes maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn – O [17].

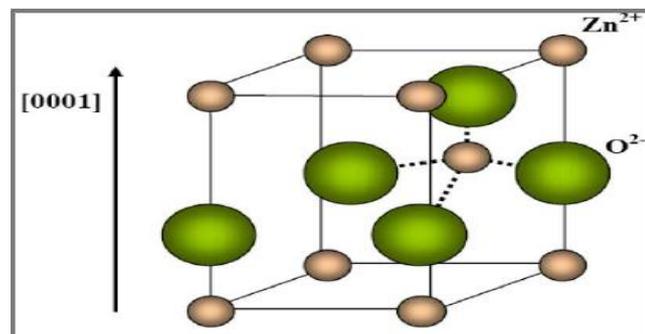
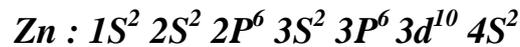


Figure I.4 : Structure cristalline de l'oxyde de zinc [16].

I.2.1.1.b. 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.5 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 [10]. 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 eV.

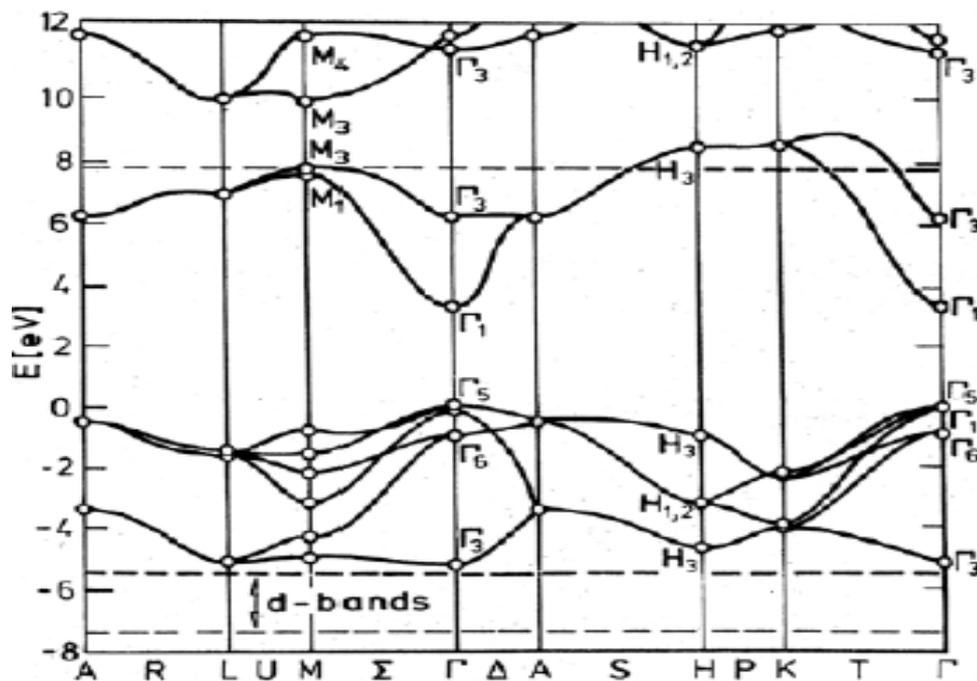


Figure I.5 : Structure de bande du ZnO en utilisant le pseudo-potentiel de O^{+6} (La référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) [10].

I.2.1.1.c. Propriétés électriques du ZnO :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur dégénéré de type n, La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stoechiométrie (ou défauts dans la structure). Il y a une certaine

anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Srikant et Clarke annoncent que le gap d'énergie du ZnO à la température ambiante est de 3,3 eV, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3,15 eV explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement 3,2 eV) est souvent rapportée. Ainsi, le gap à température ambiante du ZnO est compris entre 3,2 et 3,3 eV.

Une conductivité élevée ($> 5.10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 $\text{cm}^2/\text{V.S}$. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de $\sim 200 \text{ cm}^2/\text{V.S}$. La réaction de formation (stoechiométrie) est la suivante :



Nous notons que ce matériau peut être comme semi-conducteur dont les porteurs majoritaires sont des trous (type p). La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois en 2001 par Aoki et al [18].

I.2.1.1.d. 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 nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $\text{Zn}(\text{OH})_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [17].

I.2.2. Applications de l'oxyde de zinc :**I.2.2.a. Applications de ZnO en poudre :**

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension. Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

I.2.2.b. Applications de ZnO en couche mince :

L'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications, grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques.

En raison de leurs propriétés optoélectroniques les couches minces de ZnO peuvent être utilisées comme électrodes transparentes dans des cellules solaires et dans des dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage émettant de la lumière.

Les propriétés piézoélectriques du ZnO permettent d'utiliser les films de ce matériau comme détecteurs mécaniques, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'images. Comme ils peuvent être utilisés dans des dispositifs à onde acoustique de surface (SAW) ou de volume (BAW).

Des films de ZnO peuvent servir également de pièges et capteurs chimiques sensibles dans des détecteurs de gaz (H_2S , CO_2 , CH_4). En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour nombreuses 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.

Pour protéger les polymères contre la photo dégradation et augmenter leur durabilité, Mostaghfir et al [19] ont déposés des films de ZnO par pulvérisation cathodique sur des polymères.

Références

- [1] K. L. Chopra, S. Major, D. K. Pandya, *Thin Solid Films* 1 (1983) 102.
- [2] J. J. Aranovich, D. Golmaya, A. L. Fohrenbruck, R. H. Bube, *J. Appl. Phys.* 51 (1980) 4260.
- [3] T. Minami, T. Yamamoto, T. Miyata, *Thin Solid Films* 63 (2000) 366.
- [4] S. Rahmane, M.A.Djouadi, M.S.Aida, N.Brreau, B.Abdalla, N.Hadj Zoubir, *Thin Solid Films* 519 (2010) 5-10.
- [5] Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama, *Phys. Status Solid*, 148 (1995) 485.
- [6] Y. Kashiwaba, F. Katahira, K. Haga, T. Sekiguchi, and H. Watanabe, *Journal of Crystal Growth* 221 (2000) 431.
- [7] Maache. Mostafa, dépôt et caractérisation des couches minces de ZnO par Spray pyrolysis Mémoire de magister (2005).
- [8] S. Faÿ, « L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires », Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2003).
- [9] E. Elangovan, K. Ramamurthi, *Applied Surface Science*, 249 (2005) 183–196.
- [10] F.Ynineb, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », mémoire de Magister en physique, univ-Mentouri- Constantine, (2010).
- [11] Melle Boussoum Ouiza, Etude de l'effet d'une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium, mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011) .
- [12] J.Y. Lee, J.H. Lee, H. Seung Kim, C.-H. Lee, H.-S. Ahn, H.K. Cho, Y.Y. Kim, B.H. Kong, and H.S. Lee, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 5157-5160.
- [13] H. Ohta, K.-I. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura, and H. Hosono, *Applied Physics Letters*, 77 (2000) 475-477.
- [14] J.Z. Zhao, H.W. Liang, J.C. Sun, J.M. Bian, Q.J. Feng, L.Z. Hu, H.Q. Zhang, X.P. Liang, Y.M. Luo, and G.T. Du, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41 (2008).
- [15] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S.F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Nature Materials*, 4 (2005) 42-45.

- [16] Saâd Rahmane, Elaboration et caractérisation de couche mince par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron, thèse de doctorat, Université Mohamed Kheider – Biskra, (2008).
- [17] Abdellah moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate. Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France (2004).
- [18] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, *physica status solidi*, 229 (2001) 911
- [19] Mostaghfir et al. *Plasma Processes and Polymers* Volume 4, Issue S1, (2007) 359 –363.

Chapitre II :

Chapitre II :

La technique d'élaboration et les méthodes
des caractérisations des couches
des caractérisations des couches

Introduction

Nous présentons dans cette partie, quelques techniques d'élaboration des couches minces (Ablation Laser, pulvérisation cathodique et Sol-Gel) et notamment la technique d'élaboration **spray pyrolyse** utilisée dans notre travail et nous présentons également dans ce qui suit les techniques de caractérisation des couches minces telles que : la diffraction des rayons X et la spectrophotométrie UV-Visible.

II.1. Technique de spray :

II.1.1. Choix de la technique :

Le spray pyrolyse est une technique relativement simple qui utilise des moyens non coûteux [1] et la possibilité de déposer un large choix de matériaux. Elle permet d'obtenir des couches minces des OTC avec une vitesse de croissance élevée et bonne adhérence [2]. Elle présente, également, l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes et travailler sous les conditions atmosphériques.

A partir des avantages cités précédemment nous avons sélectionné ce procédé d'élaboration et nous avons opté pour son utilisation dans notre travail.

II.1.2. définition :

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

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

Pyrolyse : on note qu'elle a diverses définitions. Celle qui intègre les différentes descriptions est: "la pyrolyse est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tout autres oxydants, une dégradation de ses produits chimiques à des plus petites molécules volatiles". Définition identique à la décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. [3,4]

II.1.3. Pulvérisation :

Deux méthodes sont généralement utilisées pour pulvériser la solution contenant le matériau source :

❖ **La pulvérisation pneumatique:**

La production du brouillard est réalisée par un gaz comprimé qui aspire et fait éclater le liquide.

❖ **La pulvérisation ultrasonore :**

L'aérosol est généré à partir des vibrations haute fréquence produites au sein de la solution, et localisées vers la surface libre du liquide. Lorsqu'un faisceau d'ultrasons est dirigé vers une interface gaz liquide, il se forme un geyser dont la hauteur est fonction de l'intensité acoustique. Ce geyser s'accompagne de la production d'un aérosol, résultant des vibrations engendrées à la surface du liquide et de la cavitation à l'interface gaz liquide. C'est le procédé pyrosol.

II.1.4. La pyrolyse :

En fonction de la température du substrat, Spitz et Viguié ont proposé différents modes de décomposition des gouttelettes de l'aérosol Figure (II.1).

Schéma A : la gouttelette atteint le substrat ; le solvant s'évapore en laissant un précipité qui se décompose alors à l'état solide.

Schéma B : le solvant s'évapore avant que la gouttelette n'atteigne la surface à revêtir et le précipité frappe le substrat en se décomposant en phase solide.

Schéma C : le solvant s'évapore, le précipité fond et se vaporise (ou se sublime). Il y a alors diffusion des vapeurs vers le substrat et production d'une réaction en phase hétérogène lors du contact. C'est le processus classique du dépôt chimique en phase vapeur. On peut remarquer qu'il est alors possible de définir, comme en CVD, une zone d'évaporation et une zone de réaction, la zone d'évaporation présentant, ici, un profil plus complexe, puisque le solvant doit être évaporé.

Schéma D : à plus haute température, la réaction chimique n'a plus lieu en phase hétérogène, mais en phase homogène (gazeuse) avec production de fines particules de poudre qui peuvent se déposer sur le substrat.

Les meilleures couches sont obtenues avec le schéma C qui correspond aux conditions de dépôt chimique en phase vapeur. Une répartition large en taille des gouttelettes conduira à un processus mixte.

La distribution homogène en taille des gouttelettes obtenues par la pulvérisation ultrasonore permet, en ajustant convenablement la température du substrat, de se placer uniquement dans le cas C ; les couches obtenues sont alors adhérentes et de très bonne qualité [3].

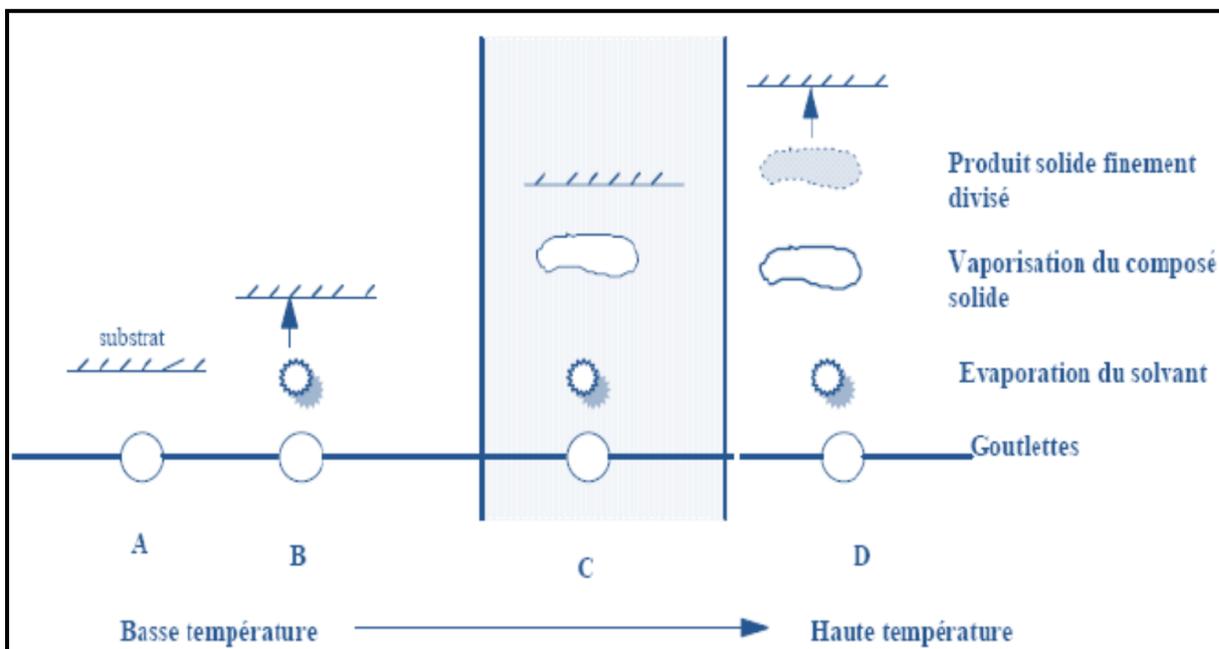


Figure II.1 : Schéma de décomposition d'un aérosol en fonction de la température.

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans un enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous vide, environ, de 50 torrs. La description de la formation des films par la méthode spray peut être résumée comme suit :

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

II.2. Les techniques de dépôt :

Les couches minces sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques.

Par voie vapeur, on distingue les méthodes physiques « PVD » et les méthodes chimiques « CVD » .

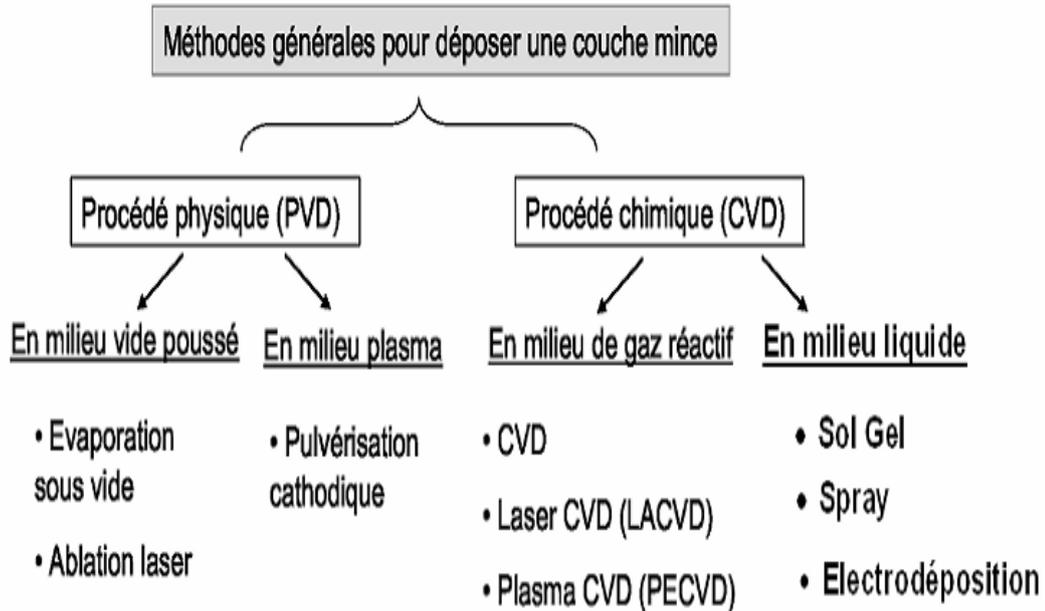


Figure II.2: les différentes méthodes de dépôt.

II.2.1. Quelques techniques de dépôt :

II.2.1.a. Ablation laser :

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

Cette technique, connue depuis plus de 24 ans, a prouvé toute son efficacité concernant le dépôt d'une large variété de matériaux [5]. Les avantages de la PLD sont multiples. C'est un procédé de laboratoire qui permet le dépôt d'une multitude de composés de haute pureté allant des supraconducteurs à haute température aux matériaux durs. La pureté des dépôts ne dépend, dans ce cas, que de la pureté de la cible utilisée. Le principal avantage de cette technique est le dépôt à température ambiante permettant ainsi le revêtement sur tout

type de substrats allant des semi-conducteurs aux matériaux polymères. Une des applications très prometteuses du procédé d'ablation laser est la production de films DLC résistant à l'usure. Les lasers utilisés délivrent généralement des impulsions courtes de durée nanoseconde (10^{-9} s) ou ultra-courtes de l'ordre de quelques centaines de femto secondes (10^{-12} s) [6].

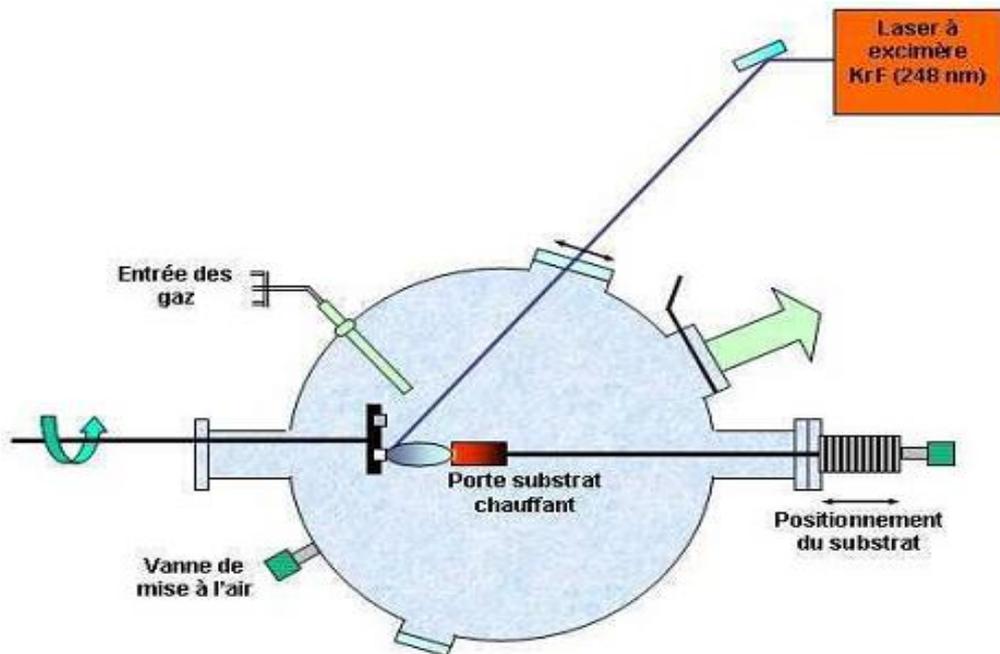


Figure II.3: Schéma de l'Ablation laser

II.2.1.b. La pulvérisation cathodique :

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible). Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stoechiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [7].

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

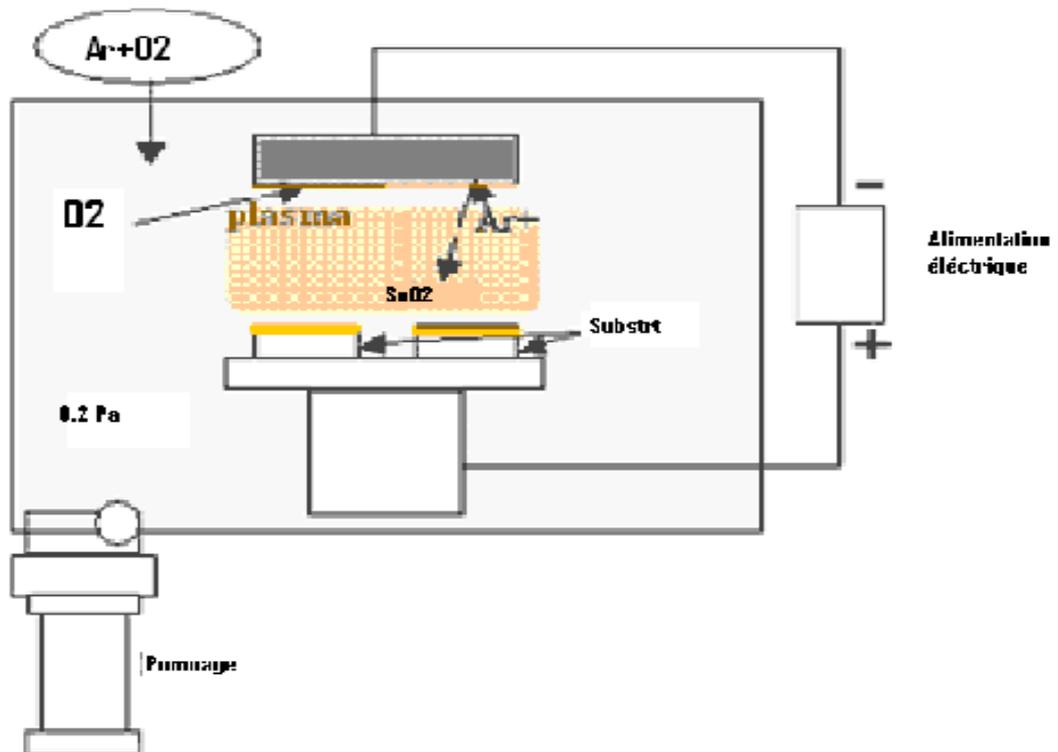


Figure II.4 : Schéma de La pulvérisation cathodique

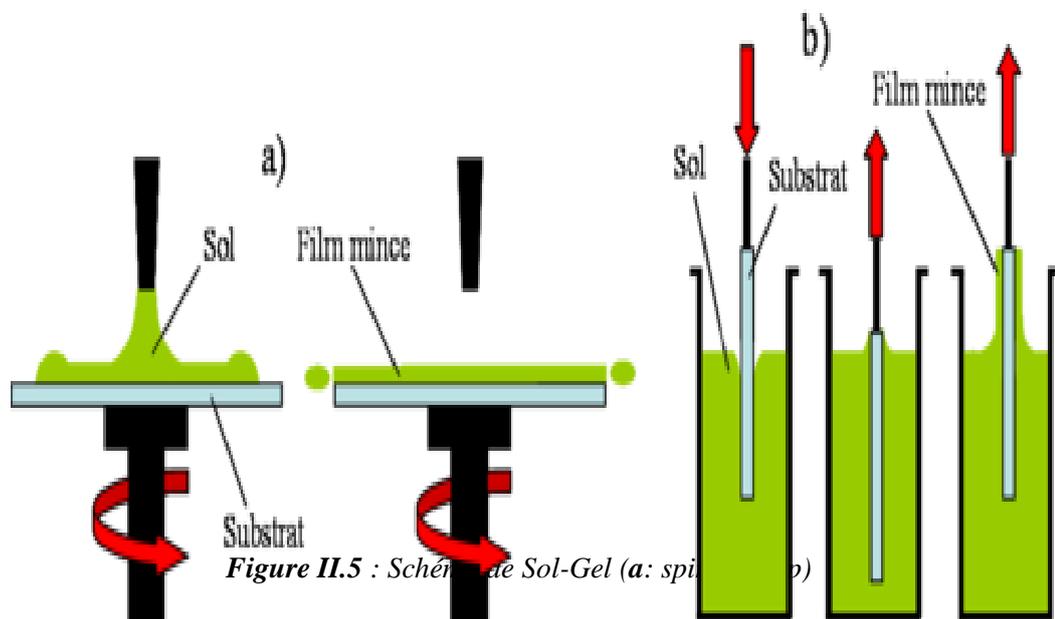
II.2.1.c. Sol-gel :

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces " sols " vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état " GEL ". Ces gels dits " humides " sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel). Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes :

Le " spin-coating " ou centrifugation figure(II.5) : consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt.

Le " dip-coating " ou trempé : procédé moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt [8].

Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation



II.3. Les méthodes de caractérisations de couches minces de ZnO :

II.3.1. Diffraction des rayons X :

Cette caractérisation a pour but d'étudier la structure cristalline des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des grains. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état des contraintes des dépôts.

II.3.1.1. définition :

Les techniques de diffraction des rayons X sont des outils de prédilection pour l'analyse des problèmes de cristallographie. Elles ont pris leur essor à partir de 1912 dates à laquelle M.von LAUE et ses collaborateurs ont réussi à obtenir le premier diagramme de diffraction des rayons X par un cristal. La technique a évolué très rapidement, cependant il a fallu

attendre les récents progrès informatiques pour que la technique de diffraction sur poudre (donnant des diagrammes bien plus complexes) puisse être appliquée de façon usuelle à la résolution de structures cristallines complexes .

II.3.1.2. Principe de mesure de diffraction de rayon X :

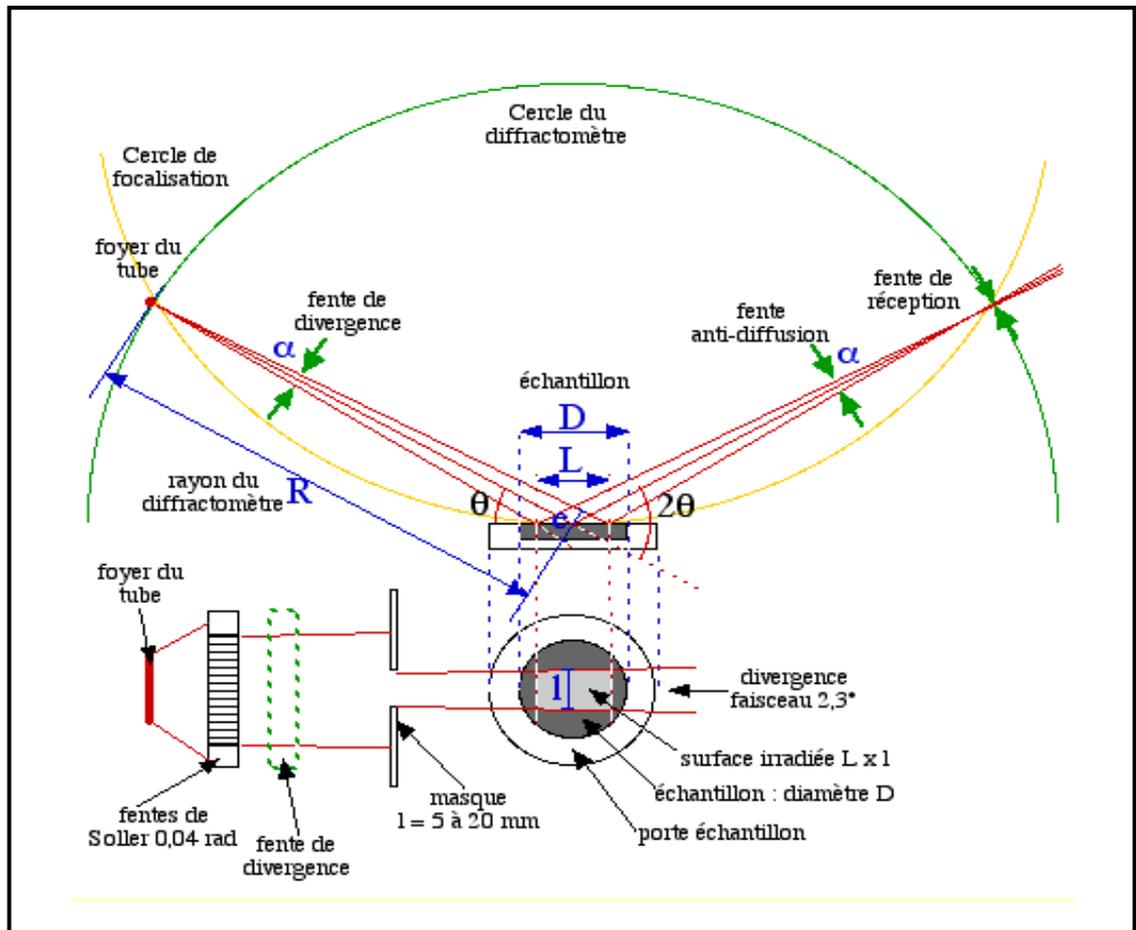


Figure II .6 : Dispositif expérimental de diffraction des rayons X [2].

Lorsque le faisceau de rayons X monochromatique émis par le tube est dirigé et limité par une fente de divergence afin de contrôler la surface de l'échantillon situé au centre du goniomètre. Le faisceau est focalisé par une fente réceptrice placée devant le détecteur qui enregistre l'intensité. L'anode du tube à Rayons X, les cristallites de l'échantillon participant à la diffraction et la fente du détecteur se trouvent sur le cercle de focalisation. Les Rayons X collectés par le détecteur sont convertis en impulsions électriques qui permettent de tracer les diagrammes de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction:

$I = f(2\theta)$ qui sont la base de l'analyse.

II.3.1.3. Loi de Bragg :

Si l'on calcule les directions dans les quelles on a du signal Figure (II.7), on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple : si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle d la distance entre ces plans, alors les interfaces sont conductrices si :

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

Avec :

- n : entier, ordre de diffraction
- d : distance entre les plans (hkl)
- θ : demi-angle de déviation
- λ : longueur d'onde des rayons X

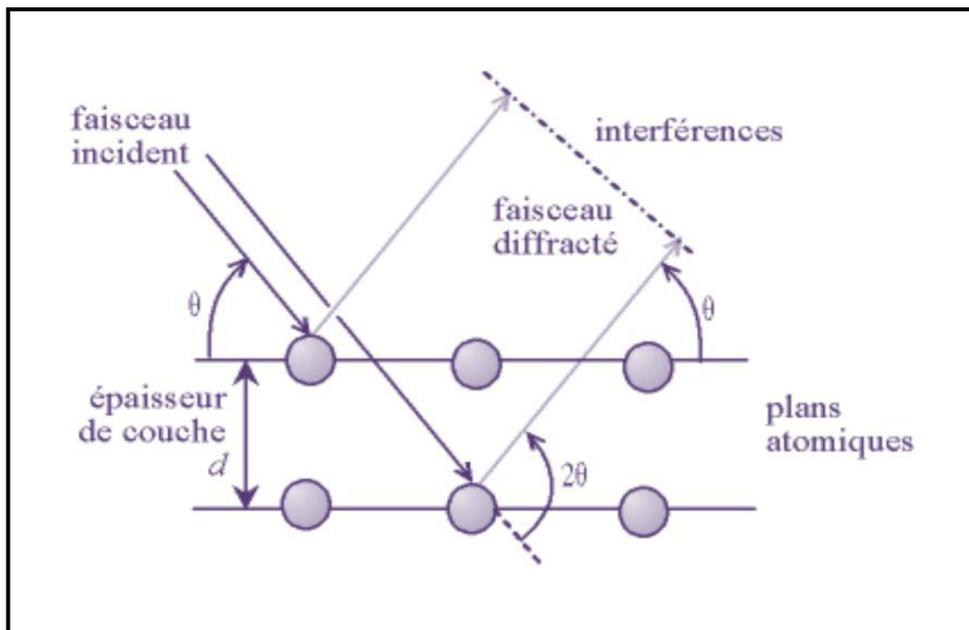


Figure II .7 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. Ainsi, chaque matériau sera caractérisé par une série de pics qui correspondent aux réflexions dues à ses divers plans atomiques.

Le dépouillement se fait à l'aide des fiches (ASTM) contenant la structure cristalline de chaque matériau avec l'ensemble des raies (en fonction de l'angle θ) et leurs intensités relatives [4]. Dans notre étude, nous avons utilisé un diffractomètre de type:

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



Figure .II.8 : diffractomètre de type (BRUKER - AXS type D8 ADVENCE)

II.3.1.4. Détermination de la taille des grains et les contraintes:

II.3.1.4.a. Détermination de la taille des grains :

La taille des gains des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffraction, on utilise la relation de Scherrer : [9,10].

$$D = \frac{(0.94 \cdot \lambda)}{\Delta \theta_{hkl} \cdot \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{II-2})$$

Où :

D : la taille moyenne des cristallites

$\Delta\theta_{hkl} (\beta)$: le FWHM (la largeur à mi-hauteur)

θ : l'angle de diffraction

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

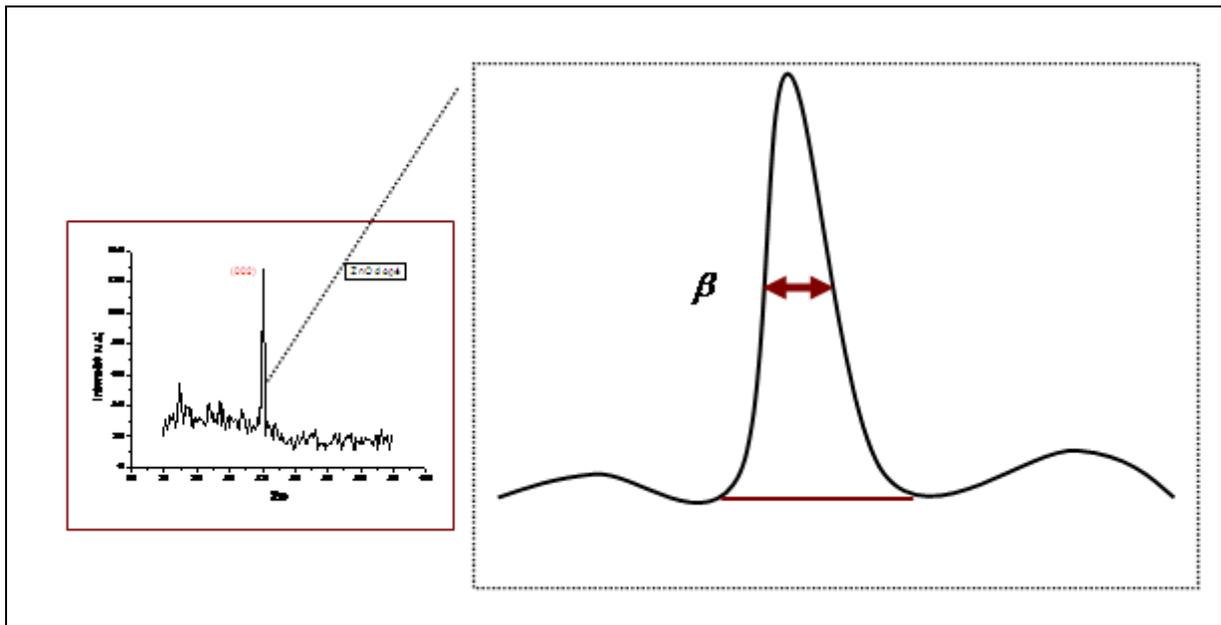


Figure II.9 : Illustration montrant la définition de β à partir du spectre de diffraction des rayons X.

II.3.1.4.b. Détermination des contraintes :

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. Si le paramètre de maille C_0 ($C_0=5.205 \text{ \AA}$) pour un cristal non contraint devient c pour un cristal contraint, les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [11]:

$$\sigma = \left[2c_{13} \cdot \frac{(c_{11} + c_{12})c_{33}^{couverte}}{c_{13}} \right] e_{zz}, \quad (II-3)$$

$$avec : c_{33}^{couverte} = \frac{0.99c_{33}^{cristal}}{(1 - e_{zz})^4} \text{ et } : e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c}$$

Pour les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{13} et C_{33} apparaissant dans ces formules, nous avons utilisé respectivement les valeurs 209,7, 121,1, 105,1 et 210,9 GPa [2].

II.3.2. Spectroscopie UV-Visible :

II.3.2.1. définition :

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la Figure (II.10), par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-Visible (200-800nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film. Et de déterminer ses caractéristiques optiques; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [12].

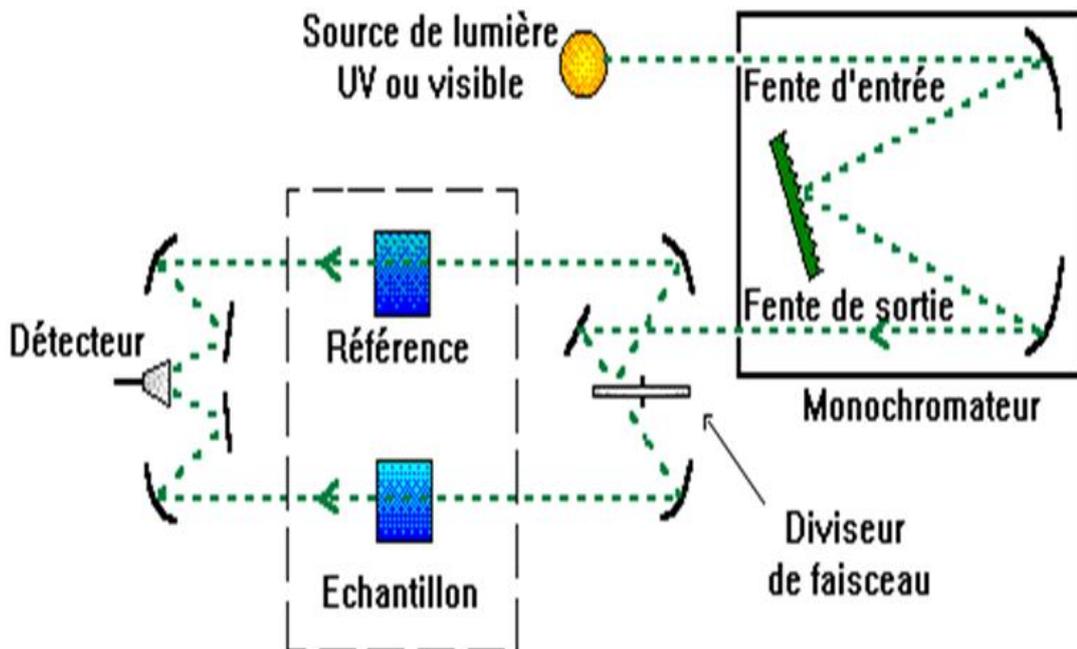


Figure II .10 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

II.3.2.2. Les spectres de transmittance :

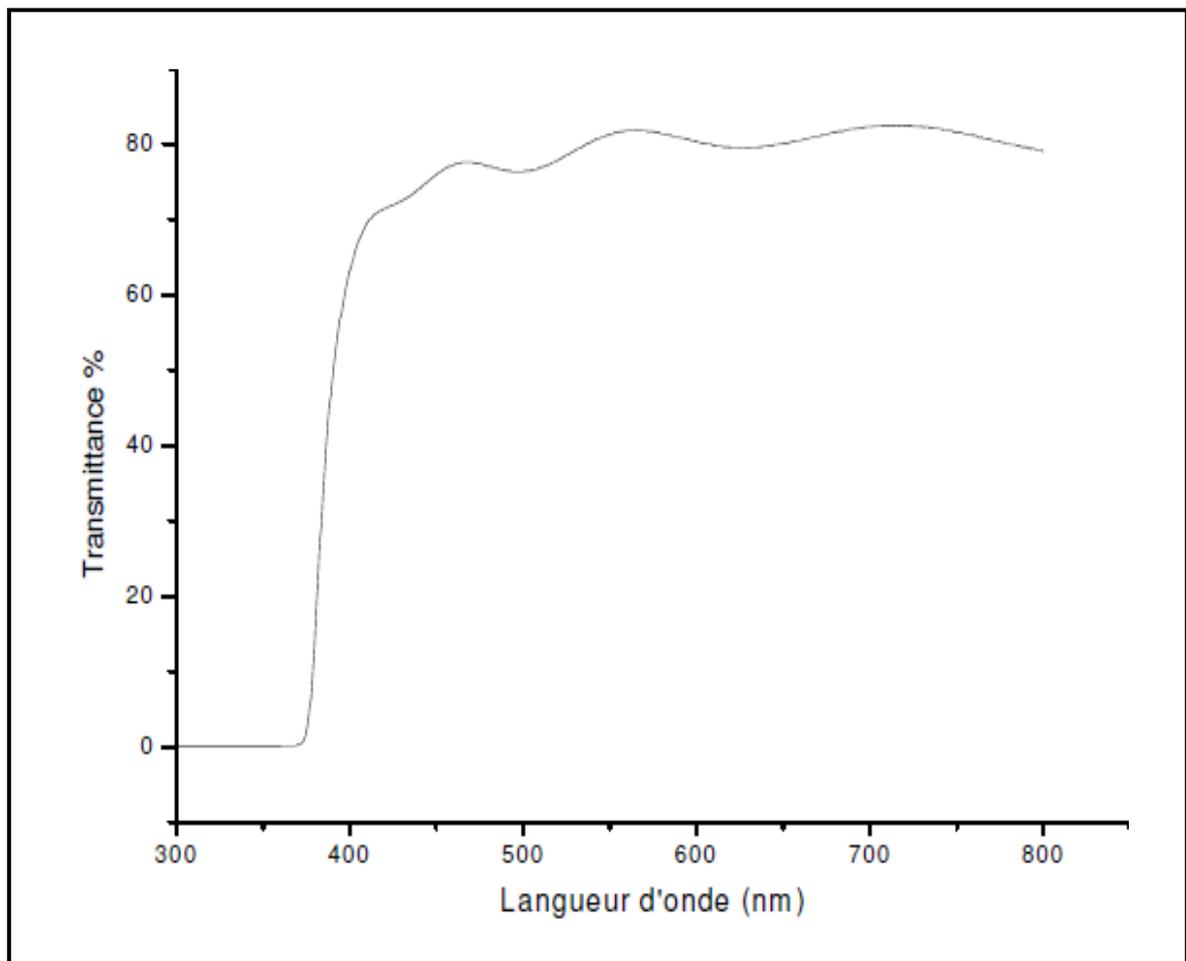
Le coefficient de transmission, ou transmittance T , est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente.

Pour avoir les courbes de transmittance, nos couches de ZnO, ont été déposées sur les substrats en verre. Ce dernier est indispensable, car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral étudié. Un substrat vierge dans le faisceau de référence du spectrophotomètre, a été utilisé pour le tracé des spectres, un ordinateur connecté à cet appareil reproduit les spectres représentant la transmittance, en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident.

Un exemple de ces spectres est représenté sur la Figure (II.11), où nous distinguons deux domaines :

➤ Un domaine vers les grandes longueurs d'onde, où la transmittance présente une série de franges d'interférences dues aux réflexions multiples dans la couche de ZnO. Ce domaine nous permettra de déterminer l'épaisseur de la couche et l'indice de réfraction.

➤ Le second domaine, où la transmittance commence à décroître rapidement, nous



servira pour la détermination du seuil d'absorption optique.

Figure II.11: Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde

II.3.2.2.a. Détermination du coefficient d'absorption :

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α et le coefficient d'extinction k du matériau qui la constitue, en utilisant la relation de *Bouguer Lambert-Beer* ou souvent appelée tout simplement; la loi de Beer [13].

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II-4})$$

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad (\text{II-5})$$

Où : d est l'épaisseur du revêtement et T la transmittance.

Il faut noter que ce calcul sous-entend que $(1-T)$ est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais est réfléchi. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer α pour des épaisseurs de couche très différentes.

II.3.2.2.b. Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach :

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du ZnO, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [14,15].

$$(\alpha h\nu) = A[h\nu - E_g]^{1/2} \quad (\text{II-6})$$

A : constant.

E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$ [eV] : l'énergie d'un photon

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

$E = h\nu$ (sachant que : $h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{Å})}$) et que l'on prolonge la partie linéaire de α^2

jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g ,

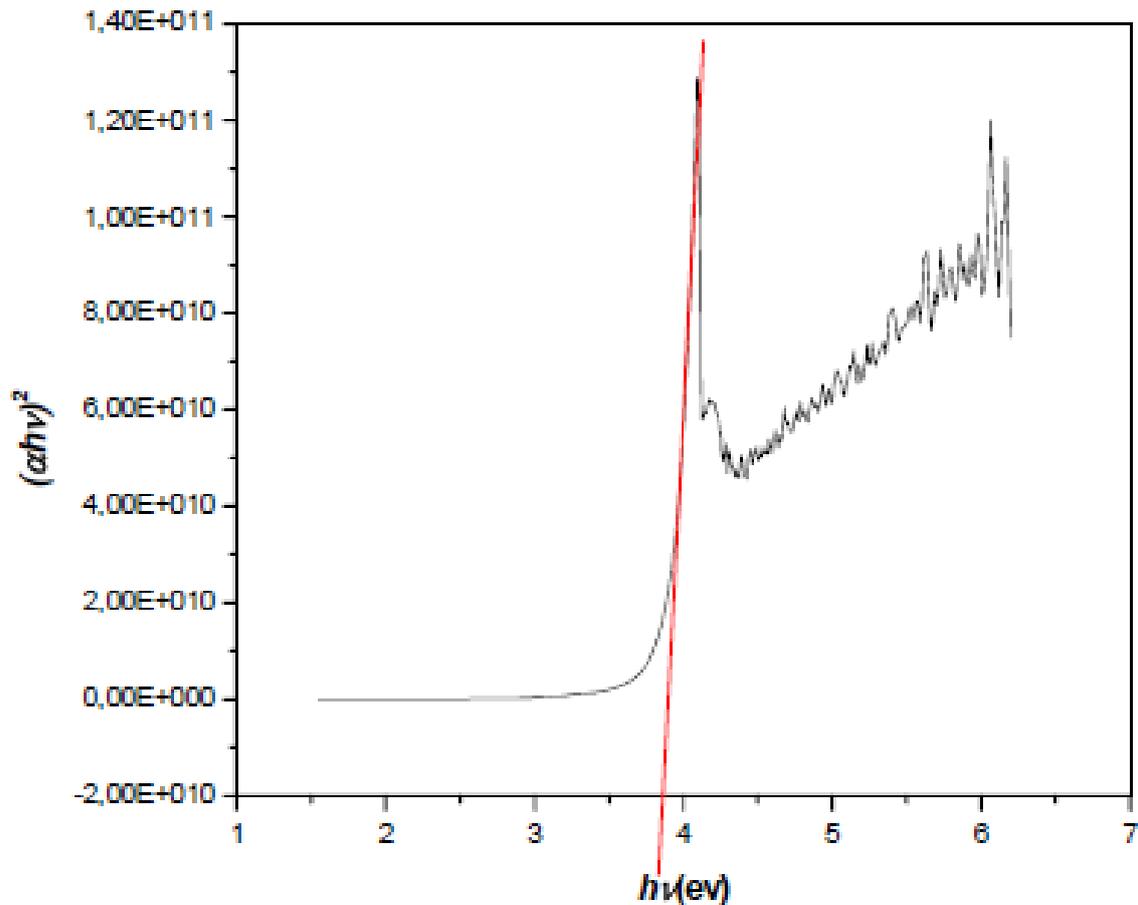


Figure II .12 : Détermination de l'énergie du gap par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de ZnO.

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme : [16]

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp(h\nu / E_u) \quad (\text{II-7})$$

En traçant $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$, on peut accéder à la détermination de la valeur de E_u ou E_{00} :

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{h\nu}{E_u} \quad (\text{II-8})$$

Référence

- [1] T. Minami, T. Yamamoto, T. Miyata, Thin Solid Films, 63 (2000) 366.
- [2] Abdellah moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France (2004).
- [3] Saâd Rahmane, Elaboration et caractérisation de couche mince par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron, thèse de doctorat, Université Mohamed Kheider - Biskra(2008).
- [4] Samira Guitouni, Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray. mémoire de magister, université de Constantine (2010).
- [5] W.S. Hu, Z.G. liu, S.N. Zhu, Q.Q. Xu, Phys. Chem. Solids, 58 (1997) 953.
- [6] K.Matsubara, P.Fons, K.Iwata, A.Yamada, K.Sakurai, H. Tampo, Thin solid films,431-432 (2003) 369.
- [7] J. jacque, S.Audisio, Thechnique de l'ingenieur, traitement de surface, 4 (1989) 1655.
- [8] N. R. S. Farley, C. R Stadden, J. Mater. Chem 14 (2004) 1087.
- [9] C. M. Lampert. Sol. Energy Mater. (1981) 6-11
- [10] L. A. Goodman, RCA Rev, 35 (1974) 613.
- [11] Ben Djdid Hamza, Élaboration et caractérisation de couche mince d'oxyde d'étain, Master en physique, Mémoire de Master université Biskra, juin (2010).
- [12] Fayssal Ynineb. Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO). Mémoire de magister, Université de Constantine.(2010).
- [13] S. Hariech « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium(CdS) préparées par bain chimique (CBD) »,mémoire de magister, université Constantine (2009).
- [14] T. Gungor, H. Tolunay., J. Non-Cryst. Solids, 282 (2001) 197-202.
- [15] T. Gungor, H. Tolunay, Turk J Phys, 26 (2002) 269 – 275.
- [16] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Material Chemistry and Physics, 80 (2003) 438-445.

Chapitre III :

Résultats et discussions

Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail, portant sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO), déposées par spray pyrolyse basée sur la pulvérisation pneumatique. En variant la pression du gaz porteur dont l'objectif est d'étudier l'influence de ce paramètre de déposition sur les propriétés structurales et optiques des couches

III.1. Montage expérimental utilisé :

Il s'agit d'un bâti au laboratoire des couches mince de l'université de Biskra, de dépôt de couche mince par « spray pyrolyse ». Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point est montré sur la figure (III.1) :

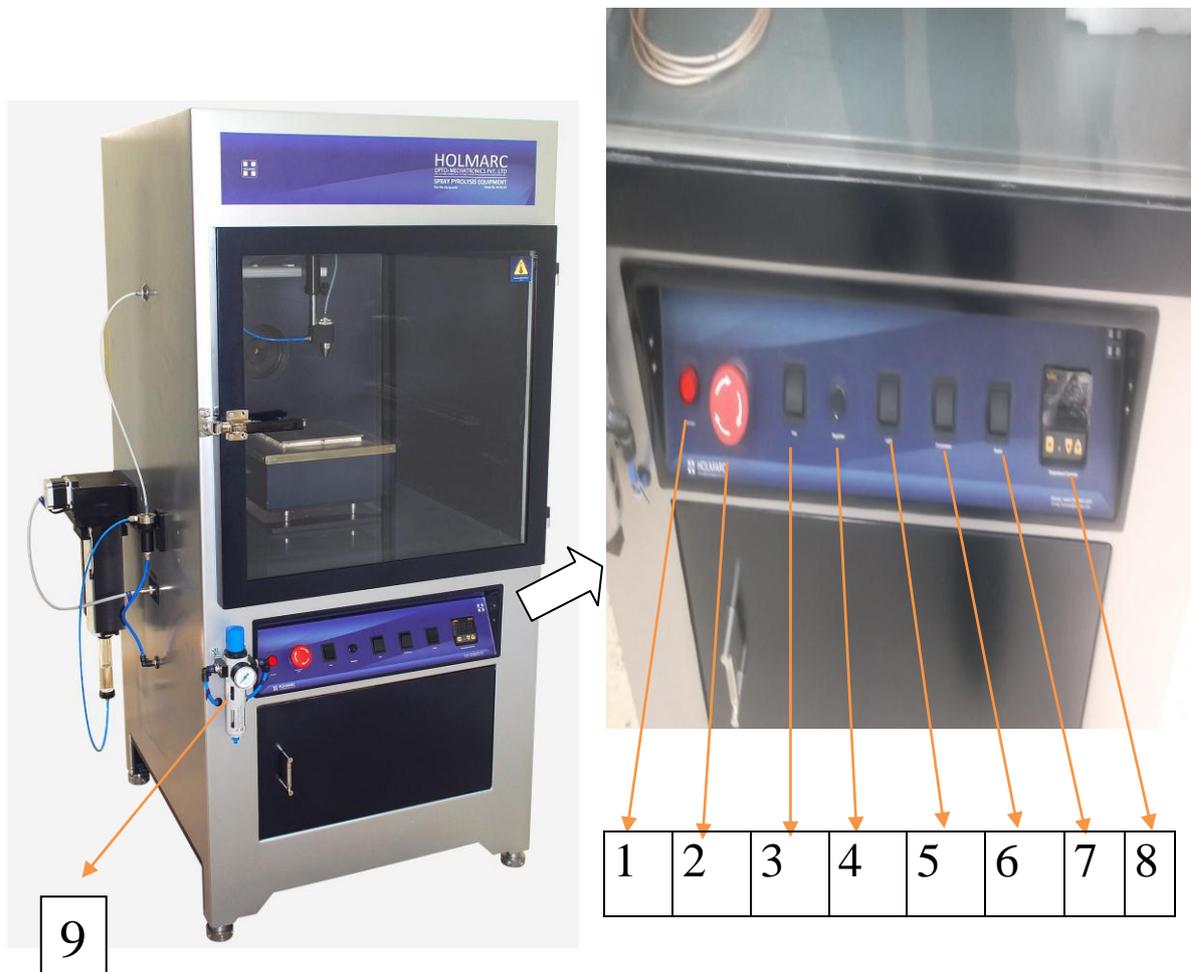


Figure III.1 : schéma du banc de déposition de couche mince par la technique spray pyrolyse

- 1) Indicateur
- 2) Interrupteur d'urgence.
- 3) Ventilateur.
- 4) Régulateur.
- 5) Lumière.
- 6) Compresseur.
- 7) chauffage.
- 8) Contrôleur de température.
- 9) Contrôleur de pression.

III.2. Conditions expérimentales :

Dans notre travail, la solution utilisée est chlorure de zinc ($ZnCl_2$) plus le méthanol (CH_3OH). Le paramètre a été varié pour l'étude du dépôt des couches d'oxyde de Zinc (ZnO), est la pression de la solution de 0.5 bar jusqu'à 2 bar.

Les paramètres fixés sont les suivants :

- le temps de dépôt : **10** min.
- la quantité de la solution : **30** ml.
- la molarité de la solution : **0.1** mol/l.
- la température de substrat : **350** °C.
- Distance Bec-substrat : **11.5** cm.

Les conditions expérimentales d'élaboration des couches de ZnO sont représentées sur le tableau III.1:

Tableau III.1 : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales de la série de dépôt.

Pression de la solution (bar)	Molarité (mol/l)	Volume de la solution (ml)	Température de substrat (°C)	Temps de dépôt (min)	Distance Bec-substrat (cm)
0.5	0.1	30	350	10	11.5
1	0.1	30	350	10	11.5
1.5	0.1	30	350	10	11.5
2	0.1	30	350	10	11.5

III.3. Procédure expérimentale :

III.3.1. Choix du substrat :

Les couches minces de ZnO étudiées sont déposées sur substrats en verre (solide glass), ce choix de verre est dû à deux raisons: Une bonne dilatation thermique coupable au ZnO ($\alpha_{\text{verre}} = 8.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 7.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, et pour des raisons économiques, pour leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible. [1],

III.3.2. Nettoyage des substrats :

Le nettoyage de substrat est une étape très importante (la qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propriétés et de l'état du substrat), Il est nécessaire de rendre la surface du substrat très propre et exempte d'impuretés [2], donc il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, à l'oeil, que la surface du substrat ne comporte ni rayures ni défauts.

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

- Papiers génériques.
- Nettoyage Acetone.
- Rinçage dans l'eau distillée (5 min).
- Nettoyage avec Isoprpanol (5 min).
- Rinçage à l'eau distillée (5 min).

III.3.3. Préparation de la solution :

Nous avons utilisé, dans notre travail, le chlorure de Zinc (ZnCl_2) comme matériau source de ZnO que nous avons dissous dans le méthanol (dissolvant) avec une concentration de (0.1M).

Ci après, nous présentons les différentes propriétés physico-chimiques d'éléments utilisés dans la préparation de nos échantillons :

- **Chlorure de zinc (ZnCl_2) :**

La figure (III.2) présente le Chlorure de zinc utilisé dans notre travail.



figure III.2 : Chlorure de zinc $ZnCl_2$.

- **Propriétés physiques:**

- Apparence : Solide cristallin , blanc.
- La formule moléculaire : $ZnCl_2$.
- État physique : Solide.
- Masse moléculaire : 136,301 (g/mole) (Cl 52,02 % , Zn 47,98 %).
- Densité : 2.9 g/ml.
- Point de fusion: 290 °C.
- Point de ébullition : 732 °C.

III.3.4. Réaction chimique sur le substrat (dépôt) :

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (350°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents. On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exigent des températures relativement élevées pour la réalisation de la décomposition des solutions utilisées (gouttelettes) arrivant sur des substrats chauffés [3].

La procédure de dépôt de couche mince est illustrée dans le schéma suivant :

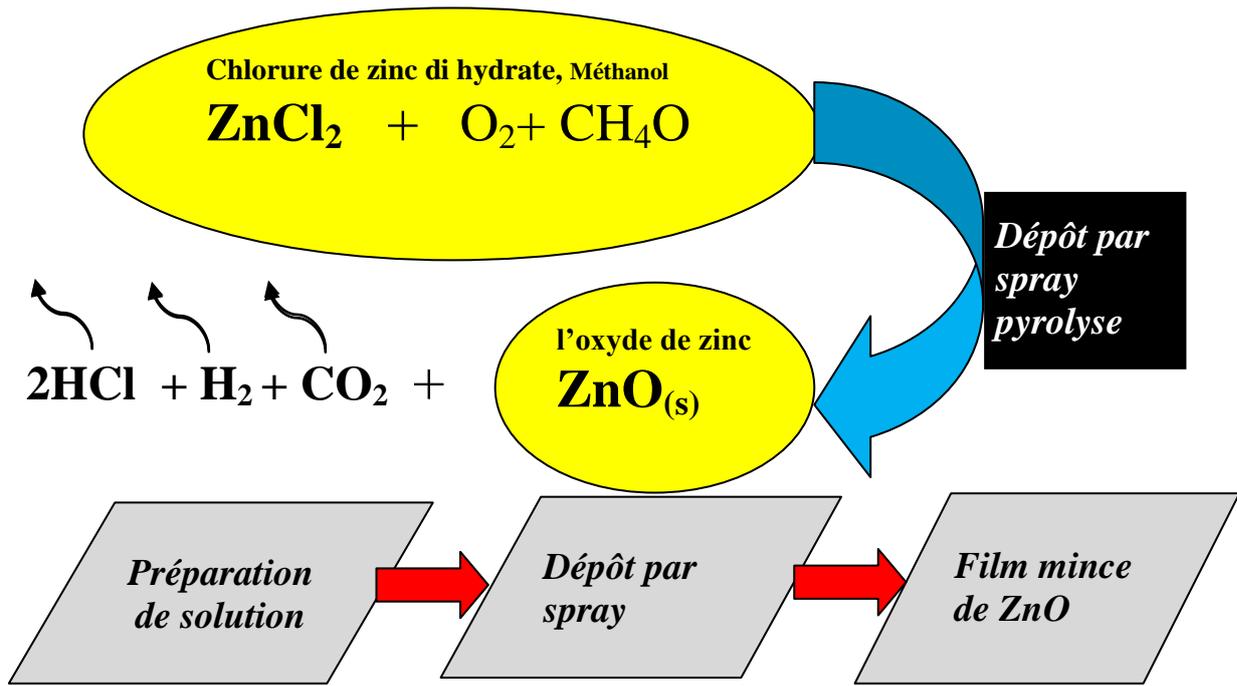
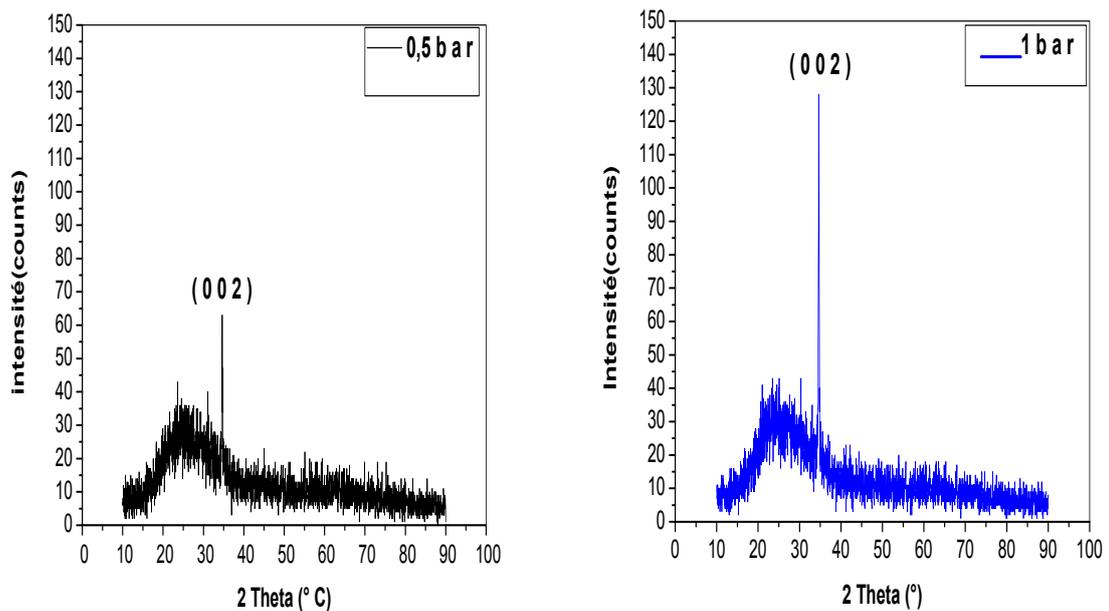


Figure III.3 : schéma de la procédure de dépôt de couche mince spray pousse seringue.

III.4. Les caractérisations de couche mince de ZnO :

III.4.1. Propriétés structurales :

Pour déterminer la cristallite et l'orientation des couches élaborées, nous avons utilisé la diffraction des rayons X. La figure III.5, montre les différents pics caractéristiques de la structure d'oxyde de Zinc traitée a température 350 °C.



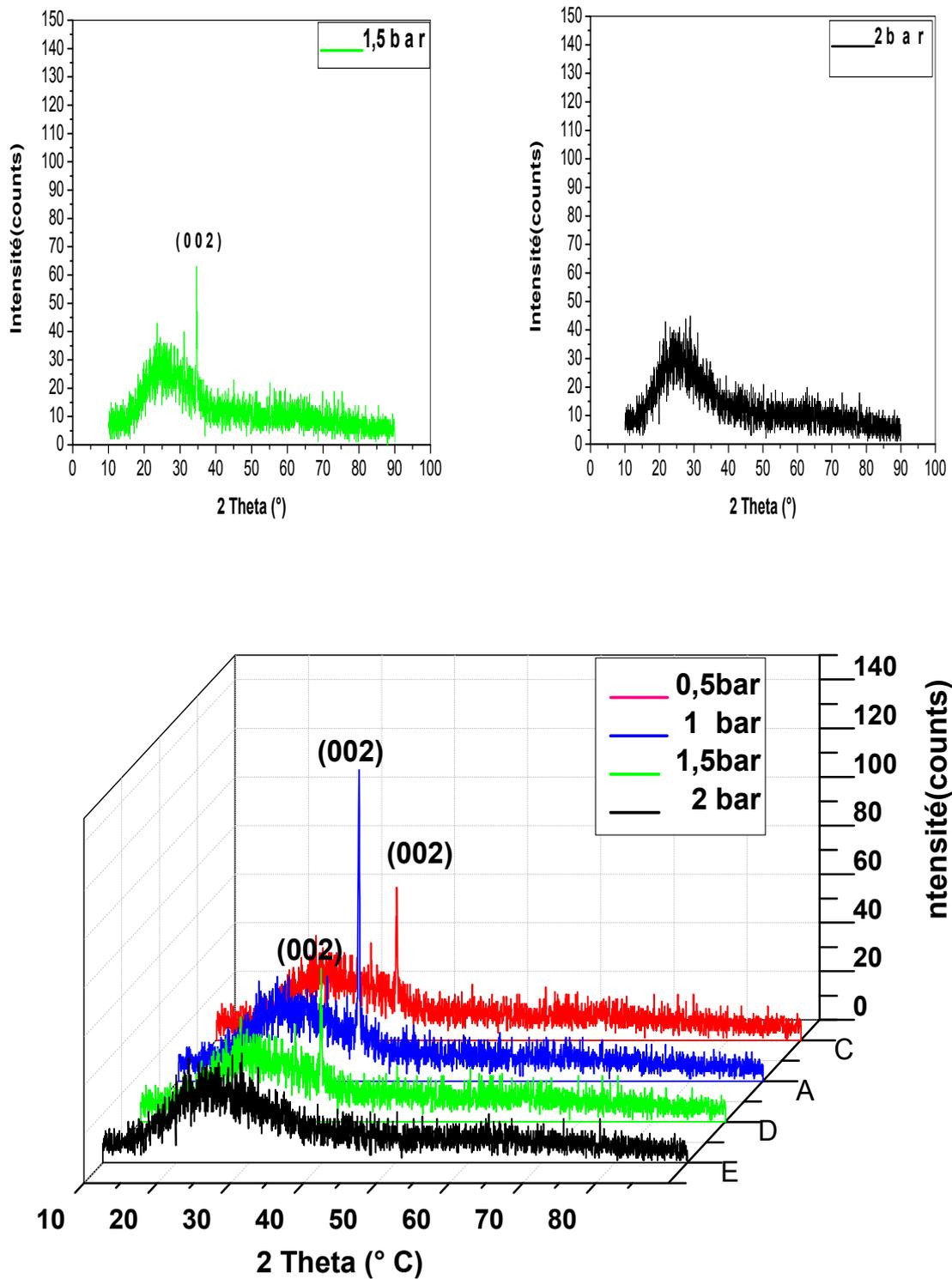


Figure III.5: les spectres de diffraction de rayons X de notre couches minces de ZnO

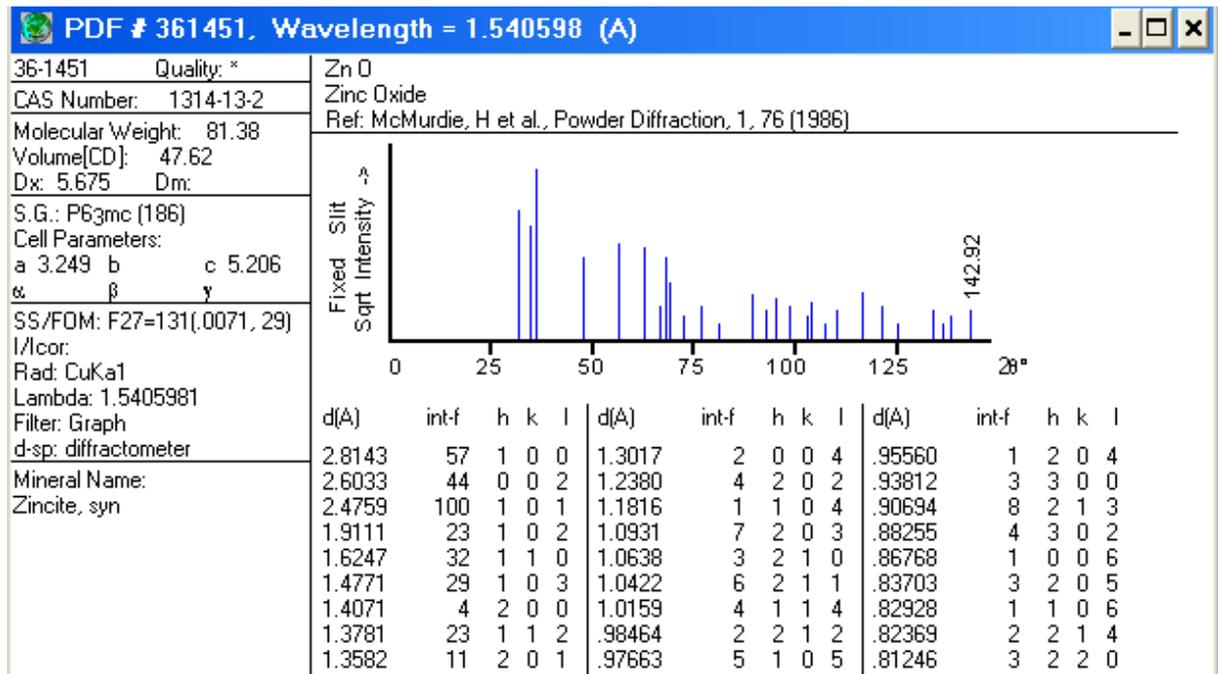


Figure III.6: fiche ASTM n° 36-1451 de ZnO

A partir de la comparaison entre les résultats obtenus (figure III.5) et la fiche ASTM de ZnO figure (III.6). On peut déduire que nos films minces de ZnO à une structure hexagonale de type (wurtzite). De plus on remarque que l'intensité du pic (002) augmente avec l'augmentation de la pression jusqu'à la valeur 128 (u.a) pour la pression 1 Bar, après la pression 1 bar, on observe une diminution de l'intensité de pic avec l'augmentation de la pression et on remarque que la couche devient amorphe dans la valeur de pression 2 bar. On peut déduire que la valeur 1 bar est la meilleure pour obtenir des bonnes couches.

III.4.1.1. Etude de la taille des grains :

La taille des grains D des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffractions en utilisant la formule de Scherrer [4,5]:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

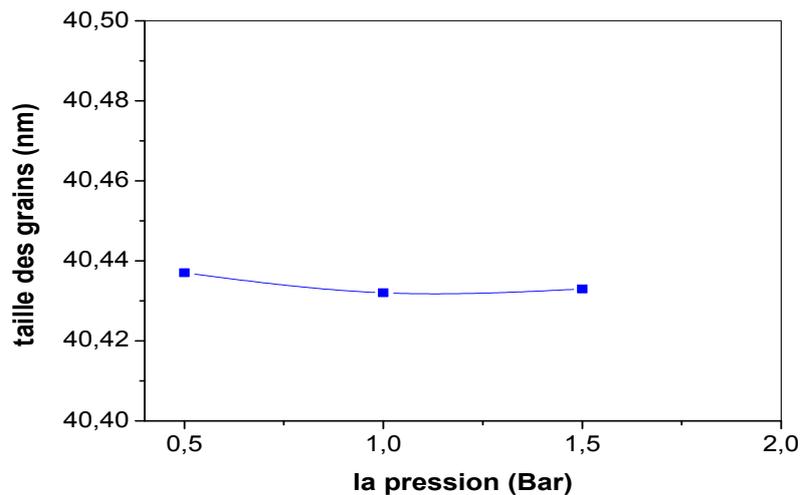
Où $\Delta\theta_{hkl} = \beta$, λ , θ sont la largeur à mi hauteur de pic (002), la longueur d'onde des rayons X en (Å), et l'angle de diffraction lié au pic (002).

La connaissance de β , λ et θ permet donc de calculer D. Le tableau suivant regroupe les valeurs de la taille des grains calculés à partir des pics les plus intenses.

Tableau III.2 : Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour de la taille des grains (D).

Echantillons	pression (bar)	Débit (ml/h)	2θ (°)	β	Plan(hkl)	D (nm)
E ₁	0.5	300	34.6911	0.2160	(002)	40.437
E ₂	1	300	34.6464	0.2160	(002)	40.432
E ₃	1.5	300	34.6494	0.2160	(002)	40.433
E ₄	2	300	—	—	—	—

Sur la courbe de la figure (III.7) nous avons tracé la variation de taille des grains en fonction de la pression.

Figure III.7: Taille des grains (D) en fonction de la pression

On remarque une variation de la taille de grains des films de ZnO en fonction de la pression. Comme on peut le déduire, la taille des grains de nos films restes de la même valeur. Ces derniers résultats sont comparables à celles trouvées par d'autres auteurs (40 nm)[6].

On constate une légère variations de taille des grains, alors on peut dire que la pression n'a pas une influence considérable sur le changement des tailles des grain. ($D = 40.4$ nm).

III.4.1.2. Etude des contraintes :

Le tableau (III.3) regroupe les valeurs des contraintes (σ) qu'on a calculé à partir du pic (002) :

Tableau III.3 : Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour les contraintes (σ).

Echantillons	pression (bar)	Débit (ml/h)	(GPa) σ
E₁	0.5	300	-3.7276
E₂	1	300	-3.1238
E₃	1.5	300	-3.1641
E₄	2	300	—

La figure (III.8) présente la variation des contraintes en fonction de la pression.

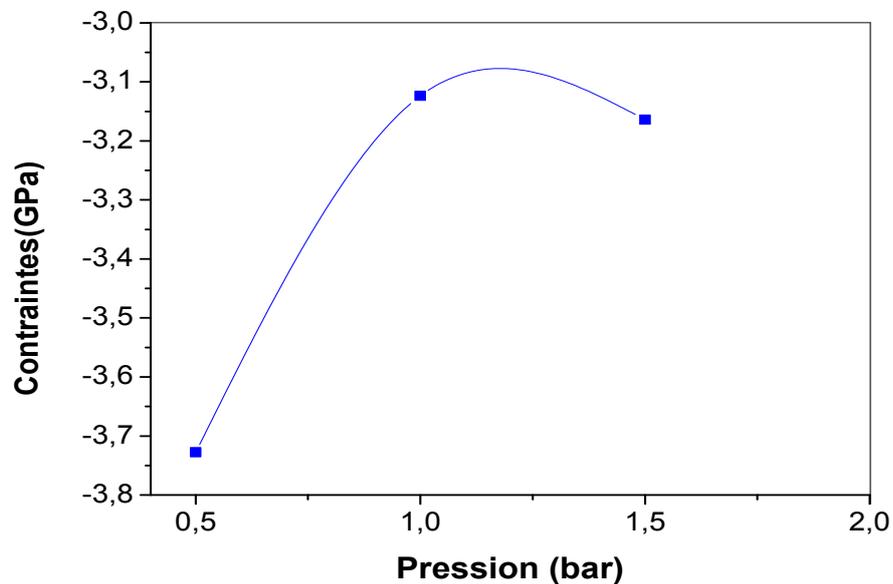


Figure III.8: la variation des contraintes en fonction de la pression.

Sur la figure (III.8) nous avons rapporté l'évolution des contraintes en fonction du pression. On remarque que les contraintes ont une variation inverse à celle de la taille des grains, où autant qu'il y a une augmentation dans la taille des grains, donc une

amélioration de la qualité cristalline, il y aura une diminution dans les contraintes, et ça dû par la diminution des joins des grains [7]

III.4.1.3. La variation des paramètres de la maille (a,c) :

Les différentes valeurs du paramètre de maille et nos échantillons de ZnO sont regroupés dans le tableau III.4

Tableau III.4 : Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour Les paramètres de maille (a ,c)

Echantillons	pression (bar)	Débit (ml/h)	d_{hkl} (Å°)	a (Å°)	c (Å°)	c/a
E ₁	0.5	300	2.5961	3.1684	5.1646	1.60
E ₂	1	300	2.5994	3.1720	5.1710	1.60
E ₃	1.5	300	2.5992	3.1706	5.1706	1.60
E ₄	2	300	—	—	—	—

La variation du paramètre des mailles en fonction de la pression est illustrée dans la figure III.9

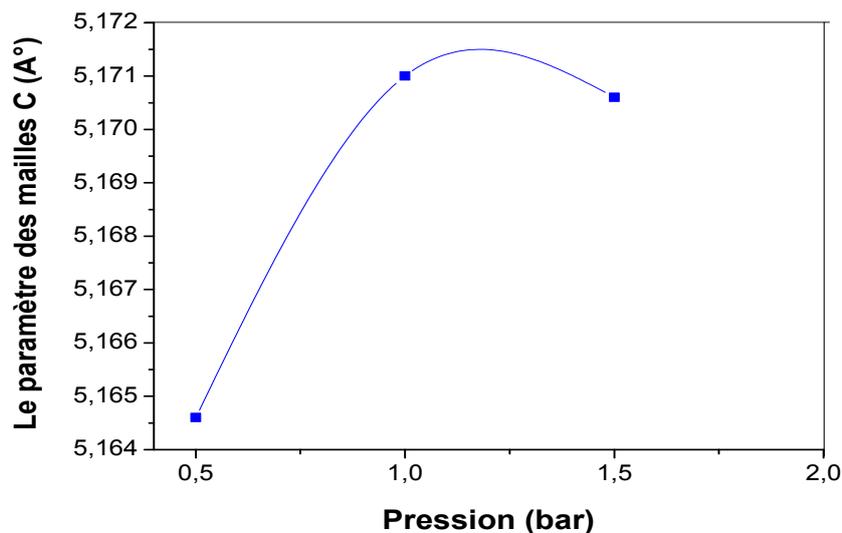


Figure III.9: Le paramètre des mailles C en fonction de la pression.

A partir de cette courbe on observe les paramètres de la maille a savoir C est augmenté avec l’augmentation de la pression. Cette augmentation est due par aux contraintes .

III.4.2. Propriétés optique :

III.4.2.1. Spectres de transmittance :

Sur la figure (III.10) nous avons rapporté les spectres de transmittance obtenue sur des films ZnO, on fonction de la longueur d'onde.

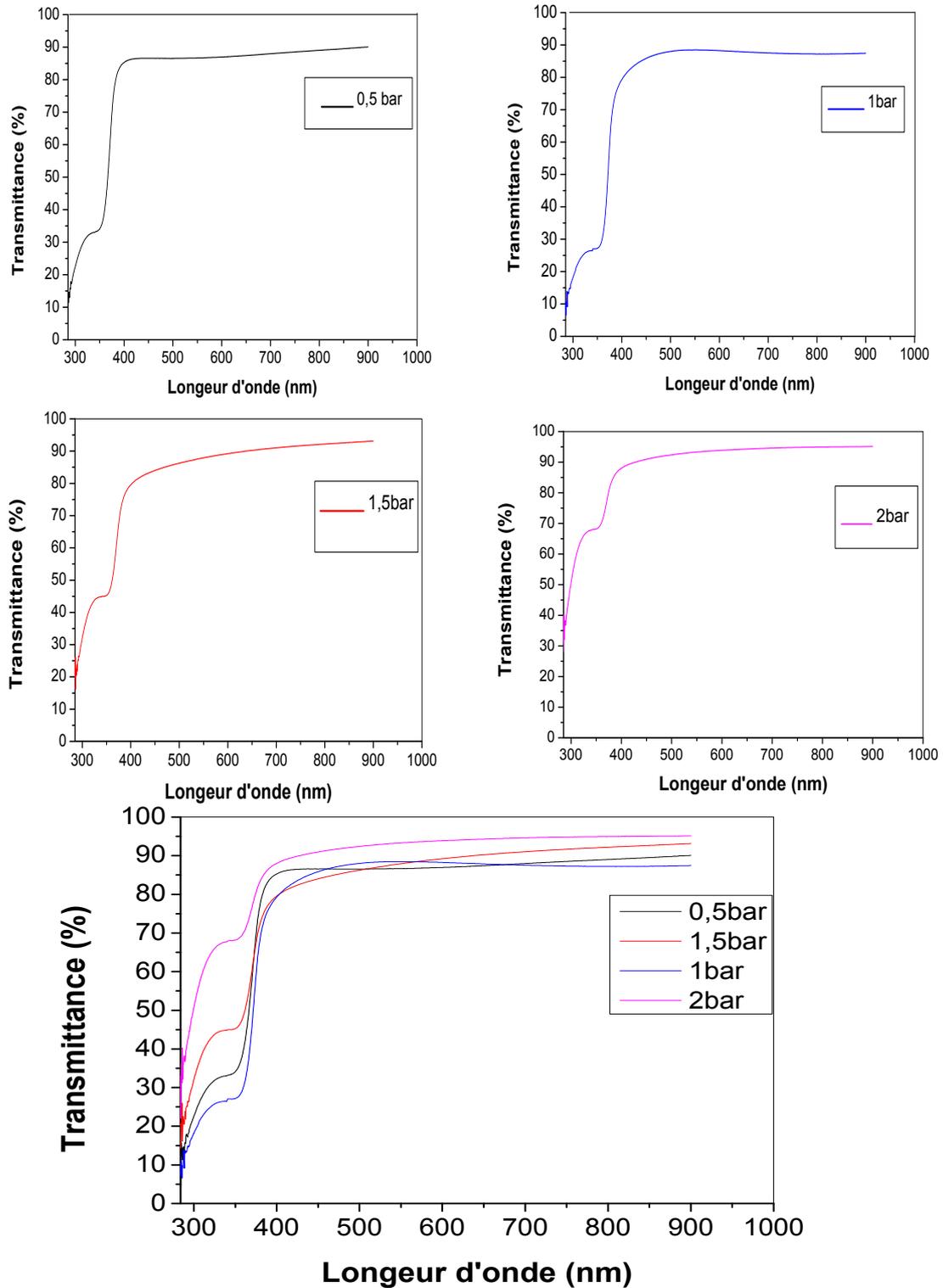


Figure III.10: Spectres de transmission optique des couches déposées avec différentes pression .

A partir de la figure (III.10), on remarque que la transmittance de nos couches est plus haute dans le domaine visible. Entre [85% -95%] pour tous les films, dans notre caractérisation on n'observe pas les franges d'interférence causés par les réflexion multiple (aux deux interfaces de la couche/verre/couche et couche/air).

La chute de transmittance pour les longueurs d'onde inférieur à 400 nm correspondant à l'absorption dans le ZnO due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction, dans ce domaine, une appétition des poles pour chaque échantillon, ce phénomène due à la porosité des couches de ZnO, ces derniers résultats conclurent une morphologie particulière pour chaque échantillon, dont l'échantillon (1bar) est bien structuré et qui est adéquat au résultats des spectre des RX. [3]

III.4.2.2. Mesure de gap optique :

A près tracé la courbe de variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) , pour détermination du gap d'énergie. Les valeurs de gap optique en fonction de la pression sont indiquées sur le tableau (III.5) et représentées sur la figure (III.11):

Tableau.III.5 : les de gap optique en fonction de la pression

Echantillons	La pression (bar)	E_g (eV)
E ₁	0.5	3.2968
E ₂	1	3.2670
E ₃	1.5	3.2564
E ₄	2	3.2161

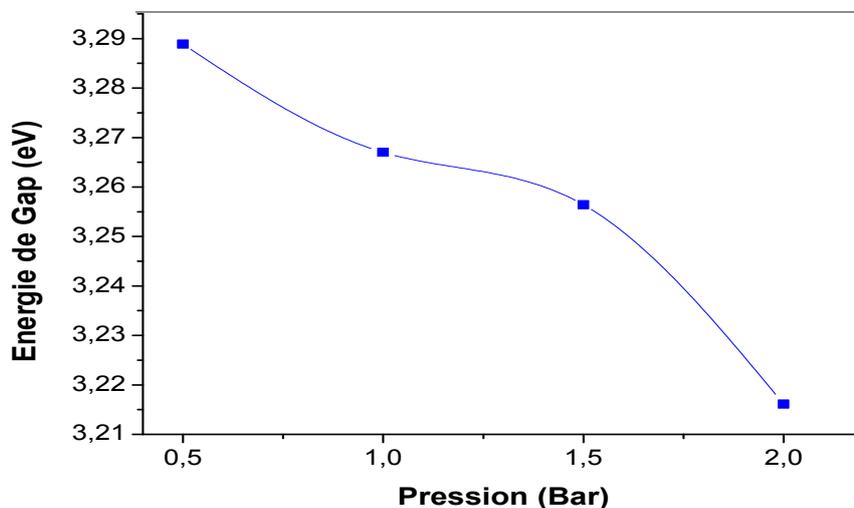


Figure III.11: la variation de gap optique en fonction de la pression.

Les valeurs de gap optique de nos couche sont dans l'ordre de 3,2 eV et ils sont comparable à ceux trouves par d'autre auteurs [7,3,8].

On remarque que le Gap optique diminue quand la pression de dépôt augmente, cet effet est due à la cristallinité des films et aussi peut être due à la concentration des porteurs de charge[9]

III.4.2.3. La variation de l'indice de réfraction :

Les valeurs de l'indice de réfraction sont calculées à partir la relation de Ravindra et al [10,11],

$$n = 4.08 - 0.62 * E_g \quad (\text{III-1})$$

La variation de l'indice de réfraction en fonction de la pression est illustrée dans la figure III.11.

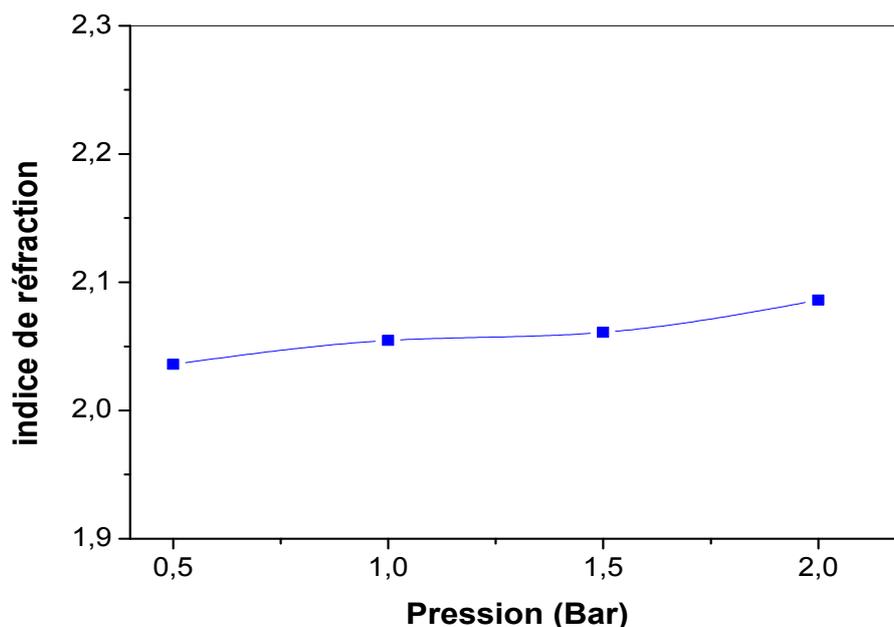


Figure III.11: l'indice de réfraction en fonction de la pression de nos films de ZnO.

On remarque aussi que les valeurs de l'indice de réfraction de nos films sont de l'ordre de la valeur de l'indice de réfraction de ZnO massif [12,13]

On constate une légère variation de l'indice de réfraction, alors on peut dire que la pression n'a pas une influence considérable sur le changement des valeurs de l'indice de réfraction ($n=2$).

III.4.2.3 La variation de le désordre (E_{00}) :

On a calculé les valeurs de le désordre (Energie d'urbach) à partir des relations précédents (mentionné dans le chapitre II).

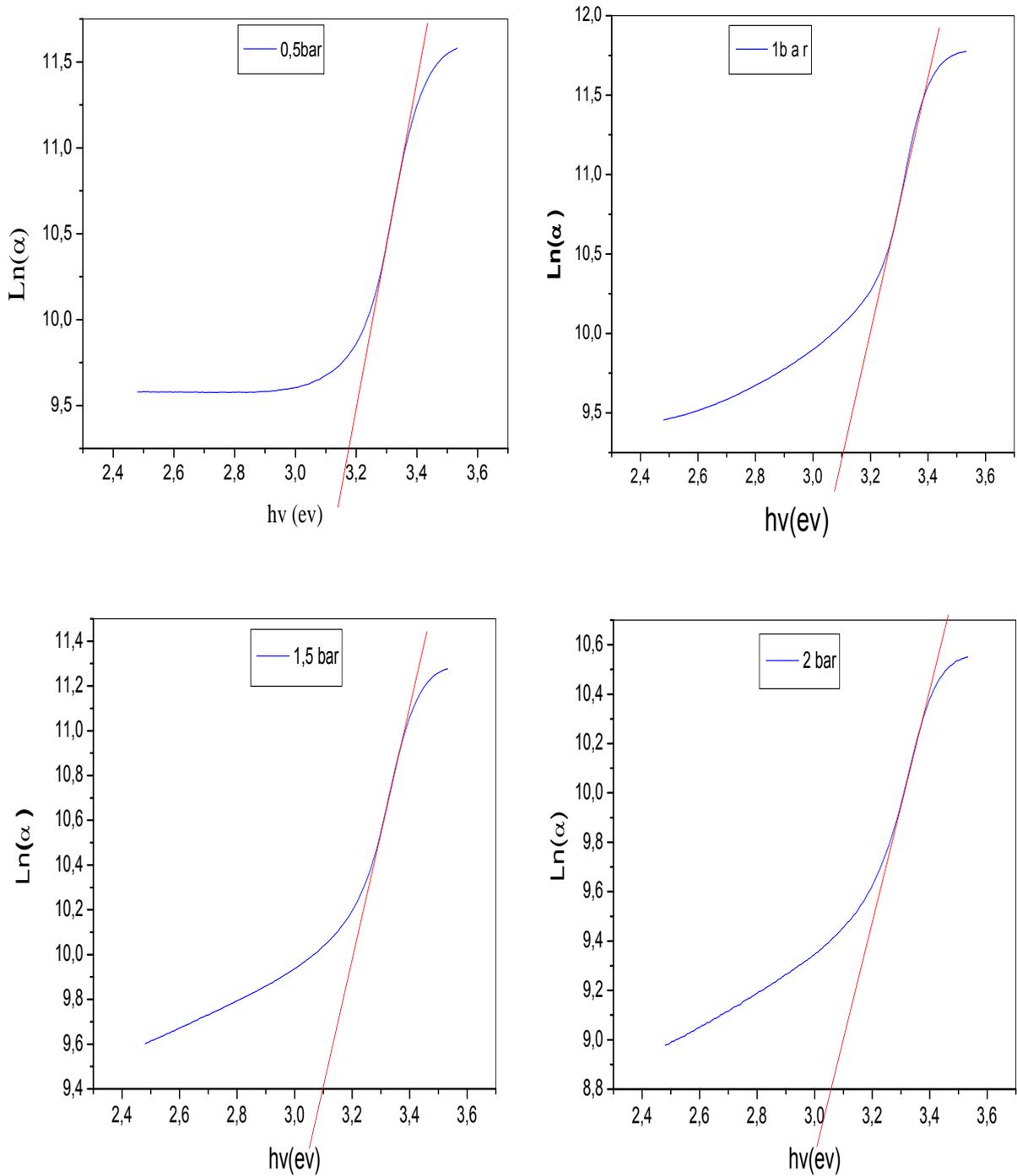


Figure II.12: Détermination d'énergie d'Urbach.

Tableau.III.6 : les désordres (E_{00}) en fonction de la pression

Echantillons	La pression (bar)	E_{00} (eV)
E_1	0.5	0.1076
E_2	1	0.1261
E_3	1.5	0.1773
E_4	2	0.2141

La figure (III.13) montre la variation de le désordre en fonction du pression :

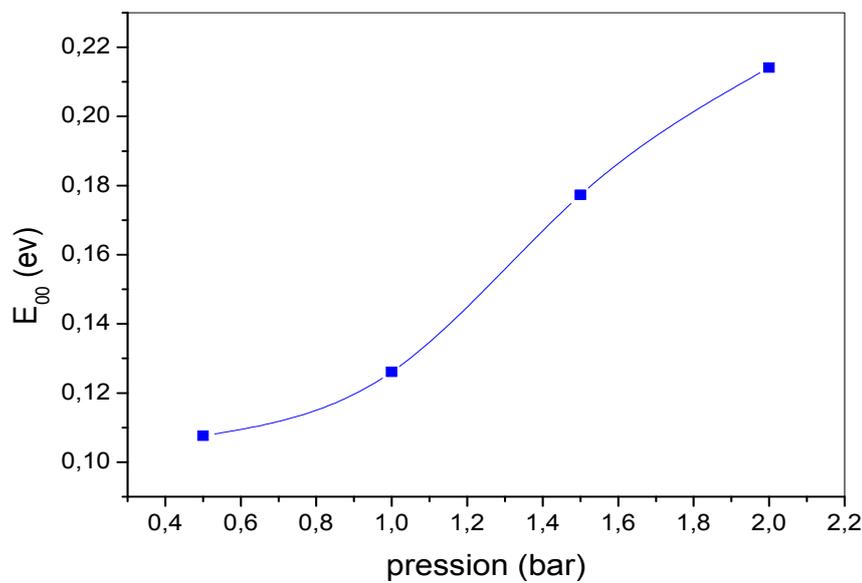


Figure III.13 : Variation de le désordre en fonction du pression de nos films de ZnO.

On remarque une augmentation du désordre avec l'augmentation de la pression ,cette relation est logique par ce que la pression à l'effet de casser les liaisons composées ce qui confirme l'augmentation du désordre dans la couche .

Références

- [1] Gahtar abd elouahab, Elaboration et caractérisation de couches minces ZnO dopées en aluminium déposées par spray ultrasonique. mémoire de magister, Centre Universitaire el oued (2010).
- [2] B. Lilia, Elaboration et Caractérisation des Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Pulvérisation Réactive et Spray Ultrasonique mémoire de magister (2006).
- [3] Saâd rahmane, élaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Kheider - Biskra, (2008).
- [4] L. A. Goodman, RCA Rev, 35, (1974) 613.
- [5] C. M. Lampert Sol. Energy Mater, (1981) 6-11.
- [6] Othmane mohamed , Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique, Mémoire de Magister , (2010).
- [7] S. Rahmane, M. S. Aïda, A. Chala, H. B. Temam, A. Djouadi, Plasma Process. Polym. (2007), S356–S358.
- [8] S.Rahmane, M.A.Djouadi, M.S.Aida, N.Brreau, B.Abdalla, N.Hadj Zoubir, Power and pressure effects upon magnétron sputtered aluminum doped ZnO films properties, Thin Solid Films 519 (2010) 5-10.
- [9] B. E. Sernelius, K. F. Berggren, Z. C. Jin, I. Hamberg and C. G. Granqvist, Physical Review B, 37, 17 (1988) 10244 – 10248.
- [10] N.M. Ravindra, V.K. Srivastava, Infrared Phys. 19 (1979) 603.
- [11] V.P. Gupta, N.M. Ravindra, Phys. Stat. Sol. B 100 (1980) 715.
- [12] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press
- [13] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. Cryst. Res. Technol., 35 (2000) 1193.

Conclusion général

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'élaboration et l'étude de couches minces d'oxyde de Zinc. Pour réaliser ces dépôts, nous avons utilisé la technique spray pyrolyse basée sur la pulvérisation pneumatique, à partir d'une solution de chlorure de zinc (ZnCl_2).

Cette technique permet d'obtenir des dépôts ayant des propriétés qui varient selon les conditions d'élaboration, afin d'étudier les effets de la pression sur les propriétés physiques des couches minces réalisées. Nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) par différentes méthodes:

La diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la spectroscopie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques de nos couches.

L'étude structurale des films par DRX montre, qu'à partir des pics du spectre, que tous les films de ZnO obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite et d'une orientation préférentielle (002) d'axe c perpendiculaire au substrat. D'autre part, l'analyse de ce dernier pic a montré que la taille des grains de nos films reste de la même valeur (40nm) et les contraintes varient dans l'intervalle [-3.16 à -3.72GPa].

Les propriétés optiques des couches minces de ZnO dans la gamme visible est de l'ordre de 85 % pour chaque film. La largeur de la bande interdite déduite est autour de 3,2 eV et l'énergie d'Urbach varient dans l'intervalle [0.10 à 0.21eV], la variation des deux paramètres en fonction de la pression est en bon accord.

On conclure que la pression optimale qui donne une couche avec une transparence de l'ordre 90% et une bonne cristallinité avec une taille de grain d'environ 40nm, est autour de 1bar.

Ces derniers résultats sont valables pour des applications optiques.

قمنا في هذا العمل بترسيب الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) حيث استعملنا كلوريد الزنك (ZnCl₂) كمصدر للزنك وقد استخدمنا من أجل ذلك جهاز الرش البيرو وليمزي والمعتمد على الرش بالهواء المضغوط (البنوماتيكي) .

الهدف من هذا العمل تحسين الخاصية البنيوية والضوئية لهذه الطبقات، نغير في قيمة الضغط المستخدم من 0.5 بار إلى 2 بار مع تثبيت باقي الوسائط مثل درجة الحرارة 350 درجة مئوية وزمن التوضع 10 دقائق .

من أجل معرفة الضغط الافضل لتحضير الشرائح الرقيقة بهذا الجهاز، قمنا بدراسة الخصائص البنيوية باستعمال انعراج الأشعة السينية والضوئية باستعمال مطيافية الأشعة المرئية المرئية والفوق بنفسجية ،

هذه الدراسة بينت أن الضغط الأفضل لتحضير الشرائح الرقيقة من أكسيد الزنك هو 1 بار

Résumé

Dans ce travail nous avons déposé des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO), en utilisant le chlorure de zinc (ZnCl₂) comme une source de ZnO, nous avons utilisé la technique spray pyrolyse basée sur la pulvérisation pneumatique.

L'objectif principale de notre travail est d'améliorer les propriétés optiques et structurales de couche de l'oxyde de zinc , où on a varié la valeur du pression enter 0.5 bar et 2 bar, et en fixons les autres paramètres tel que: la température de substrat à (350 °c), et le temps de dépôt à (10 min).

Pour déterminer la meilleur pression de dépôt avec cette technique, nous avons étudié les propriétés structurales à l'aide de la diffraction des rayons X pour, et la spectroscopie UV-Visible pour les caractérisations optiques

Cette étude a montré que la pression 1bar donne la bonne couche mince de l'oxyde de zinc .

Abstract

In this work we deposited thin films of zinc oxide (ZnO), using zinc chloride (ZnCl₂) as a source of ZnO, we used the spray pyrolysis technique based on pneumatic spray.

The main objective of our work is to improve the optical and structural properties vof films zinc oxide, which was varied enter the value of pressure 0.5 bar and 2 bar, and fix the other parameters such as: substrat's temperature (350 ° C), and the deposition time (10 min).

To determine the best deposition pressure with this technique, we studied the structural properties using the X-ray diffractionand UV-visible spectroscopy for optical characterization.

This study showed that the 1 bar pressure provides good thin films of zinc oxide.