

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MOHAMED BOUDIAF-M'SILA

FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE
N° : PH/APP/06/2023



Domaine : Sciences de la Matière
FILIÈRE : PHYSIQUE
OPTION : PHYSIQUE APPLIQUÉE

**Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique**

Par

Djaadi Rabab

Intitulé

**Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO par la
technique de spray pyrolyses**

Soutenue le : 22 / 06 /2023 devant le jury composé de :

M. Fatima MAZAH	M. C. Univ. Mohamed Boudiaf M'sila	Président
M. Samir HAMRIT	M. C. Univ. Mohamed Boudiaf M'sila	Rapporteur
M. Abdelhafid MAHROUG	M. C. Univ. Mohamed Boudiaf M'sila	Examineur

Année universitaire : 2022/2023

Remerciements

"Premièrement et avant tout, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Allah le Tout-Puissant pour m'avoir accordé le courage, La volonté et la patience nécessaires pour mener à bien ce présent travail. Je souhaite adresser mes sincères remerciements à Monsieur Samir HAMRIT, Maître de Conférences à l'Université de Mohamed Boudiaf, M'sila, pour avoir dirigé ce travail de mémoire. Je suis reconnaissant d'avoir eu l'opportunité de réaliser ce mémoire sous sa supervision. Je tiens particulièrement à souligner sa patience, sa confiance en moi et sa disponibilité tout au long de ce projet

J'aimerais également exprimer ma gratitude envers Dr. MAZAH Fatima, Maître de Conférences à l'Université de Mohamed Boudiaf, M'sila, d'avoir accepté d'être le président du jury de ce travail de mémoire.

Je souhaite également remercier le membre du jury, Monsieur MAHROUG Abdelhafid, Maître de Conférences à l'Université de Mohamed Boudiaf, d'avoir accepté d'être l'examineur du jury de ce travail de mémoire.

Je suis également reconnaissante envers ma famille pour leur soutien moral et leur appui tout au long de la réalisation de ce travail de mémoire. Leur présence et leur sympathie ont été d'une grande importance pour moi.

Je tiens à remercier personnellement toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de cette modeste recherche en apportant leur soutien, leurs conseils et/ou leurs évaluations.

Enfin, je souhaite exprimer ma gratitude envers tous mes collègues en physique de appliquée pour leur amitié, leur soutien, leurs sourires et leurs conseils, qui ont contribué à créer une atmosphère agréable et de confiance pendant la préparation de ce mémoire.

Un grand merci à tous.

Table des matières

Introduction générale	1
1 Revue des caractéristiques des couches minces d'oxyde de zinc et des techniques de croissance	3
1.1 Historique de la recherche sur l'oxyde de zinc	3
1.2 Propriétés de l'oxyde de zinc	4
1.2.1 Propriétés structurales	4
1.2.2 Propriétés optiques	6
1.2.3 Propriétés électriques	8
1.3 Différents types de défauts dans l'oxyde de zinc (ZnO)	9
1.4 Les applications de ZnO films	9
1.4.1 Les applications de ZnO dans l'optique	9
1.4.2 Les applications de ZnO dans électronique	10
1.4.3 Les applications de ZnO dans nanophotonique	12
1.4.4 Les applications de ZnO dans l'énergie	12
1.5 Techniques d'élaborations des Couches Minces	13
1.5.1 Dépôts chimiques en phase vapeur PVD	14
1.5.2 Dépôts chimiques en phase vapeur CVD	16
2 Processus de croissance et dispositifs de caractérisation pour les films minces ZnO	20
2.1 Technique Spray pyrolyses	20
2.1.1 Définition	20
2.1.2 Description générale de Spray Pyrolyse	20
2.1.3 Generation de gouttelettes (Transport)	23
2.1.4 Les solutions de départ (Source)	23
2.2 Les appareils utilisés dans la préparation des couches minces de ZnO	24
2.2.1 Agitation magnétique	24
2.2.2 Micro-balance	25

2.2.3	Bain ultrasonique	25
2.2.4	Appareil de spray	26
2.3	Principe de dépôt des couches minces de ZnO	30
2.4	Méthodes de caractérisation de couches minces de ZnO	34
2.4.1	Diffraction des rayons X	34
2.4.2	Microscopie optique	36
2.4.3	Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford	37
2.4.4	Spectrophotométrie UV-Visible	39
3	Résultats et discussion	41
3.1	Les propriétés structurales des couches minces de ZnO	41
3.1.1	Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford	41
3.1.2	Diffraction de rayons X	43
3.1.3	Microscopie optique	50
3.2	Propriétés optiques des couches minces de ZnO	53
3.2.1	Spectrophotométrie UV-Visible	53
	Conclusion générale	62
	Références	63
	Résumé	69

Liste des figures

1.1	Cristal de zincite orange.	4
1.2	Structures cristallines de ZnO.	5
1.3	Structure Wurtzite de l'Oxyde de Zinc.	6
1.4	Les lunettes.	10
1.5	Le filtre.	10
1.6	La microfabrication	10
1.7	L'écran flexible.	11
1.8	Transistors à effet de champ (FET).	11
1.9	Cellules solaires.	11
1.10	Les écrans tactiles.	12
1.11	Détecter des gaz.	12
1.12	Classement schématique des différentes méthodes de l'élaboration des couches minces. . .	13
1.13	Schéma du principe de l'ablation laser	15
1.14	Schéma conventionnel d'une évaporation thermique.	15
1.15	Schéma de principe de la pulvérisation cathodique	16
1.16	Schéma de principe de la CVD	18
2.1	Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.	21
2.2	Schéma décrivant les différents processus de dépôt qui se produisent lorsque la distance entre la buse et le substrat et la température de dépôt changent.	23
2.3	Agitation magnétique	24
2.4	La micro-balance	25
2.5	Bain ultrasonique.	26
2.6	Appareil de spray	27
2.7	Schéma de la technique le spray pyrolyse	28
2.8	Compresseur d'air	28
2.9	Le régulateur de pression.	29
2.10	Contrôleur de position XY.	29

2.11	Plaque chauffante.	30
2.12	Interface du logiciel Holmac	30
2.13	Substrats de verre	31
2.14	Le montage expérimental.	33
2.15	Géométrie d'interférence d'une onde diffusée à partir des plans atomiques séparés par un espacement d.	35
2.16	Dispositif de diffraction de rayon X utilisé (Université de Montpellier) et illustration de la technique de mesure.	36
2.17	Microscope optique.	37
2.18	Principe de l'analyse par RBS	39
2.19	Image de l'appareil et un schéma de principe du spectrophotomètre.	40
3.1	Les spectres RBS	42
3.2	Diagramme de diffraction des rayons X de couches mince de ZnO-350k.	45
3.3	Diagramme de diffraction des rayons X de couche mince de ZnO-400k.	45
3.4	Diagramme de diffraction des rayons X de couche mince de ZnO-425k.	46
3.5	Diagramme de diffraction des rayons X de couche mince de ZnO-450k.	46
3.6	Diagramme de diffraction des rayons X de couche mince de ZnO-475k.	47
3.7	Diagramme de diffraction des rayons X de couche mince de ZnO-500k.	47
3.8	Les images optiques des couches minces de ZnO (Ts :350, 450, 475 et 500) observées par MO.	50
3.9	Les images optiques des couches minces de ZnO (Ts : 450, 475 et 500 °C) observées par MO.	51
3.10	Image MO en section transversale d'une couche mince de ZnO déposée sur le substrat de verre à Ts=500°C.	52
3.11	La transmission de couches minces de ZnO-350k.	54
3.12	La transmission de couches minces de ZnO-400k.	54
3.13	La transmission de couches minces de ZnO-425k.	55
3.14	La transmission de couches minces de ZnO-450k.	55
3.15	La transmission de couches minces de ZnO-475k.	56
3.16	La transmission de couches minces de ZnO-500k.	56
3.17	Le gap optique des couches minces de ZnO déposés à différentes température de substrat.	58
3.18	Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.	59
3.19	l'énergie d'Urbach des couches minces de ZnO déposés à différentes température de substrat.	60
3.20	Variation de l'énergie d'Urbach et du gap optique.	61
3.21	Le spectre de réflexion et transmission de couche mince de ZnO/500°C	61

Liste des tableaux

1.1	Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO	6
1.2	Quelques propriétés électriques de ZnO.	9
2.1	Les différentes spécifications de l'équipement de pyrolyse par atomisation de Holmarc utilis .	27
2.2	Paramètres utilisés dans la technique de spray pyrolyse pour déposer les couches minces de ZnO	33
3.1	Positions des pic (002),(100) et les paramètres cristallins des couches de ZnO.	49
3.2	Paramètres structuraux des films minces ZnO sur substrat de verre avec différentes température.	49
3.3	Les valeurs des gap optique, Energie d'Urbach et L'indice de réfraction.	59

Introduction générale

L'oxyde de zinc, ZnO, appartient à la famille des oxydes transparents conducteurs (OTC) et présente deux caractéristiques physiques remarquables : une transparence optique élevée dans le spectre visible et une excellente conductivité électrique, comme évoqué [1]. Il se distingue par son caractère non toxique par rapport au CdS et sa moindre onérosité par rapport à l'ITO, qui est le matériau le plus couramment utilisé à des fins industrielles. ZnO est un matériau polyvalent, jouant les rôles de semi-conducteur, de photoconducteur, de piézoélectrique, et de guide d'onde optique, comme en témoigne [2]. Sa structure cristalline est hexagonale de type Wurtzite, appartenant à la classe 6mm. Son écart d'énergie (gap) varie entre 3,3 et 3,4 eV, et il présente une énergie de liaison excitonique de 60 meV [3]. Ces propriétés en font un candidat idéal pour des applications en optoélectronique, telles que la fabrication d'électrodes transparentes, de détecteurs ultraviolets, ou de diodes laser émettant dans les spectres bleu et ultraviolet. En outre, ZnO se caractérise par un coefficient de transmission d'environ 90 dans le domaine visible, ce qui en fait un matériau très efficace pour la transmission de la lumière. Les films de ZnO ont démontré leur stabilité chimique face au plasma d'hydrogène, ce qui revêt une importance significative dans la fabrication de cellules solaires à base de Si-H. Les couches minces de ZnO peuvent être utilisées à la fois comme fenêtres optiques et comme électrodes pour les cellules solaires, en plus de leur utilisation dans des dispositifs tels que les varistors et les détecteurs de gaz.

L'élaboration de ZnO sous forme de couches minces suscite un vif intérêt dans une multitude de domaines d'application. Plusieurs techniques de dépôt ont été employées pour la fabrication de ces couches minces de ZnO telles que l'ablation laser [4], la pulvérisation cathodique RF-magnétron [5], la déposition en phase vapeur chimique [6], sol-gel, spin coating, dip coating et spray pyrolyse [7],... etc.

La méthode de la spray pyrolyse est largement utilisée pour déposer des films minces de ZnO sur divers types de substrats. Cette approche présente de multiples avantages, notamment sa simplicité, sa polyvalence, et sa capacité à produire des films de haute qualité à un coût abordable.

Le but de notre projet de mémoire consiste à élaborer et à examiner les propriétés structurales et optiques de couches minces de ZnO déposées sur des substrats en verre, en utilisant la technique de la spray pyrolyse comme méthode de dépôt.

Notre travail de recherche est exposé dans un manuscrit structuré en trois chapitres distincts :

- Le premier chapitre rassemble les résultats d'une recherche bibliographique mettant en évidence

les principales propriétés structurales, optiques et électriques de l'oxyde de zinc. Ensuite, nous discutons de ses applications dans divers domaines. Dans une seconde partie de ce chapitre, nous présentons les différentes techniques d'élaboration des couches minces.

- Dans le deuxième chapitre, nous abordons la méthodologie utilisée dans ce travail de mémoire. Tout d'abord, nous décrivons en détail la technique de spray pyrolyse que nous avons utilisée pour déposer les couches minces de ZnO sur les substrats en verre. Nous explorons également les différentes températures de dépôt pour la fabrication de ces couches. Ensuite, nous discutons des techniques employées pour caractériser les propriétés structurales et optiques des couches élaborées.
- Le dernier chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus concernant les propriétés structurelles et optiques des couches minces de ZnO. Nous discutons également ces résultats, en mettant en évidence leur évolution en fonction de la température du substrat et de l'épaisseur de la couche. Le manuscrit se conclut par une synthèse générale.

Cette structure en trois chapitres offre une présentation claire et ordonnée de notre travail de recherche, depuis l'examen de la littérature jusqu'à la discussion de nos propres résultats expérimentaux, tout en concluant par une synthèse globale

CHAPITRE 1

Revue des caractéristiques des couches minces d'oxyde de zinc et des techniques de croissance

Ces dernières années, les couches découpées à base d'oxydes, notamment de ZnO, ont été largement étudiées pour leurs applications et leurs propriétés. Dans ce chapitre, nous présentons toutes les structures, les propriétés optiques, électriques, quelques applications et les techniques pour élaborer des couches minces.

1.1 Historique de la recherche sur l'oxyde de zinc

Le ZnO n'est pas "un nouveau semi-conducteur". Il est utilisé en médecine En tant que médicament anti-inflammatoire. La première utilisation a été signalée par Guyton de Morveau en 1782 [8].

Améliorations techniques dans la production de masse et la commercialisation efficace des métaux, cela a commencé au 19^{ème} siècle. En 1834, Wurson et Newton de Londres commercialisent le blanc de zinc sous le nom de blanc de chine [9]. La recherche sur l'oxyde de zinc a Commencé après l'invention du transistor.

Les premières découvertes en caractérisation piézoélectrique remontant à 1960 ont initialement ouvert la voie à l'étude de la préparation de couches minces de ZnO, comme indiqué [10]. Cependant, ce n'est qu'au début des années 2000 que l'intérêt pour le ZnO a vraiment repris de l'ampleur. Cela se confirme par l'augmentation spectaculaire du nombre de publications consacrées à ce sujet au cours de la dernière décennie (1999-2009), multiplié par dix.

En 2010, on a observé une augmentation d'environ 2,5 fois du nombre de résultats scientifiques consacrés au ZnO par rapport au GaN. Cette croissance significative de la recherche est principalement at-

tribuable au développement de la technologie de croissance et à la disponibilité de substrats adaptés, permettant ainsi la réalisation de couches épitaxiales d'une qualité exceptionnellement élevée. Cette évolution prometteuse ouvre la porte à de nombreux avantages futurs. De plus, il est relativement facile d'obtenir des nanostructures de ZnO, qu'elles soient plus ou moins organisées [11].

Les domaines d'intérêt pour les alliages à base de ZnO sont l'optoélectronique et l'électronique tourner. Une impulsion importante pour la recherche sur l'oxyde de zinc a été son rôle de Semi-conducteurs à large bande interdite pour les dispositifs électroluminescents[12].

1.2 Propriétés de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc (ZnO) est un composé inorganique composé d'un atome de zinc et d'un atome d'oxygène. Il est blanc ou légèrement jaunâtre, et il est insoluble dans l'eau. Le ZnO se trouve naturellement sous forme de minéraux tels que la zincite est souvent trouvé dans des gisements de minerai de zinc. La couleur orange de la zincite est due à d'autre part, un cristal synthétique d'oxyde de zinc est fabriqué par synthèse chimique à partir de composés de zinc et d'oxygène. Les cristaux synthétiques de ZnO sont souvent de haute pureté et de qualité cristalline, Les cristaux synthétiques de ZnO peuvent être produits sous forme de cristaux simples, de films minces ou de nanostructures pour répondre aux exigences spécifiques des différentes applications des impuretés de manganèse dans la structure cristalline de ZnO[13].



FIGURE 1.1 – Cristal de zincite orange.

1.2.1 Propriétés structurales

Le ZnO peut exister sous différentes formes cristallines selon les conditions d'élaboration, chacune ayant ses propres propriétés physiques et chimiques. Les trois types des formes cristallines les plus courantes du ZnO sont [14] :

- La structure Wurtzite : La structure cristalline wurtzite est la forme la plus stable et la plus courante à température ambiante. Elle a une symétrie hexagonale et est polarisée, ce qui signifie que les charges électriques ne sont pas uniformément réparties dans la structure.

- La structure Zinc blende : La structure cristalline zinc blende a une symétrie cubique et est non-polarisée. Elle est moins courante que la structure wurtzite.
- La structure Rock Salt : La structure cristalline Rock Salt est une forme rare de ZnO qui a une symétrie tétragonale[15].

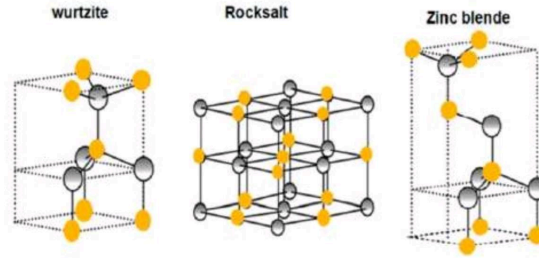


FIGURE 1.2 – Structures cristallines de ZnO.

La structure wurtzite est la plus stable parmi les trois structures précédentes, nous nous concentrons donc sur sa composition, le système hexagonal structure wurtzite de groupe d'espace P6₃mc caractérisé par les paramètres de maille ($a = b = 0,32497$ nm et $c = 0,52042$ nm ; $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$). Elle contient quatre atomes par maille dont les positions sont : O^{-2} : (0 0 0) (2/3 1/3 1/2) et Zn^{+2} : (0 0 3/8) (2/3 1/3 7/8).

Dans lequel les ions d'oxygènes O^{-2} sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact et où les ions de zinc Zn^{+2} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le que les ions d'oxygène. Cette coordination tétraédrique est une liaison de type covalente sp^3 . [16]

La maille hexagonale de la structure wurzite se caractérise par trois constantes de réseau a , c et u (a étant le coté d'un losange constituant la base, c le coté parallèle à l'axe oz et u une cordoonée interieure le long de l'axe c) qui déterminent la position relative des sous réseaux de l'anion O^{-2} et du cation Zn^{+2} .

La coordonnée u (paramètre sans dimension) est définie par la relation suivante[17] :

$$u = \left(\frac{1}{4}\right) + \left(\frac{a^2}{3c^2}\right) \quad (1.1)$$

Des analyses montrent que l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre, mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle de l'axe c , ces atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume de cristal ce qui permet dans certains cas pour des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde liées aux phénomènes de semiconductivité, de photoconductivité, de luminescence ainsi que les propriétés catalytique et chimiques du solide [18].

Le tableau 1.1 résume le récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO :

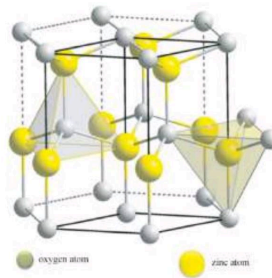


FIGURE 1.3 – Structure Wurtzite de l'Oxyde de Zinc.

TABLEAU 1.1 – Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO .

Réseau	Structure Wurtzite
Paramètres de maille	$a = 3.2499 \text{ \AA}$, $c = 5.206 \text{ \AA}$
Distance entre Zn^{2+} et O^{2-} (plus proche voisins)	$d = 1.96 \text{ \AA}$ suivant l'axe c Pour les trois autres $d = 1.98 \text{ \AA}$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	$\text{Zn neutre} = 1.31 \text{ \AA}$; $\text{Zn}^{2+} = 0.6 \text{ \AA}$ $\text{O neutre} = 0.66 \text{ \AA}$; $\text{O}^{2-} = 1.38 \text{ \AA}$
Rayon cristallin pour coordination tétraédrique	$\text{Zn}^{2+} = 0.74 \text{ \AA}$ $\text{O}^{2-} = 1.24 \text{ \AA}$

1.2.2 Propriétés optiques

Le ZnO (oxyde de zinc) est un matériau semiconducteur transparent qui possède plusieurs propriétés optiques intéressantes.

- Bande interdite : Le ZnO possède une largeur de bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui correspond à une longueur d'onde d'environ 370 nm. Cette bande interdite élevée permet au ZnO d'absorber efficacement la lumière UV.[\[19\]](#)

La largeur de bande interdite du ZnO est influencée par plusieurs facteurs, tels que la taille des cristaux, la présence d'impuretés et les contraintes de contrainte. Par exemple, les nanoparticules de ZnO ont des bandes interdites plus larges que les cristaux de taille micrométrique en raison de l'effet quantique de confinement de taille.

La transparence :

Le ZnO est transparent dans le spectre visible et une grande partie du spectre UV. Jusqu'à environ 380-400 nm dans le spectre UV, et il peut être transparent jusqu'à environ 600-700 nm dans le spectre visible, en fonction de l'épaisseur de la couche de ZnO et de la qualité du matériau. La transparence du ZnO est influencée par plusieurs facteurs, tels que la qualité du matériau, la méthode de croissance, la taille des cristaux et les impuretés. Par exemple, la transparence du ZnO peut être améliorée par une croissance à basse température ou par l'utilisation de substrats transparents, tels que le saphir. En outre, le ZnO peut être dopé avec des éléments tels que l'aluminium ou le gallium pour ajuster sa transparence. Par exemple, le dopage de l'aluminium dans le ZnO peut améliorer sa transparence dans le spectre visible [20].

La réfraction :

L'indice de réfraction du ZnO est élevé, ce qui signifie que la lumière se propage plus lentement à travers le matériau. L'indice de réfraction du ZnO dépend de plusieurs facteurs, tels que la longueur d'onde de la lumière, la température et la qualité du matériau. En général, l'indice de réfraction du ZnO varie entre environ 1,9 et 2,2 dans le spectre visible et le spectre proche-UV, en fonction de la qualité du matériau. L'indice de réfraction du ZnO peut être ajusté par dopage ou par modification de la composition chimique du matériau. Par exemple, le dopage de l'aluminium dans le ZnO peut augmenter l'indice de réfraction du matériau [21].

La photoluminescence du ZnO :

(oxyde de zinc) est une propriété optique importante qui fait référence à l'émission de lumière par le matériau lorsqu'il est excité par des photons. La photoluminescence du ZnO est étroitement liée à la structure électronique du matériau et à sa bande interdite. En général, le ZnO présente une photoluminescence à large bande, avec des pics d'émission dans le spectre UV et visible. Les émissions UV sont généralement associées aux transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction, tandis que les émissions visibles sont associées à des défauts du réseau cristallin, tels que les lacunes d'oxygène et les impuretés. La photoluminescence du ZnO peut être influencée par plusieurs facteurs, tels que la qualité du matériau, la taille des cristaux, la température et la pression atmosphérique. Par exemple, les nanoparticules de ZnO ont généralement des spectres de photoluminescence différents de ceux des cristaux de taille micrométrique en raison de l'effet quantique de confinement de taille. [22].

1.2.3 Propriétés électriques

Le ZnO (oxyde de zinc) est un semi-conducteur à large bande interdite dégénéré de type n présente une bande interdite d'environ 3,3 eV. qui présente des propriétés électriques intéressante.

La conductivité :

Le ZnO est un semi-conducteur intrinsèque avec une conductivité électrique faible à température ambiante. Cependant, sa conductivité peut être améliorée en dopant le matériau avec des impuretés, telles que l'aluminium, le gallium ou l'indium. Le dopage de type n se produit lorsque des impuretés comme l'aluminium sont ajoutées au ZnO, créant des électrons excédentaires qui améliorent la conductivité. Le dopage de type p se produit lorsque des impuretés comme l'indium sont ajoutées, créant des trous excédentaires qui améliorent également la conductivité. La conductivité du ZnO peut également être modifiée par d'autres méthodes, telles que la réduction du ZnO en présence d'hydrogène ou l'utilisation de traitements thermiques pour créer des défauts dans la structure cristalline du matériau[23].

La mobilité électronique :

du ZnO est relativement élevée, ce qui signifie que les électrons peuvent se déplacer facilement dans le matériau en réponse à un champ électrique. La mobilité électronique est une mesure de la vitesse à laquelle les électrons se déplacent dans un matériau lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique, et est exprimée en cm^2/Vs . La mobilité électronique du ZnO dépend de plusieurs facteurs, tels que la pureté du matériau, la température et le dopage. En général, la mobilité électronique du ZnO est plus élevée à des températures plus basses et diminue avec l'augmentation de la température. Les dopants peuvent également avoir un effet significatif sur la mobilité électronique, avec certains dopants augmentant la mobilité électronique et d'autres la réduisant.[24]

Les propriétés électriques des couches minces de ZnO, telles que la résistivité, la concentration en porteurs et la mobilité, sont généralement déterminées par des mesures à effet Hall. 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 [25]. 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 de ZnO (stœchiométrique) est la suivante[26] :



La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aoki et al. en 2001 [24].

Le tableau 1.2 suivant résume les propriétés électriques de ZnO :

TABLEAU 1.2 – Quelques propriétés électriques de ZnO.

Conductivité $\sigma(\Omega cm)^{-1}$	$>10^3$
Résistivité $\rho(\Omega cm)$	$10^{-5}10^{-3}$
Mobilité $\mu(cm^2/V.s)$	$10-10^2$
Densités électroniques $N (cm^{-3})$	$10^{18}-10^{20}$
Energie $E_g (eV)$	$3.2-3.3$
Constante diélectrique	$\varepsilon_{11}=8.33, \varepsilon_{33}=8.84$.

1.3 Différents types de défauts dans l'oxyde de zinc (ZnO)

Les défauts présents dans ZnO dépendent de la méthode de croissance et des conditions de traitement du matériau. Les défauts suivants peuvent être listés[27] :

- Défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers).
- Défauts linéaires (dislocations et sous joints de grains).

Il existe d'autres types de défauts thermiques (phonons) ou électriques (électron, trou)[28].

1.4 Les applications de ZnO films

Aujourd'hui, les couches minces de ZnO sont de plus en plus utilisées et leurs propriétés sont très intéressantes, suggérant un large éventail d'applications. Que ce soit en électronique, en optique, en chimie ou en mécanique, le ZnO en couche mince a désormais sa place. Dans ce qui suit, nous énumérons quelques-unes de ses principales applications.

1.4.1 Les applications de ZnO dans l'optique

Les films de ZnO (oxyde de zinc) sont largement utilisés dans les applications optiques en raison de leurs propriétés optiques uniques, telles que leur transparence dans le domaine visible et leur forte réflexion dans le domaine ultraviolet.

1. Revêtements optiques : Le ZnO peut être utilisé pour produire des revêtements optiques pour les lentilles, les miroirs et les filtres.

Les revêtements ZnO peuvent offrir une bonne transmittance optique et une résistance à l'abrasion[30].



FIGURE 1.4 – Les lunettes.

2. Filtres UV : Le ZnO est un matériau semi-conducteur transparent qui peut être utilisé comme filtre UV pour protéger les yeux et la peau des rayons UV. Les filtres ZnO peuvent être utilisés pour les lunettes de soleil, les fenêtres et les écrans[31].



FIGURE 1.5 – Le filtre.

3. Laser : Le ZnO peut être utilisé comme matériau actif pour les lasers UV à semi-conducteurs. Les lasers ZnO peuvent être utilisés pour la gravure, la microfabrication, l'imagerie médicale et d'autres applications[32].

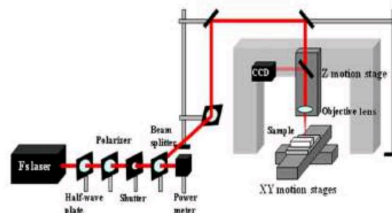


FIGURE 1.6 – La microfabrication .

1.4.2 Les applications de ZnO dans électronique

Les films de ZnO (oxyde de zinc) trouvent de nombreuses applications dans l'électronique en raison de leurs propriétés semi-conductrices.

1. Électronique flexible : les films de ZnO sont compatibles avec les substrats flexibles et peuvent donc être utilisés pour fabriquer des circuits électroniques flexibles. Cela ouvre de nouvelles perspectives pour les dispositifs électroniques portables et les écrans flexibles[30].

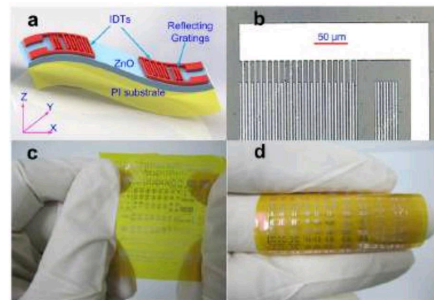


FIGURE 1.7 – L'écran flexible.

2. Transistors à effet de champ (FET) : Les films de ZnO sont utilisés pour la fabrication de FET haute fréquence en raison de leur mobilité élevée des porteurs de charge et de leur bonne conductivité[29].



FIGURE 1.8 – Transistors à effet de champ (FET).

3. Cellules solaires : Les films de ZnO sont utilisés comme couche de transport d'électrons dans les cellules solaires à couche mince. Ils permettent une meilleure absorption de la lumière et une conversion plus efficace de l'énergie solaire en électricité[30].

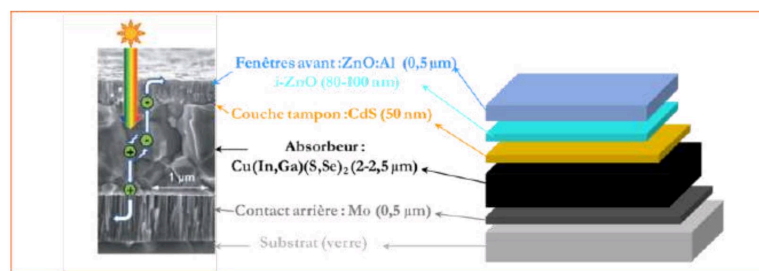


FIGURE 1.9 – Cellules solaires.

4. Écrans plats : Les films de ZnO peuvent être utilisés comme couche conductrice transparente pour les écrans plats, les panneaux solaires, les écrans tactiles, etc.[31]



FIGURE 1.10 – Les écrans tactiles.

5. Capteurs : les films de ZnO peuvent être utilisés comme capteurs de gaz, de pression ou de température. En modifiant la structure des films, il est possible de réaliser des capteurs sélectifs pour détecter des gaz spécifiques[32].



FIGURE 1.11 – Détecter des gaz.

1.4.3 Les applications de ZnO dans nanophotonique

Les films de ZnO peuvent être utilisés dans la nanophotonique pour contrôler la propagation de la lumière à l'échelle nanométrique et pour réaliser des dispositifs optiques tels que des guides d'ondes et des résonateurs.

1. Support de croissance cellulaire : Les films de ZnO peuvent être utilisés comme substrat pour la croissance cellulaire, car ils sont biocompatibles et non toxiques pour les cellules.
2. Détection de biomolécules : Les films de ZnO peuvent être fonctionnalisés avec des molécules spécifiques pour détecter les interactions biomoléculaires telles que les interactions protéine-protéine, protéine-ADN, etc.
3. Imagerie biomédicale : Les films de ZnO peuvent être utilisés comme agents de contraste dans l'imagerie biomédicale pour améliorer la visualisation des tissus biologiques[30].

1.4.4 Les applications de ZnO dans l'énergie

Les films de ZnO (oxyde de zinc) ont de nombreuses applications potentielles dans le domaine de l'énergie en raison de leurs propriétés physiques et chimiques uniques.

1. Cellules solaires : Les films de ZnO peuvent être utilisés comme électrodes dans les cellules solaires organiques et inorganiques. Les films de ZnO sont transparents, conducteurs et présentent une bonne stabilité chimique, ce qui en fait un matériau idéal pour la fabrication de cellules solaires[31].
2. Capteurs de gaz : Les films de ZnO peuvent être utilisés comme capteurs de gaz pour détecter les polluants atmosphériques tels que le monoxyde de carbone, le dioxyde d'azote et le dioxyde de soufre. Les films de ZnO sont sensibles aux changements de concentration de gaz et peuvent être utilisés pour surveiller la qualité de l'air[30].
3. Stockage d'énergie : Les films de ZnO peuvent être utilisés pour stocker de l'énergie dans des supercondensateurs. Les films de ZnO ont une grande surface spécifique et une bonne conductivité, ce qui les rend idéaux pour stocker de l'énergie électrique.
4. Catalyseurs : Les films de ZnO peuvent être utilisés comme catalyseurs dans les réactions chimiques pour produire de l'énergie. Les films de ZnO sont capables d'activer les molécules de gaz pour accélérer les réactions chimiques, ce qui les rend utiles pour la production d'hydrogène à partir d'eau.[32].

1.5 Techniques d'élaborations des Couches Minces

Il existe plusieurs techniques pour élaborer des couches minces qu'on peut les classifier en deux grandes catégories, les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) et les dépôts chimique en phase vapeur (PVD). La figure 1.12 représente quelques techniques de dépôt CVD et PVD.

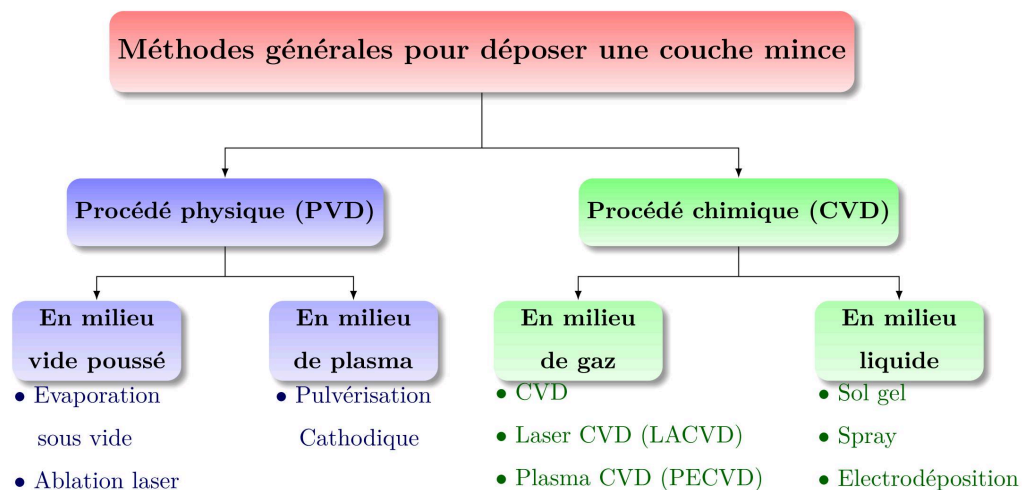


FIGURE 1.12 – Classement schématique des différentes méthodes de l'élaboration des couches minces.

1.5.1 Dépôts chimiques en phase vapeur PVD

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) pour (Physical Vapor Deposition) est une technique de fabrication de couches minces largement utilisée dans l'industrie pour créer des revêtements de surface fonctionnels sur des matériaux. Il existe trois techniques principales de dépôt : l'évaporation thermique, l'ablation laser et La pulvérisation cathodique. Elles comportent quatre étapes majeures[33] :

1. Préparation du substrat : Le substrat est nettoyé pour éliminer les contaminants de surface qui pourraient nuire à l'adhérence de la couche mince.
2. Le matériau solide est vaporisé sous vide à l'aide d'une source d'énergie telle qu'un faisceau d'électrons, un arc électrique ou une décharge plasma. Les molécules de matériau sont libérées et se déplacent dans la chambre de dépôt.
3. Déposition : Les molécules de matériau se déposent sur le substrat et forment une couche mince. Le processus de dépôt peut être contrôlé en ajustant la température du substrat, la pression du vide, la puissance de l'énergie de vaporisation et la composition du gaz de transport.
4. Traitement de la couche mince : Après la formation de la couche mince, elle peut être traitée thermiquement ou chimiquement pour améliorer ses propriétés de surface et son adhérence.

L'ablation laser

L'ablation par laser pulsé (PLD pour Pulsed Laser Deposition) est une méthode de dépôt physique de couches minces. La PLD consiste à focaliser un laser ultraviolet à haute énergie sur une cible constituée de matériau à déposer sous forme de film mince. Absorbé par la cible, ce faisceau laser peut ioniser les atomes de surface, qui forment alors un « plume » de plasma perpendiculaire à la cible. Les particules éjectées contenues dans le panache se condensent alors sur un substrat monocristallin situé devant la cible. Ces dépôts se forment dans des espaces clos sous atmosphère contrôlée. Ainsi, des films minces peuvent être réalisés sous vide poussé ou sous pression partielle de gaz réactifs ou inertes[34]. Aujourd'hui utilisée pour développer divers matériaux électroniques à base d'oxydes, l'ablation laser offre la possibilité d'optimiser la microstructure d'un matériau donné et de produire des matériaux avec des propriétés macroscopiques (optique, mécaniques, etc.) uniques[35].

Evaporation thermique

L'évaporation thermique est une technique couramment utilisée pour la fabrication de couches minces. Elle implique l'utilisation d'un matériau sous forme solide qui est chauffé jusqu'à sa température de fusion ou d'ébullition, afin de le vaporiser et de le déposer sous forme de film mince sur un substrat[36].

Le processus d'évaporation thermique peut être réalisé sous vide ou sous atmosphère contrôlée pour minimiser la contamination et améliorer la qualité du film déposé. Pendant l'évaporation, le matériau solide est placé dans un creuset chauffé à haute température, généralement entre 1000 et 3000 °C, pour le

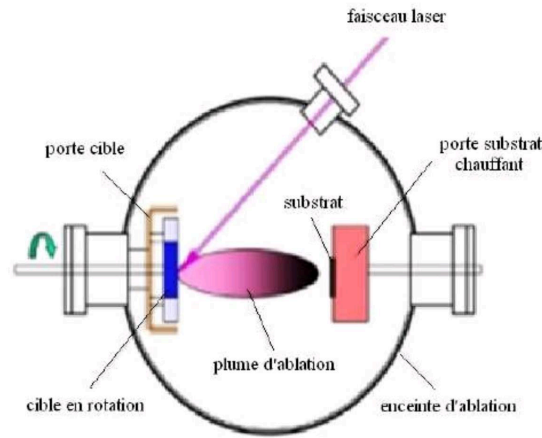


FIGURE 1.13 – Schéma du principe de l'ablation laser

faire fondre ou bouillir. Les vapeurs produites sont ensuite transportées vers le substrat, qui est maintenu à une température plus basse, où elles se condensent pour former une couche mince[37].

Le dépôt de la couche mince peut être réalisé de différentes manières, en fonction du processus d'évaporation utilisé. Dans le cas de l'évaporation par faisceau électronique (EBE), un faisceau d'électrons est dirigé vers le matériau solide, provoquant son évaporation. Dans le cas de l'évaporation par pulvérisation cathodique, le matériau solide est bombardé par des ions pour le vaporiser[38].

L'évaporation thermique est une technique de dépôt de films minces largement utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs, de l'électronique, de l'optique, des capteurs, etc. Elle permet de déposer des films minces de haute qualité, avec une bonne uniformité et une bonne adhérence sur le substrat[39].

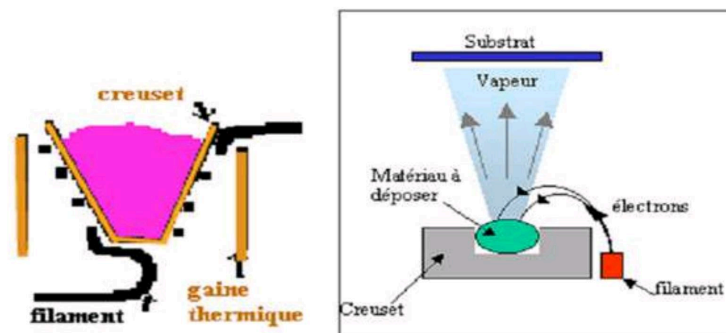


FIGURE 1.14 – Schéma conventionnel d'une évaporation thermique.

La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une technique de dépôt de couches minces de matériaux sur des substrats, tels que des plaques de verre ou des plaquettes de silicium, qui est largement utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs et de l'électronique.

Le principe de la pulvérisation cathodique consiste à utiliser un processus physique de bombardement ionique pour éjecter des atomes d'une cible solide, en vaporisant le matériau de la cible et en le déposant sur une surface pour former une couche mince. La méthode utilise une chambre sous vide contenant une cible en métal (ou en céramique) appelée cathode et un gaz de travail, généralement de l'argon. Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée à la cathode, cela crée un champ électrique qui arrache les électrons de la surface de la cible, générant ainsi un plasma de gaz ionisé autour de la cible. Les ions de gaz Ar^+ bombardent ensuite la surface de la cible, éjectant des atomes de matériau dans le plasma. Les atomes sont ensuite transportés par le gaz de travail et déposés sur une surface de substrat pour former une couche mince[40].

La pulvérisation cathodique est une technique très polyvalente qui permet de déposer des couches minces de nombreux types de matériaux, y compris les métaux, les oxydes, les nitrures, les carbures et les polymères. Les propriétés des couches minces peuvent être modifiées en contrôlant la composition, la densité et la structure cristalline du matériau de la cible, ainsi que les conditions de traitement[41].

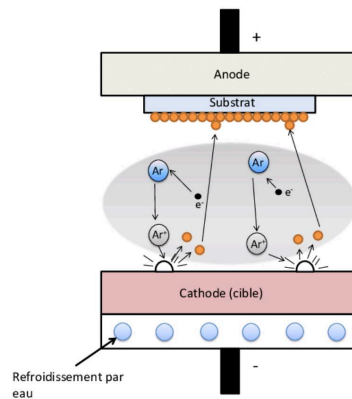


FIGURE 1.15 – Schéma de principe de la pulvérisation cathodique

1.5.2 Dépôts chimiques en phase vapeur CVD

Les dépôts chimiques en phase vapeur, également connus sous l'acronyme CVD (Chemical Vapor Deposition) sont une méthode de fabrication de couches minces de matériaux solides à partir de gaz précurseurs. Cette technique est largement utilisée dans l'industrie pour produire des revêtements et des

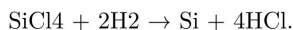
films minces pour diverses applications, telles que les semi-conducteurs, les matériaux de revêtement, les matériaux de protection et les dispositifs électroniques[40].

Le processus CVD implique la croissance de la couche mince à partir d'une réaction chimique entre les gaz précurseurs et la surface du substrat. Les gaz précurseurs sont introduits dans une chambre de réaction chauffée, où ils se décomposent et réagissent avec la surface du substrat pour former une couche solide[40].

Dans ces technique, plusieurs paramètres entrent en jeu (température, pression, présence d'un plasma, nature des produits volatils, etc.). La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique. Cette température est souvent très élevée, de l'ordre de 800 °C-1000 °C. Parmi Systèmes de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Il est courant de distinguer deux catégories de réacteurs : Les réacteurs isothermes dits " à parois chaudes " (hot wall) et les réacteurs à parois froides[42].

Les Réacteur à paroi froide (hot wall reactors) : Dans les systèmes à pression atmosphérique, le dépôt est réalisé par chauffage par induction ou chauffage infrarouge, où seul le substrat est chauffé et une lampe halogène est utilisée comme source de chaleur, dont le rayonnement est focalisé grâce à un miroir elliptique. L'avantage de ce type de réacteurs est leur forte productivité des gros composants (réacteurs multiplaques utilisés en microélectronique). Ce système est utilisé pour le dépôt épitaxial de silicium.



Réacteur isotherme à paroi chaude(cold wall reactors) : Un système à paroi chaude à basse pression pour le dépôt de films minces polycristallins et amorphes tels que le polysilicium et le dioxyde de silicium. Son inconvénient est la formation de dépôts sur les parois du four.

les méthodes de synthèse on distingue :

- Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique [43] ou à basse pression .
- Le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi « spray pyrolysis » à partir de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel de zinc, cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale [44].
- Le dépôt par couche atomique (ALD) [45] ou épitaxiée (ALE) [46].
- Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [47].
- Le CVD à pression atmosphérique (AP-CVD).
- Le CVD à basse pression (LP-CVD).

Les avantages de ces techniques sont la possibilité de cristalliser des films minces sans recuit, la possibilité de contrôler la composition lors du dépôt et la possibilité de produire des dépôts d'épaisseur et de composition uniformes qui ont également une excellente adhérence. D'autre part, les inconvénients sont que le film est contaminé par des résidus de précurseurs et que la température de réaction est généralement

élevée.

Dans ces techniques, c'est la température du substrat qui fournit l'énergie nécessaire pour activer la réaction et diffuser les atomes sur sa surface. Cette température nécessaire peut être obtenue de plusieurs manières :

- Chauffage direct par passage d'un courant électrique dans le substrat.
- Chauffage par induction haute fréquence (HF).
- Chauffage par radiation thermique : cette méthode peut s'appliquer aux substrats mauvais conducteurs électriques[48].

La composition de la couche mince passe par plusieurs étapes pour avoir une forme définitive [49] (voir figure 1.16)

1. Transfert d'espèces en phase gazeuse, de l'entrée du réacteur à la surface du sédiment, contribution des espèces gazeuses à la convection (forcée, naturelle) à proximité du substrat.
2. Réactions en phase gazeuse pendant le transfert.
3. Adsorption des gaz précurseurs sur des surfaces solides (dissociées ou non).
4. Les molécules adsorbées en surface diffusent vers les points de croissance.
5. Réactions chimiques possibles en surface : liaison des atomes du dépôt (nucléation-croissance).
6. Désorption des produits de réaction.
7. Transfert de masse des produits de réaction de la zone de dépôt vers la sortie du réacteur, les atomes peuvent diffuser du dépôt vers le substrat (et inversement).

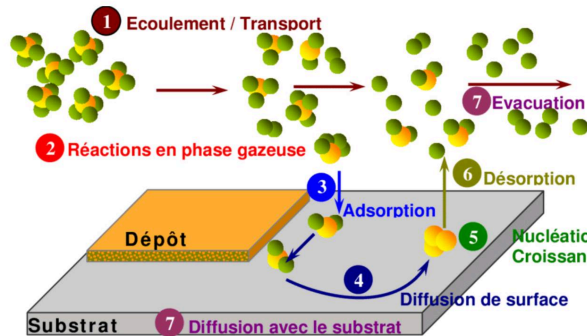


FIGURE 1.16 – Schéma de principe de la CVD

Les avantages de CVD :

1. Il est facile d'obtenir un assez grand nombre d'éléments ou de composés chimiques.

2. Haute qualité de la couche : Les couches déposées par CVD sont d'une haute qualité cristalline, ce qui est important pour les applications nécessitant des propriétés structurales précises.
3. Haute pureté et homogénéité : Les couches déposées par CVD ont une pureté élevée et une homogénéité de composition, ce qui est important pour des applications exigeant des propriétés uniformes.
4. Évolutivité et reproductibilité : Les techniques CVD peuvent être utilisées pour déposer des couches sur des surfaces de grandes tailles et pour des quantités de production élevées, assurant ainsi la reproductibilité des résultats.
5. Contrôle précis de l'épaisseur : La méthode CVD permet un contrôle précis de l'épaisseur de la couche déposée, ce qui est crucial dans des applications nécessitant des films minces.
6. Alimentation en continu sans interruption du vide dans l'enceinte de réaction pour le cas des CVD sous basse pression [50].

Les inconvénients de CVD :

1. Le substrat doit être chauffé.
2. Limitations de la géométrie du substrat : Les substrats avec des formes complexes ou des surfaces irrégulières peuvent être difficiles à recouvrir uniformément avec la CVD, car les gaz réactifs peuvent ne pas atteindre certaines parties du substrat.
3. Limitations des matériaux : Certaines classes de matériaux, comme les matériaux organiques ou les polymères, peuvent être difficiles à déposer par CVD en raison de leur instabilité thermique ou de leur comportement de décomposition.
4. Dangereux des précurseurs : Les précurseurs utilisés en CVD peuvent être dangereux pour la santé et l'environnement. Certains précurseurs sont inflammables, toxiques ou corrosifs et nécessitent des précautions de sécurité supplémentaires lors de leur manipulation et de leur stockage.
5. Coûts élevés : Les équipements nécessaires pour la CVD sont coûteux, ce qui rend cette technique moins accessible pour les petites entreprises ou les laboratoires de recherche avec des budgets limités.[50]

CHAPITRE 2

Processus de croissance et dispositifs de caractérisation pour les films minces ZnO

Ce chapitre contient les détails expérimentaux du dépôt d'oxyde de zinc, comprend une description de l'appareil utilisé et des procédures de dépôt. Le choix et la préparation des substrats et des solutions précurseurs. Enfin, les techniques utilisées pour caractériser les films minces ZnO et les principes sous-jacents sont décrits avec une brève description de l'équipement utilisé .

2.1 Technique Spray pyrolyses

2.1.1 Définition

Spray pyrolyses est le nom le plus couramment utilisé pour cette technique. Cela consiste en : spray et pyrolyse.

Spray est un mot anglais désignant un jet liquide de fines gouttelettes émis par un nébuliseur. Pour la pyrolyse, notons qu'elle a diverses définitions. L'intégration des différentes descriptions est la suivante : "La pyrolyse est le processus par lequel un solide (ou un liquide) dégrade ses produits chimiques en molécules plus petites de substances volatiles" . Même définition que la décomposition thermique de la source libérant un métal ou un composé[51].

2.1.2 Description générale de Spray Pyrolyse

La technique de spray pyrolyses (ou "spray pyrolysis" en anglais) est un processus technique de traitement et utilisée dans la recherche pour préparer des couches minces et épaisses . Une méthode de synthèse de matériaux qui consiste à pulvériser une solution ou une suspension de précurseurs dans un gaz porteur chauffé, ce qui entraîne la décomposition thermique des précurseurs et la formation de particules

solides.

Les propriétés des particules produites dépendent des paramètres de la pyrolyse par pulvérisation, tels que la composition des précurseurs, la température de la chambre de réaction, la pression du gaz porteur et la vitesse d'atomisation.

En pratique, la solution ou la suspension est atomisée en fines gouttelettes à l'aide d'un nébuliseur, qui sont ensuite pulvérisées dans une chambre de réaction chauffée à une température élevée. Les précurseurs subissent une décomposition thermique et les atomes réactifs se condensent pour former des particules solides.

Les atomiseurs suivants sont généralement utilisés dans la technique de pyrolyse par pulvérisation : jet d'air, ultrasons et électrostatique .Il existe au moins quatre types de pistolets de pulvérisation. Ils sont le pneumatique, le airless, le pneumatique airless, et l'ultrasonique. Dans le système pneumatique, l'atomisation de la solution se fait par l'action de la compresse d'air sur un jet fin de solution de pulvérisation. Ce jet est interrompu par le flux de gaz à haute pression comme illustré à la Fig, qui force le liquide à sortir de l'atomiseur par un orifice étroit[52][53].

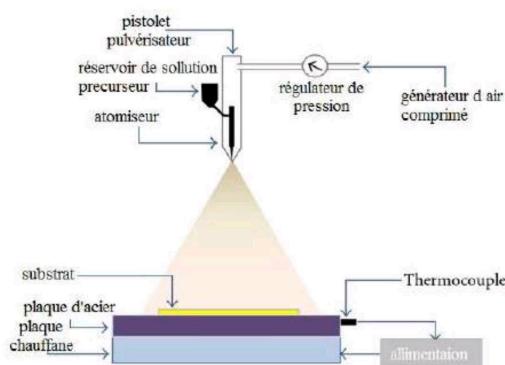


FIGURE 2.1 – Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.

Le spray pyrolyse est une technique largement utilisée pour la synthèse de matériaux tels que les oxydes métalliques, les semiconducteurs et les nanomatériaux. Elle présente des avantages tels que la simplicité du processus, la production de particules de petite taille et une grande homogénéité de la taille des particules produites.

Les films obtenus par cette méthode peuvent être amorphes, polycristallins ou monocristallins. Leurs propriétés dépendent :

- Des paramètres opératoires du dépôt : pression, composition et flux du mélange. utilisé,
- Du substrat : sa structure, sa nature chimique et les traitements subis en amont du dépôt peuvent fortement influencer la croissance du dépôt.

Ch. 2. Processus de croissance et dispositifs de caractérisation pour les films minces ZnO

— De la température opératoire.

Les différents types de techniques de spray prolyses utilisés aujourd’hui dans les laboratoires scientifiques sont les suivants :

1. Pyrolyse par pulvérisation ultrasonique (USP) : Il s’agit d’une technique populaire pour la synthèse à faible coût et à grande échelle de nanomatériaux et de films minces.
2. Pyrolyse par pulvérisation de flamme (FSP) : Cette technique permet de déposer directement des couches minces d’oxyde sur les substrats souhaités par évaporation et décomposition des précurseurs liquides pulvérisés.
3. Pyrolyse au laser : Cette technique utilise des ondes continues de laser CO₂ pour chauffer les gaz réactifs en circulation, ce qui entraîne une décomposition moléculaire pour former des vapeurs qui initient la nucléation et la croissance des nanoparticules[54].

La Pulvérisation :

Deux méthodes sont couramment utilisées pour pulvériser Matériel d’origine :

- Pulvérisation pneumatique : la génération du spray est réalisée au moyen d’un gaz comprimé qui aspire et pulvérise le liquide.
- Pulvérisation ultrasonique : l’aérosol est généré par des vibrations à haute fréquence générées dans la solution et localisées sur la surface libre du liquide. Lorsque le faisceau ultrasonore atteint l’interface gaz-liquide, des geysers se forment, dont la hauteur dépend de l’intensité sonore. Ce geyser s’accompagne de la génération d’aérosols dus aux vibrations générées à la surface du liquide et à la cavitation à l’interface gaz-liquide. C’est le procédé thermosol[55].

La pyrolyse :

En fonction de la température du substrat, Spitz et Viguié ont proposé différents Schémas de décomposition des gouttelettes d’aérosol .

Panneau A : la gouttelette atteint le substrat ; le solvant s’évapore en laissant un précipité, qui se décompose ensuite en un état solide.

Panneau B : Le solvant s’évapore avant que la gouttelette n’atteigne la surface à revêtir, et le précipité frappe le substrat en se désintégrant en une phase solide[56].

Panneau C : Évaporation du solvant, précipitation fusion évaporation (ou sublimation). La vapeur diffuse alors vers le substrat et réagit en phase hétérogène lors du contact . Il s’agit d’un procédé classique de dépôt chimique en phase vapeur. On peut noter que la zone d’évaporation et la zone de réaction peuvent alors être définies comme en CVD, où la zone d’évaporation a une répartition plus complexe car le solvant doit être évaporé.

Panneau D : Si la température de dépôt est très élevée, la décomposition et/ou La réaction chimique a lieu en phase gazeuse, entraînant une nucléation homogène (similaire à une réaction CVD ho-

mogène). La formation de fines particules de produit se produit en phase gazeuse. Ensuite, ils se déposent sur le substrat. Les films ainsi formés ont un caractère poreux et une très faible adhésion au substrat. La poudre peut être collectée directement en phase gazeuse pour la production de particules ultrafines[57].

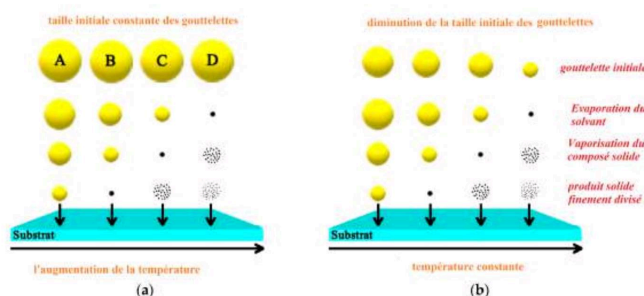


FIGURE 2.2 – Schéma décrivant les différents processus de dépôt qui se produisent lorsque la distance entre la buse et le substrat et la température de dépôt changent.

2.1.3 Generation de gouttelettes (Transport)

La taille et l'uniformité du matériau déposé peuvent être grossièrement déterminées à partir de la taille des gouttelettes atomisées et de la concentration de la solution, sa morphologie peut également être déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produites par le nébuliseur[58][59].

Concernant l'atomisation ou au même titre que la génération de gouttelettes et leur diffusion dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été utilisées dans l'étude de la pyrolyse par pulvérisation, telles que : pneumatique (l'air est le gaz porteur), ultrasonique (pyrosol), par gravité, etc[60].

Dans l'appareil de dépôt, le liquide de base peut être délivré au substrat par l'action d'une pression de gaz. L'entraînement par pression d'air présente deux avantages, d'une part il peut contrôler le débit de manière très sensible, d'autre part le gaz peut, également, être employé en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, en l'occurrence, le semi-conducteur, tel qu'O₂ pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, N₂ ou un gaz inerte est employés pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et/ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N₂ et H₂ est employé en tant que gaz porteur[61][62].

2.1.4 Les solutions de départ (Source)

La composition finale des particules est déterminée par l'objet dissoudre ou Les réactifs sont dissous dans des solvants (solutions de départ) dans des rapports stoechiométriques prédéterminés. En tant que

précurseurs, des matériaux peu coûteux tels que les nitrates, les chlorures et les acétates sont généralement utilisés, qui sont classés comme matériaux réactifs[58].

L'eau distillée ou l'alcool sont généralement utilisés comme solvants. dans la soluce La base est nécessaire pour éliminer les problèmes de solubilité et de séparation de phases, où différents composants précipitent à des moments différents. Pour surmonter ce problème et obtenir une solution homogène, nous recommandons d'ajouter une petite quantité d'acide (par exemple de l'acide nitrique) lors de la préparation . La concentration totale de la solution peut varier de 0,01 à plusieurs moles/litre. Notez que ce paramètre a pour effet de modifier la taille moyenne des particules de fluide du jet[63].

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelques fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [59].

2.2 Les appareils utilisés dans la préparation des couches minces de ZnO

2.2.1 Agitateur magnétique

L'agitateur magnétique chauffant est un appareil permettant de mélanger deux composants de façon homogène. Il est très utilisé en laboratoire pour homogénéiser une solution à doser, accélérer la dissolution, effectuer une recristallisation, ou encore faire un chauffage à reflux avec un bain-marie. L'agitateur magnétique chauffant est muni d'un barreau aimanté qui permet de réaliser le mélange en utilisant la base chauffante. La fonction chauffante est idéale puisqu'elle permettra de mélanger certaines solutions qui nécessitent une température constante.



Figure 2.1: Agitateur magnétique

2.2.2 Micro-balance

Une microbalance est un instrument extrêmement précis utilisé pour peser de très petits échantillons avec un degré de précision élevé. Les microbalances METTLER TOLEDO offrent une portée allant jusqu'à 52 g et une précision d'affichage jusqu'à 0,1 µg, ce qui vous permet de peser des quantités d'échantillons de 30 µg seulement. Le micropesage est couramment utilisé dans les analyses chimiques et élémentaires, les tests d'émissions et les applications impliquant de petites quantités de substances rares, précieuses, toxiques ou réactives. Cet appareil a un écran d'affichage tactile, endroits tactiles et boutons pour vérifier les fonctions de l'appareil. avant utilisation de tout mode s'assurer que la balance ait été mise à niveau et étalonnée.



FIGURE 2.4 – La micro-balance

2.2.3 Bain ultrasonique

Cette méthode peut être plus efficace que les autres techniques de nettoyage utilisées en milieu industriel selon l'application. D'autre part, elle ne nécessite aucune intervention manuelle, l'opérateur n'a pas besoin de gratter ou de brosser les surfaces à traiter. Le nettoyage se fait ainsi de manière automatique et en un minimum de temps.

Par ailleurs, le nettoyage par ultrasons peut se faire avec tous les matériaux : des métaux précieux aux caoutchoucs, en passant par les céramiques, les verres, les métaux non ferreux et les plastiques.

Nettoyage dans un bain ultrasonique

Energie mécanique le succès du nettoyage essentiellement de 4 critères. L'énergie ultrasonique est considérée comme le moyen mécanique le plus efficace dans les processus de nettoyage.

cette énergie doit être diffusée au moyen d'un liquide qui agira sur les surfaces à nettoyer.

les appareils Elmasonic S sont équipés de la technologie avant grade Sweep : grâce aux oscillations électroniques du champ sonore, les zones d'influences faibles disparaissent dans le bain.

Ch. 2. Processus de croissance et dispositifs de caractérisation pour les films minces ZnO

produit de nettoyage : Afin de détacher les pollutions des surfaces, il est important d'utiliser une lessive adéquate. Elma offre à ce sujet une large palette de produits. En outre, le produit chimique est nécessaire pour réduire la tension superficielle du liquide, l'efficacité des ultrasons sera ainsi multipliée.

température : le résultat du nettoyage est considérablement amélioré lorsque le liquide est chauffé à just température

temps de traitement : le temps nettoyage dépend du degré et du type de pollution. du produit de nettoyage et de la température ainsi que du succès du nettoyage



FIGURE 2.5 – Bain ultrasonique.

2.2.4 Appareil de spray

Nos films ont été cultivés à l'aide d'un système de pulvérisation automatisé, le système de pyrolyse par pulvérisation de Holmarc, modèle no :HO-TH-04BT modèle Company (HOLMARC "OPTO-MECHATRONICS PVT.LTD", spécial pour le Laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications LPCMA (Université de msila, Algérie), celui-ci a été conçu pour les laboratoires de recherche en couches minces. Les paramètres tels que le taux de distribution de la solution et la vitesse de déplacement de la tête de pulvérisation (atomiseur) sont contrôlés avec précision, ce qui est difficile à contrôler dans le cadre d'un processus manuel. Une pompe volumétrique contrôlée par un moteur pas à pas et un microprocesseur est utilisée pour distribuer la solution selon les besoins. Le mouvement de la tête de pulvérisation est également contrôlé par des étages linéaires entraînés par un moteur pas à pas dans les directions X et Y. La température de la plaque chauffante du substrat est contrôlée indépendamment par un contrôleur dédié. Un ordinateur de bureau équipé du système d'exploitation Windows est utilisé pour contrôler les opérations par le biais d'un port série.

Ce logiciel pour le système de pyrolyse par pulvérisation peut également être utilisé pour documenter les paramètres pertinents utilisés pour la préparation des échantillons, tels que la température, la pression de l'air, la durée, etc.

Ch. 2. Processus de croissance et dispositifs de caractérisation pour les films minces ZnO



FIGURE 2.6 – Appareil de spray .

Spécifications :

Le tableau ci-dessous (Tab II.1) présente les différentes spécifications de l'équipement de pyrolyse par atomisation de Holmarc utilisé dans le cadre de ce travail.

TABLEAU 2.1 – Les différentes spécifications de l'équipement de pyrolyse par atomisation de Holmarc utilis .

La vitesse X / Y	10 – 800 / 1 – 12 mm/s
Le déplacement X / Y	200/200 mm
Le volumede la seringue	20 ml
Flux de liquide	50 – 10000 μ l /min

Composants de l'équipement :

Le schéma du système de pyrolyse par pulvérisation de Holmarc est présenté à la figure2.7.L'équipement se compose d'un atomiseur (buse de pulvérisation), d'un dispositif de chauffage du substrat (plaque chauffante), d'une résistance, d'un régulateur de température (thermocouple) et d'un réservoir de solution (seringue). La buse est déplacée dans les directions X et Y sur la surface du substrat à l'aide de deux moteurs pas à pas. Dans la configuration de notre système de pulvérisation, la distance entre la buse et le substrat, la pression du gaz ainsi que le débit de la solution peuvent être modifiés (contrôlés).

Ch. 2. Processus de croissance et dispositifs de caractérisation pour les films minces ZnO

Les microcontrôleurs de l'unité de pulvérisation sont connectés au PC par des ports série et toutes les données peuvent être stockées dans le PC. Les périodes de pulvérisation et de pause sont contrôlées automatiquement. Elles sont obtenues en tenant compte de variations de la température de surface de 5 par rapport à sa valeur optimale. Le mouvement de la buse (vitesse de balayage) dans le plan X-Y est également contrôlé automatiquement.

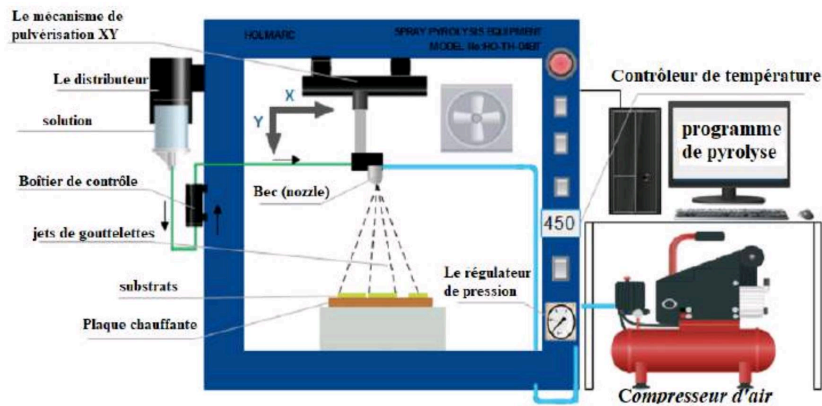


FIGURE 2.7 – Schéma de la technique le spray pyrolyse .

Pulvérisation des composants pneumatiques : Compresseur d'air : Il permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas, l'air) qui peut être contrôlé par un compteur de gaz selon les besoins. contrôlé par un débitmètre de gaz selon les besoins. L'action de la haute pression décompose la solution de pulvérisation en un jet de gouttelettes très fines. **Pompe à seringue (contrôleur de débit) :** Il



FIGURE 2.8 – Compresseur d'air .

s'agit d'une petite pompe à perfusion, fixée dans le système de balayage, utilisée pour contrôler le débit de notre solution de pulvérisation ; celle-ci peut être gérée par le logiciel de Holmarc. de notre solution de pulvérisation ; celle-ci peut être gérée par le logiciel de Holmarc.

Le régulateur de pression : Le régulateur de pression contrôle la pression de l'air provenant de l'unité du compresseur. Il est fixé à l'avant de l'équipement.



FIGURE 2.9 – Le régulateur de pression.

Système de balayage (contrôleur de position XY) : La tête de pulvérisation, la buse de pulvérisation, peut balayer une zone de

15 cm x 15 cm. La vitesse dans la direction X peut être modifiée dans une fourchette de 10 à 800 mm/sec, et dans la direction Y dans une fourchette de 1 à 12 mm/sec. La vitesse dans la direction X est la plus critique car elle détermine la cinétique du dépôt, tandis que le mouvement dans la direction Y n'est utilisé que pour déplacer la buse dans cette direction. Le système de balayage informatisé permet d'obtenir une épaisseur homogène.

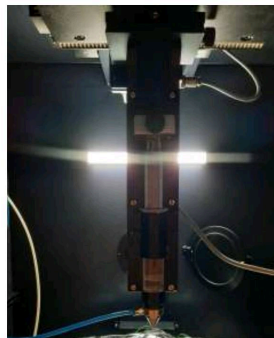


FIGURE 2.10 – Contrôleur de position XY.

Plaque chauffante : Chauffée par effet joule (la résistance électrique de la sorcière peut être chauffée jusqu'à 700°C), la température peut être contrôlée à l'aide d'un thermocouple de type K. La plaque peut être chauffée par effet joule.

La température peut être contrôlée à l'aide d'un thermocouple de type K. Cette plaque est recouverte d'un papier d'aluminium pour éviter toute contamination.



FIGURE 2.11 – Plaque chauffante.

Logiciel Holmac : La Fig 2.4 présente le logiciel Holmac utilisé pour contrôler les conditions de notre expérience dans l'équipement Holmac de pyrolyse par pulvérisation et permet de voir les différents paramètres expérimentaux.

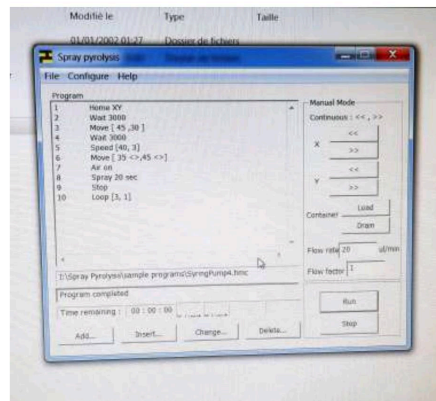


FIGURE 2.12 – Interface du logiciel Holmac .

2.3 Principe de dépôt des couches minces de ZnO

Choix du substrat de dépôt

Nous avons utilisé des substrats en verre qui ont été sélectionnés de tel sorte qu'ils permettent une bonne caractérisation optique du film tout en s'adaptant à sa transparence.

Après dépôt, l'échantillon (substrat + couches) est refroidi de la température de dépôt supérieure à $\sim 500^{\circ}\text{C}$ jusqu'à la température ambiante ($\sim 20^{\circ}\text{C}$), ce qui entraîne la compressibilité des deux matériaux qui composent l'échantillon. Dans ce cas, ils ont des coefficients de dilatation très similaires, de sorte que les contraintes sont minimisées. Il est à noter qu'une augmentation de la température du substrat entraîne

une augmentation des contraintes.

Ceci est lié à la contrainte de compression provoquée par la différence entre les coefficients de dilatation du substrat et du matériau déposé verre = $8,5 \cdot 10^{-6}$, ZnO = $7,2 \cdot 10^{-6}$ et pour des raisons économiques[64].



Figure 1: Substrats de verre

Nettoyage des substrats

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

Avant de fixer le substrat sur le porte-substrats, le procédé de nettoyage de sa surface à été effectué comme suit:

- Nettoyage à l'éthanol dans un bain ultrasonique précédemment mentionné pendant 15 minutes pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 15 minutes.
- Séchage avec l'azote à l'aide d'un pistolet.

Préparation des Solutions

Dans ce travail nous avons utilisé l'acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn, 2H_2O$) pour fournir des atomes de zinc, en utilisant le propanol comme solvant pour fournir des atomes d'oxygène afin d'obtenir des couches d'oxyde de zinc selon les étapes suivantes: on calcule la masse dissoute de l'acétate de zinc selon la relation suivante

$$c.v = m/M$$

m : masse du nitrate de zinc

M : masse molaire du nitrate de zinc

C : concentration de la solution

Ch. 2. Processus de croissance et dispositifs de caractérisation pour les films minces ZnO

v : volume de la solution

En utilisant un volume de $v = 20$ ml et une concentration de $c = 0.3$ mol/l on obtiens une masse $m = 1.36$ g on pese une masse de $m = 1.361$ g de l'acétate zinc on dissolv la masse mesurée dans une bécher contenant du propanol sur un agitateur magnétique jusqu'à obtenir une solution homogène à une température de 40.9, En utilisant une pipette nous ajoutons des gouttes d'éthanolamine d'un volume de $v = 20$ ml pour accélérer le processus de dissolution.

- **L'acétate de zinc:** Propriétés

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

La formule moléculaire

: $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Masse molaire : 219,50 g/mol

État physique : Solide

Masse moléculaire : 209,38 (g/mole)

Densité : 1,735 g/cm³ à 20°C

Point de fusion : 237°C

- **Ethanolamine:** Propriétés physiques:

Apparence : liquide toxique, inflammable, corrosif, incolore et visqueux

La formule moléculaire : $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$

Masse molaire : 61,083 1 ± 0,002 6 g/mol

État physique : liquide

Masse volumique : 1,02 g cm⁻³ à 20 °C³

Point critique : 80,3 bar, 671,4 K

- **Propanol:** Propriétés physiques :

La formule moléculaire : $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$

Masse molaire : 60,095 g/mol

État physique : liquide

Point de fusion : -127°C





Figure 2: Le montage expérimental.

Conditions de dépôts des couches minces de ZnO

Les couches minces de ZnO avec différentes température du substrat ont été déposées par la technique de pulvérisation chimique réactive spray, la solution utilisée est l'acétate de zinc. Les substrats utilisés sont bien nettoyés. Le Tableau 1 répertorie les différents paramètres de dépôts utilisés.

TABLEAU 1: Paramètres utilisés dans la technique de spray pyrolyse pour déposer les couches minces de ZnO.

Substrats	Verre d'épaisseur de 1mm
Distance source-substrat	120 mm
Température	350-375-400-450-475-500 °C
Pression	1 bar

Déposition des couches

Après la préparation du substrat et de la solution, nous avons activé l'appareil despray pyrolyses équipé d'un ordinateur doté d'un programme spécialisé. Le substrat a été fixé sur un support spécial, et une petite partie d'une pièce en verre représentant le substrat a été fixée pour servir de référence dans le calcul de la couche à former.

Après avoir nettoyé l'aiguille avec du méthanol, nous avons chargé l'échantillon dans une aiguille spéciale de l'appareil, puis l'avons placée à l'emplacement approprié à l'intérieur de celui-ci. À partir de l'ordinateur, nous avons ajusté les paramètres pour le processus de pulvérisation effectuant un test préliminaire pour garantir la sécurité de l'installation et la bonne exécution de la pulvérisation. Une fois

la sécurité de l'installation vérifiée, nous avons commencé le processus de pulvérisation thermique de l'échantillon sur le substrat, en augmentant progressivement la température jusqu'à atteindre la valeur souhaitée à chaque étape. Une fois le processus de pulvérisation terminé, nous avons graduellement réduit la température avant de retirer l'échantillon.

Les paramètres modulables

Il est essentiel de souligner que les paramètres expérimentaux jouent un rôle crucial dans la cinétique de croissance des couches minces, ce qui peut influencer leurs propriétés. La pyrolyse par pulvérisation est un processus empirique dans lequel divers paramètres de dépôt tels que la nature du précurseur, le débit ou la pression du gaz porteur, la concentration de la solution, la distance entre la buse et le substrat, le temps de dépôt et la température du substrat sont des facteurs importants. La température et la molarité de la solution sont les deux paramètres principaux qui influent sur ce processus de dépôt. Dans cette technique, la modification de la concentration de la solution permet un contrôle facile de la taille moyenne des gouttelettes de pulvérisation, tandis que la régulation du flux de matière à la surface du substrat peut être relativement imprécise et difficile.

Dans ce chapitre consacré à l'optimisation de notre système, nous avons modifié presque tous les paramètres mentionnés précédemment. De plus, les variables les plus importantes qui influencent la résistivité des matériaux sont la molarité et la température du substrat. Par conséquent, ces deux derniers paramètres ont été variés sur une large plage de valeurs.

Le troisième chapitre examine plus en détail les effets de la variation de la température du substrat lors du dépôt de ZnO sur ses propriétés optiques (transmission), ainsi que sur sa structure cristalline et la morphologie de sa surface.

2.4 Méthodes de caractérisation de couches minces de ZnO

2.4.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse de structure non destructive, Après le dépôt et la mise en œuvre, vous pouvez obtenir beaucoup d'information couche mince : cristallisation (ou non cristallisation) du film, présence de phases Parasites, paramètres de maille, orientation et taille des grains (inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction)....

Le principe de la technologie repose sur la loi de Bragg, qui est la loi régissant Diffraction des rayons X sur les cristaux. il a été découvert par sir william henry Bragg et William Lawrence Bragg vers 1915. Cette loi établit le lien entre la distance Les atomes séparant le cristal et l'angle de diffusion auquel les rayons X frappent le cristal.

Ch. 2. Processus de croissance et dispositifs de caractérisation pour les films minces ZnO

Lorsqu'un faisceau de rayons X frappe un matériau constitué d'atomes disposés dans des plans atomiques parallèles, la distance d entre les plans atomiques est d'environ un dixième de Nano (figure 2.15), une partie du faisceau atteint le premier plan de l'atome, se réfléchit tandis que l'autre partie continue son parcours de traversée droite. Les phénomènes de premier plan et de réflexion partielle sont reproduits en cascade sur tous les plans atomiques suivants[65].

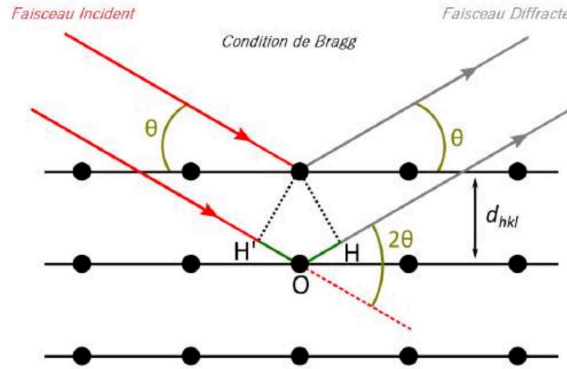


FIGURE 2.15 – Géométrie d'interférence d'une onde diffusée à partir des plans atomiques séparés par un espacement d .

Étant donné le tracé de la figure 2.15, la partie du faisceau réfléchi sur un plan de l'atome parcourt une distance plus courte que le faisceau réfléchi sur le plan suivant. Si θ est l'angle d'incidence, l'analyse géométrique montre que la différence de marche des deux faisceaux est de $2d \cdot \sin\theta$. C'est là que la nature ondulatoire de la lumière entre en jeu. Lorsque plusieurs ondes se rencontrent au même point de l'espace, elles interfèrent. En particulier, pour observer un maximum de lumière (une tache lumineuse), la différence de marche entre ces ondes doit être un multiple entier de la longueur d'onde. Par conséquent, ils sont tous en phase et se résument de manière constructive. Par conséquent, la condition d'obtention de la résistance maximale s'écrit :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Où

d_{hkl} : la distance interréticulaire du plan cristallographique correspondant

θ : l'angle incident des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon.

λ : est la longueur d'onde du faisceau incident.

n : l'ordre de diffraction.

Cette situation dépend de la distance entre les plans de maille du réseau. Par conséquent, chaque ensemble de plans de distance intergranulaire d_{hkl} se trouve à l'origine du faisceau diffracté à un angle

d'incidence unique.

Dans le cas du ZnO à structure hexagonale, la relation liant la distance intergranulaire (hkl) des plans aux paramètres cristallins est la suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad (2.2)$$

Nos échantillons de couches minces de ZnO dopé aluminium ont été caractérisées à l'aide d'un diffractomètre de type X-Pert PHILIPS, les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation K_α du cuivre ($\lambda=0,15405$ nm), avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 40 mA. Les diffractogrammes ont été acquis en géométrie $\theta - 2\theta$ pour un domaine angulaire de 20° à 70° .

L'image du diffractomètre utilisé et la configuration spatiale de ses différents éléments constitutifs sont représentés sur la Figure 2.16.

Le principe du diffractomètre en géométrie $\theta - 2\theta$ est de fixer la source de rayons X et de faire tourner le compteur d'un angle 2θ lorsque le goniomètre qui porte l'échantillon tourne d'un angle θ . Un balayage des angles θ est alors effectué. Lorsqu'un angle correspondant à une famille de plans (h, k, l) dans les conditions de Bragg est atteint, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée et la position des pics sur un diagramme de l'intensité diffractée en fonction de l'angle d'incidence θ caractéristique du réseau cristallin[66].

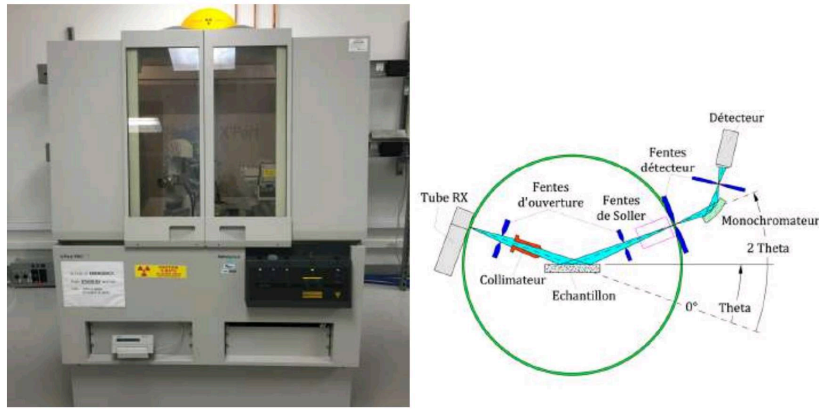


FIGURE 2.16 – Dispositif de diffraction de rayon X utilisé (Université de Montpellier) et illustration de la technique de mesure.

2.4.2 Microscopie optique

Un microscope optique, souvent appelé "microscope optique à lumière", est un type de microscope qui utilise la lumière visible et un système de lentilles pour agrandir les images de petits échantillons. Les microscopes optiques sont les plus anciens modèles de microscope et ont probablement été conçus sous

leur forme composite actuelle au XVIIe siècle. Sous leur forme composite actuelle au XVIIe siècle. Les microscopes optiques de base peuvent être très simples, bien qu'il existe de nombreuses conceptions complexes visant à améliorer la résolution et le contraste d'un échantillon. Historiquement, les microscopes optiques ont été faciles à développer et populaires parce que ils utilisent la lumière visible, de sorte que les échantillons peuvent être observés directement avec l'œil. L'image peut être capturée à partir d'un microscope optique par des caméras ordinaires sensibles à la lumière pour générer une image microscopique. Pour générer une image microscopique. À l'origine, les images étaient capturées à l'aide d'un film photographique. Les caméras supplémentaires anodiques, à semi-conducteur et à dispositif à couplage de charge (CCD) permettent de capturer des images numériques. Permettent de capturer des images numériques. Il existe maintenant des microscopes numériques purs qui utilisent une caméra CCD pour examiner un échantillon, et l'image résultante est affichée directement sur un écran d'ordinateur, sans qu'il soit nécessaire d'utiliser des lentilles[67] .

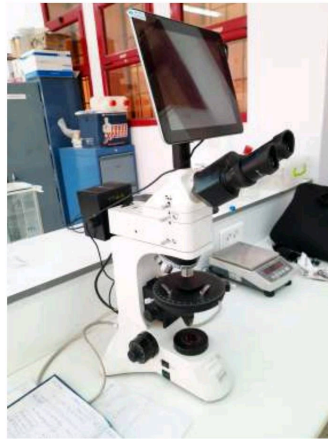


FIGURE 2.17 – Microscope optique.

2.4.3 Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford

La méthode d'analyse RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) est une technique non-destructive permettant d'analyser les matériaux en couches minces. Elle offre une excellente résolution en profondeur en mode aléatoire et une grande sensibilité aux défauts cristallographiques en mode canalisé. Cette technique permet

- d'identifier la masse, la répartition et la concentration des atomes dans l'échantillon,
- de déterminer l'épaisseur de la couche,

d'analyser la composition de la surface et de l'interface de la couche mince avec le substrat de fournir des informations sur l'état cristallin de la couche. Le principe de la technique RBS est basé sur l'inter-

action élastique d'un faisceau monoénergétique d'ions (He^{2+}) avec l'échantillon à analyser. Lorsque l'ion incident interagit avec un atome de l'échantillon, il y a une diffusion élastique coulombienne entre les deux particules, entraînant la perte d'une partie de l'énergie cinétique de l'ion incident, qui peut être rétrodiffusé à un angle θ par rapport à la direction du faisceau incident. L'analyse des particules énergétiques rétrodiffusées élastiquement permet d'identifier les atomes, de connaître leur position en profondeur, leur concentration et de déterminer l'épaisseur de la couche. Le rapport d'énergie entre l'énergie E_1 de la particule rétrodiffusée et l'énergie E_0 de la particule incidente est donné par la relation suivante :

$$\Delta E_1 = E_0 \frac{dK}{dM_2} \Delta M_2 \quad (2.3)$$

En utilisant l'analyse RBS, il est possible d'identifier les différents éléments présents dans un film mince en fonction de leurs masses atomiques. Cette technique permet également de déterminer l'épaisseur du film, la répartition des éléments en profondeur et leur composition chimique. Par exemple, en considérant un film mince composé de deux types d'atomes A et B, les ions rétrodiffusés par les atomes de surface A ont une énergie EA_1 , tandis que ceux rétrodiffusés par les mêmes atomes A à une profondeur e ont une énergie EA_2 , liée directement à l'épaisseur e . Les mêmes principes s'appliquent aux atomes B, mais leur énergie de front de montée EB_1 est inférieure à celle de EA_1 car ils sont plus légers. Le rapport des concentrations des éléments est reflété dans la hauteur des pics de rétrodiffusion, mais la section efficace différentielle $\partial(\theta)$ des éléments, qui dépend directement du numéro atomique, joue un rôle important dans le rendement de la rétrodiffusion. Il convient de noter que le substrat n'a pas de front de descente car son épaisseur est bien supérieure à celle du film mince.

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right]^2 \times \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left[\left(1 - \left(\left(\frac{M_1}{M_2} \right) \sin \theta \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} + \cos \theta \right]^2}{\left[\left(1 - \left(\left(\frac{M_1}{M_2} \right) \sin \theta \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.4)$$

Z_1 Le numéro atomique de la particule incidente

Z_2 le numéro atomique des atomes cibles

E_i l'énergie des particules incidentes

M_1 la masse de l'atome cible

M_2 la masse de la particule incidente

θ représente l'angle de rétrodiffusion par rapport au faisceau incident.

La technique RBS est plus efficace pour détecter les éléments lourds que les éléments légers. Pour ajuster les données expérimentales, un programme de simulation de spectres RBS appelé RUMP est couramment utilisé. Pour obtenir des informations telles que les éléments constitutifs de la couche analysée, sa composition et l'épaisseur du film, les spectres expérimentaux sont comparés à des spectres calculés en ajustant les paramètres du modèle RUMP.

La spectroscopie RBS est une méthode d'analyse non-destructive de la composition élémentaire qui convient particulièrement bien à l'analyse des couches minces. Elle permet une analyse quantitative simultanée de tous les éléments présents dans la couche, et la forme des pics caractéristiques de chaque élément peut indiquer la présence de gradients de concentration. La limite de sensibilité de cette méthode d'analyse est de quelques pourcents et dépend du numéro atomique des éléments analysés[68].

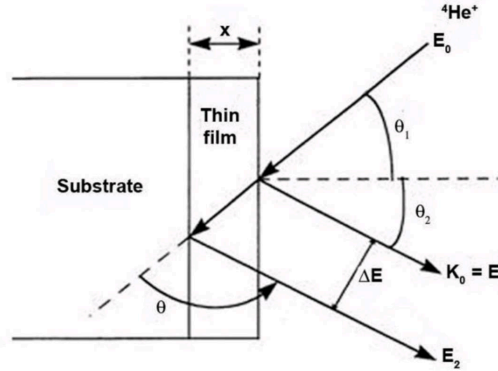


FIGURE 2.18 – Principe de l'analyse par RBS .

2.4.4 Spectrophotométrie UV-Visible

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie.

Le principe général de la transmission qui est donné par la loi de Beer-Lambert, exprime la variation de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur d de l'objet parcouru par la lumière et du coefficient d'absorption α du matériau utilisé. L'intensité de la lumière I décroît exponentiellement lorsque l'épaisseur d du milieu absorbant augmente. La formule 2.5 exprime la relation entre l'épaisseur d du milieu absorbant et le coefficient d'absorption α du matériau.

$$I = I_0 \cdot \exp(-\alpha d) \quad (2.5)$$

Le principe consiste à mesurer la transmission dans deux échantillons, l'un est d'échantillon de référence et l'autre est l'échantillon à analyser. La transmission (T) est le rapport des intensités du faisceau lumineux entrant dans l'échantillon et celui sortant de ce dernier. La formule 2.6 nous donne la relation entre la

Ch. 2. Processus de croissance et dispositifs de caractérisation pour les films minces ZnO

transmission et les intensités.[69]

$$T\% = 100 \cdot \frac{I}{I_0} \quad (2.6)$$

I : intensité du faisceau lumineux sortant de l'échantillon. I_0 : intensité du faisceau lumineux entrant dans les échantillons. Les mesures optiques sur nos couches sont la transmission totale (T) et la réflexion totale (R). T est le pourcentage de lumière qui passe à travers la couche ($T = 0$ pour des matériaux complètement opaques, $T = 100$ % pour des matériaux complètement transparents). R est le pourcentage de lumière réfléchi après le contact avec l'échantillon. A partir de la mesure de ces deux paramètres, nous pouvons calculer l'absorption optique (A) qui est donnée par la relation 2.7 suivante :

$$A = 100 - (T + R) \quad (2.7)$$

La mesure de la transmission nécessite un spectrophotomètre à double faisceau. Nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible de type SHIMADZU UV-2401PC double faisceau de laboratoire de chimie de l'université de M'sila, qui permet de travailler dans le domaine spectral 200-900 nm. La Figure 2.19 représente le principe de fonctionnement du spectrophotomètre et la photo de l'appareil. Il possède deux sources lumineuses : une lampe au deutérium pour la gamme des longueurs d'onde de l'ultraviolet (UV), et une lampe quartz halogène (W/I_2) pour le domaine visible. Ces deux lampes sont logées sur une tourelle circulaire. Il utilise un monochromateur comporte un réseau plan. Après la source le faisceau lumineux est filtré et dispersé par le monochromateur, puis séparé en deux faisceaux : référence (R) et échantillon (S). La détection est assurée par un photomultiplicateur dans le domaine UV-Visible[70].

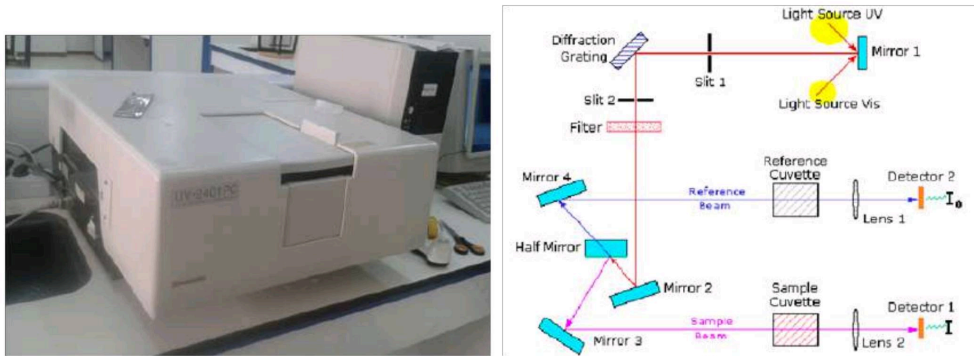


FIGURE 2.19 – Image de l'appareil et un schéma de principe du spectrophotomètre.

CHAPITRE 3

Résultats et discussion

Dans ce chapitre nous présentons et discutons les résultats obtenus de notre travail de mémoire sur les propriétés structurales et optiques des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) qui sont déposées par la technique spray pyrolyse. Les films ont été caractérisés par différentes techniques. Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford pour déterminer l'épaisseur de la couche.

La diffraction des rayons X pour l'étude structurale, mesure de des paramètres cristallin, la taille des grains, le volume de maille et les contraintes ect....

la morphologie est étudiée par la microscopie optique.

La transmission optique dans l'UV-visible pour la détermination des propriétés optiques, en l'occurrence, le gap optique ect...

3.1 Les propriétés structurales des couches minces de ZnO

3.1.1 Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford

La composition chimique des couches minces de ZnO et leurs épaisseur ont été analysés par la Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) au centre de recherche de l'Université d'Alger. La technique RBS a clairement confirmé les résultats obtenus par diffraction des rayons X. Les signaux énergétiques RBS associés aux différents éléments composant le matériau analysé sont séparés par leurs positions énergétiques. Le rapport des hauteurs respectives des pics de rétrodiffusion permet d'estimer la composition atomique de chaque élément. La largeur du pic est liée à l'épaisseur à laquelle l'élément est présent. L'utilisation du logiciel généraliste RUMP est indispensable pour l'élaboration de spectres expérimentaux.

La simulation du spectre RBS expérimental est basée sur la modification de la cible virtuelle jusqu'à ce que le spectre simulé soit le plus proche possible du spectre expérimental. Les spectres expérimentaux ont été obtenus en bombardant l'échantillon avec des ions d'hélium ($^4\text{He}^+$) avec une énergie de 2

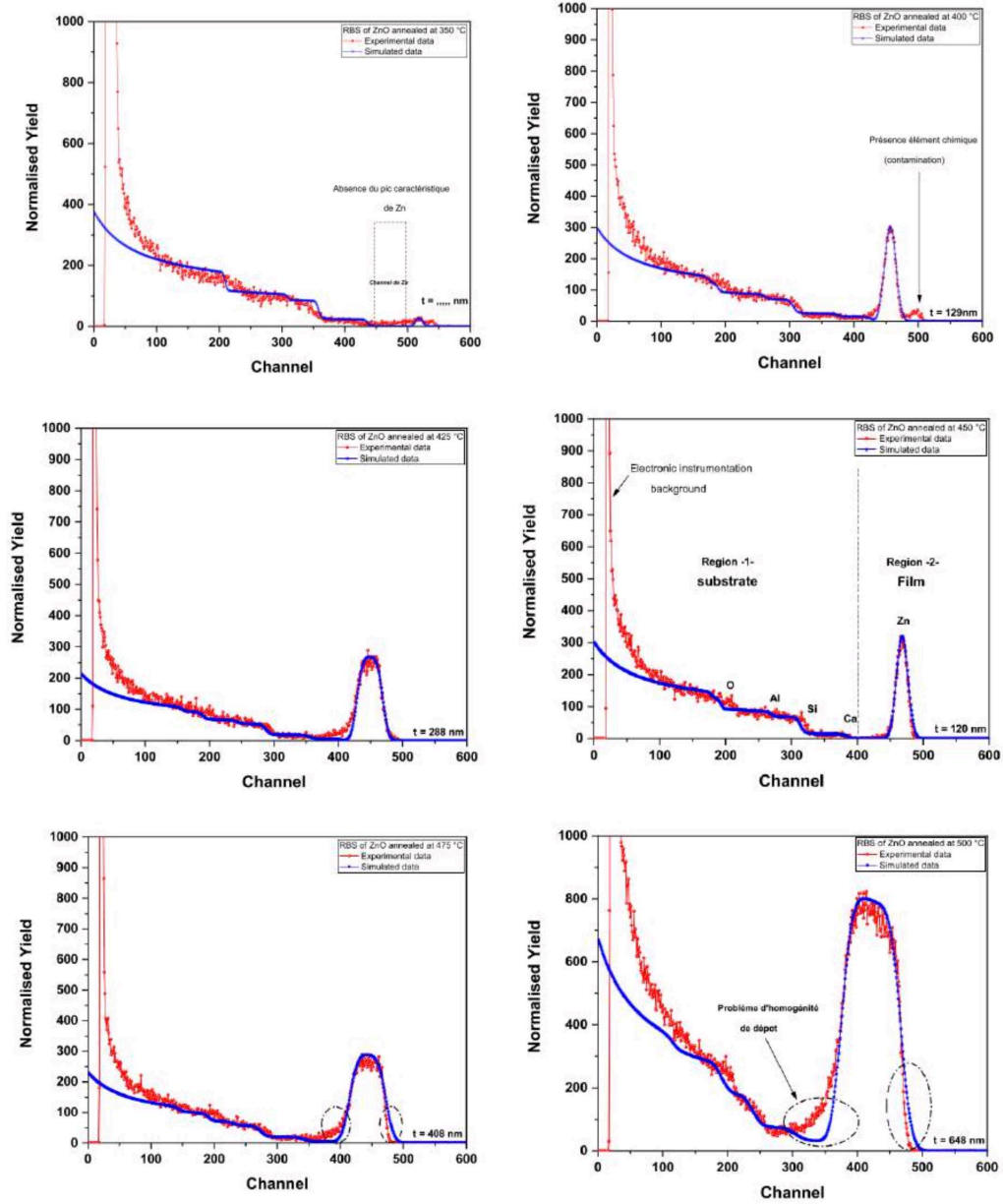


FIGURE 3.1 – Les spectres RBS

MeV. L'énergie des particules $^4\text{He}^+$ rétrodiffusées par les éléments majeurs présents dans l'échantillon est enregistrée à un angle fixe de rétrodiffusion égal à 165° .

Les spectres RBS des couches de ZnO déposées sur des substrats de verre sont simulés et sont présentés dans la figure 3.1. Chaque spectre RBS se compose essentiellement de pic de Zn du côté de haute énergie et

du pic d'oxygène O du côté basse énergie. Grâce à la simulation de ces spectres, des valeurs d'épaisseur peuvent être estimées

3.1.2 Diffraction de rayons X

La caractérisation structurale des solides cristallins peut être effectuée par plusieurs moyens et en particulier par la diffraction de Rayons-X, un diffractomètre mesurant l'intensité des raies en fonction de l'angle de détection 2θ utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est du type Panalytical XPERT-PRO de l'université Mohamed Boudiaf M'sila à anode en cuivre ayant un faisceau de RX de longueur d'onde de $\lambda K_{\alpha}(Cu) = 1.5406 \text{ \AA}$.

Si on réalise la diffraction d'un rayonnement X par un cristal en utilisant la méthode du goniomètre de Bragg-Brantano, on obtient des diagrammes de diffraction donnant l'intensité des photons diffractés (nombre de coups) en fonction de 2θ .

Les figures 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, représentent les diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO sur les substrats de verre déposées à différentes température de substrat (350, 375, 400, 450, 475 et 500°C), les diffractogrammes ont été obtenus en géométrie θ - 2θ .

Dans la figure 3.2 qui représente le diffractogramme d'une couche de ZnO déposée à 350 °C, nous remarquons l'apparition d'un seul pic à $2\theta = 34.43$ qui correspond au plans (002) de la structure ZnO Wurtzite. Cela signifie que'il y a une croissance préférentielle de la couche le long de l'axe c perpendiculaire au substrat.

Les atomes constituant le plan de base ont besoin d'une énergie cinétique suffisante pour s'ordonner sur la surface de substrat et ce plan se caractérise par une faible capacité de formation, ce qui explique la facilité de cristallisation des atomes de ZnO le long de cet axe.

Dans la figure 3.3 : nous remarquons l'apparition de deux pics à $2\theta = 34.44$ correspondant au plans (002) avec une largeur inférieure à celle enregistrée dans la figure 3.2 et l'apparition d'un nouveau pic à $\theta = 36.34$ correspondant au pic (101) du modèle géométrique ZnO Wurtzite elles sont en bon accord avec le fichier standard JCPDS N° 80-0075[71]. Cela s'explique par le début de la croissance de la couche sur l'axe c parallèle à la surface par rapport à l'axe de base. Cela est dû à l'augmentation de la température de la base et à l'augmentation de l'épaisseur de la couche, ce qui entraîne une augmentation de la croissance de la couche de ZnO et de la vitesse de formation de ZnO Wurtzite.

Dans la figure 3.4 : nous remarquons le maintien du pic $\theta = 34.42$ correspondant à (002) avec une intensité accrue et une diminution de sa largeur, ainsi qu'une augmentation de la largeur du pic à $2\theta = 36.21$ correspondant à (101). De nouveaux pics à $2\theta = 31.93$ apparaissent à correspondance à (100) et à $2\theta = 47.4$ correspondant à (102) avec une petite augmentation de ce dernier elles sont en bon accord avec le fichier standard JCPDS N° 80-0075[71]. Cela s'explique par l'augmentation de la température de substrat et de l'épaisseur de la couche, ce qui a contribué considérablement à l'augmentation du nombre d'atomes de ZnO cristallisés.

Quant figure 3.5 : nous avons maintenu toutes les conditions expérimentales appliquées aux tranches précédentes, tout en réduisant l'épaisseur de la couche par rapport aux images 2 et 3, et en augmentant la température à 450°C. Nous avons observé ce qui suit :

- Aucun nouveau pic n'apparaît.
- Le pic $\theta = 34.45$ correspondant à (002) est maintenu avec une augmentation importante de son intensité et une diminution de sa largeur, ainsi qu'une augmentation de l'intensité du pic (100) avec une diminution de sa largeur également.
- Une augmentation de l'intensité des pics (101) et (102), ce qui s'explique par le fait que le facteur de température joue un rôle important dans la cristallisation du ZnO sous forme hexagonale.

Dans la figure 3.6, nous avons augmenté à la fois l'épaisseur de la couche et la température, Ce qui a entraîné les observations suivantes :

- Absence de nouveaux pics.
- Augmentation de l'intensité du pic (002).
- Augmentation de l'intensité et de la largeur des pics (101), (100) et (102), ce qui indique que l'augmentation de la température du substrat et de l'épaisseur des couches a contribué à une meilleure cristallisation des couches de ZnO.

Dans la figure 3.7 : nous avons augmenté à la fois l'épaisseur de la couche et la température, et nous avons remarqué l'absence de nouveaux pics, le maintien du pic 002 tel qu'il était à une température de 475°C, et l'augmentation de l'intensité des quatre pics précédemment observés, avec une augmentation de la largeur des pics (101), (100) et (102). Cela s'explique par le fait que l'augmentation de la température de substrat ainsi que l'épaisseur des couches dans la technique du spray pyrolyse contribuent grandement à la croissance des couches de ZnO et à une bonne cristallisation de la forme géométrique Wurtzite.

Les tableaux 3.1 et 3.2 résume les valeurs de la position des pics de diffraction (002) et (100), la largeur à mi-hauteur β (FWHM) du pic (002), la distance interréticulaire (d_{hkl}), le paramètre de réseau (a) et (c), la taille des cristallites et la densité de dislocation des films de ZnO déposés à différentes température de substrat.

La distance interréticulaire d_{002} des plans (002) est calculée au moyen de la relation de Bragg.

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

Où n est l'ordre de diffraction (généralement n=1), $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ est la longueur d'onde de rayons X et d est la distance interréticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k et l).

La relation reliant la distance interréticulaire des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad (3.2)$$

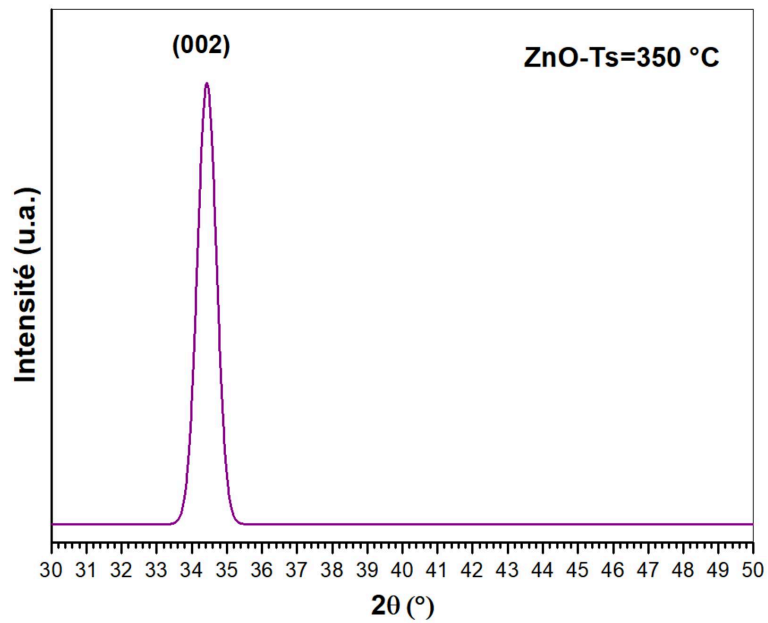


FIGURE 3.2 – Diagramme de diffraction des rayons X de couches mince de ZnO-350k.

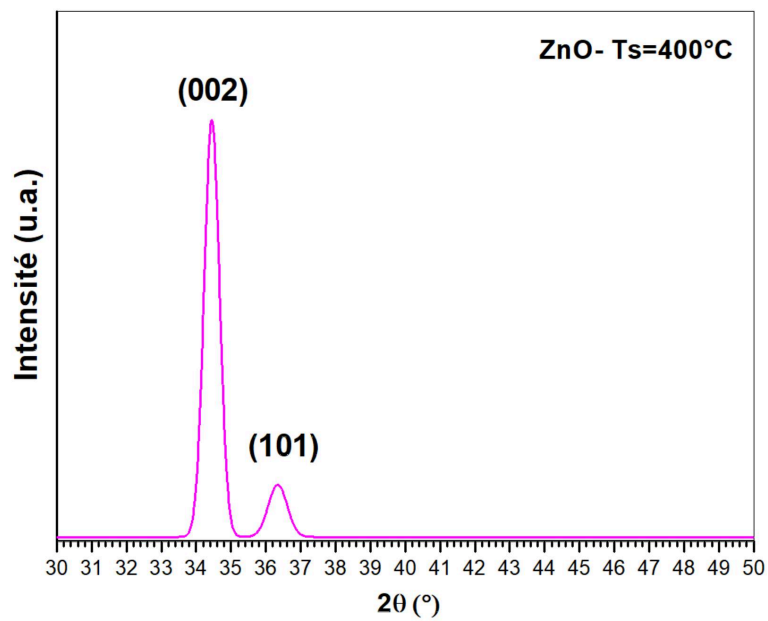


FIGURE 3.3 – Diagramme de diffraction des rayons X de couche mince de ZnO-400k.

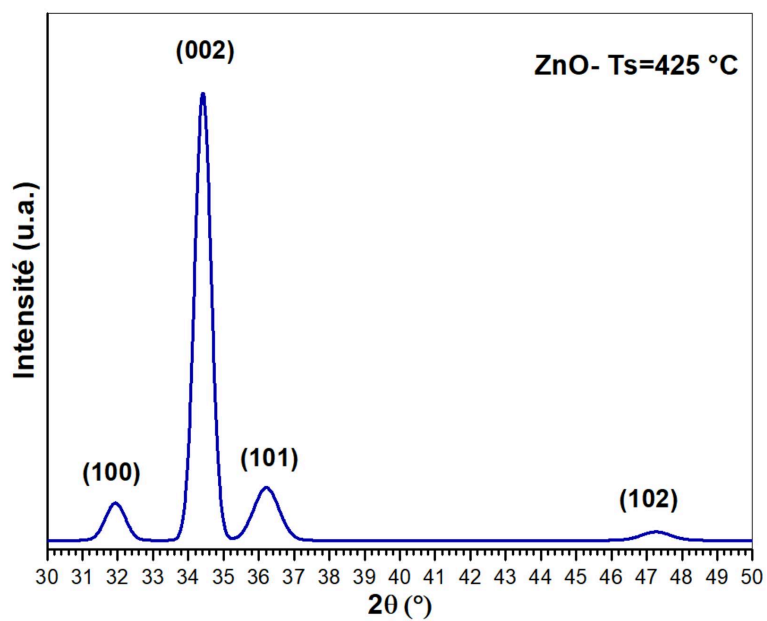


FIGURE 3.4 – Diagramme de diffraction des rayons X de couche mince de ZnO-425k.

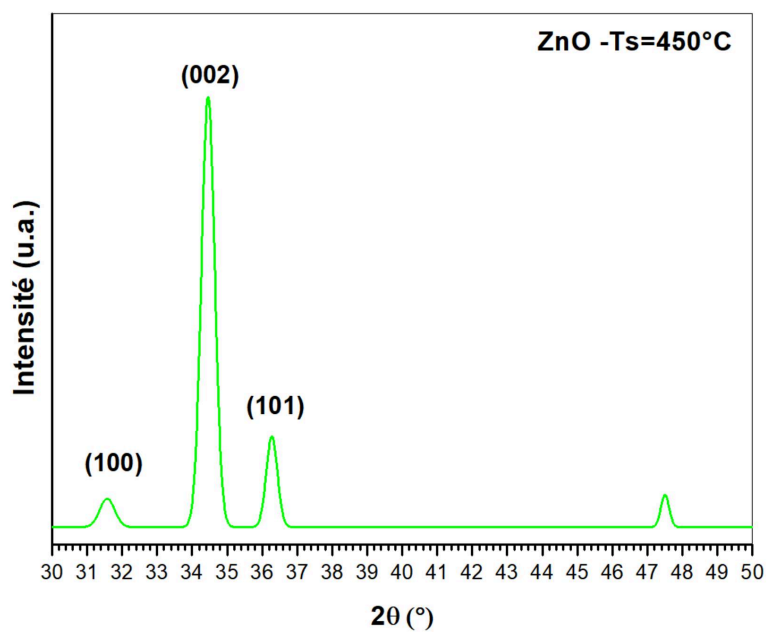


FIGURE 3.5 – Diagramme de diffraction des rayons X de couche mince de ZnO-450k.

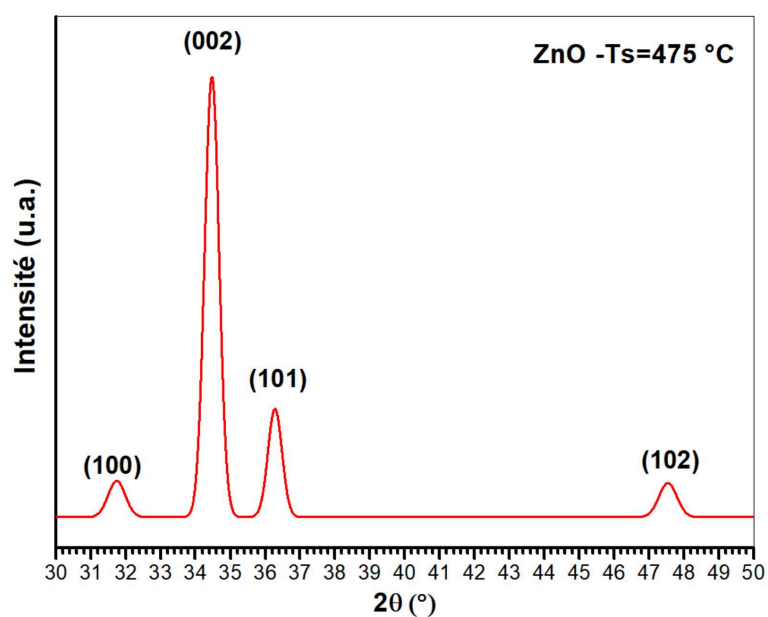


FIGURE 3.6 – Diagramme de diffraction des rayons X de couche mince de ZnO-475k.

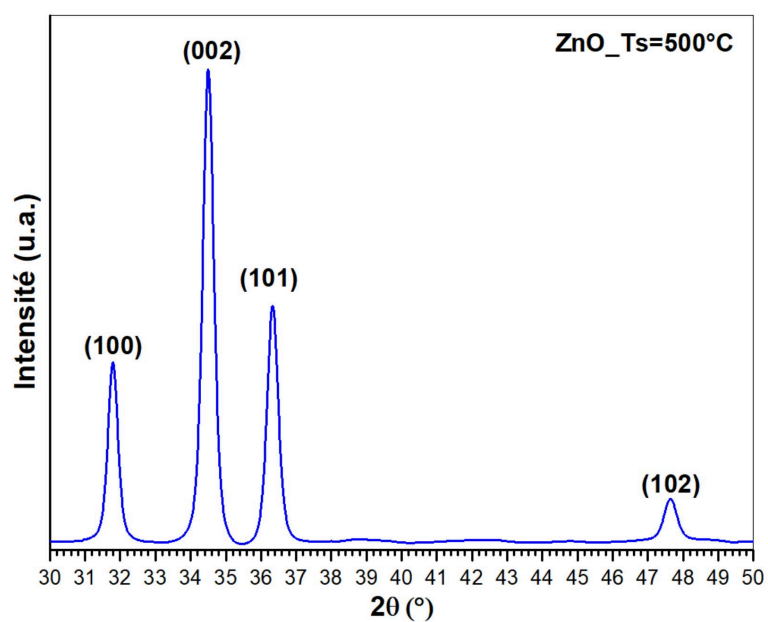


FIGURE 3.7 – Diagramme de diffraction des rayons X de couche mince de ZnO-500k.

La valeur du paramètre de maille c est mesurée à partir du pic de diffraction (002), en utilisant la

formule 3.3 [72] :

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta} \quad (3.3)$$

La valeur du paramètre de maille a est mesurée à partir du pic de diffraction (100), en utilisant la formule 3.4

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \cdot \sin\theta} \quad (3.4)$$

où λ correspond à la longueur d'onde de la radiation utilisée ($\lambda = 0,15406$ nm) et θ est l'angle de Bragg du pic (100) et (002) pour a et c respectivement.

La taille moyenne des cristallites a été estimée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction en utilisant la formule de Debye-Scherrer donnée par l'équation 3.5 ci-dessous :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.5)$$

Où K est une constante de valeur 0.9, θ est l'angle de diffraction, β est la largeur à mi-hauteur du pic, λ est la longueur d'onde des rayons X utilisé $\lambda = 1.5406$ Å [65].

L'évaluation de paramètre c nous donne une idée sur l'état des contraintes des couches élaborées, la relation qui relie les contraintes (σ_{ij} [Pa]), les déformations (ε_{kl} [Pa]) et les constantes d'élasticité (c_{ijkl}) est donnée par la formule suivante :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad (3.6)$$

Si le paramètre de maille c_0 pour un cristal de ZnO non contraint devient c pour un cristal contraint, On note que la valeur théorique de c_0 dans la fiche JCPDS No. 5-664 est égale 5,206 Å, les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [73, 74] :

$$\sigma = [2C_{11} - \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33}^{couche}}{C_{13}}] \varepsilon_{zz} \quad (3.7)$$

$$\text{avec } C_{33}^{couche} = \frac{0.99C_{33}^{cristal}}{1 - \varepsilon_{zz}} \text{ et } \varepsilon_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0}.$$

Pour les constants 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, 210.9 Gpa [75].

La densité de dislocation de couche δ est un paramètre qui présente directement l'imperfection du réseau cristallin, et qui correspond à la longueur de ligne de dislocation par unité de volume du cristal. Contrairement aux lacunes (O²⁻) ou aux atomes interstitiels (Zn²⁺), les dislocations sont des imperfections hors équilibre. La densité de dislocation s'écrit 3.8 :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (3.8)$$

où D est la taille moyenne des cristallites.

le volume de maille est donnée par la formule suivante 3.9 :

$$V = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2} = 0.866a^2c \quad (3.9)$$

TABLEAU 3.1 – Positions des pic (002),(100) et les paramètres cristallins des couches de ZnO.

Ech	2 θ du pic(100)(°)	2 θ du pic(002)(°)	β (002) (°)	d_{002} (Å)	c (Å)	a (Å)
ZnO (350°C)	/	34.43	0.636	0.227	5.206	/
ZnO (400°C)	/	34.44	0.518	0.227	5.203	/
ZnO (425°C)	31.93	34.42	0.545	0.227	5.207	3.237
ZnO (450°C)	31.57	34.45	0.437	0.227	5.201	3.273
ZnO (475°C)	31.75	34.46	0.486	2.228	5.200	3.257
ZnO (500°C)	31.77	34.41	0.493	0.227	5.209	3.254

TABLEAU 3.2 – Paramètres structuraux des films minces ZnO sur substrat de verre avec différentes température.

Ech	D(nm)	Contrainte σ (Gpa)	Densité dislocation ∂	Volume (Å)
ZnO (350k)	13	0.085	0.0059	/
ZnO (400k)	14.5	-0.172	0.0047	/
ZnO (425k)	12.6	0.171	0.0063	47.24
ZnO (450k)	19.48	-0.345	0.0026	48.24
ZnO (475k)	16.37	-0.431	0.0037	47.77
ZnO (500k)	17.53	0.341	0.0032	47.76

A partir de résultats du tableau 3.1 on constate que les valeurs obtenus des paramètres cristallins(a), (c) et (d) pour nos couches correspondent bien à celles des couches d'oxyde de zinc rapportés dans la littérature et sont en bonne concordance avec celles reportées dans les fichiers JCPDS (N° : 80-0075).

Ce qui confirme que couches élaborés sont des couches d'oxyde de zinc ayant d'excellentes propriétés structurales.

A partir de résultats du tableau 3.2, on observe que la taille du cristallites D augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche et de la température du substrat, à l'exception pour les couches déposés à 400°C, où D est plus élevée qu'à déposés à 425°C, bien que son épaisseur soit plus faible. D est plus élevé à 450°C, même si les températures de 475°C et 500) C étaient plus élevées, ce qui s'explique par la présence d'erreurs expérimentales lors du dépôt de cette couche.

3.1.3 Microscopie optique

L'analyse de la morphologie de surface des couches minces de ZnO déposées sur des substrats en verre par microscope optique est une technique utile pour étudier les caractéristiques des figures et comprendre la structure et la topographie des films minces déposés.

La figure3.9 montre la microstructure d'une couche mince de ZnO pur observée à fort grossissement.

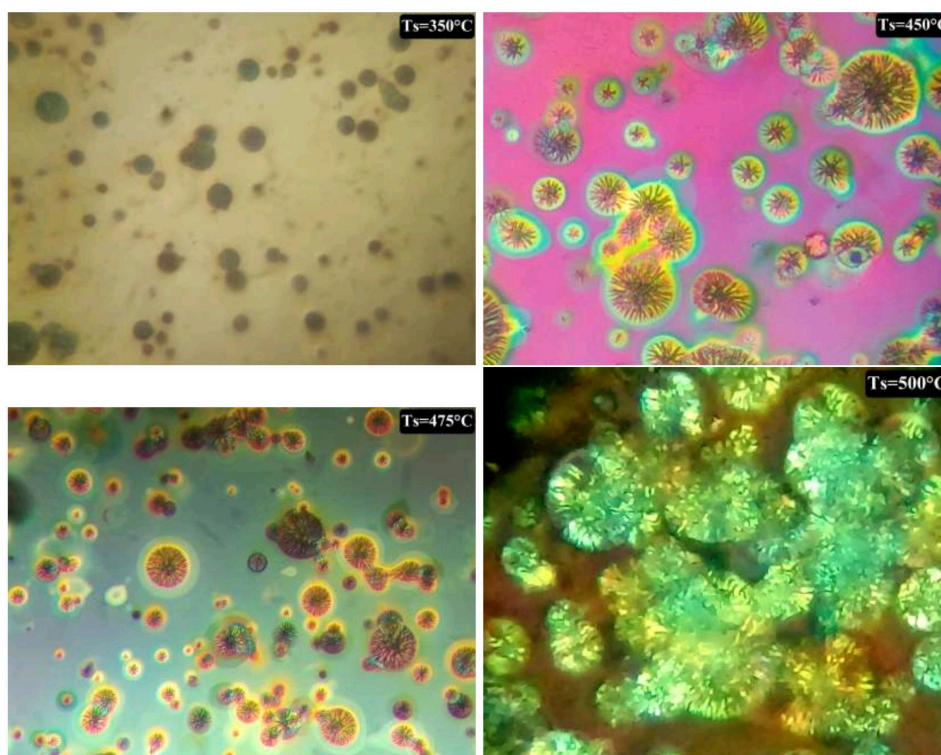


FIGURE 3.8 – Les images optiques des couches minces de ZnO (T_s :350, 450, 475 et 500) observées par MO.

Lors de l'analyse de la morphologie de surface des couches minces de ZnO, le microscope optique offre

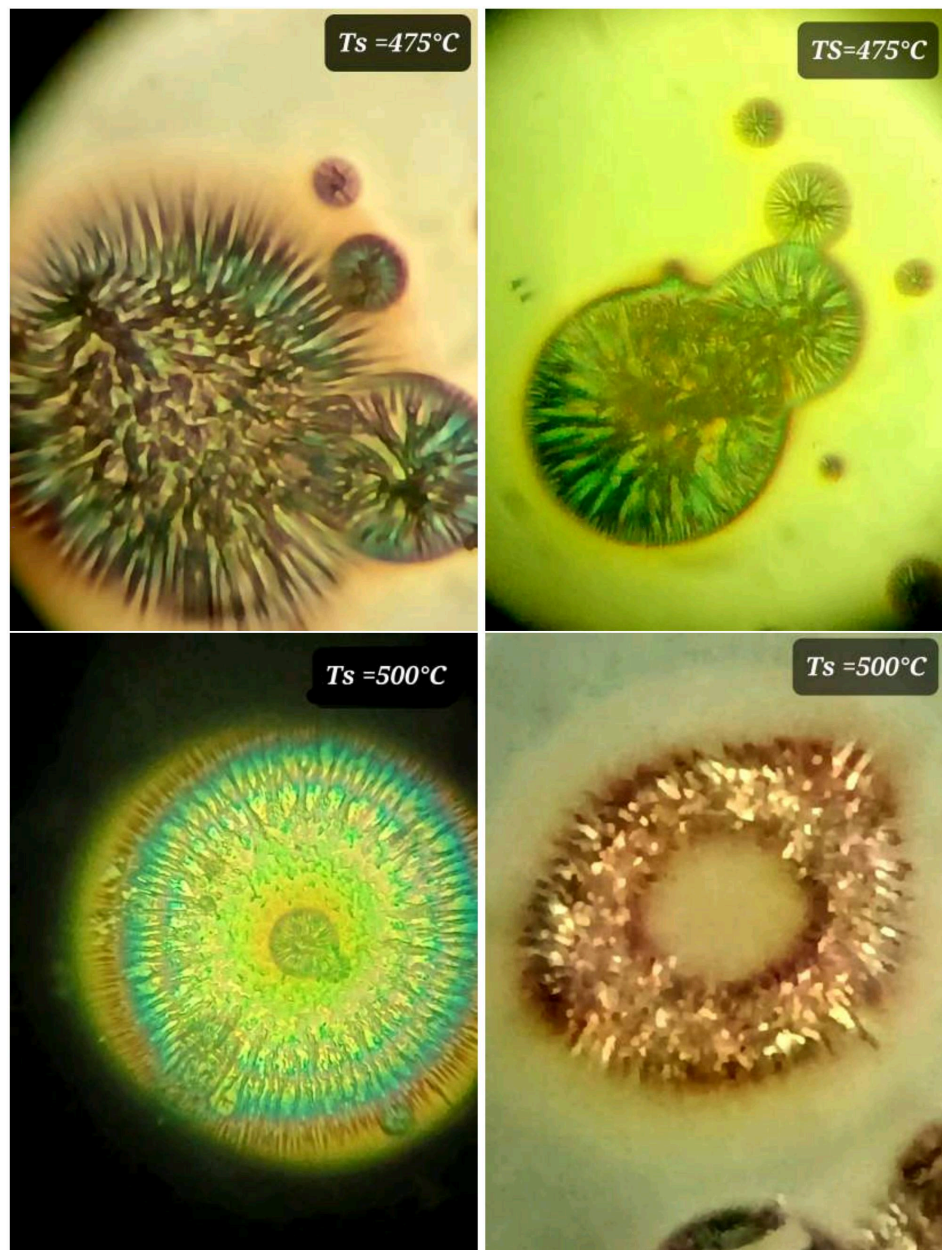


FIGURE 3.9 – Les images optiques des couches minces de ZnO (T_s : 450, 475 et 500 °C) observées par MO.

plusieurs avantages :

- Il facilite l'observation des variations de surface à différentes échelles.

Il permet d'observer la forme, la taille et la répartition des figures (aussi appelées grains,) présentes

sur la surface du film de ZnO.

La surface des échantillons de ZnO apparaît régulière avec des aspérités micrométriques, distribuées de manière aléatoire [76]. Cet aspect morphologique a été aussi observé par d'autres auteurs.

Et cela devient clairement visible dans la couche déposée à $T_s=500^\circ\text{C}$, où l'on observe des amas de particules de forme circulaire, des traces de gouttelettes qui ressemblent à des fleurs et commencent à se propager pour faire croître la couche, puis se cristallisent pour adopter une structure hexagonale d'oxyde de zinc. Étant donné que la couche $T_s=500^\circ\text{C}$ est la plus épaisse et la plus cristallisée, nous avons fourni une image en coupe transversale de la couche, comme indiqué dans l'image 3.10.

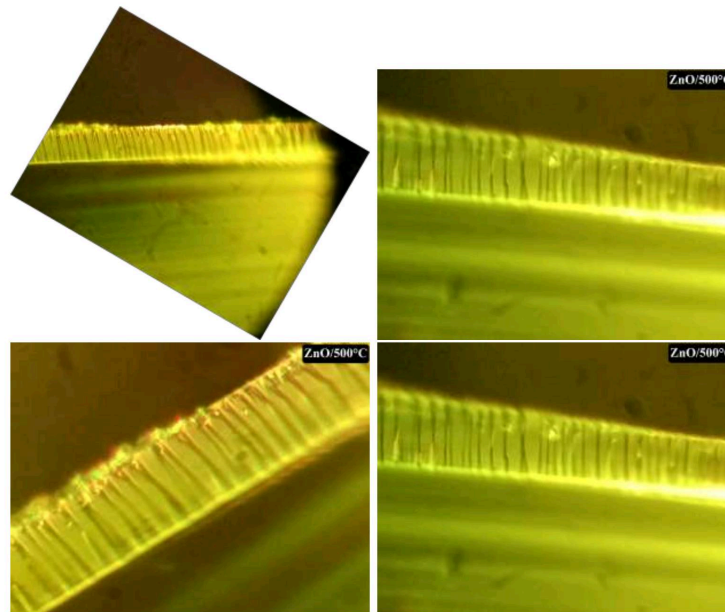


FIGURE 3.10 – Image MO en section transversale d'une couche mince de ZnO déposée sur le substrat de verre à $T_s=500^\circ\text{C}$.

La figure 3.10 présente des photographes obtenus par le microscope optique et téléphone portable d'une coupe en section transversale d'une couche de ZnO. L'image montre que la structure de la couche est colonnaire dont les colonnes sont orientées perpendiculairement à la surface du substrat, ce qui est en accord avec les résultats de l'analyse DRX.

3.2 Propriétés optiques des couches minces de ZnO

3.2.1 Spectrophotométrie UV-Visible

Les propriétés optiques des oxydes transparents ont un fort impact sur le rendement des dispositifs optoélectroniques tels que les cellules solaires. La couche mince d'oxyde transparent conducteur doit posséder une haute transmission dans la gamme active de la couche absorbante.

Les figures 3.11, 3.12, 3.13, 3.14, 3.15, 3.16 représentent les spectres de transmission optique des couches minces de ZnO sur les substrats de verre avec différentes températures, ainsi que la transmission du substrat de verre. Les mesures dans la gamme de longueurs d'onde de 300-800 nm.

Les figures 3.11, 3.12, montrent l'existence de deux régions bien distinctes : une région de forte transparence située entre 400 et 800 nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 80 à 92 ce qui confère aux couches minces de ZnO le caractère de transparence dans le visible.

Une région de absorption. Cette région correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400$ nm) dans les films de ZnO non dopés. Dans cette région, le taux d'absorption varie entre 44 et 62, ce qui est dû à la faible transition électronique entre les bandes. Cela peut s'expliquer par le fait que les températures moyennes et une faible épaisseur de la couche réduisent quelque peu la transition entre les bandes.

La Figure 3.14 montre l'existence de deux régions bien distinctes : une région de forte transparence située entre 400 et 800 nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 85 à 90 qui confère aux films minces de ZnO une transparence dans le domaine visible. Dans cette région, le taux d'absorption varie entre 30 et 52, ce qui est dû à la présence d'un nombre considérable d'électrons transitant entre les bandes, en comparaison des Figures 3.11, 3.12. Cela peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de la température a contribué à augmenter la transition électronique. De plus, la faible transition dans cette tranche par rapport à la tranche 425°C, qui a une température plus basse, peut être attribuée à une épaisseur de couche plus faible.

Les Figures 3.13, 3.15, 3.16 montrent l'existence de deux régions bien distinctes :

une région de forte transparence située entre 400 et 800 nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 70 à 85. Cette valeur est rapportée par plusieurs auteurs. ce qui confère aux couches minces de ZnO le caractère de transparence dans le visible. Ce résultat indique que les films préparés avec ces conditions sont homogènes et de surfaces lisses. Ceci confirme l'augmentation des températures de dépôt permettant d'obtenir des films ZnO transparents, uniformes.

Une région de forte absorption. Cette région correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400$ nm) dans les films de ZnO non dopés. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande.

La variation de la transmission dans la région d'absorption détermine pour le coefficient d'Absorption, l'indice de Réfraction et la détermination du gap (E_g) etc. D'autre part, la variation de la transmittance T peut s'expliquer par la variation des températures et des épaisseurs des films sachant que les films les

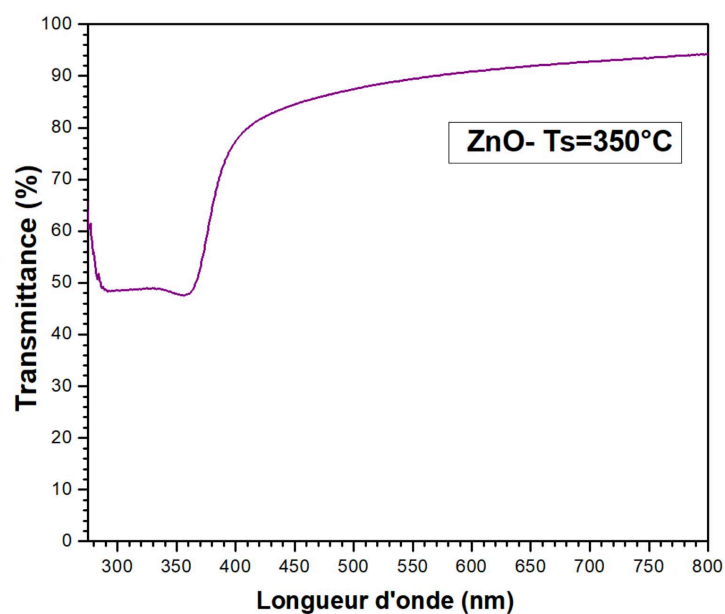


FIGURE 3.11 – La transmission de couches minces de ZnO-350k.

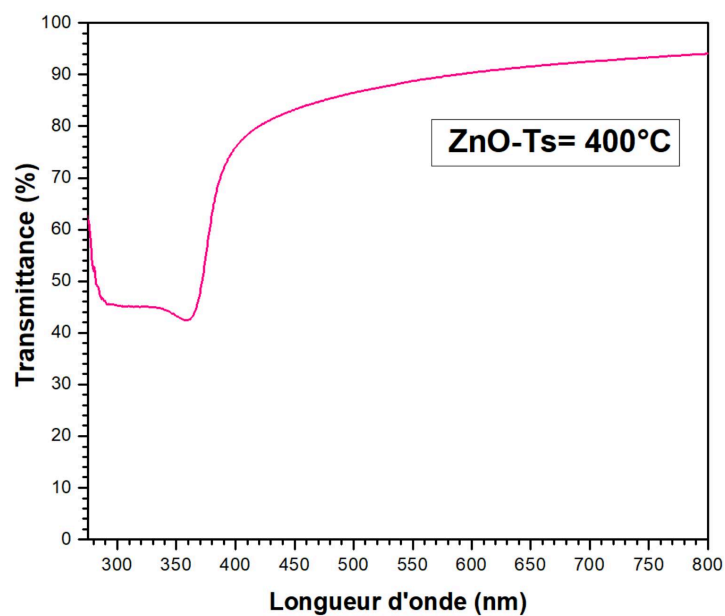


FIGURE 3.12 – La transmission de couches minces de ZnO-400k.

plus épais sont les moins transparents.

Le coefficient d'absorption : Partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer

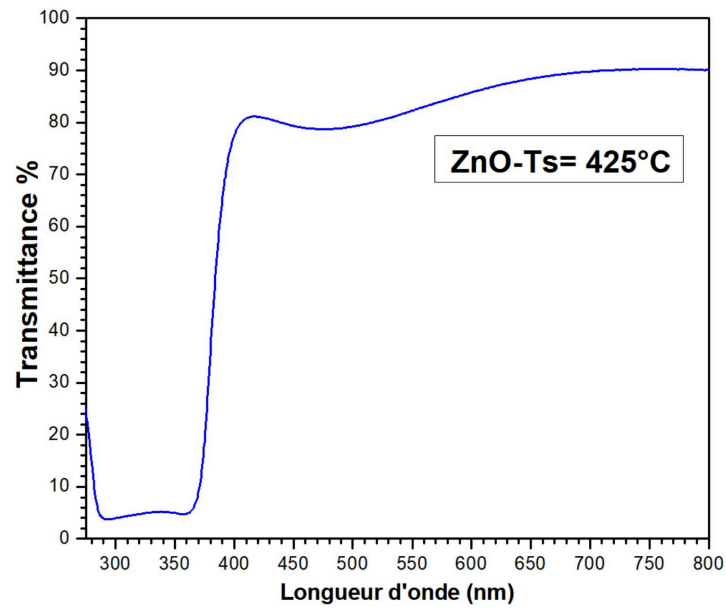


FIGURE 3.13 – La transmission de couches minces de ZnO-425k.

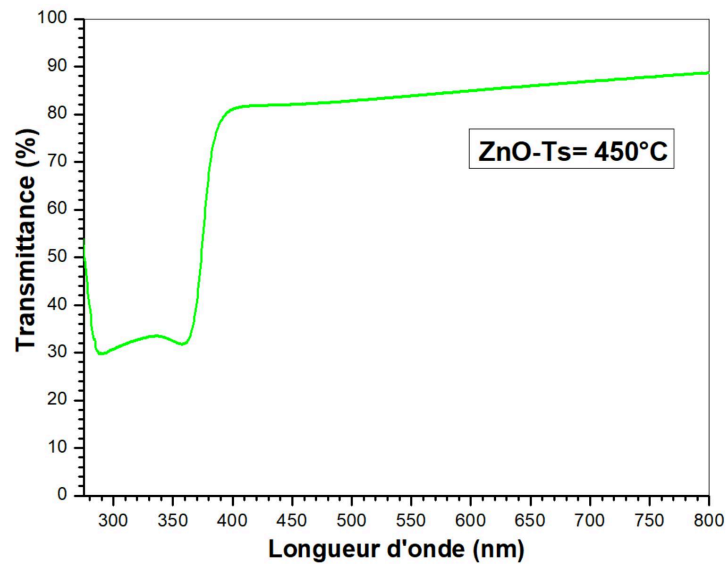


FIGURE 3.14 – La transmission de couches minces de ZnO-450k.

le coefficient d'absorption α du matériau, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée habituellement la loi de Beer qui est donnée par la relation suivante :

$$T = \exp(-\alpha d) \quad (3.10)$$

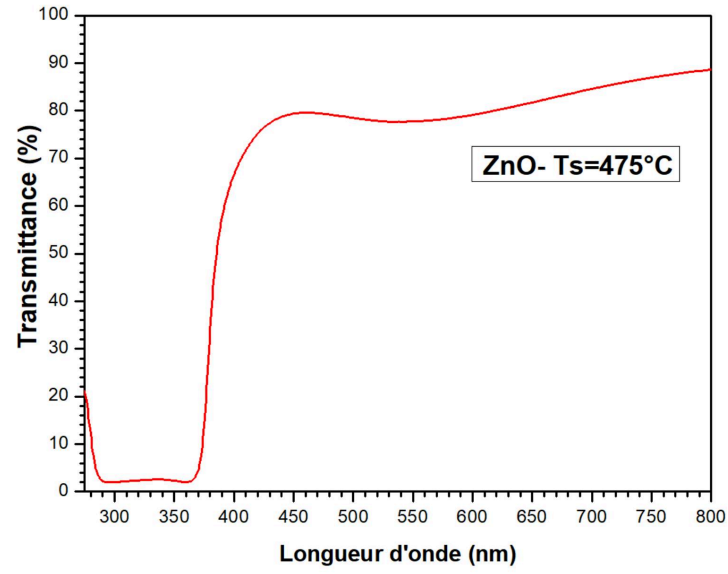


FIGURE 3.15 – La transmission de couches minces de ZnO-475k.

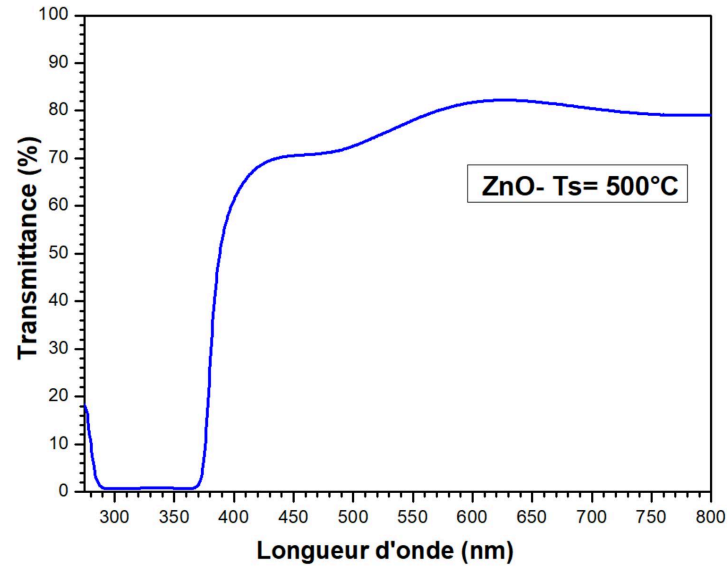


FIGURE 3.16 – La transmission de couches minces de ZnO-500k.

Où (d) est l'épaisseur du revêtement, (T) la transmittance et (α) est le coefficient d'absorption en (cm^{-1}) du matériau et d'extinction (sans unité) sont donnés

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T} \right) \quad (3.11)$$

Aussi déterminer le coefficient d'extinction qui correspond à la quantité des photon absorber par l'électrons du milieu , il est donné par la formule empirique suivante[77] :

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (3.12)$$

La largeur de la bande interdite (Le gap optique) :

La figure 3.17 montre le tracé de α en fonction de l'énergie pour une couche mince de ZnO à des températures différentes. Nous avons vu que la largeur de la bande interdite d'un matériau à gap direct peut s'obtenir par extrapolation de la courbe. Le point d'intersection avec l'axe horizontal indique la valeur du gap. - La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Tauc [78], où E_g est relié au coefficient d'absorption par :

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3.13)$$

Où :

C : est une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe.

E_g : est le gap optique exprimé en eV.

$h\nu$ est l'énergie photonique en eV.

Ainsi, si l'on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $E = h\nu$ (sachant que) :

$$h\nu(\text{eV}) = hc/\lambda = 1240/\lambda \quad (3.14)$$

A partir de la région de chute de la transmittance, nous avons déduit le gap optique de nos films. Ce dernier est estimé à partir de l'intersection de la courbe donnant $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ avec l'axe des abscisses. L'évolution du gap optique de nos films en fonction de l'épaisseur et température est rapportée sur la figure 3.17.

Nous constatons que le gap des films augmente avec l'augmentation de l'épaisseur et température de 3,23 eV pour la couche de 400°C à 3,28 eV pour la couche de 500°C en bon accord avec les données de la littérature (3.2 3.3eV) . Cette augmentation du gap avec l'épaisseur et tempurateur est probablement due à l'amélioration de la cristallinité des films et à l'augmentation de la concentration des électrons libres.

Energie d'Urbach :

Lorsque la distance interatomique dans un matériau change, La longueur ou l'angle de liaison, appelé "trouble (zone d'Urbach)" se produit. Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas du treillis sont définis par E_v et E_c peut disparaître. Nous observons la formation d'états dits localisés dans les queues de bande aux limites des bandes interdites dans les bandes de valence et de conduction. Pour les énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , il existe un état étendu. 3.18

D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme[79] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_u) \quad (3.15)$$

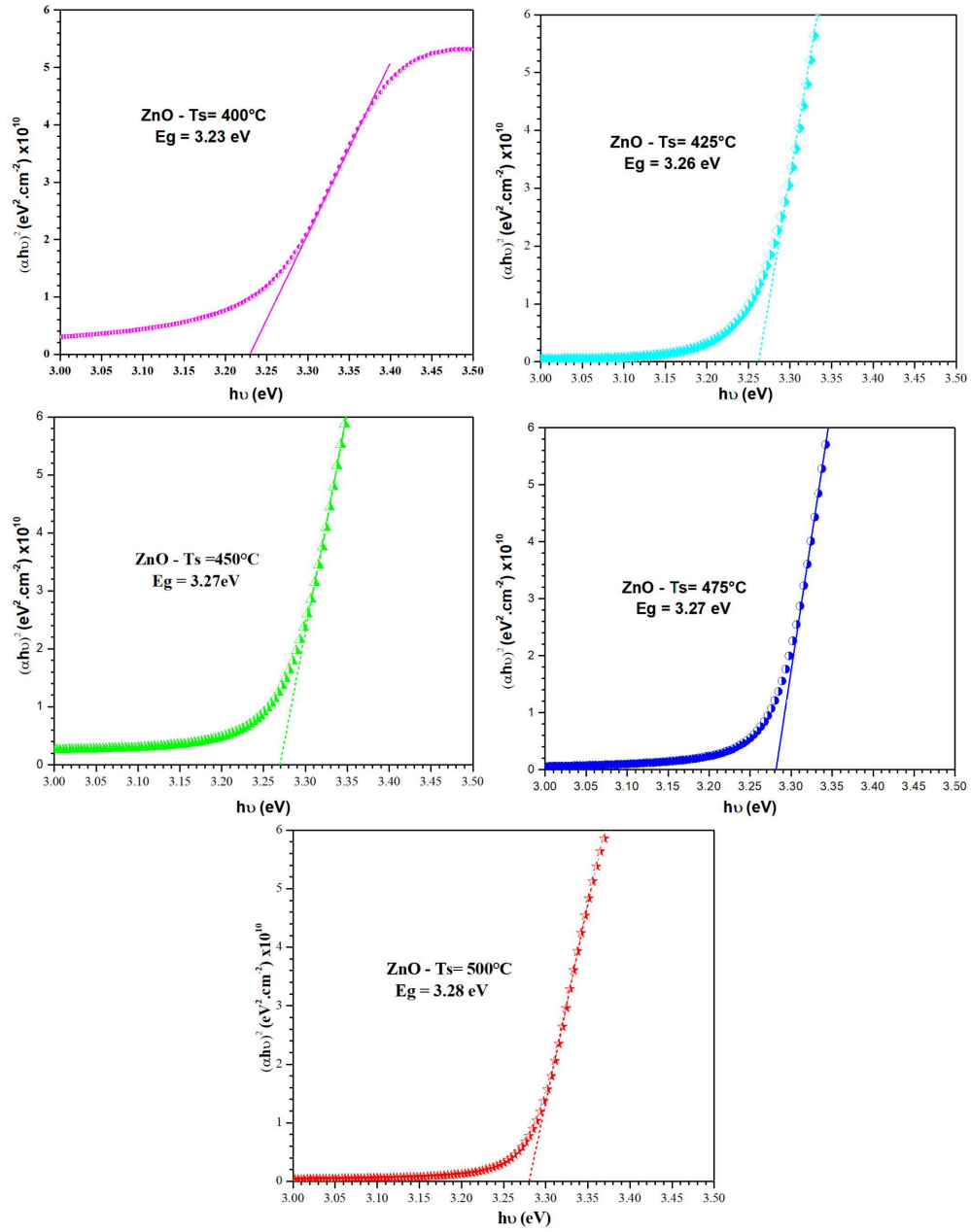


FIGURE 3.17 – Le gap optique des couches minces de ZnO déposés à différentes températures de substrat.

Pour déterminer la valeur de E_u Urbach ; en traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_u} \quad (3.16)$$

α_0 est une constante, E_u l'énergie d'Urbach.

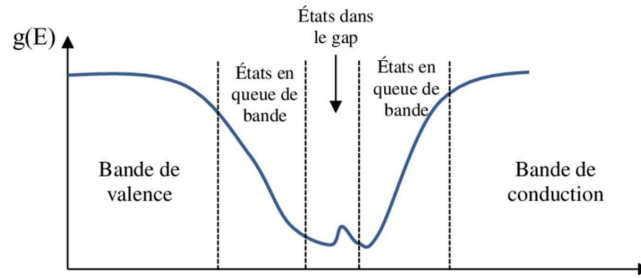


FIGURE 3.18 – Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.

L'indice de réfraction (n) : est important pour déterminer les propriétés optique semi-conductrice, La connaissance de cette dernière est cruciale pour la conception d'hétérostructures pour les lasers, les dispositifs optoélectroniques et les applications de cellules solaires. Spectres de transmission obtenus à partir de la couche de ZnO. L'indice de réfraction peut être déterminé. L'indice de réfraction des films minces peut être calculé en utilisant la relation de Herve et Vandamme[80].

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{Eg + B} \right)^2} \quad (3.17)$$

Où A et B sont des constantes numériques avec des valeurs de 13.6 eV et 3.4 eV.

le table 3.3 résume les valeurs des gap optique, Energie d'Urbach et variation de l'indice de réfraction (n)

TABLEAU 3.3 – Les valeurs des gap optique, Energie d'Urbach et L'indice de réfraction.

Ech	Egap (eV)	EUrb (meV)	n
ZnO (400k)	3.23	187	2.282
ZnO (425k)	3.26	103	2.273
ZnO (450k)	3.27	100	2.271
ZnO (475k)	3.27	90	2.271
ZnO (500k)	3.28	80	2.268

dans le tableau 3.3, il semble que la valeur de l'énergie d Urbach diminue avec laugmentation de la température. cela est du au fait que le nombre de niveaux d'énergie localisés dans la bande d'énergie diminue,ce qui réduit les défauts d'Urbach . cela conduit a une augmentation de la bande d'énergie.

La figure 3.20 représente le spectre de l'énergie d Urbach et du gap optique des couches minces de

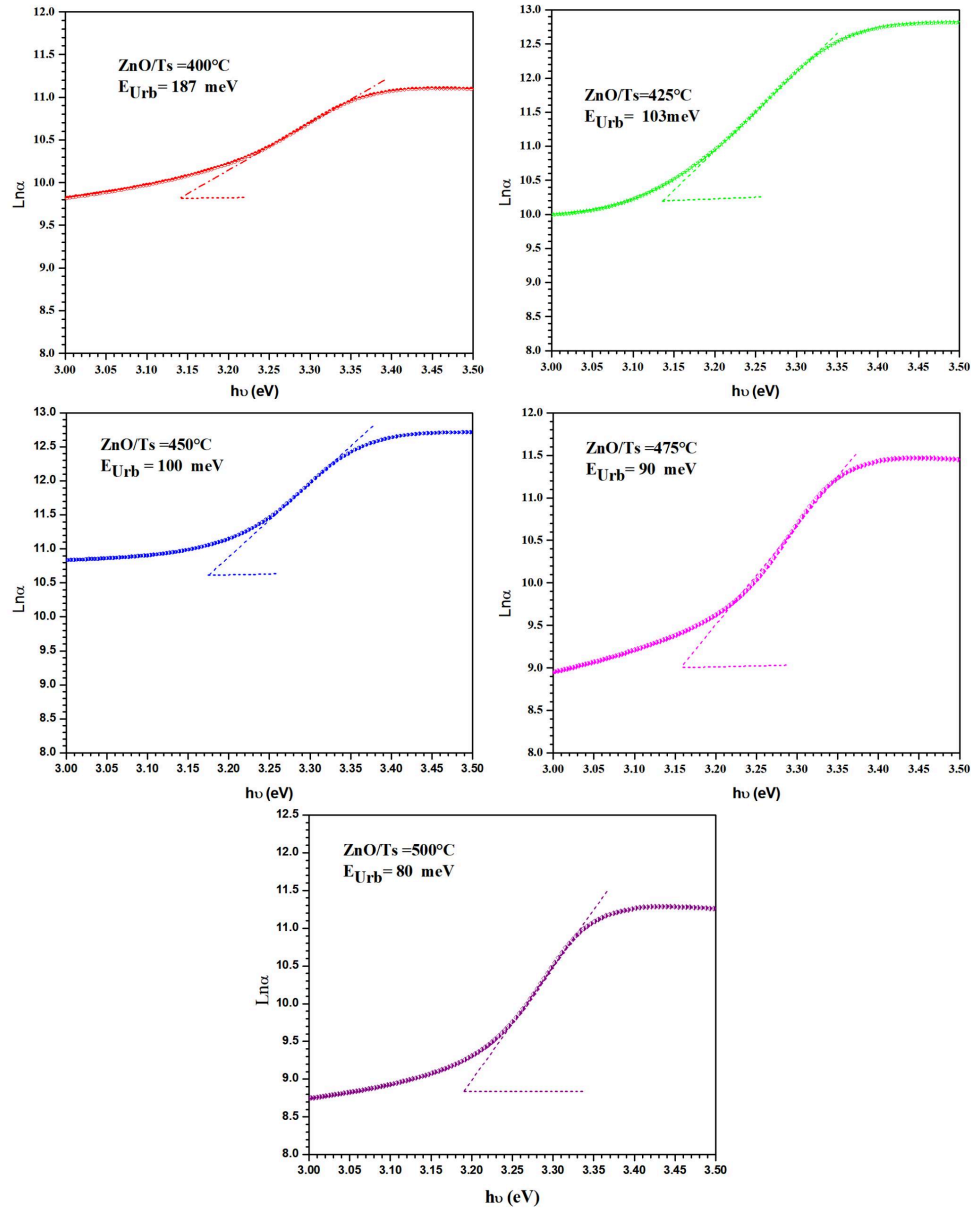


FIGURE 3.19 – l'énergie d'Urbach des couches minces de ZnO déposés à différentes températures de substrat.

ZnO sur les substrats de verre avec différentes températures.

Notez dans le tableau 3.3 que l'indice de réfraction diminue. Les valeurs de l'indice de réfraction sont comprises entre 2,273 et 2,268, et comme n est étroitement lié à la bande interdite (E_g), on peut conclure que la couche présentant la plus petite bande interdite a une valeur d'indice de réfraction plus grande.

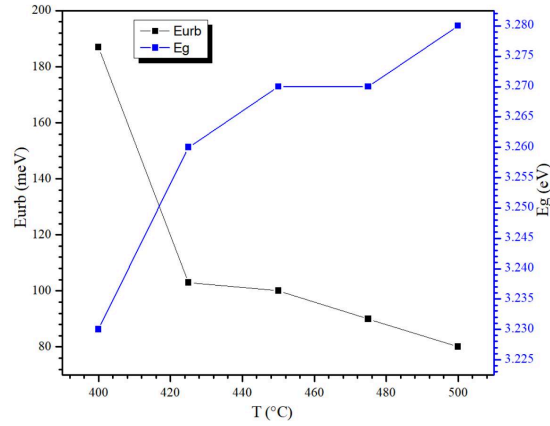


FIGURE 3.20 – Variation de l'énergie d'Urbach et du gap optique.

On peut donc conclure que l'évolution de l'indice de réfraction est inversement proportionnelle au gap optique.

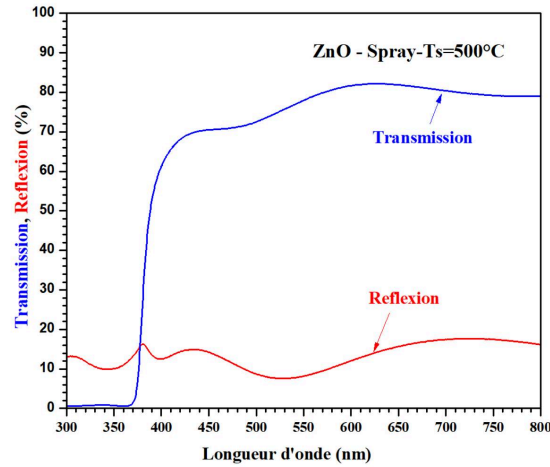


FIGURE 3.21 – Le spectre de réflexion et transmission de couche mince de ZnO/500°C .

Le spectre de réflexion du film de ZnO est illustré à la fig 3.21. Les valeurs de réflexion sont faibles pour $\lambda > 405$ nm parce que le film a une transmittance élevée et des valeurs d'absorbance faibles. En outre, les propriétés de réflexion du film sont bonnes car il présente des surfaces lisses et des particules plus étroitement liées, comme le montrent le microscope optique.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail de mémoire est l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnO sur les substrats de verre. Les couches ont été déposées par la technique de spray pyrolyse à partir d'une solution d'acétate de zinc. Cette technique nous permet d'obtenir des couches ayant différentes épaisseurs et température. Nous avons cherché à comprendre l'impact de ces paramètres sur les propriétés structurales et optique des couches élaborées.

Les couches minces de ZnO avec des températures différentes (350° C, 400° C, 425° C, 450° C, 475° C, 500° C) ont été caractérisées par la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford, diffraction des rayons X (DRX) et Microscopie optique pour l'étude structurale et la spectrophotométrie UV-Visible pour l'étude optique.

D'après les résultats obtenus dans ce travail de mémoire, nous concluons que :

- Les couches minces de ZnO déposées sur les substrats de verre, par la technique de spray pyrolyse, ont une structure hexagonale de type wurtzite et sont fortement orientées, selon l'axe c perpendiculaire à la surface du substrat.
- L'augmentation de l'épaisseur de la couche et température de substrat améliore sa qualité cristalline.
- La transmission moyenne optique des couches de ZnO est supérieure à 85% dans le domaine de visible.
- Le gap optique des films augmente avec l'augmentation de température 3,26 eV pour la couche de 400° C de à 3,28 eV pour la couche de 500° C nm de.

Au terme de cette étude, nous pouvons dire que le spray est une technique bien adaptée à l'élaboration des couches minces de ZnO de bonne qualité cristalline et une haute transmission optique dans le domaine de visible. L'augmentation de l'épaisseur de la couche et température de substrat améliore la cristallinité des couches par contre diminue la transmission des films minces.

Références

- [1] Huiyong Liu, V Avrutin, N Izyumskaya, Ü Özgür, and H Morkoç. Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices. *Superlattices and Microstructures*, 48(5) :458–484, 2010.
- [2] Anderson Janotti and Chris G Van de Walle. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on progress in physics*, 72(12) :126501, 2009.
- [3] AB Djurišić, Alan Man Ching Ng, and XY Chen. Zno nanostructures for optoelectronics : Material properties and device applications. *Progress in quantum electronics*, 34(4) :191–259, 2010.
- [4] H Kim, JS Horwitz, SB Qadri, and DB Chrisey. Epitaxial growth of al-doped zno thin films grown by pulsed laser deposition. *Thin solid films*, 420 :107–111, 2002.
- [5] S Hamrit, K Djessas, N Brihi, Olivier Briot, Matthieu Moret, and Z Ben Ayadi. Study and optimization of al-doped zno thin films deposited on pen substrates by rf-magnetron sputtering from nanopowders targets. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 27 :1730–1737, 2016.
- [6] KY Cheong, Norani Muti, and S Roy Ramanan. Electrical and optical studies of zno : Ga thin films fabricated via the sol-gel technique. *Thin Solid Films*, 410(1-2) :142–146, 2002.
- [7] JM Bian, XM Li, XD Gao, WD Yu, and LD Chen. Deposition and electrical properties of n-in codoped p-type zno films by ultrasonic spray pyrolysis. *Applied Physics Letters*, 84(4) :541–543, 2004.
- [8] K Badeker. Electrical conductivity and thermo-electromotive force of some metallic compounds. *Ann. Phys*, 22(749) :22, 1907.
- [9] Michio Matsuoka. Nonohmic properties of zinc oxide ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 10(6) :736, 1971.
- [10] Z Ben Ayadi, L El Mir, K Djessas, and S Alaya. Effect of substrate temperature on the properties of al-doped zno films sputtered from aerogel nanopowders for solar cells applications. *Thin Solid Films*, 519(21) :7572–7574, 2011.
- [11] François-Régis Médard. *Conception et spectroscopie de microcavités à base de ZnO en régime de couplage fort pour l’obtention d’un laser à polaritons*. PhD thesis, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2010.

- [12] El-Hachmi Benyahia and O Halimi. Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de zno. 2017.
- [13] Jérôme Garnier. *Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques*. PhD thesis, Arts et Métiers Paris-Tech, 2009.
- [14] G Yogeewaran, CR Chenthamarakshan, A Seshadri, NR De Tacconi, and K Rajeshwar. Cathodic electrodeposition in the ternary zn-cd-o system : mixed (zno) x (cdo) 1- x film formation versus cd-doping of zno films. *Thin Solid Films*, 515(4) :2464–2470, 2006.
- [15] Nor El Houda Lameche. *Effet du Laser et du milieu environnant de dépôt sur les performances des films des oxydes transparents*. PhD thesis, Université Ferhat Abbas, 2017.
- [16] D Guruvammal, S Selvaraj, and S Meenakshi Sundar. Structural, optical and magnetic properties of co doped zno dms nanoparticles by microwave irradiation method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 452 :335–342, 2018.
- [17] Quan-Bao Ma, Zhi-Zhen Ye, Hai-Ping He, Shao-Hua Hu, Jing-Rui Wang, Li-Ping Zhu, Yin-Zhu Zhang, and Bing-Hui Zhao. Structural, electrical, and optical properties of transparent conductive zno : Ga films prepared by dc reactive magnetron sputtering. *Journal of Crystal Growth*, 304(1) :64–68, 2007.
- [18] WT Seeber. Mo about-helal, s. barth, d. beil, th oche, hha fy, se demian. *Mat. Sci. Semicond. Processing*, 2(45) :16, 1999.
- [19] J El Ghoul. élaboration et caractérisation des nanoparticules zno dopées vanadium. *Mémoire master, université de Tunis El MANAR*, 2007.
- [20] JT Chen, Jun Wang, RF Zhuo, D Yan, JJ Feng, F Zhang, and PX Yan. The effect of al doping on the morphology and optical property of zno nanostructures prepared by hydrothermal process. *Applied Surface Science*, 255(7) :3959–3964, 2009.
- [21] Monjoy Sreemany and Suchitra Sen. A simple spectrophotometric method for determination of the optical constants and band gap energy of multiple layer tio2 thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 83(1) :169–177, 2004.
- [22] J Jousot-Dubien. Nouveau traité de chimie minérale, vol. 5. *Masson & Cie, Paris*, 1962.
- [23] A Escobedo-Morales and U Pal. Defect annihilation and morphological improvement of hydrothermally grown zno nanorods by ga doping. *Applied physics letters*, 93(19) :193120, 2008.
- [24] Zhanchang Pan, Xinlong Tian, Guanghui Hu, Chumin Xiao, Zhigang Wei, Shoukun Wu, Zhuliang Li, and Jianfeng Deng. Investigation of optical and electronic properties in al-sn co-doped zno thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16(3) :587–592, 2013.
- [25] Belaiche Noumidia et al. L'effet de temps de dépôt sur les propriétés des couches minces zno : Al élaboré par spray pneumatique.

- [26] Jang-Won Kang, Yong-Seok Choi, Minhyeok Choe, Na-Yeong Kim, Takhee Lee, Bong-Joong Kim, CW Tu, and Seong-Ju Park. Electrical and structural properties of antimony-doped p-type zno nanorods with self-corrugated surfaces. *Nanotechnology*, 23(49) :495712, 2012.
- [27] Labidi Herissi. Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semi-conductrices et transparentes d'oxyde de zinc : Perfectionnement du système de dépôt. *Mémoire de Magister, Université Larbi ben M'hidi-Oum el Bouaghi*, 8(03), 2008.
- [28] Nadia Chahmat. *Traitement de l'oxyde de zinc et étude de ses propriétés physicochimiques superficielles*. PhD thesis, thèse doctorat en science, univ. Badji Mokhtar-Annaba, 2014.
- [29] P Rajagopalan, Vipul Singh, and IA Palani. Investigations on the influence of substrate temperature in developing enhanced response zno nano generators on flexible polyimide using spray pyrolysis technique. *Materials Research Bulletin*, 84 :340–345, 2016.
- [30] S Sammar. *Elaboration et caractérisation des matériaux magnétiques nanocristallins*. PhD thesis, thèse de doctorat, univ. Badji Mokhtar-Annaba, 2011.
- [31] Yamina Ghozlane Habba. *Étude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l'environnement : détection de gaz et dépollution de l'eau*. PhD thesis, Université Paris-Est, 2017.
- [32] Abdelkader Hafdallah and N Attaf. Étude du dopage des couches minces de zno élaborées par spray ultrasonique. 2017.
- [33] L Tomasini. Les traitements de surface sous vide. *REVUE DE METALLURGIE CAHIERS D INFORMATION TECHNIQUES*, 98(4) :411–418, 2001.
- [34] K Matsubara, P Fons, K Iwata, A Yamada, K Sakurai, H Tambo, and S Niki. Zno transparent conducting films deposited by pulsed laser deposition for solar cell applications. *Thin Solid Films*, 431 :369–372, 2003.
- [35] Eun Sub Shim, Hong Seong Kang, Jeong Seok Kang, Jong Hoon Kim, and Sang Yeol Lee. Effect of the variation of film thickness on the structural and optical properties of zno thin films deposited on sapphire substrate using pld. *Applied Surface Science*, 186(1-4) :474–476, 2002.
- [36] A Benzagouta. *Effet De La Stœchiométrie Sur Les Propriétés Structurelles, Dynamiques Et Electro-niques Des Systèmes Si-C, Etude Par La Dynamique Moléculaire*. PhD thesis, Thèse De Doctorat, Université De Constantine, 2004.
- [37] David Vaufrey. *Réalisation d'OLED à émission par la surface : optimisation de structures ITO/semiconducteurs organiques*. PhD thesis, Ecully, Ecole centrale de Lyon, 2003.
- [38] SJ Chen, YC Liu, JG Ma, DX Zhao, ZZ Zhi, YM Lu, JY Zhang, DZ Shen, and XW Fan. High-quality zno thin films prepared by two-step thermal oxidation of the metallic zn. *journal of crystal growth*, 240(3-4) :467–472, 2002.

- [39] D Dijkkamp, T Venkatesan, XD Wu, SA Shaheen, N Jisrawi, YH Min-Lee, WL McLean, and Mark Croft. Preparation of y-ba-cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high t_c bulk material. *Applied Physics Letters*, 51(8) :619–621, 1987.
- [40] J Kane, HP Schweizer, and W Kern. Chemical vapor deposition of transparent electrically conducting layers of indium oxide doped with tin. *Thin Solid Films*, 29(1) :155–163, 1975.
- [41] Liu Yang. Caractérisation de couches minces de zno élaborées par la pulvérisation cathodique en continu. Littoral, 2012.
- [42] Ouarda Daranféd and MS Aida. Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique. 2017.
- [43] JongWoo Lee, KN Hui, KS Hui, YR Cho, and Ho-Hwan Chun. Low resistivity of ni–al co-doped zno thin films deposited by dc magnetron sputtering at low sputtering power. *Applied Surface Science*, 293 :55–61, 2014.
- [44] Akash Shukla, Vipin K Kaushik, and Dixit Prasher. Growth and characterization of mg x zn 1-x o thin films by aerosol-assisted chemical vapor deposition (aacvd). *Electronic Materials Letters*, 10 :61–65, 2014.
- [45] N Koteeswara Reddy, Q Ahsanulhaq, JH Kim, M Devika, and YB Hahn. Selection of non-alloyed ohmic contacts for zno nanostructure based devices. *Nanotechnology*, 18(44) :445710, 2007.
- [46] Vesa Lujala, Jarmo Skarp, Markku Tammenmaa, and Tuomo Suntola. Atomic layer epitaxy growth of doped zinc oxide thin films from organometals. *Applied surface science*, 82 :34–40, 1994.
- [47] Xin-liang Chen, Quan Lin, Jian Ni, De-kun Zhang, Jian Sun, Ying Zhao, and Xin-hua Geng. Textured surface boron-doped zno transparent conductive oxides on polyethylene terephthalate substrates for si-based thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 520(4) :1263–1267, 2011.
- [48] Nassreddine BOUZIANE et al. *Caractérisation, Modélisation et Simulation des Phénomènes de transport dans les couches de silicium déposées par les techniques PECVD et HWCVD*. PhD thesis, 2018.
- [49] P Fons, K Iwata, S Niki, A Yamada, and K Matsubara. Growth of high-quality epitaxial zno films on α -al₂o₃. *Journal of Crystal Growth*, 201 :627–632, 1999.
- [50] Anthony Desenfant. *Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) de carbure de silicium (SiC) à partir de vinyltrichlorosilane (VTS) et de méthylsilane (MS)*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2018.
- [51] S Kozhukharov and S Tchaoushev. Spray pyrolysis equipment for various applications. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 48(1) :111–118, 2013.
- [52] Lado Filipovic, Siegfried Selberherr, Giorgio C Mutinati, Elise Brunet, Stephan Steinhauer, Anton Köck, Jordi Teva, Jochen Kraft, Jörg Siegert, and Franz Schrank. Modeling spray pyrolysis deposition. In *Proceedings of the world congress on engineering*, volume 2, pages 987–992, 2013.

- [53] Dainius Perednis and Ludwig J Gauckler. Thin film deposition using spray pyrolysis. *Journal of electroceramics*, 14 :103–111, 2005.
- [54] M Dobre and L Bolle. Theoretical prediction of ultrasonic spray characteristics using the maximum entropy formalism. In *Proceedings ILASS-Europe*, volume 98, pages 7–12. Citeseer, 1998.
- [55] JC Viguie and J Spitz. Chemical vapor deposition at low temperatures. *J. electrochem. Soc*, 122(4) :585–588, 1975.
- [56] Saâd Rahmane. *LABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES PAR SPRAY PYROLYSE ET PULVERISATION MAGNETRON*. PhD thesis, Université Mohamed Khider Biskra, 2008.
- [57] Mounir Gaidi. *Films minces de SnO₂ dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques*. PhD thesis, Grenoble INPG, 1999.
- [58] Kikuo Okuyama and I Wuled Lenggoro. Preparation of nanoparticles via spray route. *Chemical engineering science*, 58(3-6) :537–547, 2003.
- [59] C Mazon, J Muci, A Sa-Neto, A Ortiz-Conde, and FJ Garcia. Ch2953-8/91/10000 1156, 1991.
- [60] I Wuled Lenggoro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama, and Noboru Tohge. Formation of submicron copper sulfide particles using spray pyrolysis method. *Japanese journal of applied physics*, 37(3A) :L288, 1998.
- [61] Raoul Schroeder. *Characterization of organic and inorganic optoelectronic semiconductor devices using advanced spectroscopic methods*. PhD thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, 2001.
- [62] A Bougrine, El hichou, m. addou, j. ebothé, a. kachouane, m. troyon. *Mater. Chem. Phys*, 80 :438–445, 2003.
- [63] Raoul Schroeder. *Characterization of organic and inorganic optoelectronic semiconductor devices using advanced spectroscopic methods*. PhD thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, 2001.
- [64] Abdelaziz Tabet. *Optimisation des conditions d’élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray*. PhD thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [65] Mohamed Othmane. *dépôt et caractérisation des couches minces d’oxyde de zinc par spray pyrolyse ultrasonique*. PhD thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2010.
- [66] Hannane Benelmadjat and B Boudine. Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés. 2017.
- [67] Abdelaziz Tabet. *Optimisation des conditions d’élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray*. PhD thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.

- [68] Pierre Calmon. *Contribution a l'analyse rbs a l'etude des effets d'irradiation sur la diffusion dans les verres d'oxydes*. PhD thesis, Paris 11, 1990.
- [69] Noureddine BOUKHENOUFA. *Contribution à l'étude des propriétés des films minces à base de ZnO*. PhD thesis, Université de Batna 2, 2017.
- [70] Tayyar Güngör and Hüseyin Tolunay. Drift mobility measurements in a-sinx : H. *Journal of non-crystalline solids*, 282(2-3) :197–202, 2001.
- [71] Alexander P Tyutyunnik, Vladimir G Zubkov, Ludmila L Surat, Boris V Slobodin, and Gunnar Svenssona. Proof copy 001503pdj.
- [72] P Bindu and Sabu Thomas. Estimation of lattice strain in zno nanoparticles : X-ray peak profile analysis. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 8 :123–134, 2014.
- [73] Guojia Fang, Dejie Li, and Bao-Lun Yao. Fabrication and vacuum annealing of transparent conductive azo thin films prepared by dc magnetron sputtering. *Vacuum*, 68(4) :363–372, 2002.
- [74] Walter Water and Sheng-Yuan Chu. Physical and structural properties of zno sputtered films. *Materials Letters*, 55(1-2) :67–72, 2002.
- [75] R Swanepoel. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *Journal of Physics E : Scientific Instruments*, 16(12) :1214, 1983.
- [76] S Joon Kwon, Jae-Hwan Park, and Jae-Gwan Park. Wrinkling of a sol-gel-derived thin film. *Physical Review E*, 71(1) :011604, 2005.
- [77] Meriem TOUATI TLIBA. *Etude des propriétés optiques et électroniques des couches minces de ZnO dopé et non dopé : élaboration et application*. PhD thesis, Univerrrsité Kasdi Merbah Ouargla, 2019.
- [78] Jan Tauc. Optical properties and electronic structure of amorphous ge and si. *Materials research bulletin*, 3(1) :37–46, 1968.
- [79] F Lmai, R Moubah, A El Amiri, Y Abid, I Soumahoro, N Hassanain, S Colis, G Schmerber, A Dinia, and H Lassri. Spin wave study and optical properties in fe-doped zno thin films prepared by spray pyrolysis technique. *Optical Materials*, 57 :28–33, 2016.
- [80] Herissi Labidi and L Hedjeris. *Elaboration et caractérisations de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques*. 2016.

Résumé

Dans ce travail de mémoire, nous avons étudié sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO. Ces derniers ont été déposées par la technique spray pyrolyses sur les substrats de verre avec différentes de température (350, 400, 425, 450, 475, 500°C). Les résultats obtenus de Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford(RBS) a montré que tous les composants des éléments zinc et oxygène, tout en fournissant informations sur leur l'épaisseur. Les données de diffraction des rayons X (DRX) ont montré que tous les films déposés ont une structure hexagonale de type wurtzite avec une orientation préférentielle selon l'axe c perpendiculaire à la surface de substrat. Nous avons utilisé également obtenu des images de ces couches à l'aide de la microscopie optique. En ce qui concerne les propriétés optiques, Nous avons utilisé la spectrophotométrie UV-Visible, qui a confirmé que tous les couches de ZnO sont transparentes et présentaient une transmittance supérieure à 85% dans le domaine de visible.

Mots clés : Couche mince, ZnO, spray pyrolyses, RBS, DRX, spectrophotométrie UV-Visible .

Abstract

In this work, we have studied the structural and optical properties of the thin films of ZnO . The thin films were deposited by spray pyrolyses sputtering technique on glass substrate with different temperature of (350, 400, 425, 450, 475, and 500 °C). The structural properties were investigated using Rutherford backscattering spectroscopy and X-ray diffraction. The results of Rutherford backscattering spectroscopy revealed that all the films consisted of zinc and oxygen while also indicating their thickness. The XRD results showed that all the deposited films have a wurtzite hexagonal structure with a preferential orientation along the c axis perpendicular to the substrate surface. Images of these films were also captured using optical microscopy. To study the optical properties, we employed The UV-Visible spectrophotometry The UV-Visible spectrophotometry results showed that all ZnO thin films are transparent and have an average transmission higher than 85% in the visible range .

Keywords : Thin film, ZnO, thickness, spray pyrolysis, RBS, DRX, The UV-Visible spectrophotometry.

الملخص

قمنا في هذا العمل بدراسة الخصائص البنيوية والضوئية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك. تم ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش الحراري على ركائز زجاجية وبدرجات حرارة مختلفة (350، 425، 400، 450، 475 و 500 درجة مئوية).

تمت دراسة الخصائص البنيوية باستعمال جهاز التحليل الطيفي للانتشار العكسي لرذرفورد وجهاز حيود الأشعة السينية حيث أظهرت نتائج جهاز التحليل الطيفي للانتشار العكسي لرذرفورد أن جميع الطبقات مكونة من عنصري الزنك والأكسجين كما أوضحت قيم سمك هذه الطبقات. أظهرت نتائج حدود الأشعة أن جميع الأغشية المودعة لها بنية سداسية مع اتجاه تفضيلي على طول المحور المتعامد مع سطح الركيزة، كما تم أخذ صور لهذه الطبقات باستعمال المجهر الضوئي .

ولدراسة الخصائص الضوئية استعملنا جهاز الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية حيث أكدت النتائج أن جميع أغشية أكسيد الزنك الرقيقة شفافة ولها نفاذية تفوق 85% في المجال المرئي .

الكلمات المفتاحية : الأغشية الرقيقة، أكسيد الزنك، بتقنية الرش الحراري، جهاز التحليل الطيفي للانتشار العكسي لرذرفورد، جهاز حيود الأشعة السينية، جهاز الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية .