

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE
N° : 2024/INST/04



DOMAINE : SCIENCES ET TECHNOLOGIE
FILIERE : ELECTRONIQUE
OPTION : INSTRUMENTATION

Mémoire présenté pour l'obtention du
diplôme de Master Académique

Présenté par:

MAILBI KHALIL & LABGAA ABDREZAK

Intitulé :

**Étude et simulation des propriétés
optiques des films minces transparents
de l'oxyde de zinc (ZnO)**

Soutenu devant le jury composé de:

Mr. BEN TOUMI Miloud	Université de M'sila	Président
Mr. GUERMAT Noubel	Université de M'sila	Rapporteur
Mr. BAKHTI Haddi	Université de M'sila	Co-Rapporteur
Mr. SAADAKHELKHAL Faycal	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2023 /2024

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail, nous tenons en premier lieu

A remercier Dieu pour nous a guidé et donné la force, le courage et la patience pour réaliser au mieux ce travail.

*Nous tenons à exprimer notre plus profonde gratitude et nos sincères remerciements à notre encadreur, **Pr. GUERMAT Noubel**, et à notre co-encadreur, **Dr. BAKHTI Haddi**, tous deux enseignants à l'Université de M'sila, pour leurs précieux conseils et leur soutien indéfectible.*

*Nous adressons également nos remerciements aux membres du jury, Monsieur **BEN TOUMI Miloud** et Monsieur **SAADAKHELKHAL Faycal**, pour avoir accepté d'évaluer ce travail.*

Nous souhaitons également remercier tous ceux qui nous ont soutenu, que ce soit directement ou indirectement.

DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail

*A mes très chers parents, que ALLAH les garde et les protège
pour leur soutien moral et financier, pour leurs encouragements
et les sacrifices qu'ils ont endurés.*

A mes sœurs et mes frères et A toute ma famille de près ou de loin.

A tous les amis d'études surtout ceux d'électronique.

Résumé :

Dans cette étude, nous avons examiné l'impact du temps de dépôt sur les propriétés optiques des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées sur des substrats en verre ordinaire par la méthode de spray pyrolyse. L'analyse effectuée à l'aide du spectrophotomètre UV-Visible a été cruciale pour évaluer la qualité des couches déposées. Les films ainsi élaborés ont montré une diminution de la transmission allant de 33% à 91% dans la région UV-Vis, la valeur la plus élevée étant obtenue pour un temps de dépôt de 10 min (épaisseur égale à 2525 nm). Une réduction du gap optique de 3.27 eV à 3.19 eV avec l'augmentation du temps de dépôt. Les valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité sont étroitement liées au gap optique.

Pour compléter cette étude, un programme Matlab a été développé pour simuler la réponse optique d'une couche de ZnO en fonction de l'épaisseur. Les résultats de la simulation ont été en accord avec la variation expérimentale en fonction de l'épaisseur. Cette approche offre une compréhension approfondie des changements qui peuvent être apportés pour améliorer les propriétés optiques des films de ZnO.

Mots-clés : Couches minces, ZnO, Temps de dépôt, Propriétés optique, Spray pyrolyse, Simulation.

Abstract:

In this study, we examined the impact of deposition time on the optical properties of zinc oxide (ZnO) thin films deposited on plain glass substrates by the spray pyrolysis method. The analysis carried out using the UV-Visible spectrophotometer was crucial to assess the quality of the deposited layers. The films thus produced showed a reduction in transmission ranging from 33% to 91% in the UV-Vis region, the highest value being obtained for a deposition time of 10 min (thickness equal to 2525 nm). A reduction in the optical gap from 3.27 eV to 3.19 eV with increasing deposition time. The values of the refractive index and porosity are closely related to the optical gap.

To complete this study, a Matlab program was developed to simulate the optical response of a ZnO layer as a function of thickness. The simulation results were in agreement with the experimental variation as a function of thickness. This approach provides an in-depth understanding of the changes that can be made to improve the optical properties of ZnO films.

Keywords: Thin films, ZnO, Deposition time, Optical properties, Spray pyrolysis, Simulation.

ملخص :

في هذه الدراسة قمنا بدراسة تأثير زمن الترسيب على الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الزنك الرقيقة المرسبة على ركائز من الزجاج العادي بطريقة الانحلال الحراري بالرش. كان التحليل الذي تم إجراؤه باستخدام مقياس الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية المرئية أمرًا بالغ الأهمية لتقييم جودة الطبقات المودعة. وأظهرت الأفلام المنتجة بالتالي انخفاضًا في النقل يتراوح من 33% إلى 91% في منطقة الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، وتم الحصول على أعلى قيمة لوقت ترسيب قدره 10 دقائق (سمك يساوي 2525 نانومتر). تقليل الفجوة الضوئية من 3.27 فولت إلى 3.19 فولت مع زيادة زمن الترسيب. ترتبط قيم معامل الانكسار والمسامية ارتباطًا وثيقًا بالفجوة البصرية.

ولإكمال هذه الدراسة، تم تطوير برنامج Matlab لمحاكاة الاستجابة البصرية لطبقة ZnO كدالة للسمك. وكانت نتائج المحاكاة متفقة مع الاختلاف التجريبي كدالة للسمك. يوفر هذا النهج فهمًا متعمقًا للتغيرات التي يمكن إجراؤها لتحسين الخصائص البصرية لأفلام ZnO.

الكلمات المفتاحية: الأغشية الرقيقة، أكسيد الزنك، زمن الترسيب، الخواص البصرية، الانحلال الحراري بالرش، المحاكاة.

Sommaire

Remerciements	
Dédicace	
Résumé Abstract	
Sommaire	
Liste de figures	
Liste de Tableaux	
Introduction générale	1
Références	4
Chapitre I : Généralités sur les couches minces	
I.1- Introduction	4
I.2-Couches minces	4
I.2.1- Définition d'une couche mince	4
I.2.2- Intérêt et caractéristiques des couches minces	4
I.2.3- Applications des couches minces	5
I.2.4- Mécanismes de croissance des couches minces	6
I.3- Techniques de dépôts des couches minces	8
I.3.1- Les méthodes physiques	8
I.3.2- Les méthodes chimique	11
I.4- Méthode de pulvérisation thermique chimique (Spray Pyrolysis)	11
I.4.1- Principe général du procédé spray	12
I.5- Les oxydes transparents conducteurs (TCO)	13
I.6- L'oxyde de zinc (ZnO)	14
I.6.1- Le choix du ZnO	14
I.6.2- Intérêt technologique de ZnO	14
I.6.3- Le choix du procédé de dépôt	15
I.7- Applications de l'oxyde de Zinc	15
I.7.1- Diodes électroluminescentes (Light Emitting Diodes)	15
I.7.2- Les cellules solaires	17
I.7.3- Capteurs de gaz	18
I.8- Conclusion	20
Références Chapitre I	22

Chapitre II : Propriétés de ZnO et présentation des dispositifs expérimentaux	
II.1- Introduction	23
II.2- Synthèse bibliographique des propriétés de ZnO	23
II.2.1- Propriétés cristallographiques	23
II.2.2. Propriétés optiques et luminescence	25
II.2.3. Propriétés électriques	26
II.3. Dépôts des couches transparentes par la technique Spray	26
II.4. Les appareils utilisés dans les caractérisations des couches déposées	29
II.4.1. Profilomètre	29
I.4.2. Caractérisation optique	29
II.5- Conclusion	30
Références du chapitre II	32
Chapitre III : Résultats et discussions	
III.1. Introduction	33
III.2. Résultats expérimentaux	33
III.2.a. Variation de l'épaisseur	33
III.2.b. Caractérisation optiques	34
a _ Détermination d'énergie de Gap optique (Eg)	36
b _ Détermination d'énergie de gap d'Urbach (EU)	37
c _ Détermination de l'indice de réfraction	39
d _ Détermination de la porosité	40
III.3. Résultats de simulation	41
III.3.1. Introduction	41
III.3.2. Algorithme	41
III.3.3. Résultat de simulation de la transmittance	43
III.4. Conclusion	44
III.5. Références du chapitre III	45
Conclusion Générale	47

Liste de figures

Figure I.1 : Schéma d'une couche mince déposé sur un substrat.

Figure I.2 : Représente l'étape de la nucléation des couches minces, (a) : l'arrivé des atomes sur un substrat et (b) : la morphologie du substrat.

Figure I.3 : Représente l'étape de la coalescence

Figure I.4 : Représente l'étape de la croissance des couches minces, (a) : étape après coalescence et (b): la croissance.

Figure I.5 : Techniques et procédés de dépôt de couches minces.

Figure I.6 : Méthode d'évaporation thermique.

Figure I.7 : Dépôt par pulvérisation cathodique.

Figure I.8 : Principe du dépôt de couches minces par ablation laser.

Figure I.9 : Épitaxie par jets moléculaires.

Figure I.10: Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.

Figure I.11 : Diagramme d'une LED basée sur des couches de semi-conducteurs.

Figure I.12 : Illustration schématique du QLED avec une architecture de périphérique normale : ITO/MoO₃/NiO/QDs/ZnO/Al.

Figure I.13 : Structure de la cellule solaire.

Figure I.14 : Principe de travail des capteurs de gaz.

Figure I.15 : Structure schématique du dispositif de détection

Figure II.1 : Représentation les structures de ZnO : (a) cubique Rocksalt, (b) cubique Zinc blende et (c) hexagonal Wurtzite

Figure II.2: La structure cristallographique du ZnO (Wurzite).

Figure II.3 : Montage expérimental du système de spray pyrolyse.

Figure II.3 : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film

Figure II.4 : Méthodes par profilomètre laser.

Figure II.5: Représentation schématique du spectrophotomètre.

Figure II.6 : Présentation du spectrophotomètre UV-Visible de type (UV-3101PC SHIMADZU).

Figure III.1 : Variation de l'épaisseur des films minces à base de ZnO en fonction du temps de dépôt (5 min, 10 min, 10 min et 20 min).

Figure III.2 : Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films de ZnO en fonction du temps d'élaboration.

Figure III.3 : Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir

de la variation $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour nos films.

Figure III.4 : Variation du gap optique (E_g) de nos couches minces élaborées par spray pyrolyse.

Figure III.5 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.

Figure III.6 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$.

Figure III.7 : Variation de l'énergie d'urbach (E_U) et du gap optique (E_g) de nos couches minces élaborées par spray pyrolyse.

Figure III.8 : Algorithme de simulation.

Figure III.9 : Simulation de variation de la transmission en fonction de la variation de la longueur d'onde de film ZnO pour une épaisseur de 252 nm.

Figure III.10 : Simulation de variation de la transmission en fonction de la variation de la longueur d'onde de nos films.

Liste de Tableaux

Tableau II.1: Quelques propriétés générales de ZnO.

Tableau II.2 : Comparaison entre les propriétés des deux structures de ZnO.

Tableau II.3 : Quelques propriétés optiques de ZnO.

Tableau III.1 : Les valeurs du gap optique et de l'indice de réfraction de nos films.

Tableau III.2 : Les valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité de nos films.

Introduction générale

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, la fabrication et le développement de matériaux à base d'oxyde conducteur transparent (TCO) ont suscité un immense intérêt en recherche en raison de leurs propriétés optiques améliorées et réglables. Ces matériaux, tels que l'oxyde d'indium et d'étain (ITO), sont largement utilisés comme matériaux de fenêtre dans les structures de cellules solaires, électrodes transparentes, écrans plats, diodes électroluminescentes et capteurs. Cependant, le coût élevé de l'ITO a incité les chercheurs à explorer de nouveaux matériaux de substitution. Parmi de nombreux semi-conducteurs, l'oxyde de zinc (Zn) se distingue par son faible coût, sa large bande interdite (3.40 eV), sa grande énergie de liaison excitonique (60 meV), sa stabilité thermique supérieure et, surtout, son bord d'absorption dans la plage ultraviolette (UV) [1-2]. De plus, le ZnO présente de nouvelles propriétés électriques et optiques lorsqu'il est synthétisé sous forme de nanocristaux et de films minces, ce qui en fait un candidat de choix pour les dispositifs électro- et optoélectroniques avancés tels que les cellules solaires [3-4], les capteurs, les diodes électroluminescentes et les dispositifs à ondes acoustiques de surface. Plusieurs méthodes ont été rapportées pour le dépôt de films minces de ZnO avec des propriétés adéquates (faible résistivité, haute cristallinité et haute transmission), notamment le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [5], la pulvérisation magnétron, l'épitaxie par jet moléculaire laser et la méthode sol-gel [6]. Parmi ces méthodes, la technique de spray pyrolyse se distingue comme une méthode simple, rentable et efficace pour déposer des films minces de ZnO uniformes et homogènes sur divers substrats [7-9].

Le présent travail explore la dépendance des propriétés optiques des films minces de ZnO déposés sur des substrats de verre ordinaire par spray pyrolyse en fonction du temps de dépôt varié entre 5 min et 20 min avec un pas de 5. Les résultats obtenus sont comparés et discutés avec ceux rapportés par plusieurs chercheurs afin de valider les applications potentielles de ces films minces. Par ailleurs, un programme de simulation sous MATLAB est utilisé pour étudier les propriétés optiques du ZnO. Cette étude vise à établir une corrélation entre les propriétés calculées théoriquement et celles observées expérimentalement, facilitant ainsi l'implémentation de ce matériau dans la fabrication de dispositifs.

Ce travail comporte ainsi trois chapitres :

- Nous consacrons le premier chapitre de ce mémoire par une généralité sur les couches minces. Par la suite à la description des quelques différents procédés de dépôt qui permettent à ce jour d'obtenir des couches minces.
- Dans le deuxième chapitre, nous faisons une présentation assez générale des propriétés de l'oxyde de zinc. De plus, une présentation de la technique de dépôt par spray pyrolyse et la mise au point du banc expérimental de dépôt, ainsi que la méthode de caractérisation optique utilisée dans ce travail.
- Dans le troisième chapitre, nous regroupons et discutons les résultats expérimentaux et de simulation concernant l'influence du temps de dépôt sur le plan optique des couches minces de ZnO.

Nous terminerons le manuscrit par une conclusion générale et quelques perspectives.

Références de l'introduction générale

- [1] Noubel Guermat, Warda Darenfad, Kamel Mirouh, "Extended wide band gap amorphous ZnO thin films deposited by spray pyrolysis", *Annales de Chimie - Science des Matériaux* 44 (2020) 347 – 352.
- [2] Zehira Belamri, Warda Darenfad, Noubel Guermat, "Molarity dependence of solution on structural and hydrophobic properties of ZnO nanostructures", *The European Physical Journal Applied Physics* 99 (2024) 10.
- [3] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Nadir Bouarissa, Fatima Zohra Satour, Ameer Zegadi, Kamel Mirouh, "Improvement in optoelectronics and photovoltaic properties of p-Co₃O₄/n-ZnO hetero-junction: effect of deposition time of sprayed Co₃O₄ thin films", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 35 (2024) 162.
- [4] W. Darenfad, N. Guermat, I. Bouchama, K. Mirouh, S. Dilmi, M. A. Saeed, "Effect of the deposition times on the properties of ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis for optoelectronic applications", *Journal of Nano- and Electronic Physics* 11 (2019) 06001.
- [5] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, "Correlation between the structural, morphological and optical characteristics of ZnO thin films prepared by thermal evaporation: Effect of annealing temperature", *Journal of Nano- and Electronic Physics* 15 (2023) 06013.
- [6] J.N. Hasnidawani, H.N. Azlina, H. Norita, N.N. Bonnia, S. Ratim, E.S. Ali, "Synthesis of ZnO nanostructures using sol-gel method", *Procedia Chemistry* 19 (2016) 211-216.
- [7] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, "Thoughtful investigation of ZnO doped Mg and co-doped Mg/Mn, Mg/Mn/F thin films: A First study", *Journal of Molecular Structure* 1286 (2023) 135574.
- [8] Noubel Guermat, Warda Darenfad, Kamel Mirouh, Nadir Bouarissa, Mehdi Khalfallah, Abderrahmane Herbadji, "Effects of zinc doping on structural, morphological, optical and electrical properties of SnO₂ thin films", *The European Physical Journal Applied Physics* 97 (2022) 14.
- [9] Noubel Guermat, Warda Darenfad, Idris Bouchama, Nadir Bouarissa, "Investigation of structural, morphological, optical and electrical properties of Co/Ni co-doped ZnO thin films", *Journal of Molecular Structure* 1225 (2021) 129134.

Chapitre I

Généralités sur les couches minces

I.1. Introduction

Dans ce chapitre nous commençons par une étude bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs (TCOs), dont l'oxyde de zinc (ZnO) fait partie. Nous fournirons ensuite une description détaillée des différentes techniques de dépôt utilisées pour produire des films minces.

I.2. Couches minces

I.2.1. Définition d'une couche mince

Une couche mince (figure I.1) est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques " μm " (typiquement ce sont des couches de 10 ... 100 nanomètres d'épaisseur). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes [1]. Autrement dit, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

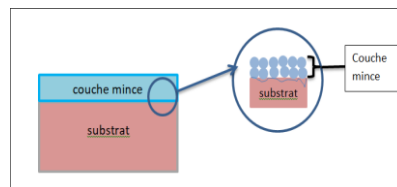


Figure I.1 : Schéma d'une couche mince déposée sur un substrat.

I.2.2- Intérêt et caractéristiques des couches minces

L'intérêt accordé aux couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation (élaboration facile, peu coûteuse).

Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Citons les métaux, alliages (possibilité de faire plusieurs alliages : binaires, ternaires, quaternaires), composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est : quelle que soit la

procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite. En conséquence, il est impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement sur les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi, une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur, pour avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel que le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

I.2.3- Applications des couches minces

Au cours du XX^{ème} siècle, les applications plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants [2-5] :

- **Microélectronique** : elle a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les trouver sous types de couche passivant (contact électronique), jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED, supraconducteur.
- **Optique** : tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches anti-reflet dans les cellules solaires, tain du miroir, traitement anti-reflet des objectifs d'appareil-photo, photo-détection, affichage-écrans plats, applications ophtalmiques, guide optiques (contrôles d'énergie – architecture, véhicules, conversion d'énergie...).
- **Mécanique** : revêtements tribologiques (lubrification sèche; résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion; barrières de diffusion)...
- **Chimie** : les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion) capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices.
- **Thermique** : l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne).
- **Biologie** : micro capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles ...
- **Micro et nanotechnologies** : capteurs mécaniques et chimiques, micro fluide, actionneurs, détecteurs, optique adaptative, nano photonique...

- **Magnétique:** stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs...
- **Décoration :** montres, lunettes, bijoux, équipements de maison...

I.2.4- Mécanismes de croissance des couches minces

La structure microscopique des couches minces est très sensible aux propriétés physiques et chimiques du matériau en question au cours de sa croissance ainsi que les conditions physiques pour sédimentation à chaque étape du développement de la couche mince où toutes les méthodes d'installation des couches minces sont soumises à trois étapes :

- La production de matériaux déposés (ions, molécules, atomes ... etc.) est appropriée.
- Transférer ces matériaux déposés (ions, molécules, atomes) sur le substrat.
- Les précipités sont condensés sur le substrat.

Ces précipités sont condensés sur le substrat soit directement ou par réaction chimique pour former des dépôts solides sur ce substrat. La couche mince est formée en fonction des paramètres thermodynamiques pour le placement et de l'état de la surface du verre et dans cette dernière étape, les trois étapes suivantes sont souvent prises: la nucléation, la coalescence et la croissance.

a- La nucléation : à cette étape apparaît sur la façade supérieure du verre de matériau déposé. Ce phénomène correspond à des changements dans l'état de la substance. Ces changements sont le point tournant qui développe l'état du matériau dans une nouvelle structure physique ou chimique. Transformez ce matériau en pulvérisation et pulvériser sur la surface du substrat et sont physiquement condensées, de sorte que les atomes de ce matériau interagissent avec le substrat et forment ce qu'on appelle les groupes ou des noyaux et aussi appelés noyaux établis, comme le montre la figure I.2:

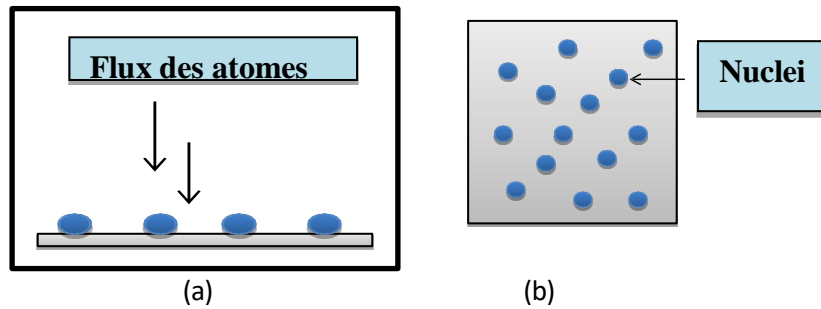


Figure I.2 : Représente l'étape de la nucléation des couches minces, (a) : l'arrivée des atomes sur un substrat et (b) : la morphologie du substrat.

b- La coalescence: lorsque la taille des noyaux formés dans la phase précédente augmente, ils se rejoignent et se rapprochent progressivement les uns des autres produit d'îlots à la surface du substrat, où cette phase est caractérisée par la fusion de groupes entre eux pour former une couche recouvrant progressivement le substrat comme le montre la figure I.3:

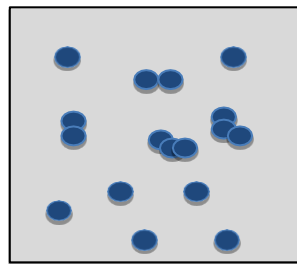


Figure I.3 : Représente l'étape de la coalescence.

c- La croissance: la phase de croissance est la dernière étape dans la formation de la couche où la taille des îles augmente et se rapprochent les uns des autres pour attacher les îles formée une couche mince sur la surface de la diapositive. Les îles sont séparées par ce que l'on appelle les joints de grains (voir la figure I.4) :

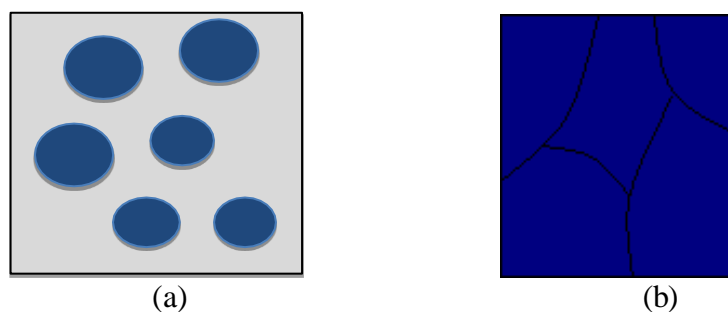


Figure I.4 : Représente l'étape de la croissance des couches minces, (a) : étape après coalescence et (b): la croissance.

I.3. Techniques de dépôts des couches minces

Nous citons, ci-dessous, les principales méthodes les plus connues utilisées pour élaborer des couches minces suivant les deux techniques physiques et chimiques. Les méthodes de dépôt physiques sont en général utilisées en recherche, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement et la qualité des films obtenus.

La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure I.5.

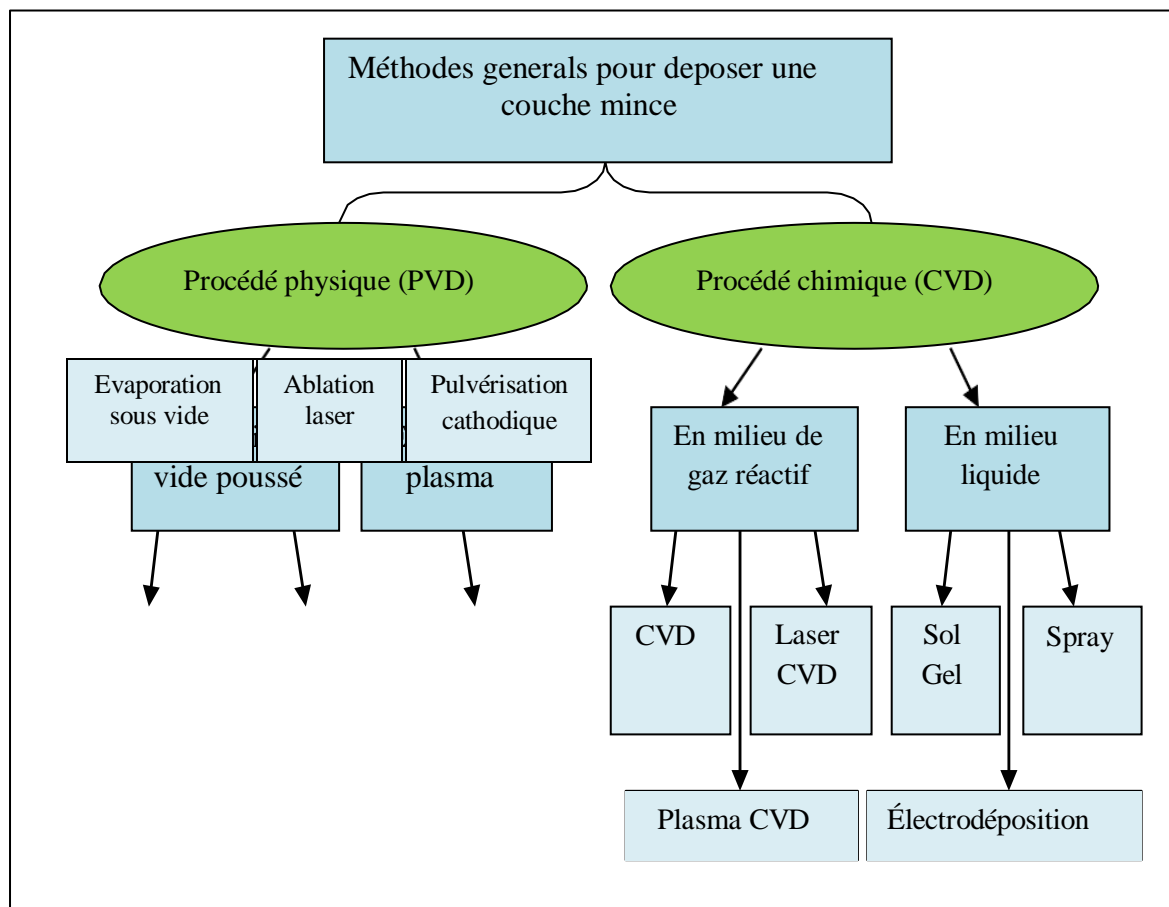


Figure I.5 : Techniques et procédés de dépôt de couches minces.

I.3.1. Les méthodes physiques

a- L'évaporation thermique

C'est un procédé très simple est mis en œuvre dans de nombreux laboratoires de recherche qui consiste à chauffer un matériau dans un creuset, à le transformer en phase vapeur puis à provoquer la croissance du même matériau en phase solide sur les zones non protégées du wafer (voir la figure I.6). Ce sont les métaux qui sont principalement déposés par cette technique car le point de fusion est relativement bas. Le matériau peut être chauffé

par une résistance mais aussi par un faisceau d'électrons quand il est nécessaire d'atteindre des températures plus importantes.

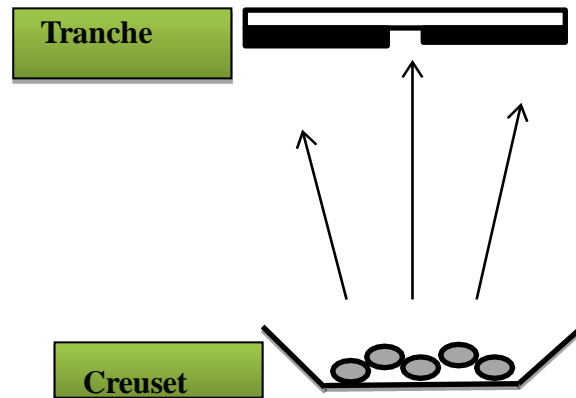


Figure I.6 : Méthode d'évaporation thermique.

b- Dépôt par pulvérisation cathodique

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique (voir la figure I.7).

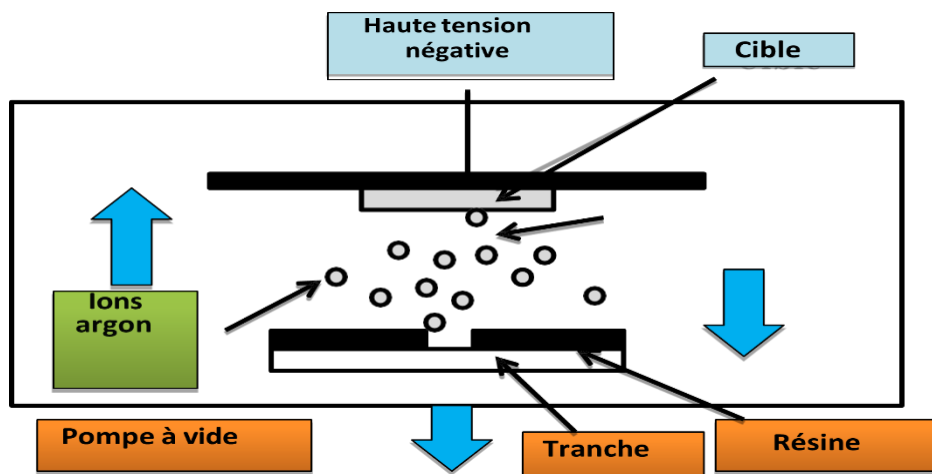


Figure I.7 : Dépôt par pulvérisation cathodique.

Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer [6]. Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit

dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible.

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

d- Ablation Laser

Le dépôt de couche mince par ablation laser (PLD : Pulsed Laser Deposition) est une technique relativement récente par rapport à la plupart des autres techniques [7]. Le principe de ce dépôt, représenté sur la figure I.8 est relativement simple. Il consiste à focaliser un faisceau laser impuissance sur une cible massive, placée dans une enceinte sous vide. Les impulsions laser permettent la vaporisation de matériaux sous forme de panache plasma. Le panache de matière ainsi éjecté perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis à vis pour former un revêtement [8].

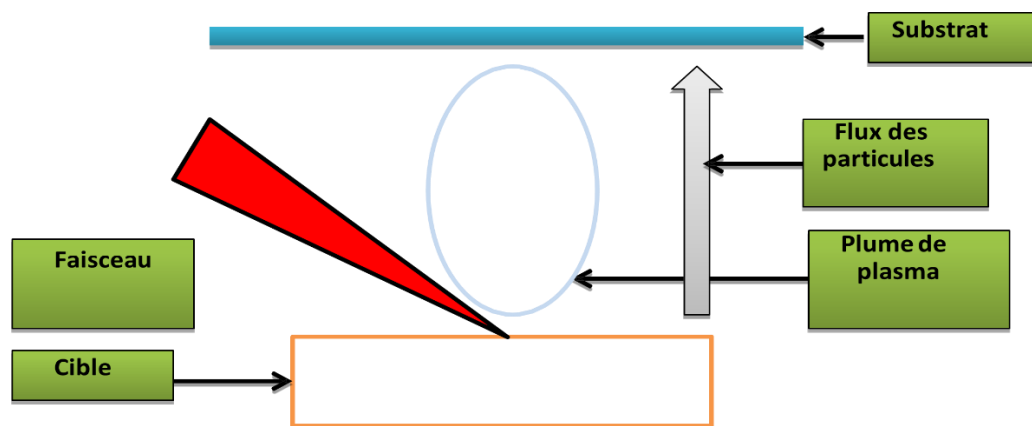


Figure I.8 : Principe du dépôt de couches minces par ablation laser.

e- Epitaxie par jets moléculaires (MBE)

C'est une amélioration de la technique d'évaporation qui bénéficie des techniques d'ultra vide. Différentes sources sont présentes dans l'enceinte sous vide. Des obturateurs rapides sont placés devant chaque source et des équipements de caractérisation sont en général ajoutés pour contrôler les dépôts. Un équipement type est symbolisé sur la figure I.9.

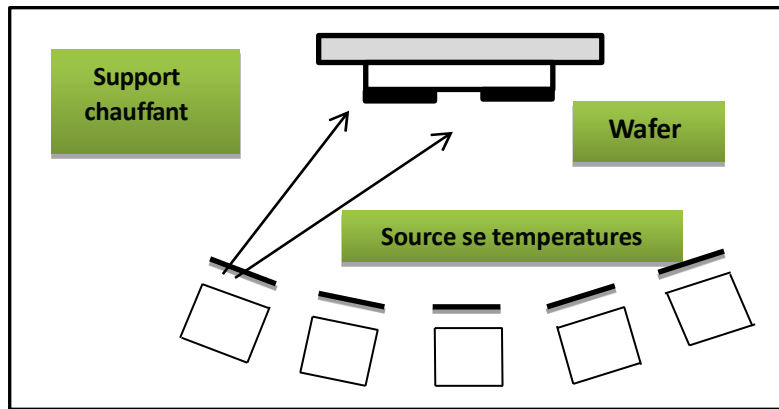


Figure I.9 : Épithaxie par jets moléculaires.

I.3.2. Les méthodes chimique

Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

- Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique ou à basse pression [9].
- 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 [10].
- Le dépôt par couche atomique (ALD) ou epitaxiée (ALE) et la photo-ALE [11].
- Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), la photo-CVD...

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence [11].

Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et d'avoir une température de réaction souvent élevée [11].

I.4. Méthode de pulvérisation thermique chimique (Spray Pyrolysis)

Cette technique est une méthode chimique il s'est développé dans les années 1960 en raison du besoin urgent d'une technologie moins coûteuse pour la préparation de couches minces avec une grande surface dans les industries photovoltaïques [12].

I.4.1. Principe général du procédé spray

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé (voir la figure I.10). La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [13]. L'expérience peut être réalisée à l'air [14], et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr [15].

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

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

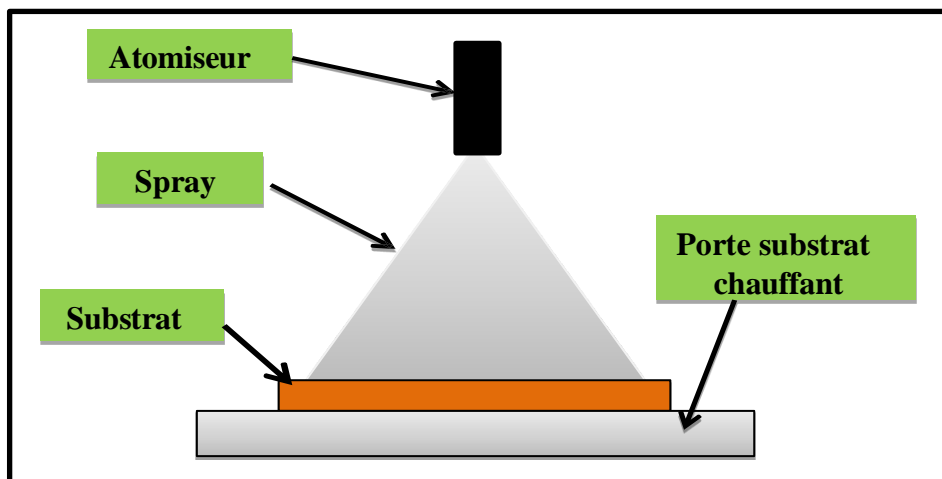


Figure I.10 : Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.

a- Solutions de départ (source)

La composition de la solution finale est déterminée par les corps ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactifs [16].

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique) [17]. La concentration globale de la solution peut être variée

de 0.01 à quelque mole/litre. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées [16].

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [15].

b- Génération des gouttelettes (transport)

L'homogénéité du matériau déposé peut être déterminée à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs [14].

Concernant l'atomiseur, dispositif de la production des gouttelettes et leurs dispersions dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples : pneumatique (l'air est le gaz vecteur), ultrasonique, par gravitation, etc.

c- Réaction chimique sur le substrat (dépôt)

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200 - 600 °C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [18].

On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction en thermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer décomposition des gouttelettes, et donnent la croissance de la couche.

I.5. Les oxydes transparents conducteurs (TCOs)

Il existe une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès

d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié [19]. On appelle ces oxydes des oxydes transparents conducteurs (TCOs). Ces TCOs possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voire même à l'intérieur de cette bande, pour les TCO fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO (~ 3 - 4 eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à celle du gap, et donc les rend transparents à la lumière visible.

Les principaux TCO utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps le SnO₂ et l'ITO. Depuis les années 80, un troisième TCO est de plus en plus utilisé pour ces applications, c'est l'oxyde de Zinc (ZnO) [20]. Ce dernier TCO constitue le point principal de notre travail.

I.6. L'oxyde de zinc (ZnO)

I.6.1. Le choix du ZnO

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'Indium dans l'ITO), et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production. De plus, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, est beaucoup plus stable que le SnO₂ et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma [21]. Comme les couches de Silicium sont, dans beaucoup de cas, déposées sur la couche de TCO, celle-ci est donc obligatoirement exposée à ce genre de plasma.

I.6.2. Intérêt technologique de ZnO

L'oxyde de Zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles de recevoir des applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique. La mise en œuvre de technologies de fabrication de couches minces de ZnO a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citerons, sans prétendre être exhaustif, le domaine des composants électroniques, celui des transducteurs pour les capteurs, l'optique, la décoration et la protection des surfaces. Selon le type d'application,

les procédés de fabrication sont plus ou moins complexes mais ils relèvent tous des procédés décrits précédemment.

I.6.3. Le choix du procédé de dépôt

Jusqu'à aujourd'hui, l'élaboration des couches de ZnO utilisées en tant que TCO pour les cellules solaires ont été principalement déposées par les méthodes de pulvérisation cathodique d'une cible solide où par une décharge dans un gaz, ce qui nécessite des moyens matériels se normes. Pour cette raison, la méthode de dépôts par projection-pyrolyse dite spray pyrolyse où pulvérisation pneumatique où pulvérisation chimique réactive en phase liquide de précurseurs dissous dans l'eau se présente comme une alternative ayant les avantages suivants [22] :

- Miseau pointrelativement simpleet réalisable.
- Banc de dépôt non encombrant, non dangereux et surtout à bas prix. Donne des résultats satisfaisants.

I.7. Applications de l'oxyde de Zinc

I.7.1. Diodes électroluminescentes (Light Emitting Diodes)

Le nom de la diode électroluminescente est abrégé en LED c'est les premières lettres des mots " Light Emitting Diodes ", la LED est le plus petit outil fabriqué à partir de matériaux semi-conducteurs.

La diode électroluminescente est constituée de matériaux semi-conducteurs multicouches. Dans ces diodes, l'énergie électrique est convertie directement dans les particules de lumière (photons) ce qui mener à des gains d'efficacité par rapport à d'autres sources de lumière qui convertissent la plupart de l'énergie électrique en chaleur et seulement une petite quantité de lumière cela signifie qu'il agit comme une action inverse des cellules solaires complètement qui convertit l'électricité en énergie lumineuse. L'aspect le plus important qui motive la renaissance actuelle de la recherche et développement ZnO est l'espoir d'obtenir avec ZnO une alternative matérielle au groupe III-Nitrides pour une optoélectronique bleue. Plus spécifiquement, les diodes électroluminescentes (LED) ou même les diodes laser (LD) sont issues du vert sur le bleu à la gamme spectrale UV proche en utilisant la combinaison $Zn_{1-x}Cd_xO / ZnO$ dans le premier cas et les combinaisons $Zn_{1-x}Mg_xO / ZnO$ ou $Zn_{1-x}Be_xO / ZnO$ dans la seconde. Le ZnO dispose des fonctionnalités les plus importantes qu'il possède une grande énergie de liaison estimée à (60

meV). Ces avantages procurent une bonne émission de lumière à des températures normales, la figure I.11 montre que la tension électrique entraîne les électrons de la couche n et les trous de la couche p à la couche active, et là, ils récombinaison et émettent de la lumière. La longueur d'onde de la lumière dépend entièrement du matériau semi-conducteur utilisé. La taille de cette LED est trop petite grade de micro ou moins.

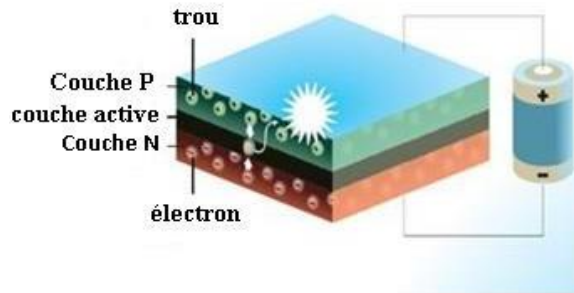


Figure I.11 : Diagramme d'une LED basée sur des couches de semi-conducteurs.

Puis qu'une simple jonction p/n-homo ne fonctionnera pas à la température ambiante en tant que LD, même pas pour les composés III-V, des structures plus élaborées sont nécessaires. Dans un cas, on utilise un dopage de type n et p dans des couches à base de ZnO et une couche mince non dopée ou une zone (M)QW comme zone de recombinaison des électrons et des trous injectés.

De plus, l'oxyde de zinc a été récemment utilisé pour fabriquer les diodes électroluminescentes à points quantiques entièrement inorganiques (QLEDs). Les diodes électroluminescentes (QLEDs) à base de points quantiques colloïdaux (QD) présentent des avantages en termes de largeur de raie d'émission, de longueur d'onde d'émission et de rentabilité, atteignant les performances des LED organiques et devenant candidates pour des sources lumineuses polychromes (voir la figure I.12). Jusqu'à ce jour, les valeurs d'efficacité les plus élevées rapportées pour tous les QLEDs émetteurs rouges, verts et bleus (RGB) sont basées sur l'utilisation de nanoparticules de ZnO (NPs) traitées en solution comme couche de transport d'électrons (ETL).

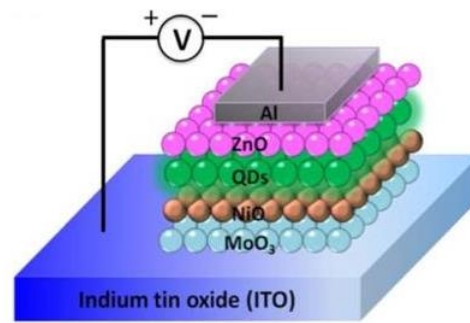


Figure I.12 : Illustration schématique du QLED avec une architecture de périphérie normale : ITO/MoO₃/NiO/QDs/ZnO/Al.

I.7.2. Les cellules solaires

Compte tenu de la grande pollution qui a eu lieu dans les dernières décennies de l'environnement dans la plupart des régions de la terre, et les graves conséquences de cette pollution sur la vie humaine, les pays développés recherchent depuis longtemps des sources d'énergie alternatives propres et respectueuses de l'environnement, résultant à l'utilisation des ressources naturelles pour produire de l'énergie et en même temps pour la préservation de l'environnement, parmi ces sources est l'énergie solaire.

Les cellules solaires sont des systèmes composés de matériaux semi-conducteurs qui ont la capacité de convertir l'énergie solaire en énergie électrique, en raison de l'effet de la lumière sur ces matériaux. La lumière qui tombe sur ces cellules est absorbée par leurs atomes, cette énergie stimule les électrons libres dans le matériau et les électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction comme le montre la figure I.13. L'efficacité ou le rendement des cellules solaires est amélioré par l'incorporation de couches minces d'oxyde de zinc en tant que conducteur de type n pour augmenter la surface effective et augmenter l'interaction avec la lumière, en outre, nous pouvons élargir le spectre d'absorption de la lumière en injectant des nanoparticules dans le matériau semi-conducteur et en augmentant ainsi le gain de ces cellules [26].

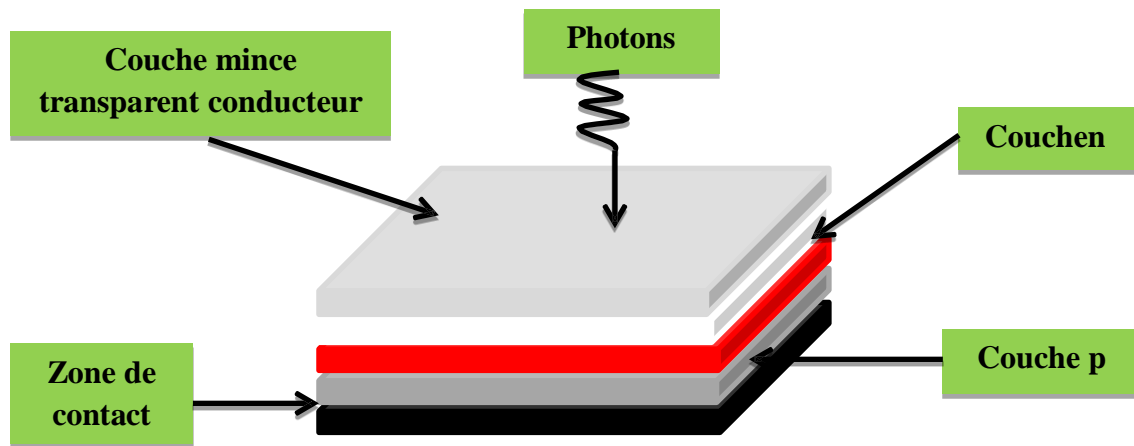


Figure I.13 : Structure de la cellule solaire.

Des réseaux de nanotiges (NR) ZnO électriquement conducteurs formeraient un contact frontal intéressant pour les cellules solaires CdTe avec un absorbeur extrêmement fin. Kartopu et al. [18], ont fait un ensemble de cellules solaires de différents métaux, où ont trouvé que la cellule CdTe/CdS/ZnONRs/ITO de la meilleure cellule solaire avec un rendement et de facteur de forme.

De plus Lu et al. [27], utilisaient une couche mince de ZnO pour améliorer de la performance dans des cellules solaires à polymère inversé (PSCs) intégrant une couche intermédiaire de transport d'électrons ZnO ultramince Au et LiF modifiée, parce que la présence d'une couche intermédiaire de ZnO modifiée au Au/LiF entre ITO et la couche organique aide à améliorer la collecte des charges. Leurs résultats ont montré que les PSCs inversés avec une couche de transport d'électrons ZnO modifiée Au/LiF et LiF optimisée 40% et 26% d'amélioration de PCE (Efficacité de Conversion de Puissance ou en anglais Power Conversion Efficiency) par rapport aux PSC avec une couche de transport d'électrons ZnO nue.

I.7.3. Capteurs de gaz

Le développement industriel à l'époque était la principale cause de la pollution de l'air et contient un grand nombre de substances qui causent des dommages à l'homme et à l'environnement, donc une recherche ciblée sur les détecteurs de gaz pour protéger l'environnement. Ces dispositifs sont généralement constitués de semi-conducteurs. La détection de gaz est basée sur la réaction (gaz-solide) et plus, et en particulier sur l'absorption des molécules de gaz condensées sur la surface du capteur, la condensation de ces molécules conduit à des réactions d'oxydation et de réduction sur la surface provoquant une

modification de la résistance électrique ou des propriétés optiques du dispositif (Indice de réfraction), comme le montre la figure I.14

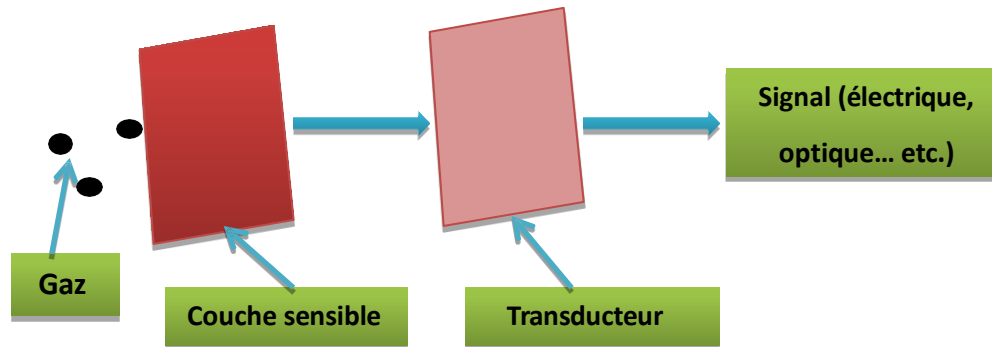


Figure I.14 : Principe de travail des capteurs de gaz.

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des oxydes transparents conducteurs changer, par exemple la résistance de ZnO change largement qui est lié à la nature du gaz environnant, par exemple le gaz d'hydrocarbure augmente sa conductivité, alors que la présence de gaz oxydants conduire à un comportement opposé. Par exemple des détecteurs de gaz composés d'oxyde de zinc sont utilisés pour détecter le gaz d'oxyde d'azote et monoxyde de carbone.

Selon les travaux de L.F. da Silva et al. [28], ont étudié la sensibilité des hétérojonctions ZnO-SnO₂ du gaz ozone, dont les deux phases ont été préparées par voie hydrothermale. Leurs résultats ont montré que les hétérojonctions ZnO-SnO₂ préparées par la méthode hydrothermale fonctionne comme des capteurs de gaz et fonctionner même à température ambiante, sous irradiation UV. Une amélioration de la performance de détection des gaz des hétérojonctions est essentiellement attribuée à l'incidence d'une bonne séparation des porteurs de charge photogénérés (électrons et trous) aux interfaces à deux phases, dont la conséquence finale est une réduction de la recombinaison de charge. Ceci est cohérent avec l'observation que la réponse la plus élevée a été obtenue pour l'hétérojonction avec la composition à 50% de ZnO et 50% de SnO₂. En comparant avec la réponse à d'autres gaz comme NO₂, NH₃ et CO, la sélectivité de ces matériaux pour la détection des gaz d'ozone a également été vérifiée. Ces résultats montrent que les hétérojonctions ZnO-SnO₂ présentent un potentiel remarquable pour des applications pratiques en tant que capteur du gaz d'ozone dans les dispositifs de surveillance de l'environnement.

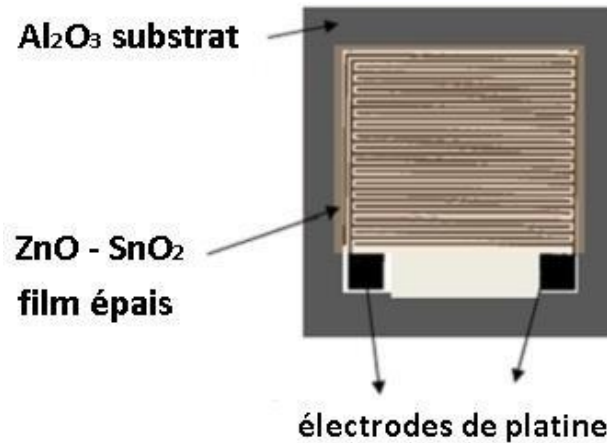


Figure I.15 : Structure schématique du dispositif de détection [28].

I.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté des notions générales sur les couches minces et qui sera suivie d'une étude bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs (TCO), dont l'oxyde de zinc (ZnO) fait partie. Les principales méthodes les plus utilisées pour élaborer des couches minces à base de ZnO sont aussi présentées dans ce chapitre.

Références du chapitre I

- [1] M. Houshmand, H. Esmaili, M. H. Zandi and N. E. Gorji, "Degradation and device physics modeling of TiO₂/CZTS ultrathin film photovoltaics", *Materials Letters* 157 (2015)123 – 126.
- [2] Hamed Rashidi, Ali Ahmadpour, Mostafa Gholizadeh, Fatemeh F. Bamoharram, Fatemeh Moosavi, "Effect of magnetized Ethanol on the Shape Evolution of Zinc Oxide from Nanoparticles to Microrods: Experimental and Molecular Dynamic SimulationStudy", *Advanced Powder Technology* (2018) 349–358.
- [3] Dawei Wang, Zhiwei Li, Jian Zhou, Hong Fang, Xiang He, Puru Jena, Jing-Bin Zeng and Wei-Ning Wang, "Simultaneous Detection and Removal of Formaldehyde at Room Temperature: Janus Au/ZnO/ZIF-8 Nanoparticles", *Nano-Micro Lett*, (2018) 1–11.
- [4] M.M. Arafat, J.Y. Ongand A.S.M.A. Haseeb, "Selectivity shifting behavior of Pd nanoparticles loaded zinc stannate/zinc oxide (Zn₂SnO₄/ZnO) nanowires sensors", *Applied Surface Science* 435 (2018) 928–936.
- [5] Rujun Sun, Daming Zhuang, Ming Zhao, Qianming Gong, Yaowei Wei, Guoan Ren and

- Yixuan Wu, “Cu₂ZnSnSSe₄ solar cells with 9.6 % efficiency via selenizing Cu-Zn-Sn-S precursor sputtered from a quaternary target”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 174 (2018) 42–49.
- [6] M. Henry, F. Hervé, “Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Courset exercices corrigés”, 6^e édition, Dunod, 2009.
- [7] Nikša Krstulovic, Krešimir Salamon, Ognjen Budimlija, Janez Kovac, Jasna Dasovic, Polona Umekand Ivana Capan, “Parameters optimization for synthesis of Al- doped ZnO nanoparticles by laser ablation in water”, *Applied Surface Science* 440 (2018) 916–925.
- [8] Othmane Mohamed, “Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse ultrasonique”, Mémoire de Magister, Université de Biskra, 2010.
- [9] G. Kartopu, D. Turkey, C. Ozcan, W. Hadibrata, P. Aurang, S. Yerci, H.E. Unalan, V. Barrioz, Y. Qu, L. Bowen, A.K. Gürlek, P. Maiello, R. Turanand S.J.C. Irvine, “Photovoltaic performance of CdS/CdTe junctions on ZnO nanorodarrays”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 176 (2018) 100 – 108.
- [10] U. S. Mbamara, B. Olofinjana, O. O. Ajayi, C. Lorenzo-Martin, E. I. Obiajunwa, E. O. B. Ajayi, “Friction and wear behavior of nitrogen-doped ZnO thin films deposited via MOCVD under dry contact”, *Engineering Science and Technology* 19 (2016) 956 – 963.
- [11] A. Mennad, “Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications”, *Revue des Energies Renouvelables* 18 (2015) 713 – 719.
- [12] L.I. Popova, M.G. Michailov, V.K. Guerguiev, Ashopov, “Structure and Morphology of thin SnO₂”, *Thin Solid Films* 186 (1990) 259 – 262.
- [13] S.H. Jeong, J.W. Lee, S.B. Lee, J.H. Boo, “Deposition of aluminum doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties”, *Thin solid films* 435 (2003) 713–719.
- [14] S. Zerkout, Thèse de Doctorat, Université de Constantine.
- [15] G.K. Wehner, *Phys.Rev.*, (1971) 690.
- [16] C. Pedoussat, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 1999.
- [17] Y. Delatorre, J. Ramos, Thèse de Doctorat, Université de Lyon, 2003.

- [18] F-Josef Haug, Thèse de Doctorat, Université de Zurich, 2001.
- [19] K. Okuyama, I. Wuled Lenggorro, “Chemical Engineering Science”, 58 (2003) 537–547.
- [20] www.librecours.org/document/4/402.pdf.
- [21] R. Schroeder, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, 2001.
- [22] Abdelkader Hafdalla, “Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique”, Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2007.
- [23] X. Yang, Z. Zhang, T. Ding, N. Wang, G. Chen, C. Dang, H. Volkan Demir, X. W. Sun, “High-efficiency all-inorganic full-colour quantum dot light-emitting diodes”, *Nano-Energy*, 46 (2018) 229–233.
- [24] M. Lu, P. deBruyn, H. T. Nicolai, G-J. A.H. Wetzelaer and Paul W.M. Blom, “Hole-enhanced electron injection from ZnO in inverted polymer light-emitting diodes”, *Organic Electronics*, 13 (2012) 1693–1699.
- [25] C.F. Klingshirn, B.K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann and J. Geurts, “Zinc oxide from fundamental properties towards novel applications”, Springer, 2010
- [26] Noua Bouhssira, “Elaboration des films minces d’oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2013.
- [27] Z. Lu, X. Chen, J. Zhou, Z. Jiang, S. Huang, F. Zhu, X. Piao and Z. Sun, “Performance enhancement in inverted polymer solar cells incorporating ultrathin Au and Li F modified ZnO electron transporting inter layer”, *Organic Electronics* 17 (2015) 364 – 370.
- [28] Luís F. da Silva, J.-C. M’Peko, Ariadne C. Catto, Sandrine Bernardini, Valmor R. Mastelaro, Khalifa Aguir, Caue Ribeiro and Elson Longo, “UV-enhanced ozone gas sensing response of ZnO-SnO₂ heterojunctions at room temperature”, *Sensors and Actuators B* 240 (2017) 573–579.

Chapitre II

*Propriétés de ZnO et
présentation des dispositifs
expérimentaux*

II.1. Introduction

Ce chapitre est consacré aux propriétés générales du matériau ZnO (oxyde de zinc). Nous parlerons de sa structure cristallographique, sa structure électronique des bandes, et ces propriétés optiques. A la fin du chapitre, nous nous présentons le système de dépôt utilisé pour élaborer les matériaux, nous allons également présentés des diverses techniques expérimentales de caractérisations utilisé dans notre travail.

II.2. Synthèse bibliographique sur les propriétés de ZnO

II.2.1- Propriétés cristallographiques

II.2.1. Propriétés cristallographiques

a- Structure cristalline

Les semi-conducteurs II-VI excepté CdO cristallisent soit dans la structure sphalerite (CFC) soit dans la structure Wurtzite (hexagonale). L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Il se présente sous forme de minéral [1]. Le tableau II.1 présente quelques propriétés générales de ZnO de type Wurtzite.

Densité (g/cm ³)	5.6
Point de fusion (°C)	1975
Enthalpie de formation (kcal/mole)	83.17
Solubilité dans H ₂ O à 29 °C (g/100ml)	0.00016

Tableau II.1 : Quelques propriétés générales de ZnO [2].

Du point de vue cristallographique le ZnO peut exister selon les conditions d'élaboration, sous trois types de structures différentes (voir la figure II.1). Le premier est la structure hexagonale stable dans les conditions normales, la seconde est la structure cubique, qui est instable et qui apparaît sous des pressions élevées, la troisième c'est la structure Rock-Salt qui apparaît sous des pressions très élevées.

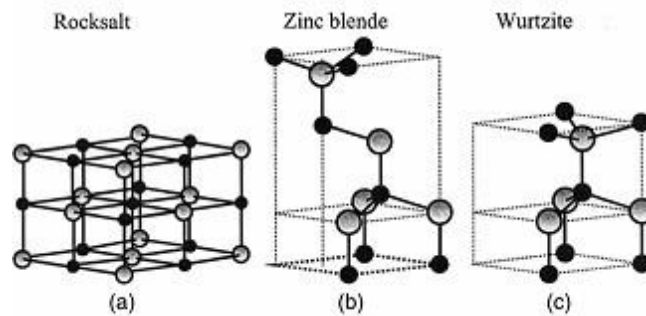


Figure II.1 : Représentation des structures de ZnO : (a) cubique Rocksalt, (b) cubique Zinc blende et (c) hexagonale Wurtzite [2].

Le tableau II.2 illustre la différence entre ces deux structures.

Paramètre	Structure Wurtzite	Structure cubique
Paramètre de réseau (Å)	a=3.24 c=5.20	a=4.28
Coordination (Z)	2	4
Densité (g/cm ³)	5.6	6.9
Groupe spatial	P63mc	Fm3m
Condition d'apparition (kbar)	Pression atmosphérique	Haute pression p≥100

Tableau II.2 : Comparaison entre les propriétés des deux structures de ZnO [2].

ZnO cristallise selon la structure la plus stable; c'est-à-dire la structure Wurtzite; dans laquelle les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact [3], et où les atomes de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (voir la figure II.2). En fait l'environnement de chaque ion n'est pas une symétrie exactement tétraédrique.

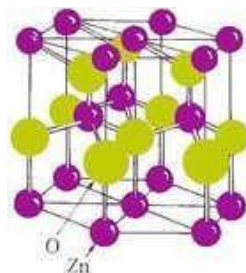


Figure II.2 : La structure cristallographique du ZnO (Wurtzite) [4].

Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0.11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolarité des liaisons Zn –O [5].

II.2.2. Propriétés optiques et luminescence

Le tableau II.3 indique quelques propriétés optiques de ZnO. Ces dernières sont très sensibles à la présence d'impuretés, les études par photoluminescence ont montré que la présence de Li favorise une émission visible centrale autour de 600 nm, cette émission noté DAP résulte d'une transition radiative d'un électron situé à un niveau donneur vers le niveau accepteur de Li [2]. La présence des ions de Fe^{+3} donne elle aussi naissance à une émission visible centrée autour de 700 nm [2]. D'autre part on note que les propriétés optiques de ZnO sont très sensibles à la présence des centres iso-électroniques tel que Hg par exemple, ces centres jouent le rôle des centres de recombinaison pour les porteurs de charges, dans le cas de Hg l'étude réalisé par Tomasini et al. [6] a montré la présence d'une bande d'émission situé entre 3.28 et 2.85 eV reliée directement à la présence de Hg dans le spectre de photoluminescence.

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

Tableau II.3 : Quelques propriétés optiques de ZnO [7].

Les traitements thermiques tels que les recuits thermiques ont un effet important sur les propriétés optiques de ZnO, Chen et al. A montré que l'absorption optique de ZnO dans la région violette et UV augmente considérablement après un recuit sous air ou sous une atmosphère d'azote [8], et que l'intensité de l'émission verte dépend fortement des conditions d'élaboration et de la température de recuit, cette intensité varie en fonction de la température de recuit selon une loi d'Arrhenius :

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT_r}\right) \dots \dots \dots (II.1)$$

Avec :

T_r : température de recuit.

E_a : énergie d'activation = 1.035 eV.

II.2.3. Propriétés électriques

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

Cependant ce problème est résolu maintenant avec l'utilisation de la méthode SVP (Seeded Vapor Phase) dans la préparation des monocristaux de ZnO par Eagle- Picher, où des mobilités de l'ordre de 110 cm²/V.s à 350 °C ont été remarquées [9-10]. Les propriétés électriques des cristaux de ZnO surtout les cristaux non dopés dépendent fortement de la méthode et des conditions thermodynamiques de croissance de ces cristaux [11].

II.3. Dépôts des couches transparentes par la technique Spray

a- Montage de dépôt

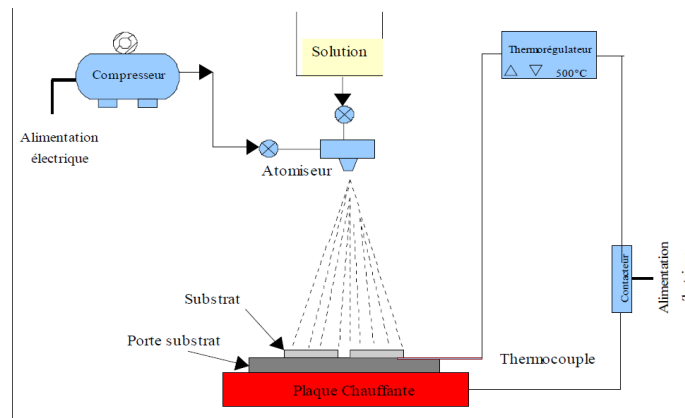


Figure II.3 : Montage expérimental du système de spray pyrolyse.

La figure II.3 montre notre montage de dépôt. Les éléments de composition de ce montage sont les suivantes :

- **Un compresseur** qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est

l'air) sous une pression contrôlable (dans notre étude la pression de travail est égale à 3 bar). Celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.

- **Une enceinte** est formée d'un rectangle ayant deux trous. L'un, relié au compresseur, assure l'arrivée de l'air et l'autre c'est un collecteur qui est relié au bec d'éjection des gouttelettes. L'ensemble est placé sur un élévateur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.
- **Un atomiseur** ou un nébuliseur (bec), qui, sous l'effet de la pression, permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelettes très fines.
- **Un thermomètre** qui permet de mesurer la température.
- **Un thermorégulateur** qui permet de fixer la température de travail.
- **Une porte substrat** qui est formé par une plaque chauffante (résistance électrique) dont la température peut être régulée à l'aide **d'un thermorégulateur et un thermocouple**.

b- Préparation des échantillons

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état de substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante).

Nous avons utilisé des substrats en verre dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces de ZnO propres ; pour ce faire, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques optiques, structurelles, électriques et morphologiques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

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

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 5 min.
- Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés accrochées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à l'ultrason.
- Séchage à l'aide d'un séchoir et stockés dans des boîtes.

Cette opération est fait juste avant le dépôt afin d'éviter la formation d'oxyde durant le stockage du substrat.

Après le nettoyage des substrats de verre, on place le substrat sur le port substrat pour réaliser les dépôts par la méthode spray ultrasonique.

c- Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces

Le diagramme suivant résume la procédure expérimentale de dépôt suivie pour l'élaboration de couches minces.

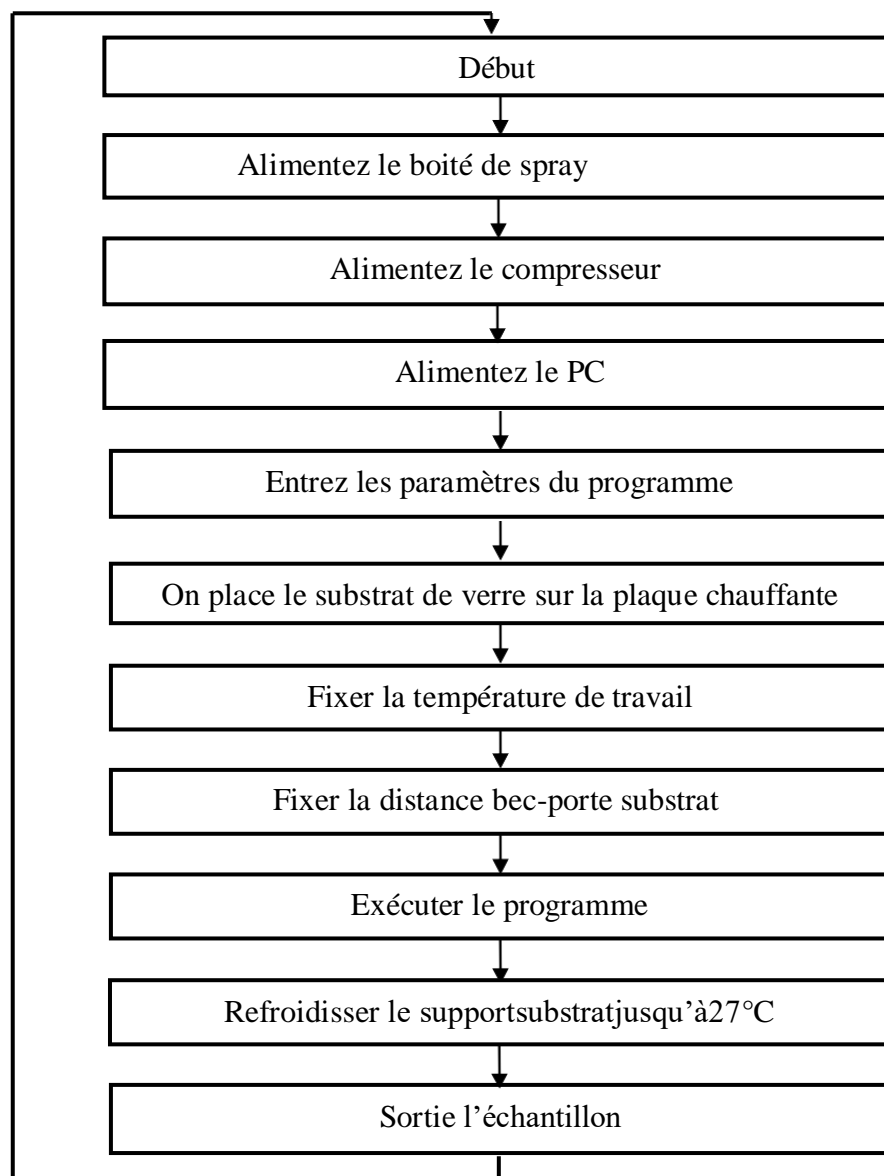


Figure II.3 : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film.

II.4. Les appareils utilisés dans les caractérisations des couches déposées

II.4.1. Profilomètre

Ces méthodes sont très proches de la méthode par contact, à savoir qu'elles nécessitent l'exploration de la surface au moyen d'une série de trajectoires parallèles régulièrement espacées par déplacement de l'échantillon ou de la source. Les coordonnées Z sont acquises à l'aide d'un capteur optique à source laser. La méthode peut être coaxiale ou basée sur le principe de la triangulation suivant que le faisceau émis et le faisceau réfléchi suivent le même trajet ou une trajectoire différente. La figure II.4 illustre le principe d'un profilomètre laser [12].

- + La méthode coaxiale nécessite un système de déplacement vertical permettant l'asservissement du point de focalisation du faisceau laser sur la surface.
- + L'exploitation des données, calcul des paramètres et visualisation de la surface, se fait avec les mêmes outils que ceux utilisés par la méthode avec contact.

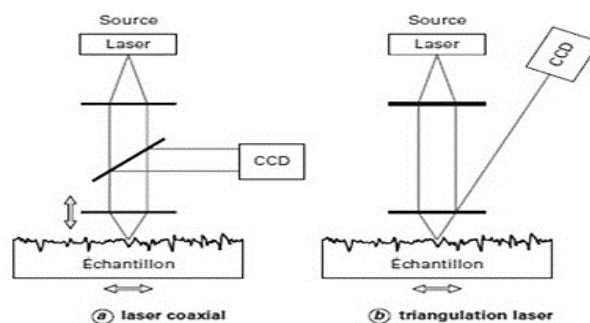


Figure II.4 : Méthodes par profilomètre laser [12].

II.4.2. Caractérisation optique

a- Mesure de la transmittance

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

On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

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

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

b- La spectroscopie UV-visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans le quelles mesures sont faites. On peut distinguer les domaines: ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux de type (UV-3101 PC- SHIMADZU), dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.5, nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche d'infrarouge (300-800 nm) (voir la figure II.9).

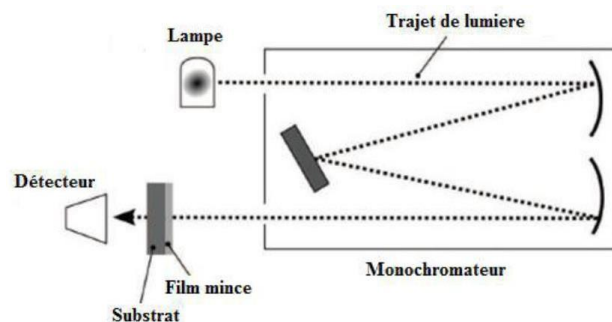


Figure II.5 : Représentation schématique du spectrophotomètre [13].



Figure II.6 : Présentation du spectrophotomètre UV-Visible de type (UV-3101PC-SHIMADZU).

II.5. Conclusion

Dans le troisième chapitre, nous commencerons par une étude bibliographique sur les propriétés générales de l'oxyde de zinc, couvrant ses caractéristiques structurales, électriques, optiques et thermiques. Ensuite, nous décrirons les étapes de fabrication de films minces

d'oxyde de zinc (ZnO) à l'aide de la méthode de spray pyrolyse. De plus, nous présenterons les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail.

III.6. Références du chapitre II

- [1] AP.M. Martin, M.S. Good, Thin Solid Films 379 (2000) 253– 258.
- [2] Abdelkader Hafdallah, “Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique ”, Mémoire de Mgister, Université de Constantine, 2007.
- [3] M. Maache, “Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse”, 2005.
- [4] K. L. Chopra. S. Major and D.K. Panday, Elsevier, Thin Solid Films (1983) 102 – 105.
- [5] G. Ferblantier, A. Foucaran, CEM2-CNRS. Université de Montpellier, 2002.
- [6] L. Tomasini, Revue de Métallurgie-CIT, 2001.
- [7] Othmane Mohamed, “Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse ultrasonique”, Mémoire de Magister, Université de Biskra, 2010.
- [8] A. Benzagouta, Thèse de DOCTORAT, Université de Constantine, 2004.
- [9] A.N. Reed, P.J. Shamberger, J.J. Hu, C.Muratore, J.E. Bultman and A.A. Voevodin, “Microstructure of ZnO thin films deposited by high power impulse magnetron sputtering”, Thin Solid Films 579 (2015) 30–37.
- [10] Christian Brox-Nilsen, Jidong Jin, Yi Luo, Peng Bao and Aimin M. Song, “Sputtered ZnO Thin-Film Transistors With Carrier Mobility Over 50 cm²/Vs ”, IEEE Transactions on electron devices 60 (2013) 3424–3428.
- [11] M. Johan. Carlsson, Thesis for the degree of Doctor, Chalmers University of Technology and Goteborg University, 2002.
- [12] Fouad Lakhdari, “Étude de l’endommagement des surfaces optiques par des particules abrasives”, Thèse de Doctorat, Université de Sétif, 2010.
- [13] H. Sefardjella, “Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d’étain”, Thèse de Doctorat, Université de Skikda, 2015.

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Introduction

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'oxyde de zinc (ZnO) comme oxyde transparent. L'oxyde de zinc a fait l'objet de nombreuses études, la plupart de celles-ci portent sur l'amélioration des techniques du dépôt afin d'obtenir des couches minces présentant de bonnes propriétés optoélectroniques. Les propriétés de transparence dans la région visible font du ZnO des matériaux appropriés pour la réalisation des cellules solaires, des dispositifs optoélectroniques, etc.

L'objectif de ce chapitre est de faire une étude approfondie sur le film de ZnO pour différents temps de dépôt (différents épaisseurs) déposés sur des substrats en verre ordinaire par la technique de spray pyrolyse.

III.2. Résultats expérimentaux

III.2.a. Variation de l'épaisseur

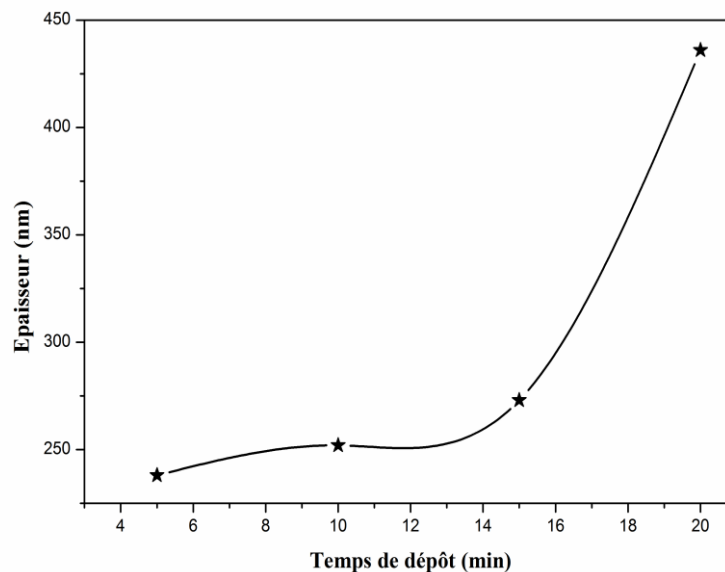


Figure III.1 : Variation de l'épaisseur des films minces à base de ZnO en fonction du temps de dépôt (5 min, 10 min, 10 min et 20 min).

La variation de l'épaisseur des films minces de l'oxyde de zinc en fonction du temps de dépôt est représentée sur la figure III.1. D'après cette figure on observe une augmentation de l'épaisseur (238 nm, 252 nm, 273 nm et 436 nm) en fonction du temps d'élaboration (5

min, 10 min, 15 min et 20 min). Un comportement similaire a été également observé par Daranféd et al. pour les couches minces à base de ZnO déposé par la technique spray pyrolyse pour différentes temps de dépôt [1]. Plus le temps de dépôt est long, plus la quantité de matière déposée sur le substrat augmente, ce qui conduit à une épaisseur accrue du film ZnO [1]. De plus, au cours du dépôt, les atomes ou molécules de ZnO se diffusent sur le substrat et forment des nucléations, qui croissent ensuite pour former des grains. Avec le temps, ces grains grandissent en taille et en nombre, augmentant ainsi l'épaisseur du film [1].

III.2.b. Caractérisation optiques

Le ZnO est utilisé dans une variété de dispositifs optoélectroniques, tels que les transistors à effet de champ, les cellules solaires, et les photodétecteurs. L'étude de ses propriétés optiques permet de concevoir et d'optimiser ces dispositifs pour des performances améliorées.

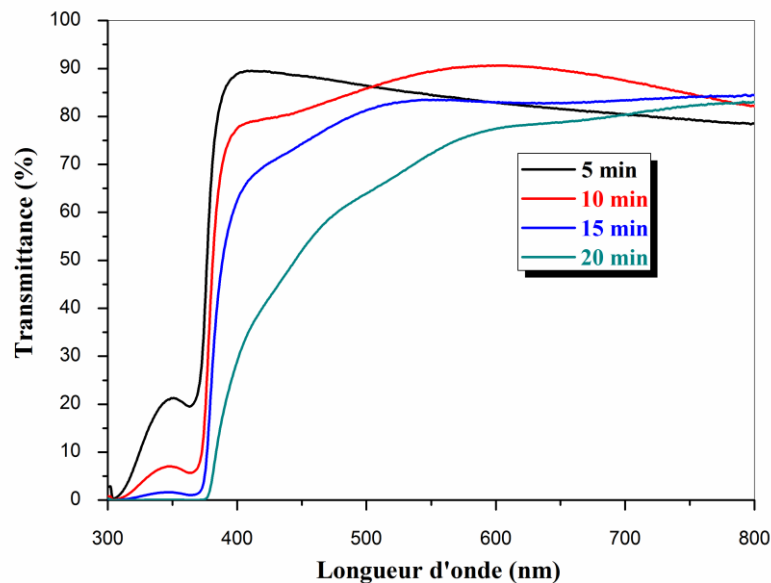


Figure III.2 : Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films de ZnO en fonction du temps d'élaboration.

Pour cette raison, les spectres de transmission des différentes couches de ZnO sont mesurés dans la gamme des longueurs d'onde du visible. Les spectres de transmission $T(\lambda)$ pour les couches minces déposées sur des substrats en verre sont obtenus à température

ambiante, dans une gamme de longueurs d'onde allant de 300 nm à 800 nm. Ces spectres sont illustrés dans la figure III.2. Bien que l'apparence générale des spectres soit similaire, ils se composent de deux régions distinctes :

- **Région de forte transparence (400-800 nm)** : Dans cette gamme, les couches de ZnO montrent une transparence élevée, avec des valeurs de transmission comprises entre 33 et 91%. Cette caractéristique, rapportée par plusieurs auteurs [1], confirme que les couches minces de ZnO sont transparentes dans la région visible du spectre. De plus, dans cette région de grande longueur d'onde, on note l'apparence des franges d'interférence dans les films déposés au-delà de 10 min indique généralement une augmentation de l'épaisseur du film, une meilleure uniformité de surface, et une qualité cristalline améliorée. Ces franges sont le résultat des interférences constructives et destructives de la lumière due aux réflexions multiples aux interfaces du film, permettant de mieux comprendre les propriétés optiques et physiques du film.
- **Région de forte absorption ($\lambda < 400$ nm)** : Cette région correspond à l'absorption fondamentale des films de ZnO. L'absorption dans cette gamme de longueurs d'onde est due à des transitions électroniques interbandes. L'analyse de la variation de la transmission dans cette région permet de déterminer le gap optique et d'évaluer le désordre dans le matériau.

Comme illustré sur la même figure, pour des longueurs d'onde inférieures à 507 nm, on observe une diminution de la transmittance des films de ZnO en fonction du temps de dépôt. Ce comportement est principalement dû à l'augmentation de l'épaisseur des films, qui se produit également avec le temps de dépôt [1-2]. En revanche, pour des longueurs d'onde supérieures à 507 nm et des temps de dépôt de 10 min ou plus, les spectres des films d'oxyde de zinc présentent une transmittance très élevée, atteignant une valeur de 91% pour le film élaboré en 10 minutes (à $\lambda = 620$ nm). L'amélioration de la qualité cristalline du ZnO se traduit par une surface plus lisse, réduisant ainsi la diffusion de la lumière et augmentant la transmission [3-5]. Une plus grande épaisseur permet une meilleure stabilisation des propriétés optiques, telles que l'indice de réfraction, réduisant ainsi les variations qui peuvent affecter la transmittance [6].

a- Détermination d'énergie de Gap optique (E_g)

La détermination de la valeur du gap optique (ou bande interdite, E_g) des couches minces de ZnO en fonction du temps de dépôt est un paramètre crucial pour estimer la limite de la bande d'absorption des films minces en vue de leur application en optoélectronique. Pour ce faire, nous avons estimé le gap optique (E_g) de nos films à partir des spectres de transmittance en utilisant le modèle de Tauc pour la région de haute absorption [7].

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \dots\dots\dots (III.1)$$

Où A est un constante et n est un indice qui caractérise le type d'absorption optique.

Avec : $n= 1/2$ pour les transitions direct et $n=2$ pour les transitions indirectes [7]. Les énergies de la bande interdite sont ensuite obtenues en extrapolant la partie linéaire des graphiques $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ à l'axe d'énergie à $(\alpha h\nu)^2 = 0$ comme représenté sur la figure III.3.

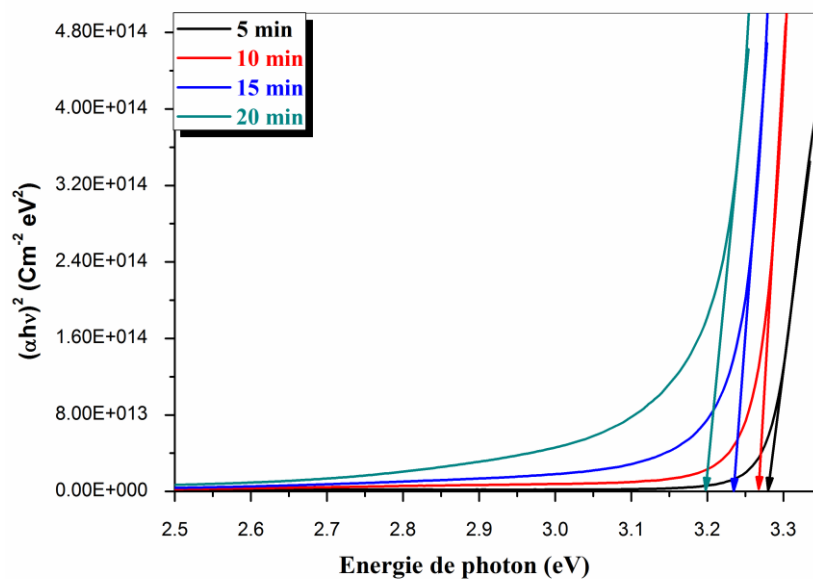


Figure III.3 : Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour nos films.

La figure III.4 montre la variation du gap optique (E_g) obtenu d'après le modèle de Tauc de nos films. Les valeurs de bande interdite optique obtenues pour les films minces de ZnO élaborés à 5 min, 10 min, 15 min et 20 min étaient respectivement de 3.27 eV, 3.26

eV, 3.23 eV et 3.19 eV. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs du gap optique du ZnO rapportées dans la littérature [8]. D'après la littérature, ce comportement est dû à l'apparition d'états localisés dans l'espace interdite proche de la bande de conduction résultant de défauts intrinsèques du réseau [1].

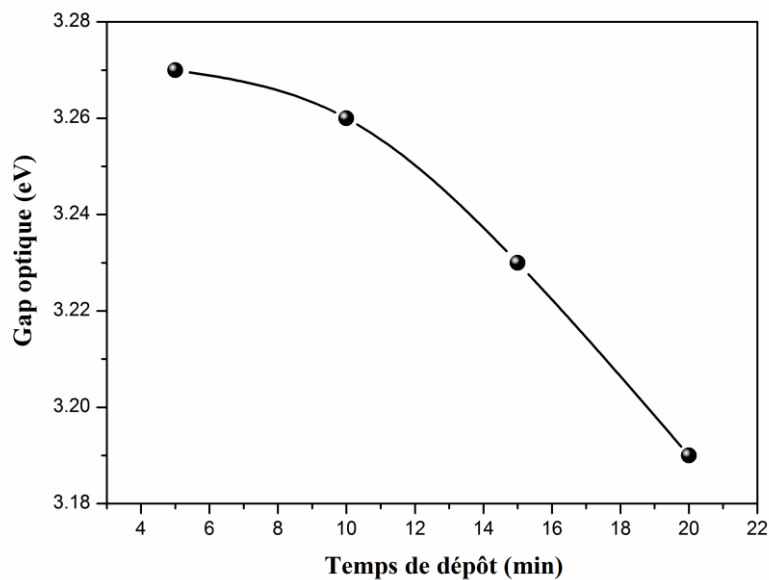


Figure III.4 : Variation du gap optique (E_g) de nos couches minces élaborées par spray pyrolyse.

b- Détermination d'énergie de gap d'Urbach (E_U)

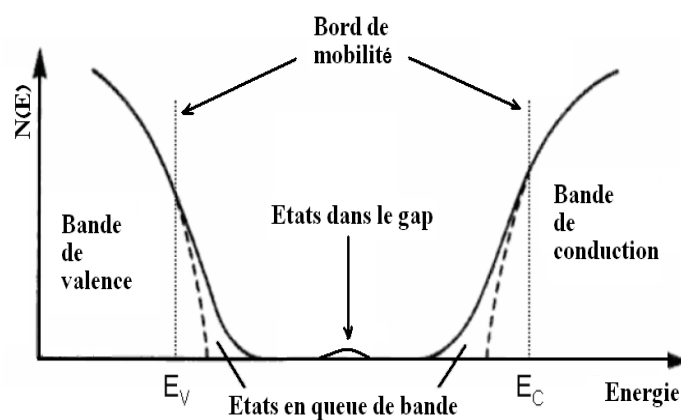


Figure III.5 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [9].

Le spray pyrolyse est une méthode de dépôt dans laquelle la croissance du film se fait par réaction pyrolytique. Dans cette situation, les atomes arrivant sur le substrat peuvent se fixer au point de leur atterrissage. Par conséquent, les atomes qui sont dans le réseau du film ne sont pas généralement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la largeur des liaisons Zn-O [9]. Dans ce cas, les bords de bandes délimités par E_v et E_c du réseau cristallin seront étendus [9]. On appelle ces états des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite, dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_v et inférieures à E_c , se trouvent ces états (voir la figure III.5). Par ailleurs, la largeur de queue de bande est appelée aussi énergie d'Urbach est synonyme du désordre.

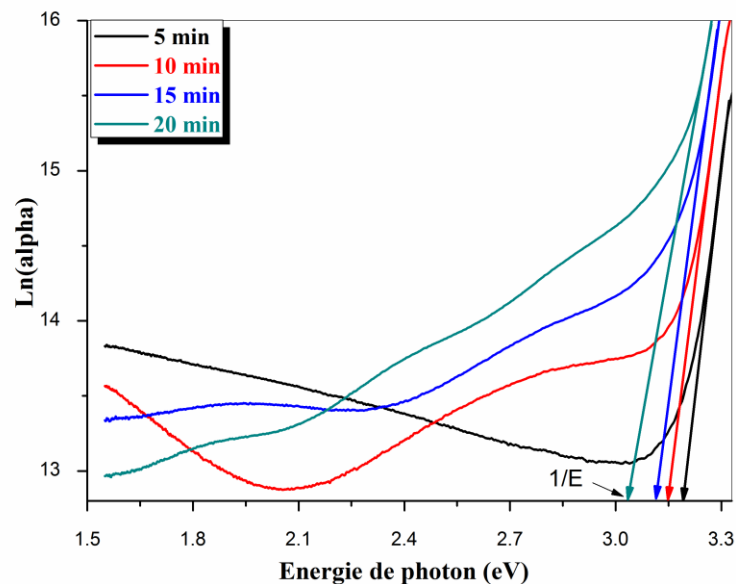


Figure III.6 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$.

L'énergie d'Urbach des couches minces de ZnO peut être calculée en fonction du temps de dépôt en utilisant la loi d'Urbach, comme détaillé dans le chapitre II. Pour ce faire, on trace $\ln(\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$ et on détermine les pentes linéaires, comme illustré dans la figure III.6.

La figure III.7 montre la variation de l'énergie d'Urbach (désordre) pour les films de ZnO préparés à différents temps de dépôt. Il est observé que le gap optique et le désordre

varient de manière inverse, suggérant que le gap optique dans nos films est influencé par le degré de désordre. Comme illustré dans l'encart de la figure III.7, une diminution de la largeur des queues de bandes est observée en raison de l'augmentation du gap optique.

Autrement dit, la notion de désordre associée à l'absorption de la queue de bande et sa corrélation avec le gap optique a été initialement présentée dans les films minces de silicium amorphe [10]. De plus, la relation entre la largeur de la queue de bande (désordre) et le gap optique dans nos films minces de ZnO est valide, tout comme dans le cas du silicium amorphe. Selon les travaux de Ilican et al. [11] et Paul [12], ces résultats sont en bon accord. En conclusion, cette observation confirme qu'il existe une tendance similaire dans la corrélation entre le gap optique et la variation du désordre, soulignant l'influence du désordre structural sur les propriétés optiques des films de ZnO.

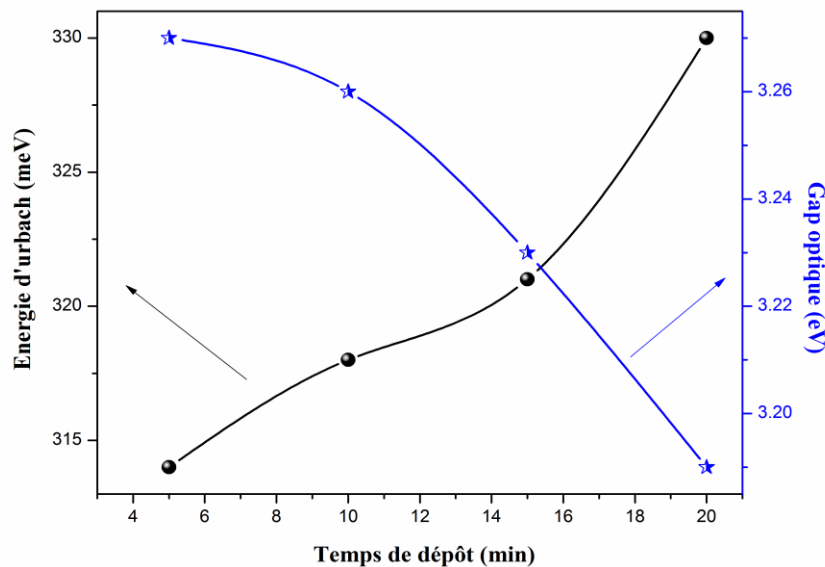


Figure III.7 : Variation de l'énergie d'urbach (E_U) et du gap optique (E_g) de nos couches minces élaborées par spray pyrolyse.

c- Détermination de l'indice de réfraction

L'indice de réfraction (n) est très important dans la détermination des propriétés optiques des semi-conducteurs, la connaissance de ce dernier est essentiel dans la conception des hétéro-structures de lasers, des dispositifs optoélectroniques, ainsi que dans des applications de piles solaires. A partir des spectres de transmission obtenue pour nos films, on

peut déterminer l'indice de réfraction. L'indice de réfraction du film peut être calculé en utilisant la relation de Herve et Vandamme [13] :

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{Eg + B} \right)^2} \dots\dots\dots (III.2)$$

Où A et B sont des constantes numériques avec des valeurs de 13.6 eV et 3.4 eV, respectivement. La variation de l'indice de réfraction (n) de film est présentée dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Les valeurs du gap optique et de l'indice de réfraction de nos films.

Temps de dépôt, (nm)	Gap optique, (eV)	Indice de réfraction
5	3.27	2.271
10	3.26	2.273
15	3.23	2.282
20	3.19	2.293

Suivant le tableau III.1, on observe que les valeurs de l'indice de réfraction diminuent progressivement en fonction du temps de dépôt, passant de 2.271 à 2.790. Étant donné que l'indice de réfraction est étroitement lié à la bande d'énergie interdite, on peut conclure que la couche présentant la plus petite bande interdite aura une valeur plus élevée de l'indice de réfraction.

d- Détermination de la porosité

La porosité est la propriété d'un matériau avec des pores de petite taille ou des cavités pouvant contenir des fluides (liquides ou gaz). La porosité volumique p (%) du film est estimée à partir de l'indice de réfraction en utilisant la relation de Lorentz-Lorentz[13] :

$$p(\%) = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{N^2 - 1} * \frac{N^2 + 2}{n^2 + 2} \right) * 100 \dots\dots\dots (III.3)$$

Où N = 2.

Tableau III.2 : Les valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité de nos films.

Temps de dépôt, (nm)	Gap optique, (eV)	Porosité
5	3.27	16.171
10	3.26	16.277
15	3.23	16.753
20	3.19	17.330

Les valeurs de porosité calculées pour nos films élaborés sont présentées dans le tableau III.2. En examinant ce tableau, on constate que la porosité des films ZnO augmente avec le temps de dépôt.

Cette évolution est attribuable à la variation de l'indice de réfraction des films élaborés.

III.3. Résultats de simulation

III.3.1. Introduction

Les propriétés optiques expérimentales des films de ZnO en fonction du temps de dépôt ont été examinées dans la partie précédente de ce chapitre. Des mesures de transmittance ont été réalisées pour tous les échantillons.

Dans cette section, l'objectif est de simuler le phénomène de transmittance de la couche mince de ZnO, élaborée en 10 min, qui est la plus transparente ($T = 91\%$), avec une épaisseur de 252 nm, en utilisant un programme Matlab.

III.3.2. Algorithme

Pour la simulation numérique, Matlab suit les étapes décrites dans l'algorithme ci-dessous :

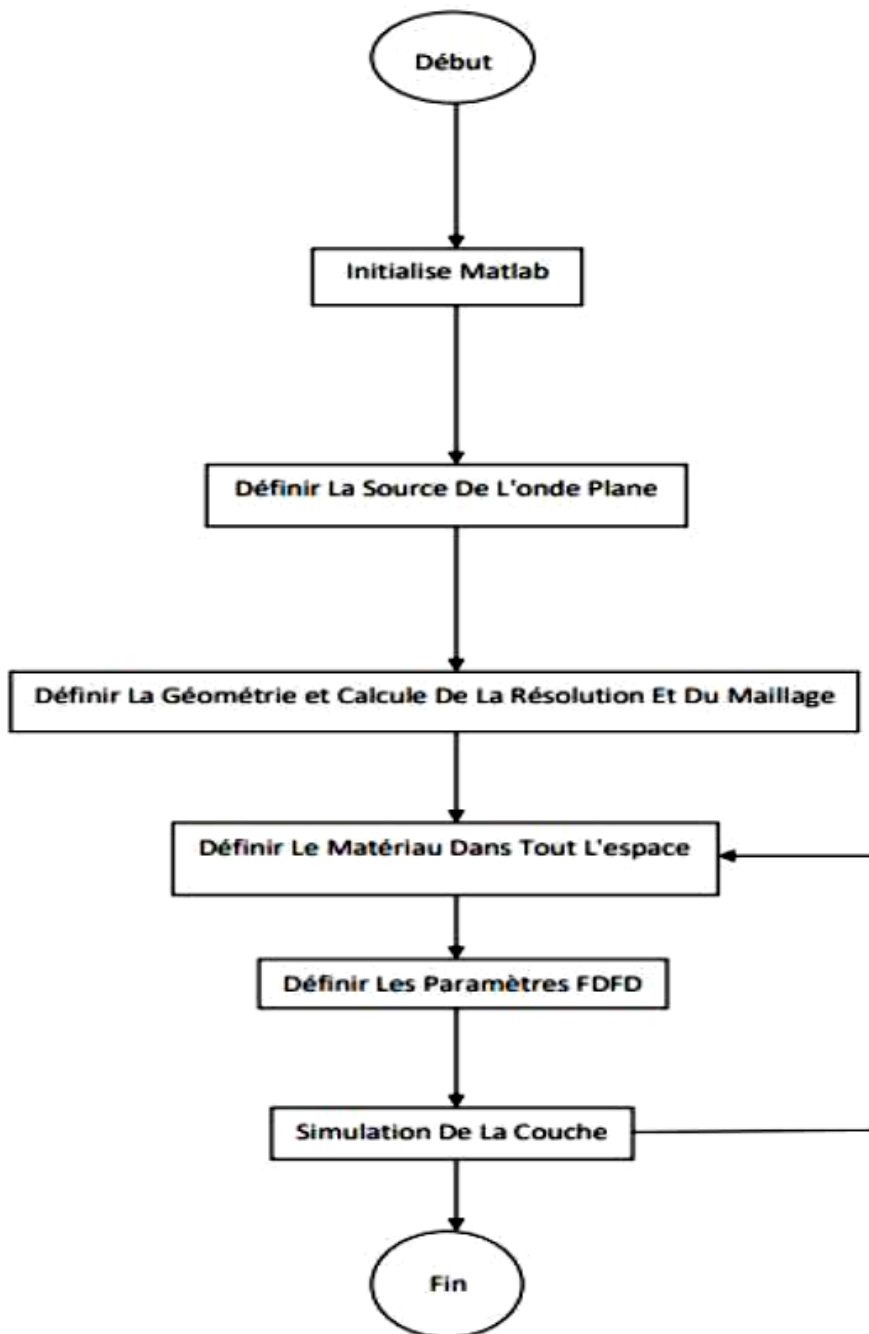


Figure III.8 : Algorithme de simulation.

III.3.3. Résultat de simulation de la transmittance

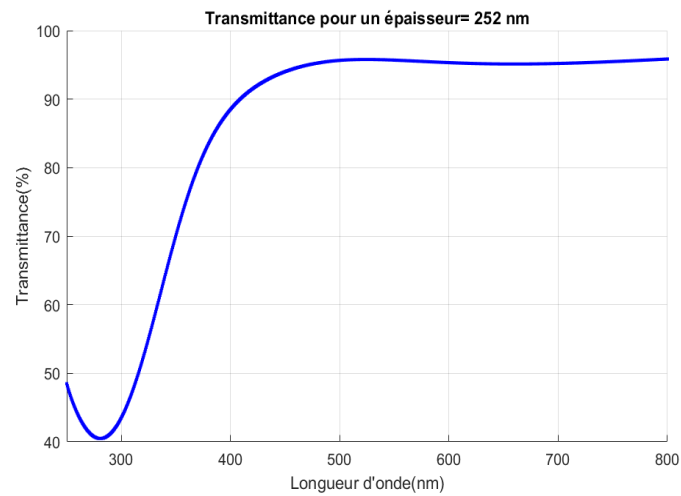


Figure III.9 : Simulation de variation de la transmission en fonction de la variation de la longueur d'onde de film ZnO pour une épaisseur de 252 nm.

La figure III.9 illustre la variation simulée de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour un film de ZnO d'une épaisseur de 252 nm. Selon cette figure, on observe un bon accord entre la variation de la transmittance calculée et celle obtenue à partir des mesures pratiques, comme illustré dans la figure III.2.

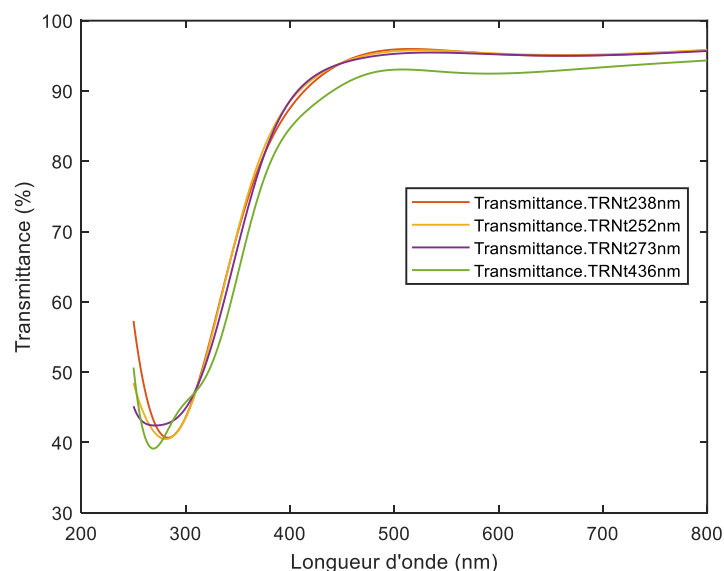


Figure III.10 : Simulation de variation de la transmission en fonction de la variation de la longueur d'onde de nos films.

La figure III.10 illustre la variation simulée de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour nos films. Selon cette figure, on observe une diminution de la transmittance avec l'augmentation de l'épaisseur, ce qui est conforme à ce qui est rapporté dans la littérature [1]. Ainsi, les résultats de la simulation montrent un excellent accord avec la variation expérimentale en fonction de l'épaisseur. Le modèle développé dans ce travail offre une compréhension approfondie des changements pouvant être apportés pour améliorer les propriétés optiques des films TCO, en particulier du ZnO.

III.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons examiné les résultats optiques obtenus à partir des mesures pratiques et de la simulation des couches d'oxyde de zinc (ZnO) élaborées sur des substrats en verre ordinaire à l'aide de la technique de spray pyrolyse, en variant le temps de dépôt (5, 10, 15 et 20 min). L'analyse réalisée à l'aide du spectrophotomètre UV-Visible est une étape importante pour évaluer la qualité des couches déposées. Les échantillons fabriqués ont montré des niveaux de transmission compris entre 33% et 91%, la valeur la plus élevée étant obtenue pour le film de ZnO déposé pendant 10 min (une épaisseur = 252 nm). Une diminution de la bande interdite optique des films de ZnO, passant de 3.27 eV à 3.19 eV pour les films élaborés respectivement pendant 5, 10, 15 et 20 min. L'indice de réfraction et la porosité sont étroitement liés à la bande d'énergie interdite. Les résultats de la simulation ont montré un excellent accord avec la variation expérimentale en fonction de l'épaisseur.

Références du chapitre III

- [1] W. Daranféd, N. Guermat, I. Bouchama, K. Mirouh, S. Dilmi, M. A. Saeed, “Effect of the deposition times on the properties of ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis for optoelectronic applications”, *Journal of Nano- and Electronic Physics* 11 (2019) 06001.
- [2] Warda Daranféd, Kamel Mirouh, NoubelGuermat, Mehdi Khalfallah, “Effect of film thickness on the structural and optical properties of SnO₂ thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis”, *International Conference on Communications and Electrical Engineering (ICCEE'18)*, 17-18 December 2018, El Oued – Algeria.
- [3] Warda Darenfad, NoubelGuermat, Kamel Mirouh, “Thoughtful investigation of ZnO doped Mg and co-doped Mg/Mn, Mg/Mn/F thin films: A First study”, *Journal of Molecular Structure* 1286 (2023) 135574.
- [4] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, “A comparative study on the optoelectronic performance of undoped, Mg-doped and F/Mg co-doped ZnOnanocrystalline thin films for solar cell applications”, *Journal of Nano- and Electronic Physics* 13 (2021) 06016.
- [5] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Kamel Mirouh, “Extended wide band gap amorphous ZnO thin films deposited by spray pyrolysis”, *Annales de Chimie - Science des Matériaux* 44 (2020) 347 – 352.
- [6] Noubel Guermat, Warda Darenfad, Kamel Mirouh, “Annealing temperature effect on optoelectronic properties of ZnO/8%F/1%Co/3%Mg thin films synthesis by spray pyrolysis”, *Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism* 5 (2021) 873-880.
- [7] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Nadir Bouarissa, Fatima Zohra Satour, Ameer Zegadi, Kamel Mirouh, “Improvement in optoelectronics and photovoltaic properties of p-Co₃O₄/n-ZnO hetero-junction : Effect of deposition time of sprayed Co₃O₄ thin films”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 35 (2024) 162.
- [8] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Idris Bouchama, Nadir Bouarissa, “Investigation of structural, morphological, optical and electrical properties of Co/Ni co-doped ZnO thin films”, *Journal of Molecular Structure* 1225 (2021) 129134.

[9] Lilia Baghriche, “Elaboration et caractérisation des couches minces d’oxyde de zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2015.

[10] S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, B. Demirci, “Polycrystalline indium-doped ZnO thin films : preparation and characterization”, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 10 (2008) 2592.

[11] G.K. Paul, S. Bandyopadhyay, S.K. Sen, “Structural, optical and electrical studies on sol–gel deposited Zr doped ZnO films”, *Materials Chemistry and Physics* 79 (2003) 71.

[12] Malle Krunk, Enn Mellikov, “Zinc oxide thin films by the spray pyrolysis method”, *Thin Solid Films* 270 (1995) 33–36.

[13] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, “Effect of Co-doping on structural, morphological, optical and electrical properties of p-type CuO films”, *Journal of Nano- and Electronic Physics* 15 (2023) 06009.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de mémoire, a porté sur l'élaboration, la caractérisation optique et la simulation des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) élaborées sur des substrats en verre ordinaire par la technique spray pyrolyse afin d'étudier l'effet du temps de dépôt variés entre 5, 10, 15 et 20 min sur les propriétés optiques de ces couches.

Les résultats pratiques essentiels obtenus à partir de cette étude pour nos films élaborés et caractérisés optiquement sont :

- ✚ L'analyse effectuée à l'aide du spectrophotomètre UV-Visible révèle une diminution de la transmittance des films de ZnO avec le temps de dépôt, passant de 33% à 91% pour des dépôts de 5 min à 20 min par incréments de 5 min. La valeur maximale de transmittance est obtenue pour le film déposé pendant 10 min, avec une épaisseur de 252 nm.
- ✚ Parallèlement, on observe une réduction de la bande interdite optique des films de ZnO, passant de 3.27 eV à 3.19 eV pour les dépôts respectifs de 5, 10, 15 et 20 min. Cette diminution de la bande interdite optique s'accompagne d'une augmentation de l'énergie d'Urbach, suggérant une relation inverse entre ces deux paramètres.
- ✚ De plus, les valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité sont étroitement liées au gap optique.

Ce travail a également contribué à la simulation de la transmittance en utilisant le logiciel Matlab. Un programme Matlab a été développé pour simuler la réponse optique d'une couche de ZnO en fonction de l'épaisseur (temps de dépôt). Les résultats de la simulation ont été en accord avec la variation expérimentale en fonction du temps de dépôt.

En conclusion, les résultats suggèrent que la condition optimale est obtenue pour le film de ZnO élaboré à 10 min. Le programme Matlab développé représente une première étape vers une explication théorique et une optimisation des films transparents pour une utilisation efficace dans les cellules solaires en couche mince.

En perspective, il serait intéressant d'explorer d'autres paramètres tels que l'indice de réfraction, le dopage, etc., pour améliorer l'efficacité du programme de simulation et affiner les résultats obtenus.