



République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de
l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique Université
Med Khider Biskra

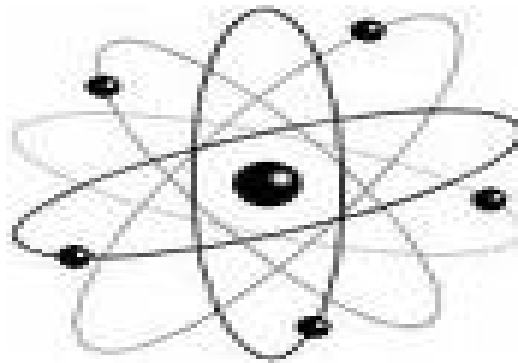


Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences de la Matière Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique énergétique et l'énergie renouvelle



Mémoire de fin d'étude en Master

Intitulé :

Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées
par Fe et Al

Présenté par:

Rahmani souheila & hemier sabrina

Devant le Jury Composé par :

<i>Bencharef. Z</i>	<i>MCA</i>	<i>Université Med Khider- Biskra</i>	<i>Président</i>
<i>Lakel .A</i>	<i>MCB</i>	<i>Université Med Khider- Biskra</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Almi. K</i>	<i>MCB</i>	<i>Université Med Khider- Biskra</i>	<i>Examineur</i>

Année Universitaire

2018-2019

Remerciements

❖ Remerciements

D'abord nous remercions ALLAH dans sa miséricorde nous a donné Santé, courage, volonté et beaucoup de force pour que nous puissions mener à bien ce modeste travail.

*Après cela, J'exprime ma profonde gratitude à mon directeur de mémoire, Monsieur Mr. **Lakel A G** pour le choix de ce sujet, pour ses précieux conseils et pour toute l'aide qu'il j'ai apportée tout au long de ce travail*

Mes remerciements anticipés :

Aux membres du jury qui ont acceptés de bien vouloir juger ce travail

*J'exprime ma gratitude profonde à Madame **Bencharef. Zahiya** pour l'honneur qui me fait en acceptant la présidence de ce jury.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Madame **Almi. Kenza** pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinateurs de ce travail.*

*J'exprime ma sincère reconnaissance à Monsieur **Chala Abdelouahed** pour sa contribution aux mesures de diffractions des rayons X et pour son aide technique très précieuse et très bénéfiques, qui m'a fait l'honneur d'accepter d'être examinateurs de ce travail.*

*J'exprime ma sincère reconnaissance à Monsieur **Saad Rahmane** à l'élaboration de ce travail dans leur laboratoire, Je tiens également à exprimer mes remerciements aux membres du département de science de la Matière.*

J'exprime mes remerciements les plus sincères mes camarades B.Saâdi, F.Belhamra.

En fin

Que tous ceux qui ont participé, de près ou de loin, à l'élaboration de ce travail, trouve ici l'expression de mes vifs remerciements

❖ Dédicace :

Je dédie ce travail

A

- *A ma mère et mon père pour leurs affections et amours : {Hemier Belkheir & M. Mhamdia .N}- {Rahmani Hachani & M. Attaf. H}.*
- *A mes frères :*
 - ✓ *{H. (Riad, (Salwa, Elhadj), Imen, Dounia, Farah, Salah, Issraà, Mouhamed, Alaà, Lakhdar)}.*
 - ✓ *{R. (Issa, Adel, Hamadi, Bachir, Salim, (Hayat, Okba), (Fatma, Madjid), Monira, (Fahima, Jad), (Sabrina, Said)}.*
- *A tous mes amis : {A. Sonia, S. Randa, Ch. Fatima, O. Chaima, Ch. Amina, Dh. Khadidja, M. Hamida, H. Souheila}.*
- *A toute ma famille : { Rahmani, Hemier} .*
- *A Mon fiancé { Bouchareb Taher , Dhemikha Ahmed} et ma future famille.*
- *Toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail.*

Sommaire

❖ Sommaire:

Introduction générale	iii
-----------------------	-----

Chapitre 01: La bibliographie sur les couches mince.

I.1. Introduction	01
I.2. Bref historique	02
I.4. Définition d'une couche mince	03
I.5. Mécanisme de croissance des couches minces	04
I.6. Définition de ZnO	04
I.7. Propriétés des couches minces de ZnO	05
I.7.1. Propriétés structurales	06
I.7.1.1. La phase wurtzite de ZnO	07
I.7.2. Propriétés électriques	08
I.7.3. Propriétés optiques	09
I.7.4. Propriétés magnétiques	09
I.7.5. Propriétés catalytiques	10
I.7.6. Photoconductivité	10
I.8. Les dopants du ZnO	11
I.8.1. Etapes à suivre pour déposer une couche mince	12
I.8.2. Dopage n du ZnO	12
I.8.3. Dopage p du ZnO	12
I.9. Différentes techniques de déposition de couche mince	13
I.9.1. Techniques de dépôt des couches minces	14
I.9.1.1. Méthodes chimiques	14
I.9.1.1.1. Spray pyrolyse	14
I.9.1.1.2. Sol-gel	15
I.9.1.1.3. Le spin-coating	17
I.9.1.2. Méthodes physiques.	18
I.9.1.2.1. Pulvérisation cathodique	18
I.9.1.2.2. Ablation Laser	20
I.9.1.2.3. Evaporation sous vide	20
I.10. Les principaux avantages de ZnO	21
I.11. Différents types de défauts dans le ZnO	22
I.12. Applications de l'oxyde de zinc	22
I.12.1. Les applications de ZnO massif	22
I.12.2. Les applications des nanoparticules de ZnO	23
I.13. L'acétate de zinc	23
I.13.1. Propriétés physiques	24

Sommaire

Chapitre 02:

II.1 Introduction	30
II. 2.LES PARAMETRES DE PROFIL DE RAIE	30
II. 3. Paramètre position :	30
II .3.1. Position du maximum d'intensité :	30
II .3. 2. La position du centre gravité	30
II .4. LARGEUR D'UN PIC DE DIFFRACTION	31
II .4.1. Largeur intégrale	31
II .4.2. La largeur à mi-hauteur (FWHM)	31
II.4.3. Le facteur de forme	31
II.5. Conditions géométriques de la diffraction des rayons X	32
II.6. L'intensité d'un pic de diffraction	32
II.6. 1. L'intensité du fond continu	33
II.6.1.1. Fond continu instrumental	33
II .6.1.2. Fond continu d'échantillon	33
II.6.2. Facteur d'atténuation de l'intensité diffractée	33
II.6.2.1. Facteur de multiplicité	33
II.6.2.2. Facteur de température	33
II.6.2. 3. L'orientation préférentielle	34
II.6.2. 4. L'extinction	34
II.6.2.4.1. Extinction primaire	34
II.6.2.4.2. Extinction secondaire	34
II.6. 2.5. Facteur de polarisation	34
II.6.2.6. Facteur de Lorentz	35
II.6.2.7. Correction de Lorentz-polarisation des profils de raie	35
II.6.2.7.1. Expression du facteur Lorentz-polarisation	35
II.7. Origine des profils de raie	35
II.7.1. Fonction instrumental $g(x)$	36
II.7. 2. La fonction intrinsèque ou profil vrai $f(x)$	37
II.8. Les types de fonctions représentant le profil de raie	37
II.9. Méthodes de deconvolution des profils de raie	38
II.9.1. METHODE DE STOKES	39
II.9.1.1. Principe de la méthode	39
II.9.1.2. Mise en œuvre de la méthode de Stokes	40
II.10. Autres Méthodes	42
II.10. 1. Méthode L.W.L (Louër, Weigel et Louboutin)	42
II.10. 2. Méthodes Simplifiées	44
II.10. 3. Méthode itérative	44
II.10.4. La méthode de Williamson et Hall	45
II.10.5. Analyse de voigt	46

Sommaire

II.10.6. Cas de fonctions avec valeurs discrètes	47
II.10.7. Méthode de Warren-Averbach	47
II.10.7.1. Effet des hétérogénéités des déformations élastiques	49
II.10.7.2. Méthode sur un seul pic de diffraction	50
II.11. Conclusion	51

Chapitre 03:

III.1 Introduction	55
III.2. Nettoyage des substrats:	55
III.3. Préparation des solutions	56
III.4. Enregistrement des données de diffraction	58
III.4.1. Préparation des échantillons des ZnO pour la diffraction X	58
III.5. Obtention du profil instrumental	59
III.5. 1. Standard utilisé	59
III.5. 2. Décomposition du diagramme du quartz	60
III.6. Traitement des données de diffraction du ZnO	62
III .6. 1. Calcul du profil vrai des pics de diffraction	62
III.7. Indexation du diagramme de ZnO	63
III.7.1. Name and formula	63
III.7.2. Cristallographiques paramètres	63
III.7.3. Subfiles and quality	64
III.7.4. References	64
III.8. Les différents plans de diffraction de phase existante dans le ZnO :	65
III .9. Représentation du diagramme Williamson-Hall de ZnO	65
III.10. Evaluation de la taille des cristallites dans le ZnO	66
III .10.1. Evaluation des contraintes	66
III .10.1.1. Par la méthode de Warren et Averbach	66
III .10.1.2. A partir du diagramme de Williamson & Hall	70
III .10.2. <i>Evaluation de la taille des cristallites du ZnO</i>	70
III .10.2.1. Par la méthode de Warren et Averbach	70
III .10.2.2. A partir du diagramme de willamson&Hall	72
III.11. Les propriétés optiques	72
III.11.1. L'analyse du spectrophotomètre UV-VIS	72
III.11.1.1. La transmittance maximal (T_M)	73
III.11.1.2. Le gap optique (E_g)	75
III.11.1.2.1. Pour un gap direct	76
III.11.1.2.1.1. Pour un gap direct Fe	76
III.11.1.2.1.2. Pour un gap direct Al	77
III.11.1.3. L'énergie d'Urbach (E_u)	78
III.12. Spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR)	80

Sommaire

III.13. Les propriétés électriques	82
III.13.1. Les mesures des quatre points	82

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE :

L'étude des couches minces est le sujet d'un nombre croissant d'études depuis la seconde moitié du 20ème siècle, en raison des avancées technologiques dans l'élaboration et la caractérisation de ces couches.

L'oxyde de zinc (ZnO), avec son large gap (3.37 eV) et son importante énergie de liaison (60 meV), est considéré comme le matériau semi-conducteur le plus prometteur pour des applications technologiques comme les diodes laser émettant dans le bleu et l'UV. Le ZnO en couches minces a connu ces dernières décennies une importance considérable dans divers domaines de recherche en raison de ses multiples applications potentielles en optoélectronique comme cellules solaires [1], transducteurs piézoélectriques [2], détecteurs de gaz [3], etc.

Les couches minces d'oxyde de zinc peuvent être élaborées par divers procédés de déposition tels que PVD (dépôt physique en phase vapeur) et CVD (dépôt chimique en phase vapeur).

Pour notre part, c'est le procédé spray pneumatique, lequel a été monté au laboratoire des chimies, qui a servi à élaborer les couches minces d'oxyde de zinc. Le procédé spray pneumatique est facile à mettre en œuvre et permet un bon contrôle des paramètres d'élaboration, ceci à faible coût.

L'objectif de ce travail de mémoire est l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc dopé (1%, 3%) fer et Aluminium par spray pneumatique d'une part et la recherche des conditions optimales pour le perfectionnement du système de dépôt d'autre part. Les couches élaborées ont subi des caractérisations structurales, optiques et électriques[4-8].

Ce mémoire est divisé en trois chapitres en plus de l'introduction et de la conclusion générale et le résumé en trois langues.

Dans le premier chapitre on cite les propriétés essentielles de ZnO (structurales, électriques, électroniques et optiques), le domaine de son application surtout dans les cellules solaires et ces principaux avantages.

Introduction générale

Dans le chapitre II, nous allons exposer les généralités d'une part sur les profils de raie de diffraction et, d'autre part, sur les méthodes de déconvolution.

Le chapitre III est consacré à étudier et analyser et interpréter et discuter des résultats. Et Le but de ce travail est d'optimiser les paramètres d'élaboration qui permettent d'obtenir des couches minces d'oxydes cristallisées et d'étudier l'influence de la concentration sur des couches minces d'oxyde zinc (ZnO) .en d'étudier l'influence de la concentration sur l'énergie du gap E_g et la résistance de la couche R_s , lien de vibration entre les atomes. et la contrainte et la taille moyenne des grains.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus dans ce travail.

❖ REFERENCES :

- [1] M. Krunk, A. Katerski, T. Dedova, I. OjaAcik, A. Mere, "Nanostructured solarcell based on spray pyrolysis deposited ZnO nanorodarray", *Solar Energy Materials and SolarCells*, Volume 92, Issue 9, September 2008, Pages 1016-1019.
- [2] S.C. Ko, Y.C. Kim, S.S. Lee, S.H. Choi, S.R. Kim, "Micromachined piezoelectric membrane acousticdevice", *Sensors Actuators A* 103, (2003) pp-130-134.
- [3] M.C. Carotta, A. Cervi, V. di Natale, S. Gherardi, A. Giberti, V. Guidi, D. Puzzovio, B.
- [4] R .GHOMRI " Étude des propriétés de l'oxyde de zinc non dopé et dopé" Thèse, de Doctorat, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA, 2017.
- [5] F. HIJAZI " Etude des propriétés physiques et de transport dans des films d'ITO et de ZnO (dopé ou non) pour dispositifs optoélectroniques organiques "Thèse de Doctorat, UNIVERSITE DE LIMOGES, 2010.
- [6] A. GAHTAR " Elaboration et caractérisation de couches minces ZnO dopées en aluminium déposées par spray ultrasonique" MEMOIRE, de magister, Universitaire el oued ,2010
- [7] S. CHELOUCHE " Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS" MEMOIRE, de magister, UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF ,2012
- [8] S. SAMMAR " Elaboration et caractérisation des matériaux magnétique nano cristallin " Thèse, de Doctorat, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA ,2011 .

Chapitre 01.

La bibliographie sur les couches mince

I.1. Introduction :

Au cours des dernières décennies, le développement des matériaux sous forme de couches minces a contribué à l'expansion des performances de l'électronique et de l'optoélectronique, en abaissant notamment le coût des composants par une production de masse. Les couches minces peuvent être élaborées à partir d'une grande gamme de compositions telles que les matériaux conducteurs, isolants, semi-conducteurs et polymères [1]. La structure des films déposés peut être mono ou multicouches avec des épaisseurs pouvant varier d'un plan atomique (quelques Angströms) à plusieurs centaines de micromètres. Leurs propriétés physiques sont étroitement liées aux paramètres de dépôt [2-3]. Un des semi-conducteurs actuellement très étudié est l'oxyde de zinc. La révolution des nanotechnologies lui a conféré une place maîtresse parmi les matériaux en course pour les applications en optoélectroniques.

Nous allons présenter dans ce chapitre les enjeux des matériaux en couches minces, les techniques de fabrication de couches minces et en particulier la voie SPRAY PYROLYSE, les propriétés et les principaux domaines d'application de l'oxyde de zinc (ZnO).

I.2. Bref historique

Les couches minces sont utilisées depuis bien longtemps dans des domaines aussi variés que l'optique, la mécanique, l'électronique...etc. Celles-ci servaient de couches réfléchives dans la fabrication des miroirs, de couches antireflets, dans la verrerie, comme couches abrasives ou protectrices ou encore comme couches conductrices dans les dispositifs électriques. Au milieu du 20^{ème} siècle, le développement de l'électronique dévoila de nouveaux horizons et apporta à la technologie des couches minces un intérêt majeur. Delà sont apparus les circuits intégrés qui utilisent des matériaux en couches minces au lieu des matériaux habituels à l'état massif ce qui constitua un pas vertigineux vers la minimisation des dispositifs.

En effet, vers la fin des années cinquante, les couches minces ont été extrêmement utilisées essentiellement dans la réalisation des dispositifs électroniques, ensuite au début des années soixante, Weimer a proposé les premiers transistors à films

minces (TFTs) à base de CdS [4], néanmoins leur instabilité a constitué un obstacle à leur utilisation industrielle.

Vers le milieu des années soixante, d'autres domaines d'application des couches minces sont apparus, comme les SAWs (onde acoustique de surface). Les ondes acoustiques ont été utilisées durant plusieurs années en électronique, notamment dans les résonateurs à quartz. En 1965, le premier dispositif à ondes acoustiques de surface a été réalisé [5]. Une grande variété de couches minces fut ensuite développée. A cette époque, un matériau a révolutionné la microélectronique, le silicium amorphe (a-Si). Ce semi conducteur est à ce jour un matériau clé dans beaucoup de domaine de l'électronique, la photonique et l'optoélectronique. L'intérêt porté aux énergies renouvelables et à leur exploitation lui conféra une place privilégiée, pas seulement dans la recherche mais aussi dans l'industrie par l'apparition des premières cellules solaires en couches minces de silicium amorphe permettant ainsi la conversion énergie solaire-électricité. A savoir que la première cellule en silicium a été réalisée en 1954 et avait un rendement de 4.5% [6].

Au milieu des années quatre vingt, la technologie du silicium amorphe s'est encore développée en matière de qualité, des LEDs (diode électroluminescente) à base de a-Si ont été réalisées et ont trouvées leurs applications dans le marché des téléviseurs à cristaux liquide à base de a-Si TFT. Aujourd'hui, le développement technologique qui été concentré au part avant à près de 99% sur l'utilisation du Silicium comme matériau de base pour l'industrie photovoltaïque[7] , est allé encore plus loin en exploitant d'autres matériaux comme les oxydes en couches minces et plus particulièrement les oxydes de semi conducteurs. Ces matériaux très intéressants ont trouvé des applications variées, nous citons par exemple les SAWs à base de couches minces de ZnO pour la technologie des téléviseurs en couleurs [8-9], les téléphones mobiles et les systèmes de communications.

I.3.Définition et applications des TCO :

Un excellent Oxyde Transparent Conducteur (TCO) est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Par exemple, elles dépendent de la taille des grains, qui, usuellement croit avec l'épaisseur du film.

Les TCO les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium. Couramment les oxydes sont dopés par un métal. Cependant ce dopant métallique n'est actif que lorsqu'il se substitue au métal primaire. La bande de conduction est alors fortement perturbée par chaque atome dopant ; la diffusion des électrons de conduction est alors accrue, en conséquence la conduction et la mobilité chutent. C'est pourquoi, certains oxydes sont dopés avec du fluor, qui, lorsqu'il se substitue à l'oxygène, engendre une perturbation de la bande de valence, ce qui minimise la diffusion des électrons de conduction [10].

Ces Oxydes Transparents Conducteurs sont des matériaux très utilisés, car beaucoup d'applications recherchent cette combinaison de la transparence optique avec la conductivité électrique. Quelques-unes de ces applications sont listées ci-dessous [10] :

- Ecrans plats.
- Fenêtres antigel.
- Fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours, ...).
- Miroirs et fenêtres électrochromiques.
- Ecrans de contrôle tactile.
- Protection électromagnétique.
- Dissipation des charges électrostatiques.
- Cellules solaires : comme contact avant à travers lequel la lumière doit passer afin d'entrer dans la cellule solaire [10].
- ...

I.4. Définition d'une couche mince :

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont L'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnelle) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [11].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire

les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bi dimensionnalité sera exacerbé, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet des limites deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [12].

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est celle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un substrat sur lequel elle est construite. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influe très fortement sur les propriétés structurales de la couche [12].

L'intérêt des 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. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces ; métaux, alliages, composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères [12].

I.5. Mécanisme de croissance des couches minces :

Tous les procédés de films minces se font en trois étapes [13] :

- La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- Le transport de ces espèces vers le substrat.
- La condensation sur ce même substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide, cet étape passe souvent trois phases : la nucléation, la coalescence puis la croissance.

I.6 .Définition de ZnO :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire de type (II-VI) non toxique et large gap direct (3,3eV) ayant une grande énergie de liaison d'exciton (60meV). Il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications. Il peut également trouver des applications en optoélectronique, cathodoluminescence, photoluminescence, électroluminescence, comme sonde de produit chimique dans les

couches minces ou encore comme matériel piézoélectrique [14]. Le matériau ZnO se trouve à l'état naturel sous forme de « Zincite » (figure I.1 (a ; b)). Il peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive (figure I.1).

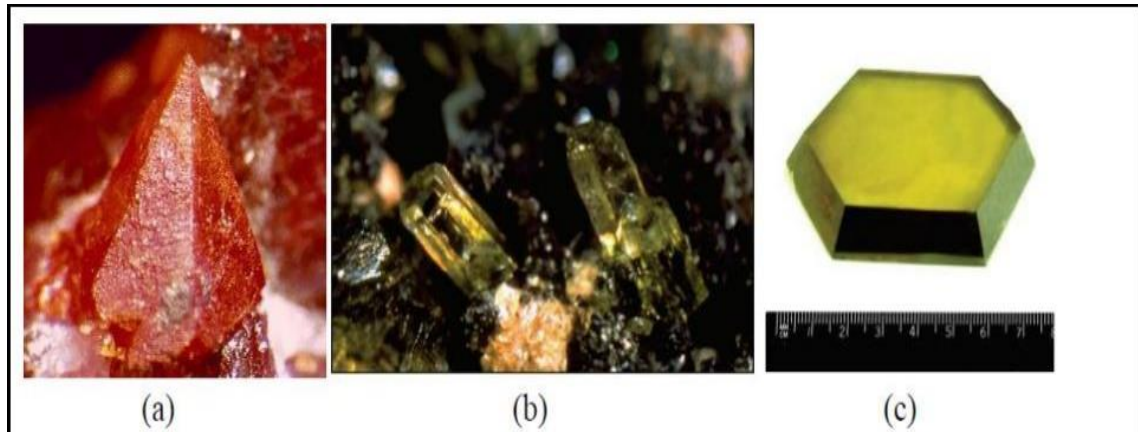


Figure I.1 : Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c). Sa couleur varie suivant les impuretés qu'il contient : sa couleur rouge par exemple, est due à la présence de manganèse au sein du matériau. A l'état pur, il est transparent [15].

I.7. Propriétés des couches minces de ZnO :

Les couches minces de semi-conducteurs font actuellement l'objet d'un grand intérêt et suscitent de nombreuses recherches, vue leurs multiples champs d'applications. Plus particulièrement, les couches minces d'oxydes. Ces matériaux contribuent efficacement aux bouleversements technologiques responsables de la performance et de la minimisation des dispositifs électroniques et optoélectroniques. Parmi ces matériaux notant le dioxyde de titane (TiO₂), le dioxyde d'étain (SnO₂), l'oxyde d'indium dopé étain (ITO) et l'oxyde de zinc (ZnO), ce dernier offre beaucoup d'avantages grâce à ses propriétés physiques très intéressantes [16].

L'oxyde de zinc, est un matériau abondant sur terre et non toxique, il est également de faible cout contrairement à d'autres matériaux comme l'ITO et le TiO₂. L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule ZnO, il est insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides et les alcools. Il est très convoité de part ces propriétés intéressantes. Ces multiples avantages font de lui un matériau qui rivalise avec les autres oxydes régnant sur le marché de l'optoélectronique en films minces. C'est dans

ce contexte que nous avons élaboré des couches de ZnO en essayant d'optimiser au maximum leur processus de fabrication [16].

I.7.1. Propriétés structurales :

La majorité des semi-conducteurs binaires du groupe II-VI cristallisent dans la structure cubique zinc blende ou hexagonale du type wurtzite ou chaque anion est entouré de quatre cations qui se situent aux sommets d'un tétraèdre et vice-versa. L'oxyde de zinc fait partie de ces composés binaires, il se situe entre les cristaux ioniques et les cristaux covalents [17]. Il se cristallise souvent sous trois structures différentes qui sont : L'hexagonale wurtzite, le cubique zinc blende et la cubique rocksalt représentées sur la figure I-2:

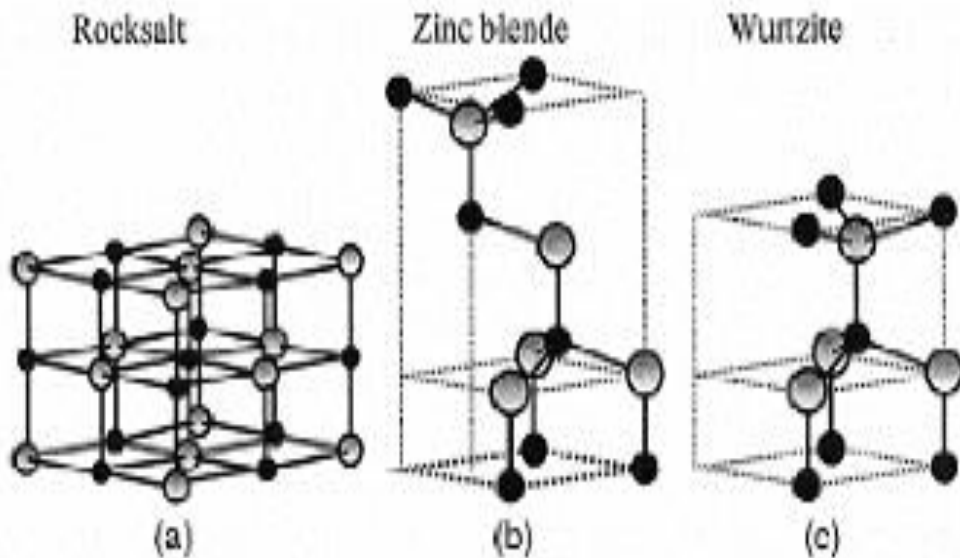


Figure I.2 : Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) rocksalt cubique, (b) zinc blende, (c) hexagonale wurtzite, (Atomes de zinc en gris et oxygène en noir)[18].

L'oxyde de zinc ZnO peut exister selon les conditions d'élaboration, sous trois types de structures différentes. La première est la structure cubique (Rock-Salt), qui apparaît sous des pressions très élevées, la seconde est la structure blende qui est instable et qui apparaît sous des pressions élevées, la troisième est la structure hexagonale stable dans les conditions normales [19].

Tableau I. 1 : Comparaison entre les propriétés des deux structures de ZnO [20].

	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

I.7.1.1. La phase wurtzite de ZnO :

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type wurtzite, représentée dans la figure 2, avec les paramètres de maille suivants :

$$a = b = 3.2499 \text{ \AA}, c/a=1.6019 \text{ \AA}, c=5.2060 \text{ \AA} [21].$$

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace P63mc [21]. Les mailles prismatiques sont constituées de 4 atomes dont les coordonnées sont :

$$\text{Zn} : (0, 0, 3/8) ; (2/3, 1/3, 7/8)$$

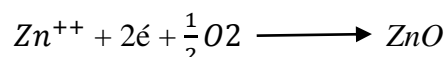
$$\text{O} : (0, 0, 0) ; (2/3, 1/3, 1/2)$$

Chaque atome de zinc est entouré de 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'homopolaire des liaisons Zn-O [22].

I.7.2. Propriétés électriques :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire de type (II-VI), il a un grand gap de l'ordre de 3.3 eV. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV. En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/cm³), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10^{-4} Ω.cm) .Une conductivité élevée ($> 5.10^3$ Ω⁻¹.cm⁻¹) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 cm²/V.s. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de ~200cm² /V.s. [23].

La réaction de formation (stoechiométrie) est la suivante :



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

Tableau I.2 : Quelques propriétés électriques de ZnO [23]..

Nature de la bande interdite	Directe
Largeur de la bande interdite à 4.2 k	3.4Ev
Largeur de la bande interdite à 300 k	3.34 ± 0.02
Type de conductivité	n et (p)
Mobilité maximale des électrons	$200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$
Masse effective des électrons	0.28 m0
Masse effective des trous	0.60 m0
Densité d'états dans BC	$3.71 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Densité d'états dans BV	$1.16 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Vitesse thermique des électrons	$2.2 \cdot 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$
Vitesse thermique des trous	$1.5 \cdot 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$
Résistivité maximale	10^6 Ω.cm
Résistivité minimale	10^{-1} Ω.cm

I.7.3 Propriétés optiques :

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc ont été étudiées par plusieurs techniques. Elles concernent l'étude de l'absorption optique, la transmission, la réflexion, la Photoluminescence ou encore le gap optique. Les propriétés optiques du ZnO montrent ainsi un intérêt pour la réalisation de diodes [24].

Les propriétés optiques des couches minces dépendent fortement de la méthode d'élaboration, la qualité des couches, le traitement thermique appliqué, le type et la concentration du dopant [25]. Le ZnO fait partie de la famille des oxydes semi conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultra violets.

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction est égal à 2. Sous forme de couche mince, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction du ZnO en couche mince varie entre 1,9 et 2,2. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. Ce phénomène correspond à la luminescence [25].

I.7.4 Propriétés magnétiques :

Les couches minces de ZnO dopées avec des métaux de transition, sont actuellement très étudiées dans le cadre des recherches sur les propriétés magnétiques des matériaux appelés " Semi-conducteurs magnétiques dilués " (DMS) [26]. En particulier, le but est d'obtenir un DMS ferromagnétique avec une température de Curie supérieure à l'ambiante.

Les principaux dopants susceptibles d'améliorer les propriétés magnétiques du ZnO sont les métaux de transitions. Il a été montré que la plupart des métaux de transition peuvent être insérés dans la matrice de ZnO avec des teneurs importantes (5 à 40 % suivant l'ion inséré) [27].

Par exemple, l'incorporation du cobalt (Co) dans la matrice du ZnO par ablation laser, a montré un couplage ferromagnétique faible avec une température de Curie proche de l'ambiante alors que pour des couches dopées magnésium (Mn) un couplage antiferromagnétique fort a été mis en évidence [28].

I.7.5 Propriétés catalytiques :

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4). En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Les couches minces de ZnO ont également été utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [29].

Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour des applications comme catalyseurs ou capteurs avec de bonnes propriétés chimiques. Un nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de Zn (OH₂). Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et Zn (OH₂) par activation ultrasonique en milieu aqueux [30].

I.7.6. Photoconductivité :

L'oxyde de zinc (ZnO) a été connu pour montrer une photoconductivité grande irrégulièrement et persistante. On peut observer le changement de la conductivité près de sept ordres de grandeur sous l'illumination UV; le retour à l'équilibre peut prendre des jours après que l'illumination a été enlevée [31].

La photoréponse observée de ZnO se compose généralement de deux composants. Le premier est une réponse photoconductrice assez typique, rapide, et reproductible, tandis que la seconde est une réponse beaucoup plus lente qui dépend fortement du gaz ambiant et de la pression pendant la mesure de photoréponse, sur des conditions de traitement, et sur l'histoire du film. Le premier processus est la photoconductivité typique, où le rayonnement UV produit des paires électron-trou, de ce fait la densité de porteurs libres augmente. Le deuxième processus est presque toujours attribué à la sorption chimique et au photodesorption de l'oxygène sur la surface de film et/ou joints de grain, entraînant la modulation de la surface et/ou les régions de déplétion de joints de grain et une modulation correspondante de la charge piégée pour libérer les charges dans le film. [31].

I.8. Les dopants du ZnO :

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

A l'arriver du substrat une fraction de la particule de revêtement adhère (grâce aux forces de Van der Waals) ou réagissent chimiquement avec le substrat. Les particules peuvent être des atomes, molécules, ions ou fragment de molécules ionisé. Le milieu de transport peut être solide, liquide, gaz, ou le vide [32].

A/ Solide : dans cette situation le substrat est en contact avec le solide, seuls les particules qui diffusent du solide vers le substrat forment une couche. Souvent il est très difficile d'obtenir des films minces par contact entre solides exemple : la diffusion de l'oxygène de la silice pour former une couches mince SiO₂ sur un substrat de silicium.

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

C/ Gaz ou vide : dépôt CVD la différence entre le milieu gazeux et le vide est le libre parcours moyen des particules. Il n'existe pas une méthode standard de dépôt de couche mince qui peut être utilisée dans les différentes situations. La préparation de substrat est souvent une étape très importante pour les dépôts de couche mince afin d'obtenir une bonne adhésion. Pour caractériser les différents processus de dépôt il faut spécifier les paramètres suivants :

- le milieu transporteur (solide, liquide, gaz ou vide).
- La nature des particules de revêtement (atomes, molécules, ions).
- La méthode d'introduction du matériau de revêtement dans le milieu (mélange, dissolution, évaporation, réaction sur une des électrodes).
- La nature de la réaction sur la surface de substrat (condensation, réaction chimique, implantation) [32].

I.8.1. Etapes à suivre pour déposer une couche mince :

Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la figure I-3 [33] :

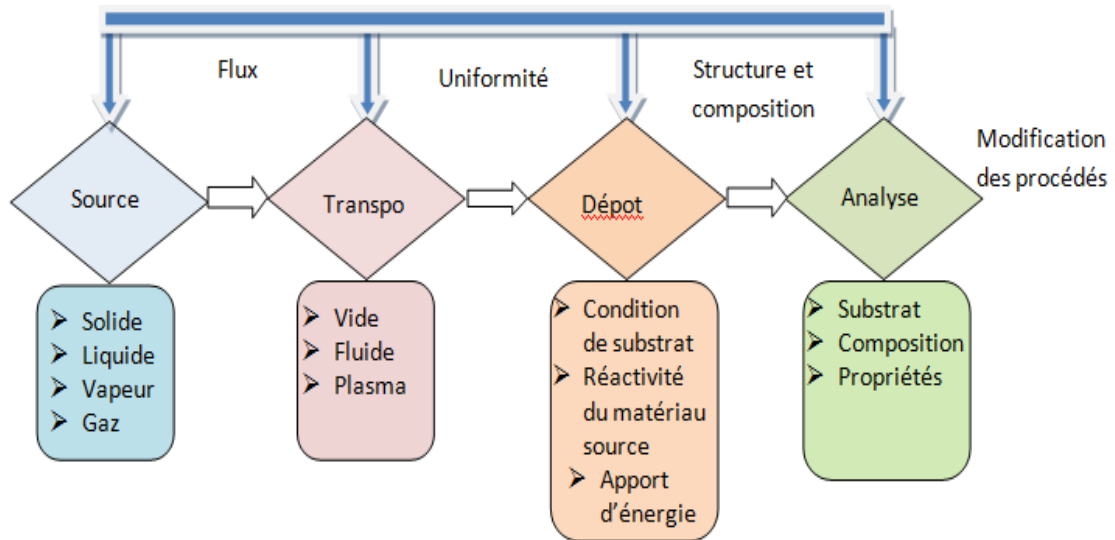


Figure I.3: Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces [33].

I.8.2. Dopage n du ZnO :

Il y a deux groupes des dopants de type n :

*Groupe III: Al, Ga, In

En substitution sur les sites Zn. Conductivité élevée ex : $6.2 \cdot 10^{-4} (cm)^{-1}$

*Groupe VII : Cl, I

En substitution sur les sites O.

I-8.3. Dopage p du ZnO :

*Groupe I : Li, Na, K, Cu, Ag.

Lacunes des sites Zn (pb solubilité faible, niveau profond dans le gap, pb en interstitiel : donneurs)

***Groupe V : N, P, As**

Lacunes en site O. (faible contribution à la conduction p). L'approche Azote (N) est la plus prometteuse. N₂, N₂O, NH₃, Zn₃N₂. Le dopage p du ZnO est un challenge important et une des clefs du développement des composants en ZnO. Non intentionnellement dopé le ZnO est un semi-conducteur de type n. Type n :

- Zn en site O.
- Zn en site interstitiel.
- Lacune O, V_O.
- Présence de H En général les semi-conducteurs ZnO, GaN, ZnS, ZnSe sont aisément dopés n et très difficilement p. (sauf pour ZnTe) [34].

I.9. Différentes techniques de dépôt de couche mince

Il existe de nombreuses techniques de dépôt des couches minces qui sont réparties en méthodes physiques et méthodes chimiques, la figure I-4 résume ces méthodes [35] :

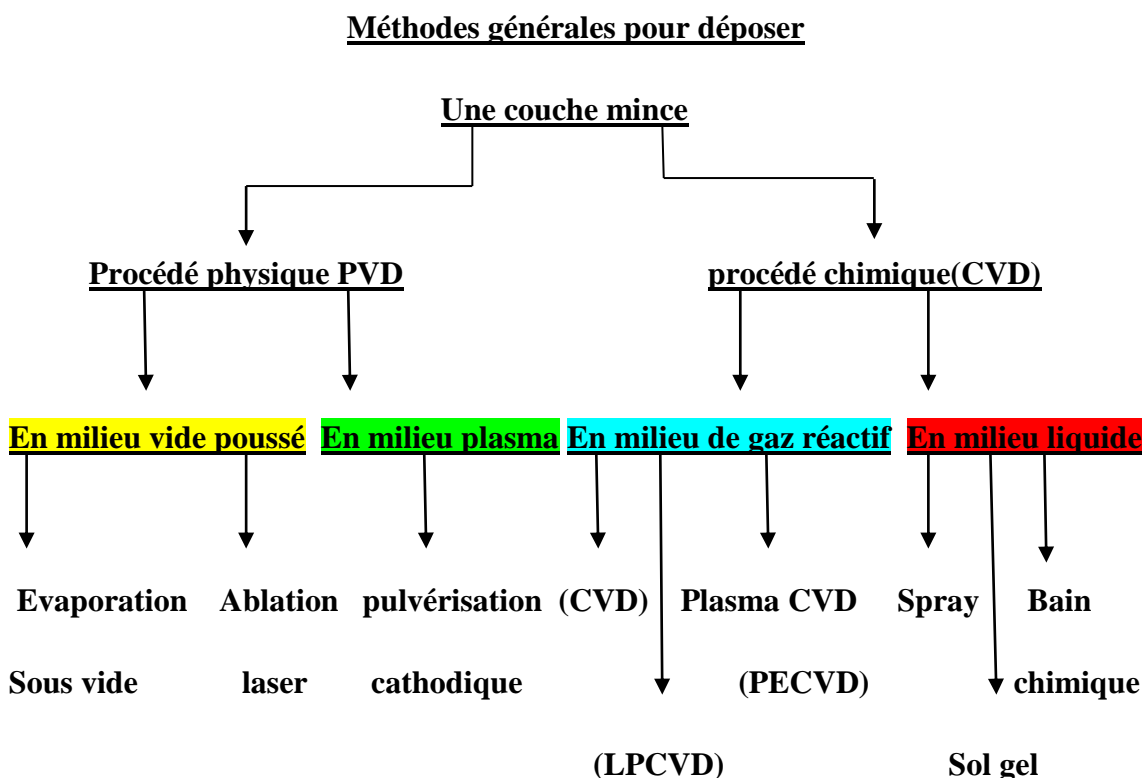


Figure I.4: classification des procédés des dépôt de couches minces [35].

I.9.1. Techniques de dépôt des couches minces :

I.9.1.1. Méthodes chimiques :

I.9.1.1. 1. Spray pyrolyse :

La technique de pulvérisation chimique réactive spray est un processus technique de traitement et est utilisée dans la recherche pour préparer des couches minces et épaisses. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de couches, la technique de spray représente une méthode de transformation très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). C'est une technique extrêmement facile pour préparer des films de n'importe quelle composition. La technique de spray n'exige pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, films poreux et pour la production de poudre. Même des multicouches peuvent être facilement préparées en utilisant cette technique souple. La méthode spray a été employée pendant plusieurs décennies dans l'industrie du verre et dans la production de pile solaire [36]

Une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer est pulvérisée en fines gouttes, soit par un système pneumatique classique ou par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons. Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de μm de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat (figure I-5) [37].

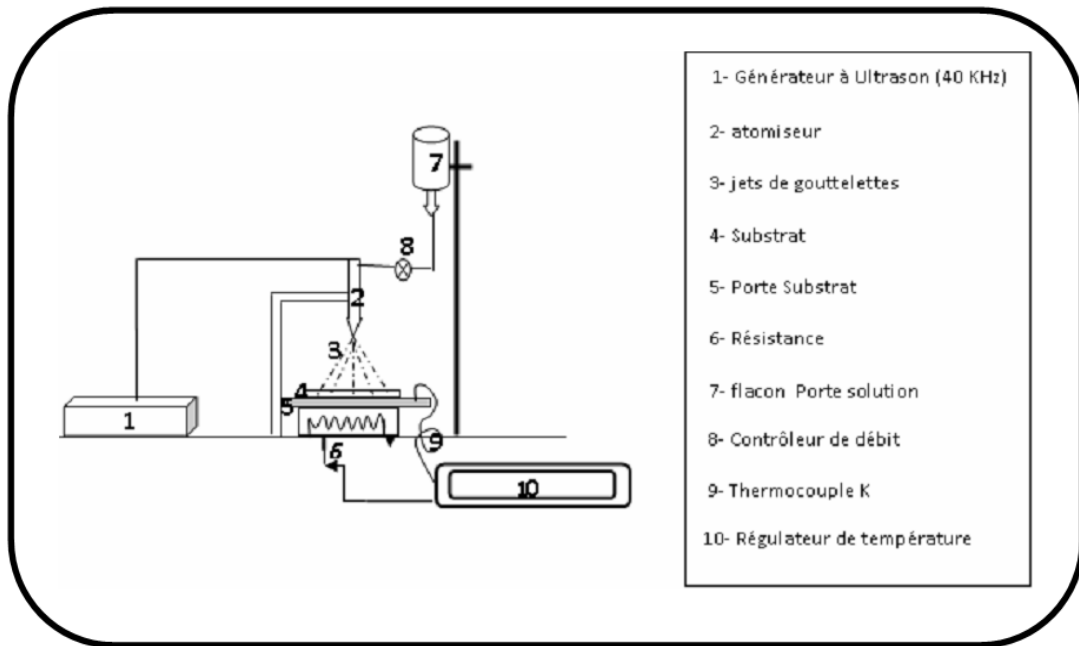


Figure I.5: Schéma de la technique de pulvérisation spray [36].

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 subits en amont du dépôt peuvent fortement influencer la croissance du dépôt,
- de la température opératoire [36].

I.9.1.1. 2 Sol-gel:

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état (GEL). Ces gels dits humides sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel)[37].

on peut décrire le processus sol-gel en quatre grandes étapes [38] :

- l'étape physico-chimique où prédominent les paramètres chimiques, c'est en fait l'étape de préparation de la solution de dépôt.
- l'étape de dépôt des couches minces où les paramètres physico-chimiques jouent un rôle important. C'est à cette étape que se forme la couche mince de gel,
- l'étape de séchage où la température joue un rôle fondamental. A ce stade se forme la couche mince de xérogel amorphe.
- l'étape de densification par traitements thermiques où les paramètres physiques et mécaniques influent grandement sur les performances de la couche finale. Dans cette étape, se forme le matériau cristallin et acquiert ses propriétés finales [38].

Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont [39] :

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

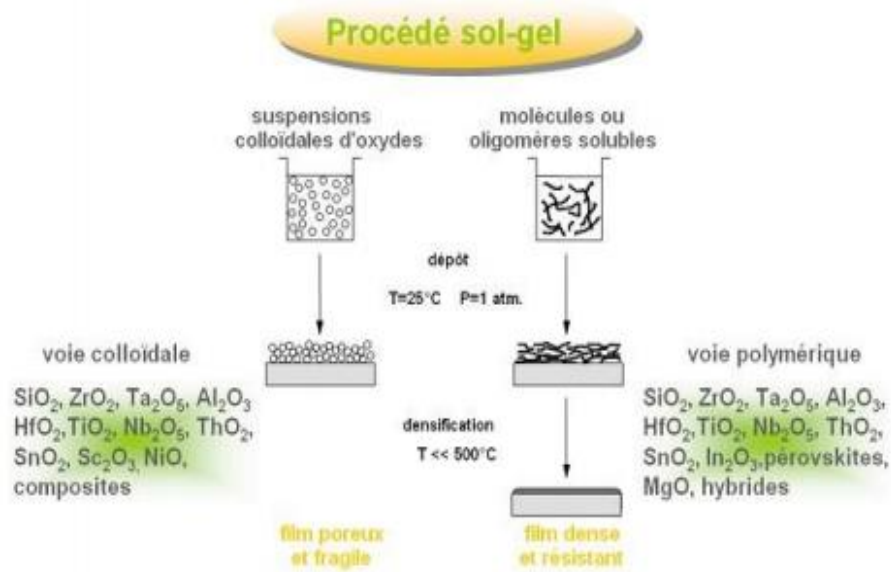


Figure I.6: représentation schématique de voies de synthèse sol-gel[39].

I.9.1.1. 3Le spin-coating :

Le Spin Coating est utilisé depuis plusieurs décennies pour le application de films minces. Un processus typique implique le dépôt une petite flaque d'une résine fluide sur le centre d'un substrat a puis faire tourner le substrat à grande vitesse (typiquement autour de 3000 tours / minute). L'accélération centripète fera en sorte que la résine se propager au bord du substrat et éventuellement au large laissant un mince film de résine sur la surface. Epaisseur finale du film et d'autres propriétés dépendront de la nature de la résine (viscosité, vitesse de séchage, pourcentage de solides, tension superficielle, etc.) et les paramètres choisis pour le processus d'essorage. Des facteurs tels comme vitesse de rotation finale, accélération et évacuation des fumées contribuer à la définition des propriétés des films revêtus[40] .

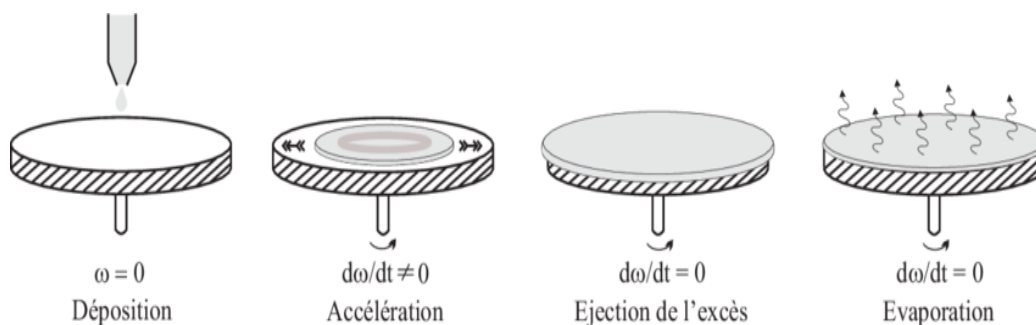


Figure I.7: Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating. ω est la vitesse de la rotation du substrat [41].

Pour résumer les principaux avantages de cette technique sont :

- une température de synthèse basse,
- le contrôle de la taille des particules,
- une pureté et une reproductibilité.

Cependant, quelques inconvénients persistent :

- c'est une chimie assez complexe,
- des difficultés de copolymérisation dans le cas des métaux de transition sont possibles,
- des couches poreuses apparaissent.

I.9.1.2. Méthodes physiques :

I.9.1.2.1. Pulvérisation cathodique :

La technique de dépôt de films minces par pulvérisation cathodique est l'un des procédés plasma le plus utilisé dans l'industrie microélectronique, notamment pour le dépôt de couches métalliques [42, 43, 44]. La particularité de ce procédé est de réaliser le dépôt d'un matériau hors équilibre thermodynamique : l'énergie nécessaire à la réaction est apportée par les espèces ionisées de la phase plasma et non sous forme thermique par chauffage comme c'est le cas en CVD. Ainsi, des dépôts de films minces denses et isolants peuvent être réalisés à des températures proches de l'ambiante, typiquement inférieures à 100 °C. De plus, la pulvérisation cathodique permet la fabrication de couches minces de matériaux complexes, tels que les alliages, ce qui n'est pas aussi aisé par évaporation sous vide. En effet il n'est pas envisageable de prendre un échantillon massif de l'alliage, de le placer dans un creuset et de l'évaporer par simple chauffage, principalement du fait que les divers constituants de l'alliage ont des points de vaporisation différents et que le chauffage à une température donnée conduit obligatoirement à des émissions de vapeurs dans des proportions différentes de celles de la source. Ceci entraîne une évolution de la composition de la source et par conséquent une évolution permanente de la composition de la vapeur et donc du dépôt. Or, les cibles utilisées en pulvérisation cathodique sont directement constitutives des matériaux alliés et permettent de reproduire au niveau de la couche une composition chimique quasi identique. Cependant, la distribution spatiale (dépendant de la masse molaire des différents éléments constitutifs du dépôt) n'est pas toujours la même d'un constituant à

un autre et il faudra parfois ajuster les paramètres électriques de la source pour être le plus proche de la composition souhaitée [45].

Ci-après les étapes nécessaires au dépôt par pulvérisation cathodique d'une couche mince [46] :

- 1- Introduction de l'argon dans l'enceinte.
- 2- Polarisation de la cathode (cible) par une tension continue.
- 3- Une décharge électrique se produit et crée un plasma d'argon.
- 4- Les ions positifs Ar^+ sont attirés du plasma par la tension négative sur la cible.
- 5- Ils viennent bombarder la cible.
- 6- Les électrons se déplacent vers l'anode et entraînent le plasma.
- 7- Un champ électrique important est créé entre l'anode et la cathode (électrons et ions ont des vitesses différentes).
- 8- Les ions positifs Ar^+ sont accélérés par ce champ vers la cathode.
- 9- Ces ions sont rapides (100 km/s) et bombardent la cible en éjectant les atomes, les ions et les électrons.
- 10- Les atomes éjectés viennent se déposer sur le substrat.

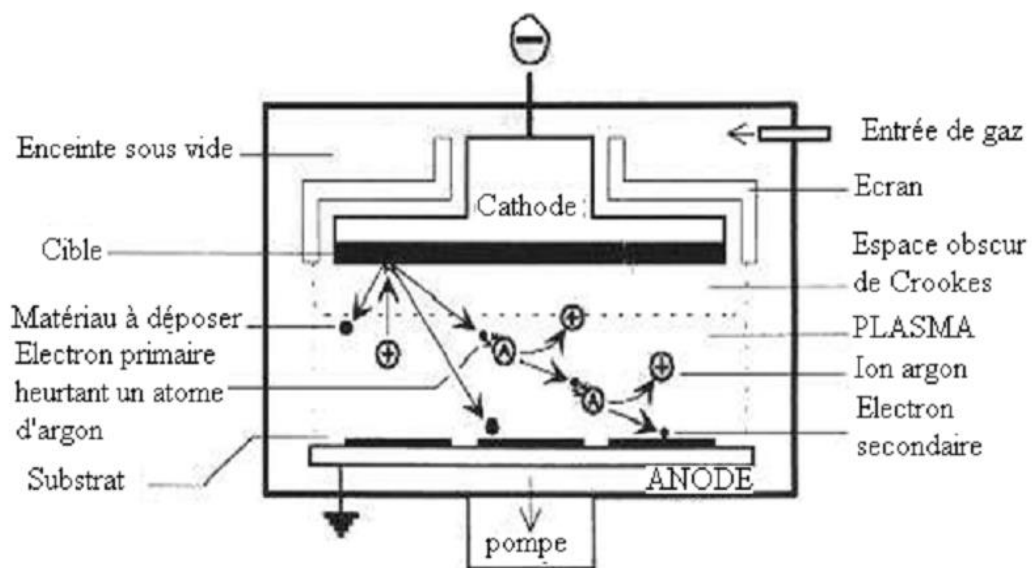


Figure I.8 : Schéma du principe de la pulvérisation [46].

I.9.1.2.2 Ablation Laser :

Le principe du dépôt de couches minces par ablation laser (Pulsed Laser Déposition) est relativement simple. Un faisceau laser impulsionnel (le plus souvent nanoseconde) est focalisé sur une cible massive, placée dans une enceinte ultravide. Dans certaines conditions d'interaction, une quantité de matière est éjectée de la cible, et peut être collectée sur un substrat placé en vis à vis. La nature et la qualité du dépôt dépendent de nombreux paramètres (énergie du laser, nature et pression du gaz résiduel dans l'enceinte, température du substrat,...). Dans tous les cas, il est nécessaire de contrôler le transport des espèces de la cible jusqu'au substrat [47].

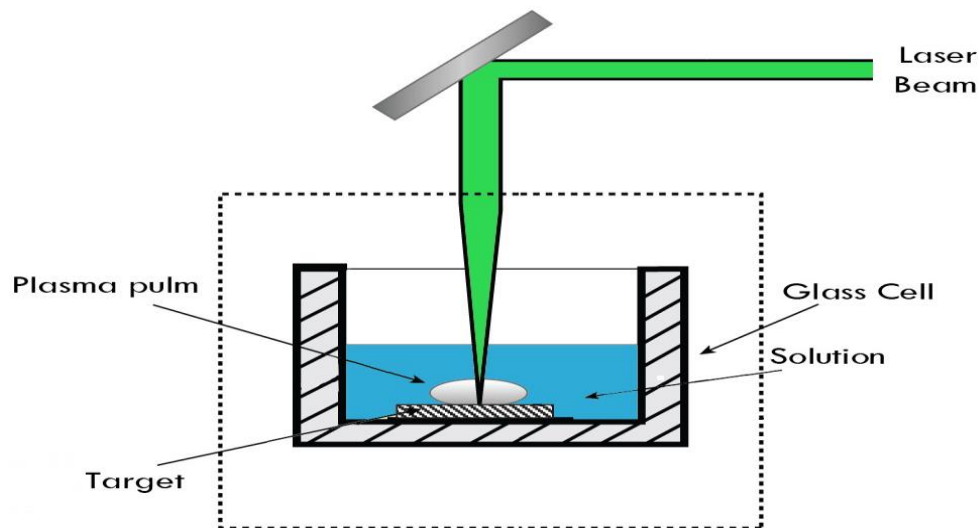


Figure I.9 : Schéma de principe de l'ablation laser [48].

I.9.1.2.3. Evaporation sous vide :

Cette technique consiste à chauffer sous vide le matériau que l'on veut déposer. L'énergie vibratoire des atomes constituant le matériau dépasse l'énergie de liaison et provoque l'évaporation, la phase vapeur se condense sur le substrat. Ceci conduit à la formation d'une couche mince. Pour éviter tous les risques de contamination, cette technique nécessite un vide poussé. Le chauffage dans cette technique s'effectue par plusieurs méthodes [49] :

1*Evaporation par effet joule

2* Evaporation par bombardement d'électrons

3* Evaporation par induction

4* Evaporation par arc électrique

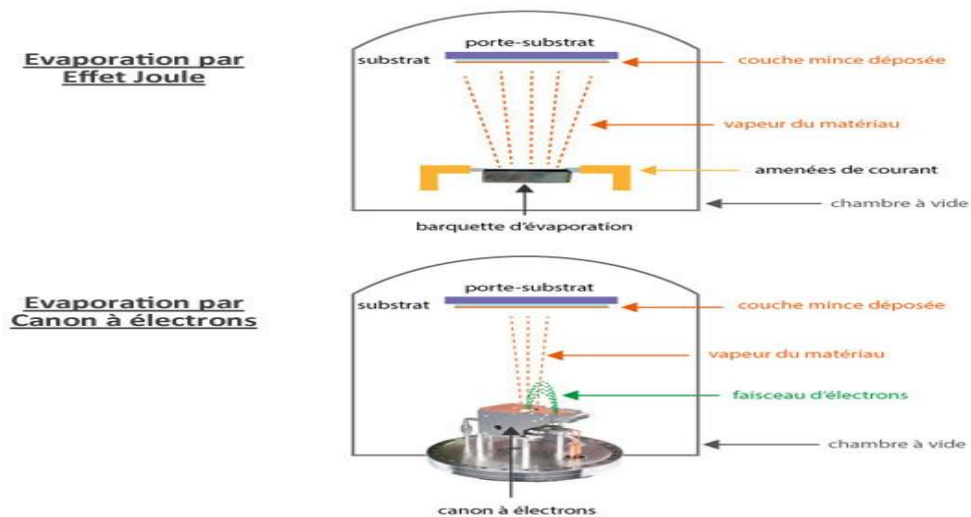


Figure I.9 : Schéma de principe de bâtis d'évaporation sous vide ,effet joule Et canon à électrons [50].

I.10. Les principaux avantages de ZnO :

Les avantages principaux de ZnO sont les suivants [51] :

- ▷ Effet piézoélectrique élevé ($e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$. parmi le plus haut de tous les semiconducteurs).
- ▷ Conductivité thermique élevée de $0.54 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (comparés a 0.5 pour la GaAs).
- ▷ La plus grande énergie de liaison d'excitons des semi-conducteurs 60 MeV (émission légère stimulée excitonique jusqu'à 550K).
- ▷ La mobilité de dérive sature à des champs plus élevés que ceux de GaN (attractant pour les dispositifs à haute fréquence).
- ▷ Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350nm.

⇒ Module de cisaillement très grand ~ 45.5 Gpa (indique la stabilité de cristal),
par exemples : 18.35 pour ZnSe, 32.60 pour la GaAs, 51.37 pour le silicium.

I.11. Différents types de défauts dans le ZnO :

Les défauts présents dans le ZnO dépendent de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau. On pourra énumérer les défauts suivants [51] :

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

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (Phonon) ou électrique (électrons, trous, excitons,.....) [51].

I.12. Applications de l'oxyde de zinc :

I.12.1. Les applications de ZnO massif [52]:

- Peintures
- Diodes lasers UV
- Cellules photovoltaïques [53]
- Des traceurs biologiques
- L'alimentation du bétail
- L'industrie pharmaceutique
- L'industrie du caoutchouc et les plastiques
- Dispositifs à onde acoustique de surface
- Capteurs à gaz conducteurs [54]
- Diodes électroluminescentes [55]
- Cellules solaires basés sur le Si-H [55]

-Sondes de gaz [55]

-Fenêtres optiques que comme électrodes pour des piles solaires [55].

I.12.2.Les applications des nanoparticules de ZnO:

-Céramique

-Produits alimentaires (additif)

-Fabrication du béton. (Additif)

-Protection contre les rayons ultraviolets

-La protection de dispositifs électroniques [56]

-Crèmes solaires.

-Caoutchouc et des cigarettes.

-Réacteurs photo catalytiques [57]

- Couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection du dioxyde d'azote.

I.13. L'acétate de zinc :

L'acétate de zinc est un composé chimique de formule $Zn [OOCCH_3]_2$ ayant souvent la structure d'un dihydrate $Zn[OOCCH_3]_2 \cdot 2H_2O$. Anhydre ou hydratée, l'acétate se présente sous l'aspect d'un solide blanc faiblement odorant et les deux formes sont utilisées en synthèse chimique et comme compléments alimentaires. Il est produit par action de l'acide acétique CH_3COOH sur du carbonate de zinc $ZnCO_3$ (smithsonite) ou du zinc élémentaire (métallique).

Les deux atomes d'oxygène du groupe acétate peuvent se lier des ions métalliques de plusieurs façons et par plusieurs types de liaison. L'acétate de zinc anhydre adopte une structure polymérique dans laquelle l'atome de zinc est coordonné à quatre atomes d'oxygène selon une géométrie tétraédrique, chacun de ces tétraèdres étant lié à ses voisins par les groupes acétate[58].

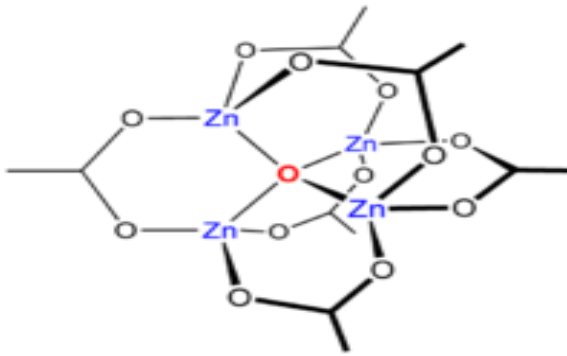
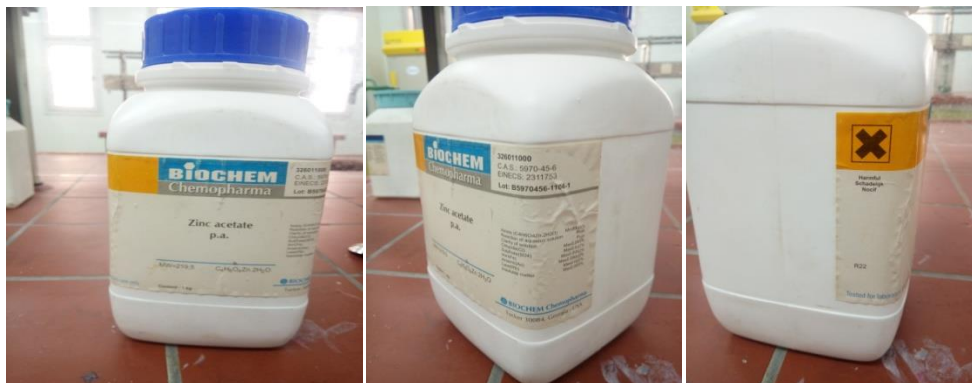


Figure I.10: Basic zinc acetate [59].

Figure I.12 : L'acétate de zinc .

I.13.1. Propriétés physiques [60] :

- Apparence : Solide cristallin, blanc à odeur d'acide acétique
- La formule moléculaire: $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$
- Formule Wt. 219.50
- État physique : Solide
- Masse moléculaire : 209,38 (g/mole)
- Densité : 1,735 g/ml à 20°C
- Point de fusion : 237°C



❖ **Références :**

- [1] D. C. Schnitzler and A. J. G. Zarbin, J. Braz. Chem. Soc. Vol. 15, No. 3 (2004) 378-384.
- [2] Q. B. Ma, Z. Z. Ye, H. P. He, L.P. Zhu, J.Y. Huang, Y. Z. Zhang and B. H. Zhao, Scripta Materialia.vol. 58 (2008) 21 -24
- [3] C.E. Benouis, A. Sanchez Juarez, M. S. Aida, S. Hamzaoui and M. Benhaliliba, Science et technologie A-N°23, juin (2005) 11 -16.
- [4] P.K. Weimer, « The TFT A New Thin-Film Transistor », dans Proceedings of the IRE, (1962) 1462-1469
- [5] R. M. White and F. W. Voltmer, Appl. Phys. Lett. Vol. 7 (1965) 314.
- [6] D. M. Chapin, C. S. Fuller and G. L. Pearson, J. Appl. Phys. Vol. 25(1954) 676-677.
- [7] M. Gavand, L. Mayet and A. Laugier, Inst. Phys. Conf. Ser., n° 74, Ch 6 (1984) 469-473.
- [8] X. Jiang, F.L. Wong, M.K. Fung, S.T. Lee, Appl. Phys. Lett. Vol. 83 (2003) 1875.
- [9] Lee JB, Lee MH, Park CK, et al. Thin Solid Films. Vol.447(2004)296.
- [10] Noua BOUHSSIRA, " ELABORATION DES FILMS MINCES D'OXYDE DE ZINC PAR EVAPORATION ET PAR PULVERISATION MAGNETRON ET ETUDE DE LEURS PROPRIETES", Thèse de Doctorat ,Université Mentouri de Constantine 01, 2013.
- [11] T. Ait Ahcene, Thèse de magister, Université de Constantine.
- [12] BOUZIDI AMEL," Etude de l'influence du dopage sur les propriétés structurales et optiques des nanostructures d'oxyde de zinc élaborées par la technique sol-gel", diplôme de Master Académique, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA, 2017.

- [13] DARANFAD OUARDA," Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique, *MEMOIRE* de Magister, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE.
- [14] Fatima BENSMAIN, "Etude théorique sur les applications actuelles du ZnO et les dopages possibles sur ce matériau", Mémoire de Master, UNIVERSITÉ ABOU BEKR BELKAID TLEMCEM, 2015.
- [15] A. TAABOUCHE, « contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser », thèse Magister, l'université Constantine, (2010).
- [16] Hannane Benelmadjat, (Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés), universite mentouri-constantine , 2011.
- [17] Hammachi Sonia (Couches minces nanocristallines et texturées d'oxyde de Zinc préparées par Sol-Gel) Université M'hamed Bougara de Boumerdès (2017).
- [18] GANA Abderrahmane," L'EFFET DE LA PRESSION SUR LES PROPRIETES DES COUCHES MINCES D'OXYDE DE ZINC (ZnO) DEPOSEES PAR SPRAY PYROLYSE", Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, 2014.
- [19] Zouheyr MAZOUZEN et Nassim BENABDESLAM," Synthèse de nanostructures de ZnO par voie chimique hydrothermale", diplôme de Master, Université A. MIRA – Béjaïa, 2014.
- [20] HAFDALLAH Abdelkader," Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique", *MEMOIRE* de Magister, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, 2007.
- [21] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H.Varghese, J.-L. Gardette, Euro. Polym. J., 38(2002).
- [22] J. Jousot-Dubien, Nouveau Traité de Chimie Minérale, vol. V, Masson & C1962.
- [23] DERBALI AMMAR. Mémoire de magister, Université Mohammed Khaider ,Biskra (2011).

- [24] KHERIFI Oumhani, " Étude des propriétés physico-chimiques des nanopoudres de ZnO:Al synthétisées par le procédé Sol-Gel", Mémoire de Master, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA, 2018.
- [25] Messaouda Bekkouche. Mémoire de master, Université Mohammed Khaider , Biskra (2014).
- [26] K-C. Kim, E-K. Kim, Y-S Kim, Superlattices and Microstructures.Vol. 42 (2007) 246– 250.
- [27] Zheng, J.C. Bouilliard, D. Demaille, Y. Bernard, J.F. Petroff, J. Cryst. Growth 274 (2005).
- [28] M. Ivill, D.P. Norton, A.F. Hebard and J. Kelly, Abs. 969, 204th Meeting, The Electrochemical Society, Inc (2003).
- [29] Lamri Sabah, " Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de ZnO Dopées par l'Indium", Mémoire de Magister, Université Mohamed kheider Biskra, 2012.
- [30] Hannane Benelmadjat, memoire de doctorat universite mentouri-constantine, 2011.
- [31] ABED SIHEM, " Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse", MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE MENTOURI – CONSTANTINE.
- [32] ABED SIHEM. Mémoire de magister, université mentouri-Constantine, (2012).
- [33] SANA HARIECH, " Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) ", MEMOIRE de Magister, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, 2009.
- [34] Jean-Louis Sentailler «Journée thématique INP Grenoble – Minatec.
- [35] Boumaraf Ibtissem et Habes Wissam, " Préparation et caractérisations des couches minces de sulfure de cadmium CdS dopées Zn"MEMOIRE de Master, UNIVERSITE LARBI BEN M'Hidi OUM EL BOUAGHI, 2016.
- [36] Sarah MENAKH, " Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO", MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE MENTOURI – CONSTANTINE, 2010.

- [37] Mounira GABIS & Hadika KISSOUS," Elaboration et caractérisation des aérogels monolithiques de ZnO : Al /SiO₂ par voie sol-gel" , Mémoire de Master, Université A.MIRA-BEJAIA, 2014.
- [38] Sarah MENAKH," Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO", MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE MENTOURI – CONSTANTINE, 2010.
- [39] <https://rescoll.fr/wp-content/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf>.
- [40] <https://louisville.edu/micronano/files/documents/standard-operating-procedures/SpinCoatingInfo.pdf>
- [41] https://www.researchgate.net/figure/Les-4-etapes-de-depot-par-la-technique-spin-coating-o-est-la-vitesse-de-la-rotation-du_fig15_30513359
- [42] A. Billard, F. Perry, "*Pulvérisation cathodique magnétron*", Techniques de l'ingénieur,Réf. M-1654, 2005.
- [43] C. Manasterski, « *La pulvérisation cathodique industrielle* », Presses polytechniques et universitaires romandes, 2005.
- [44] L. Pawlowski, « *Dépôts physiques* », Presses polytechniques et universitaires romandes, 2003.
- [45] Alexandre MORILHAT," SYNTHÈSE DE COUCHES MINCES RESISTIVES PAR PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON POUR L'ELABORATION DE RESISTANCES ETALONS CALCULABLES EN COURANT ALTERNATIF", THESE de DOCTEUR, L'UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE BELFORT-MONTBELIARD, 2011.
- [46] CHELOUCHE Salim," Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS ", MEMOIRE de MAGISTER, UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF –, 2012.
- [47] https://dossier.univ-st-etienne.fr/ltsi/www/slaser/web_couches/principe.pdf
- [48] https://en.wikipedia.org/wiki/Laser_ablation

[49] Ahlem BOUREZG," Propriétés physiques de couches minces de Co_{100-x} Pdx élaborées sous vide par évaporation thermique", THESE de Doctorat, Université Ferhat ABBAS Sétif 1,2018.

[50]<https://www.google.com/url?sa=i&source=images&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKewj046HnLDiAhWQyoUKHToKByYQjhx6BAgBEAM&url=https%3A%2F%2Fm.neyco.fr%2Fpage%2Fles-matériaux-d-evaporation&psig=AOvVaw1-i9m10nBe2tgV-IPIWUfg&ust=1558651462924298>

[51] Abdelkader Hafdallah," Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique", Mémoire de magister, universite mentouri-constantine, 2007.

[52] ELKAIEM Abdellah," Contribution au Développement des Matériaux Nano-Composites à Base de ZnO et Polymère Etude Structural et Optique", Mémoire Présenté pour obtenir le diplôme de Magister, UNIVERSITE DES FRERE MENTOURI CONSTANTINE, 2015.

[53] S. Wei, J. Lian , H. Wu, Materials Characterization 61 ,1239 – 1244 ,2010.

[54] S. Rani, P. Suri, P.K. Shishodia , R.M. Mehra , Solar Energy Materials et Solar Cells 92 ,1639–1645,2008.

[55] H. Mahdhi 1, Z. Ben Ayadi 1, J. L. Gauffier 2, K. Djessas 3and S. Alaya1, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopée au Gallium pour une application photovoltaïque, 16èmes Journées Internationales de Thermique, Marrakech (Maroc), du 13 au 15 Novembre, 2013.

[56] Z. Ben Ayadi , L . El Mir, K. Djessas , S. Alaya , Thin Solid Films 517 6305–6309, 2009.

[57] H. Kavak , E. S. Tuzemen , L.N. Ozbayraktar , R . Esen, Vacuum 83 ,540–543, 2009.

[58] https://fr.wikipedia.org/wiki/Ac%C3%A9tate_de_zinc

[59]https://www.google.com/url?sa=i&source=images&cd=&ved=2ahUKewj3_PmPlrTiAhVJ0uAKHXiXAAyQjRx6BAgBEAU&url=http%3A%2F%2Fforum.scienceamusante.net%2Fviewtopic.php%3Ft%3D1184&psig=AOvVaw2XuLDT3L_UneXQtt47Q4Zg&ust=1558787499207582

[60] HAFDALLAH Abdelkader," Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique", MEMOIRE de Magister, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, 2007.

Chapitre 02

Techniques d'analyses

II.1 Introduction :

Les méthodes d'analyse par la diffraction des RX sont utilisées dans différentes branches scientifiques en raison de l'importance que recèlent les structures cristallines dans la métallurgie, les sciences des matériaux, la chimie organique, la chimie des polymères, etc....

La représentation graphique de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ est appelée diagramme de diffraction ou diffractogramme ou encore spectre de diffraction.

L'analyse des diagrammes de diffraction conduit à l'interprétation des structures et des propriétés microstructurales des échantillons cristallisés. Mais il existe plusieurs facteurs influant sur la position, la largeur du pic et sur l'intensité diffractée dont la dispersion spectrale, la réfraction, le facteur d'absorption et le facteur de Lorentz.

II . 2.LES PARAMETRES DE PROFIL DE RAIE :

II .3. Paramètre position :

II . 3.1. Position du maximum d'intensité :

Un paramètre très souvent utilisé comme paramètre de profil est l'angle 2θ où l'intensité est maximale.

II .3. 2. La position du centre gravité :

Le centroïde ou le centre de gravité de la surface du profil de raie s'utilise également pour définir la position d'une raie de diffraction. Le centroïde est défini par :

$$\langle 2\theta \rangle = \frac{\int (2\theta) I(2\theta) d(2\theta)}{\int I(2\theta) d(2\theta)}$$

II .4. LARGEUR D'UN PIC DE DIFFRACTION :

II .4.1. Largeur intégrale :

La largeur intégrale β : est égal au rapport de l'intensité intégrale de la distribution $I(2\theta)$ à la valeur de l'intensité I_{\max} . c'est à dire égal au rapport de la surface de profil à la valeur de l'intensité (Laue (1926) [1]):

$$\beta = \frac{\int I(2\theta).d(2\theta)}{I_{\max}}$$

Si le profil est asymétrique on utilise β_1 et β_2 qui sont respectivement les largeurs intégrales à gauche et à droite de la position de I_{\max} .

II .4.2. La largeur à mi-hauteur (FWHM) :

La largeur à mi-hauteur est une distance angulaire entre deux points. La droite horizontale passant par la moitié de l'intensité maximale coupe le profil en deux points. La distance entre ces deux points est connue sous la nom de largeur à mi- hauteur et elle noté FWHM (Full of With at Hall Maximum). Ce paramètre est souvent noté par 2ω , (Scherrer (1918). [2])

$$\Delta(2\theta) = 2\omega = 2\theta_2 - 2\theta_1$$

où $2\theta_2$ et $2\theta_1$ sont respectivement les deux angles pour lesquels l'intensité vaut la moitié de l'intensité maximale.

II.4.3. Le facteur de forme :

Le facteur de forme défini par $\phi = FWHM / \beta$, est généralement inférieure à l'unité pour les profils de raie. Il est utilisé pour caractériser le type du profil (en particulier, ϕ est compris entre 0.63 et 0.93 pour les profils de type voigtien) (Longford [3]).

Les grandes valeurs de ϕ indiquent une chute rapide des intensités en queue de courbe, les petites valeurs de ϕ indiquent une baisse lente des intensités au delà de l'angle où l'intensité est maximale.

II.5. Conditions géométriques de la diffraction des rayons X :

Dans une poudre polycristalline, chaque grain est constitué d'un amas de domaines monocristallins pouvant diffracter les rayons X d'une manière cohérente. Si toute la matière diffractante se réduit à un seul domaine cohérent, c'est-à-dire un monocristallin, chaque plan réticulaire (hkl) donnerait une raie de diffraction. L'intensité de cette raie ne doit être différente de zéro que lorsque l'angle θ formé par le plan (hkl) et les conditions géométriques de la diffraction des rayons X obéissent à la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

Où d_{hkl} représente la distance interréticulaire des plans (hkl). La diffraction d'un réseau cristallin est une représentation graphique de l'intensité en fonction de l'angle 2θ .

λ Est la longueur d'onde du rayonnement X.

N est l'ordre de la réflexion.

Cette formulation implique en fait la réalisation de trois conditions:

- * L'ordre tridimensionnel du cristal est sans défaut.
- * Les dimensions du cristal sont infinies par rapport à la distance entre deux centres diffractant adjacents.
- * Les dimensions de l'échantillon sont négligeables et le faisceau des rayons X est monochromatique de longueur d'onde λ .

II.6. L'intensité d'un pic de diffraction :

L'énergie mesurée par le compteur est appelée "intensité intégrée", elle est définie par la surface en dessous du pic c'est-à-dire limitée par celui-ci. L'intensité intégrée est beaucoup plus intéressante que l'intensité maximale, car la première est plus influencée par le réglage de l'appareil. L'évaluation de cette intensité est aisée dans le cas, assez rare, des réflexions qui ne se chevauchent pas. Lorsque la superposition des raies devient importante, ce qui est la situation habituelle à

l'exception des données de très haute résolution et /ou les structures les plus simples, les intensités intégrées ne peuvent être obtenues que par ajustement du profil. Il faut noter que l'équation de l'intensité diffractée dépend de la géométrie de diffraction employée.

II. 6. 1. L'intensité du fond continu :

Cette intensité est la somme d'une contribution instrumentale et d'une contribution de l'échantillon.

II. 6.1.1. Fond continu instrumental :

Il peut provenir du rayonnement utilisé, du diffractomètre ou de l'environnement de l'échantillon ou encore du détecteur.

II.6.1.2. Fond continu d'échantillon :

Il a pour origine soit d'autres processus d'interaction du faisceau incident avec l'échantillon, soit de certaines particularités structurales de l'échantillon.

Alors que les premiers processus génèrent un fond continu monotone, les derniers sont à l'origine d'un signal plus ou moins structuré.

II.6.2. Facteur d'atténuation de l'intensité diffractée :

II.6.2.1. Facteur de multiplicité :

Le facteur de multiplicité est le nombre de plans dans la même famille et ayant la même distance interréticulaire, car les réflexions de ces plans se superposent pour donner un seul pic de diffraction pour le même angle θ ce qui fait augmenter l'intensité du pic.

II.6.2.2. Facteur de température :

Lorsque la température augmente, il en résulte:

- une expansion de la maille primaire ce qui provoque des changements dans les distances interréticulaires d , donc dans les positions des raies de diffraction 2θ .
- une diminution de l'intensité du pic de diffraction.

- une augmentation de l'intensité du fond continu.

II.6.2. 3. L'orientation préférentielle :

Une condition essentielle pour l'étude de tout échantillon destiné à une expérience de diffraction est l'orientation aléatoire des cristallites les uns par rapport aux autres. Lorsqu'on s'écarte de cette règle, on parle alors de texture ou d'orientation préférentielle. La texture peut provenir soit de l'échantillon lui-même (alliage ou céramique massif texturé) soit de la méthode de préparation de l'échantillon pulvérulent.

II.6.2. 4. L'extinction :

On peut distinguer deux types d'extinction :

II.6.2.4.1. Extinction primaire :

Lors de la diffraction, le faisceau primaire subit un changement de phase de $\pi/2$. Ce faisceau diffracté peut subir une nouvelle diffraction ce qui le mettra en opposition de-phase avec le faisceau primaire, avec lequel il va interférer de façon destructive, contribuant ainsi à réduire son intensité. Cet effet est surtout marqué pour les réflexions présentant un facteur de structure élevé.

II.6.2.4.2. Extinction secondaire :

Elle résulte de l'atténuation progressive du faisceau incident par les plans successifs qui diffractent. Les deux effets se rencontrent donc surtout pour les cristaux épais et parfaits. Mais cet effet importe généralement peu dans le cas des poudres, celle-ci étant broyée le plus finement possible.

II.6. 2.5. Facteur de polarisation :

A sa sortie du tube cathodique, un faisceau de RX n'est pas polarisé. Mais lorsque ce faisceau est diffracté par un cristal, il devient partiellement polarisé. Il en résulte une atténuation que l'on peut représenter par le facteur P appelé facteur de polarisation et il est donné par:

$$P = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta)$$

II.6.2.6. Facteur de Lorentz :

L'intensité du faisceau diffracté dépend de la vitesse avec laquelle le nœud du réseau réciproque traverse la sphère d'Ewald, l'augmentation de cette vitesse diminuera l'intensité diffractée d'un facteur L (Lebail [4]) :

$$L = \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

II. 6.2.7. Correction de Lorentz-polarisation des profils de raie :

II. 6.2.7.1. Expression du facteur Lorentz-polarisation :

Les deux effets précédents sont exprimés par terme unique appelé facteur de Lorentz polarisation LP.

Dans le cas où on utilise un monochromateur, ce facteur est donné par l'équation suivante (Warren [5]):

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\alpha}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

La variation de ce facteur peut être négligée surtout lorsque les profils sont peu larges et dans des angles moyens car il comprend des fonctions trigonométrique de θ qui varient lentement dans la zone des angles moyens.

II. 7. Origine des profils de raie :

Selon le théorème de superposition, le profil de diffraction observé expérimentalement est l'opération mathématique dite produit de convolution donnée par :

$$h(x) = f(x) * g(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)g(x-y) Dy \quad (1)$$

Où :

- $f(x)$ est le profil de raie vrai ($f(x)$ ne dépend que des propriétés intrinsèques du cristal).
- $g(x)$ représente la fonction instrumentale de l'appareil.

x et y définissent l'écart angulaire de chaque point à l'angle 2θ maximum du pic.

II. 7.1. Fonction instrumental $g(x)$:

La fonction instrumentale représente l'ensemble des aberrations dues à l'appareillage. Le nombre des aberrations instrumentales étant élevé, une bonne solution pour décrire cette fonction est de l'établir expérimentalement.

Pour cela, on choisit un échantillon, de préférence du même type que le matériau analysé, dont les différents facteurs physiques (la taille des grains, contraintes ...) influençant le profil de raie ont été minimisés, voire annulés, par un choix approprié des caractéristiques du matériau (avec des grains d'une taille suffisante) et ayant subi des traitements thermiques appropriés pour annuler ou réduire l'ensemble des contraintes.

Une autre approche est d'utiliser un échantillon standard polycristallin (par exemple le feldspath orthose, le BaF_2 , le quartz, ...) avec des tailles de grains supérieurs à $10\mu m$ et sans contraintes externes et internes.

Pour obtenir la fonction vrai du pic de diffraction X à partir de la fonction observée, il faut corriger celle ci en utilisant la fonction instrumentale trouvée à partir du standard.

La figure II-1 montre le pic d'un échantillon standard (pic 1 représentatif du quartz à gros grains et sans contraintes internes) et le pic de l'échantillon analysé.

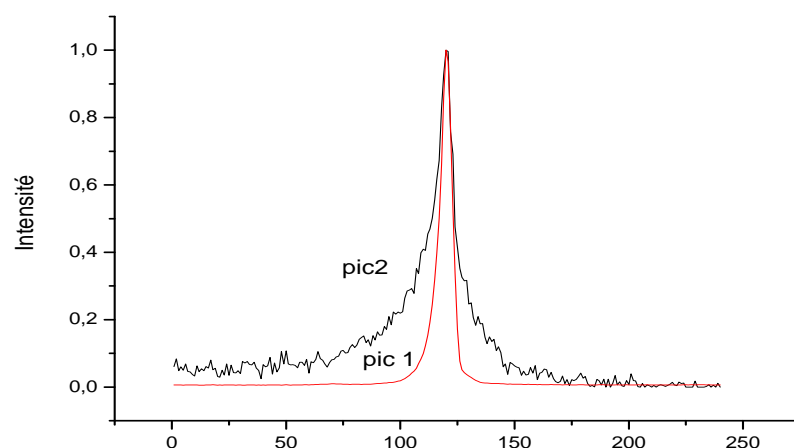


Figure II.1 : pic du standard(1) et pic de l'échantillon(2)

Nous remarquons, entre autre, l'élargissement du pic 2 par rapport au pic 1. Cette élargissement supplémentaire est dû essentiellement aux effets intrinsèques de l'échantillon analysé : effet de taille de grains et éventuellement l'effet des contraintes internes (si elles existent).

Il y a lieu de remarquer aussi le profil irrégulier du pic 2 reflétant les différentes populations de grains et/ou les effets de contraintes.

II.7. 2. La fonction intrinsèque ou profil vrai $f(x)$:

Lors d'un enregistrement d'un diagramme de diffraction par les poudres, il est courant d'observer que les formes ou les largeurs des raies ne correspondent pas à la fonction de résolution instrumentale qui serait mesurée par exemple à l'aide d'un échantillon de référence. Cet élargissement intrinsèque supplémentaire est dû à la microstructure de l'échantillon et provient essentiellement de deux effets : effet de taille et effet de contraintes.

Pour trouver le profil vrai de l'échantillon ($f(x)$), on utilise ce qui est appelé une opération de déconvolution que nous allons décrire dans le prochain paragraphe.

II.8. Les types de fonctions représentant le profil de raie :

Dans les méthodes utilisant la largeur intégrale β pour l'analyse des profils, des fonctions symétriques sont très souvent utilisées pour modéliser les profils. Les premières fonctions proposées ont été des fonctions de Gauss et de Cauchy-Lorentz. Plusieurs fonctions, combinaisons des deux formes limites Gaussienne et Lorentzienne, décrivent souvent mieux les profils de raies. Ces fonctions sont répertoriées dans le tableau I, 1 La fonction de Voigt est la convolution de deux distributions limites: une lorentzienne de largeur intégrale β_L et une gaussienne de largeur intégrale β_G . La fonction de Pseudo-Voigt est la sommation de composantes lorentzienne et gaussienne avec une proportion de mélange qui varie entre

Deux valeurs limites 0 et 1. La fonction de Pearson VII est dérivée d'une lorentzienne avec le facteur de forme m , elle devient une lorentzienne quand m est égal à 1 et une gaussienne quand m tend vers l'infini. Dans notre étude, nous avons utilisé les fonctions de Voigt et Pseudo-Voigt.

Techniques d'analyses

Tableau II.1 : Fonctions généralement utilisées pour modéliser les profils de diffraction.

Expression de la fonction	Type de fonction	Symbole	Paramètres
$I_0 \exp(-\pi x^2 / B_G^2)$	Gauss	G	2θ et B_G
$I_0 (1 + (\pi x / B_c)^2)^{-1}$	Cauchy Lorentz	C	2θ et B_c
$I_0 \int C(z)G(x-z)dz$	Voigt	V	$2\theta, B_c$ et B_G
$I_0 (\eta C(x) + (1-\eta)G(x))$	Pseudo Voigt)	PV	$2\theta, B_c$ et B_G
$I_0 (1 + x^2 / ma^2)^{-m}$ $1 \leq m \leq \infty$ $a = \frac{B\Gamma(m)}{((m\pi)^{\frac{1}{2}}\Gamma(m-\frac{1}{2}))}$	Pearson VII	PVII	$2\theta, B, m$ et Γ (Γ est la largeur à mi hauteur)

II.9. Méthodes de déconvolution des profils de raie :

Comme nous l'avons dit avant, le profil observé $h(2\theta)$ d'une raie de diffraction est la convolution de deux fonctions : une fonction $f(2\theta)$ due à la microstructure de l'échantillon et une fonction $g(2\theta)$ qui caractérise l'élargissement instrumental :

$$h(2\theta) = g(2\theta) * f(2\theta).$$

La déconvolution est une opération qui permet de corriger les profils de raies observés $h(2\theta)$ de l'élargissement instrumental : à partir des valeurs de $h(2\theta)$ et $g(2\theta)$, la déconvolution fournit la fonction $f(2\theta)$. Nous décrivons brièvement, ci-dessous, quelques unes des méthodes de déconvolution.

II.9.1. METHODE DE STOKES :

II.9.1.1. Principe de la méthode :

La méthode de Stokes [6] s'appuie sur une propriété de la transformée de Fourier, à savoir que la transformée de Fourier d'un produit de convolution de deux fonctions est égal au produit des transformées de Fourier des deux fonctions.

Si les fonctions $f(x)$ et $h(x)$ sont définies sur l'intervalle angulaire $[-a/2, a/2]$. Les deux fonctions sont nulles en dehors de cet intervalle, a étant le domaine angulaire sur lequel s'étend la fonction $h(x)$ la plus large. L'équation (2) devient :

$$h(x) = \int_{-a/2}^{+a/2} f(y)g(x-y) dy$$

Les trois fonctions intervenant dans (2) peuvent s'écrire sous forme de série de Fourier, en utilisant la forme complexe :

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} F(n) \exp(-2\pi i n \frac{x}{a});$$

$$g(x) = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} G(n) \exp(-2\pi i n \frac{x}{a});$$

$$h(x) = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} H(n) \exp(-2\pi i n \frac{x}{a}).$$

Dans ces conditions les coefficients $F(n)$, $G(n)$ et $H(n)$ s'écrivent:

$$F(n) = \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{+a/2} f(x) \exp(2\pi i n \frac{x}{a}) dx ;$$

$$G(n) = \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{+a/2} g(x) \exp(2\pi i n \frac{x}{a}) dx ;$$

$$H(n) = \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{+a/2} h(x) \exp(2\pi i n \frac{x}{a}) dx .$$

En reportant les expressions $f(x)$ et $g(x)$ dans (2) on a :

$$F(n) = \frac{H(n)}{aG(n)}.$$

En partant de ces fonctions expérimentales $h(x)$ et $g(x)$, on obtient les coefficients $F(n)$ à partir desquels $f(x)$ est synthétisée. Les coefficients $F(n)$ ne sont pas toujours réels et peuvent comporter une partie imaginaire. Ainsi, on a:

$$F(n) = Fr(n) + i Fi(n)$$

$$G(n) = Gr(n) + i Gi(n)$$

$$H(n) = Hr(n) + i Hi(n)$$

Les coefficients $Fr(n)$ et $Fi(n)$ sont donnés par :

$$Fr(n) = \frac{1}{a} \frac{Hr(n)Gr(n) + Hi(n)Gi(n)}{G_r^2(n) + G_i^2(n)}$$

$$Fi(n) = \frac{1}{a} \frac{Hi(n)Gr(n) - Hr(n)Gi(n)}{G_r^2(n) + G_i^2(n)}$$

Avec :

$$G(n) = Gr(n) + i Gi(n) = \frac{1}{a} \left(\int_{-a/2}^{+a/2} g(x) \cos\left(2\pi n \frac{x}{a}\right) dx + i \int_{-a/2}^{+a/2} g(x) \sin\left(2\pi n \frac{x}{a}\right) dx \right)$$

Il en est de même pour $H(n)$ ($g(x)$ est remplacée par $h(x)$). Le calcul de $Fr(n)$ et $Fi(n)$ se fait donc à partir des coefficients de Fourier $Gr(n)$, $Gi(n)$, $Hr(n)$ et $Hi(n)$ qui peuvent être évalués d'après les données expérimentales. La synthèse du profil vrai peut être réalisée à l'aide de l'équation :

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} \left\{ Fr(n) \cos\left(2\pi n \frac{x}{a}\right) + Fi(n) \sin\left(2\pi n \frac{x}{a}\right) \right\}.$$

II.9.1.2. Mise en œuvre de la méthode de Stokes :

Pour réaliser l'opération de déconvolution des profils de raies sans aucune hypothèse de forme sur les profils, nous sommes partis d'une version existante [7] que

Techniques d'analyses

nous avons développée afin de l'adapter à nos besoins en particulier pour y apporter des modifications pour minimiser l'effet de troncature et les aberrations qui peuvent résulter lorsque les profils vrai et expérimental sont de largeur comparable.

Le programme est écrit en langage Fortran pour Windows. L'expression du langage est de niveau standard, ce qui permet une adaptation simple à d'autres plateformes. Pour l'évaluation numérique de l'intégrale, la quadrature a été réalisée à l'aide de la formule de Simpson.

Pour vérifier et trouver les meilleures conditions de l'utilisation du programme, nous avons été amenés à étudier des profils théoriques dont les fonctions sont connues. En particulier, ces profils doivent posséder des formes lorentziennes ou gaussiennes et les fonds continus doivent être rapidement atteints afin d'alléger les calculs ; les fonctions doivent aussi être déconvoluables analytiquement afin de pouvoir effectuer les comparaisons qui s'imposent. En tenant de ces contraintes, les fonctions normalisées suivantes ont été retenues :

$$\begin{aligned} *f(x) &= \exp(-x^2) & *g(x) &= \exp(-2x^2) \\ *h(x) &= \exp(-2/3x^2) (\pi/3)^{1/2} \end{aligned}$$

Une première chose dont il faut s'assurer est que le profil $f(x)$ théorique, synthétisé par les coefficients de Fourier calculés à partir de $f(x)$ théorique et celui synthétisé par les coefficients évalués par la méthode de Stokes doivent coïncider. Ceci permet de vérifier la bonne approche par la méthode de Stokes.

Il est bien connu que lorsque le nombre d'harmoniques augmente, le profil de raie f présente des oscillations de faibles amplitudes sur les queues des courbes, mais aussi des aberrations notables. D'un autre côté, une valeur trop faible pour le nombre d'harmoniques introduit des pics fantômes, pics pouvant parfois être de grandes amplitudes. Cette dernière aberration est causée par l'effet de troncature.

Le choix du nombre d'harmoniques est donc décisif quant à la validité des résultats trouvés par la méthode de Stokes. La réalisation de plusieurs tests nous ont permis de pondérer ce nombre. La nouvelle version du programme intègre une évaluation automatique du nombre d'harmoniques, ce qui a réduit d'une manière notable le risque d'erreur sur le profil vrai.

Pour les applications numériques, les profils de raies $h(x)$, $g(x)$ et $f(x)$ ont été normalisés à 1. La figure II-2 donne l'allure de $h(x)$, $f(x)$ et $g(x)$.

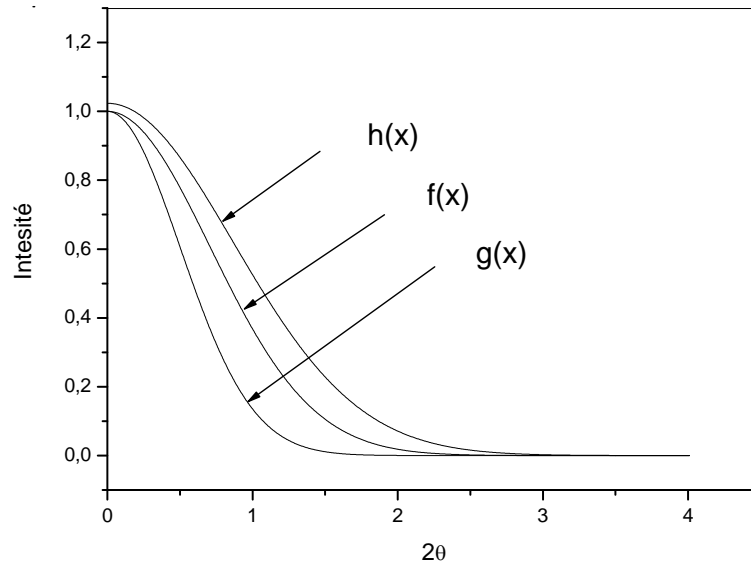


Figure II-2: Les fonctions théoriques ayant servi aux tests.

II.10. Autres Méthodes:

II.10. 1. Méthode L.W.L (Louër, Weigel et Louboutin):

Dans cette méthode, on définit un domaine d'intégration en dehors duquel la fonction $g(x)$ sera considérée comme nulle. Pratiquement, les expériences de diffraction des rayons X satisfont généralement, en première approximation, à cette définition. La fonction $g(x)$ a alors pour valeurs celles du fond continu expérimental. Nous considérons donc la fonction $g(x - y)$ de l'équation (1), nulle pour [8]:

$$x - y < -a \quad \text{et} \quad x - y > +a,$$

C'est à dire pour:

$$y > x + a \quad \text{et} \quad y < x - a,$$

Le problème revient donc à résoudre l'équation suivante :

Techniques d'analyses

$$h(x) = \int_{x-a}^{x+a} f(y)g(x-y)dy \quad (3)$$

où $h(x)$ et $g(x)$ sont des fonctions discrètes connues, c'est à dire des fonctions qui sont définies point par point à l'aide d'un pas de préférence constant. Il s'agit de déterminer $f(x)$. On arrive ainsi à remplacer l'équation (3) par un système d'équations linéaires comme nous allons le voir juste après.

Dans la relation (3), si on suppose que $f(x)$ est connue en chaque point y_i , ce qui n'est pas le cas bien sûr, on peut utiliser une des méthode numérique d'intégration pour calculer le membre de droite. Dans ce membre, le terme $g(x-y)$ est connu et le résultat de l'intégration va être une forme linéaire de $f(y_i)$. Par exemple, si la méthode d'intégration utilisée est la méthode du trapèze, le second membre de l'équation (3) est :

$$h(x) = \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{F(x_i) + F(x_{i+1})}{2} \right) \cdot pas \quad \text{Avec } F(x) = f(x) \cdot g(x-y) \cdot pas$$

Où *pas*: est la valeur de discrétion angulaire de la mesure de l'intensité diffractée.

On voit bien, puisque $h(x)$ est connue, que l'équation (3) revient à un système d'équations linéaires dans lequel les inconnues sont les $f(y_i)$. On peut écrire :

$$h = Af \quad (4)$$

Dans le relation (4) :

- A : est un opérateur linéaire qui dépend de g . Cet opérateur est instable .Il s'agit de la matrice qui exprime la relation (5) à l'aide d'une formule de quadrature ;

- f : est la vectrice colonne des valeurs $f(y_i)$;

- h : est le vecteur formé des valeurs $f(y_i)$.

La matrice A est donnée par :

$$A_{ij} = \int_{x_i-a}^{x_i+a} \frac{\sin(y_i - y) \frac{\pi}{\theta}}{(y_i - y) \frac{\pi}{\theta}} g(x - y) dy \quad (5)$$

II.10. 2. Méthodes Simplifiées:

Parallèlement aux méthodes d'analyse faisant appel aux déconvolution rigoureuses précédentes, des méthodes simples sont souvent employées pour séparer les largeurs des fonctions convolutées. L'erreur intrinsèque à ces méthodes a été traitée notamment par Delhez et al. [9], Langford *et al.* [10] et Zorn [11]. Pour être fiable, la qualité de l'enregistrement, avec des temps suffisamment longs, est requise. Ceci rend difficile l'étude de composés de basse symétrie où le chevauchement des raies est plus important. En outre, dans ces méthodes, la déconvolution s'effectue toujours à partir d'hypothèses sur les profils des composantes mises en jeu. Les résultats microstructuraux qui en découlent peuvent différer notablement d'une hypothèse à l'autre.

Grâce à des méthodes de Fourier proposées par Gangulee [12] et Mignot & et Rondot [13], qui s'appliquent à des raies individuelles, l'exploitation des diagrammes de basse symétrie devient possible. Néanmoins, des restrictions sont introduites dans ces méthodes. Elles concernent les transformées de Fourier dues à l'effet de taille et aux contraintes $\langle e^{-t^2} \rangle$ qui doivent être respectivement de forme $1-t/\langle D \rangle$ (Adler & Houska, [14]) et $a+b/t$.

II.10. 3. Méthode itérative :

La méthode de déconvolution d'Ergun est fondée sur des convolutions successives. Le produit de convolution s'écrit:

$$h = f * g.$$

Ergun définit un incrément u_n de la manière suivante :

$$u_n = h - (f * g),$$

L'itération se réalisant par

$$f_{n+1} = f_n + u_n.$$

On choisit h comme valeur initiale de f . Le calcul se poursuit jusqu'à ce que le résultat satisfasse à un critère de convergence. Pour appliquer cette méthode, le critère de convergence choisi est la somme des valeurs absolues de u , c'est à dire $S = \sum |u(x)|$.

L'étude mathématique de la convergence de ce procédé itératif n'a pas été faite par Ergun. Le calcul du produit de convolution peut se faire à l'aide de la formule de Simpson. Nous devons noter que la fonction $g(y)$ est normalisée, c'est à dire :

$$\int_{-a}^a g(y) dy = 1$$

Pour utiliser cette méthode, on doit choisir entre deux options :

La première consiste en une application rigoureuse. Dans ce cas, on peut constater qu'à chaque convolution effectuée, le domaine de définition de $f(x)$ est diminué de la valeur de a de chaque côté du profil. Donc, après quelques itérations, si $g(x)$ est large par rapport à $h(x)$, la réduction de l'intervalle de définition de $f(x)$ peut devenir importante.

La deuxième option que propose Ergun permet d'éviter cette réduction à chaque convolution, à l'aide de l'approximation suivante : il suppose que $f(x) = h(x)$ dans les intervalles $x = x_1$ à $x_1 + a$ et $x = x_n - a$ à x_n , x_1 et x_n étant les bornes de l'intervalle de définition de $h(x)$.

II.10.4. La méthode de Williamson et Hall:

Cette méthode, classée parmi les méthodes simplifiées de déconvolution, s'applique à des types de profils voightiens ou pseudo-voightiens (voir tableau des types de profils).

Si les profils sont purement gaussiens ou purement voightiens, cette méthode fournit un moyen très simple pour évaluer les effets de contrainte et de taille. Pour les autres profils pseudo-voightiens, des approximations sont nécessaires pour la séparation de ces deux effets ([15] ; [16] ; [17]).

II.10.5. Analyse de voigt :

Langford [18][16] a introduit la fonction de Voigt dans l'analyse de l'élargissement des raies. La fonction de voigt est une fonction ayant la propriété de pouvoir épouser une forme variable entre une gaussienne et une lorentzienne. La largeur intégrale de la fonction vraie en fonction des largeurs de ses composantes gaussienne et lorentzienne β_{fG} et β_{fL} (voir organigramme 1) s'exprime par la relation générale suivante :

Techniques d'analyses

$$\beta_f = \beta_G \exp(-y^2) / [1 - \operatorname{erf}(y)]$$

Où $y = \beta_L / (\pi^{1/2} \beta_G)$ et $\operatorname{erf}(y)$ est la fonction erreur, ou par l'approximation (de Keijsers *et al*, 1982):

$$\beta_f = \beta_G / [0.5(\pi)^{1/2} + 0.5 (\pi y^2 + 4)^{1/2} - 0.234 \cdot y \cdot \exp(2.176y)].$$

Quant aux largeurs β_{fG} et β_{fL} , elles s'obtiennent à l'aide des formules (Warren, 1969):

$$\beta_{fL} = \beta_{hL} + \beta_{gL},$$

$$\beta_{fG}^2 = \beta_{hG}^2 - \beta_{gG}^2.$$

Les largeurs β_{hL} , β_{hG} , β_{gL} et β_{gG} sont données en fonction du facteur de forme $\varphi = 2\omega/\beta$ des profils de g et h par les relations (de Keijsers, [19]) :

$$\beta_L = \beta [2.0207 - 0.4803 (2\omega / \beta) - 1.7756 (2\omega / \beta)^2].$$

$$\beta_G = \beta [0.6420 + 1.4187 (2\omega / \beta - 2/\pi)^{1/2} - 2.2043(2\omega / \beta) + 1.8706(2\omega / \beta)^2].$$

Le facteur de forme φ est calculé par la formule empirique suivante (De Keijsers, *et al* [18]) :

$$\varphi = [(1+y^2)/\pi]^{1/2} [-y \pi^{1/2} + (\pi y^2 + 4)^{1/2} - 0.1889 \exp(-3.5y)].$$

ou par la relation (Ahtee *et al* 1984)

$$\varphi = 2(\operatorname{Log} 2/\pi)^{1/2} (1+ay+by^2) / (1+cy+dy^2),$$

Avec $a = 0.9039645$, $b = 0.7699548$, $c = 1.364216$ et $d = 1.136195$.

Si une seule réflexion est disponible, une hypothèse sur la forme du profil des composantes " taille " et " contraintes " est nécessaire. C'est une approximation assez grossière qui suppose que β_{fL} représente la composante de taille et β_{fG} l'effet de contraintes. Dès lors, la dimension apparente des cristallites dans la direction normale aux plans diffractants, de distance interréticulaire d , est déterminée comme mentionné ci-dessus, par la relation de Scherrer :

$$\varepsilon_\beta = 1/\beta_{fL}^*,$$

et les contraintes, dans la même direction, sont exprimées par la grandeur ξ

$$\xi = \beta_{fG} / 2d$$

Par contre, le problème se simplifie si l'effet de distorsion est négligeable. Dans ce cas, dans la relation de Scherrer, β_{fL}^* est remplacée par β_f^* . Cette équation devient alors exacte. Seule subsiste une éventuelle imprécision lors de la déconvolution par la méthode de Voigt.

II. 10.6. Cas de fonctions avec valeurs discrètes :

Signalons que différentes techniques numériques sont également utilisées pour effectuer la déconvolution des profils présentés sous la forme de valeurs discrétisées :

$$g * f(i) = \sum_{j=-n}^{+n} g(i-j)F(j)$$

II.10.7. Méthode de Warren-Averbach:

En considérant chaque domaine cohérent de diffraction comme un ensemble de colonnes de mailles orthorhombiques, fictives, de longueur L et perpendiculaires aux plans de réflexion, le profil d'une raie de diffraction peut être représenté sous la forme d'une série de Fourier :

$$f(s) = k \sum_{l=-\infty}^{\infty} (A(l, s_n) \cos(2\pi l \Delta s) + B(l, s_n) \sin(2\pi l \Delta s)) \quad (6)$$

où K est une constante, $\Delta s = s - s_n = 2(\sin \theta - \sin \theta_n) / \lambda$ (s_n est le centre du pic).

La moyenne des longueurs L des colonnes perpendiculairement au plan diffractant est la taille moyenne D des domaines cohérents de diffraction ($\langle L \rangle = D$). Dans le cas où les pics de diffraction sont symétriques (métaux cubiques centrés et matériaux à énergie de défauts d'empilement élevée), la partie imaginaire $B(l, s_n)$ de l'équation (6) est supposée nulle.

Si on considère les domaines cohérents comme un ensemble de colonnes de mailles orthorhombiques, fictives, de longueur L , on peut montrer que le coefficient $A(l, s)$ est le produit d'un coefficient $A^s(l)$ lié à l'effet de taille et d'un coefficient $A^D(l, s)$ relatif à la distorsion (déformation) de ces domaines.

Techniques d'analyses

$$A(l, s) = A^s(l)A^D(l, s) \quad (7)$$

Le coefficient de taille est réel et indépendant de l'ordre de la réflexion, contrairement au coefficient de distorsion. En particulier, $A^s(l)$ est déterminé par la distribution des longueurs des colonnes $p(L)$

$$A^s(l) = \frac{1}{\langle L \rangle} \int (L - |l|) p(L) dL \quad (8)$$

Le coefficient de distorsion est déterminé par

$$A^D(l, s) = \int_{-\infty}^{\infty} p(e_i) \cos(2\pi l s e_i) de_i$$

où $p(e_i)$ est la distribution des déformations des colonnes.

Pour l et s petits, le développement limité des cosinus des coefficients $A^D(l, s)$ de l'équation (9) conduit à la relation :

$$\cos(2\pi l s e_i) = 1 - \frac{(2\pi l s e_i)^2}{2} \quad (9)$$

En remplaçant cette expression du cosinus dans la relation (9), on a :

$$\begin{aligned} A^D(l, s) &= \int_{-\infty}^{+\infty} p(e_i) \left(1 - \frac{(2\pi l s e_i)^2}{2} \right) de_i \\ \Leftrightarrow A^D(l, s) &= \int_{-\infty}^{+\infty} p(e_i) de_i - 2(\pi l s)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e_i^2 p(e_i) de_i \\ &= 1 - 2(\pi l s)^2 \langle e_i^2 \rangle \\ \Rightarrow \ln[A^D(l, s)] &\approx -2\pi^2 l^2 s^2 \langle e_i^2 \rangle \end{aligned} \quad (10)$$

L'équation (7) conduit à l'équation suivante :

$$\ln \left[\frac{A^D(l, s)}{A^s(l)} \right] = -2\pi^2 l^2 s^2 \langle e_i^2 \rangle \quad (11)$$

où $\langle e_1^2 \rangle$ est la moyenne quadratique de la distorsion.

La représentation graphique des logarithmes des coefficients $A(l, s_n)$ en fonction de $2\pi^2 l^2 s^2$ permet d'évaluer $A^S \text{ et } \langle e_1^2 \rangle$, si, toutefois, deux ordres au moins de la même réflexion sont disponibles [20].

II .10.7.1. Effet des hétérogénéités des déformations élastiques:

Comme il a été décrit plus haut, l'analyse de Warren et Averbach permet de quantifier séparément les effets de taille et de distorsion des domaines cohérents de diffraction (DCD). Cette méthode ne tient pas compte de l'effet des hétérogénéités des déformations élastiques (HDE) entre les DCD. Ces hétérogénéités des déformations sont principalement dues à une hétérogénéité des caractéristiques mécaniques des cristallites (anisotropie de comportement élastique) et à l'incompatibilité des déformations plastiques qui peut exister entre des cristallites d'orientations différentes.

L'influence des HDE entre les cristaux d'un polycristal sur l'élargissement des pics de diffraction des rayons X a été étudiée par P. Marbelly (1996) [21] et J.M. Sprauel (1996)[22]. Pour traduire l'état d'hétérogénéité des déformations élastiques internes au volume diffractant, de nouveaux termes sont introduits dans le modèle de type Warren-Averbach. En supposant que le profil de diffraction $f(x)$ a une forme de Voigt, on peut obtenir une expression de ces paramètres en fonction des trois paramètres d'analyse microstructurale $\langle D \rangle$, ε_0 et ε_1 :

$$B_c = \frac{1}{2\langle L \rangle} + \pi^2 S_n^2 \langle \varepsilon_1^2 \rangle \quad (12)$$

$$B_G = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\langle l \rangle} + s_n \sqrt{2\pi\langle \varepsilon_0^2 \rangle}$$

Où ε_0 est le terme des effets HDE et ε_1 est le terme de distorsion ($\langle e_1^2 \rangle = \frac{\langle \varepsilon_1^2 \rangle}{l} + \langle \varepsilon_0^2 \rangle$).

Les effets de taille conduisent donc à un élargissement mixte. Les effets de distorsion n'ont que la composante de Lorentz et les effets de HDE n'ont que la composante de Gauss.

II.10.7.2. Méthode sur un seul pic de diffraction :

Techniques d'analyses

L'analyse de Warren-Averbach nécessite l'enregistrement d'au moins deux ordres de réflexion hkl . Cependant, il n'est pas toujours possible dans les conditions d'expérience de disposer de plusieurs ordres de réflexion. Dans le cas de l'analyse d'un seul profil, des hypothèses supplémentaires sont nécessaires pour séparer l'effet de taille et l'effet de déformation. Ce type d'analyse introduit souvent d'importantes erreurs de calcul, mais néanmoins reste d'une grande importance en pratique.

Il existe deux approches proposées par Keijser d'analyse de taille – déformation en utilisant des fonctions analytiques pour décrire les profils de diffraction.

Dans une première approche, la taille des domaines cohérents de diffraction et la microdéformation sont estimées à partir des coefficients de Fourier. Dans le cas où les profils $h(x)$ et $g(x)$ sont approximés avec les fonctions de Voigt (fonction V du tableau (I, 1) du chapitre I) et dans l'hypothèse que l'élargissement dû à l'effet de taille est approximé par la fonction de Cauchy, la taille des domaines cohérents de diffraction D et la microdéformation $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ sont données par les formules suivantes :

$$D = \lambda / (2B_c^f \cos \theta) \quad (13)$$

$$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = \frac{\beta_G^f}{2(2\pi)^{1/2} \tan \theta} \quad (14)$$

Si une fonction de pseudo-Voigt est utilisée pour décrire les profils $h(x)$ et $g(x)$, D et $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ sont donnés par les formules suivantes :

$$D = \lambda / (2C_1 \cos \theta) \quad (15)$$

Avec $c_1 = (1 - \eta) \frac{\beta_c^2}{\beta}$, β étant la largeur intégrale de pseudo-Voigt.

$$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = \frac{(c_3 - \frac{2}{\pi} c_2)^{1/2}}{2(2\pi)^{1/2} \tan \theta} \quad (16)$$

Avec $c_2 = (1 - \eta) \frac{\beta_G^3}{\beta}$, $c_3 = \eta \frac{\beta_G^3}{\beta}$.

Techniques d'analyses

Dans une deuxième approche, toujours proposée par Keijser, les profils de diffraction sont décrits par des fonctions de Voigt et les élargissements dus à la taille des domaines et à la distorsion sont décrits respectivement par les fonctions de Cauchy et de Gauss. Avec ces hypothèses, on a les relations suivantes entre les composantes :

$$\beta_c^f = \beta^s \text{ et } \beta_G^f = \beta^D ,$$

où β^s et β^D sont les deux composantes de la largeur intégrale du profil qui dépendent des effets de taille et de déformation. Dans ce cas :

$$\langle D \rangle_v = \lambda / (B_s \cos \theta) \text{ et } \tilde{\varepsilon} = \frac{1}{4} \beta_D \cot \theta$$

(Dans l'hypothèse que la fonction de distribution de $\langle e_l \rangle$ est gaussienne et indépendante de l):

$$\tilde{\varepsilon} = \frac{1}{2} (2\pi)^2 \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$$

Il est important de remarquer que dans cette approche, le paramètre de taille $\langle D \rangle_v$ qu'on obtient est moyenné sur un volume, contrairement aux paramètres obtenus précédemment qui sont moyennés sur des surfaces (dans les deux approches de Keijser: $\langle D \rangle_v = 2D$).

Si une autre fonction est adoptée pour décrire les profils de diffraction, il est nécessaire de trouver « le profil de Voigt correspondant ».

II-11. Conclusion:

Les méthodes pour la détermination des paramètres microstructuraux à partir de l'analyse des pics de diffraction, illustrées dans les paragraphes précédents, ont été essentiellement développées pour la diffraction des rayons X. La méthode de Warren-Averbach ne nécessite aucune hypothèse sur la forme des pics de diffraction et elle reste la plus rigoureuse. Cependant, elle est très sensible au phénomène de troncature de profil et à une surévaluation du bruit de fond qui peut conduire à une erreur de 20-30% sur la détermination des coefficients de Fourier.

Dans la méthode de Sprael, les coefficients de Fourier sont déterminés en lissant chaque profil de diffraction par une fonction mathématique (en général de Voigt), ajustée aux valeurs expérimentales par une optimisation par moindres carrés. De plus, cette méthode, permet de prendre en compte les effets dus à l'hétérogénéité des déformations élastiques.

L'analyse est encore effectuée sur deux ordres de la même réflexion. Les méthodes basées sur l'analyse d'un seul pic de diffraction reposent sur des hypothèses assez restrictives quant à la forme des pics et à la contribution des effets de taille et de déformation. Elles sont plutôt des méthodes d'analyse qualitative, facile et rapide d'application. Les résultats obtenus dans les cas les plus simples (matériaux isotropes cubiques) sont en accord avec ceux qu'on peut obtenir avec les méthodes basées sur l'analyse de deux ordres de réflexion.

❖ Références

- [1] M. Laue, F.Z.cristal.64, p.115(1926).
- [2] P. Scherrer,G.Wiss,Nachr.Ges,P.98 (1918).
- [3] J. Ian.Longford, D.Louer,Rep.Prog.phys.59,131-234 (1996).
- [4] A. Lebail, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Rennes (1976).
- [5] B. E Warren, X-ray diffraction Addison-Wesley, New York (1969)
- [6] A. J. MESSIF, thèse de magister, Constantine, Algérie (1996).
- [7] R. HARIECHE, Thèse de Magister, Université de Constantine (1996).
- [8] W. Louër, Louboutin, J. Appl. Cryst. 5 (1972)353.
- [9] R. Delhez , al. Aust. J. phys 41(1988)173.
- [10] J. Ian. Longford , al. J, Aust. J. Phys. 41(1988)173.
- [11] A. Zorn, Aust. J. Phys.41, 237
- [12] J. Gangulee. Appli cryst. 3(1970) 272.
- [13] J .Mignot, Rondot. Appl Cryst,(1975)460.
- [14] A. Houska, J.phy, 8(1979)731.
- [15] J. Ian. Longford, 1978, J. Appl.Cryst.11(1978)10.
- [16] M. Wagner, Soc. Conf, 36(1963)219.
- [17] J. Langford, NIST, Special Publ.,864(1992)110.
- [18] S. Ergun, J. Appl. Cryst. 1 (1968) 19.
- [19] TH.H. DE Keijser, al press, (1982) 132.
- [20] M. Ceretti, Thèse de Doctort d'Etat, Université de paris_sud Centre d'Orsay (2004)

[21] P. Marbelly, Contribution à l'étude des pics de diffraction. Approche expérimentale et modélisation micromécanique, Thèse de doctorat, ENSAM, Centre d'Aix-en-Provence, 1996

[22] J. M. Sprauel , L. Castex, in Analyse des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X et des neutrons, Chapitre 3. 2, Eds A. Lodini, M. Perrin, DIST CEA/Saclay 96038, ISBN 2 7272 01826(1996).

Chapitre 03

Résultats et discussions

III .1. Introduction:

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail, portant sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) dopé (Al et Fe) et non dopé, déposés par la technique de spray pyrolyse. L'influence du dopage sur les différentes propriétés structurales, optiques et électriques a été étudiée.

Pour caractériser les films obtenus on utilise différentes techniques:

- * La diffraction des rayons X pour l'étude de la structure, la taille des grains et les contraintes.
- * La transmission optique dans l'UV-visible pour la détermination des propriétés optiques fondamentales, en l'occurrence, le gap optique et l'indice de réfraction.

III . 2. Nettoyage des substrats:

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

Pour effectuer une étude optoélectronique des couches minces de ZnO, nous avons utilisé des substrats en verre dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces de ZnO propres (les caractéristiques électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface). Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est suivant les étapes suivantes:

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe diamant.
- Nettoyement par papiers.
- Rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone (5 min).
- Rinçage à l'eau distillée et puis à l'éthanol (5 min).
- Rinçage à l'eau distillée.
- Séchages à l'aide d'un séchoir.

III .3. Préparation des solutions :

Dans ce travail, nous avons utilisé l'acétate de zinc dont la formule chimique est $(\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, comme matériau source que nous avons dissous dans l'eau désilé, comme solvant avec une concentration désiré.

On a: La relation ($m=M \times C \times V$)

$$\left. \begin{array}{l} \text{Avec; } M_{(\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = 219.5 \text{ g/mol} \\ C_{(\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = 0.1 \text{ mol/l} \\ V_{(\text{Ethanol})} = 40 \text{ ml} = 0.04 \text{ l} \end{array} \right\} m_{(\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = \mathbf{0.878 \text{ g}}$$

Nous avons utilisé Nitrate de fer dont la formule chimique $(\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ et Nitrate Aluminium $(\text{AlN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ comme matériau source pour le dopage (0%, 1%, 3%) que nous avons dissous dans l'eau désilé, comme solvant avec une concentration désiré.

On a: La relation ($m=M \times C \times V$)

$$\left. \begin{array}{l} \text{Avec; } M_{(\text{AlN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O})} = 375.13 \text{ g/mol} \\ C_{(\text{AlN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O})} = 0.1 \text{ mol/l} \\ V_{(\text{l'eau désilé})} = 40 \text{ ml} = 0.04 \text{ l} \end{array} \right\} m_{(\text{AlN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O})} = \mathbf{1.5005 \text{ g}}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Avec; } M_{(\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O})} = 404.00 \text{ g/mol} \\ C_{(\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O})} = 0.1 \text{ mol/l} \\ V_{(\text{l'eau désilé})} = 40 \text{ ml} = 0.04 \text{ l} \end{array} \right\} m_{(\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O})} = \mathbf{1.616 \text{ g}}$$

Suivi de l'ajoute d'acide chlorhydrique (HCl) comme catalyseur. La solution a été préparée à température ambiante, sous une agitation continue à vitesse modérée. On obtient finalement une solution claire et homogène.

Résultats et discussions

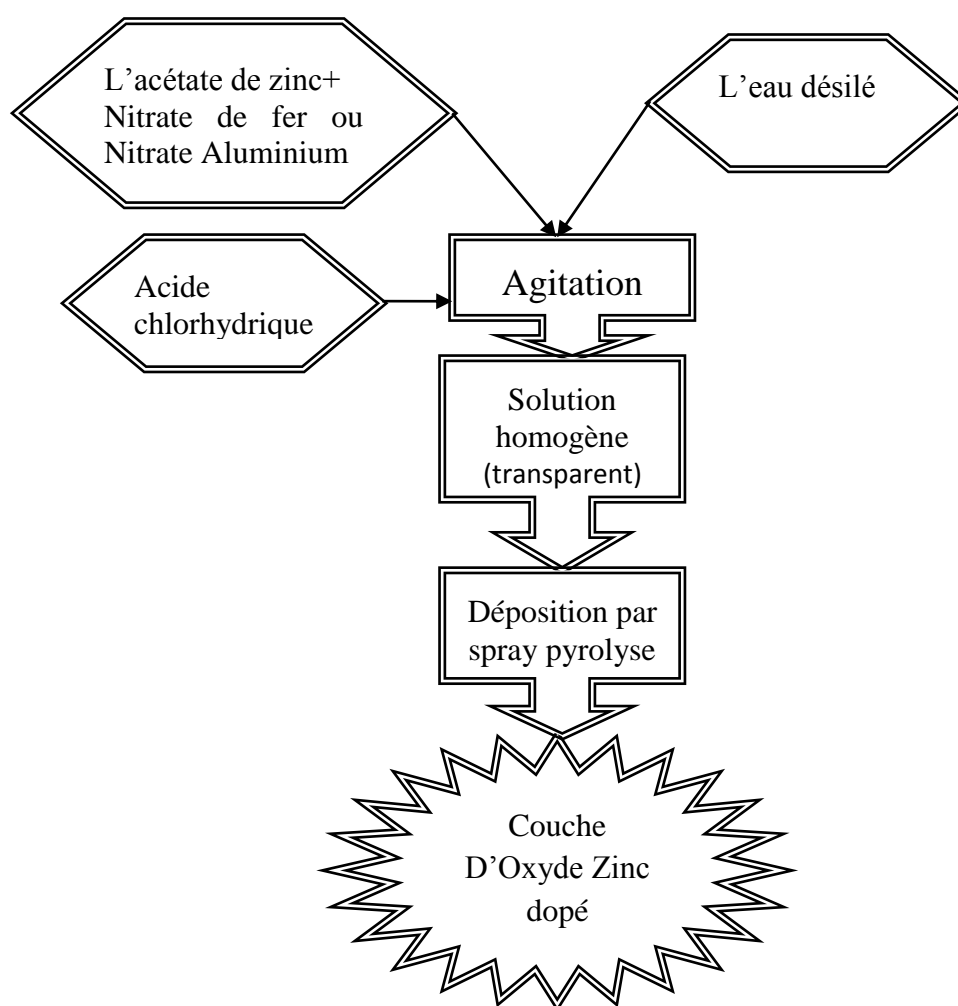


Figure III . 1: les étapes d'obtenir un couche mince de ZnO dopé.

Tableau III . 1: Les conditions expérimentales de notre travail.

Echantillon	Dopage par AL (%)	La masse (g)	T_{Substrat} (°C)	Temps (min)
A	1	0.878+0.015	400	3
B	3	0.878+0.045	400	3
Echantillon	Dopage par Fe (%)	La masse (g)	T_{Substrat} (°C)	Temps (min)
C	1	0.878+0.01616	400	3
D	3	0.878+0.0484	400	3

Résultats et discussions

- 1) Pour le dopage de (0% Al et Fe), nous avons utilisé l'acétate de zinc (0.878g) et Fe et Al (0g).
- 2) Pour le dopage de (1% AL), nous avons utilisé l'acétate de zinc (0.878g) et Al (0.015g).
- 3) Pour le dopage de (3% Al), nous avons utilisé l'acétate de zinc (0.878g) et Al (0.045g).
- 4) Pour le dopage de (1% Fe), nous avons utilisé l'acétate de zinc (0.878g) et Fe (0.01616g).
- 5) Pour le dopage de (3% Fe), nous avons utilisé l'acétate de zinc (0.878g) et Fe (0.0484g).

III .4. Enregistrement des données de diffraction :

Une fois la couche mince déposée sur la porte échantillon, il reste à lancer l'enregistrement sur le diffractomètre. L'enregistrement des données s'effectue sur un domaine angulaire préalablement définie avec un pas de 0.03 (2θ) et un temps de comptage par pas de trois secondes.

III . 4.1. Préparation des échantillons des ZnO pour la diffraction X:

Dans notre étude, ont été utilisés : un diffractomètre (Rikagu miniflex600) à l'université de Biskra (Figure III-2); les rayons ont été produits à partir d'une source de radiation ($\text{CuK}\alpha$) à anode en cuivre ayant une longueur d'onde de ($\lambda= 1.54183 \text{ \AA}$).



Figure III . 2 : Diffractomètre de type Rikagu miniflex600 (XRD)

Résultats et discussions

Nous avons rapporté les spectres de diffractions des rayons X d'oxyde de Zinc Pour différent pourcentages de dopage (1%; 3%) de (AL et Fe).

D'après les spectres du rayon X, on peut déterminer l'état des couches de l'oxyde de zinc.

Il est à noter que la préparation de l'échantillon est un paramètre essentiel à l'obtention des résultats de qualité, car les informations principales, obtenues à partir des données de diffraction, sont influencée par l'échantillon. Ces informations sont :

- la position des raies.
- l'intensité des raies.
- la forme des raies.
- le fond continu.

III . 5. Obtention du profil instrumental :

III . 5. 1. Standard utilisé :

En vue d'obtenir le profil instrumental de notre diffractomètre, Rikagu miniflex600, nous avons utilisé le quartz comme standard. Le spectre de diffraction des rayons X est représenté sur la figure **Figure III - 3**.

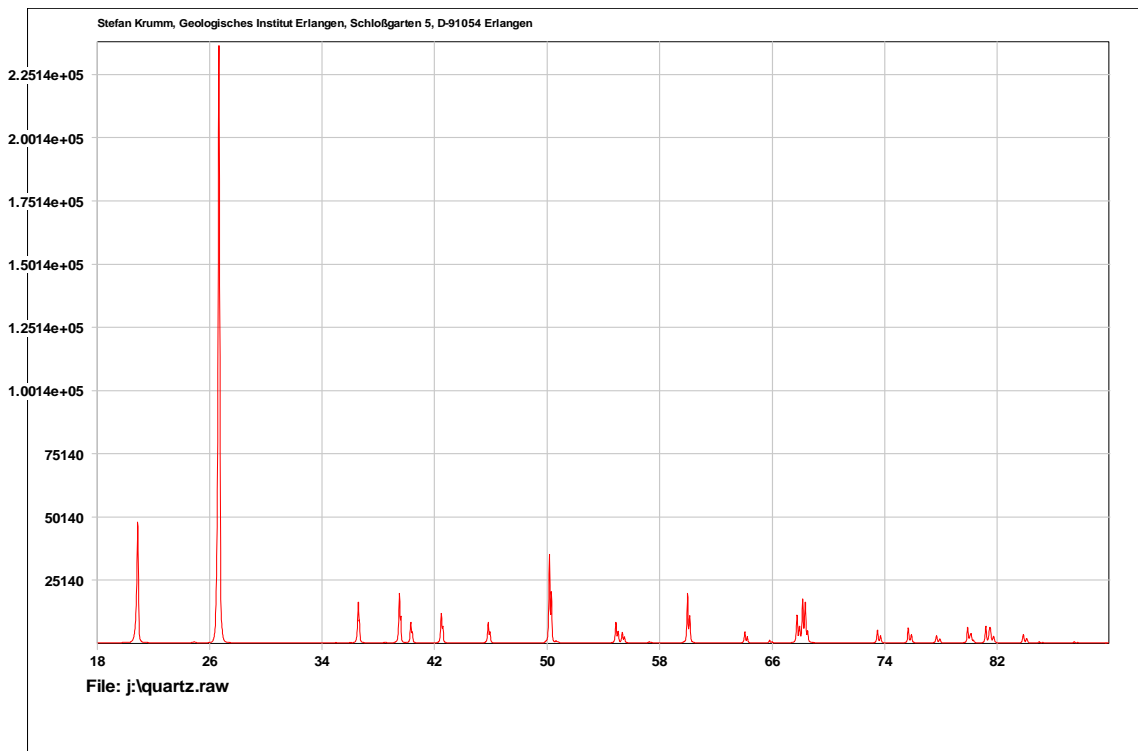


Figure III . 3: diagramme de diffraction X du quartz.

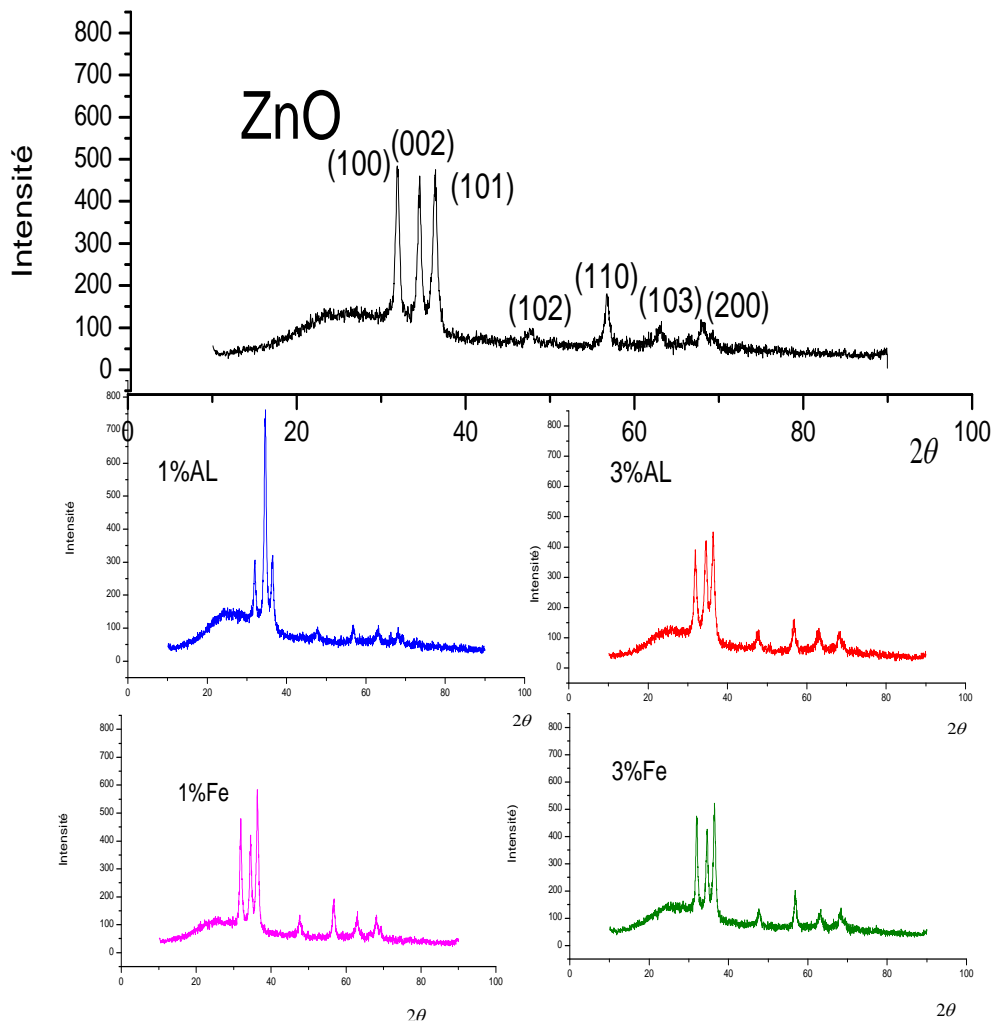
III . 5. 2. Décomposition du diagramme du quartz :

Les résultats de la décomposition du profil instrumental de quartz sont regroupés dans le tableau **III . 2**.

Tableau III . 2 : Paramètres des différents pics du diffractogramme X du quartz.

h	k	l	$2\theta_g$ Bragg	$2w_g$	β_g	Φ_g
1	0	0	20.843	0.051	0.069	0.739
1	0	1	26.631	0.055	0.066	0.833
1	1	0	36.529	0.050	0.059	0.847
1	1	1	40.276	0.059	0.070	0.843
2	0	0	42.440	0.065	0.077	0.844
1	1	2	50.126	0.070	0.085	0.823
0	0	3	54.854	0.071	0.083	0.855
2	1	1	59.947	0.072	0.088	0.818
1	1	3	64.019	0.080	0.096	0.833
2	0	3	68.133	0.079	0.095	0.831
1	0	4	73.461	0.089	0.012	0.795
2	1	3	79.884	0.097	0.119	0.815
3	1	0	81.471	0.121	0.141	0.858
3	1	1	83.803	0.123	0.149	0.825
3	1	2	90.793	0.131	0.160	0.819
1	0	5	94.633	0.121	0.146	0.829

Résultats et discussions



Dans l'ensemble des films, On observe que l'intensité augmente avec l'augmentation du pourcentage de dopage, Cette remarque est valable pour les échantillons (1%) (AL et Fe), et on observe aussi un décalage des pics vers la droite. On note aussi que l'intensité diminue avec l'augmentation du pourcentage de dopage, Cette remarque est valable pour les échantillons 1%AL 3%AL, et on observe un arrive de décalage des pics vers la gauche. Pour noter ces remarques, nous avons utilisé le programme (XCH –Socabin 3.2.0.2) et l'ordre (WinPlotr) dans le programme (FullProf_Suite_TB).

L'intensité de tous les pics diminue avec la concentration 1% en AL, sauf pour celle du pic (002), qui augmente avec la concentration en AL. Ainsi, la cristallinité des couches minces n'a pas été détériorée par la teneur en Fe et AL. De plus aucun signal de phases secondaires n'a été détecté malgré le fait que certains pics ont disparu. Ce résultat indique que tous les films ont conservés leur structure hexagonale Würtzite.

III. 6. Traitement des données de diffraction du ZnO

III.6. 1. Calcul du profil vrai des pics de diffraction

La décomposition des raies de diffraction de ZnO a été réalisée par les programmes WinFit et WinPlotr.

Les résultats de la décomposition du profil sont regroupés dans le tableau 5 :

Tableaux III . 3 : Les paramètres de profil obtenus pour le ZnO.

$2\theta_M$	31.95	34.54	36.41	47.62	56.73	63.04	67.99
I_{\max}	480.85	440.2	462.6	91.85	175.6	96.86	107.2
FWHM (2ω)	0.509	0.333	0.399	0.766	0.386	0.464	0.47
Largeur intégrale β	0.5041	0.440	0.502	1.08	0.424	0.423	0.205
β - gauche	0.3387	0.112	0.340	1.020	0.247	0.211	0.108
β -droite	0.2222	0.468	0.218	0.200	0.220	0.212	0.122

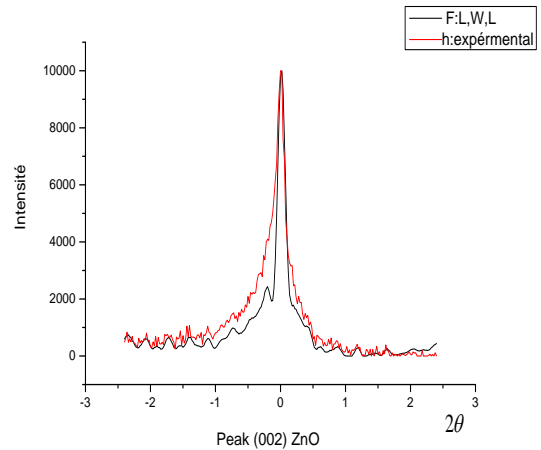
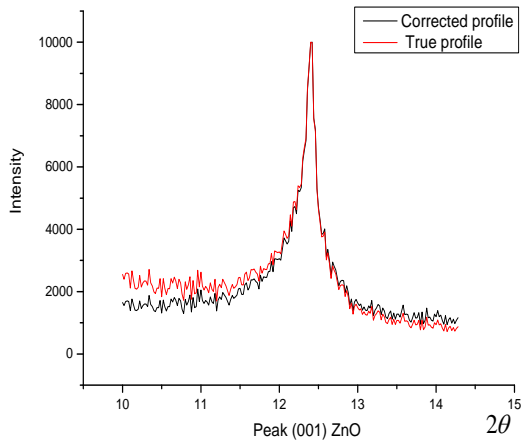


Fig III.5: profil vrai du pic(001) du ZnO

Fig III.6: profil vrai du pic(002) du ZnO

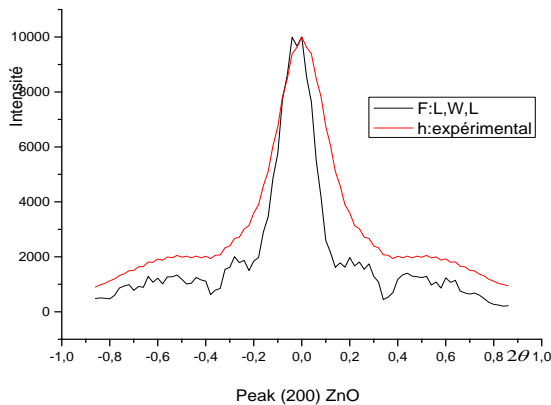


Figure III . 7: profil vrai du pic (200) du ZnO

III.7. Indexation du diagramme de ZnO :

L'objectif de l'indexation est la détermination des paramètres de maille et le système cristallin de la phase principale dans le ZnO. A été effectuée au moyen du programme DICVOL 04 [1]. Le fichier d'entrée (in) contient les informations nécessaires pour l'indexation : les positions des raies. Le fichier de sortie (out) montre les détails des résultats de l'indexation

Les résultats de cette indexation sont:

Système cristallin: triclinique

Les paramètres de maille :

III.7. 1. Name and formula :

Reference code: 01-075-0576

Compound name: Zinc Oxide

ICSD name: Zinc Oxide

Empirical formula: OZn

Chemical formula: ZnO

III.7.2. Cristallographiques paramètres :

Crystal system: Hexagonal

Space group: P63mc

Space group number: 186

Résultats et discussions

a (Å):	3,2427
b (Å):	3,2427
c (Å):	5,1948
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000
Calculated density (g/cm ³):	5,71
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	47,31
Z:	2,00
RIR:	5,53

III.7. 3. Subfiles and quality:

Subfiles:	Alloy, metal or intermetallic Corrosion ICSD Pattern Inorganic Pharmaceutical
Quality:	Calculated (C)

III.7.4. References :

Primary reference:	<i>Calculated from ICSD using POWD-12++</i> , (1997)
Structure:	Sabine, T.M., Hogg, S., <i>Acta Crystallogr., Sec. B</i> , 25, 2254, (1969)

Résultats et discussions

III . 8. Les différents plans de diffraction de phase existante dans le ZnO :

Tableau III - 4 : les plans de diffraction de phases principale de ZnO

No.	h k l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1 0 0	2,80826	31,840	56,2
2	0 0 2	2,59740	34,503	41,2
3	1 0 1	2,47039	36,337	100,0
4	1 0 2	1,90683	47,653	21,5
5	1 1 0	1,62135	56,731	30,9
6	1 0 3	1,47393	63,016	27,2
7	2 0 0	1,40413	66,541	4,1
8	1 1 2	1,37538	68,120	22,7
9	2 0 1	1,35549	69,261	11,2
10	0 0 4	1,29870	72,759	1,8
11	2 0 2	1,23520	77,162	3,5
12	1 0 4	1,17875	81,610	1,8
13	2 0 3	1,09063	89,868	7,1

* facteurs de mérite sont :

1.- $M(7) = 16.8$

2.- $F(7) = 4.0(0.0002, 95).$

III . 9. Représentation du diagramme Williamson-Hall de ZnO :

Les valeurs calculées de $\beta^* = \beta \cdot \cos \theta / \lambda$ en fonction de $d^* = \sin \theta / \lambda$ sont données dans le tableau III-5.

Tableau III . 5 : Les valeurs calculées de β^* en fonction de d^* .

Rais	2θ	$\beta^* = \beta \cdot \cos \theta / \lambda$	$d^* = \sin \theta / \lambda$
1 0 0	31.95	0.293	0.1784
0 0 2	34.54	0.322	0.1925
1 0 1	36.41	0.377	0.2025
1 0 2	47.62	0.617	0.2618
1 1 0	56.73	0.236	0.3080
1 0 3	63.04	0.234	0.3390
2 0 0	67.99	0.868	0.3625

Résultats et discussions

La figure III . 8 représente les valeurs de la fonction $\beta^* = \beta \cdot \cos \theta / \lambda$ par rapport à la variable $d^* = \sin \theta / \lambda$.

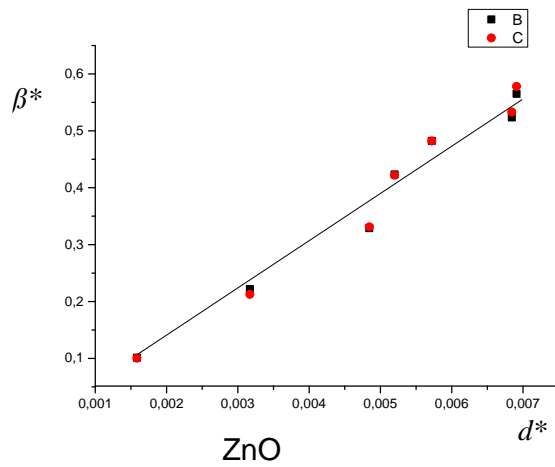


Figure III .8 : Diagramme de Williamson-Hall du ZnO.

III . 10. Evaluation de la taille des cristallites dans le ZnO :

III .10.1. Evaluation des contraintes :

III . 10.1.1. Par la méthode de Warren et Averbach :

Les valeurs des coefficients de Fourier (réels et imaginaires) du profil vrai des pics de diffraction sont reportées dans le tableau III – 6 et III - 7.

Résultats et discussions

Tableau III . 6 : Coefficients de Fourier réels $A(l, s_n)$ et imaginaires $B(l, s_n)$ du ZnO.

Pic (002)		Pic (001)	
$A(l, s_n)$	$B(l, s_n)$	$A(l, s_n)$	$B(l, s_n)$
.1000000E+01	.0000000E+00	.1000000E+01	.0000000E+00
.7705113E+00	.6898249E-01	.9904332E+00	.31712889E-01
.5410225E+00	.3579661E+00	.9808664E+00	.54660372E-02
.3280264E+01	.3776592E+00	.6574289E+00	.26498136E-01
.1027679E+01	.3997014E+00	.6567455E+00	.27449124E-01
.3419558E+00	-.1705568E-01	.4402471E+00	.55695322E-01
.2777997E+00	-.1650563E+00	.4693688E+00	.22430343E-01
.2160488E+00	-.1812489E+00	.3066130E+00	.17661060E-01
.1037671E+00	-.2318554E+00	.4426255E+00	.98451538E-02
.5559306E-01	-.2227216E+00	.1854831E+00	.53595288E-02
-.2229756E+00	-.7487697E-01	.1827625E+00	.76452257E-02
-.2096238E+01	-.1069995E+00	.3436303E-01	.28121338E-01
-.1514565E+00	-.2140197E+00	.3557154E-01	.52427686E-01
-.5113665E-01	-.2044303E+00	-.1953108E-01	.72212219E-01
-.1285602E-01	-.2266345E+00	.8950465E-02	.81854732E-01
.3917903E-01	-.1411061E+00	-.1992086E-01	.52976202E-01
.1566858E+00	-.1342006E+00	.3346728E-01	.28386589E-01
.1553401E+00	-.1016425E+00	.9057643E-01	.34954725E-02
.1661709E+00	-.1287702E-01	.1248662E-01	-.54061885E-02
.1333206E+00	.5085219E-02	.6725188E-01	.60204735E-02
.1438632E+00	.6261581E-01	-.3392851E-01	.38077410E-01
.1234627E+00	.8271287E-01	-.3055040E-01	.7907312E-01
1029753E+00	.5938829E-01	-.2461970E-01	.1763081E+00
.9609693E-01	.4233279E-01	.1188280E-01	.1737177E+00
.9072274E-01	-.3379958E-01	-.5951970E-01	.1628636E+00
.7976873E-01	-.4443190E-01	.1188022E-01	.8405174E-01
.4649786E-01	.4681242E-02	-.2461597E-01	.2834109E-01
.2525250E-01	-.4817184E-01	-.3055331E-01	-.3531647E-01
.1695569E-01	-.4259422E-01	-.3392490E-01	.5932082E-02
-.2466099E-01	-.5249358E-03	-.3819629E-01	-.7724136E-02
-.3183764E-01	-.2987206E-02		
-.3210577E-01	-.2211442E-02		
-.1202059E-01	-.2160255E-01		
.1215521E-02	-.2107343E-01		
.1356611E-01	-.1319828E-01		
-.2288560E-02	-.1650717E-02		
.9377314E-02	.2071404E-02		
.2718280E-01	.5041110E-02		
.8442455E-02	.3325824E-02		
.4975513E-02	.2186376E-02		

Résultats et discussions

Tableau III . 7 : coefficients de Fourier réels $A(l, s_n)$ et imaginaires $B(l, s_n)$ du ZnO.

Pic (003)	
$A(l, s_n)$	$B(l, s_n)$
.1000000E+01	.0000000E+00
.7281020E+00	.32115680E-01
.4562040E+00	.48139229E-01
.2546356E+00	.34374167E-01
.2724083E+00	.34374167E-01
.2682565E+00	.88149765E-02
.2190182E+00	-.70748603E-02
.2237329E+00	-.13582560E-01
.2448603E+00	-.86598365E-02
.2796311E+00	.10343511E-02
.1632435E+00	.96552945E-02
.1353199E+00	.77684723E-02
.8505445E-01	.66703824E-03
.8939602E-01	-.63971601E-02
.3248530E-01	-.85181655E-02
.5766156E-01	-.45803609E-02
.5568615E-01	.28509819E-02
.1727259E-01	.73908758E-02
.1481120E-01	.73083734E-02
.6816864E-02	.18183410E-03
.2137052E-01	-.89380331E-02
.1390205E-01	-.12079684E-01
.8325625E-02	-.35132136E-02
.1159169E-02	.11138757E-01
.8615781E-02	.19656843E-01
.1219532E-01	.11703112E-01
.7437492E-02	-.72635164E-02
.2471792E-02	-.22469781E-01
.2347595E-03	-.14103968E-01
.1957723E-02	.19511342E-01
.3238026E-03	.46807666E-01
.3862388E-02	.36075908E-01
.2674479E-02	.2046234E-03
.6806705E-02	-.1163940E-03
.4439289E-02	-.6725985E-02
.5172760E-02	
.5498572E-02	
.3061412E-02	
.5685120E-02	
.3095838E-02	

Rappelons les relations utilisées dans la méthode de Warren – Averbach :

$$\ln A^D(l, s) = -2\pi^2 s^2 l^2 \langle e_l^2 \rangle$$

$$\ln A(l, s) = \ln A^s(l) - 2\pi^2 l^2 s^2 \langle e_l^2 \rangle$$

Résultats et discussions

Ces relations sont utilisables avec des raies harmoniques. Dans notre cas, nous avons seulement deux harmoniques, ce sont : (001) et (002). Nous appliquons donc la méthode aux profils de ces deux raies :

- pour le pic (001) et $l = 1$

$$\ln A(1, s_{(001)}) = \ln A^s(1) - 2\pi^2 s_{(001)}^2 \langle e_1^2 \rangle \quad (\text{I})$$

- pour le pic(002) et $l = 1$

$$\ln A(1, s_{(002)}) = \ln A^s(1) - 2\pi^2 s_{(002)}^2 \langle e_1^2 \rangle$$

Les deux relations précédentes donnent les valeurs moyennes de la taille des cristallites et des micro-contraintes présentes dans l'échantillon :

$$\langle e_l^2 \rangle = \frac{\ln A(1, s_{(002)}) - \ln A(1, s_{(001)})}{2\pi^2 (s_{(001)}^2 - s_{(002)}^2)}$$

Les valeurs estimées pour ces contraintes sont contenues dans le tableau III . 8. La moyenne de l'ensemble est $\langle e_l \rangle = 0.15$.

Tableau III . 8 : Evaluation des contraintes s'exerçant sur les plans diffractant (hkl).

l	e_l
1	0,456
2	0,864
3	1,494
4	1,0041
5	0,786
6	0,598
7	0,508
8	0,391
9	0,370
10	0,319
11	0,343
12	0,406
13	0,317
14	0,320
15	0,264
16	0,226
17	0,213
18	0,233
19	0,146
20	0,241
21	0,138
22	0,118

Résultats et discussions

23	0,097
24	0,177
25	0,029
26	0,062
27	0,016
28	0,050
29	0,078
30	0,052
31	0,045
32	0,080
33	0,069
34	0,075
35	0,073
36	0,057
37	0,032
38	0,058
39	0,103
40	0,055
$\langle e_l \rangle$	0.1513

III . 10.1.2. A partir du diagramme de Williamson & Hall :

Le diagramme de Williamson – Hall, représenté sur la figure III - 8, fournit la valeur estimées pour ces contraintes : $\langle e_l \rangle = 0.21$.

III .10.2. *Evaluation de la taille des cristallites du ZnO*

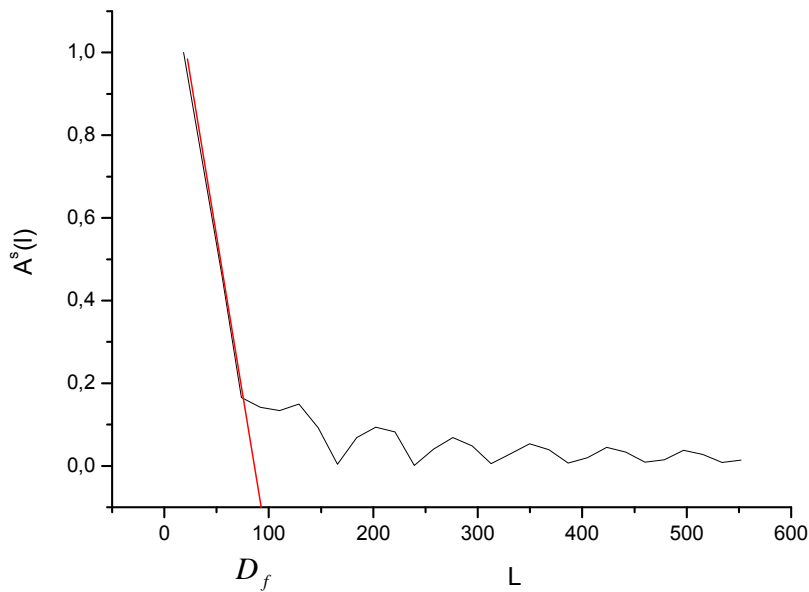
III .10.2.1. Par la méthode de Warren et Averbach

A partir la relation 1, on trouve les valeurs de la composante $A^S(l)$ de $A(l, S)$. Les valeurs de ces composantes sont écrites dans le tableau III –9.

Résultats et discussions

Tableau III . 9: La valeur de la composante $A^s (l)$.

L	$A^s (l)$
1	30062,27
2	113961,48
3	211566,87
4	34602,674
5	45809,624
6	521,14103
7	61602,043
8	77992,924
9	86551,21
10	980,58271
11	103,15978
12	1153,91856
13	12161,5665
14	1360,01514
15	141611,031
16	15181,5161
17	16302,7843
18	17747,7001
19	181,16485
20	19587,3618
21	20776,2231
22	21993,6631
23	225,81717
24	2391,41634
25	24681,9707
26	251246,054
27	26751,0913
28	27363,2889
29	28499,5897
30	29803,022
31	30133,6026
32	31302,5491
33	3259,80175
34	3322,37089
35	3486,73241
36	35361,4019
37	3683,51446
38	371,58646
39	3892,52242



Figurer III .9: Variation des coefficients réels de Fourier $A(l,s)$ en fonction de L

A partir de ce graphe, nous tirons la valeur de la taille moyenne des cristallites dans le ZnO . Cette valeur est : $\langle D_f \rangle = 92 \text{ \AA}$.

III.10.2.2. A partir du diagramme de willamson&Hall

Le diagramme de Williamson – Hall, représenté sur la figure III – 8 fournit la valeur moyenne pour la taille des domaines cohérent de diffraction dans ZnO. La valeur trouvée est :

$$\langle D_f \rangle = 130 \text{ \AA}.$$

Cette valeur est comparable avec celle trouvée avec le diagramme de Williamson – Hall qui est de 90 \AA .

III-11. Les propriétés optiques:

III.11.1. L'analyse du spectrophotomètre UV-VIS:

Dans notre étude, ont été utilisés ; le spectrophotomètre UV-VIS à l'université de Biskra pour la caractérisation optique.

III.11.1.1. La transmittance maximal (T_M):

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance T en (%) qui correspond à une énergie par la loi de Béer-Lambert [2].

$$T = (I / I_0) \times 100 \quad (\text{III.1})$$

Où :

$$T/100 = e^{-\alpha d} \quad (\text{III.2})$$

I_0 : est l'intensité de la lumière incidente.

I : est l'intensité lumineuse transmise.

α : est le coefficient d'absorption.

d : est l'épaisseur de la couche [10].

Cette relation peut s'écrire : Dans le cas où la transmittance T est exprimée en (%), le coefficient d'absorption est donné par la formule :

$$\alpha = (1/d) \ln(T/100) \quad (\text{III.3})$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions à toutes les interfaces ; air/couche, air/substrat et couche/ substrat. Connaissant l'épaisseur d de la couche, il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance correspondant à une énergie [9].

Sur la figure (III.10), nous avons rapporté les spectres de la transmittance ($T\%$) d'oxyde de Zinc non dopé et l'oxyde de Zinc dopé par (1%, 3%) Al.

Résultats et discussions

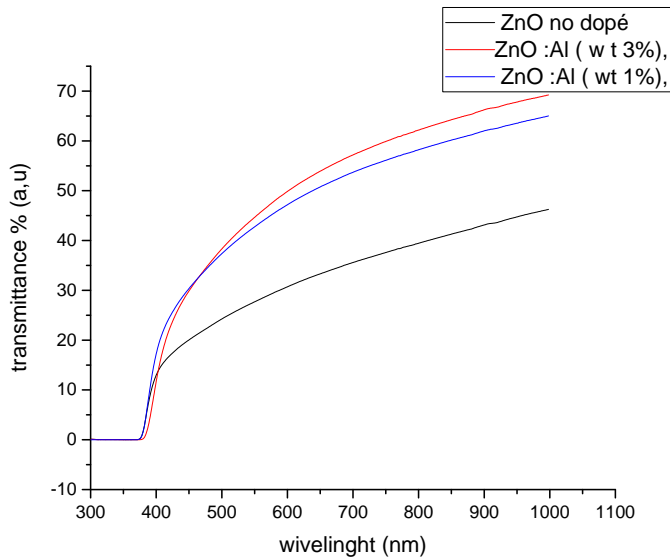


Figure .III.10: Les spectres du spectrophotomètre UV-VIS d'oxyde de Zinc (dopé par Al).

Sur la figure (III.11), nous avons rapporté les spectres de la transmittance (T%) d'oxyde de Zinc non dopé et l'oxyde de Zinc dopé par (1%, 3%) Fe .

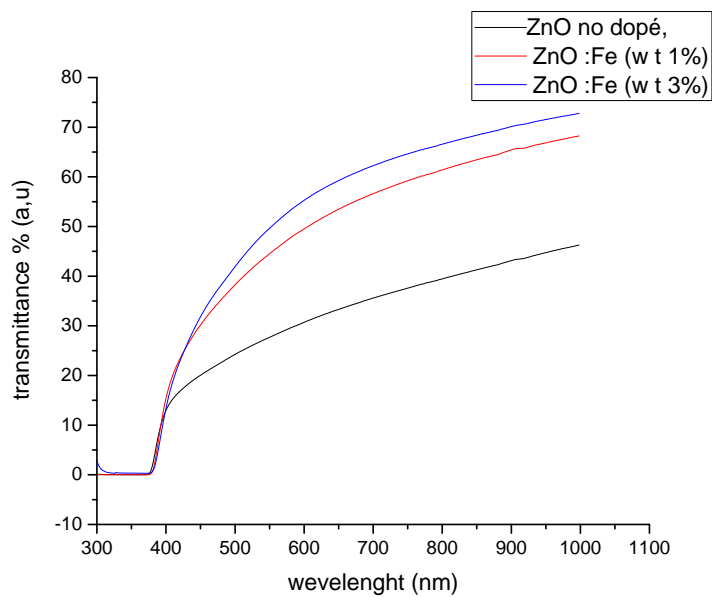


Figure .III.11: Les spectres du spectrophotomètre UV-VIS d'oxyde de Zinc (dopé par Fe).

Résultats et discussions

D'après la figure (III.10) et la figures(III.11) nous avons regroupé les spectres de transmittance, dans la gamme de (300à 1100) nm, des films élaborés avec différentes pourcentages de dopage (1%; 3%) par le AL ou Fe, et nous avons remarqué deux régions;

- ❖ La région ($\lambda < 380\text{nm}$): Représente une zone de forte absorption qui correspond à l'absorption fondamentale dans les films de ZnO cette absorption est due à la transition électronique inter bande, puisque les photons qui possède une énergie plus grand que largeur de la bande interdite (E_g); sont absorbés et due les transitions électronique vers la bande de la conduction a partir de la bande de la valence.
- ❖ La région ($\lambda > 380$): Représente une zone de forte transparence située entre (380 et 1000) nm. La transparence élevée est expliqué par l'énergie des photons qui possède une énergie moins au gap (E_g); sont transmises, On remarque que la transmittance augmente rapidement après la valeur ($\lambda = 380\text{nm}$) donc cette valeur représente le seuil d'absorption des notre couches.

III . 11.1.2. Le gap optique (E_g):

On peut estimer que les transitions énergétiques permises entre la bande de valence et la bande de conduction sont données par les formules suivantes:

$$\text{- Pour un gap direct : } (\alpha \cdot h \cdot \nu)^2 = B(h \cdot \nu - E_g) \quad (\text{III.4})$$

$$A = \alpha \cdot d = -\ln(T) \longrightarrow (A \cdot h \cdot \nu)^2 = B(h \cdot \nu - E_g)$$

Avec : **A** : est l'absorbance de films,

d : est l'épaisseur de films,

T : est la transmission de films,

B : est une constante.

E_g: est le gap optique exprimé en eV,

h.v: est l'énergie d'un photon en eV.

En traçant le produit $(A \cdot h \cdot \nu)^2$ en fonction de $(h \cdot \nu)$, et en faisant une extrapolation dans la zone linéaire de la courbe vers $(A h \nu)^2 = 0$, on peut calculer la valeur du gap optique **E_g**[11,12].

III.11.1.2.1. Pour un gap direct :

III.11.1.2.1.1. Pour un gap direct Fe:

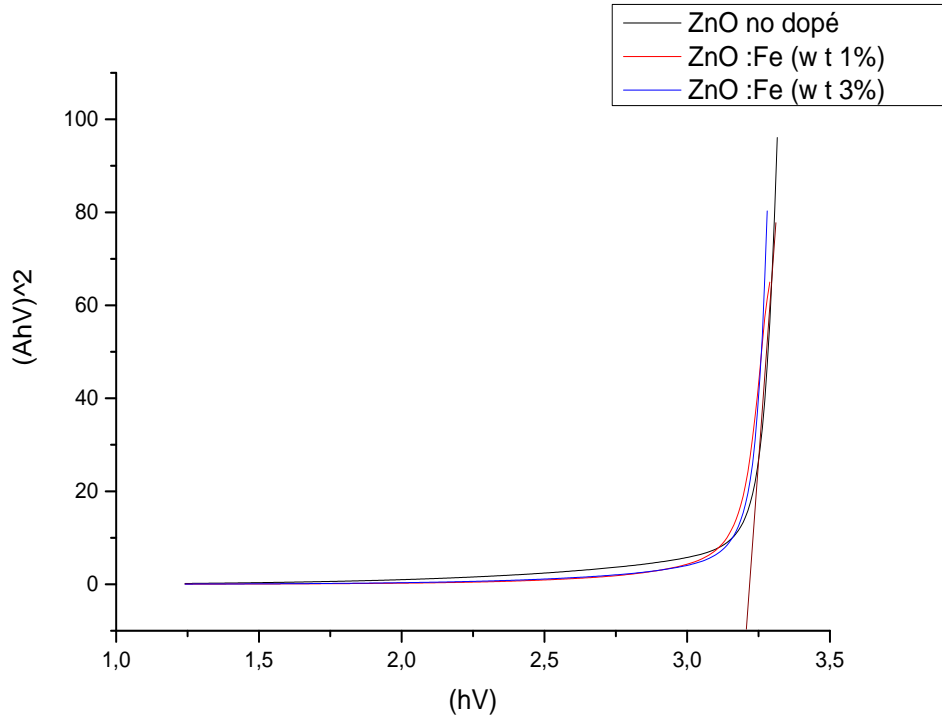


Figure.III.12: Les courbes du gap direct (E_g) d'oxyde de ZnO non dopé et l'oxyde de fer dopé par (1%, 3%) Fe.

A partir de ces courbes, les valeurs du gap optique direct (E_g) en fonction du dopage par (Fe) ont été extraites. Les résultats sont illustrés dans le tableau (III.10).

Tableau.III.10: Tableau récapitulatif des résultats pour le gap optique direct.

Le dopage par Fe (%)	Sans dopage	1	3
Le gap (eV)	3.25	3.21	3.16

D'après ces valeurs, on remarque que : Le gap optique direct diminué entre le dopage (1% et 3%) Fe.

III.11.1.2.1.2. Pour un gap direct Al:

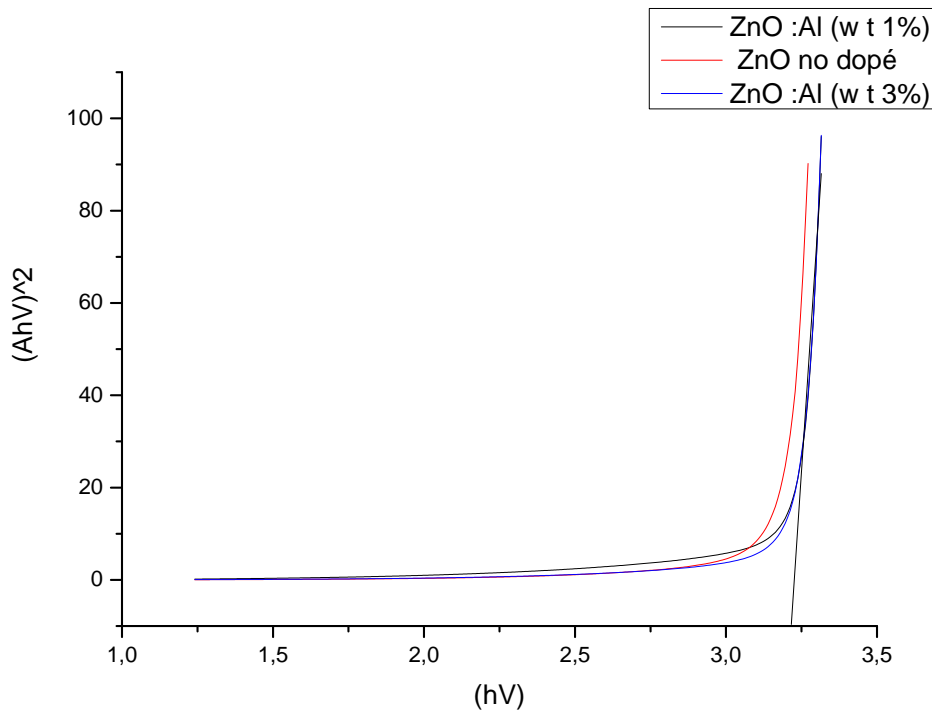


Figure.III.13: Les courbes du gap direct (E_g) d'oxyde de Zinc non dopé et l'oxyde de Zinc dopé par (1%, 3%) Al.

A partir de ces courbes, les valeurs du gap optique direct (E_g) en fonction du dopage par (Al) ont été extraites. Les résultats sont illustrés dans le tableau (III.11).

Tableau.III.11: Tableau récapitulatif des résultats pour le gap optique direct.

Le dopage par Al (%)	Sans dopage	1	3
Le gap direct (eV)	3.25	3.24	3.20

D'après ces valeurs, on remarque que : Le gap optique direct diminué entre le dopage (1% et 3%) Al.

III.11.1.3. L'énergie d'Urbach (Eu):

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [13]:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp(h\nu/E_u) \quad (\text{III.6})$$

Avec; $A = \alpha \cdot d = -\ln(T)$

$$A = A_0 \cdot \exp(h\nu/E_u) \quad (\text{III.7})$$

En traçant $\ln(A)$ en fonction de $h\nu$, on peut accéder à la détermination de La value de E_u .

$$\ln(A) = \ln(A_0) + (h\nu)/E_u \quad (\text{III.8})$$

Où;

A : Est l'absorbance de films. A_0 : Est l'absorbance minimal. T : La transmittance.

$(h\nu)$: L'énergie d'un photon en eV. E_u : L'énergie d'Urbach.

Sur la figure (III.14); Nous avons rapporté les courbes d'énergie d'Urbach (E_u) d'oxyde de ZnO non dopé et l'oxyde de ZnO dopé par (1%, 3%) AL.

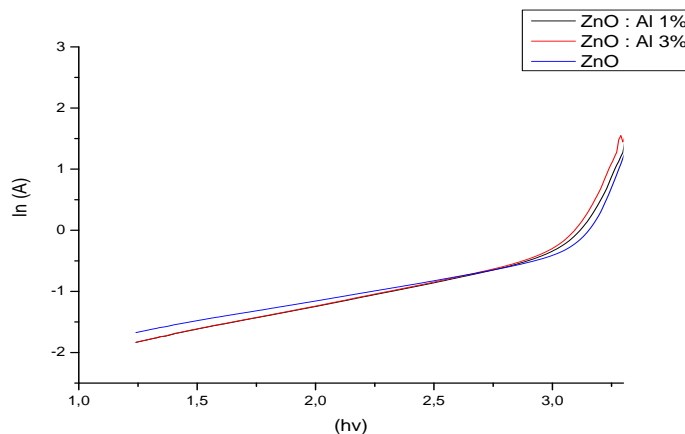


Figure.III.14: Les courbes d'énergie d'Urbach (E_u) d'oxyde de ZnO non dopé et l'oxyde de ZnO dopé par (1%, 3%,) AL.

A partir de ces courbes, les valeurs d'énergie d'Urbach (E_u) en fonction du dopage par (AL et Fe) ont été extraites. Les résultats sont illustrés dans le tableau (III.11) et le tableau (III.12).

Résultats et discussions

Tableau.III.12: Tableau récapitulatif des résultats pour l'énergie d'Urbach (Eu).

Le dopage par AL (%)	Sans dopage	1	3
$1 / E_u$ (eV ⁻¹)	8.528	8.600	8.571
L'énergie d'Urbach (meV)	117.260	116.279	116.67

D'après ces valeurs, on remarque que, L'énergie d'Urbach (Eu) diminué entre le dopage (0% et 1%) Al, mais entre le dopage (1% et 3%) Al il est augment.

Sur la figure (III.12), Nous avons rapporté les courbes d'énergie d'Urbach (Eu) d'oxyde de ZnO non dopé et l'oxyde de ZnO dopé par (1%, 3%) Fe.

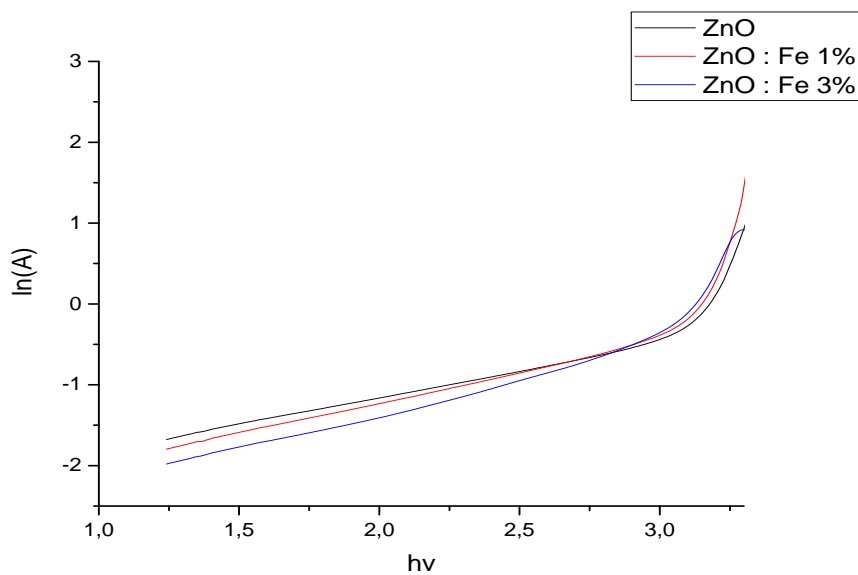


Figure.III.15: Les courbes d'énergie d'Urbach (Eu) d'oxyde de ZnO non dopé et l'oxyde de ZnO dopé par (1%, 3%,) Fe.

Tableau.III.13: Tableau récapitulatif des résultats pour l'énergie d'Urbach (Eu).

Résultats et discussions

Le dopage par Fe (%)	Sans dopage	1	3
$1 / E_u$ (eV ⁻¹)	8.528	14.111	7.208
L'énergie d'Urbach (meV)	117.260	70.866	138.734

D'après ces valeurs, on remarque que, L'énergie d'Urbach (E_u) diminué entre le Dopage (0% et 1%) Fe, mais entre le dopage (1% et 3%) Fe il est augment.

Pour rapproche de la bande de conduction de la bande de valence comparant le système uniquement dopée par 1% Fe n'ont presque pas de polarisation de spin, c'est-à-dire Le spin en haut et spin en bas de bande chevauche bien. Il ya une petite différence entre spin en haut et spin en bas de bande, qui causent de petits moments magnétiques.

III.12. Spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR)

Le spectre FTIR de la figure III.16, obtenu dans la gamme de 500 à 4000 cm^{-1} , montre des raies d'absorption situées à des nombres d'ondes correspondants à des modes de vibrations entre atomes constituant le composé. La courbe relative à la poudre de ZnO non dopé fait apparaître les pics aux nombres d'ondes: 622 cm^{-1} attribuable au mode de vibration de Zn-O [3,4], 860 cm^{-1} qui pourrait être une raie d'absorption due à la formation de la coordination tétraédrique de Zn [5], 1076 cm^{-1} qui serait attribuée à une vibration d'élongation C-O [5] ou à la liaison C=C en mode d'étirement [6], 1373 cm^{-1} correspondante à la vibration d'élongation asymétrique C=O [5], 1608 cm^{-1} correspondante à la liaison C=O en mode d'étirement [4,5], 2854 cm^{-1} et 2916 cm^{-1} correspondantes au mode de vibration de C-H [2,6] 3422 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'élongation de la liaison -OH [3,7] ou qui peut aussi être considérée comme voisine de la bande d'absorption 3411 cm^{-1} représentant le mode O-H [4].

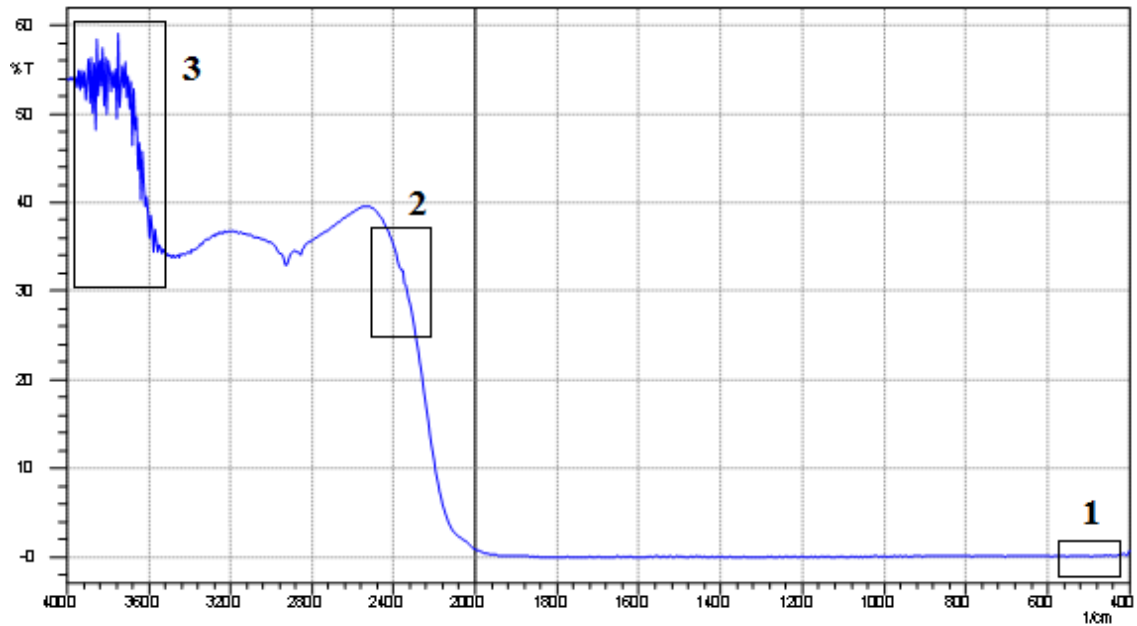


Figure.III.16: Les spectres des (FTIR) pour l'oxyde de ZnO non dopé.

D'après la figure (III.16), on remarque trois régions ;

- ❖ La région (1) : Représente une zone de forte absorption puisque la transmittance est plus faible ($T=0.21\%$).
- ❖ La région (2) : Représente une zone intermédiaire ($T=32.5\%$).
- ❖ La région (3) : Représente une zone de transmittance le plus fort ($T=59\%$).

III.13. Les propriétés électriques:

III.13.1. Les mesures des quatre points :

Sur la figure (III.17), nous avons représenté l'appareil des quatre points de notre étude à l'université de Biskra pour la caractérisation électrique.



Figure III.17: L'appareil des quatre points.

Les valeurs de nos mesures, ont été extraites. Les résultats sont illustrés dans le tableau (III.14).

Tableau.III.14: Tableau récapitulatif des résultats pour les mesures des (4) points.

L'échantillon	Sans dopage	1% AL	3% AL	1% Fe	3% Fe
Le courant (I) appliqué (μA)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
La tension (U) mesurée (mV)	9.03	10.33	39.16	9.54	7.48

Pour calculer la résistance surfacique (R_s), on utilise la relation suivante :

$$R_s = (\pi / \ln 2) \cdot (U/I) = \rho / t \quad \text{(III.9)}$$

Résultats et discussions

A partir de ces valeurs dans le tableau (III.14) et la relation (III.9) nous calculons les résistances surfacique (Rs). Les résultats sont illustrés dans le tableau (III.15).

Le tableau :III.15: La résistance surfacique (Rs) en fonction du dopage par Al.

Le dopage par AL (%)	Sans dopage	1	3
La résistance surfacique (Ω) $\times 10^6$	409.060	467.949	596.148

D'après ces valeurs, on remarque que la résistance surfacique (Rs) augment pour le dopage (1% et 3%) AL.

Le tableau .III.16: La résistance surfacique (Rs) en fonction du dopage par Fe.

Le dopage par Fe (%)	Sans dopage	1	3
La résistance surfacique (Ω) $\times 10^6$	409.060	433.116	338.844

D'après ces valeurs, on remarque que la résistance surfacique (Rs) diminue pour le dopage (1% et 3%) Fe.

❖ Références

- [1] lakel. A''(études microstructurales et propriétés thermodynamique de quelques kaolins locaux et d'un nanocomposites)'' these de doctorat ,universitaire constantine1, 2014
- [2] Laloui.M''(L'effet du dopage sur les propriétés électrique et optique des couches mince d'oxyde de fer)''mimoir de master, université Med Khider Biskra,2018
- [3]R. Viswanatha, T.G. Venkatesh, C.C. Vidyasagar, Y.A. Nayaka, Arch. Appl. Sci. Res. 4(1), 480–486 (2012).
- [4] K.B. Kumar, P. Raji, RecentRes. Sci. Technol. 3, 48–52 (2011).
- [5] K. Ravichandrika, P. Kiranmayi, R.V.S.S.N. Ravikumar, Int. J. Pharm. Pharm. Sci. 4, 336–338(2012).
- [6]R.N. Gayen, K. Sarkar, S. Hussain, R. Bhar, A.K. Pal, Indian J. Pure Appl. Phys. 49, 470–477(2011).
- [7] P. Mitra, S. Mondal, Prog. Theor. Appl. Phys. 1, 17–31 (2013)

Conclusion générale

Cette mémoire se propose de réaliser des couches minces par la méthode spray pyrolyse. Pour ce faire notre travail s'est décomposé en deux points essentiels à la concrétisation de l'objectif

La réalisation d'un banc pour la déposition des couches minces au niveau de notre laboratoire (laboratoire de couches minces de l'université de Biskra).

Caractérisation structurale, optique et électrique des couches d'oxyde de Zinc no dopé et dopé par l'aluminium et le fer, élaborées par spray pyrolyse.

Pour le réaliser, on a choisi deux séries principales, avec deux sources différentes de dopage. Dans la première série, la source de dopage est le Nitrate de Fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ Pour la deuxième, la source de dopage a été le Nitrate d'Aluminium AlCl_3 . Les résultats présentés au chapitre III, ont permis de valider cette méthode de dépôt et d'obtenir des films minces de ZnO-Al et ZnO-Fe.

Nous avons caractérisé nos couches de ZnO:Al et ZnO-Fe par des méthodes variées :

* La diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale, où, nous avons trouvé, à partir des pics des spectres, que tous les films de ZnO obtenus sont polycristallins avec une orientation préférentielle perpendiculaire au substrat (002), et à partir de ces spectre RX nous avons calculons les contrainte et les tailles par la méthode Williamson-Hall ($\langle e_l \rangle = 0.21$;

$\langle D_f \rangle = 130 \text{ \AA}$) et la méthode de Warren et Averbach ($\langle e_l \rangle = 0.15$. $\langle D_f \rangle = 90 \text{ \AA}$).

* La spectroscopie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques, où, nous avons trouvé que la largeur de bande interdite a diminué avec l'augmentation de pourcentage de dopage, cette diminution suggère la création du défaut et des impuretés telles que les atomes interstitiels des dopants. Dans le cas d'énergie d'Urbach, il y a une augmentation qui se traduit par une augmentation du désordre structurale

* La technique des quatre points pour l'étude des propriétés électriques, où, nous avons trouvé que La résistance surfacique croit avec l'augmentation de dopage d'Aluminium et diminué avec l'augmentation de pourcentage de dopage de Fe.