



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la matière
Filière de Physique
Spécialité Physique de matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
SEKKAL Siham
Le : 25-9-2020

Etude structurale et spectroscopique des dépôts de ZnO sur du verre préparé a différents conditions de température et de polyéthylèniemine

Jury :

LAKAL Said	Prof	Université Med khider-Biskra	Président
LATRACHE Farid	M.A.A	Université Med khider-Biskra	Rapporteur
ILMI Kanza	M.A.B	Université Med khider-Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019-2020

Remerciement

Tout d'abord, nous tenons à remercier le Dieu le tout Puissant qui nous a données la force et le courage de mener à bien ce modeste travail.

Au terme du ce modeste travail, nous voudrions exprimer notre gratitude et notre reconnaissance à toutes les personnes qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation, par leurs encouragements ; leurs aide si précieuses et par leur soutien.

*Nos vifs remerciements vont à notre encadreur le **Dr Latrache Farid** qui a en l'amabilité de nous encadrer, avec ses orientations, ses conseils judicieux et les encouragements.*

*Nous tenons à formuler notre remerciements les plus sincères à le professeur **Lakal Saïd** pour avoir accepter d'être le président du jury de ce mémoire et pour l'honneur qu'il nous a fais par sa présence ainsi que le professeur **Ami Kanza** pour avoir accepter d'être membre du jury et d'avoir examiner et corriger notre modeste mémoire.*

Un grand merci à tous les enseignants du département de Physique pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail.

Dédicace

Grâce à mon Dieu

Je dédie ce travail

*Aux personnes les plus chères dans ma vie : Aux deux
bougies qui éclairées dans ma vie : **ma mère et mon père**, qui
m'ont toujours entouré et motivé à sens cesse devenir
meilleur.*

*A Mes frères **Yazid, Said, Abd- Eldjalile, Abd-
Elnour.***

*et ma sœur **Amel.***

*Mes amis qui ont toujours été à ma côté et avec qui j'ai
partagé les meilleurs moments, de ma vie*

*«**Kacother, Nour Elhouda, Abir, Iman, Ikram, Yas
mine, Fayrouz, Ahlam et Soundous.**»*

Liste des figure

Figure N	Titre	page
(I.1)	Structure schématique d'un semi-conducteur à gap direct (a) et à gap indirect(b).....	6
(I.2)	Présentation schématique des transitions inter-bande (a) directe, (b) indirecte.....	7
(I.3)	Absorption des photons (a), émission spontanée(b) et émission stimulée(c).....	8
(I.4)	Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c).....	9
(I.5)	: Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) rocksalt cubique,(b)zinc blende,(c)hexagonale wurtzite. Atomes de zinc en gris et oxygène en noir[10].....	11
(I.6)	Réseau hexagonal de ZnO würtzite [11].....	11
(I.7)	.Structure hexagonale de ZnO ; Zn ²⁺ : en noir et O ²⁻ en gris.....	13
(I.8)	Mécanismes de formation de couches mince.....	18
(I.9)	Schématique montrant les classes de croissance de couche mince	19
(II.1)	Classification des procédés de dépôt de couches minces.....	25
(II.2)	Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser	26
(II.3)	Schéma conventionnel d'un système l' évaporation	26
(II.4)	Dispositif expérimental de dépôt par spin coating- dip-coating	28
(II.5)	Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [12].....	29
(II.6)	Schéma de décomposition d'un aérosol en fonction de la température	30
(II.7)	Montage expérimental de l'électrodéposition.....	31
(II.8)	Schéma de principe du montage d'un diffractomètre RX.....	32
(II.9)	Famille de plans cristallins en condition de Bragg.....	33

(II.10)	Spectre de diffraction des rayons-X (XRD) de couche mince de ZnO	34
(II.11)	Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.....	35
(II.12)	Schéma de principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage(MEB).....	37
(II.13)	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.....	38
(II.14)	détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ pour une couche mince de ZnO.....	39
(II.15)	Exemple de la détermination de l'énergie d'Urbach à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de ZnO[22].....	40
(III.1)	Montage expérimental utilisé pour dépôt des films minces par spray pyrolyse.....	44
(III.2)	Photographie de la lame de verre.....	46
(III.3)	Schéma descriptive de formation des nanofils.....	48
(III.4)	spectre DRX d'échantillon de nanofils préparé a 6 mM et 7 mM de PEI et a température de 82 °C.....	49
(III.8)	image MEB d'échantillon de nanofils préparé a 5 mM de PEI et a température de 87 °C et a différents agrandissement.....	52
(III.9)	Diagramme de variation du diamètre en fonction du nombre de nanofils en 6% à différents PEI a la température 87 °C.....	53
(III.10)	image MEB d'échantillon de nanofils préparé a 7 mM de PEI et a température de 87 °C et a différents agrandissement.	54
(III.11)	Diagramme de variation du diamètre en fonction du nombre de nanofils en % à différents PEI a la température 87 °C	55
(III.12)	Spectre de transmittance UV-Visible de nanofils ZnO préparés à différents PEI, 5, 6 et 7 mM et à température de 87 °C.	56

Liste des tableaux

Tableau N	titre	page
(I.1)	Les différentes propriétés physico-chimiques du ZnO	10
(I.2)	Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [12].	14

Sommaire

Introduction général	
I.1 les différents types de matériaux :	3
I.2 Les différents types de semi-conducteurs :	4
I.2.1 Les semi-conducteurs intrinsèques	4
I.2.2. Les semi-conducteurs extrinsèques	4
I.3 Les différents groupes de semi-conducteurs :	4
I.3.1 Les Semi-conducteurs IV :	5
I.3.2 Les semi-conducteurs II-VI:	5
I.3.3 Les Semi-conducteurs III-V	5
I.4. Gap direct et gap indirect:	6
I.5. Transitions inter bande	7
I.5.1. Les transitions directes	7
I.5.2. Les transitions indirectes	7
I.6. Propriétés optiques des semi-conducteurs	8
I.6.1. Absorption fondamentale	8
I.6.2. Emission spontanée	8
I.6.3. Emission stimulée	8
I.7. Oxyde de zinc (ZnO) :	9
I.7.1. Choix du ZnO	9
I.7.2 Propriétés physico-chimiques	10
I.7.3. Propriétés du ZnO	10
I.7.3.1. Propriétés cristallines :	10
I.7.3.2 Propriétés optiques:	15
I.7.3.3 Propriétés électriques :	15
I.7.4 Les principaux avantages de ZnO :	16
I.7.5 Différents types de défauts dans le ZnO :	16
I.8. Couches minces	17
I.8.1. Définition d'une couche mince :	17
I.8.2. Etapes de formation et croissance d'une couche mince	17
I.9. Classification des modes de croissance	20
Références du chapitre I	21

Chapitre II.....	23
Techniques de dépôts et	23
méthode de caractérisation.....	23
II.1. Techniques de dépôt.....	24
II.1.1. Dépôt par méthode physique :	24
II.1.1.1. Dépôt par pulvérisation cathodique:	25
II.1.1.2. Ablation laser (PLD Pulsed Laser Deposition):.....	25
II.1.1.3 Dépôt par évaporation:	26
II.1.2. Les méthodes chimique	26
II.1.1.2. Dépôt par voie de Sol-Gel :	27
II.1.2.2. Dépôt par voie Spray pyrolyse :	28
II.1.2.3. Dépôt par électrodéposition :	30
..II.3. Méthodes de caractérisation :	31
II.3.1. Diffraction de rayon X :	31
II.3.1.1.Principe de la diffraction des rayons X	32
II.3.2 Microscopie électronique à balayage MEB :	36
II.3.2.1.Principe de MEB:	36
II.3.3. Spectroscopie UV- visible.....	37
II.3.3. 1.Détermination de la largeur de la bande interdite (E_g) :	38
II.3.3.2.Détermination de l'énergie d'Urbach :	39
Référence de chapitre II:	40
III.2. Préparations du seedlayer (couche de germination)	44
III -2-1 -Montages expérimentales:	44
III.3. Procédure expérimentale :	45
III.3.1. Préparation des substrats :	45
III.3.2. Préparation des solutions de dépôt :	46
III. 3.3.Synthèse hydrothermale de nanofils de ZnO :	46

III.4.Résultats et discussion	49
III.4.1. Diffraction de rayon X :	49
III.4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) :	50
III.4.3.UV-Visible :	56
Conclusion général	



Introduction générale

Introduction général

Introduction générale

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

L'oxyde de ZnO est un composé chimique solide. Cet oxyde à son état solide se présente généralement appelée « zinc blanc » non soluble dans l'eau. L'oxyde de zinc est présent dans la nature sous forme de zincite, minéral comportant souvent du manganèse et ayant une coloration jaune à rouge, mais la majorité d'oxyde de zinc utilisé est produit industriellement dans des grandes usines. D'autre part, ZnO présente plusieurs avantages tels que sa non toxicité, sa stabilité chimique, sa facilité de fabrication, son activité électrochimique et ses propriétés de transfert d'électrons élevés, a fortement attiré les chercheurs.

Les techniques d'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc sont nombreuses. On peut citer la quelques méthode de dépôt comme PVD (physical vapor deposition) qui regroupe principalement l'évaporation sous toutes ses formes et l'ablation laser. Et CVD (chemical vapor deposition), cette technique a l'inconvénient de conduire à des films contaminés par les résidus des précurseurs et de nécessiter une concentration de réaction souvent élevée. Alors pour notre travail nos couches sont élaborées par la technique du spray pyrolyse. Cette méthode simple repose sur la pulvérisation d'une solution contenant les atomes à déposer, généralement des chlorures ou des nitrates qui sont facilement soluble dans l'eau ou l'alcool.

L'objectif de notre travail est d'étudier l'influence du dopage en fluor sur les propriétés physiques des couches minces ZnO. Afin d'atteindre cet objectif plusieurs techniques de caractérisations sont employées.

Ce mémoire de master est subdivisé en trois chapitres et se présente de la manière suivante :

Le premier chapitre est constitué d'une partie théorique donnant des généralités sur l'oxyde de zinc (ZnO).

Le second chapitre est consacré à la description des méthodes d'élaborations telles que CVD, PVD, spray pyrolyse... et de caractérisations tels que, la diffraction de rayon X, les spectroscopies (UV-Vis).

Introduction général

Le troisième chapitre Le processus est classiquement divisé en deux étapes : le dépôt d'une fine couche d'oxyde de zinc sur le substrat (couche d'amorce) par spray pyrolyse suivit de la croissance en la synthèse hydrothermale l'influence de la polyéthylèneimine (PEI) et températures sur mécanisme de croissance des nanofils d'oxyde de zinc.

Enfin, ce travail se termine par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus.

Chapitre I :

Propriétés générales

de semi-conducteur et d'oxyde de zinc

La première partie de ce chapitre a pour but de rappeler des propriétés générales des semi-conducteurs à l'état massif, à savoir leur structure électronique et les propriétés optiques qui en découlent.

la deuxième parti de ce chapitre rappelle les caractérisation des oxyde de zinc.

I.1 le différent type des matériaux :

Selon les propriétés électriques, les matériaux sont classés en trois catégories, conductrices, isolantes et semi-conductrices.

❖ **Conducteurs** : Les métaux tels que le fer (Fe), le cuivre (Cu), l'or (Au), l'argent (Ag) et l'aluminium (Al) sont des conducteurs de courant électrique. La présence d'électrons libres dans la couche périphérique (densité $n = 10^{22}$ à 10^{23} é/cm^3) est à l'origine de la conductivité électrique. A température ambiante, la résistivité ρ des conducteurs est très faible ($\rho \leq 10^{-5}$ $\Omega.\text{cm}$).

❖ **Isolants** : Les matériaux qui ont une résistivité ρ supérieure à $10^8 \Omega.\text{cm}$ sont des isolants (matériaux non conducteurs de courant électrique). Parmi ces matériaux ; le verre, le mica, la silice (SiO_2) et le carbone (Diamant)...La conductivité des isolants est donc très faible.

❖ **Semi-conducteurs** : Cette classe de matériaux se situe entre les métaux (conducteurs) et les isolants (non conducteurs). La résistivité des semi-conducteurs varie de 10^{-3} à $10^4 \Omega.\text{cm}$. Les électrons libres et les trous mobiles sont les porteurs de charges responsables de la conductivité électrique. Un semi-conducteur peut être soit intrinsèque (pur) ou extrinsèque (dopé) par des impuretés [1].

Le Semi-conducteur est un matériau qui peut être soit un conducteur ou un isolant

électrique selon la température et selon la tension d'excitation. Les dispositifs électroniques

comme la diode, le transistor sont fabriqués à base de semi-conducteur. Parmi les matériaux les plus utilisés dans la fabrication de ses dispositifs, il y'a le Silicium (Si) et le germanium (Ge).

I.2 Les différents types des semi-conducteurs :

I.2.1 Les semi-conducteurs intrinsèques

Un semi-conducteur intrinsèque est un semi-conducteur dépourvu de toute impureté susceptible de modifier la densité des porteurs. Les électrons de la bande de conduction ne peuvent résulter que de l'excitation thermique des électrons de la bande de valence [2].

I.2.2. Les semi-conducteurs extrinsèques

Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques, tout en gardant le degré de pureté initial nettement supérieur au taux du dopage [2]. Cependant, il y a deux types de dopage:

Semi-conducteur de type N

Les dopants de type N sont également connus comme donneurs, car ils sont des éléments ou des composés avec cinq électrons de valence ou plus qui donneront un électron après que les quatre autres forment des liaisons covalentes avec les matériaux intrinsèques dans lequel ils ont été placés. Dans les matériaux de type N les électrons sont des porteurs majoritaires et les trous des porteurs minoritaires.

Semi-conducteur de type P

Les dopants de type P, ou accepteurs sont des éléments ou des composés ayant trois au moins d'électrons de valence et acceptent des électrons. Les matériaux de type P ont des trous comme porteurs majoritaires et des électrons comme porteurs minoritaires.

I.3 Les différents groupes des semi-conducteurs :

Les semi-conducteurs sont classés selon leur composition chimique. Il existe des semi-conducteurs élémentaires tels que le silicium (Si), le germanium (Ge) et l'étain gris (α -Sn), qui appartiennent tous au groupe IV du tableau périodique. Il existe également des semi-conducteurs composites, binaires, ternaires, quaternaires, voire quinaires, respectivement constitués de deux, trois, quatre ou cinq espèces chimiques différentes. Ces éléments peuvent

Chapitre I : Propriétés générale de semi-conducteur et d'oxyde de zinc

être du groupe IV, comme dans le cas carbure de silicium, mais il est plus courant qu'il s'agisse d'éléments d'autres groupes, les plus courants étant les semi-conducteurs III-V, constitués d'éléments du groupe III (aluminium, gallium, indium, etc.) et d'éléments du groupe V (azote, phosphore, arsenic, antimoine, etc.), et aussi il existe d'autre semi-conducteur composites , binaire , ternaire,des type II-VI constitués d'éléments du groupe II et d'autre éléments du groupe VI .

I.3.1 Les Semi-conducteurs IV :

Les éléments du groupe IV sont exceptionnels dans le tableau périodique en ce sens que l'enveloppe extérieure des atomes individuels est exactement à moitié remplie par un échange de quatre électrons de la coque extérieure avec un autre atome de Si, une structure cristalline tridimensionnelle sans direction préférentielle peut être réalisée. On peut aussi combiner deux différents groupes semi-conducteurs IV pour obtenir un matériau composé tel que le SiC (carbure de silicium). SiC est une matière proche de la ligne frontière entre les semi-conducteurs et des isolants avec une constante de réseau de 0,436 nm et un écart d'énergie de 3,0 eV (413 nm).

I.3.2 Les semi-conducteurs II-VI:

Les composés II-VI constituent une classe de matériaux semi-conducteurs qui, par certaines de leurs propriétés, peuvent se comparer aux semi-conducteurs III-V (GaAs-InP). Jusqu'à présent leur développement s'est trouvé principalement lié aux besoins de la détection et de l'imagerie infrarouge dans les fenêtres de transmission atmosphérique à 8–12 μm et 3–5 μm , et plus récemment dans les longueurs d'onde correspondant aux transmissions optiques. Matériaux difficiles à fabriquer par des méthodes classiques, ils profitent cependant aujourd'hui des très importants progrès réalisés dans les techniques d'épitaxie. On peut ainsi penser pouvoir mieux mettre à profit tout un ensemble de propriétés remarquables pour la réalisation de nouveaux dispositifs.

I.3.3 Les Semi-conducteurs III-V

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément de la IIIème colonne et d'un élément de la Vème colonne de la classification périodique de Mendeleïev.

Ces matériaux sont principalement utilisés en microélectronique pour des circuits intégrés, dans les cellules photovoltaïques et dans les dispositifs optoélectroniques tels que les diodes électroluminescentes .Ces composés sont stables dans la structure zinc-blende, et parfois ce cristallisent dans la structure wurtzite [3].

Chapitre I : Propriétés générale de semi-conducteur et d'oxyde de zinc

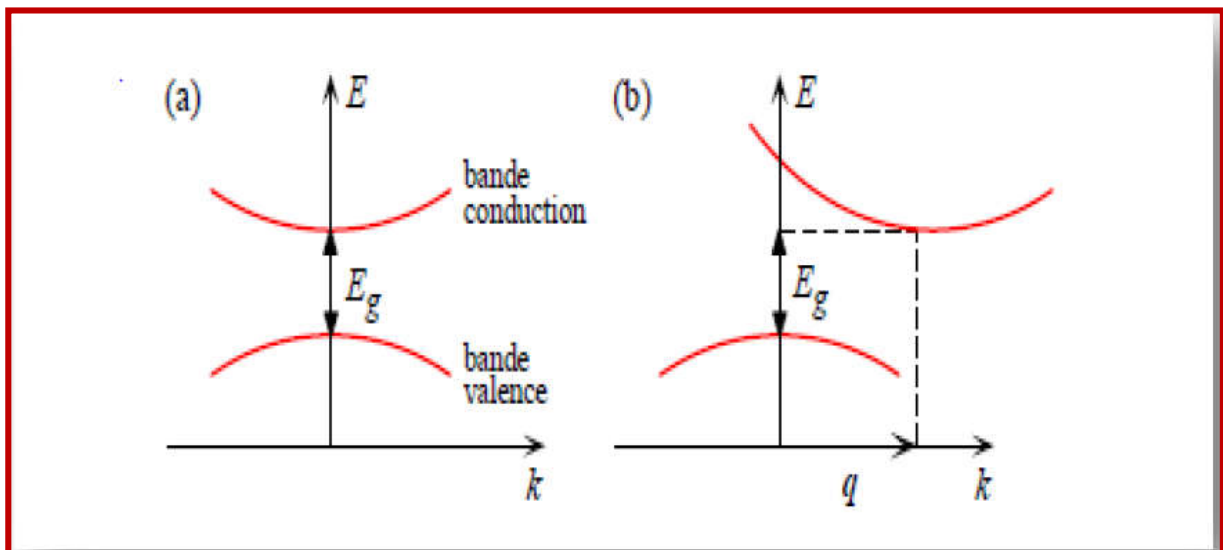
Les semi-conducteurs III-V à base de phosphore (p) sont des semi-conducteurs III-V formés à partir d'un élément de la IIIème colonne de la classification périodique de Mendeleïev et l'atome de phosphore.

Les liaisons chimiques entre les atomes sont fortement covalentes avec une mise en commun d'électrons entre les atomes d'éléments IIIème et ceux d'éléments Vème [4]. Cependant, il existe aussi un faible caractère ionique dans les liaisons en raison de la différence d'électro-négativité entre les éléments III et V

I.4. Gap direct et gap indirect:

Gap direct : Un semi-conducteur est à gap direct si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction peuvent correspondre au même vecteur d'onde k voir la figure(I.9.a).

. **Gap indirect :** Un semi conducteur est à gap indirect si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde k voir la figure(I.1.b). La distinction entre les semi conducteurs à gap direct et indirect est très importante notamment dans les processus radiatifs. Les processus d'absorption ou d'émission sont considérablement plus importants dans les semi conducteurs à gap direct que dans les semi- conducteurs à gap indirect [5].



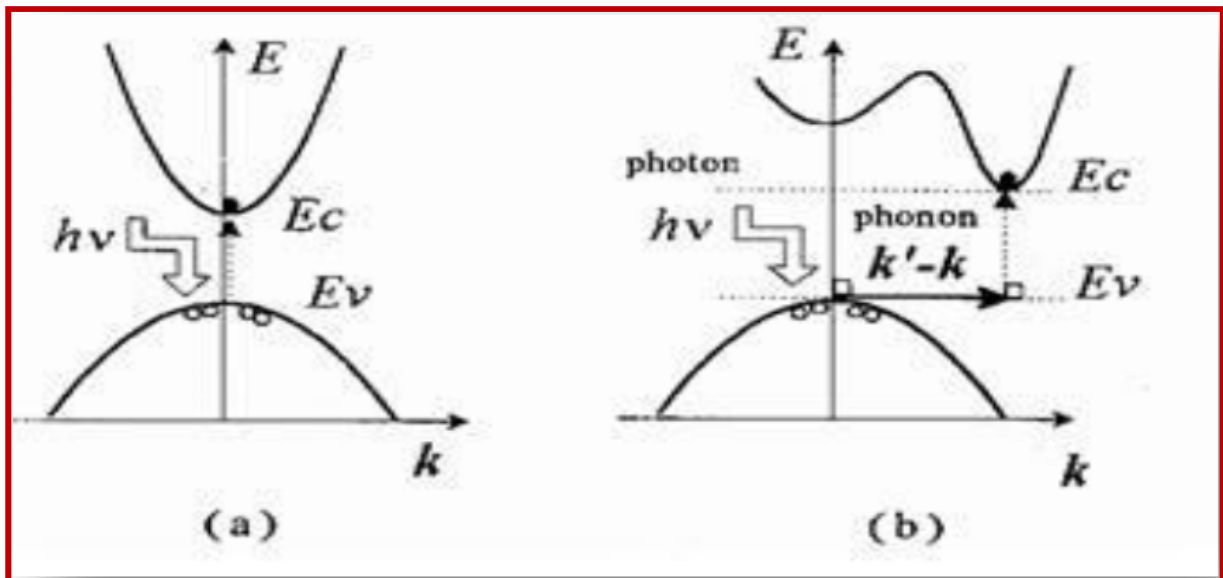
Figure(I.1) : Structure schématique d'un semi-conducteur à gap direct (a) et à gap indirect (b). [06]

I.5. Transitions inter bande :

Lors de l'interaction d'un photon avec un semi-conducteur les transitions inter bande sont classées selon la configuration des semi-conducteurs en transitions directes ou indirectes.

I.5.1. Les transitions directes : un photon est absorbé par les atomes de cristal accompagné de création d'une paire électron-trou comme le maxima de la bande de valence correspond au minima de la bande de conduction la transition optique aura lieu sans changement de vecteur d'onde k .

I.5.2. Les transitions indirectes : dans le processus de l'absorption indirecte, la largeur de la bande interdite fait intervenir des électrons et des trous séparés par un vecteur d'onde $k \neq 0$, dans ce cas une transition indirecte aura lieu et ce processus fait intervenir en plus des électrons et des photons un phonon.



Figure(I.2): Présentation schématique des transitions inter-bande (a) directe, (b) indirecte. [06]

I.6. Propriétés optiques des semi-conducteurs

L'interaction du rayonnement avec les électrons d'un semi conducteur se manifeste selon trois processus (Figure I.3) :

I.6.1. Absorption fondamentale

Lorsque le photon absorbé provoque un saut d'électron d'un état occupé de la bande de valence vers un état vide de la bande conduction, on dit qu'il y a absorption.

I.6.2. Emission spontanée

Lorsqu'un électron de la bande de conduction retombe spontanément sur un état vide de la bande de valence, il y'a émission spontanée.

I. 6.3. Emission stimulée

Le photon absorbé induit la transition d'un électron de la bande de conduction vers un, état vide de bande de valence avec émission d'un photon, cela induit à la recombinaison radiative d'une paire électron-trou. Le photon émis a même phase et même direction que le photon incident ; l'émission est dite stimulée.

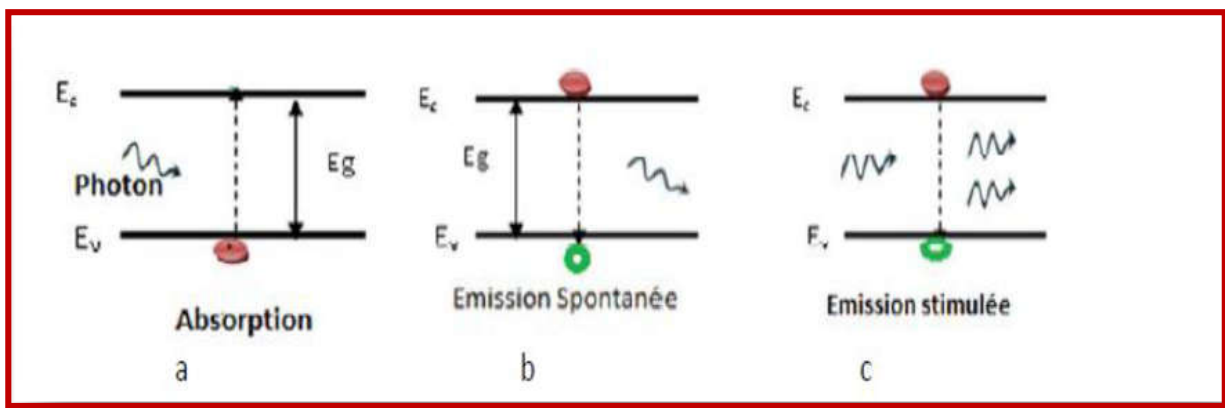
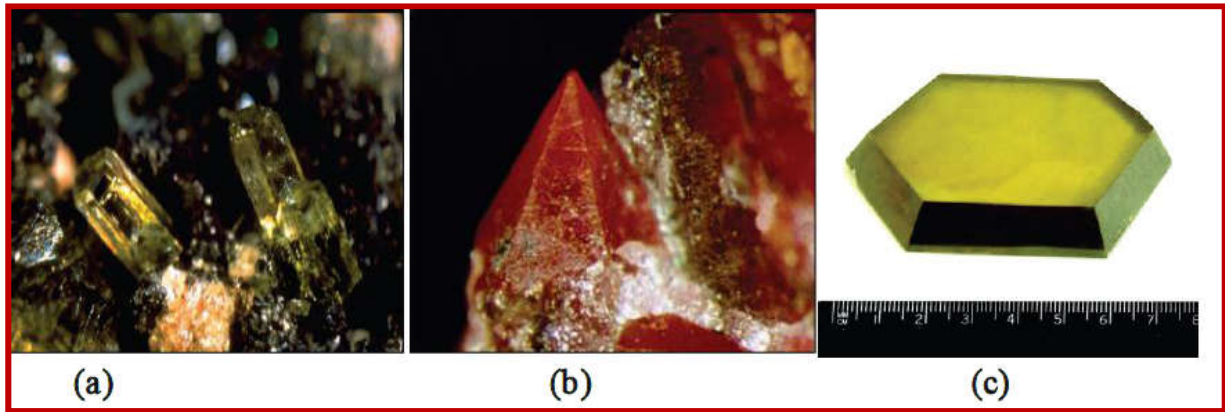


Figure (I.3) : Absorption des photons (a), émission spontanée(b) et émission stimulée(c). [07]

I.7. Oxyde de zinc (ZnO) :

Le matériau ZnO existe sous forme naturelle, sous le nom de « Zincite », mais peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive (figure I.4). C'est un semi-conducteur

II-VI à large bande interdite directe dont la couleur varie suivant les impuretés qu'il contient et en fonction de son écart à la stœchiométrie [8].



Figure(I.4) Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c).

I.7.1. Choix du ZnO :

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur la terre. C'est un atout [9].

indéniable car il permet de réduire les coûts de production. De plus, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, il est beaucoup plus stable que le SnO₂ et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma. Comme les couches de silicium sont, dans beaucoup de cas, déposées sur la couche de TCO, celle-ci est donc obligatoirement exposée à ce genre de plasma.

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles de recevoir des applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique.

I.7.2 Propriétés physico-chimiques

Les principales propriétés physico-chimiques du ZnO sont regroupées dans le tableau I.1.

Propriétés	Paramètres
Structure cristalline	Wurtzite
Groupe d'espace	P63mc
Paramètre de maille à 300 K	a = b = 0,32495 nm, c = 0,52069 nm
Densité volumique à 300 K	5,675 g.cm ⁻³
Gap optique à 300 K	3,35 eV
Energie de liaison excitonique	60 meV
Enthalpie de formation	6,5x105 J.mol ⁻¹
Mobilité des électrons à 300K	205 cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹
Constante diélectrique	8,47 Fm ⁻¹
Indice de réfraction	2,008
Point de fusion	1975 °C

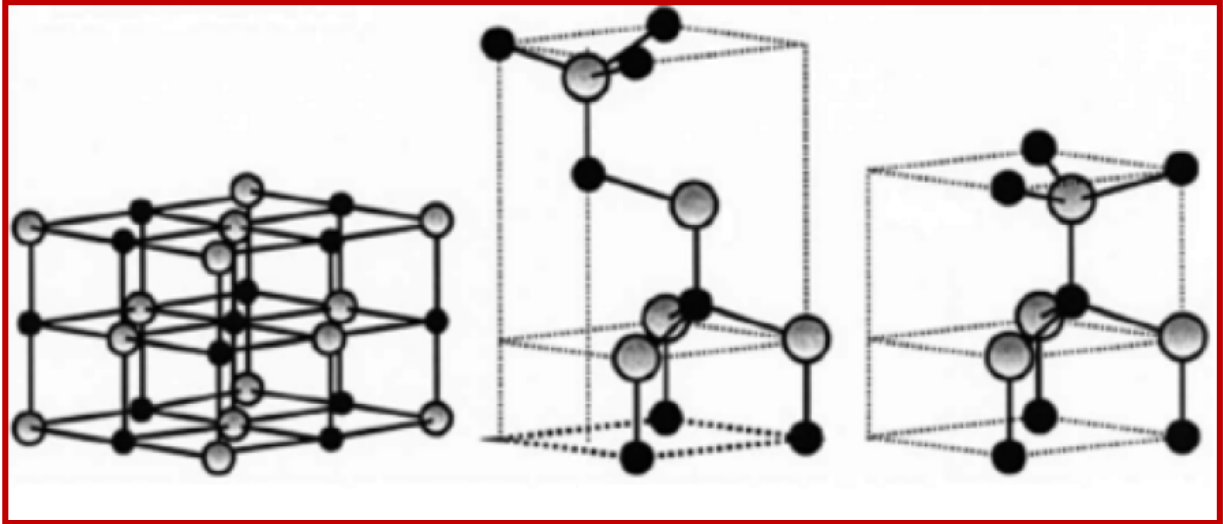
Tableau(I.1): Les différentes propriétés physico-chimiques du ZnO.

Par ailleurs, le ZnO est insoluble en milieu aqueux à pH neutre ou basique. Cependant, il apparait très soluble en milieu acide à l'instar de nombreux oxydes. Par conséquent, la synthèse de l'oxyde de zinc en solution doit nécessairement s'effectuer à pH neutre ou basique.

I.7.3. Propriétés du ZnO

I.7.3.1. Propriétés cristallines :

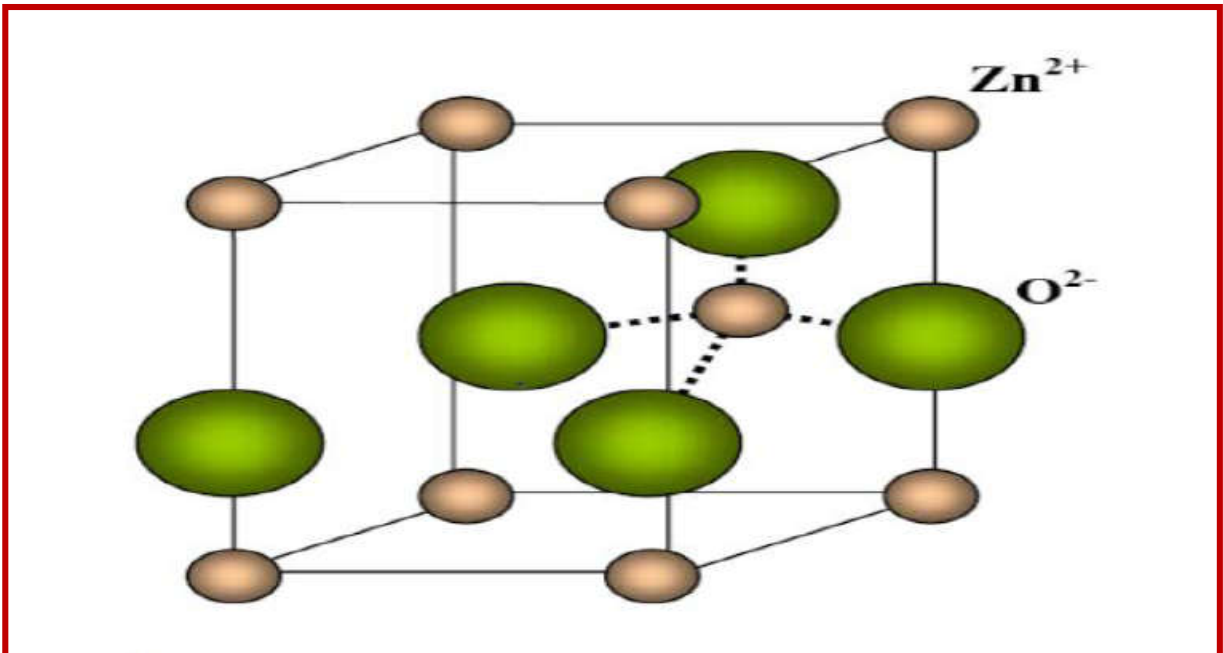
D'après la littérature, l'Oxyde de Zinc peut cristalliser selon trois forme: la structure wurtzite hexagonale, la structure zinc blende et la structure rocksalte cubique (NaCl). Pour la structure zinc-blende le ZnO ne peut être stable que si la croissance du film est sur des substrats cubiques, la structure rocksalt peut être synthétisée à haute pression (au-dessus de 10 Gpa à température ambiante). Dans les conditions ambiantes, Wurzite hexagonale est la structure la plus stable thermodynamiquement



Figure(I.5) : Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) rocksalt cubique, (b) zinc blende, (c) hexagonale wurtzite. Atomes de zinc en gris et oxygène en noir [10].

ZnO WÜRTZITE

L'oxyde de zinc (wurtzite) cristallise dans un réseau hexagonal compact, dans lequel les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type wurtzite, et où les ions de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène, tel qu'illustré sur la figure(I.6).



Figure(I.6) Réseau hexagonal de ZnO wurtzite [11].

Chapitre I : Propriétés générale de semi-conducteur et d'oxyde de zinc

La figure I.12 montre la maille élémentaire de la structure würtzite de ZnO, elle est composée de quatre atomes par maille, dont les positions sont:

$$\text{O}^{2-} : (0,0,0) ; (2/3,1/3,1/2) \text{ et } \text{Zn}^{2+} : (0,0,3/8) ; (2/3,1/3,7/8).$$

Les paramètres de la maille sont: $a=b=3,2499 \text{ \AA}$, $c=5,2060 \text{ \AA}$

Le volume de la maille élémentaire est de $47,58 \text{ \AA}^3$. On peut décrire simplement la structure par deux réseaux de type hexagonal compact (HC), l'un de Zn^{2+} et l'autre d' O^{2-} décalés d'une valeur u , qui correspond à la translation existante entre les deux sous-réseaux.

u est donné par la relation suivante:

$$u = 1/3 + c^2/3a^2 \quad (\text{I.1})$$

La distance séparant les plans réticulaires d'indices (h, k, l) est donnée par la relation :

$$1/d_{hkl}^2 = 4/3a^2(h^2 + hk + k^2) \quad (\text{I.2})$$

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

$$0.225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad (\text{I.9})$$

où R_a et R_c désignent respectivement le rayon de l'anion et celui du cation l'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

- Pour une structure hexagonal compacts (H.C.), on a :

$$R_a + R_c = \frac{3c}{8} \quad (\text{I.10})$$

Avec

$$\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \quad (\text{I.11})$$

et

$$2R_a \leq a \quad (\text{I.12})$$

Chapitre I : Propriétés générale de semi-conducteur et d'oxyde de zinc

Comme la structure H.C derive de la structure cubique à face centré (C.F.C) de la blende, on a aussi :

$$\frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad (I.13)$$

a maille primitive de ZnO, comprend un plan polaire (0001), et un plan (1100) non polaire (figure I.7), les cations de Zn^{2+} sont représentés en noir, les anions de O^{2-} en gris. Cette structure, permet à l'oxyde de zinc d'avoir des propriétés piézoélectriques. La maille élémentaire de l'oxyde de zinc(figure I.7) présente deux motifs de ZnO par maille avec un taux de remplissage de 0,48.

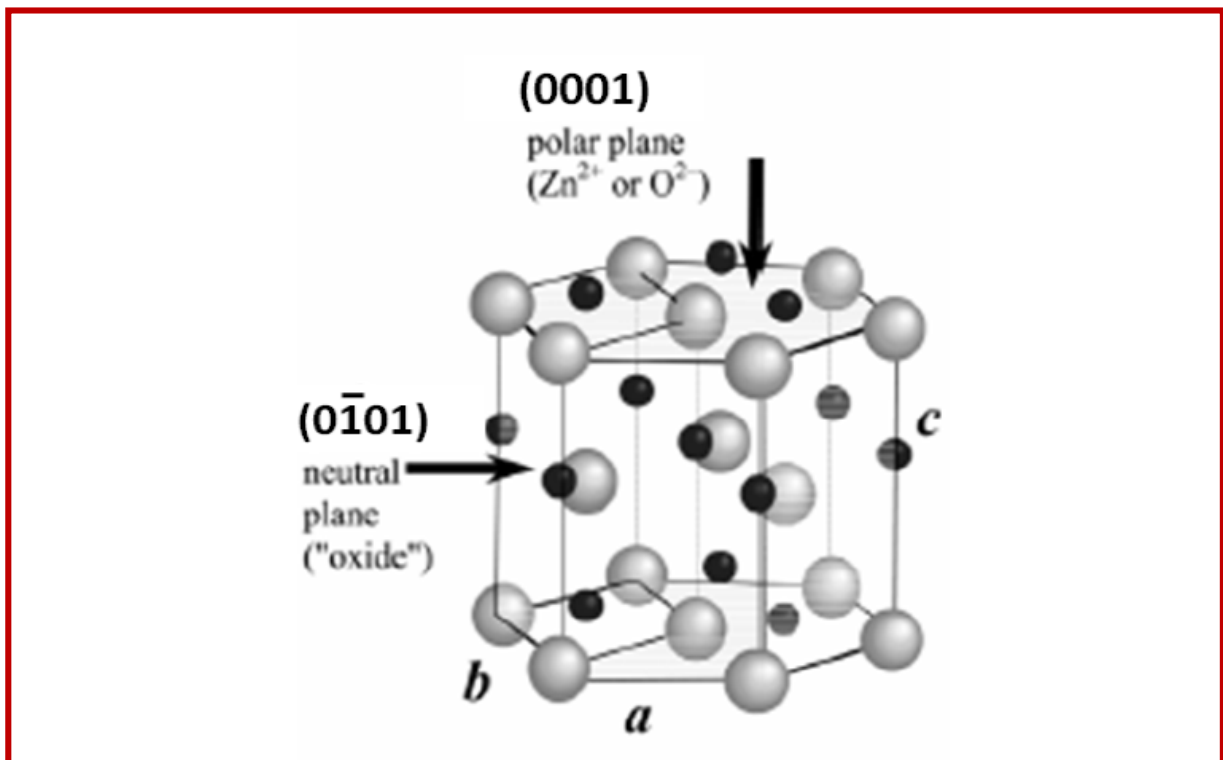


Figure (I.7) .Structure hexagonale de ZnO ; Zn^{2+} : en noir et O^{2-} en gris

Le tableau ci-dessous regroupe quelques paramètres structuraux de la structure hexagonale würtzite de ZnO.

Chapitre I : Propriétés générale de semi-conducteur et d'oxyde de zinc

Réseau		Hexagonal Wurtzite	
Paramètres de maille		a = 3,2499 Å c = 5,2060 Å	
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} , (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c	d = 1,96 Å
		Pour les trois autres	d = 1,98 Å
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre = 1,31 Å O neutre = 0,66 Å	
	Liaison ionique	Zn^{2+} = 0,06 Å O^{2-} = 1,38 Å	
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		Zn^{2+} = 0,74 Å O^{2-} = 1,24 Å	

Tableau (I.2): Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [12].

I.7.3.2 Propriétés optiques:

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer les propriétés optiques d'un matériau. Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite. 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. L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2.0. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1.7 et 2.2. L'amélioration de la stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite.

Sous l'effet d'un champ électromagnétique intense, d'une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite (dans notre cas supérieure à 3.37 eV), l'oxyde de zinc émet des photons, c'est ce qu'on appelle la photoluminescence. En pratique, différentes émissions (bandes de

Chapitre I : Propriétés générale de semi-conducteur et d'oxyde de zinc

luminescence) peuvent être observées en fonction des méthodes d'élaboration et de traitement [13].

I.7.3.3 Propriétés électriques :

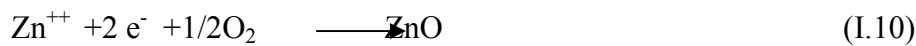
D'une manière générale, l'oxyde de zinc non dopé est considéré comme un semiconducteur de type n. Il est possible de modifier la résistivité électrique de l'oxyde de zinc par dopage, en introduisant des atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou en créant des lacunes d'oxygène. Ces interstitiels de zinc et ces lacunes d'oxygène ainsi créés, se comportent comme des donneurs d'électrons, et conduisent à une diminution de la résistivité électrique du matériau.

La résistivité électrique dépend du nombre des porteurs libres et de leur mobilité. Selon le mode de préparation, on peut obtenir des mobilités différentes [14].

La conductivité élevée ($> 5000 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison.

La déviation à la stœchiométrie peut être due aux vacances d'anions ou à un excès de cations en position interstitielle. La nature exacte des défauts de structure dans la plupart des cas est encore incertaine.

La réaction de formation de ZnO stœchiométrique :



Actuellement, la conductivité de type p a été obtenue par T.Aoki [15]. et al ce qui était impossible avant [16].

I.7.3.3.1. Structure électronique de bandes :

On rappelle que les structures électroniques de l'oxygène et de zinc sont : Zn: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ O: $1s^2 2s^2 2p^4$ Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence, les états 4s de zinc constituent la zone de conduction.

I.7. 4 Les principaux avantages de ZnO :

Les avantages principaux de ZnO sont les suivants :

- Effet piézoélectrique élevé ($e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$. permet le plus haut de tous les semi-conducteurs).
- Conductivité thermique élevée de $0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (comparés à 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).

Chapitre I : Propriétés générale de semi-conducteur et d'oxyde de zinc

- La mobilité de derive sature à des champs plus élevés que ceux de GaN (attrayant pour les dispositifs à haute fréquence).
- Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350nm.
- Module de cisaillement très grand ~ 45.5 Gpa (indique la stabilité de cristal), par exemples : 18.35 pour ZnSe, 32.60 pour la GaAs, 51.37 pour le silicium.

I.7.5 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 :

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

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

I.8. Couches minces

I.8.1. Définition d'une couche mince :

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support

que l'on appelle substrat, l'une des dimensions (épaisseur) de ce dépôt a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres. C'est cette quasi-bi dimensionnalité qui donne la première caractéristique de la couche mince. Par conséquent l'effet des interfaces jouera un rôle non négligeable sur les propriétés physiques du matériau [17].

I.8.2. Etapes de formation et croissance d'une couche mince

Tous les procédés de films minces se font en trois étapes [18] :

- 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, cette étape passe souvent trois phases : la nucléation, la coalescence puis la croissance (Figure I.8).

I.8.2.a. Nucléation

Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement stables et se déplacent sur

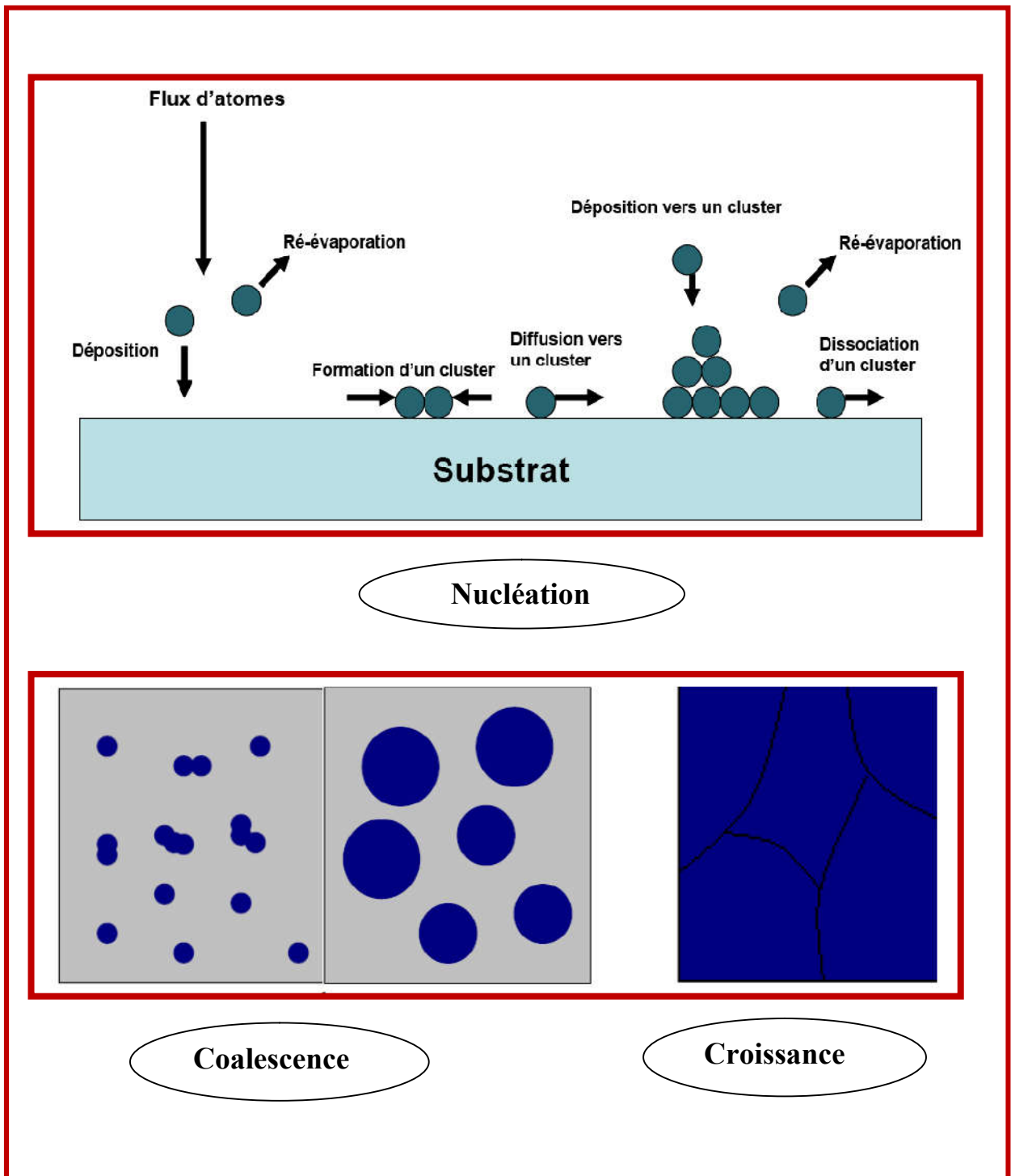
toute la surface du substrat. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de "clusters". Ou "amas" appelés également nuclide, sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables [19].

I.8.2.b. La coalescence

Le mécanisme de la coalescence est indiqué en bas de la figure I.2. Elle se caractérise par une diminution de la surface projetée des noyaux sur le substrat (et une augmentation de leur hauteur). Ceci conduit à une augmentation de la surface non recouverte et à une reprise du mécanisme de germination (germination secondaire), qui vont à leur tour coalescer avec les îlots déjà formés. Ce mécanisme est responsable de l'augmentation de la taille des grains avec l'épaisseur du film [20].

I.8.2.c. Croissance

Dans la dernière étape les îlots commencent à se regrouper pour former des agglomérats en réduisant la surface du substrat. En d'autres termes les îlots deviennent des îles. Cette agglomération peut être accélérée par l'augmentation de la température du substrat qui augmentera à son tour la mobilité des espèces adsorbées et la croissance des îles continue jusqu'à ce que la structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent. Le processus de croissance d'une couche mince peut être décrit par trois types ou modèles [7].



Figure(I.8). Mécanismes de formation de couches mince.

I.9. Classification des modes de croissance

sur un substrat est classée en trois catégories schématiquement illustrées sur la (Figure I.9) [21].

✚ La croissance en îlots (mode Volmer-Weber)

Dans ce mode de croissance, de petits amas se forment par nucléation directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci. Cette croissance aura lieu lorsque les atomes ou molécules qui arrivent sur la surface du substrat ont plus tendance à se lier entre eux qu'avec le substrat. Un cas typique de cette croissance est celle des films métalliques sur des substrats isolants.

✚ La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe)

Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction atome-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface, on a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche.

✚ La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov)

Ce mode de croissance est un cas intermédiaire: la croissance est d'abord bidimensionnelle pour former la ou les premières couches ; cependant, comme l'énergie d'interaction atome-substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation d'îlots.

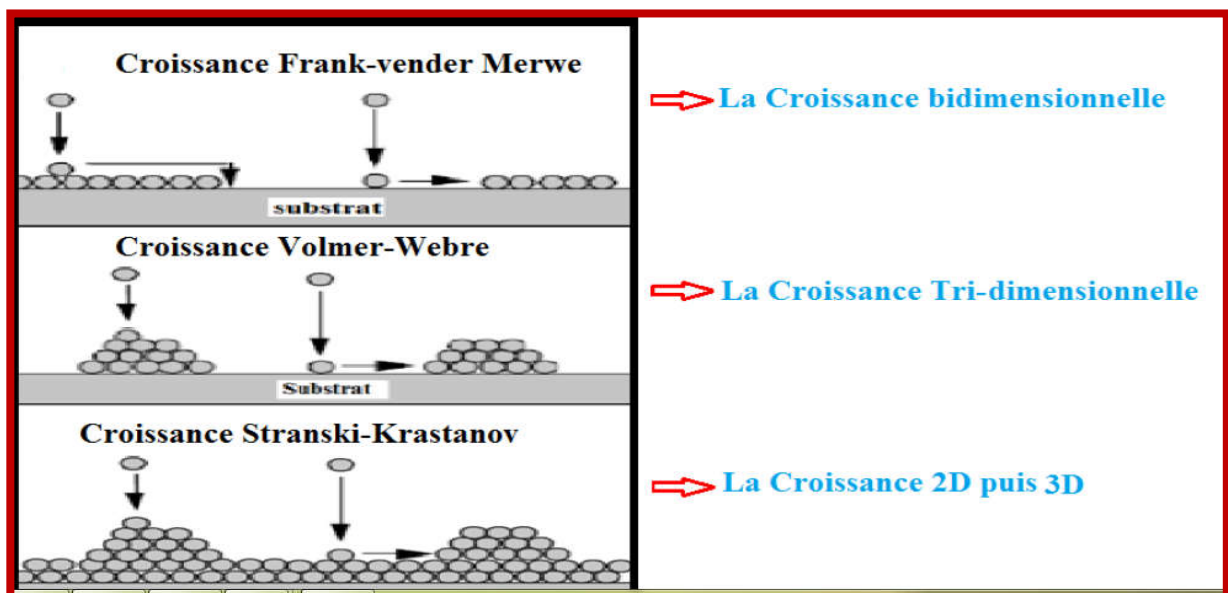


Figure (I.9) Schématique montrant les classes de croissance de couche mince.

Références du chapitre I

[1] Evolution du paramètre exciton de Bohr en fonction des propriétés optoélectroniques des

Chapitre I : Propriétés générale de semi-conducteur et d'oxyde de zinc

semi-conducteurs III-V. thèse doctorat. (2013).

[2] **H. Mathieu**, physique des semi-conducteurs et des composant électronique, édition Dunod .Paris (2009).

[3]: **J.Bolinsson**, Philippe Caroff, Bernhard Mandl, Kimberly A Dick, « Wurtzite–zincblende Superlattices in InAs nanowires using a supply interruption méthode », Nanotechnologie, vol. 22, no 26, (2011).

[4]: **H. Mathieu**, H. Fanet «Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques», Ed Dunod, Paris, (2009).

[5] **A.Abdelali**, rôle du rayonnement dans l'élaboration et l'étude de nano agrégats semi conducteurs de ZnS, thèse de magister, université Mentouri Constantine.

[6] **Rabia-ben Ahmed Saïda**, composants optoélectronique, e-science.

[07] **Abdelali Aouina**, rôle du rayonnement dans l'élaboration et l'études de nano agrégats semi conducteurs de ZnS, mémoire master, Mentouri Constantine.

[8] **S. Brochen**, thèse de doctorat, Université de Gernabole, 2012.

[9] **Sabah Lamri**, Elaboration et Caractérisation des couches minces des ZnO dopées par l'Indium, Mémoire de Magister, Université Biskra(2012).

[10] **Noua Bouhssira**. Le diplôme de doctorat élaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés. Université Constantine (2013).

[11] **Fayssal Ynineb**, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO) ", thèse magister, Constantine 2010.potho cristalline.

[12] **DIOUF**, Alioune Aidara. Études des propriétés optiques de photoluminescence et de réflectivité de couches minces de ZnO épitaxies sous jets moléculaires et détermination a l'aide du modèle d'ising des propriétés ferromagnétiques des nanomatériaux de ZnO dopés par des impuretés magnétiques. 2017. Thèse de doctorat. Cheikh Anta Diop University.

[13] **S.Refice**, mémoire de master, Université de M'sila, 2018.

Chapitre I : Propriétés générale de semi-conducteur et d'oxyde de zinc

[14] **A. Bedia**, « Synthèse et caractérisation des nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO) pour des dispositifs à applications biomédicales », Thèse de doctorat de l' université de Tlemcen, (2015).

[15] **K. Arezki et B.Athmane**, mémoire de master, Université A. mira - Bejaïa, 2012.

[16] **O. Daranfad**, mémoire de magister, Université de Constantine.

[17] **B. Rabie**, mémoire de magister, Université de mentouri Constantine-1-, 2015.

[18] **O. Daranfad**, mémoire de magister, Université de Constantine.

[19] **Mr. Hafri salim**, Le diplôme de magister en physique étude de la croissance des nanostructures de ZnO déposées par la technique spray ultrasonique. Université d'Oran (2015).

[20] **Noua Bouhssira** , Le diplôme de doctorat élaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés.

Université Constantine (2013).

[21] **K. Arezki et B.Athmane**, mémoire de master, Université A. mira - Bejaïa, 2012.

Chapitre II

Techniques de dépôts et

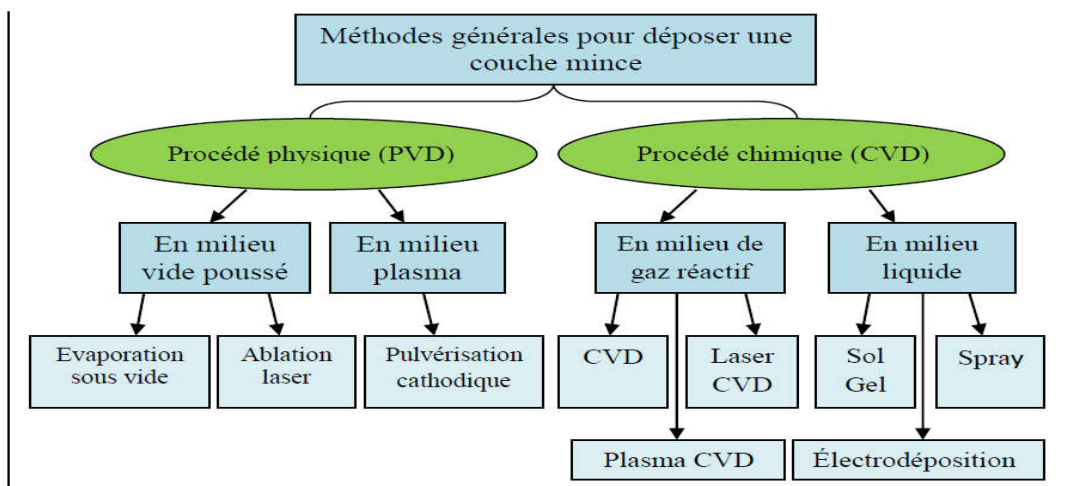
méthode de caractérisation

Chapitre II : Techniques de dépôts et méthode de caractérisation

Dans ce chapitre on commencera dans un premier temps par techniques de dépôt utilisées de couche mince. Dans un deuxième temps nous présentons les différentes méthodes de caractérisations de nos couches minces.

II.1. Techniques de dépôt

Les techniques utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt. Les méthodes physiques incluent le dépôt à vapeur physique dite "PVD" (Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, évaporation et la pulvérisation Cathodique "Sputtering". Les méthodes chimiques incluent, les méthodes à dépôt en phase gazeuse et les techniques à solution (figure I.1). Les méthodes en phase gazeuse sont le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) et l'épitanie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE), tandis que les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel, spin-coating et dipcoating emploient des solutions comme précurseurs[1]



Figure(II.1) : Classification des procédés de dépôt de couches minces.

II.1.1. Dépôt par méthode physique :

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes :

- la création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules),
- le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat,
- le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

La technique PVD consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce

Chapitre II : Techniques de dépôts et méthode de caractérisation

dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température à l'aide d'un filament ou avec un faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien en utilisant un laser. Une fois évaporé, le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée[2].

II.1.1.1. Dépôt par pulvérisation cathodique:

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible). Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stoechiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible[3].

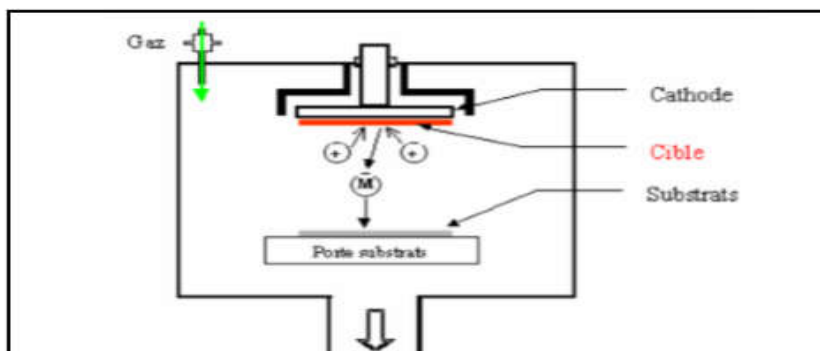


Figure (II.2): Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [3].

II.1.1.2. Ablation laser (PLD Pulsed Laser Deposition):

Consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau (Figure. II-3) dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts) [4]. L'amélioration de la qualité des dépôts par cette technique est due à la diminution des défauts et à l'augmentation de la taille des grains [3]. L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique [3].

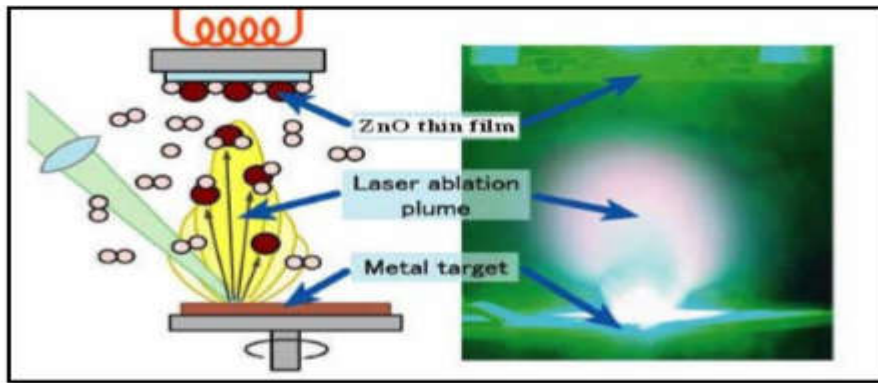


Figure (II.3): Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.

II.1.1.3 Dépôt par évaporation:

La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur les substrats. La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset (généralement en tungstène). Cette technique est applicable notamment pour le dépôt métallique. La température d'évaporation de ce métal étant inférieure à la température de fusion du creuset. La figure (II-4) montre le principe de cette. Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (très faible variations d'épaisseur), on fait tourner en permanence les substrats [1]. Dans le but d'augmenter la vitesse du film mince l'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa) [4].

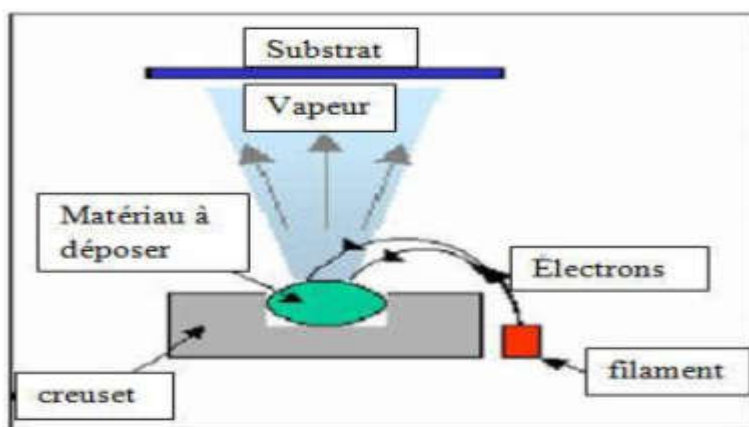


Figure (II.4): Schéma conventionnel d'un système l' évaporation.

II.1.2. Les méthodes chimique

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

Chapitre II : Techniques de dépôts et méthode de caractérisation

Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique ou à basse pression [5].

Le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi « spray pyrolysis » à partir de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel de zinc; cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale [6].

Le dépôt par couche atomique (ALD) ou epitaxiée (ALE) et la photo-ALE [7]. Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), la photo-CVD... Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence [8].

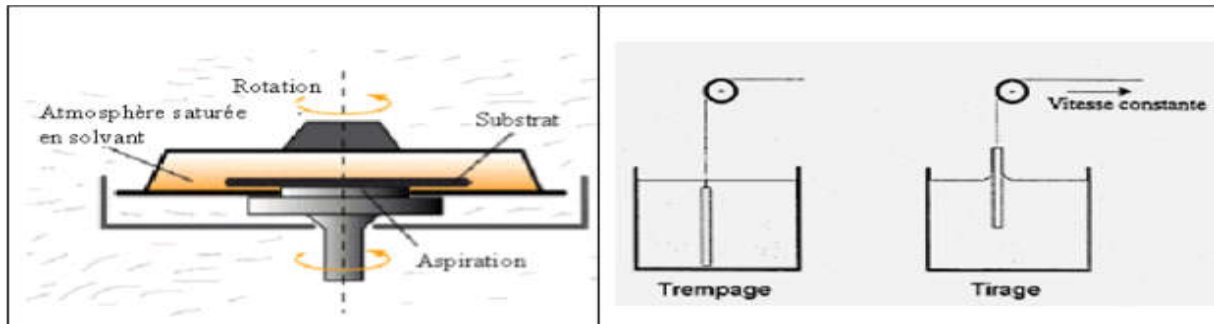
Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et d'avoir une température de réaction souvent élevée [8].

II.1.1.2. Dépôt par voie de Sol-Gel :

Le procédé sol gel est l'une des voies chimiques de préparation des couches minces. 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) [9]. Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes:

- 1. Le spin-coating ou centrifugation:** consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette.
- 2. Le dip-coating ou trempé :** moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer.

Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation.



Figure(II.5): Dispositif expérimental de dépôt par spin coating- dip-coating

Du point de vue industriel, cette technique souffre de deux inconvénients majeurs, à savoir la faible épaisseur obtenue après une seule étape de dépôt et la courte durée de vie des solutions préparées.

II.1.2.2. Dépôt par voie Spray pyrolyse :

Les couches minces utilisées dans cette étude ont été réalisées par spray pyrolyse. Cette technique qui est une intermédiaire entre la pulvérisation pneumatique et le dépôt chimique en phase vapeur, semble être très simple et relativement rentable particulièrement en ce qui concerne le coût d'équipement [10].

Spray pyrolyse est le nom le plus courant donné à cette technique. Il se compose de : spray et pyrolyse [10].

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

Pour la pyrolyse, on note qu'elle a diverses définitions. Celle qui intègre les différentes descriptions est: "la pyrolyse est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tout autres oxydants, une dégradation de ses produits chimiques à des plus petites molécules volatiles" [10].

II.2.2.3.1 Principe général du procédé spray :

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr [11].

Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse, dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat [10].

Ces phénomènes ont, comme conséquences, des changements de la taille et de la

Chapitre II : Techniques de dépôts et méthode de caractérisation

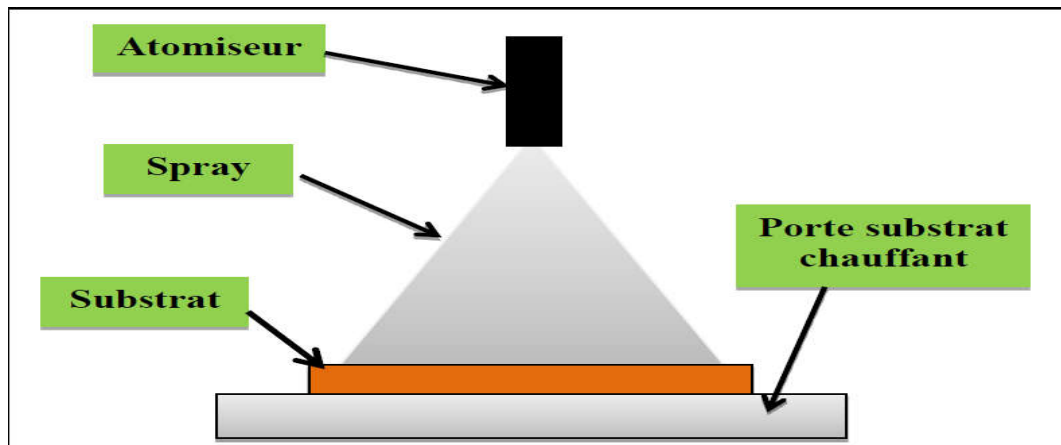
composition de gouttelette, ce qui compose la réaction des précurseurs. Les changements que les gouttelettes subissent, après formation, peuvent être récapitulés comme suit:

1. changements de la température, dû au gradient de la température entre le bec (atomiseur) et la surface du substrat ;
2. changements de la vitesse, en raison de l'effet aérodynamique.
3. changements de la taille et de la composition provoqués par évaporation.

Le point auquel ces transformations (changements) ont lieu dépend de la géométrie de l'équipement, de la nature du gaz vecteur et de son écoulement, de la solution et finalement, du profil de la température entre le bec et le substrat [10].

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

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat. Dans la décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.



. Figure (II.6). Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse. [12].

Chapitre II : Techniques de dépôts et méthode de caractérisation

II.1.2.2.4.L'importance de la température du substrat :

En fonction de la température du substrat, Spitz et Viguier ont proposé différents modes de décomposition des gouttelettes de l'aérosol (Figure. II-7).

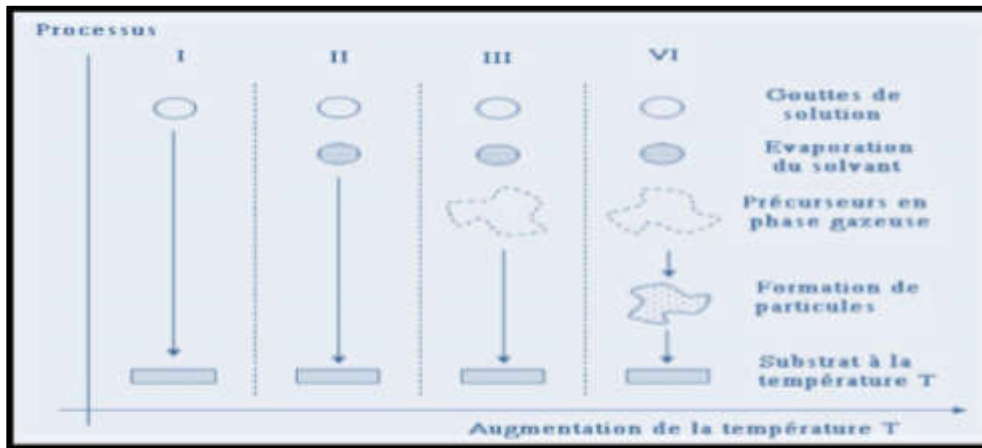


Figure (II.7): Schéma de décomposition d'un aérosol en fonction de la température.

- ✓ Schéma A: la gouttelette atteint le substrat; le solvant s'évapore en laissant un précipité qui se décompose alors à l'état solide [10].
- ✓ Schéma B: le solvant s'évapore avant que la gouttelette n'atteigne la surface à revêtir et le précipité frappe le substrat en se décomposant en phase solide [10].
- ✓ Schéma C: le solvant s'évapore, le précipité fond et se vaporise (ou se sublime). Il y a alors diffusion des vapeurs vers le substrat et production d'une réaction en phase hétérogène lors du contact. C'est le processus classique du dépôt chimique en phase vapeur. On peut remarquer qu'il est alors possible de définir, comme en CVD, une zone d'évaporation et une zone de réaction, la zone d'évaporation présentant, ici, un profil plus complexe, puisque le solvant doit être évaporé [10].
- ✓ Schéma D: à plus haute température, la réaction chimique n'a plus lieu en phase hétérogène, mais en phase homogène (gazeuse) avec production de fines particules de poudre qui peuvent se déposer sur le substrat. Les meilleures couches sont obtenues avec le schéma C qui correspond aux conditions de dépôt chimique en phase vapeur. Une répartition large en taille des gouttelettes conduira à un processus mixte. La distribution homogène en taille des gouttelettes obtenues par la pulvérisation ultrasonore permet, en ajustant convenablement la température du substrat, de se placer uniquement dans le cas C ; les couches obtenues sont alors adhérentes et de très bonne qualité [10].

Chapitre II : Techniques de dépôts et méthode de caractérisation

II.1.2.3. Dépôt par électrodéposition :

L'électrodéposition (ou galvanoplastie) : c'est la réduction électrolytique d'un métal (M) qui va se déposer sur un substrat (métallique) : $M^+ + e \rightarrow M$. Les ions métalliques sont déplacés par un champ électrique pour recouvrir l'une des électrodes. Le processus utilise un courant électrique pour réduire les cations d'un matériau désiré à partir d'une solution et de recouvrir un objet conducteur d'une mince couche de ce matériau. Les deux électrodes sont immergées dans une solution appelée « électrolyte » contenant un ou plusieurs sels métalliques dissous dont les ions permettent la circulation de l'électricité. Une alimentation fournit un courant continu à l'anode, l'oxydation des atomes métalliques qui la composent et de leur permettre de se dissoudre dans la solution. A la cathode, ces ions métalliques sont alors réduits et se déposent en couche mince sur la cathode. La vitesse à laquelle l'anode est dissoute est égale à la vitesse à laquelle la cathode est plaquée. De cette manière, les ions dans le bain d'électrolyte sont constamment reconstitués par l'anode (Figure II.8).

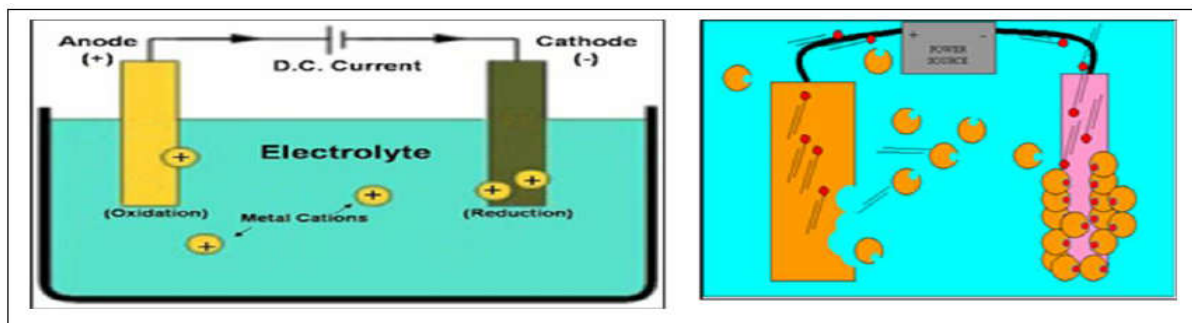


Figure (II.8): Montage expérimental de l'électrodéposition.

II.3. Méthodes de caractérisation :

Comme il est connu, que les techniques de caractérisation des couches minces sont très nombreuses, le but de ce travail est l'étude des propriétés structurales et optiques des films ZnO déposés sur des substrats en verre, par spray pyrolyse. C'est dans ces buts que ces couches ont été analysées par différentes techniques de caractérisations des matériaux. La caractérisation des couches ZnO s'appuie sur des méthodes fortes variées. Les diverses techniques d'analyse que nous avons utilisées sont :

II.3.1. Diffraction de rayon X :

La diffraction des rayons X est l'outil le plus utilisé pour l'analyse structurale des couches minces. Elle peut être utilisée pour caractériser le degré d'organisation et les phases présentes dans le matériau en couches minces, en massifs ou en poudre. Elle permet d'identifier facilement les phases cristallisées présentes par comparaison avec des bases de

Chapitre II : Techniques de dépôts et méthode de caractérisation

données de plus de 69500 composés répertoriés (J.C.P.D.S). Aussi elle permet de déterminer plusieurs paramètres structuraux tels que les paramètres de maille, les positions Cristallographiques des atomes, la taille et l'orientation des cristallites constituant le matériau.

L'appareil utilise est de conception Bragg- Brentano de marque Philips. La source du Rayons X est, dans ce dispositif, un tube en cuivre de rayonnement $K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ [13]. La figure II.9 montre le schéma du principe de cet appareil.

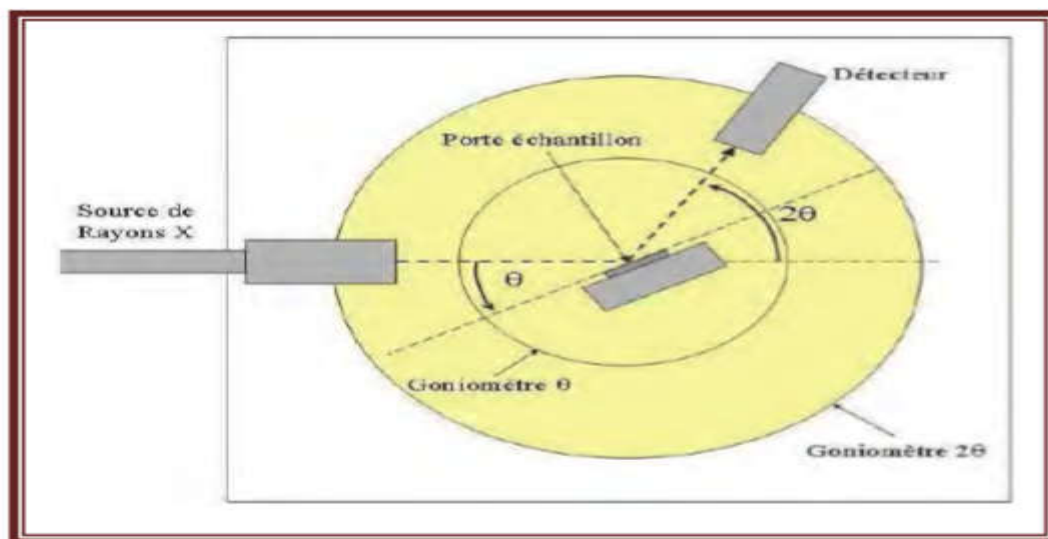


Figure (II.9): Schéma de principe du montage d'un diffractomètre RX.

II.3.1.1.Principe de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente qui se produit lorsqu'ils interagissent avec la matière organisée. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Elle dépend donc de la structure cristallographique. Lorsqu'un faisceau incident de rayons X monochromatiques est focalisé sur l'échantillon à caractériser, il interagit avec le nuage électronique des atomes. Si l'échantillon présente une structure cristalline il y a peut-être un phénomène de diffraction. Comme il est illustré à la figure.II.10. La surface de l'échantillon est irradiée avec un faisceau de rayons X a un angle de 2θ avec le faisceau incident, un détecteur de RX reçoit une partie du faisceau diffracté et mesure son Intensité qui doit être envoyée à un ordinateur qui va traiter les données et nous donne un diffractogramme Seuls les plans réticulaires parallèles a la surface de l'échantillon diffractent en certaines directions suivant la loi de Bragg [14]:

$$2 d(hkl) \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \dots \dots \dots (II.4)$$

avec : $d(hkl)$: Distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl)

Chapitre II : Techniques de dépôts et méthode de caractérisation

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : Ordre de la réflexion.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

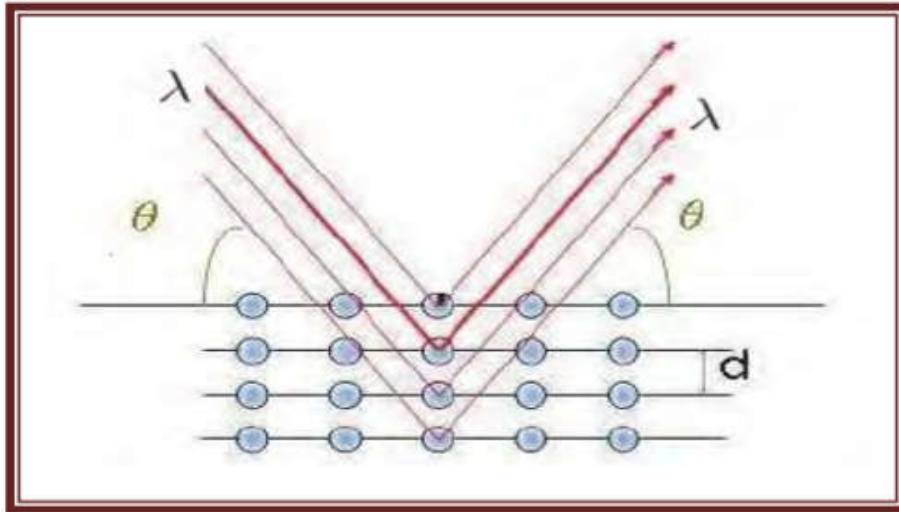
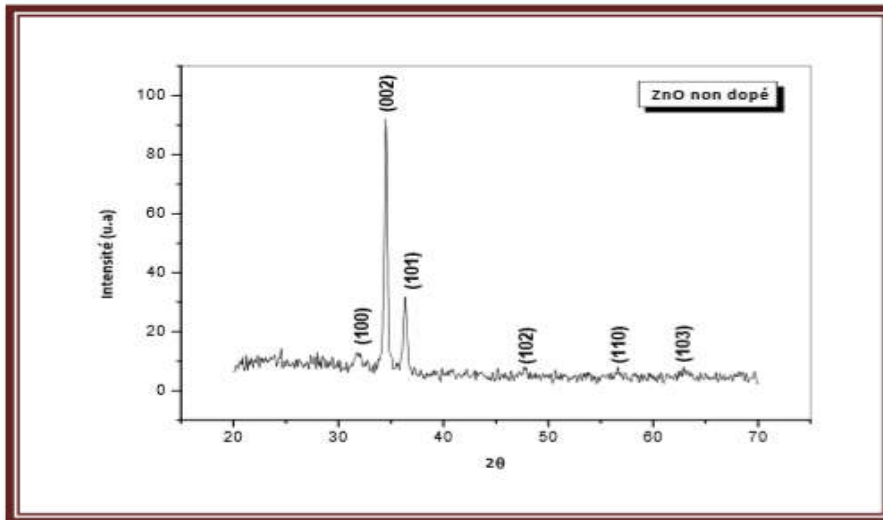


Figure (II. 10): Famille de plans cristallins en condition de Bragg .

Si on réalise la diffraction d'un rayonnement X par un cristal en utilisant la méthode de diffraction à deux cercles, on obtient un diffractogramme représentant l'intensité des raies en fonction de l'angle de détection 2θ . La mesure des angles de diffraction permet d'accéder aisément aux distances inter réticulaires et de mettre en évidence les orientations cristallines préférentielles. Le spectre de diffraction des rayons-X (XRD) d'une poudre de ZnO stœchiométrique standard, selon la table ASTM 36-1451, est présenté sur la Figure.

II.11. C'est sur ce spectre de diffraction, propre au ZnO, que nous nous sommes basés pour identifier les différents pics de diffraction mesurés sur nos échantillons de ZnO.



Figure(II.11) Spectre de diffraction des rayons-X (XRD) de couche mince de ZnO.

II.3.1.2 Détermination des propriétés structurales

Il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites. Plusieurs paramètres peuvent affecter de manière considérable la largeur des pics de diffraction. La contrainte est l'un de ces paramètres.

II.3.1.2.1. Détermination de la taille des grains

Dans un premier temps, il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites des phases des dépôts en utilisant la formule de Scherrer [15,16]

donnée par la relation :
$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

où : D : est la taille moyenne des cristallites ([D] = nm).

β : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle 2θ

(figureII. 12); en anglais FWHM (Full width half maximum).

θ : est l'angle de diffraction en degrés.

λ :est la longueur d'onde du faisceau de rayon X (Å).

Celle-ci ne tient pas compte des effets des microdéformations sur la largeur du pic. Elle est utilisée simplement pour observer l'influence des conditions optimisées d'élaboration et de l'épaisseur, sur la taille des cristallites des phases des dépôts considérés.

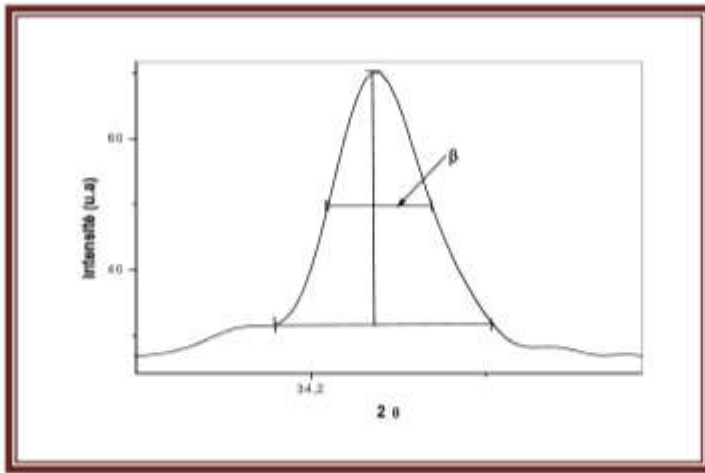


Figure (II.12): Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X

II.3.1.3.2. Détermination des contraintes

Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances inter réticulaires d , et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections.

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. La comparaison entre les fiches J.C.P.D.S. L'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de mailles. En effet à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (h, k, l) et une distance d par la formule de Bragg. Or nous savons que pour une maille, il existe une relation reliant les plans (h, k, l) et la distance inter réticulaire d'intervenir les paramètres de maille de l'échantillon [17].

Dans notre cas il s'agit de la maille hexagonale du ZnO dont l'expression est donnée sous la forme suivante [18] :

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

a et c étant les paramètres de maille.

Chapitre II : Techniques de dépôts et méthode de caractérisation

De cette formule, on peut déterminer le paramètre c en prenant dans la mesure du possible les plans pour lesquels $h=k=0, l=2$.

La mesure des paramètres de maille donnera une indication sur l'état de contraintes des couches déposées si les comparaisons aux valeurs théorique $c_0 = 5.205 \text{ \AA}$ paramètre de maille de ZnO.

Les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [19] :

$$\sigma = \left(2C_{33} - \frac{(C_{11} + C_{12})c_{33}^{couche}}{C_{13}} \right) e_{zz},$$

Avec :

$$c_{33}^{couche} = \frac{0,99 C_{33}^{cristal}}{(1 - e_{zz})^4} \quad \text{et} \quad e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0},$$

II.3.2 Microscopie électronique à balayage MEB :

MEB ou SEM (Scanning Électron Microscopie) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface D'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. S'appuyant sur les travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les année 1930, la MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon a analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface [20].

II.3.2.1.Principe de MEB:

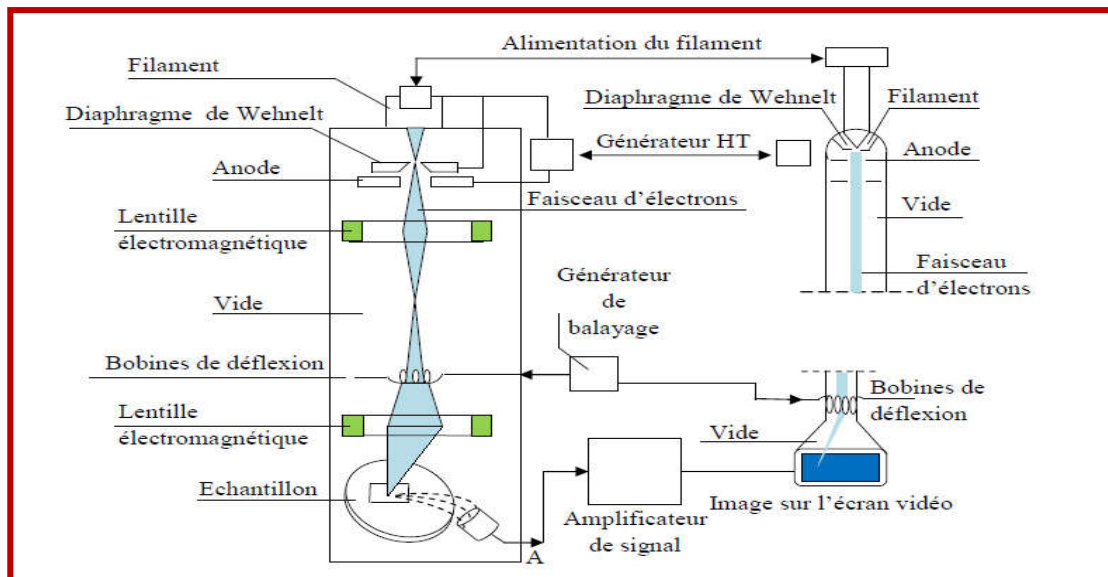
Le fonctionnement du microscope est base sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon.

Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelle "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires : Réémission des électrons et des photons, Absorption d'électrons, Courants induits, Potentiels

Chapitre II : Techniques de dépôts et méthode de caractérisation

électriques, Élévation de température locale, Vibration du réseau. La figure ci-dessous illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.

Tous ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi (par ex. des inclusions sur une surface de rupture) [21].

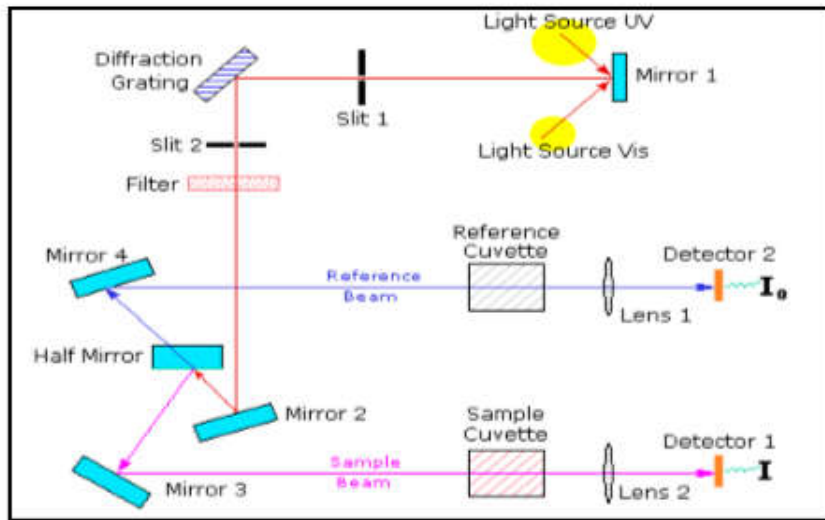


Figure(II.12) : Schéma de principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage(MEB).

II.3.3. Spectroscopie UV- visible

L'étude des propriétés optiques (transmittance, gap d'énergie,...) est nécessaire pour la caractérisation des couches minces. L'oxyde de nickel présente des propriétés optiques intéressantes pour diverses applications.

Dans ce travail, quelques paramètres des propriétés optiques des couches minces (la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach) ont été déterminés en exploitant des courbes représentant la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible. En effet, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible (SHUMATZU 1800) [c'est une spectrométrie à double faisceau, l'un pour la référence (verre) et l'autre pour notre échantillon (la couche mince d'oxyde de nickel + verre)] et dont la gamme spectrale s'étend de l'UV-Visible ($\lambda = 300-900$ nm). Le principe de fonctionnement de ce dispositif est montré sur la figure(II.13).



Figure(II.13): Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

II.3.3. 1. Détermination de la largeur de la bande interdite (Eg) :

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche « d », on peut déterminer le coefficient d'absorption « α » en fonction de la longueur d'onde « λ » à partir de la transmittance « $T(\lambda)$ » d'après la loi de Beer-Lambert :

$$T = e^{-\alpha d}$$

La transmittance T étant mesurée en %, les coefficients d'absorption et d'extinction sont

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad \text{et} \quad k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi}$$

donnés par

Pour un gap direct tel que celui de ZnO ou NiO, la relation reliant le coefficient d'absorption α à l'énergie $h\nu$ des photons est [66,70] :

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

A : constant.

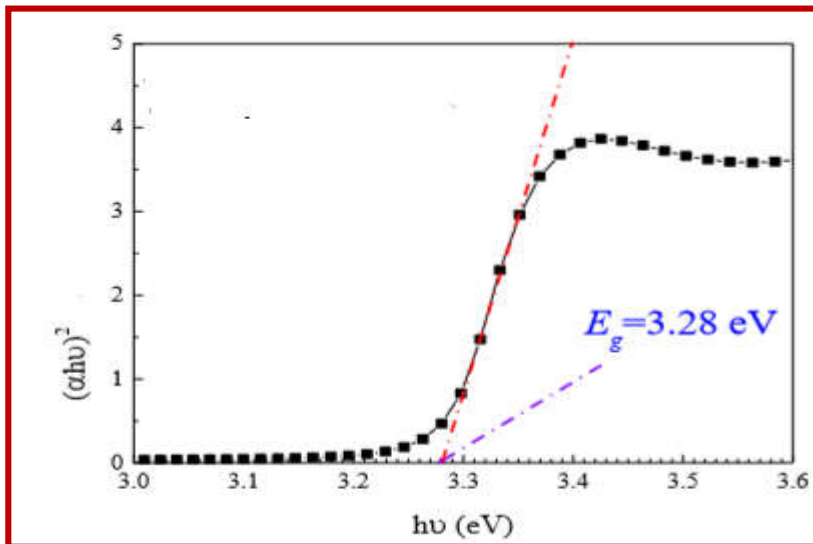
Eg [eV] : gap optique.

Chapitre II : Techniques de dépôts et méthode de caractérisation

$h\nu$ [eV] : l'énergie d'un photon.

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

$E = h\nu$ (sachant que : $h\nu$ eV) $= \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{Å})}$) et que l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g , (Figure II.14) :



Figure(II.14) détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ pour une couche mince de ZnO.

II.3.2. Détermination de l'énergie d'Urbach :

Dans le domaine d'étude des propriétés optiques, nous avons calculé l'énergie d'Urbach (E_u) pour déterminer l'état de désordre du matériau. En effet, le coefficient d'absorption, d'après la loi d'Urbach, est donné par la relation [22,23] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right).$$

On peut aussi écrire :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}}$$

Par conséquent, la valeur du paramètre E_u est déterminée à partir du traçage de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ (figure II.15).

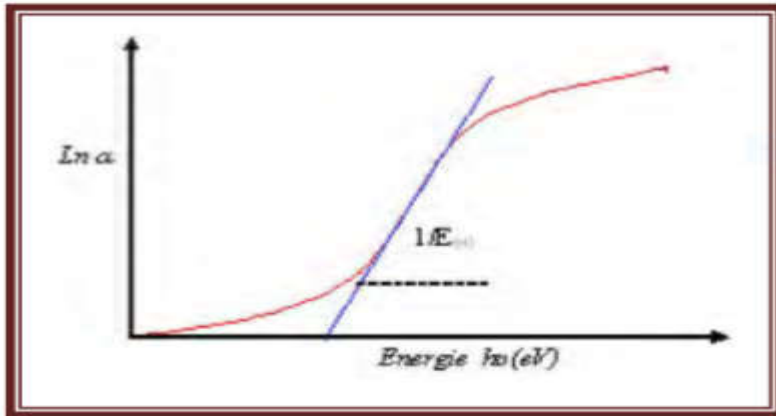


Figure (II.15): Exemple de la détermination de l'énergie d'Urbach à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de ZnO[22].

Référence de chapitre II:

- [1] **Larbah Youssef**. Le diplôme de magister élaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TOC/ZnS/CiS. Université d'Oran (2011).
- [2] **E. Defaÿ**, Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques de Pb(Zr,Ti)O₃ sur silicium pour applications aux microsystèmes, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées-lyon (1999).
- [3] **L. Herissi**, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques, Thèse de doctorat en sciences, Université Larbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi (Algérie), 2016.
- [2] **Chelouche Salim**. Diplôme de magister propriétés des fenêtres optiques ZnO: al pour cellules Solaires en couches minces à base de cigs. Université Ferhat Abbas de Sétif (2012).
- [3] **Elhelli Saliha**. Mémoire master académique contribution à l'étude structurale et physique des couches minces de tio₂ obtenues avec la méthode sol-gel. Université Kasdi Merbah Ouargla (2014).
- [4] **Benyahia El-Hachmi**. Le diplôme de magister caractérisation structurales et optique de couches minces formée par des agrégats des nanocristaux de ZnO. Université Constantine.
- [6] **G. Kartopu, D. Turkay, C. Ozcan, W. Hadibrata, P. Aurang, S. Yerci, H.E. Unalan, V. Barrioz, Y. Qu, L. Bowen, A.K. Gürlek, P. Maiello, R. Turan and S.J.C. Irvine**, "Photovoltaic performance of CdS/CdTe junctions on ZnO nanorod arrays", Elsevier, Solar Energy Materials and Solar Cells, 176, p. 100 – 108, 2018.
- [7] **U. S. Mbamara, B. Olofinjana, O. O. Ajayi, C. Lorenzo-Martin, E. I. Obiajunwa and E. O. B. Ajayi**, "Friction and wear behavior of nitrogen-doped ZnO thin films deposited via MOCVD under dry contact", Elsevier, Engineering Science and Technology, an International Journal, 19, p. 956 – 963, 2016.
- [8] **A. Mennad**, "Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications", Revue des Energies Renouvelables, Vol. 18, N°4, p. 713 – 719, 2015.

Chapitre II : Techniques de dépôts et méthode de caractérisation

[9] **Benzarouk Hayet**, “Etude des propriétés physico-chimiques des oxydes transparents conducteurs (OTC) en couches minces. Application à l'énergie solaire”, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhar Annaba, 2013.

[10] **K. Sara**, Mémoire de Master, Université Larbi Tebessi-Tébessa (Algérie), 2014. photo-proues.

[11] **Hafdallah Abdelkader**. thèse de Magister. Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique. Université Mentouri Constantine (2007).

[12] **Boulmelh Salah**, Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse, Mémoire de magister, Université de Frères Mentouri Constantine (2015).

[13] **A. Hafdallah**, « Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique », Thèse de Magister, Université de Constantine(2007).

[14] **Abdellah Moustaghfir** « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc Application à la photo protection du polycarbonate », thèse de doctorat, université Blaise Pascal (2004).

[15] **S. Venkatachalam, Y. Kanno**, Current Applied Physics 9 (2009) 1232–1236.

[16] **H.Nanto, T.Minami, S.Takata**, Phys. Stat. Sol. A 65 (1981) K 131.

[17] **Z. Sofiani** « Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO », Thèse de Doctorat, Université d'Ibn Tofail, (2007).

[18] **D. Raoufi, T. Raoufi**, Applied Surface Science 255 (2009) 5812–5817.

[19] **A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese**, J.L. Gardette, Euro. Polym. J., 38,1349 (2002).

[20] **Mr. Hafri salim**. Le diplôme de magister en physique étude de la croissance des nanostructures de ZnO déposées par la technique spray ultrasonique. Université d'Oran (2015).

Chapitre II : Techniques de dépôts et méthode de caractérisation

[21] site d'internet http://www.mssmat.ecp.fr/home/moyens/microscopie/principes/microscope_electronique_a_balayage.

[22] **F. Bouabida**, Variation des propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO sous l'effet du temps de dépôts, Mémoire de master, Université Larbi Tébessi. Tébessa (Algérie), 2013.

Chapitre III :

Elaboration et Caractérisation

du ZnO nanofils

Chapitre III : Elaboration et Caractérisation du ZnO nanofils

Ce chapitre comprend deux parties. Dans la première parties, nous allons présenter la technique de spray pyrolyse qui a été utilisé pour déposer des couche mince de ZnO l'effet de concentration de polyéthylèneimine (PEI) et de la température alors que dans la seconde partie, nous présenterons l'analyse des dépôts obtenues, ainsi nous aborderons les techniques utilisées dans la caractérisation tels que :

- La diffraction des rayons X pour l'étude structurale.
- La microscopie électronique à balayage (MEB) pour observer la morphologie des nanofils.
- La spectrophotométrie UV-Visible pour discuter le spectre de la transmittance optique

III.2. Préparations du seedlayer (couche de germination)

III -2-1 -Montages expérimentales:

Dans le but d'obtention de couches minces, nous présenterons sur la (figure III.1), le schéma de principe de dépôt que nous avons utilisée lors de e travail.

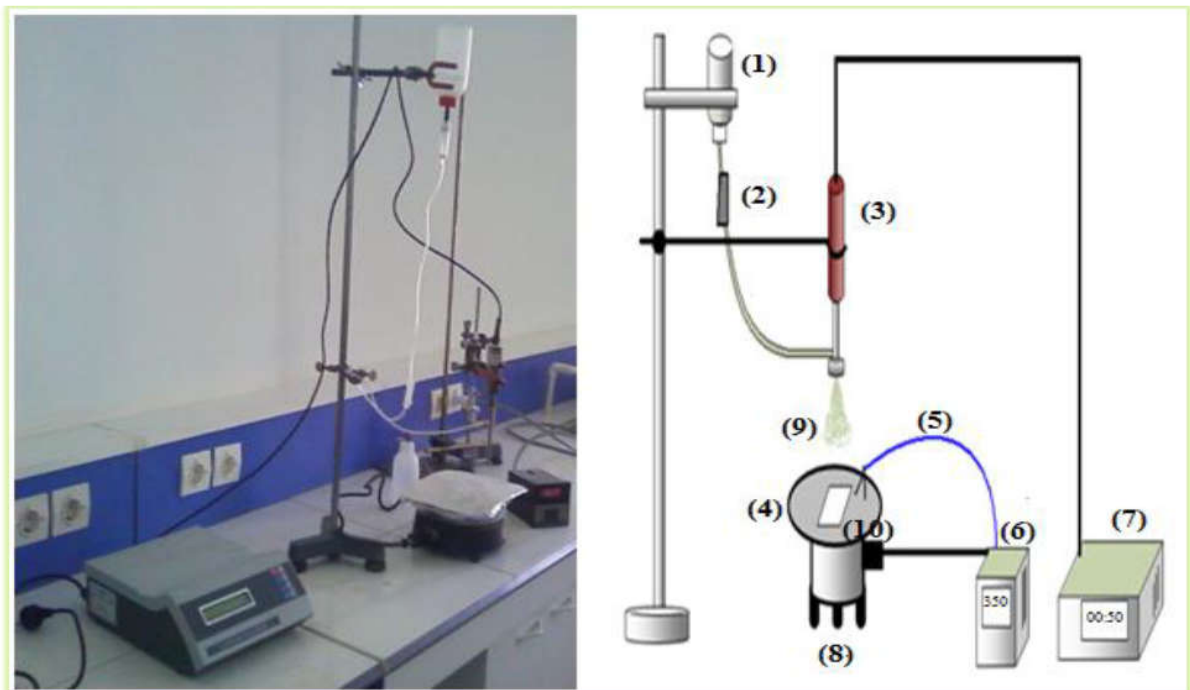


Figure (III.1): Montage expérimental utilisé pour dépôt des films minces par spray pyrolyse.

Chapitre III : Elaboration et Caractérisation du ZnO nanofils

- | | |
|---------------------------|--------------------------------------|
| 1- flacon porte solution. | 6- régulateur de température. |
| 2- contrôleur de débit. | 7- un générateur ultrason de 40 KHz. |
| 3- Atomiseur. | 8- résistance. |
| 4- porte substrat. | 9- le jet. |
| 5- thermocouple. | 10- substrat. |

III.3. Procédure expérimentale :

III.3.1. Préparation des substrats :

Les substrats utilisés sont des lames de verre, ce choix et été fait dans le but d'effectuer une caractérisation optique des dépôts.

Avant de procéder au nettoyage des lames de verre, celle-ci ont été coupé grâce a l'outil indispensable de coupe (cutter en diamant), pour la dimension de 2cm×1cm de forme rectangulaire.

Le nettoyage de substrat qui est une étape critique et très importante visa vis de la qualité du dépôt de couches minces et par suite celle de l'échantillon final de nanofils. Ainsi il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte à l'œil, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité.

Les substrats sont nettoyés suivant les étapes suivantes :

- Nettoyage des lames de verre avec solution savonneuse.
- Mise en bain ultrasonique dans l'acétone pendant 10 minutes, puis rincer à l'eau DI.
- Mise en bain ultrasonique dans l'IPA (alcool isopropylique) pendant 10 minutes suivie par rinçage avec l'eau DI
- Laisser séché le substrat (lame de verre propre) a l'air libre.

Le travail a été réalisé au sein du laboratoire de matériaux et de surfaces UMA, Université é de Malaga Espagne.



Figure (III.2) : Photographie de la lame de verre.

III.3.2. Préparation des solutions de dépôt :

La méthode pulvérisation de pyrolyse (Spraypyrolysis) a été utilisée pour l'obtention des couche d'oxyde de zinc. Ce film mince de couche en germe est déposé par pulvérisation réactive à l'aide de sel de Chlorure de Zinc ($ZnCl_2$) utilisé autant que précurseurs de dépôt des couches minces de ZnO. La concentration de la solution utilisée était de 0.001M. Pendant la pulvérisation de la solution en précurseur le porte substrat a été animer d'un mouvement de va et vient afin d'étaler plusieurs fine couches. La distance bec-substrat a été maintenue à 20 cm tout au long de la pulvérisation, de plus l'air comprimé de 2 bar a été utilisé pour l'atomisation des gouttes de la solution à la sortie du bec. Le substrat chauffé à la température désirer maintenu à 400°C. L'air utilisé a été directement comprimé de l'atmosphère, en utilisant des filtres pour éliminer l'eau et les déchets d'huile afin d'éviter la contamination des couches minces préparé. La solution précurseur a été pompées dans le courant d'air au moyen d'une pompe à seringue à un débit de 30 cm^3/h . le temps de dépôt des couches mince de germe a été fixé à 10 min. Enfin les films déposés suite a ce procédé étaient transparents et bien adhérents au substrat de verre (laboratoire de matériaux et de surfaces UMA, Université de Malaga Espagne).

III. 3.3.Synthèse hydrothermale de nanofils de ZnO :

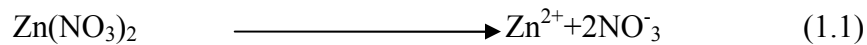
La croissance des nanofils de ZnO est réalisée par synthèse hydrothermale à pression ambiante en immergeant le substrat de verre recouvert de la couche en germes de ZnO dans un mélange aqueux de 0,025 M de Nitrate de Zinc ($Zn(NO_3) \cdot 6H_2O$) et de 12,5 mM d'Hexaméthylènetétramine (HTMA) ($C_6H_{12}N_4$), avec l'addition goutte à goutte simultanément de Polyéthylèneimine PEI (5, 6 et 7) mM, et de l'ammoniaque (0.25 mM). A cet effet ceux-ci ont été préparés en dissolvant des quantités appropriées de réactifs solides dans l'eau déminéralisée. La solution totale obtenue à la fin de mixture à un volume de 50 ml figure (III.3), le pH de la solution

Chapitre III : Elaboration et Caractérisation du ZnO nanofils

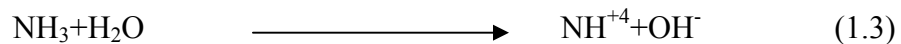
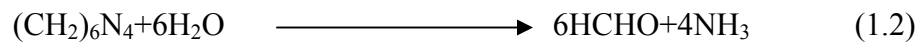
obtenus est généralement au alentour du pH 11. Après avoir chauffée la solution de nutrition à température 82°C ou 87°C, La couche mine de ZnO (seedlayer) est introduite à l'intérieur de la solution face germe orienté vers le bas. La durée de croissance lors de cette étude est maintenue a 3 heures, celle-ci correspond a l'appauvrissement de la solution nutritive. Après un certain temps de croissance et selon la concentration du PEI et de la température, le substrat devient de couleur blanc montrant la formation de nanofils d'oxyde de Zinc. La solution reste de couleur transparente tout au long de la durée de croissance

Nous décrivant par les réactions suivantes le processus de formation des nanofils de ZnO a partir des produits nutritifs à température de croissance:

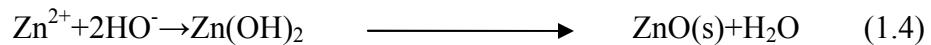
Dissociation du Nitrate de Zinc dans l'eau :



Décomposition du HMTA :

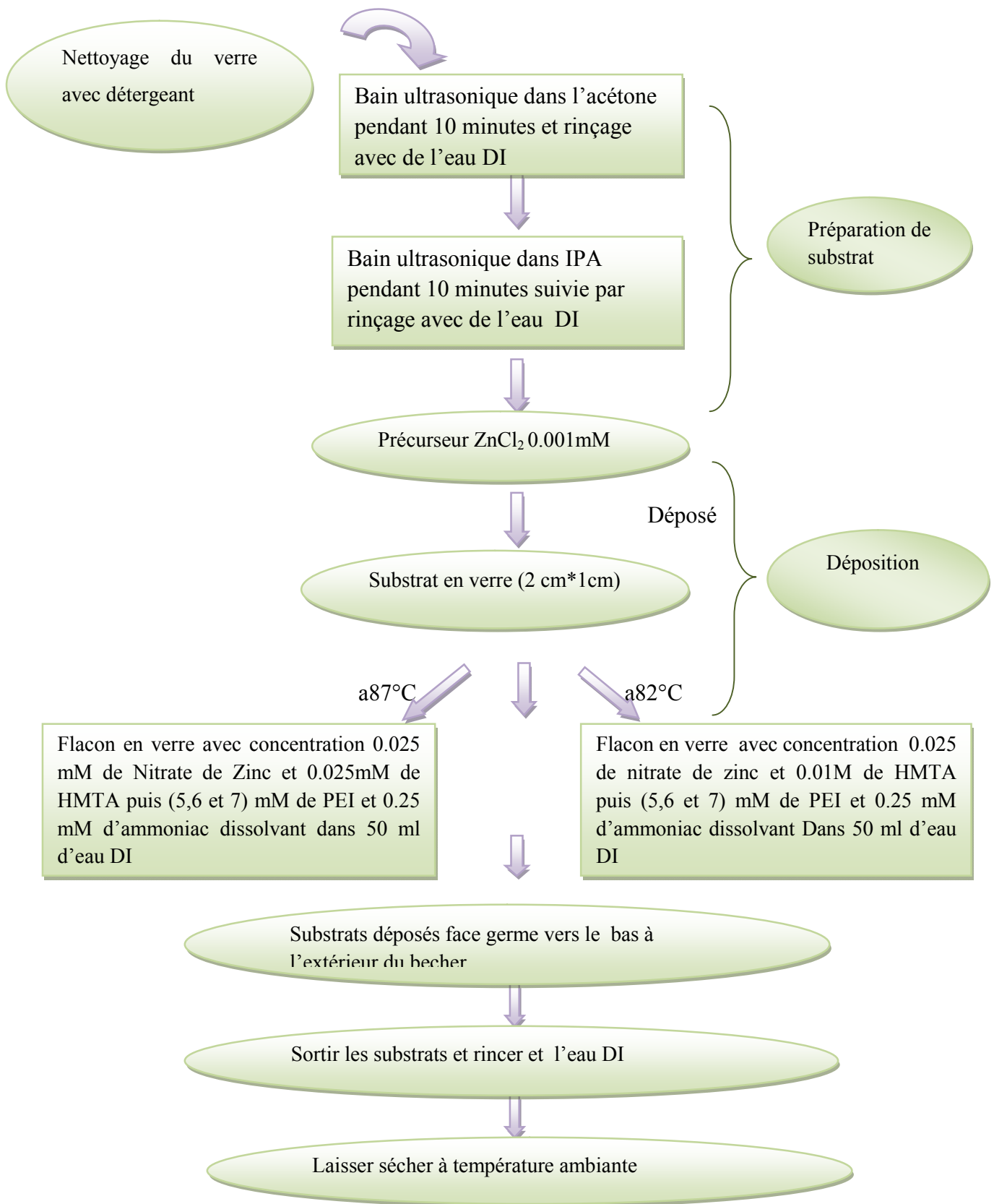


Formation du ZnO :



Le Nitrate de Zinc se dissous dans l'eau pour donner des ions Zn(II) complexés. Le HMTA s'hydrolyse progressivement sous l'effet de la température formant du formaldéhyde et de l'ammoniaque. L'ammoniaque se dissout alors dans l'eau donnant les ions NH_4^+ et OH^- . Les ions Zn(II) et OH^- peuvent ensuite réagir et former l'hydroxyde de zinc Zn(OH)_2 qui se décompose en ZnO et de l'eau.

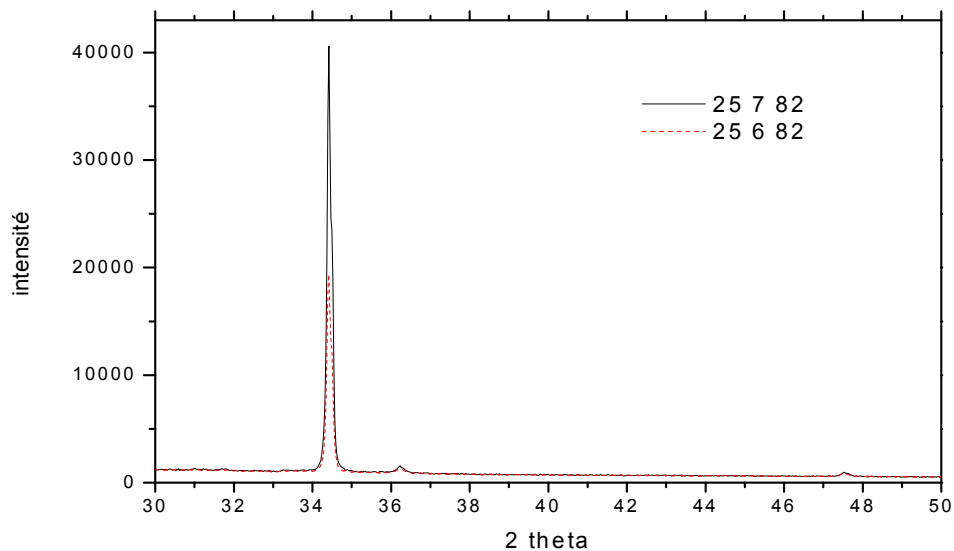
Chapitre III : Elaboration et Caractérisation du ZnO nanofils



Figure(III.3) : Schéma descriptive de formation des nanofils.

III.4. Résultats et discussion

III.4.1. Diffraction de rayon X :



Figure(III.4) : spectre DRX d'échantillon de nanofils préparé a 6 mM et 7 mM de PEI et a température de 82 °C

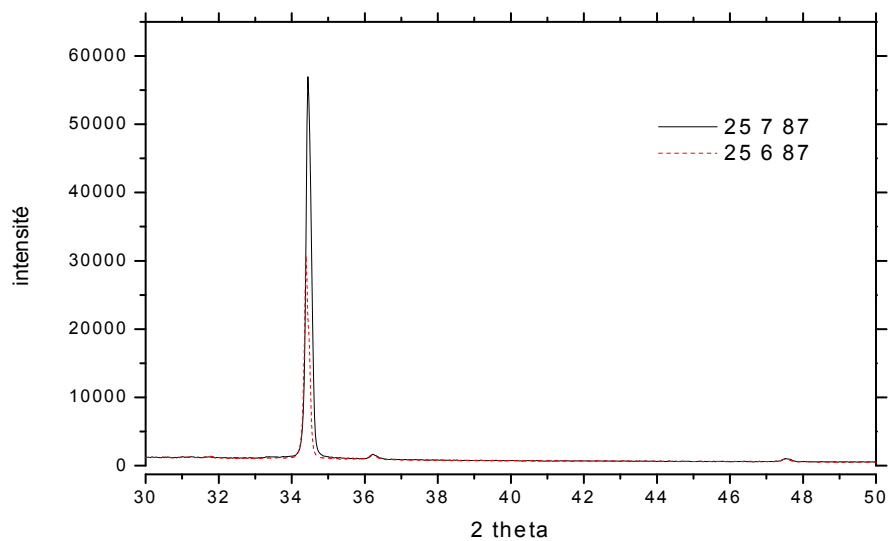


Figure (III.5) : spectre DRX d'échantillon de nanofils préparé a 6 mM et 7 mM de PEI et a température de 87 °C

Chapitre III : Elaboration et Caractérisation du ZnO nanofils

Dans le but d'avoir une étude structurale des dépôts obtenue, la diffraction des rayons X a été utilisée. La figure (III.3) et la figure (III.4) représentent les spectres obtenue par diffraction des rayons X des nanofils de ZnO sur substrat en verre cultivées pendant 3 h à partir de la solution aqueuse avec différents PEI et à température 82 °C et 87 °C. On constate la présence unique du pic situe a l'angle de 35°, dans le spectre de diffraction celui-ci est indexés autant que structures hexagonales wurtzite. Le pic dominant (002) apparus dans les spectres DRX fortement indiquant un degré élevé d'orientation le long de l'axe C, celui ci est perpendiculaire au substrat en verre .En outre, en comparant l'échantillon cultivé sous différentes concentration de PEI, on constate que l'intensité du pic référencée à (002) de diffraction est de plus en plus intense lorsque la concentration en PEI augmente dans la solution de croissance.

Il est a signalé que la croissance au PEI 5 mM et à la température 82 °C n'a pas eu lieu, blocage de sites de croissance seedlayer.

III.4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

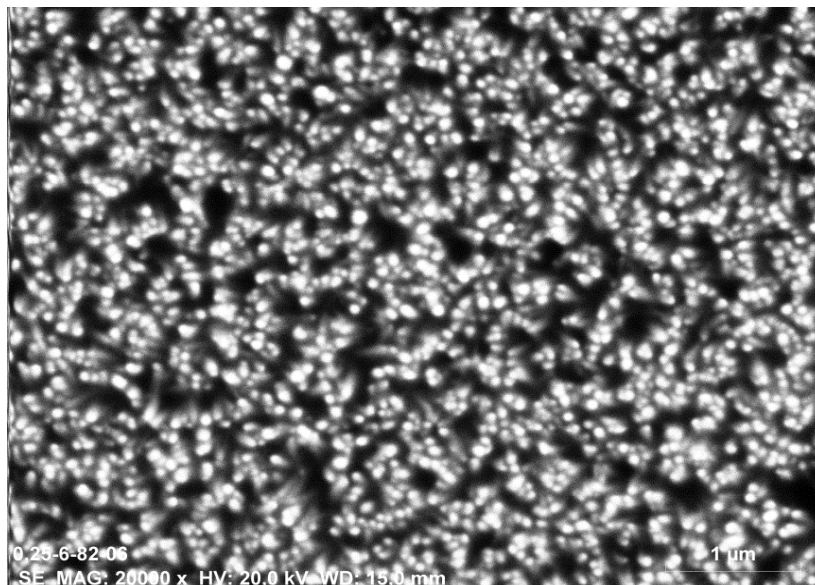


Figure (III.6) : image MEB d'échantillon de nanofils préparé a 6 mM de PEI et a température de 82 °C

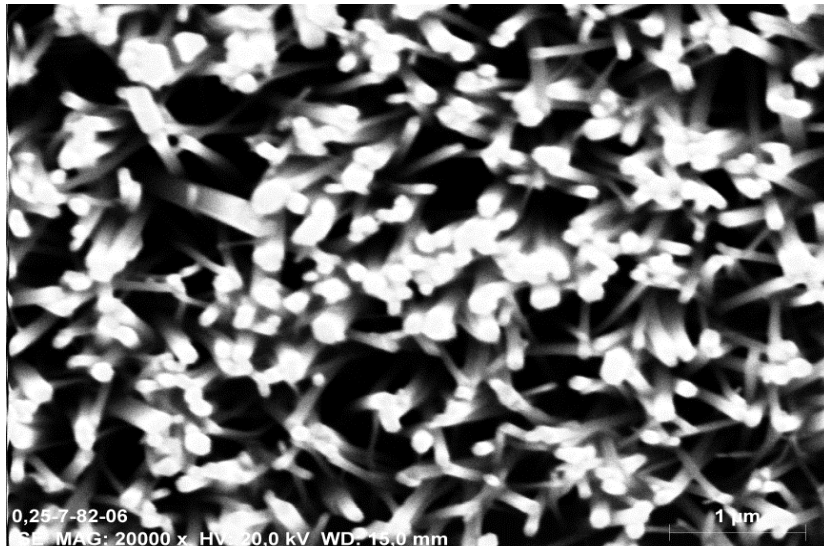
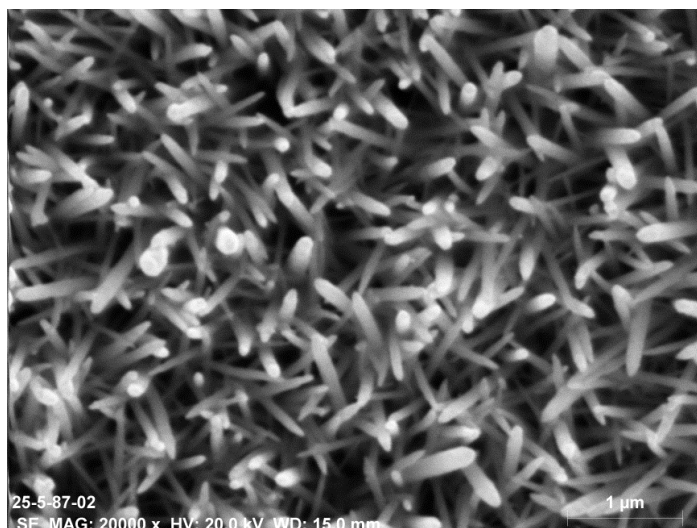
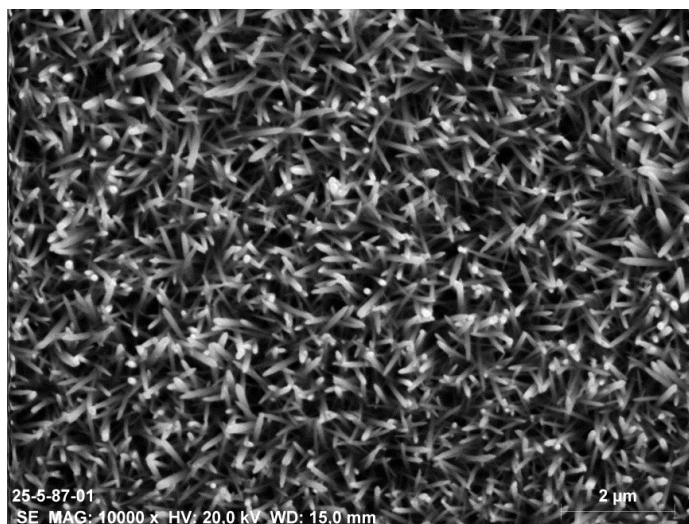
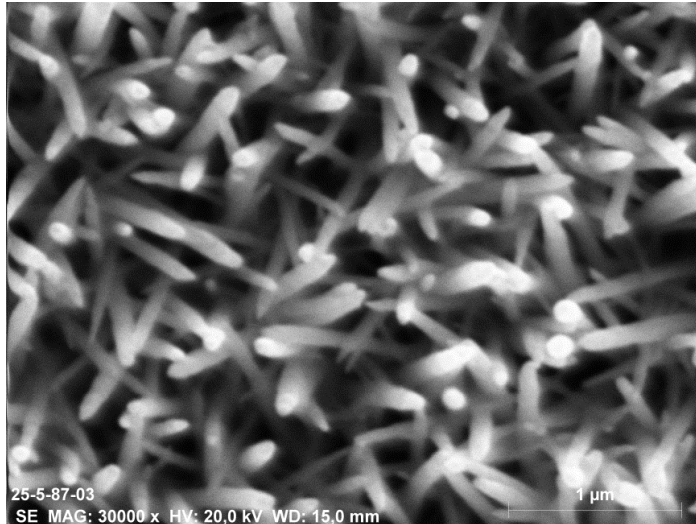
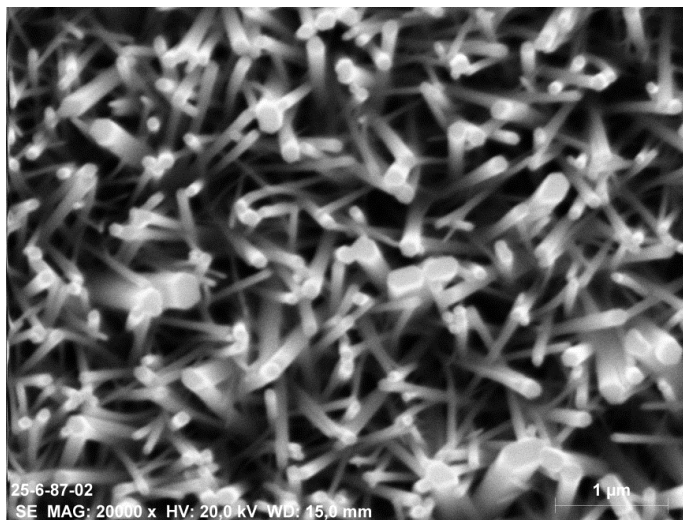
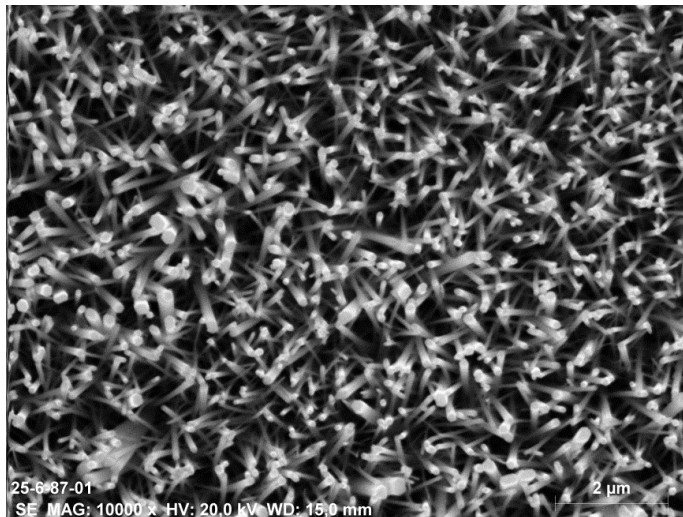


Figure (III.7) : image MEB d'échantillon de nanofils préparé a 7 mM de PEI et a température de 82 °C





Figure(III.8): image MEB d'échantillon de nanofils préparé a 5 mM de PEI et a température de 87 °C et a différents agrandissement.



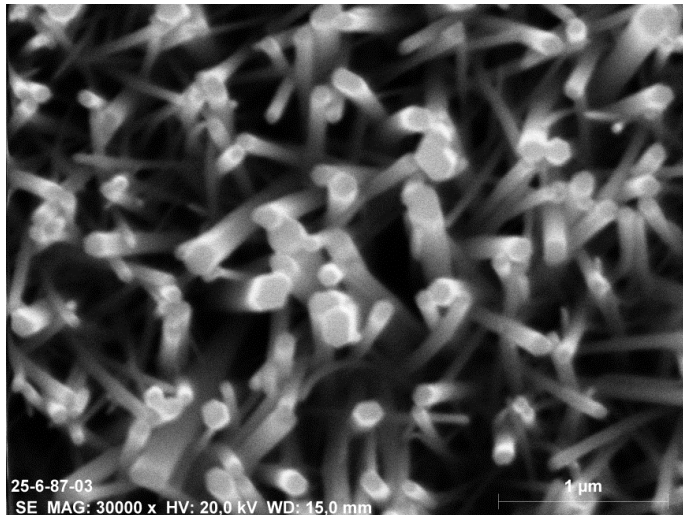
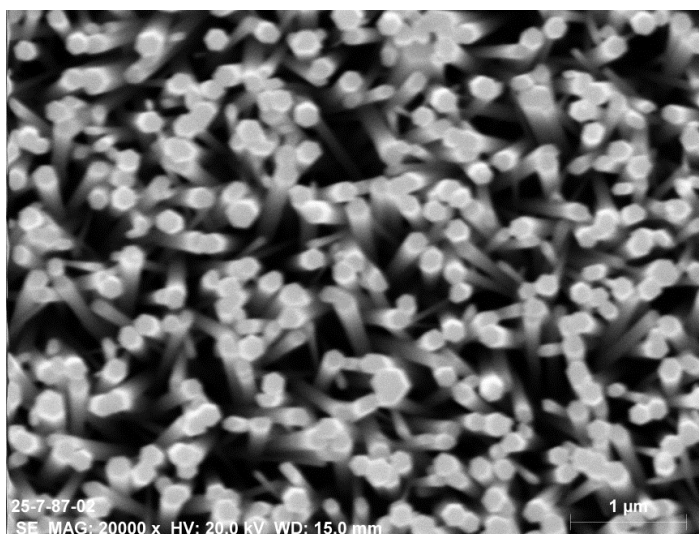
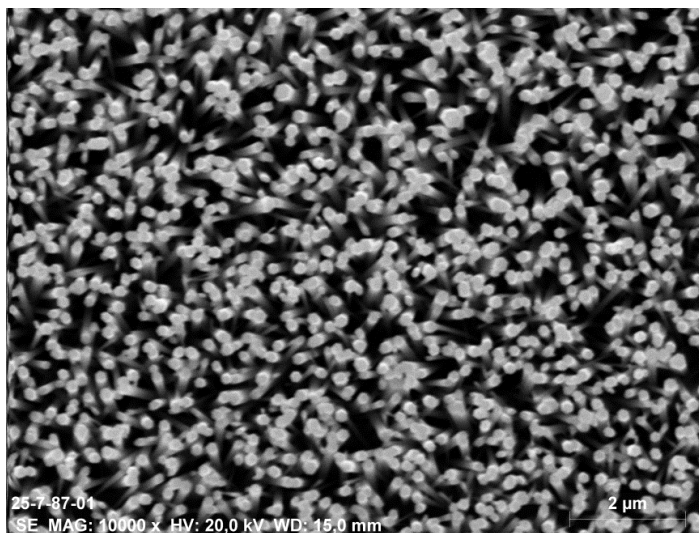


Figure (III.9) : image MEB d'échantillon de nanofils préparé a 6 mM de PEI et a température de 87 °C et a différents agrandissement.



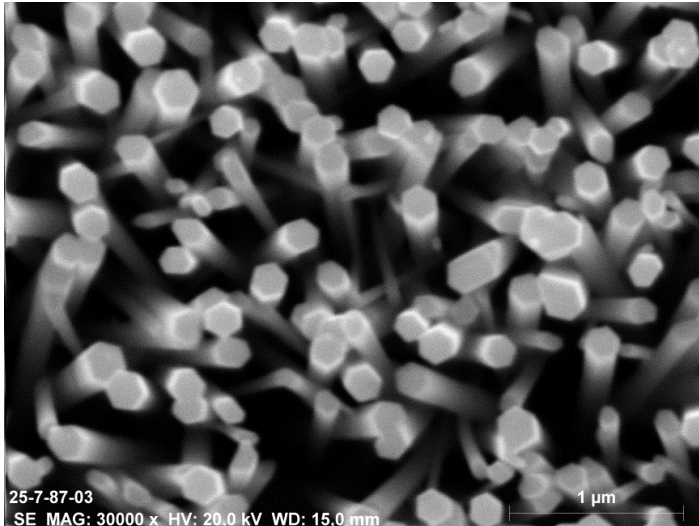


Figure (III.10): image MEB d'échantillon de nanofils préparé a 7 mM de PEI et a température de 87 °C et a différents agrandissement.

Les figures en dessous expose l'étude en microscope électronique à balayage MEB des images de nanofils de ZnO préparés hydrothermalement dans la solution de croissance.

Afin d'étudier l'influence des paramètres de croissance sur la morphologie des nanofils ainsi que sur leurs diamètre, nous avons d'abord étudié l'effet du PEI à deux températures différents: les figures (III.5) et (III-6) montre les images MEB des nanofils de ZnO formé hydrothermalement à la température 82° C, on constate que la densité des nanofils diminue lorsque le PEI augmente, bien que le diamètre augmente avec l'augmentation du PEI. La morphologie des nanofils reste sous forme d'aiguille .

Dans le cas de la croissance à 87°C et à différents PEI 5,6 et7 mM. les figures (III.7),(III.8) et(III.9), représente les images MEB obtenue des nanofils résultants de la croissance. On observe de même que la densité diminue avec l'augmentation du PEI, alors que le diamètre est presque similaire pour les PEI 5 et 6, avec une légère augmentation du diamètre pour le cas du PEI 7 mM.

La morphologie des nanofils a la températures de 87°C , apparait de forme à aiguille au PEI 5 mM, alors qu'elle est clairement hexagonale aux PEI 6 et 7 mM.

Chapitre III : Elaboration et Caractérisation du ZnO nanofils

L'étude statistique réalisée à partir des mesures obtenues à l'aide du logiciel imageJ de la variation du diamètre en fonction du nombre de nanofils est schématisée par la figure III.10

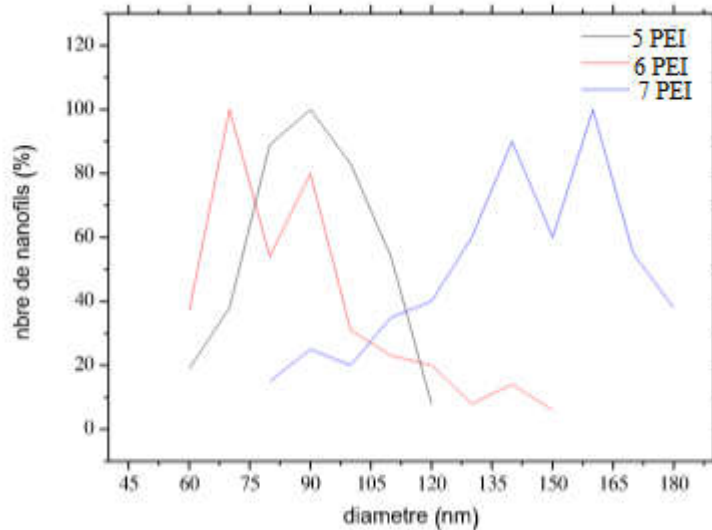


Figure (III. 11) : Diagramme de variation du diamètre en fonction du nombre de nanofils en % à différents PEI à la température 87 °C.

On remarque que pour le PEI 5mM la moyenne du diamètre des nanofils se situe à 90 nm, bien qu'elle s'étale 60 nm à 120 nm. Pour le cas PEI 6 mM la moyenne du diamètre prend la valeur 75 nm, tandis que le diamètre s'étale de 60 nm jusqu'à 150 nm. Enfin pour le PEI 7mM, la valeur moyenne du diamètre est de 150 nm, de plus le diamètre des nanofils s'étale de 75 nm jusqu'à 180 nm.

Dans le cas de croissance de nanofils à 82 °C les mesures réalisées à l'aide du logiciel imageJ, sur les nanofils montre que la taille de leurs diamètres varie entre 50 nm et 80 nm pour le PEI 6 mM, bien qu'elle est de 70 nm à 130 nm.

En résumé l'étude microscopique MEB, révèle que la croissance des nanofils est meilleure à température 87 °C vis-à-vis de morphologie, bien qu'elle est meilleure à 82° C vis-à-vis du diamètre des nanofils.

Le long de la croissance des nanofils, les particules précurseur s'accroche aux germes préalablement déposés (étape seedlayer), bien que le PEI inhibait la

Chapitre III : Elaboration et Caractérisation du ZnO nanofils

croissance latérale ce qui donne naissance a une croissance axial ainsi formation de nanofils.

La cinétique des particules précurseur à 82 °C est moins important que dans le cas 87 °C, ceux-ci nous donne raison de prévoir que les nanofils obtenue à 87 °C sont plus long que ceux à 82 °C : pour l'échantillon a 82 °C et à PEI 5 mM dont la croissance n'a pas eu lieu, ceux-ci peut être lier au blocage des sites de croissances seedlayer suite à la présence du PEI ainsi qu'au cinétique lent des particules précurseur de croissance.

III.4.3.UV-Visible :

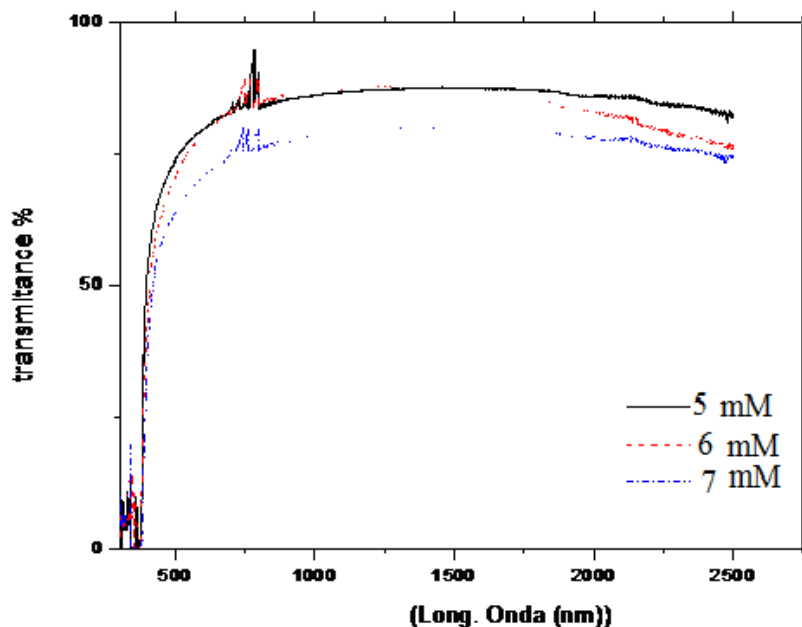


Figure (III.12): Spectre de transmittance UV-Visible de nanofils ZnO préparés à différents PEI, 5, 6 et 7 mM et à température de 87 °C.

Les spectres UV-Visible d'échantillons préparés de nanofils de ZnO aux conditions (25 mM ammoniac ; 5,6,7 mM PEI, 87 °C) figure (III. 6) montre en générale une transmission élevée au voisinage de 90 % dans la région visible principalement de la longueur d'onde de 430 nm à 780 nm. Dans cette la région du visible, nous pouvons constater une meilleure transmittance pour les PEI 5 mm et 6 mm par rapport à l'échantillon de 7 mM. Bien qu'elle est presque similaire aux PEI 5 mM et 6 mM.



Conclusion générale

Conclusion général

L'étude de caractérisation des nanofils de ZnO dans ce travail par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie UV-Visible et qui ont été synthétisés en utilisant la méthode hydrothermale combinée à la pulvérisation de pyrolyse nous ont permis de confirmer et de conclure les résultats suivant :

L'analyse par diffraction des rayons X confirme la formation de la phase wurtzite ZnO avec une orientation préférée le long de la direction (002).

L'utilisation de pulvérisation pyrolyse comme méthode pour déposer les couches minces de ZnO sur le substrat a prouvé leur capacité à obtenir des particules nanométrique de ZnO bien orienté verticalement le long de l'axe C.

Les images MEB nanofils de ZnO obtenues aux différentes conditions de PEI et de température nous a permis de confirmer avec les mesures des diamètres moyen , Le rôle important du PEI dans la croissance des nanofils: ainsi il réduit la croissance latérale et permet une croissance considérable le long de l'axe C.

De plus les images MEB montre que suite à l'augmentation de la concentration en PEI une augmentation en diamètre, ce qui signifie que le PEI ne peut pas arrêter totalement la croissance latérale.

L'effet de la température de croissance est beaucoup plus significatif vis-à-vis de la morphologie des nanofils de ZnO .

L'étude UV-visible a montré que nos nanofils sont transparents à la lumière visible avec une valeur significatif de 90 % de transmittance, cette forte transmittance dans le domaine visible en tant que propriétés, laisse suggérer certaines application de ces films dans les champs photovoltaïque.

A partir de ce travail, nous proposons comme perspectives : l'étude de l'effet de la température à valeur supérieure par exemple 95°C, afin d'optimiser la température de croissance adéquate pour l'obtention la qualité meilleure des nanofils. L'étude des couches seedlayer en utilisant des substrats divers telle que l'ITO et le FTO et voir leur impact sur la qualité et la morphologie des nanofils ZnO. Changer la solution de base ammoniacale par du chlorure d'ammoniaque ou une autre base faible pour voir l'influence de l'ion anionique dans la solution de croissance

Conclusion général

Etudier l'effet du PEI et de l'ammoniac à une plus large gamme de concentration dans l'étape de croissance hydrothermale pour optimiser la solution de l'état hydrothermale. Essayer trouver une application possible, pour ces nanofils comme photocatalyseur supercondensateurs ou autres application pour justifier leur efficacité.

Résumé :

Ce présent travail a pour objectif la déposition et la croissance d'oxyde de Zinc (ZnO), en premier temps de déposition l'utilisant le Chlorure de Zinc (ZnCl_2) comme source de Zinc et en deuxième temps de croissance le nitrate de zinc est utilisé tout en vue d'obtention d'échantillons de nanofils de bonne orientation verticale, bonne propriétés optiques (transmittance) et de bonne qualités vis-à-vis du rapport d'aspect (rapport longueur/diamètre) et densité .

Dans la première partie de ce travail nous avons utilisés la méthode de pulvérisation pyrolyse suite à sa facilité et sa simplicité de mise en oeuvre, tout en fixons les différents paramètres qui réagie la technique, tel que la température du substrat (400°C), la concentration du précurseur (0.001 M), débit de solution (30 ml/heure), temps de dépôt (10 min) et la pression de pulvérisation (2 bar).

Dans la deuxième partie, les nanofils de ZnO ont été synthétisées par la méthode hydrothermale en utilisant le sel de nitrate de zinc autant que source d'approvisionnement en ions zinc et de l'hexaméthylénetétramine (HMTA) suivie par l'addition simultanément d'ammoniaque et de PEI (polyéthylèneimine) à deux température différents 82°C et 87°C , tout en visant l'étude de leurs effet sur la morphologie et le diamètre des nanofils de ZnO obtenue.

Les résultats d'analyse par la diffraction des rayons X ont montré que les nanofils ont une structure hexagonale du type (Wurtzite) avec une direction préférentielle (002). L'étude au microscope électronique à balayage a montré que la morphologie des nanofils est influencée par la température de croissance. Alors que les diamètres sont influencés beaucoup plus par la variation du PEI. La spectroscopie UV visible montre une transmission significative dans la gamme du visible atteignant les 90 % pour les échantillon à 5 mM et 6 mM de concentration en PEI et un peu plus bas 90 % de transmittance pour l'échantillons 7 mM de concentration de (PEI).

Mots clés: Couche mince, Nanofils, oxyde de Zinc, pulvérisation de pyrolyse, méthode hydrothermale.

Abstract :

This présent Work aimis at the dépotions and growth of Zinc oxyde (ZnO), first of deposition on using Zinc Chloride (ZnCl_2) as asource of Zinc and secondly of growth the Zinc Nitrate is used with a view to obtaining simple of nanowires with good vertical orientation , good optical properties (transmittance) and of good qualités with respect to the aspect ratio (length/ diamater) and density.

In the first part of this work we used the pyrolyses spray methode due to ifs ease and simplicity of implémentation, while fixing the diffèrènt paramétras that reacts the technique , such as the temperature of the substrat (400°C), the concentration of the precursor (0.001M), solution flow rate (30 ml/ hour), depotion time (10 min) and the spray pressure (2 bar).

In the second part, the ZnO nanowires were synthesized by the hydrothermal method using the Zinc Nitrate salt as a source of Zinc ion supply and hexamethylenetetramine (HMTA) followed by the simulation addition of ammonia and PEI (polyéthylèneimine) at two different temperatures 82°C and 87°C , while aiming to study their effect on the morphology an the diameter of the obtained ZnO nanowires.

the results of analysis by x-ray diffraction showed that the nanowires have a hexagonal structure of the (wurtzite) type with a preferential direction (002). The scanning electron microscope study showed that the morphology of nanowires is influenced by the growth temperature. While the diameters are influenced much more by the variation of the PEI. Visible UV spectroscopy shows a significant transmission in the visible range reaching 90 for the sample at 5mM and 6mM of PEI concentration and a little lower 90 of transmittance for the 7mM sample of PEI concentration .

Key words : Thin film, Nanowires, Zinc oxyde, spray pyrolysis , hydrothermal methode.