



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des 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 des matériaux

Réf. :

Présenté et soutenu par :

Lbab Laila

Bacha Ikram

Le : 24-06-2021

L'effet de la température de recuit sur les propriétés des couches minces ZnO :Sn élaboré par spray ultrasonique

Jury :

M.	N. Hamani	MAA	Université Med Khider- Biskra	Président
Mme.	M. Nouadji	MCA	Université Med Khider- Biskra	Rapporteur
Mme.	N. Lehraki	MAA	Université Med Khider- Biskra	Examineur

Année universitaire : 2020-2021

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à exprimer nos reconnaissances à **Madame Nouadji Malika** pour avoir accepté de nous encadrer dans cette étude. Nous la remercions pour son implication, son soutien et ses encouragements tout au long de ce travail.

Nous adressons des remerciements particuliers à **Monsieur Benkhata Okba** et **Mademoiselle Nouadji Rahima**, qui ont accepté de participer à cette étude et sans eux ce travail n'aurait jamais vu le jour.

Merci aux jurys de soutenance : « **Mme Hamani Nadjette** et **Mme Lehraki Nadia** » d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Nous voudrions également remercier **Monsieur Abdelouahad Chala** directeur de laboratoire LPCMA et à tous les membres de ce laboratoire pour l'intérêt qu'ils ont porté à la réalisation d'une partie de ce travail et pour les aides.

Merci aux professeurs de l'université pour nous avoir transmis leur savoir et leur passion tout au long de nos parcours universitaires.

Grand merci à nos familles pour leurs sacrifices et leurs soutiens.

Dédicace

Je dédie le présent mémoire :

*A ma mère **Messaouda** et mon père **Khemissi** pour leurs affections
et amours,*

*A ma sœur **Inasse** et mes frères **Mohamed haïthem**, **Abd Elkader**
et **Djad** pour leurs encouragements et leurs soutiens, A Toute ma
famille **Lbab** et **Menasri** sans aucune exception.*

*A mon fiancé **B.Kamel** et sa famille « en particulier **Randa** et
Radia » et je le remercie de m'avoir encouragé et aidé dans cet
effort.*

*A tous ceux avec qui j'ai goûté les plus beaux moments, A mon
binôme dans ce travail **Ikram**, A mes amis proches **Achouak**,
Kaouther et **Razika**, A mes compagnes dans mon parcours
universitaire, chacune en son nom que dieu garde l'amour entre
nous.*

A tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin.

Lbab Laïla

DEDICACE

-A mes chers parents **Khaled** et **Mimiya** pour tous leurs sacrifices, leur amour et leur tendresse depuis ma naissance à ce jour.

-A mon cher grand papa **Ali** et ma grand-mère **Mabrouka** pour leurs prières tout au long de mes études.

-A ma chère sœur **meriem** pour leurs encouragements permanents et leur soutien moral.

-A mes chers frères **redouane** et **rami** pour leur appui et leurs encouragements.

-A toute ma famille, mes amies pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire.

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux et le fruit de votre soutien qui restera un souvenir vivant, un digne exemple à ne pas oublier.

Merci d'être toujours là pour moi

Bacha Ikram

Table des matières

Table des matières

Table des matières

Remerciements	
Dédicace 1	
Dédicace 2	
Liste des tableaux	
List des figures	
Liste des symboles	
Introduction générale.....	1

Chapitre I:Quelques Généralités sur les couches minces d'oxyde de Zinc

I.1	Introduction :.....	3
I.2	Notion générale sur les couches minces :	3
I.2.1	Définition d'une couche mince :.....	3
I.2.2	Principe de dépôt de couches minces :	4
I.2.3	Mécanismes de croissance des couches minces ; nucléation–croissance :.....	5
I.2.4	Méthodes d'élaboration des couches minces :	5
I.3	Les oxydes transparents conducteurs (OTC) :.....	6
I.4	L'oxyde de zinc (ZnO) :.....	7
I.5	Choix du ZnO :.....	7
I.6	Propriétés du ZnO :	7
I.6.1	Propriétés structurales :	7
I.6.1.1	Structure cristalline :	7
I.6.1.2	Paramètres de maille :	8
I.6.2	Propriétés optiques :	10
I.7	Différents types de défauts dans le ZnO :	11
I.8	Les principaux avantages de ZnO :.....	12
I.9	Application des couches minces de ZnO :.....	12
I.9.1	Cellules photovoltaïques :.....	12
I.9.2	Capteur piézoélectrique :	13
I.9.3	Capteur de gaz :	14

Chapitre II : Techniques d'élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc

Table des matières

II.1	Introduction :	15
II.2	Elaboration des couches minces de ZnO par spray ultrasonique :	15
II.2.1	Choix de la technique de dépôt :	15
II.2.2	Montage expérimental utilisé :	15
II.2.2.1	Description du rôle des éléments du montage :	16
II.2.3	Préparation des substrats :	16
II.2.3.1	Choix du substrat de dépôt :	16
II.2.3.2	Nettoyage des substrats :	17
II.2.4	Préparation des solutions :	17
II.2.4.1	Propriétés physique de l'acétate de zinc :	18
II.2.4.2	Propriétés physique de la source de dopage :	19
II.2.5	Procédure de dépôt :	19
II.3	L'effet du recuit :	20
II.4	Technique de caractérisation des couches minces :	21
II.4.1	Caractérisation structurales :	21
II.4.1.1	Le diffractomètre des rayons X (DRX) :	21
II.4.1.2	Diffraction des rayons X (DRX) :	22
A.	Principe de la diffraction des rayons X :	22
B.	Détermination des contraintes et de la taille des grains :	23
a.	Détermination des contraintes :	23
b.	Taille des grains :	24
II.3.2	Caractérisation optique :	25
II.3.2.1	Spectrophotomètre UV-Vis-PIR :	26
II.3.2.2	Principe spectroscopie (UV-VISIBLE) :	27
II.3.2.3	Mesure de l'épaisseur :	28
II.3.2.4	Détermination du coefficient d'absorption :	29
II.3.2.5	Détermination de la largeur de la bande interdite (le gap) :	30
II.3.2.6	Énergie d'Urbach :	31
II.3.2.7	Indice de réfraction :	32

Chapitre III : Résultat et Discussion

III.1	Introduction :	33
III.2	Propriétés structurale :	33
III.2.1	Analyses par diffraction de RX :	33

Table des matières

III.2.1.1 Taille des grains :	35
III.2.1.2. Détermination des contraintes :	39
III.3. Propriétés optiques :	39
III.3.2. Energie de gap (E_g) :	42
III.3.3. L'énergie d'Urbach E_{00} :	44
III.3.4. L'indice de réfraction	45
III.3.5 Mesure de l'épaisseur :	46

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau N°	Titre	Page
Tableau I.1	Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO	10
Tableau I.2	Quelques propriétés optiques de ZnO.	11
Tableau II.1	tableau récapitulatif des 4 séries de dépôt.	19
Tableau III.1	Récapitulatif des résultats obtenus par DRX, pour les dépôts ZnO : Sn à différents températures de recuit.	36
Tableau III.2	Variation de la densité de dislocation en fonction de la température de recuit.	37
Tableau III.3	Variation de l'énergie du gap optique en fonction de la température de recuit	43
Tableau III.4	Variation de l'énergie d'Urbach en fonction de la température de recuit.	44
Tableau III.5	Variation d'indice de réfraction avec la température de recuit.	45
Tableau III.6	Variation de l'épaisseur en fonction de température de recuit	47

Liste des figures

Liste des figures

Figure N°	Titre	Page
Figure I.1	Principaux procédés de dépôt de couches minces.	6
Figure I.2	Structure cristallographique du ZnO (Wurtzite).	8
Figure I.3	Schéma d'une cellule à base de CIGS utilisant le ZnO.	13
Figure I.4	Schéma d'un résonateur SAW de ZnO/SiO ₂ /Si.	14
Figure II.1	Dispositif complet de déposition de couche mince par la technique de Spray ultrasonique de l'université Mohamed Khaider-Biskra.	16
Figure II.2	L'acétate de zinc.	18
Figure II.3	déchlorure de l'étain.	18
Figure II.4	Four de recuit.	20
Figure II.5	Diffractomètre du type BRUKER- AXS type D8	22
Figure II.6	Principe de la diffraction des rayons X.	23
Figure II.7	Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.	25
Figure II.8	Spectrophotomètre UV-Vis-PIR.	26
Figure II .9	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.	27
Figure II.10	Méthode des franges d'interférences pour la détermination de l'épaisseur.	29
Figure II.11	Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons.	30
Figure II .12	Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation variation de $(\alpha hv)^{1/2}$ en fonction de hv pour une couche mince	31
Figure II.13	Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de hv pour une couche mince de ZnO.	32
Figure III.1	Spectres de diffraction de rayons X de couches d'oxyde de zinc dopé Sn (7%) pour différentes températures de recuit (250°C, 350°C ,450°C, 550°C) obtenues par spray ultrasonique sur substrat en verre.	34
Figure III.2	fiche ASTM d'oxyde de Zinc.	35
Figure III.3	Variation de la taille des grains des couches minces de ZnO en fonction de la température de recuit.	37

Liste des figures

Figure III.4	Variation de la densité de dislocation δ en fonction de la température de recuit.	38
Figure III.5	Variation des contraintes en fonction de la température de recuit.	39
Figure III.6	Courbes de transmission en fonction de la longueur d'onde des couches minces de ZnO pour différentes température de recuit (250°C, 350°C, 450°C, 550°C).	40
Figure III.7	Spectres de transmission de couches minces de ZnO dopées 7%Sn à différentes températures de recuit préparées par spray ultrasonique.	41
Figure III.8	Spectre de transmission moyenne de dépôt en fonction de la température de recuit	41
Figure III.9	Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour une couche de ZnO à (250°, 350°, 450°, 550°C).	43
Figure III.10	Variation du gap optique en fonction de la température de recuit	44
Figure III.11	Variation d'énergie d'Urbach des couches minces de ZnO en fonction de la température de recuit.	45
Figure III.12	Indice de réfraction en fonction de la température de recuit.	46
Figure III.13	Variation de l'épaisseur en fonction de température de recuit.	46

Liste des symboles

Liste des Symboles

Symbole	Description
OTC	Oxyde transparents conducteurs.
ZnO	Oxyde de zinc.
H.C	Hexagonale compacte.
Zn	Zinc.
O	Oxygène.
Sn	L'étain.
hkl	Plans réticulaire.
d_{hkl}	Distance inter réticulaire.
BC	Bande de conduction.
BV	Bande de valence.
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur.
PVD	Dépôt physique en phase vapeur.
λ	la longueur d'onde du rayon X utilisé.
θ	L'angle d'incidence.
D	La taille des grains
B	la largeur à mi-hauteur du pic.
K	Constante de Boltzmann.
δ	La densité de dislocation.
T(%)	Facteur de transmission.
D	Epaisseur de la couche.
I	L'intensité lumineuse transmise.
A	Coefficient d'absorption.
Eg	Energie du gap.
$h\nu$	L'énergie du photon.
E_{00}	L'énergie d'Urbach.
Rs	La résistance carrée.
N	Indice de réfraction.
S	Indice de réfraction du substrat
σ	Le Contrainte
ϵ	Déformation

Introduction générale

Introduction générale

L'élaboration de matériaux sous forme de couches minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'application très variés. Les matériaux élaborés sous forme de couches minces possèdent en particulier des propriétés physico-chimiques différentes de celles des matériaux massifs. L'étude des propriétés physiques des matériaux nanostructures présente un grand intérêt pour les communautés scientifiques et industrielles. En effet, lorsque l'on diminue la taille des composants d'un objet jusqu'à l'échelle nanométrique, les propriétés physiques de ces objets s'en trouvent modifiées et même améliorées. [1]

L'oxyde de zinc est un composé semi-conducteur transparent du type II-VI à grand gap et une bande interdite directe comprise entre 3,1 et 3,4 eV à température ambiante [2]; ayant une conductivité de type n et une énergie de liaison excitonique de 60 meV [3].

Il est le plus étudié en raison de ses propriétés qui font de lui le candidat potentiel approprié pour les applications nano-technologiques [4,5]. Sous forme des couches minces l'oxyde de zinc (ZnO) montre l'existence de la double propriété, des OTCs : conductivité électrique notable et forte transparence dans le visible et des propriétés électroniques et physiques intéressantes, qui le placent parmi les plus prometteurs dans différents applications notamment les détecteurs de gaz [6,7], les électrodes transparentes conductrices [8], les guides d'onde [9], les diodes électroluminescentes et les systèmes lasers[10], réacteurs photo catalytiques[11]et les fenêtres optiques dans les cellules solaires [12].

Les techniques de dépôts de couches minces d'oxyde de zinc sont nombreuses telles que:

Dépôt chimique en phase vapeur [13], pulvérisation [14], sol gel [15], magnétron sputtering [16] et spray pyrolyse [16, 17].Cependant, les propriétés physico-chimiques et structurales de ces couches sont largement liées aux procédés et aux conditions d'élaborât.

Introduction générale

L'objectif de ce travail de mémoire est d'étudier l'effet de température de recuit sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc dopé l'étain (Sn) élaborée par spray ultrasonique, sur des substrats en verre et la caractérisation structurale et optique des échantillons obtenus.

La mémoire présentée dans le cadre de cette étude comporte de trois chapitres, plus une introduction et une conclusion générale.

Nous présentons dans le premier chapitre quelques notions sur les couches minces et leurs méthodes d'élaboration, nous parlons sur les oxydes transparents conducteurs (OTC), détaillons ensuite l'oxyde de zinc et leurs propriétés structurales et optiques, ainsi que ces différents types de défauts dans le ZnO, aussi les principaux avantages, et l'application des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO).

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des techniques de déposition de couches minces de ZnO par spray ultrasonique expérimental utilisées dans cette étude, et la description de montage expérimental utilisé, préparation des substrats et la solution utilisée pour le dépôt (Sn), procédure de dépôt, on parle ensuite sur l'effet de recuit, ainsi la détermination différentes techniques de caractérisation, structurales et optiques sont employées, comme: Diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie UV-Visible.

Dans le troisième chapitre, nous regroupons et discutons les résultats expérimentaux concernant l'effet différentes températures de recuit de couches minces d'oxyde de zinc dopé à l'étain sur les propriétés structurales et optiques.

À la fin de ce mémoire, nous présenterons une conclusion générale qui englobera les principaux résultats obtenus où nous envisagerons des perspectives à ce modeste travail.

Chapitre I:
Quelques Généralités sur les
couches minces d'oxyde de
Zinc

I.1 Introduction :

L'objectif de ce chapitre est de montrer quelques notions générales sur les couches minces tel que : définition d'une couche mince, principe de dépôt d'une couche mince et les applications des couches minces du ZnO), par suite, nous intéresserons particulièrement à l'étude des propriétés structurales et optiques de ZnO et les principaux avantages de ZnO.

I.2 Notion générale sur les couches minces :

I.2.1 Définition d'une couche mince :

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau auquel l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du nm, ce qui confère à la couche la quasi-bidimensionnalité, ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques[18]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil ; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des techniques mises en œuvre pour leur réalisation. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Citons les métaux, alliages, composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères [19].

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même s'il arrive parfois que l'on sépare le film mince dudit support). En conséquence il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche

mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

Il résulte de ses deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante : une couche mince est anisotrope par construction.

En pratique, on peut distinguer deux grandes familles de méthodes, celles qui font appel à un gaz porteur pour déplacer le matériau à déposer d'un récipient au substrat et qui s'apparentent aux techniques de diffusion utilisées dans la fabrication des composants actifs, et celles qui impliquent un environnement à pression très réduite et dans lesquelles le matériau à déposer sera véhiculé grâce à une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique [20] .

I.2.2 Principe de dépôt de couches minces :

Pour former une couche mince sur une surface solide (substrat) les particules du matériau du revêtement doivent traverser un milieu conducteur jusqu'à un contact intime avec le substrat. À l'arrivée du substrat une fraction de la particule de revêtement adhère (grâce aux forces de Van der Waals) où réagissent chimiquement avec le substrat.

Les particules peuvent être des atomes, molécules, ions ou fragment de molécules ionisées. Le milieu de transport peut être solide, liquide, gaz, ou le vide.

A/ solide : dans cette situation le substrat est en contact avec le solide, seules les particules qui diffusent du solide vers le substrat qui forment une couche. Souvent il est très difficile d'obtenir des films minces par contact entre solides exemple : la diffusion de l'oxygène de la silice pour former une couche mince SiO_2 sur un substrat de silicium.

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

C/ gaz ou vide : dépôt CVD la différence entre le milieu gazeux et le vide est le libre parcours moyen des particules.

Il n'existe pas une méthode standard de dépôt de couche mince qui peut être utilisée dans différentes situations. La préparation de substrat est souvent une

étape très importante pour les dépôts de couche mince afin d'obtenir une bonne adhésion.

I.2.3 Mécanismes de croissance des couches minces ; nucléation–croissance :

Les phénomènes de nucléation–croissance font appel à l'étude de la stabilité thermodynamique des phases ainsi que les cinétiques de leur transition, qui peuvent se décomposer en trois étapes. La première est la nucléation proprement dite où une nouvelle phase apparaît au sein d'une ancienne métastable. La nucléation produit généralement un grand nombre de petites cristallites (les nucléi) avec une distribution en taille resserrée. Dans la seconde étape, les nucléi créés de taille suffisante croissent rapidement au détriment de l'ancienne phase jusqu'à ne plus faire qu'une seule phase. Enfin dans le dernier stade, connu sous le nom de coalescence, les grains de la nouvelle phase grossissent en s'assemblant afin de minimiser leur enthalpie libre de surface. Les plus gros grains (les plus stables) grossissent aux dépens des plus petits. Ainsi le nombre de grains est réduit fortement durant cette étape [1].

I.2.4 Méthodes d'élaboration des couches minces :

Il y a une grande variété de techniques pour la réalisation des couches minces. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur par des procédés physiques ou chimiques. La technique de dépôt de couches minces est choisie en fonction des paramètres suivants :

- Le matériau à déposer,
- La vitesse de dépôt désirée,
- Les limites imposées par le substrat (la température maximum de dépôt, l'adhérence du dépôt sur le substrat, le dépôt sur des substrats complexes ou non, la pureté du matériau envisagé pour la solution idéale et pour une solution de remplacement). Les techniques les plus fréquentes par voie liquide sont : le dépôt chimique en solution [21], l'électro-dépôt par synthèse électrochimique, la voie sol-gel [22][23]. Par voie vapeur, on distingue les méthodes physiques « PVD » et les méthodes chimiques « CVD » (voir Figure I.1).

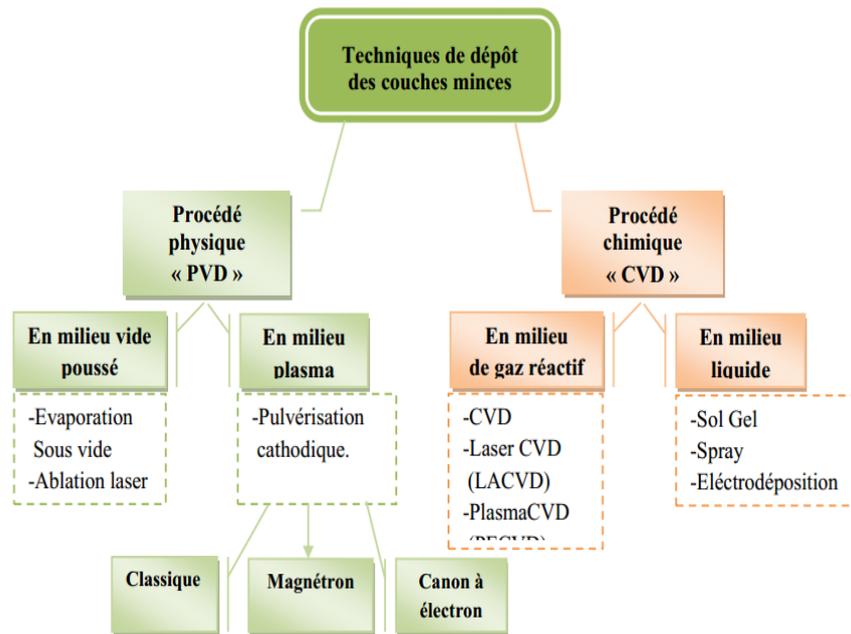


Figure I.1 : Principaux procédés de dépôt de couches minces [24].

I.3 Les oxydes transparents conducteurs (OTC) :

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

Les principaux OTC utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps le SnO₂ et l'ITO. Depuis les années 80, un troisième OTC est de plus en plus utilisé pour ces applications, c'est l'oxyde de zinc (ZnO) [19].

I.4 L'oxyde de zinc (ZnO) :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur à large bande interdite (3,37 eV à la température ambiante) qui possède une importante énergie de liaison des excitons (60 meV). Ce dernier pourrait être utilisé dans le développement et la fabrication de nouveaux dispositifs optoélectroniques émettant dans l'ultraviolet, telle une diode électroluminescente (LED) [25].

L'oxyde de zinc est un matériau binaire fait partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (OTC) [26]. C'est un semi-conducteur II-VI de type n à l'état naturel [27].

I.5 Choix du ZnO :

Les principaux avantages du ZnO sont la non-toxicité et l'abondance sur la terre de ce matériau qui fait de lui un candidat idéal dans plusieurs domaines d'application comme l'industrie pneumatique, des céramiques sont chimiques, dans l'alimentation animale, la peinture, l'électronique et l'optoélectronique [25-27].

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique [28].

I.6 Propriétés du ZnO :

I.6.1 Propriétés structurales :

I.6.1.1 Structure cristalline :

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive. L'oxyde de zinc peut cristalliser selon trois formes: la structure Wurtzite hexagonale, la structure Zinc Blende et la structure Rocksalt cubique (NaCl). La structure Wurtzite est la structure thermiquement la plus stable dans les conditions normales ayant comme groupe d'espace C_{4v} dans la notation de Schönflies et $P6_3mc$ en notation standard, les groupes ponctuels de symétrie étant respectivement C_{6v} et $6mm$.

Dans la structure Wurtzite (Figure I.2), chaque atome de Zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés au sommet d'un tétraèdre décalé par rapport au centre de $0,11\text{Å}$ dans la direction parallèle à l'axe c. Les atomes de Zinc et d'Oxygène

n'occupent que 40% du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon 0,95Å. Donc, il est possible que les atomes de zinc en excès puissent se loger dans cet espace en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés de l'oxyde de zinc liées aux phénomènes de semi-conductivité, de luminescence de photoconductivité.

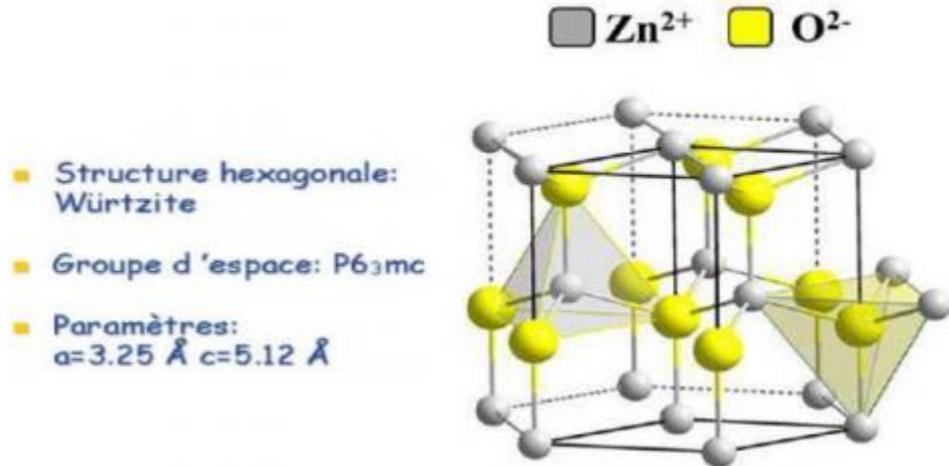


Figure I.2 : Structure cristallographique du ZnO (Wurtzite). [29]

On dit que l'empilement des plans atomiques de zinc (Zn) et l'atome d'oxygène (O) de la structure Wurtzite sont du type AaBbA. La maille élémentaire de la structure Wurtzite est prismatique avec un motif de quatre atomes :

- Deux atomes de Zn occupent les sites : (0, 0, 0) et (1/3, 2/3, 1/2).
- Deux atomes de O occupent les sites : (0, 0, 3/8) et (1/3, 2/3, 7/8).

I.6.1.2 Paramètres de maille :

La comparaison entre les fiches J.C.P.D.S et l'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de maille. A chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (hkl) et une distance d par la formule de Bragg. Or, nous savons que pour une maille, il existe une relation reliant les plans (hkl) et la distance interréticulaire d en faisant intervenir les paramètres de maille de l'échantillon. Dans notre cas, il s'agit de la maille hexagonale du ZnO dont l'expression est donnée par la formule suivante [30] :

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

Et étant les paramètres de maille. De cette formule on peut déterminer les paramètres et en prenant dans la mesure du possible les plans pour lesquels ($h=k=0$, $l=2$) et ($h=1$, $k=l=0$) respectivement.

De la formule de Bragg (équation I.2), on tire, et on le remplace dans la formule (I.1) : La formule de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{I.2})$$

La formule (I.11) devienne :

$$\frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{I.3})$$

Le plan (002) : $h=0$, $k=0$ et $l=2$

On remplace ces valeurs dans l'équation (I.3) et on trouve :

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta_{(002)}} \quad (\text{I.4})$$

Le plan (100) : $h=1$, $k=0$ et $l=0$

On remplace ces valeurs dans l'équation (I.3) et on trouve :

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3}\sin\theta_{(100)}} \quad (\text{I.5})$$

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

$$0.225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad (\text{I.6})$$

Où R_a et R_c représentent le rayon de l'anion et celui du cation respectivement.

L'origine de cette condition provient de la considération suivante:

- Pour une structure H.C, on a :

$$c R_a + R_c = \frac{3}{8} \quad (\text{I.7})$$

Avec :

$$\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \quad (\text{I.8})$$

Et

$$2R_a \propto a \quad \text{(I.9)}$$

• comme la structure HC dérive de la structure C.F.C.de la blende, on a aussi :

$$\frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad \text{(I.10)}$$

Le tableau I.1 donne les caractéristiques et la configuration de la maille hexagonale de ZnO [31].

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.1:Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO

I.6.2 Propriétés optiques :

L'oxyde de zinc est un matériau transparent conducteur à bonne transmittance($T > 80\%$), dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [32]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [33,34].L'amélioration de la stichométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [35,36].

Les traitements thermiques tels que les recuits thermiques ont un effet important

Chapitre I : Quelques Généralités sur les couches minces d'oxyde de Zinc

sur les propriétés optiques de ZnO, Wang et al a montré que l'absorption optique de ZnO dans la région Violette et UV augmente considérablement après un recuit sous air ou sous une atmosphère de l'azote, et que l'intensité de l'émission verte dépend fortement des conditions d'élaboration et de la température de recuit, cette intensité varie en fonction de la température de recuit selon une loi d'Arrhenius [19,20] :

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{E_a}{KT_r}\right) \quad (\text{I.11})$$

Avec :

T_r : température de recuit.

E_a : énergie d'activation =1.035eV.

Constante diélectrique	$\epsilon_{ } = 8.7$ $\epsilon_{\perp} = 7.8$
Coefficient d'absorption	10^4 cm^{-1}
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	> 90%

Tableau I.2:Quelques propriétés optiques de ZnO.

La transparence optique du ZnO dans les régions visibles et proches infrarouges du spectre solaire est une conséquence de son large gap ($E_g = 3.3\text{eV}$), le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet.

I.7 Différents types de défauts dans le ZnO :

Les défauts présents dans les couches d'oxyde de Zinc sont reliés aux conditions et aux méthodes d'élaboration. On peut donner les défauts suivants :

- ✓ défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers).
- ✓ défauts linéaires (dislocations et joints de grains).
- ✓ défauts plans (mâcles, joints de grains).

I.8 Les principaux avantages de ZnO :

Les avantages principaux de ZnO sont les suivants :

- ✚ Effet piézoélectrique élevé ($e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$. Parmi les plus hauts 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).
- ✚ La mobilité de dérive 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 $\sim 45.5 \text{ GPa}$ (indique la stabilité de cristal), par exemple : 18.35 pour ZnSe, 32.60 pour la GaAs, 51.37 pour le silicium [20].

I.9 Application des couches minces de ZnO :

Grâce à ses excellentes propriétés piézo-électriques, optiques, semi-conductrices et catalytiques, les couches minces de ZnO jouent un rôle très important en nanotechnologie et connaissent un développement de plus en plus important depuis ces deux dernières décennies.

I.9.1 Cellules photovoltaïques :

Par principe, une cellule solaire est un système constitué de matériaux semi-conducteurs qui consiste à transformer l'énergie solaire en en courant électrique continu. Ceci nécessite des électrodes transparentes et conductrices dans le domaine du visible, afin d'assurer le passage du courant électrique généré à travers le composant tout en laissant passer la lumière.

Grâce à ses propriétés optiques, électriques et électroniques (forte transparence dans l'UV, conductivité électrique considérable, large gap optique), l'oxyde de zinc peut servir comme électrode transparente dans les cellules solaires photovoltaïques et les photopiles [37, 38,39] comme le montre l'exemple suivant d'une photopile à base de CIGS [Cuivre, Indium, Galium, Sélénium] (Figure I.3).

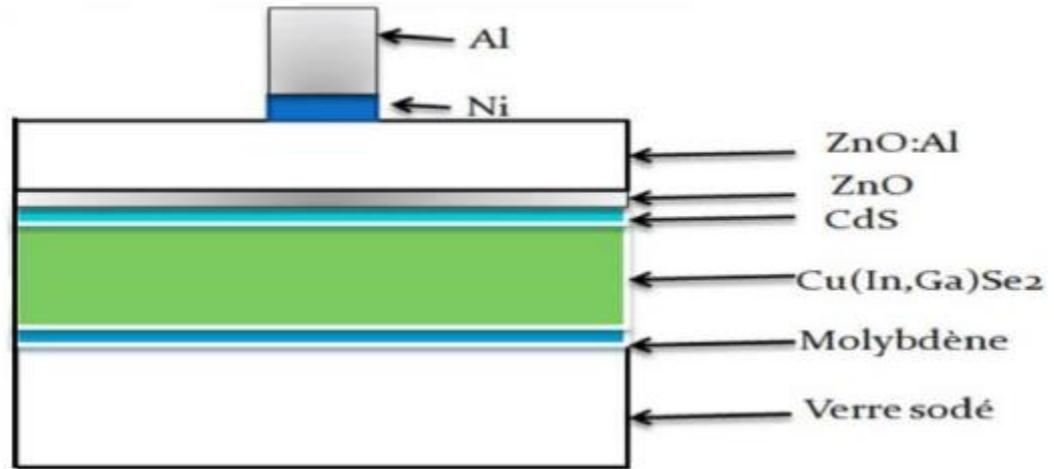


Figure I.3 : Schéma d'une cellule à base de CIGS utilisant le ZnO [40].

I.9.2 Capteur piézoélectrique :

L'effet piézoélectrique dans les couches minces de ZnO est lié à sa structure cristallographique non centro-symétrique, ce qui engendre une déformation lors de l'application de forces externes. Ceci dû à l'apparition d'une différence de potentiel électrique entre les surfaces de la couche. De plus, l'application d'un champ électrique externe au matériau provoque un déplacement des ions des mailles élémentaires, par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les couches minces de ZnO sont de bons candidats pour la fabrication des différents dispositifs électroniques (redresseurs, filtres, résonateurs pour les communications radio et les dispositifs de traitements d'images). De plus, il est utilisé en tant que dispositif à onde acoustique de surface [37,39]. Le schéma de la figure (I-4) montre un exemple de résonateur SAW (Surface Acoustic Wave) réalisé à partir d'un film mince de ZnO, est composé de deux électrodes interdigitées déposées sur une couche piézoélectrique de ZnO. L'onde acoustique est engendrée à la surface de la couche de ZnO en raison de l'application de la différence de potentiel aux électrodes.

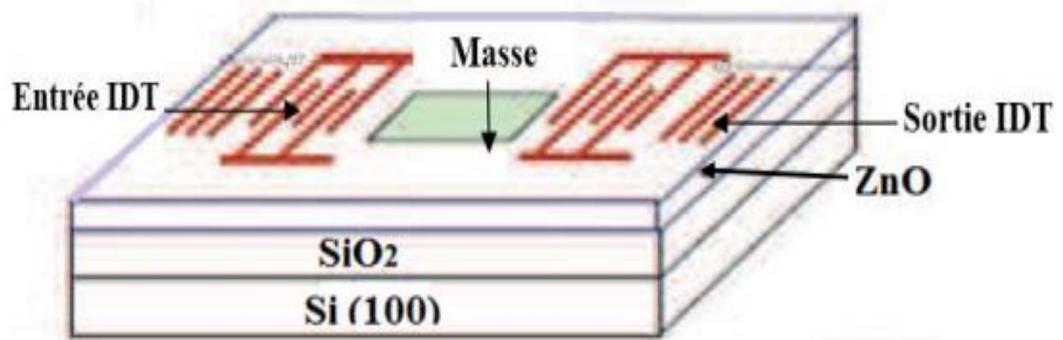


Figure I.4 : Schéma d'un résonateur SAW de ZnO/SiO₂/Si [37]

I.9.3 Capteur de gaz :

L'oxyde de Zinc est un semi-conducteur à grand gap dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnement. Ainsi, la présence d'un gaz réducteur (CO, H₂...) va entraîner une augmentation de la conductivité électrique des couches minces de ZnO, tandis que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse. En effet les performances d'un capteur à gaz (Sensibilité, Sélectivité, Stabilité, Réversibilité, Recouvrement et la répétabilité) sont étroitement liées aux matériaux employés, qu'il s'agisse de leur composition, de leur morphologie ou de leur état de surface.

En raison de ses propriétés chimiques, l'oxyde de zinc devient un bon candidat pour la détection de gaz. Des capteurs de gaz à base d'oxyde de zinc ont été utilisés pour la détection du dioxyde d'azote ou du monoxyde de carbone. D'autres capteurs de gaz à base de ZnO dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type Dim éthylamine et triméthylamine [37,38].

Chapitre II :
Techniques d'élaboration
et caractérisation des
couches minces d'oxyde de
Zinc

II.1 Introduction :

Comme présenté dans le chapitre précédent, l'oxyde de zinc présente de grands intérêts pour des applications industrielles et joue un rôle de plus en plus important dans notre vie quotidienne. L'étude de ce matériau est permet de mieux maîtriser ses propriétés qui sont intimement liées aux modes de préparation. Il s'agit d'un dépôt (film mince) sur un support (substrat).

L'état physique et la manière dont le matériau est transféré sur le substrat permettent de différencier les divers procédés. Selon la nature du processus, il existe de nombreuses techniques de dépôt de ZnO qui sont réparties (voir chapitre I.2.4).

Dans notre travail, nous essaierons de donner une description sommaire raisonnable sur la méthode utilisée pour la synthèse de nos films minces. D'abord, nous décrivons le principe et le dispositif expérimental de la technique de dépôt spray ultrasonique.

Ensuite, nous présenterons les techniques de caractérisation structurale, optique employées pour l'analyse de nos échantillons.

II.2 Elaboration des couches minces de ZnO par spray ultrasonique :

II.2.1 Choix de la technique de dépôt :

La technique de Spray ultrasonique est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (les ultrasons) pour fractionner un écoulement continu d'un liquide en une multitude de petites gouttelettes (nuage) de tailles uniformes qui sortent du bec sous forme d'un jet. Les pulvérisateurs destinés à fonctionner à des fréquences relativement faibles (quelques dizaines de KHz) consistent en deux éléments piézoélectriques, générateurs de vibrations mécaniques, fixés entre un support et un amplificateur d'amplitude des vibrations [41]

II.2.2 Montage expérimental utilisé :

Il s'agit d'un banc expérimental, réalisé au laboratoire des couches minces de l'université de Biskra, de dépôt de couches minces par pulvérisation ultrasonique. Ce dernier à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications de façon à réaliser des films homogènes d'oxydes de zinc (ZnO). Le schéma de principe du système de dépôt montré sur la figure II-1.



Figure II.1 : Le dispositif complet de déposition de couche mince par la technique de Spray ultrasonique de l'université Mohamed Khaider-Biskra.

II.2.2.1 Description du rôle des éléments du montage :

- ✓ **Uneporte substrat** : c'est une plaque chauffant par l'effet joule (Résistance électrique) dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température (thermorégulateur) qui est relié à un thermocouple. Cette température consigne peut-être fixée de la température ambiante jusqu'à 500°C.
- ✓ **un flacon porte solution** : alimente par gravité un atomiseur à faible
- ✓ **un générateur à ultrason** : qui permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelette très fine de 40µm diamètre, ces gouttelettes sortent de l'atomiseur (bec) et placé sur un substrat à hauteur H_B (distance entre le Bec – substrat) et cette distance peut être fixée ou varie (1-5cm).
- ✓ **Contrôleur de débit** : pour contrôler la vitesse de pulvérisation. [32].

II.2.3 Préparation des substrats :

II.2.3.1 Choix du substrat de dépôt :

Les couches de ZnO:Sn étudiées sont déposées sur des substrats en verre. Le choix du verre comme substrat de dépôt a été adopté en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ($\alpha_{\text{verre}}=8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}}=7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat pour leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible et aussi pour des raisons économiques.

II.2.3.2 Nettoyage des substrats :

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état de substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier à l'œil que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante) [32]

- ✓ Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant
- ✓ Nettoyage avec un savon
- ✓ Rinçage à l'eau distillée pendant (5min)
- ✓ Rinçage à l'acétone pendant (5min)
- ✓ Rinçage à l'eau distillée pendant (5min)
- ✓ Rinçage à l'éthanol pendant (5min)
- ✓ Rinçage à l'eau distillée pendant (5min)
- ✓ Séchage à l'aide d'un séchoir et stockés dans des boîtes

II.2.4 Préparation des solutions :

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de recuit dans les couches minces de ZnO : Sn élaborée par spray pour cela, Nous avons utilisé l'acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$) (Figure II.2), On l'a pris comme matériau source que nous avons dissous dans du méthanol avec une concentration de (0,2 M), nous avons préparé quatre séries de couches de ZnO dopées à des concentrations massiques de Sn de 7%. La source de dopage au Sn utilisée est de chlorure de l'étain. Les conditions de préparations des couches sont présentées dans le tableau II.1.

 Acétate de zinc :



Figure II.2 : L'acétate de zinc.

II.2.4.1 Propriétés physique de l'acétate de zinc :

Formule moléculaire : $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Masse molaire : 219,50 g/mol

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

Densité et phase : 1,735 g/cm³, à 20°C,

Solubilité dans l'eau : soluble, exothermique

Point fusion : 237°C

 chlorure de l'étain :



Figure II.3 : Chlorure de l'étain.

II.2.4.2 Propriétés physique de la source de dopage :

Formule moléculaire : $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Masse molaire : 260,50 g/mol

Apparence : solide penta hydraté, Blanc

Densité et phase : 3,95 g/cm³ à 20°C,

Solubilité dans l'eau : 900 g /L à 20°C

Point De fusion : 246 °C

Le point d'ébullition : 652°C

Solution	Dopage	Temps de dépôt	Température de substrat	La masse de SnCl_2	Température de recuit
Acétate de zinc (0,2M) dopé a chlorure d'étain (SnCl_2)	7%	10min	400°C	0,0522g	250°C
	7%	10mn	400°C	0,0522g	350°C
	7%	10min	400°C	0,0522g	450°C
	7%	10min	400°C	0,0522g	550°C

Tableau II.1 : tableau récapitulatif des 4 séries de dépôt.

II.2.5 Procédure de dépôt :

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et se présente en plusieurs étapes :

La porte-substrat est placée au-dessus de la résistance électrique dont la source d'alimentation est reliée au régulateur de température. Pour éviter un choc thermique des substrats, le porte-substrat a été progressivement chauffé d'une température ambiante de 25°C à la température choisie pour le sédiment. Dans notre cas, la température de précipitation est fixée à 400°C. Lors du chauffage, le précipité du jet de solution, l'amplitude de l'onde sonore et le type d'impulsion des gouttelettes sont fixés. Ce dernier est très doux et est pulvérisé sur le substrat chaud qui conduit, par pyrolyse, à activer la réaction chimique entre les composés, et le solvant s'évapore du fait de la réaction endothermique des deux composés qui composent la couche mince. À la fin du processus de dépôt, le chauffage est arrêté et les substrats sont laissés refroidir sur la porte-substrat à température ambiante, afin d'éviter les chocs thermiques qui pourraient briser le verre. Ensuite, les échantillons obtenus sont collectés puis nous les entrons

pour un traitement thermique (recuits) à différentes températures (à 250°C pour le premier échantillon 350°C pour le deuxième échantillon 450°C pour le troisième échantillon 550°C pour le quatrième échantillon) pour une heure.

II.3 L'effet du recuit :

Les traitements thermiques sont utilisés pour améliorer les propriétés physicochimiques des couches minces selon les besoins technologiques. Le recuit (figure II.4) peut être effectué à une température bien définie à l'air, sous vide ou dans une atmosphère de gaz, pendant quelques temps suivi par un refroidissement généralement lent. Cette étape permet d'améliorer la cristallisation du film et quelques propriétés physiques. Pour notre cas, les films ZnO:Sn ont été traités thermiquement à l'air libre dans un four programmable (Figure II.4). La température du four augmente progressivement jusqu'à une température choisie (250°C, 350°C, 450°C, 550°C) pendant une heure (plateau thermique). Et ensuite, les échantillons se refroidissent plus lentement à une descente en température de 1°C/min. L'influence du recuit sur la structure de nos échantillons et les autres paramètres cristallins sont discutés dans le 3^{ème} chapitre.



Figure II.4: Four de recuit. [42]

II.4 Technique de caractérisation des couches minces :

II.4.1 Caractérisation structurales :

II.4.1.1 Le diffractomètre des rayons X (DRX) :

La diffractomètre de rayons X est une méthode couramment utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. Elle permet de déterminer la structure et la phase cristalline des matériaux étudiés, ainsi que la taille et l'orientation de leurs grains [43].

Son principe repose sur la relation de Bragg-Brentano :

Type $\theta - \theta$, où le tube et le détecteur se déplacent simultanément selon un angle θ , l'échantillon restant fixe.

Type $\theta - 2\theta$, où le tube reste fixe, l'échantillon et le détecteur se déplaçant respectivement d'un angle θ et d'un angle 2θ .

Dans notre étude nous avons utilisé de l'université Med Khaider Biskra. le diffractomètre du type BRUKER- AXS type D8 avec une radiation monochromatique Cu- $K\alpha$ ($\lambda = 1.541838 \text{ \AA}$), et une tension de 40 KV et un courant égal à 40 mA (voir le figure III.5).

Les diagrammes de diffraction sont collectés à l'ambiante sur une plage angulaire de 20° à 60° , parfois de 20° à 80° .

La configuration $\theta-2\theta$ ou « Bragg-Brentano » est utilisée pour caractériser nos dépôts. Dans cette configuration, la source de rayons X est fixe tandis que le porte substrat et le détecteur sont mobiles. Si le substrat tourne d'un angle θ , le détecteur doit tourner d'un angle 2θ afin de recueillir le rayonnement diffracté de l'échantillon avec un angle d'émergence θ identique à l'angle d'incidence.



Figure III.5: Diffractomètre du type BRUKER- AXS type D8.

II.4.1.2 Diffraction des rayons X (DRX) :

A. Principe de la diffraction des rayons X :

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 0.01 et 10 Å. Mais le domaine utilisé pour la caractérisation des matériaux est 0.1-10Å. 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 peut y avoir un phénomène de diffraction (voir Figure II.6), lorsque les ondes associées aux rayons X sont en phase, ce qui arrive lorsque la condition de Bragg est satisfaite [44] :

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

Avec :

d_{hkl} : Distance interarticulaire, c'est-à-dire distance séparant deux plans consécutifs d'indice (hkl).

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié. Également appelé demi-angle de déviation en géométrie dite θ - 2θ ou diffraction symétrique).

n : Ordre de la réflexion.

λ : Longueur d'onde $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$).

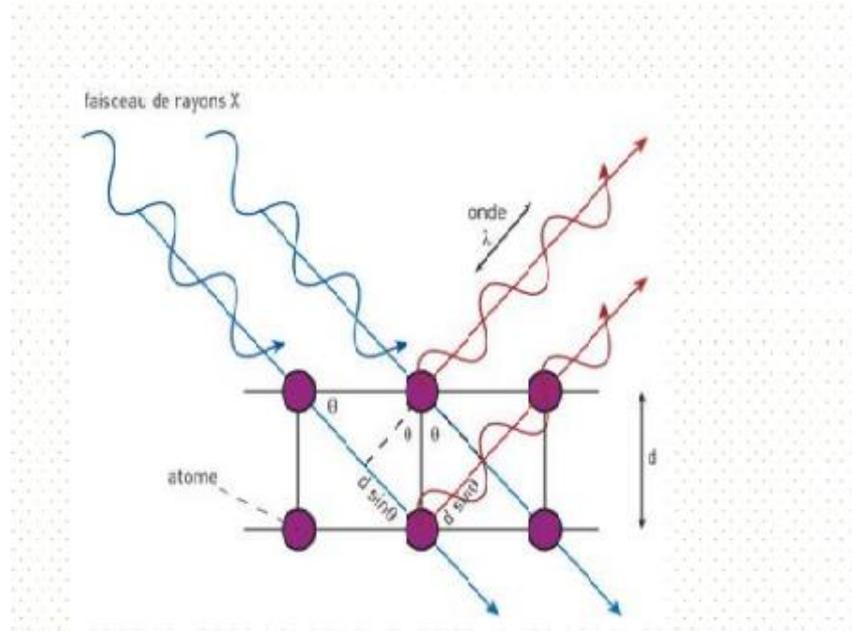


Figure II.6:Principe de la diffraction des rayons X [37].

B. Détermination des contraintes et de la taille des grains :

a. Détermination des contraintes :

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 interréticulaire d'intervenir les paramètres de maille de l'échantillon.

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

:

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

a et c : étant les paramètres de maille.

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 théoriques $c_0 = 5.205$ Å paramètre de maille de ZnO.

Les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [45] :

$$\sigma = \frac{2C_{13}^2 - (C_{11} + C_{12})C_{33}}{2C_{13}} \times \varepsilon \quad (\text{II. 3})$$

Où C_{ij} les constantes élastiques de ZnO données par les valeurs suivantes [21]:

- $C_{11} = 208,8$ GPa.
- $C_{12} = 119,7$ GPa.
- $C_{13} = 104,2$ GPa.
- $C_{33} = 213,8$ GPa.

Avec la relation II.4 devient :

$$\sigma = -223 \times \varepsilon \quad (\text{II. 4})$$

Avec :

$$\varepsilon = \frac{c_0 - c}{c_0} * 100 \quad (\text{II.5})$$

Les relations (II-4) et (II-5) explicitent le lien entre la contrainte bi-axial ε et la contrainte σ résiduelle σ ; Ils ont la direction opposée dans le plan de l'interface de couche et du substrat.

b. Taille des grains :

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer [20] suivante :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{II. 6})$$

Où :

D : est la taille des grains en (nm).

λ : La longueur d'onde des rayons X (Å).

β : Est la largeur à mi-hauteur du pic calculé en radians (FWHM : full width at half maximum) voir la Figure II.5.

K : est une constante voisine de l'unité égale à 0,9.

θ : est l'angle de diffraction en degrés.

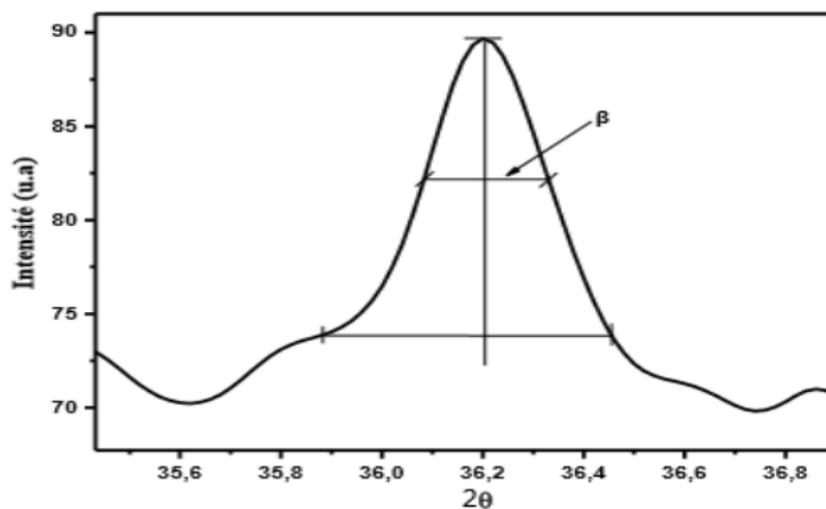


Figure II.7 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

A partir de la taille de grain on peut calculer la densité de dislocation δ en utilisant la relation suivante :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{II.7})$$

Où : D est la taille de grain.

II.3.2 Caractérisation optique :

Les méthodes optiques permettant de caractériser un grand nombre de paramètres [46], Il ne nécessite seulement qu'un substrat transparent dans la gamme de longueur d'onde [47].

On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

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

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

II.3.2.1 Spectrophotomètre UV-Vis-PIR :

La technique de spectroscopie consiste à mettre en jeu des photons dont leur longueurs d'onde sont inférieures à 400 nm (le domaine des ultraviolets), du visible, et supérieures à 750nm (proche infrarouge). Soumises à un rayonnement dans cette gamme de longueur d'onde, les molécules subissent des transitions électroniques entre états fondamentaux et états excités, ce qui cause l'absorption de certaines raies du rayonnement incident .

Le spectrophotomètre UV-Visible-PIR (figure II.8) mesure l'intensité de la lumière (I) passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière (I_0) avant ce passage pour donner la transmittance $T=I/I_0$ habituellement exprimée en (%).

Cette technique spectroscopique repose sur l'interaction des radiations lumineuses avec la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge (domaine désigné par UV-Visible-PIR).

Dans ce travail nous avons fait les analyses optiques en utilisant la spectrométrie UV-VIS-NIR afin de déterminer la transmittance de nos couches tout en prenant un échantillon de verre de la même nature de nos substrats comme un échantillon de référence. Le dispositif employé est un spectrophotomètre (OPTI ZEN 3220 UV) dans un intervalle de 280-1200 nm. [48]



Figure II.8:Spectrophotomètre UV-Vis-PIR.

II.3.2.2 Principe spectroscopie (UV-VISIBLE) :

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la Figure II.6, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV Visible et proche de l'infrarouge (200-800nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film. Et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction

Le principe de mesure cette technique consiste deux étapes principales :

✚ Placer un substrat de référence sur une fente de l'appareil et l'autre fente reste vide qu'est traversée par la lumière et donc on obtient un spectre de substrat. Les spectres obtenus enregistrés comme un spectre de base. Cette étape vise à éliminer des effets du substrat.

✚ Placer l'échantillon sur la deuxième fente et le substrat de référence reste à la première fente. Les spectres enregistrés représentent seulement la transmission ou l'absorption des couches minces. [49]

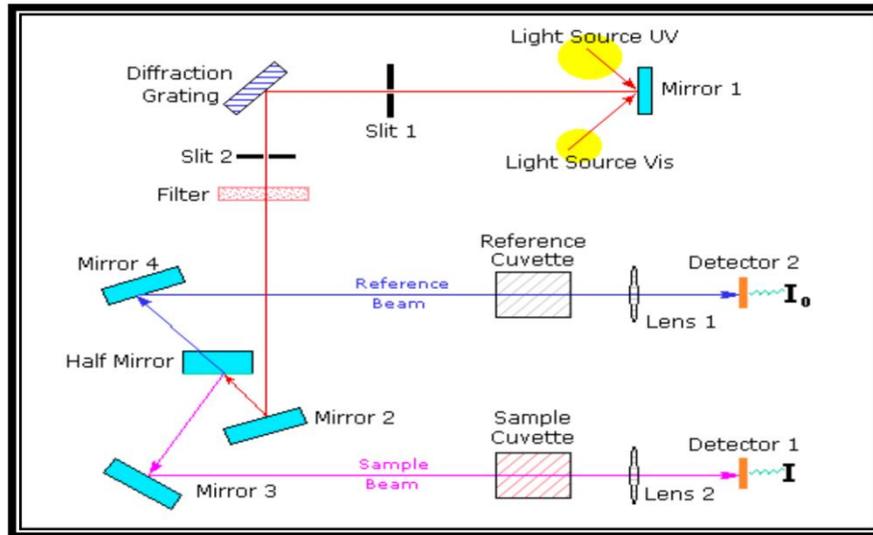


Figure II .9: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [50]

II.3.2.3 Mesure de l'épaisseur :

La caractéristique essentielle d'une couche mince étant sa faible épaisseur, il paraît légitime de préciser celle-ci en premier lieu. Pour la mesure d'épaisseur des films minces nous avons utilisé la méthode de différence de masse pour mesurer l'épaisseur de nos échantillons

✚ Mesure de l'épaisseur par méthode de différence de masse :

Pour un substrat de verre, On peut déterminer l'épaisseur par la méthode de différence de masse par ce que le gap de silicium est petit à celle de couche mince donc la lumière absorbée par le substrat dans le spectrophotomètre. Cette méthode donne l'épaisseur d en fonction de la masse déposée Δm selon l'équation II.8:

$$d = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S} \tag{II . 8}$$

Où : S et ρ sont respectivement la surface et la masse volumique de la couche mince étudiée.

✚ Mesure de l'épaisseur par méthode des franges d'interférences :

Dans le cas où la couche est épaisse d'une part et lisse d'autre part, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences comme on l'a déjà signalé avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde. Soit λ_1 et λ_2 les longueurs d'onde de deux maxima consécutifs, et

T_{M1} et T_{M2} , Les transmissions respectives, T_m la transmission du minima qui se trouve entre les deux (Figure II.7), l'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 \lambda_2 n_1)} \quad (\text{II. 9})$$

n_1 et n_2 sont les indices de réfraction de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 . n_1 et n_2 sont tirés de la relation :

$$n_{1,2} = \sqrt{N + \sqrt{(N^2 - n_s^2)}} \quad (\text{II. 10})$$

Et $N_{1,2}$ peut être calculé par la relation :

$$N_{1,2} = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \quad (\text{II. 11})$$

n_s : C'est l'indice de réfraction du substrat de verre égale 1.5.

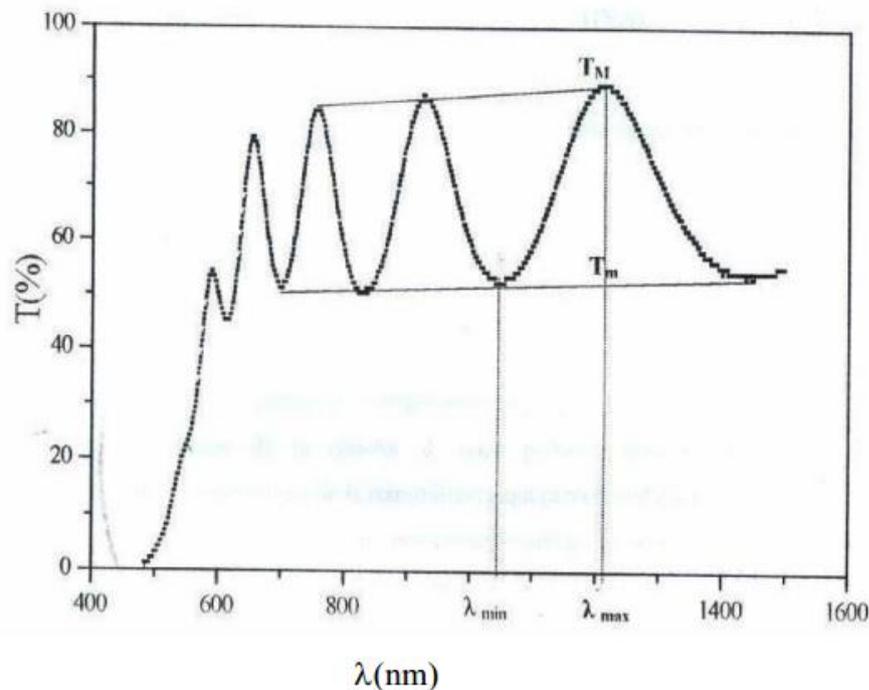


Figure II.10 : Méthode des franges d'interférences pour la détermination de l'épaisseur. [51]

II.3.2.4 Détermination du coefficient d'absorption :

Pour déterminer le coefficient d'absorption (α), nous avons utilisé la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement ; la loi de Beer :

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II .12})$$

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

$$\alpha(\text{Cm})^{-1} = \frac{1}{d(\text{Cm})} \ln\left(\frac{100}{T\%}\right) \quad (\text{II .13})$$

Quand :

d : épaisseur de l'échantillon.

T : transmission mesurée.

Cette relation approximative est établie, en négligeant la réflexion à toutes les interfaces : air/couche, air/substrat et couche / substrat. Connaissant l'épaisseur de la couche, d , il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance qui correspond à une énergie. En balayant tout de domaine d'énergie, nous avons tracé la variation typique du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons incidents ($h\nu$) [52] sur la (figure II .11).

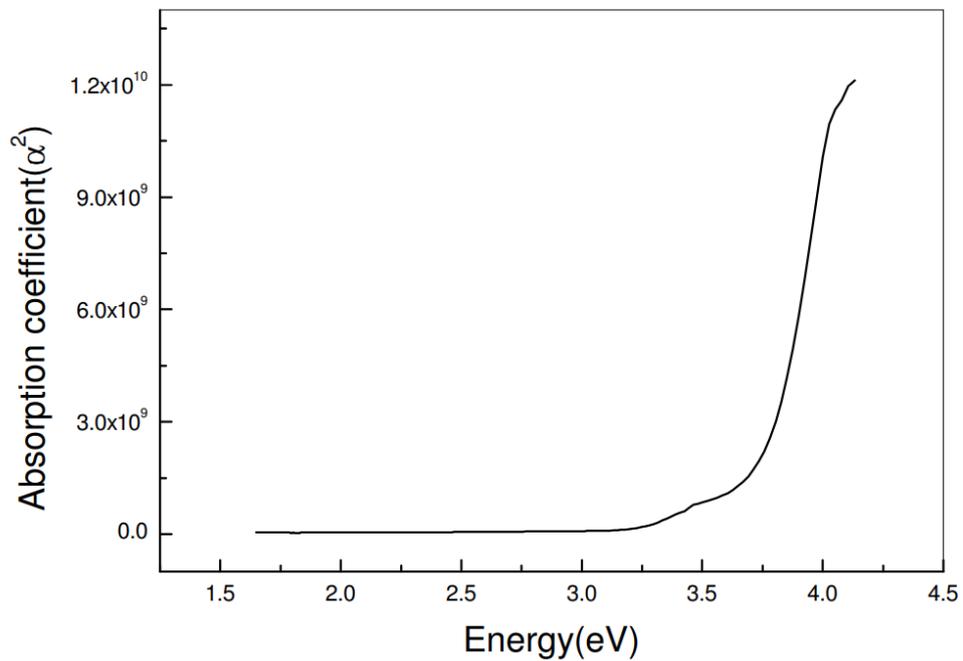


Figure II .11 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons.

II.3.2.5 Détermination de la largeur de la bande interdite (le gap) :

Gap optique ou la largeur de la bande interdite c'est la différence d'énergie entre

le haut de la bande de valence et de fond de la bande de conduction, on peut obtenir à partir des spectres de transmission en utilisant la relation de Tauc.

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

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.14})$$

Quand :

A : constant.

E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$ [eV]: l'énergie d'un photon

La représentation graphique de $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$ en fonction de l'énergie (figure II.12), représente une partie linéaire, dont l'intersection avec l'axe des énergies donne le gap optique E_g . [49]

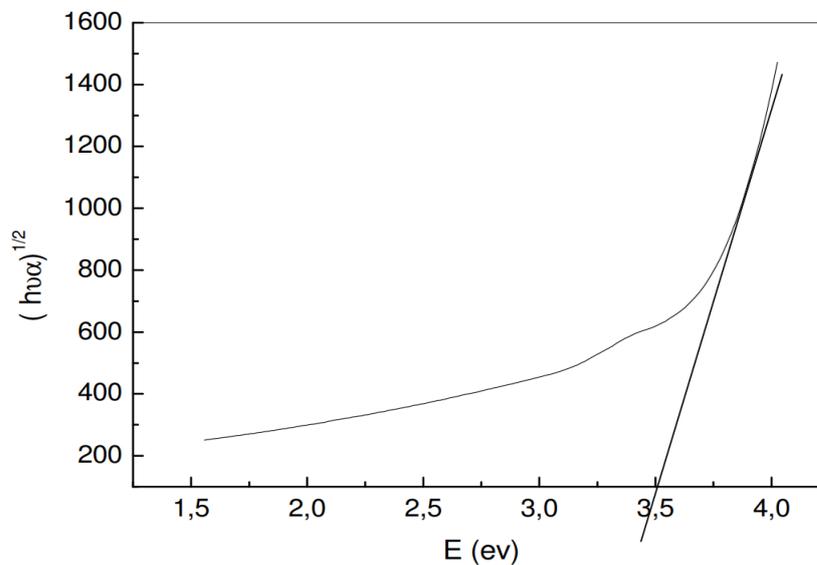


Figure II .12: Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de ZnO.

II.3.2.6 Énergie d'Urbach :

En général, l'absorption optique, à proximité des bords de la bande, un électron de la bande de valence est excité dans la bande de conduction à travers l'intervalle de bande d'énergies. Au cours de ce processus de transition, si ces électrons rencontrent le désordre, il provoque la densité de leurs états, il apparait ce qu'on appelle des états

localisez formés en queues de bande de valence et bande de conduction d'énergies est nommé comme queueurbach E_{00}

On peut caractériser le désordre de matériau à partir de cette et d'après la loi d'Urbach, l'expression du coefficient d'absorption est de la forme :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{II.15})$$

En traçant la courbe de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ (Figure. II.10), et on ajustant la partie linéaire de la courbe avec une ligne. Le procédé direct de la pente de cette zone linéaire donne là on la valeur de E_{00} [53] :

$$\text{Ln}(\alpha) = \text{Ln}(\alpha_0) + \frac{h\nu}{E_{00}} \quad (\text{II.16})$$

α_0 : Est constant.

E_{00} : L'énergie d'Urbach.

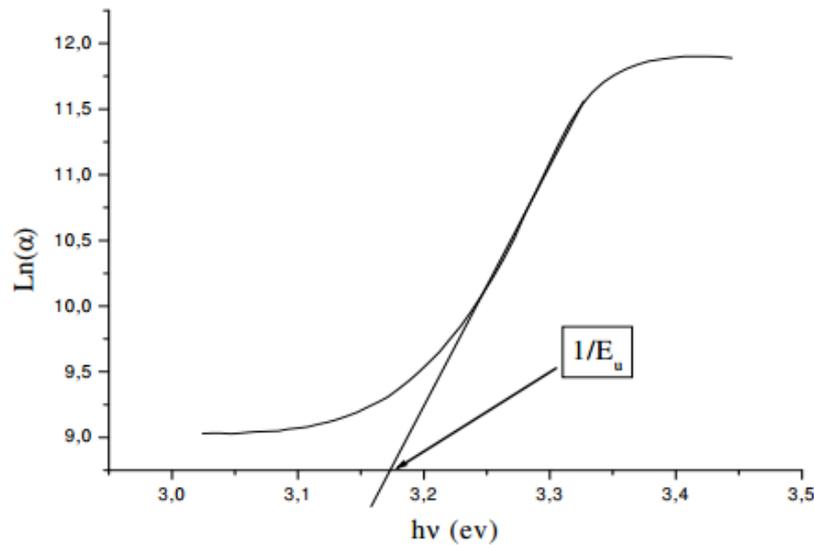


Figure II.13 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de ZnO.

II.3.2.7 Indice de réfraction :

Ravindra et al a été proposé une relation linéaire entre l'énergie de gap et l'indice de réfraction d'un matériau semi-conducteur est exprimé selon la relation II.17. [54,55]

$$n = 4.08 - 0.62 * E_g \quad (\text{II.17})$$

Chapitre III :
Résultat et Discussion

III.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de notre travail portant sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposé par la technique de spray ultrasonique sur des substrats de verre dans le laboratoire des couche mince de département des sciences de la matière faculté des sciences exactes et sciences de la nature et de la vie à l'université de Biskra, nous allons discuter, les résultats expérimentaux de l'influence de la température de recuit sur les propriétés structurales et optiques des couches élaborées.

- Pour l'étude structurale a été faite à partir DRX.
- L'étude des propriétés optiques a été faite à partir des spectres dans l'UV-visible.

Quatre températures de recuit sont utilisés 250°C, 350°C, 450°C et 550°C tous en fixant le temps de recuit.

III.2. Propriétés structurale :

III.2.1. Analyses par diffraction de RX :

Les caractéristiques structurales de la couche mince de ZnO ont été basées sur la diffraction des rayons X. Les spectres de diffraction de rayon X pour la couche mince cristalline de ZnO préparée avec différentes températures de recuit pour $2\theta=31,6$ à $57,1^\circ$ montrée dans la figure(III.1).

Dans l'ensemble, on observe plusieurs directions de croissance : (100) , (002) , (101) , (102) ,(110) correspond aux les angles 31.6° , 34.2° , 36.1° , 47.5° , 57.1° respectivement, ces pics indiquent que les couches déposées sont de ZnO.

La température de recuit T_r joue un rôle important en déterminant la structure du ZnO filme, et on observe :

Dans la température de recuit $T= 250^\circ\text{C}$ on a 4pics (100), (002), (101), (110) ces pics sont augmentés d'après l'augmentation de la température de recuit, La continuité d'augmentation de la température jusqu'à 550°C diminue le pic (002) intensités maximales plus loin, crêtes deviennent augmentées le pic (110).

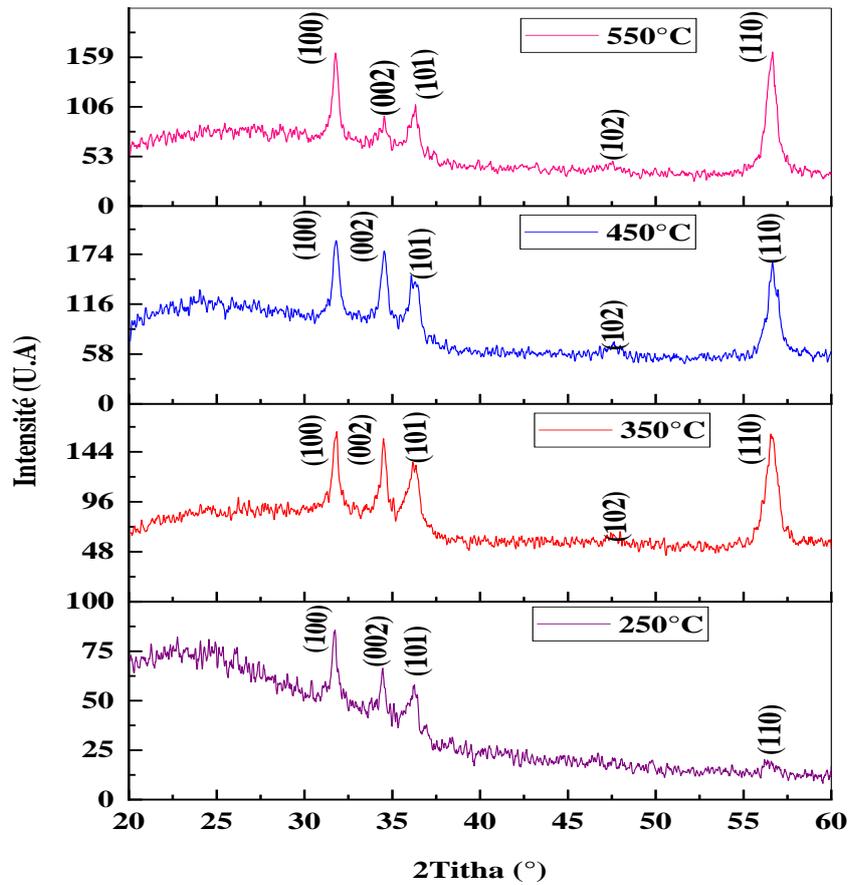


Figure III.1 : Spectres de diffraction de rayons X de couches d'oxyde de zinc dopé Sn (7%) pour différentes températures de recuit (250°C, 350°C ,450°C, 550°C) obtenues par spray ultrasonique sur substrat en verre.

Tous les pics observés peuvent être indexés au sein de la structure hexagonale de type (wurtzite) du ZnO à l'aide de la carte de données JCPD N°361451(fiche ASTM (American Society for Testing and Materials) d'oxyde de Zinc. (Voir figure III.2).

<u>Name and formula</u>		<u>Peak list</u>						
Reference code:	00-036-1451	No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
Mineral name:	Zincite, syn	1	1	0	0	2,81430	31,770	57,0
Common name:	chinese white	2	0	0	2	2,60332	34,422	44,0
PDF index name:	Zinc Oxide	3	1	0	1	2,47592	36,253	100,0
		4	1	0	2	1,91114	47,539	23,0
		5	1	1	0	1,62472	56,603	32,0
Empirical formula:	OZn	6	1	0	3	1,47712	62,864	29,0
Chemical formula:	ZnO	7	2	0	0	1,40715	66,380	4,0
		8	1	1	2	1,37818	67,963	23,0
		9	2	0	1	1,35825	69,100	11,0
<u>Crystallographic parameters</u>		10	0	0	4	1,30174	72,562	2,0
Crystal system:	Hexagonal	11	2	0	2	1,23801	76,955	4,0
Space group:	P63mc	12	1	0	4	1,18162	81,370	1,0
Space group number:	186	13	2	0	3	1,09312	89,607	7,0
		14	2	1	0	1,06384	92,784	3,0
a (Å):	3,2498	15	2	1	1	1,04226	95,304	6,0
b (Å):	3,2498	16	1	1	4	1,01595	98,613	4,0
c (Å):	5,2066	17	2	1	2	0,98464	102,946	2,0
Alpha (°):	90,0000	18	1	0	5	0,97663	104,134	5,0
Beta (°):	90,0000	19	2	0	4	0,95561	107,430	1,0
Gamma (°):	120,0000	20	3	0	0	0,93812	110,392	3,0
		21	2	1	3	0,90694	116,279	8,0
		22	3	0	2	0,88256	121,572	4,0
		23	0	0	6	0,86768	125,188	1,0
		24	2	0	5	0,83703	133,932	3,0
		25	1	0	6	0,82928	136,521	1,0

Figure III.2 : fiche ASTM d'oxyde de Zinc.

III.2.1.1 Taille des grains :

A partir des spectres de diffraction de rayons X nous avons déterminé la taille des grains de nos échantillons en utilisant la relation de Scherrer [55], cette estimation nous permet d'avoir de plus informations sur les propriétés structurales et microstructurales des films de ZnO dopé par Sn.

Le tableau III.1 regroupe les valeurs déterminées de la taille des grains et des paramètres de maille pour les couches de ZnO de concentration de 7% de Sn à différentes températures de recuit 250°C, 350°C, 450°C, 550°C.

Température de recuit de couches minces de ZnO : Sn (7%)	2 θ (°)	paramètres de maille (nm)	Plan (h k l)	Taille moyenne des grains <D> (nm)	Les contraintes (GPa)	Déformation ϵ
250°C	31,655	a=0,3261	100	16,1229	38.56	-1.729*10 ⁻¹
	34,361	c=0,5214	002			
350°C	31,686	a=0,3258	100	16,6127	-20.52	9.6*10 ⁻²
	34,466	c=0,5200	002			
450°C	31,737	a=0,3252	100	17,4095	-34.12	1.53*10 ⁻¹
	34,484	c=0,5197	002			
550°C	31,71	a=0,3255	100	16,8811	17.13	-7.6849*10 ⁻²
	34,403	c=0,5209	002			

Tableau III.1 : Récapitulatif des résultats obtenus par DRX, pour les dépôts ZnO : Sn à différents températures de recuit.

Nous avons observé une croissance généralement des tailles des grains entre 16nm et 17,4 nm avec l'augmentation de la température de recuit. Cette augmentation de la température de recuit (550°C) s'accompagne d'une détérioration structurelle qui est synonyme d'apparition de la tendance préférentielle à la disparition (002).

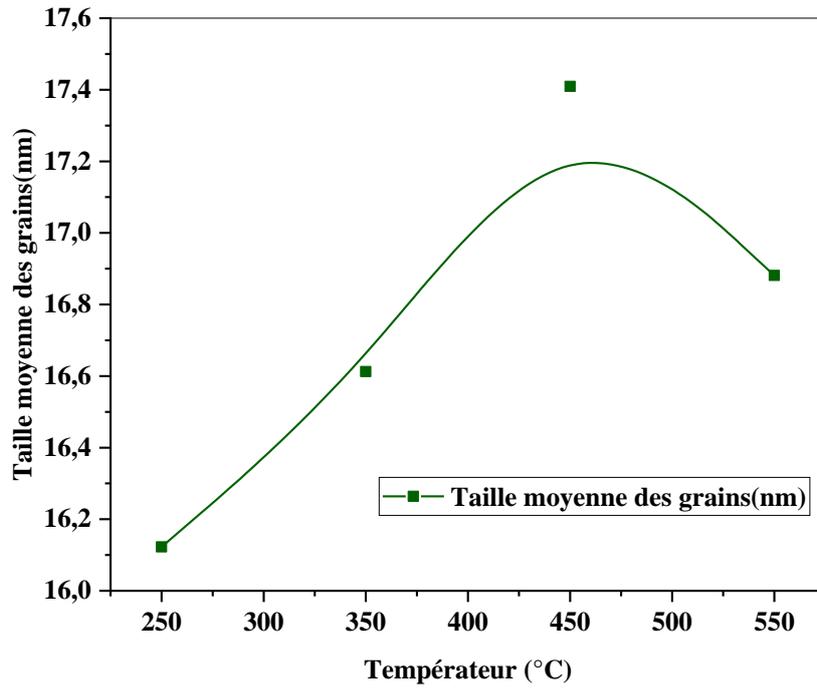


Figure III.3 : Variation de la taille des grains des couches minces de ZnO en fonction de la température de recuit.

Le tableau III.2 regroupe les valeurs déterminées de la densité de dislocation δ en utilisant la relation (II.7) :

Température de recuit (°C)	250	350	450	550
la densité de dislocation δ (nm ⁻²)	$3,8469 \cdot 10^{-3}$	$3,6234 \cdot 10^{-3}$	$3,2993 \cdot 10^{-3}$	$3,5091 \cdot 10^{-3}$

Tableau III.2 : Variation de la densité de dislocation en fonction de la température de recuit.

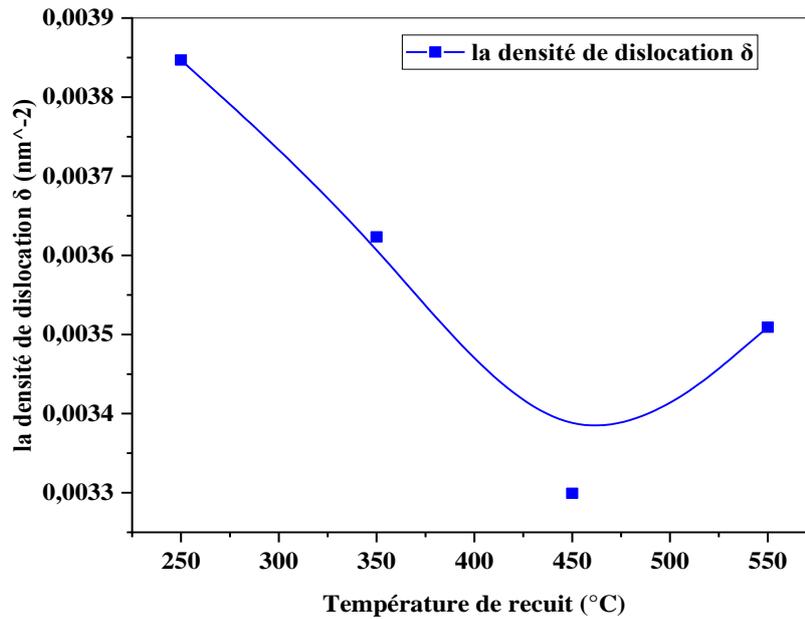


Figure III.4: Variation de la densité de dislocation δ en fonction de la température de recuit.

On observe sur la figure(III.4) et le tableau(III.2) la diminution de la densité de dislocation sur à l'intervalle $[3,8469 \cdot 10^{-3} - 3,2993 \cdot 10^{-3}]$ avec croissance de La température de recuit $[250^{\circ}\text{C} - 450^{\circ}\text{C}]$ parce que nos échantillons ont des diverses de la taille de grains vu la figure(III.3) , la densité de dislocation augmente sur à l'intervalle $[3,2993 \cdot 10^{-3} - 3,5091 \cdot 10^{-3}]$ avec croissance de La température de recuit $[450^{\circ}\text{C} - 550^{\circ}\text{C}]$ lorsque taille de grains de la couche augmente .

III.2.1.2. Détermination des contraintes :

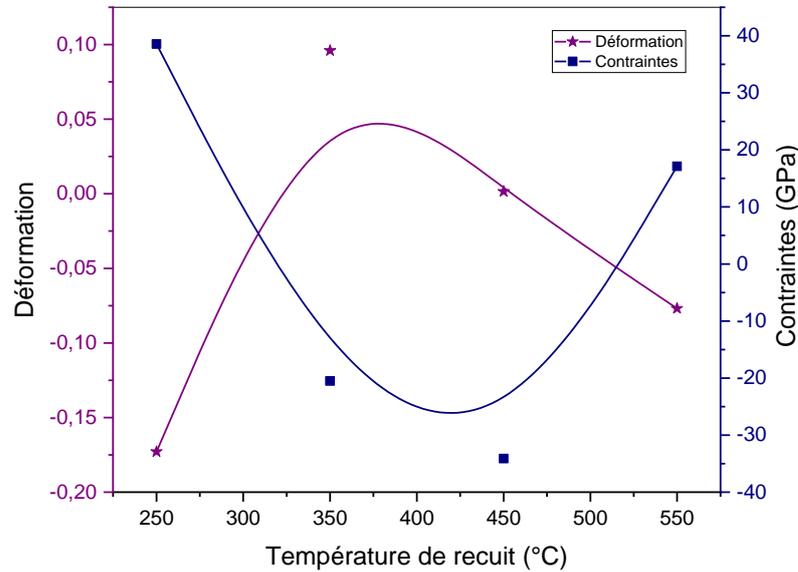


Figure III.5 : Variation des contraintes et de la déformation en fonction de la température de recuit.

A partir de le tableau II.2 et la figures III.5, on peut noter que les contraintes σ diminué et la déformation avec l'augmentation de la température de recuit sur l'intervalle de la température [250°C-450°C], cette diminution des contraintes elle est due à une détérioration structurale, sur l'intervalle de la température [450°C-550°C] les contraintes σ augmenté et la déformation diminué avec l'augmentation de la température de recuit. Cette augmentation de les contraintes est cohérente avec l'augmentation de la cristallinité et de la taille des grains dans une couche mince de ZnO.

III.3. Propriétés optiques :

III.3.1. Spectres de Transmittance :

Les caractérisations optiques ont été basées sur la spectroscopie de transmission dans l'UV-Visible. Les courbes de transmission en fonction de la longueur d'onde des couches minces de ZnO pour différentes températures de recuit sont représentées à la figure (III.6).

On peut observer dans cette figure que la transmission optique des films augmente avec la croissance de température de recuit. Dans tous les cas, les films se sont avérés fortement transparents entre (60- 75%) dans la gamme évidente (visible) avec une limite

d'absorption pointue à environ la longueur d'onde de 380 nm qui correspond très étroitement à la bande espace intrinsèque de ZnO (par exemple = 3,2 eV).

Cette augmentation de la transmittance optique avec la température dans cette région des températures (figure III.6) peut être attribuée à la diminution de l'épaisseur du film, à l'augmentation de la homogénéité structurale et à la cristallinité [56].

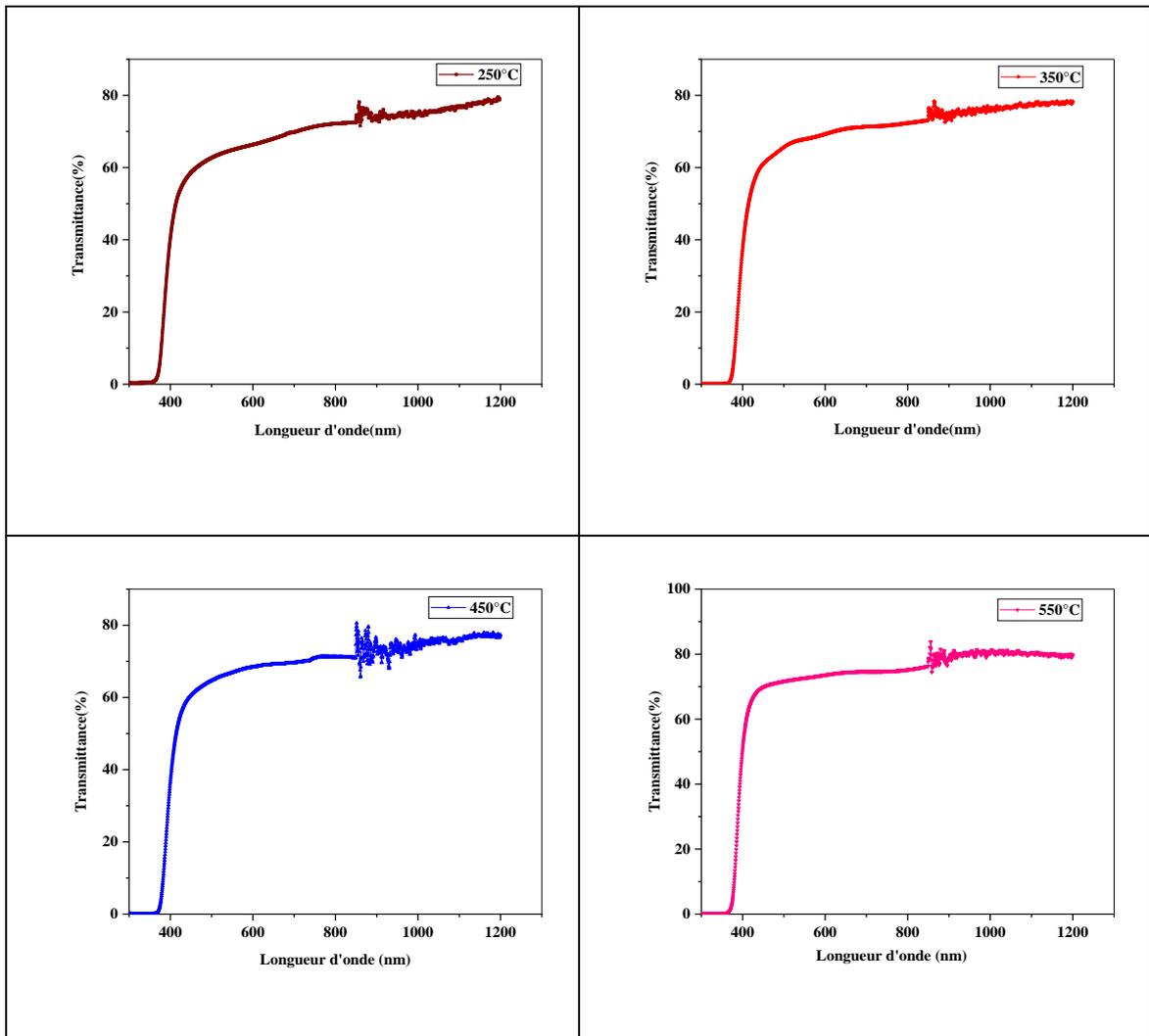


Figure III.6: Courbes de transmission en fonction de la longueur d'onde des couches minces de ZnO pour différentes température de recuit (250°C, 350°C, 450°C, 550°C).

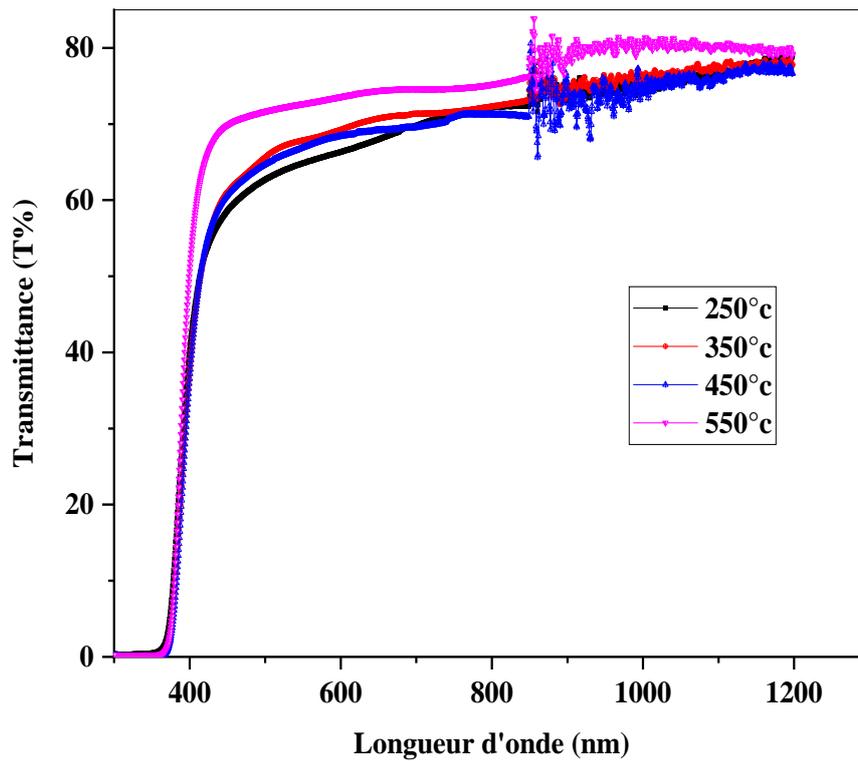


Figure III.7: Spectres de transmission de couches minces de ZnO dopées 7% Sn à différentes températures de recuit préparées par spray ultrasonique.

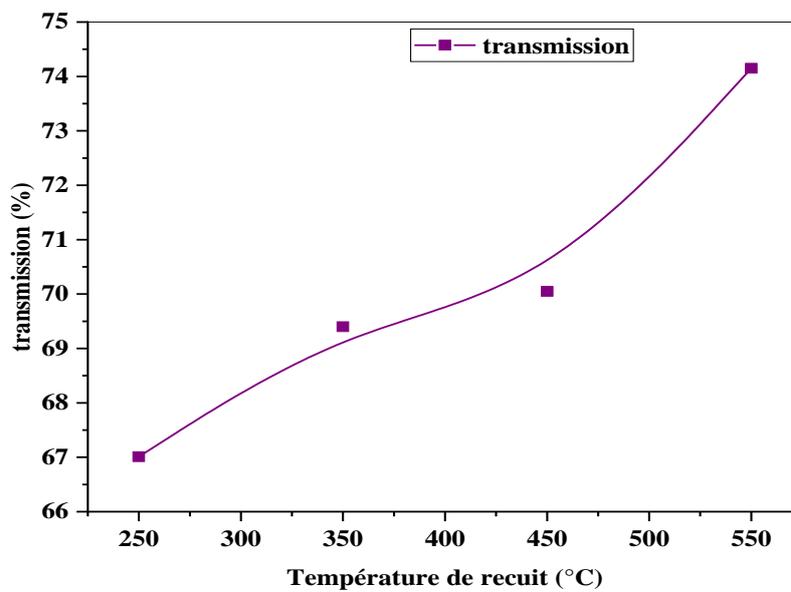


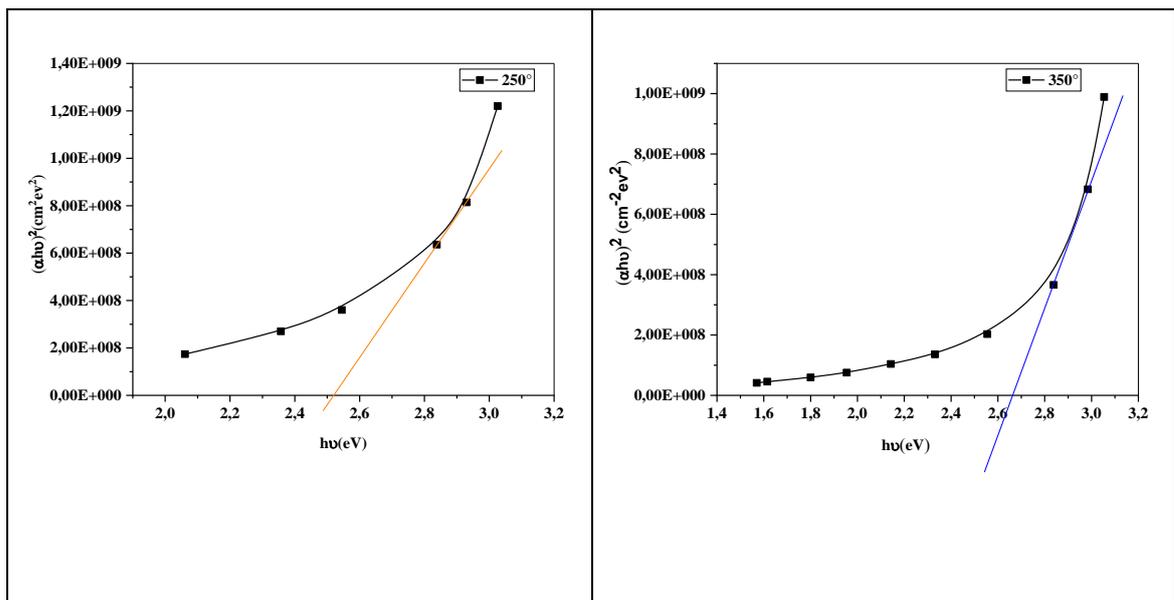
Figure III.8 : spectre de transmission moyenne de dépôt en fonction de la température de recuit.

Sur la figure III.8 nous avons tracé les valeurs de transmission moyenne en fonction de la température de recuit cette figure nous renseigne sur la transparence de nos films, On remarque que la meilleure transmission c'est en température 550°C.

III.3.2. Energie de gap (Eg) :

À partir des valeurs et des spectres de transmission, on peut observer l'écart optique par la méthode qui a été mentionnée dans la relation II-14 au chapitre 2. La largeur de la bande interdite (gap optique) peut se déterminer à partir de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe représentant la fonction $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ (Gap directe) et de son intersection avec l'axe des abscisses (axe des énergies de photons), (voir figure III.9).

À partir de cette méthode, nous trouvons la variation de l'intervalle optique en fonction de la température de recuit (tableau III.3)



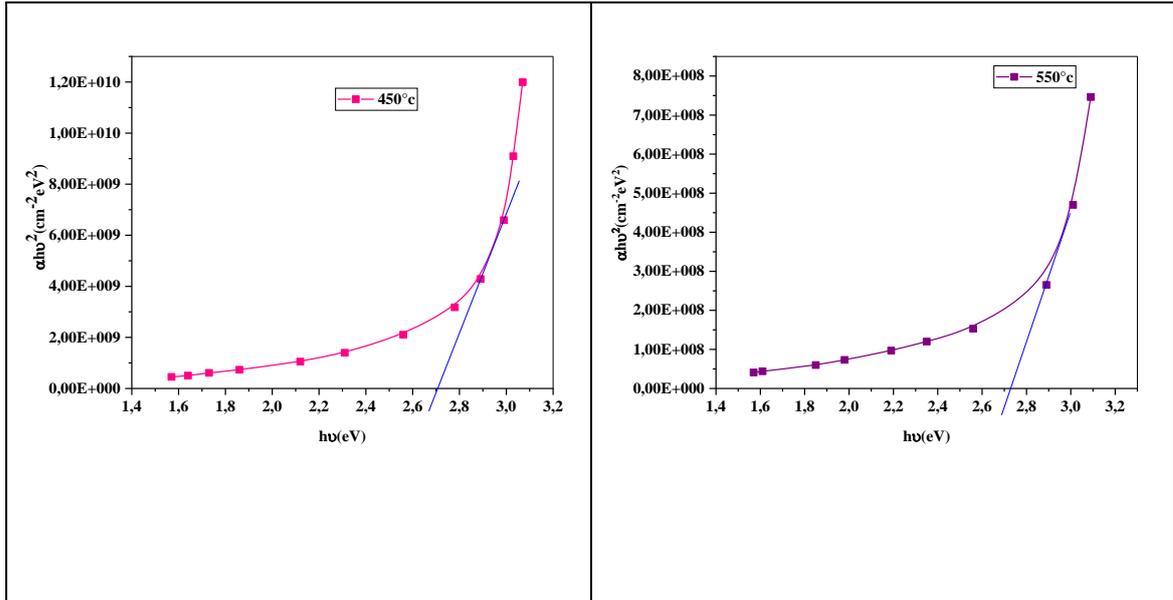


Figure III.9: Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour une couche de ZnO à $(250^\circ, 350^\circ, 450^\circ, 550^\circ\text{C})$.

Temperature de recuit	250°C	350°C	450°C	550°C
Énergie de gap	2,52	2,61	2,64	2,7

Tableau III.3 : Variation de l'énergie du gap optique en fonction de la température de recuit.

Comme vu sur la figure (III.10), nous avons rapporté la variation du gap en fonction de la température de recuit. D'après la figure III.10, on remarque une augmentation du gap optique des films de ZnO : Sn sur la gamme de (2,5 à 2,7 eV) avec l'augmentation de la température de recuit. Ce comportement est dû probablement que durant le recuit le film s'oxyde par conséquent le taux d'oxygène augmente dans la gamme de température de recuit ce qui est accompagné par la formation de la liaison Zn-O qui est la cause de l'élargissement de l'espace de bande optique ou bien pourrait être relié à l'augmentation en la concentration des porteur charges, cette dernière création des défauts interstitiels de Zn et des lacunes d'oxygène. Ces défauts attribués à l'augmentation des porteurs des charges libres, à cause de cet accroissement le gap optique est augmenté [57].

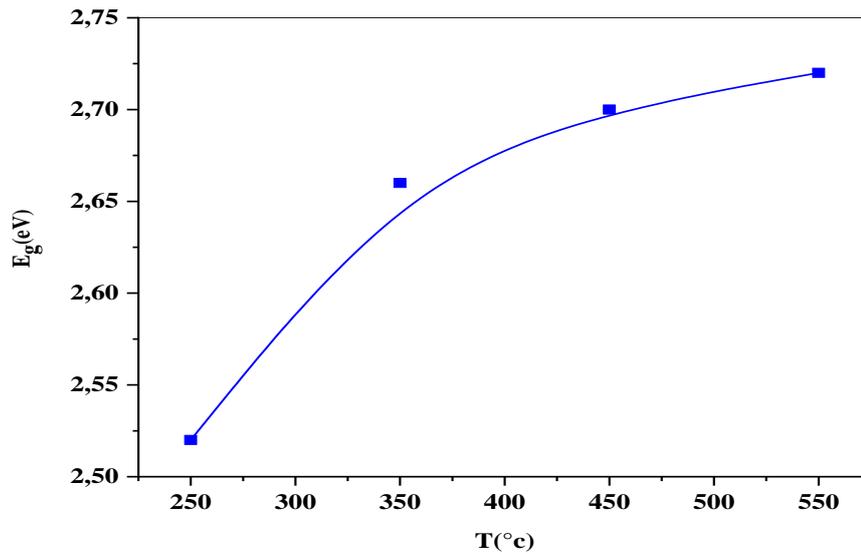


Figure III.10: Variation du gap optique en fonction de la température de recuit.

III.3.3. L'énergie d'Urbach E₀₀ :

En outre, l'énergie d'Urbach, qui reflète la largeur des queues de valence ou des bandes de conduction, représente une variation inverse à celle de l'écart optique, nous avons calculé la largeur de la queue E₀₀ en fonction de la couche en fonction de la température de recuit. Les valeurs du désordre (E₀₀) sont illustrées dans le tableau III.4 (relation II.16).

Température de recuit	250°C	350°C	450°C	550°C
Energie d'Urbach	0,59	0,5	0,49	0,45

Tableau III.4 : Variation de l'énergie d'Urbach en fonction de la température de recuit.

D'après la figure III.11, on remarque qu'il y a une diminution de l'énergie d'Urbach en fonction de la température de recuit, il faut noter que durant la croissance de la couche la température de substrat influe sur la mobilité des atomes arrivant en surface. Si la température du substrat est élevée, les atomes arrivant en surface auront suffisamment d'énergie pour se déplacer sur le substrat afin de trouver un site favorable c'est-à-dire une meilleure organisation du film de ZnO, alors les couches deviennent homogènes et bien cristallisées. [32]

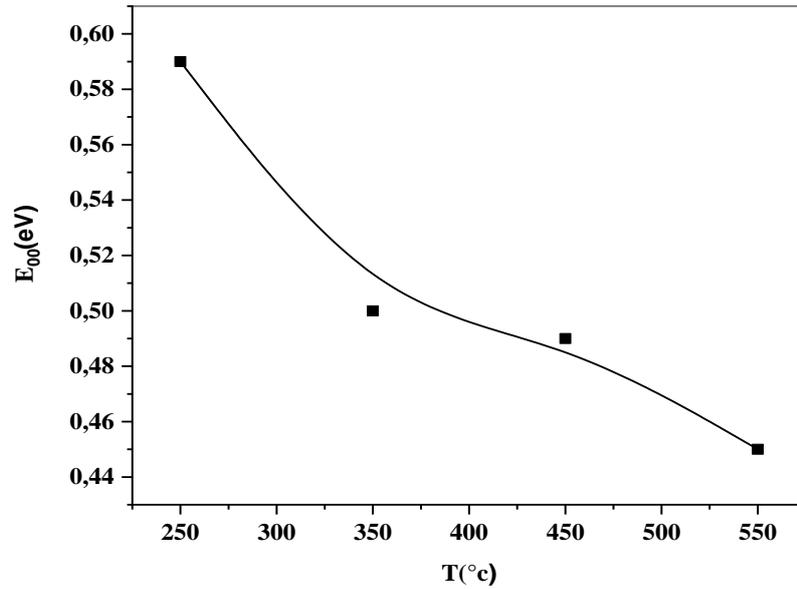


Figure III.11: Variation d'énergie d'Urbach des couches minces de ZnO en fonction de la température de recuit.

III.3.4. L'indice de réfraction

Les valeurs de l'indice de réfraction sont calculées (tableau III.5) à partir de la relation de Ravindra et al [53,54], (mentionné dans le chapitre II (la relation II.17)). L'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la température de recuit représentée au figure (III.12).

Température de recuit	250°C	350°C	450°C	550°C
L'indice de réfraction	2,52	2,43	2,41	2,39

Tableau III.5: Variation d'indice de réfraction avec la température de recuit.

On observe la diminution de l'indice de réfraction sur à l'intervalle [2,39 – 2,52] avec croissance de La température de recuit parce que nos échantillons ont des diverses énergie de gap optique, l'indice de réfraction diminue lorsque énergie de gap (E_g) de la couche augmente.

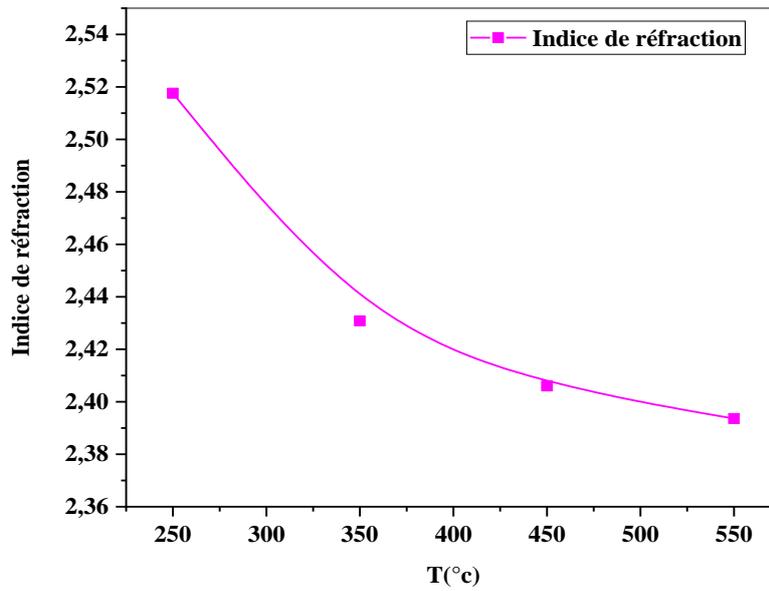


Figure III.12: Indice de réfraction en fonction de la température de recuit.

III.3.5 Mesure de l'épaisseur :

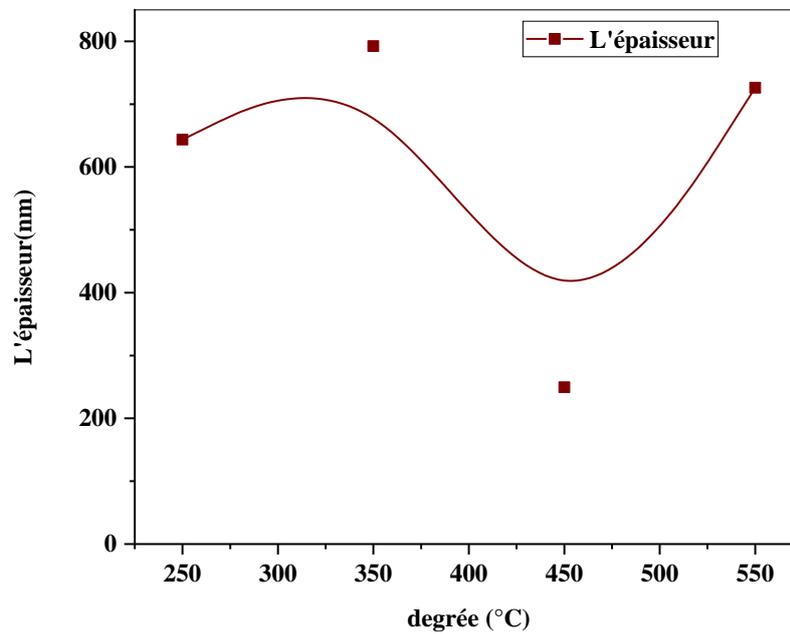


Figure III.13 : Variation de l'épaisseur en fonction de température de recuit.

Température de recuit	250°C	350°C	450°C	550°C
Variation de l'épaisseur	643.69	792.23	249.3	693.2

Tableau III.6 : Variation de l'épaisseur en fonction de température de recuit.

Les valeurs de l'épaisseur est calculée (tableau III.6) à partir de la relation II.7, on constate sur la figure III.12: au début une augmentation de l'épaisseur [643.69-792.23][249.3-693.2] avec la croissance de la température de recuit [250°C-350°C] [450°C-550°C] successivement. Cette augmentation de l'épaisseur probablement due à l'augmentation de la cinétique des réactions chimiques entre la solution et la surface de substrat, En effet , l'énergie thermique disponible augmente avec la température, et ces réactions chimiques sont donc accélérées. Cette observation signifie donc que de hauts taux de dépôts sont atteignables à cette intervalle de température. Puis une diminution de l'épaisseur sur l'intervalle [792.23-249.3] à une température de 350 à 450°C malgré le fait que la cinétique du ZnO formant la réaction devrait augmenter avec la température. La dépendance observée peut être expliquée par le transport de masse diminué au substrat chauffée à des températures élevées. En plus, la diminution de l'épaisseur de film peut être attribuée à une augmentation du taux d'ré-évaporation à températures élevées, est dues à la convection de gaz du bain éloignant les gouttelettes du précurseur. [32]

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de mémoire a porté sur l'élaboration des couches minces d'oxyde de Zinc dopée au l'étain par technique de Spray ultrasonique afin d'étudier l'effet du traitement thermique sur les propriétés structurales et optiques des couches, au niveau du laboratoire des couches minces de département des sciences de la matière faculté des sciences exactes et sciences de la nature et de la vie à l'université de Biskra.

Dans notre étude nous avons élaboré des couches minces d'oxyde de Zinc dopé au l'étain (7%) à une température de substrat fixée à 400 °C. Ainsi que l'étude de l'influence de la température de recuit (250°C, 350°C, 450°C et 550°C) pendant une heure, sur les propriétés optiques et structurales des couches.

Les résultats obtenus ont montré que :

✚ Les couches minces de ZnO ont une structure poly-cristalline du type hexagonale (wurtzite).

✚ La taille moyenne des grains est variée avec la température de recuit entre 16.12 et 17.40 nm

✚ Le paramètre moyen des mailles s'est varié entre 0.51 et 0.52 nm proches de ZnO massif.

✚ la densité de dislocation est diminué sur l'intervalle $[3,8469 \cdot 10^{-3} - 3,2993 \cdot 10^{-3}]$ avec croissance de la température de recuit $[250^\circ\text{C} - 450^\circ\text{C}]$ et augmente sur à l'intervalle $[3,2993 \cdot 10^{-3} - 3,5091 \cdot 10^{-3}]$ avec la croissance de La température de recuit $[450^\circ\text{C} - 550^\circ\text{C}]$

✚ les contraintes sont diminuées sur l'intervalle $[-0.25 - 0.66]$ avec l'augmentation de la température de recuit

✚ Les valeurs de transmittance des couches minces de ZnO entre 67% à 74 % dans le domaine visible. On a également observé l'augmentation du nombre des franges d'interférences avec l'augmentation de la température de recuit.

✚ La largeur de la bande interdite est variée avec la température de recuit entre 2.52 à 2.7 eV.

Conclusion générale

✚ L'énergie d'Urbach est variée avec la température de recuit entre 0.45 à 0.59 eV.

✚ Les valeurs de l'indice de réfraction de nos couches sont situées entre 2.39 à 2.52.

✚ Les valeurs de l'épaisseur sont variées avec la température de recuit 249.3 à 792.23 nm.

A la fin de ce travail et à partir des résultats obtenus lors des différentes caractérisations menés et les discussions correspondantes, on peut conclure que la meilleure couche obtenue par le procédé du spray ultrasonique est celle de recuit 550°C à cause de ces bonnes propriétés.

Bibliographiques

Bibliographiques

- [1] A. Mahroug, «Étude des couches minces d'oxyde de Zinc dopé Aluminium et cobalt élaborées par le technique sol gel- spin coating », Thèse de doctorat, Université de Constantine, (2015).
- [2] A. Mondal, N. Mukherjee, and S. K. Bhar, “Galvanic deposition of hexagonal ZnO films on TCO glass substrate ” *Materials Letters*, vol. 60, pp. 1748–1752, (2006).
- [3] L. Ma , X. Ai, X. Huang and S. Ma, “Effects of the substrate and oxygen partial pressure on the microstructures and optical properties of Ti-doped ZnO thin films” *Superlattices and Microstructures*, vol. 50, pp. 703–712, (2011).
- [4] N. Mukherjee, S. F. Ahmed, K. K. Chattopadhyay and A. Mondal, “Role of solute and solvent on the deposition of ZnO thin films” *Electrochimica Acta*, vol. 54, pp. 4015–4024, (2009).
- [5] C. Jagadish and S. Pearton, “Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications” Oxford Elsevier (2006).
- [6] M. Sucheck, S. Christoulakis, K. Moschovis, N. Katsarakis and G. Kiriakidis, “ZnO transparent thin films for gas sensor applications” *Thin Solid Films* vol. 515, pp. 551–554, (2006).
- [7] R. Waclawik, J. Chang, A. Ponzoni, I. Concina, D. Zappa, E. Comini, N. Motta, G. Faglia, and G. Sberveglieri, “Functionalised zinc oxide nanowire gas sensors : Enhanced NO₂ gas sensor response by chemical modification of nanowire surfaces” *Beilstein J. of Nanotechnol.*, vol. 3, pp. 368–377, (2012).
- [8] H. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür and H. Morkoç, “Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices” *Superlattices and Microstructures*, vol. 48, pp. 458–484, (2010).
- [9] H. Kim, and C. M. Gilmore, “Transparent conducting aluminum-doped zinc oxide thin films for organic light-emitting devices” *Applied Physics Letters*, vol. 76, pp. 259-261, (2000).
- [10] Diego A. Guzmán-Embús, Maria F. Vargas-Charry and Carlos Vargas-Hernández, “Optical and Structural Properties of ZnO and ZnO: Cd Particles Grown by the Hydrothermal Method” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 98, pp. 1498-1505, (2015).

Bibliographiques

- [11] B. N. Pawar, S. R. Jadkar, and M. G. Takwale, "Deposition and characterization of transparent and conductive sprayed ZnO:B thin films" *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, no. 66, pp. 1779–1782, (2005).
- [12] S. Rani, P. Suri, P. K. Shishodia and R.M. Mehra, "Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol–gel route for dye-sensitized solar cells" *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 92, pp. 1639–1645, (2008).
- [13] H. Kavak, E. Senadım Tuzemen, L.N. Ozbayraktar and R. Esen, "Optical and photoconductivity properties of ZnO thin films grown by pulsed filtered cathodic vacuum arc deposition" *Vacuum*, vol. 83, pp. 540–543, (2008).
- [14] Z. B. Ayadi, L. E. Mir, K. Djessas and S. Alaya, "Effect of the annealing temperature on transparency and conductivity of ZnO:Al thin films" *Thin Solid Films* vol. 517, pp. 6305–6309, (2009).
- [15] J. Ramesh, G. Pasupathi, R. Mariappan, V. Senthil Kumar and V. Ponnuswamy, "Structural and optical properties of Ni doped ZnO thin films using sol–gel dip-coating technique" *Optik* vol. 124, pp. 2023–2027, (2013).
- [16] H. Zhang, S. Yang, H. Liu, and Yuan Changkun, "Preparation and characterization of transparent conducting ZnO:W films by DC magnetron sputtering" *J. Semicond.*, vol. 32, pp. 043002, (2011).
- [17] S. Benramache, B. Benhaoua, and H. Bentrach, "Preparation of transparent, conductive ZnO:Co and ZnO:In thin films by ultrasonic spray method" *J. Nanostruct. Chem.*, vol. 3, pp. 54, 3, (2013).
- [18] A. Bennaceur, « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO et ZnO:Ag par électrodéposition », Thèse de magister, Université de Mohammed Boudiaf-M'sila, (2017).
- [19] S. aida, Thèse de magister, Université de Constantine.
- [20] A. Hafdallah, « Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray Ultrasonique », Thèse de magister, Université de Constantine, (2005).
- [21] S. Benramache, « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium », Thèse de doctorat, Université de Biskra, (2012).
- [22] H. J. Michel., H. Leiste., K.D. Schiei-baïim., J. Halbritler. *Appl. Surf. Sci.* (1998), 126–157.
- [23] V. Musat, B. Teixeira, E. Fortunato, R.C.C. Monteiro, *Thin Solid Films* 502 (2006) 219–222.

Bibliographiques

- [24] S.Y. Kuo, W.C. Chen, F.-I. Lai, C.P. Cheng, H.C. Kuo, S.C. Wang, W.F. Hsieh, J. Cryst. Growth 287 (2006) 78.
- [25] Géraldine HUERTAS « Etude de Nouveaux Matériaux D'électro de Positive et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des couches minces microbatteries au Lithium » Thèse de doctorat.
- [26] A. Elkaïam, « Contribution au développement des matériaux nano-composites à base de ZnO et polymère étude structural et optique ». Thèse de magister. Université de Frères Mentouri Constantine (2015).
- [27] S. Boulmelh, « Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse ». Thèses de magister. Université de Frères Mentouri Constantine (2015).
- [28] A. Taabouche, « Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laserç », Thèse de Magister. Université Mentouri Constantine (2010).
- [29] F. Ynineb, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO) ». Thèse de magister, Université Mentouri Constantine (2010).
- [30] O.Daranfad, « élaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de zinc préparé par spray ultrasonique », thèse magister, université de Constantine.
- [31] H.Slimi, « Elaboration et caractérisation de couches minces co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques ». Thèse de doctorat, Université de Sfax, (2019).
- [32] A.Derbali, «L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d'oxyde de zinc (ZnO) ». Thèse de Magister, Université de Biskra, (2011).
- [33] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348, 165 (1999).
- [34] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Cryst. Res. Technol., 35, (2000) 1193.
- [35] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, App. Phys. Lett., 80, 3518 (2002).
- [36] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D :Appl. Phys., 31, L71 (1998).
- [37] L. Yang, «Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu », Thèses Doctorat, Université Littoral côte d'opale, (2012).

Bibliographiques

- [38] C. Boukaous, «Étude et caractérisation des nanomatériaux à base d'oxyde métallique ZnO pour l'analyse d'humidité », Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine, (2014).
- [39] P. Nunes, E. Fortunato and P. Tonello, "Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films" vol. 64, pp. 281-285, (2002).
- [40] T. Suntola, "Atomic layer epitaxy," Thin Solid Films, vol. 216, pp. 84-89, (1992).
- [41] G. Ferblantier, A. Foucaran, CEM2-CNRS. Université Montpellier II, France, (2002).
- [42] R. Bourhefir et K. Bouzougguer «L'effet de recuit sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'indium dopées au brome élaborées par spray ultrasonique», mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, (2020).
- [43] F. Serna. J. Lagneau et J. Carpentier. La diffraction des rayons X. Chimie nouvelle 116 (2014).
- [44] E. Benyahia, « caractéristique structurale et optique des couches minces formées par des agrégats de nano-cristaux de ZnO », thèse de magistère, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE.
- [45] B. Raounek, A. Samira, «L'effet de dopage par l'étain sur les propriétés de ZnO en couche mince », mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, (2020).
- [46] S. Laalouche, L. Bachar, « Élaboration et caractérisation physico-chimique des couches minces de ZnO:Sn élaborées par spray ultrasonique », mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, (2020).
- [47] H. Lekikat, « Elaboration et Caractérisation des hétérojonctions à base de couches minces de ZnO et ZnS », mémoire de master UNIVERSITE MENTOURI – CONSTANTINE (2008).
- [48] M. TOUHAMI, A. MAHARI « Elaboration et caractérisation des couches minces à base d'oxyde de zinc (ZnO) pour des applications en optoélectronique »,
- [49] S. Harchi, « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », mémoire de master, UNIVERSITE MENTOURI-Constantine (2009).
- [50] L. Baghriche, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique », Thèse de magister, Université Mentouri Constantine, 2006.
- [51] D. Mencaraglia, Thèse de doctorat d'état, Paris VI (1987).

Bibliographiques

- [52] S.Necim, s.Karadoniz, « Electrical structural and optical properties of SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis », journal of non crystalline solids, Vol.352 n°1,(March 2006),209-215
- [53] N.M. Ravindra, V.K. Srivastava, Infrared Phys. 19 (1979) 603.
- [54] V.P. Gupta, N.M. Ravindra, Phys. Stat. Sol. B 100 (1980) 715.
- [55] Y. benkhetta, «L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique», mémoire de master, université de Biskra, (2013).
- [56] M. Krunk, E. Mellikov, Thin Solid Films 270 (1995)34
- [57] U.Alver, T.Kilinc, E.Bacaksiz, S.Nezir, «Materials Chemistry and Physics», 106(2007) 227-230.

Résumé :

L'effet de la température de recuit sur les propriétés des couches minces ZnO : Sn élaboré par spray ultrasonique

Dans ce travail, nous avons déposé des couches minces d'oxyde de Zinc dopé par l'étain (taux de dopage 7%), sur des substrats en verre par la technique de spray ultrasonique. Ces couches ont été obtenues à partir des solutions de l'acétate de zinc dissous dans un mélange du méthanol, dichlorure de l'étain comme source de dopant. Le but de ce travail est l'étude de l'effet de la température de recuit (250°C -350°C -450°C -550°C pendant une heure) sur les propriétés structurales et optiques.

Les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer la structure des couches, la spectroscopie UV-Visible pour déterminer les propriétés optiques.

Les résultats obtenus par la DRX montrent que les films préparés sont de l'oxyde de zinc polycristallin avec une structure hexagonale de type (wurtzite). L'orientation préférentielle est (002) et la taille moyenne des grains varie de 16.12 nm à 17.4 nm, les spectres d'UV-Visible ont indiqué que la transmittance moyenne des films dans le visible est de l'ordre 75% à 550°C, le gap optique varie entre de 2.52 eV à 2.7 eV, tandis que l'énergie d'Urbach varie entre 0.45 à 0.59 eV.

On peut conclure que la meilleure couche obtenue par le procédé du spray ultrasonique est celle de recuit 450°C à cause de ces bonnes propriétés.

Mots clés : Oxyde de zinc, Couches minces, spray ultrasonique, température de recuit, propriétés structurales, propriétés optiques.

ملخص :

تأثير درجة حرارة التلدين على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المطعمة بالقصدير المحضرة بطريقة الرش فوق الصوتي

في هذا العمل التطبيقية تمنا بترسيب شرائح رقيقة لأكسيد الزنك المطعم بالقصدير (معدل التطعيم 7%) على مساند من الزجاج باستعمال تقنية الرذاذ فوق الصوتي. وقد تم تحضير هذه الشرائح من محاليل أسيتات الزنك المذابة في خليط من الميثانول، و دي كلورير القصدير كمصدر للمطعم. والغرض من هذا العمل هو دراسة تأثير درجة حرارة التلدين (250 درجة مئوية - 350 درجة مئوية - 450 درجة مئوية - 550 درجة مئوية لمدة ساعة واحدة) على الخصائص البنيوية والبصرية.

تم توصيف العينات بواسطة انعراج الأشعة السينية (DRX) لتحديد بنية الطبقة، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لتحديد الخصائص البصرية.

النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها بواسطة DRX بينت أن الشرائح المحضرة هي لأكسيد الزنك متعدد البلورات ذو بنية سداسية الشكل (wurtzite)، الاتجاه المفضل هو (002) ويختلف متوسط حجم الحبيبات من 16.12 الى 17.4 نانومتر، منحنيات مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية أظهرت أن متوسط النفاذية في المجال المرئي في حدود 75% عند درجة حرارة 550 مئوية، عرض النطاق الممنوع، يتغير ما بين 2.52 الى 2.7 إلكترون فولط، وكذلك طاقة أورباخ تتراوح بين 0.45 الى 0.59 إلكترون فولط.

ويمكن الاستنتاج بأن أفضل طبقة تم الحصول عليها بواسطة عملية الرش فوق الصوتي عند التلدين 450 درجة مئوية وذلك من خلال الخصائص الجيدة المتحصل عليها.

الكلمات المفتاحية: أكسيد الزنك، الشرائح الرقيقة، تقنية الرش فوق الصوتي، درجة حرارة التلدين، الخصائص البنيوية، الخصائص الضوئية.

Abstract:

The effect of annealing temperature on the properties of thin layers of zinc oxide doped with tin produced by ultrasonic spray

In this work, thin layers of tin-doped zinc oxide (7% doping rate) were deposited on glass substrates by the ultrasonic spray technique. These layers were obtained from solutions of zinc acetate dissolved in a mixture of methanol and tin dechlorination as a source of dopant. The purpose of this work is to study the effect of annealing temperature (250°C -350°C -450°C -550°C for one hour) on structural and optical properties.

Samples were analyzed by the X-ray diffraction (XRD) to determine layer structure, UV-Visible spectroscopy to determine optical properties.

The results obtained by the DRX showed that the prepared films are polycrystalline zinc oxide with a hexagonal type structure (wurtzite). The preferred orientation is (002) and the grain size change between 16.12nm to 17.4 nm. The UV-Visible spectra indicated that the average transmittance of the films in the visible is of the order of 75% at 550°C, the optical gap varied between 2.52 eV to 2.7 eV as well as the energy of Urbach varied between 0.45 and 0.59 eV

It can be concluded that the best layer obtained by the ultrasonic spray process is that of annealing 450 ° C because of these good properties.

Key words: Zinc oxide, thin layers, ultrasonic spray, annealing temperature, structural properties, optical properties.

