

UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA
Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière
Department de Physique



Mémoire
MASTER ACADEMIQUE
Domaine : Science de la Matière
Filière: Physique
Spécialité: Physique des Matériaux
Présenté par : BENNOUR Sara
Thème

ELABORATION ET CARACTERISATION
DES COUCHES MINCES PAR SPRAY
PYROLYSE

Mr. R. GHERIANI	MCA	Président	UKM
Mme. K. BELAKROUM	MCA	Encadreur/rapporteur	Ouargla
Mr. A. ACHOURI	MAA	Examineur	UKM
			Ouargla

Année Universitaire : 2015/2016

Remerciements

*J'exprime ma profonde gratitude à ma directrice de mémoire **Dr. Karima BELAKROUM**, qui m'a initié à la recherche. Elle a été pour moi un guide efficace, et je lui dois beaucoup pour les précieux conseils qu'elle m'a donnés, en particulier lors de la lecture critique de mon manuscrit. Je lui adresse tous mes sincères respects pour son professionnalisme, sa disponibilité, sa patience et sa grande gentillesse.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement, ce qui m'ont aidé à réaliser ce travail : Professeurs **Mohamed Salah AÏDA** et **Boubekeur BOUDINE** de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires : laboratoire des Couches Minces et Interfaces, et laboratoire de Cristallographie de l'Université des Frères Mentouri-Constantine.*

*Je n'oublie pas de remercier tout particulièrement, Madame **Lynda BEDEK** pour sa disponibilité lors de l'élaboration des couches minces, ainsi que la caractérisation UV.*

*J'exprime ma reconnaissance au jury, qui se compose de : **Dr. Rachid GHERIANI** et **Dr. Abderrahim ACHOURI** d'avoir accepté de juger mon travail.*

Mes remerciements vont également à toutes les personnes qui ont, de près ou de loin, contribué à la réalisation de ce document.

Enfin, toutes mes sincères reconnaissances, gratitudes et remerciements, vont à mes très chers parents, et à ma précieuse famille.

DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail :

-A mes chers parents,

-A tous mes Professeurs distingués

*-A la communauté scientifique, en particulier la
communauté de physique,*

-A mes frères et sœurs,

-A toute ma famille,

Et à tous ceux qui m'ont soutenu et encouragé.

Sara,

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
I-1	Propriétés physiques de l'oxyde de zinc sous forme Wurtzite.	10
III-1	Les données utilisées pour chlorure de Zn, nitrate de Zn, acétate de Zn et sulfate de Zn.	39
III-2	La transmittance dans le domaine visible de longueurs d'ondes situé entre (400 – 800) nm pour les différentes couches.	46
III-3	Détermination la porosité, l'épaisseur et la vitesse de dépôt.	47
III-4	Les valeurs de coefficient d'absorption moyenne, le coefficient d'extinction moyenne et le produit ($\alpha_{\text{moyenne}} \times d$) pour les quatre échantillons.	50
III-5	La comparaison enter les valeurs ($\alpha_{\text{moyenne}} \times d$) et la transmittance T(%) pour les quatre échantillons.	50
III-6	Le coefficient de réfraction moyenne de la couche et le substrat.	50
III-7	Les valeurs de gap optique, l'énergie d'Urbach et longueur d'onde de gap optique.	54
III-8	Les valeurs de la résistance électrique R et la résistivité électrique ρ pour les quatre échantillons.	56


Liste des figures

Figure	Titre	Page
I-1	Oxyde de zinc (ZnO) sous forme de cristal massif (a) et (b), (c) sous forme de poudre.	7
I-2	Les trois structures différentes du ZnO (atomes Zn en gris et O en noir).	8
I-3	Ion de zinc occupe la moitié une position interstitielle tétraédrique.	9
I-4	Structure wurtzite de l'oxyde de zinc.	9
I-5	Structure de bande du ZnO.	11
I-6	Méthodes de dépôt de couches minces.	17
I-7	Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.	19
I-8	Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique.	19
I-9	Schéma de la transition sol-gel et obtention du xérogel.	20
I-10	Brouillard de gouttes « spray ».	21
I-11	Schéma de principe spray pyrolyse.	22
II-1	Schéma de diffraction de Bragg.	27
II-2	Diffractomètre de rayon X de type Bruker D8 Advanced.	28
II-3	Schéma de principe du montage d'un diffractomètre RX.	29
II-4	Spectromètre Raman.	30
II-5	Schéma de principe d'un spectromètre Raman.	31
II-6	Dispositif expérimental de la spectroscopie UV-visible (UV3101PC type Shimadzu).	32
II-7	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.	32
II-8	Dispositif expérimental de sputter coater S150B.	33
II-9	Dispositif expérimental de deux pointes (coplanaire).	34
II-10	Schéma électrique du système.	34
III-1	Les différentes sources de Zn.	39
III-2	Dispositif expérimentale de spray pyrolyse.	41
III-3	Diagramme DRX des couches minces du ZnO pour la solution sulfate de Zn.	42
III-4	Diagramme DRX des couches minces du ZnO pour la solution Acétate de Zn.	43
III-5	Diagramme DRX des couches minces du ZnO pour la solution Chlorure de Zn.	43
III-6	Diagramme DRX des couches minces du ZnO pour la solution Nitrate de Zn.	44
III-7	Spectres de transmission optique des couches minces de différentes sources de zinc en fonction de la longueur d'onde.	45
III-8	Spectre de transmission optique de substrat utilisé en verre.	46
III-9	Diagramme de coefficient d'absorption des couches minces du ZnO pour la solution Sulfate de Zn.	48
III-10	Diagramme de coefficient d'absorption des couches minces du ZnO pour la solution Nitrate de Zn.	48
III-11	Diagramme de coefficient d'absorption des couches minces du ZnO pour la solution Chlorure de Zn.	49
III-12	Diagramme de coefficient d'absorption des couches minces du ZnO pour la solution Acétate de Zn.	49
III-13	Les courbes de $(\alpha hv)^2$ en fonction (hv) pour les différents films minces.	52
III-14	Schéma de distribution des états d'énergie dans les bandes.	52
III-15	Les courbes de $(\ln \alpha)$ en fonction (hv) pour le quatre couches minces.	53
III-16	Schéma de dimensions de la pièce.	54
III-17	Les courbes du courant pour les quatre échantillons en fonction de la tension.	55

Table des matières

Remerciements	I
Dédicace	II
Liste des tableaux	III
Liste des figures	IV
Table de matière	V
Introduction générale	2
Bibliographie	4
Etude bibliographique	
Chapitre I	Généralités sur l'oxyde de zinc, les couches minces et procédé de spray pyrolyse
I-1	Introduction 7
I-2	Généralités sur l'oxyde de zinc 7
	I-2-1 Définition de l'oxyde de zinc 7
	I-2-2 Différents procédés de production industrielle de l'oxyde de zinc 7
	I-2-3 Propriétés de l'oxyde de zinc 8
	I-2-3-1. Propriétés structurales 8
	I-2-3-1-1 Structure cristalline 8
	I-2-3-1-2 Structure électronique 10
	I-2-3-2 Propriétés cristallographiques 11
	I-2-3-3 Propriétés électriques 12
	I-2-3-4 Propriétés optiques et luminescence 13
	I-2-3-5 Propriétés chimiques et catalytiques 14
	I-2-3-6 Propriétés électromécaniques (Effet piézoélectrique) 14
	I-2-4 Les applications de d'oxyde de zinc en couche mince 15
I-3	Généralités sur les couches minces 15
	I-3-1 Rappel 15
	I-3-2 Mécanisme de formation d'une couche mince 16
	I-3-2-1 La nucléation 16
	I-3-2-2 La croissance 16
	I-3-2-3 La coalescence 17
	I-3-3 Méthodes de la déposition des couches minces 17
	I-3-3-1 Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) 17
	I-3-3-1-1 La pulvérisation cathodique 18
	I-3-3-2 Les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) 19
	I-3-3-2-1 La voie sol-gel 20
I-4	Généralités sur procédé de spray pyrolyse 21
	I-4-1 Avant propos 21
	I-4-2 Principe général du spray pyrolyse 21
	I-4-3 Les solutions de départ (sources) 22
	I-4-4 Les avantages et les inconvénients 23
	I-4-4-1 Les avantages 23
	I-4-4-2 Les inconvénients 23
	Bibliographie 24
Chapitre II	Techniques de caractérisation
II-1	Introduction 27
II-2	Technique de caractérisation structurale 27
	II-2-1 Diffraction de rayons X (DRX) 27
	II-2-2 La spectroscopie Raman 29
II-3	Technique de caractérisation optique (Spectroscopie UV-Visible) 31

II-4	Technique de caractérisation électrique (méthode des deux pointes ou coplanaire)	33
	Bibliographie	35
	Etude expérimentale	
Chapitre III	Résultats et discussions	
III-1	Introduction	38
III-2	Elaboration des couches minces de ZnO par spray pyrolyse	38
	III-2-1 Préparation des substrats (choix et nettoyage)	38
	III-2-2 Préparation des solutions	39
	III-2-3 Dépôt des couches	40
III-3	Les caractérisations structurales	42
	III-3-1 Les caractérisations par (DRX)	42
	III-3-2 Les caractérisations par spectroscopie Raman	44
III-4	Les caractérisations optiques	44
	III-4-1 La transmittance des films minces d'oxyde de zinc	45
	III-4-2 Détermination la porosité, l'épaisseur et la vitesse de dépôt	47
	III-4-3 Détermination le coefficient d'absorption et le coefficient d'extinction	47
	III-4-4 Détermination le coefficient de réfraction moyenne	50
	III-4-5 Détermination du gap optique	51
	III-4-6 Détermination l'énergie de queue d'Urbach ou (désordre)	52
III-5	Les caractérisations électriques	54
	III-5-1 Mesurer de la résistivité électrique	54
	Bibliographie	57
	Conclusion générale	59



*INTRODUCTION
GENERALE*

Introduction générale

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau semi-conducteur faisant partie de la famille de TCO (Transparent Conductive Oxides) [1]. A l'état naturel, il présente des propriétés structurales, électroniques, électriques et optiques...très intéressantes [1]. Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique seulement [2]. L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de large gap par conséquent, transparent [2]. En raison de ses propriétés physiques, de sa grande stabilité chimique au traitement et ses propriétés photoélectriques, l'oxyde de zinc (ZnO) s'adapte bien pour différentes applications telles que les électrodes transparentes, les piles solaires, les varistances (dispositifs électroniques en céramique polycristallins avec des caractéristiques courant - tensions non linéaires) sont employés pour limiter de grandes coupures de tension.[3], les catalyseurs, les dispositifs électroniques, les capteurs à gaz, optoélectronique, cathodoluminescence [4], photoluminescence [5,6], électroluminescence[7], comme sonde de produit chimique dans la couche mince [8], et comme matériel piézoélectrique [7]. ZnO montre un grand degré de photoconductivité [9].

Les matériaux élaborés sous la forme de couches minces possèdent des propriétés physico-chimiques différentes en de nombreux points de celles des matériaux massifs. La nature chimique, la morphologie et la structure cristallographique du film sont en effet fortement liées à l'interaction se produisant entre le matériau à déposer et le substrat, lors de l'élaboration du film. Parmi les nombreuses techniques de dépôt de matériaux en couche mince peuvent être classés en deux catégories selon le principe physique ou chimique: le dépôt par voie physique PVD et le dépôt par voie chimique CVD [3]. Dans des travaux antérieures, les films de ZnO peuvent être élaborés par plusieurs techniques telles que : pulvérisation [7], dépôt chimique en phase vapeur [8], sol gel et spray pyrolyse [10]. Ce travail est une étude qui porte sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces de ZnO par la technique Spray Pyrolyse, ces couches sont déposées sur des substrats en verre, en utilisant des solutions différentes (le chlorure de zinc, le nitrate de zinc, l'acétate de zinc et le sulfate de zinc) en tant que précurseur dissout dans l'eau (solution de départ); et elles sont soumises à des différentes caractérisations. Les propriétés physiques de ces films ont été étudiées, nous avons caractérisé nos films par diffraction X et au Raman afin de déduire les

propriétés structurales, les propriétés optiques ont été étudiées à l'aide de la transmission dans l'UV-Visible. La caractérisation électrique a été portée sur la mesure de la résistivité électrique et l'étude du mécanisme de transport dans nos films.

Ce travail de mémoire s'articule autour de trois (03) chapitres: le chapitre 1 du manuscrit est justement consacré à une description détaillée des propriétés optiques, structurales et électriques de l'oxyde de Zinc

Dans le deuxième chapitre, nous exposons les différentes techniques de caractérisations utilisées dans ce mémoire

Dans le troisième chapitre, il est présente les résultats obtenus et leurs interprétations.

Nous terminons ce travail par, une conclusion générale rassemblant l'ensemble des résultats et perspectives.

Bibliographie

- [1] Said Benramache, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, Biskra, Algérie, 2012.
- [2] Khaled Zhou, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, Biskra, Algérie, 2014.
- [3] Nesrine Bouchenak Khelladi, Thèse de Doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen, Tlemcen, Algérie, 2014.
- [4] Noua Bouhssira, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, Constantine, Algérie, 2005.
- [5] Abdellatif Bouras, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Messadia de Souk ahrase, Souk ahrase, Algérie, 2013.
- [6] Saâd Rahmane, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, Biskra, Algérie, 2008.
- [7] Mostefa Maache, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, Biskra, Algérie, 2014.
- [8] Stéphane Brochen, Thèse de Doctorat, Université Grenoble, France, 2013.
- [9] Liu Yang, Thèse de Doctorat, Université Littoral Côte d'Opale de Calais, Calais, Franc, 2012.
- [10] El-Hachmi Benyahla, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, Constantine, Algérie, 2011.



Etude bibliographique

*CHAPITRE I: Généralités sur
l'oxyde de zinc, les couches
minces et procédé de spray
pyrolyse*

I-1) Introduction

Dans ce chapitre, nous basons l'étude bibliographique sur les mots clés de la recherche pour l'oxyde de zinc, couches minces et spray pyrolyse, où nous présentons les principales propriétés d'oxyde de zinc et donner une idée sur les couches minces et leurs méthodes d'élaboration. Enfin, nous nous concentrons sur le procédé de spray pyrolyse comme le procédé choisi pour dépôt des couches minces de ZnO.

I-2) Généralités sur l'oxyde de zinc

I-2-1) Définition de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite [2, 11] et la formule chimique ZnO, est un matériau minéral non organique, semi-conducteur binaire de group II_B-VI_A, il appartient à la famille de TCO (Transparent Conductive Oxides) [12]. Le ZnO existe dans la nature dans les minerais sous forme de cristal massif en couleur jaune ou rouge rubis [2, 7], mais, il peut être produit artificiellement (oxydation de zinc pur) sous forme de poudre blanche [2, 7], la figure (I-1). L'élaboration de ZnO se présente sous forme: couches minces, alliages et nanoparticules [2].

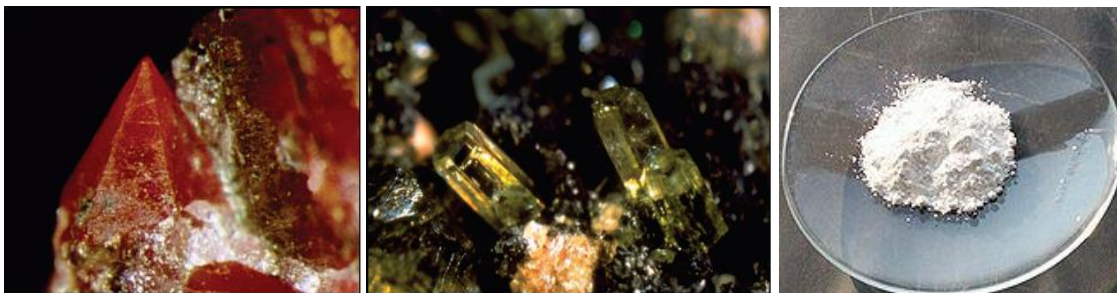


Figure (I-1): Oxyde de zinc (ZnO) sous forme de cristal massif (a) et (b), (c) sous forme de poudre [8].

I-2-2) Différents procédés de production industrielle de l'oxyde de zinc

Actuellement, deux (02) procédés sont utilisés pour la préparation industrielle d'oxyde de zinc. Le premier procédé, dit « procédé français », est un procédé indirect. Le zinc est chauffé au voisinage de son point d'ébullition. Ses vapeurs sont oxydées au contact de l'oxygène de l'air. L'oxyde ainsi préparé (appelé aussi fleur de zinc, ou blanc de zinc) est très pur [13]. Le second procédé, dit « procédé américain » ou procédé direct, au départ du minerai, remonte à la moitié du 19^{ème} siècle. Il consiste à mélanger le minerai de zinc lui-même (mélange complexe de sulfure, de silicate et de carbonate de zinc) à du charbon. L'ensemble est chargé dans un four où circule un courant d'air. La chaleur produite par la combustion du charbon est suffisante pour réduire le minerai de zinc en métal et le vaporiser.

Les vapeurs de zinc sont alors oxydées par CO_2 ou par O_2 fournies en excès [3]. L'inconvénient de ce procédé est qu'il peut conduire quelquefois à un oxyde moins pur, dû à des inclusions de poussières de charbon et de minerai, ou de sulfures métalliques [3].

I-2-3) Propriétés de l'oxyde de zinc

I-2-3-1) Propriétés structurales

I-2-3-1-1) Structure cristalline

Du point de vue cristallographique l'oxyde de zinc peut cristalliser en trois (03) types de structures différentes selon les conditions d'élaboration: la structure wurtzite, la structure zinc blende et la structure rock-salte [4, 6], la figure (I-2).

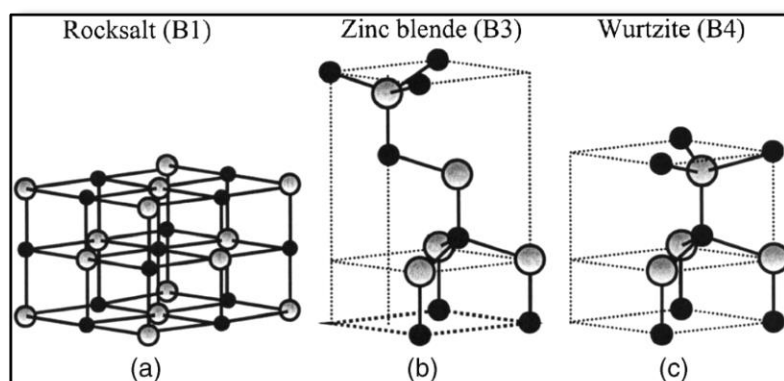


Figure (I-2): Les trois structures différentes du ZnO (atomes Zn en gris et O en noir) [6].

Le ZnO dans la structure zinc-blende ne peut être stable, seulement que si la croissance du film est sur un substrat cubique [6]. Rock-salte est ZnO dans la structure cubique à faces centrées (NaCl) [6], qui apparaît sous des pressions très élevées (au-dessus de 10 GPa à température ambiante) [6]. Mais la première structure (wurtzite) qui existe dans l'état naturel (dans les conditions normales) [1, 3, 4, 10], il se cristallise selon la structure plus stable thermodynamiquement [6] (la structure hexagonale) [4, 6, 9, 14], dans laquelle les ions d'oxygène et les ions de zinc sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions d'oxygène sont décalés d'un vecteur $\mu = 3/8 c$ [4, 15], donc les ions de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques $\text{Zn}[\text{O}]_4$ [4, 9, 14], la figure (I-3).

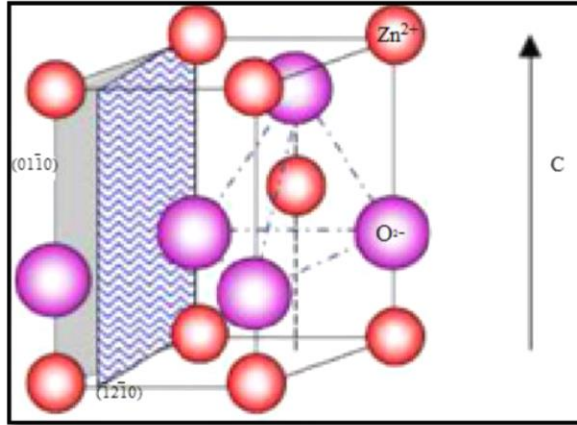


Figure (I-3): Ion de zinc occupe la moitié une position interstitielle tétraédrique [9].

Cette structure consiste en un empilement de type ABAB... de plans Zn et O arrangés successivement selon le système hexagonal compact. Le réseau atomique suit donc le schéma hexagonal compact, mais possède une base formée de motif dont composé de deux (02) atomes différents Zn et O [1], la figure (I-4).

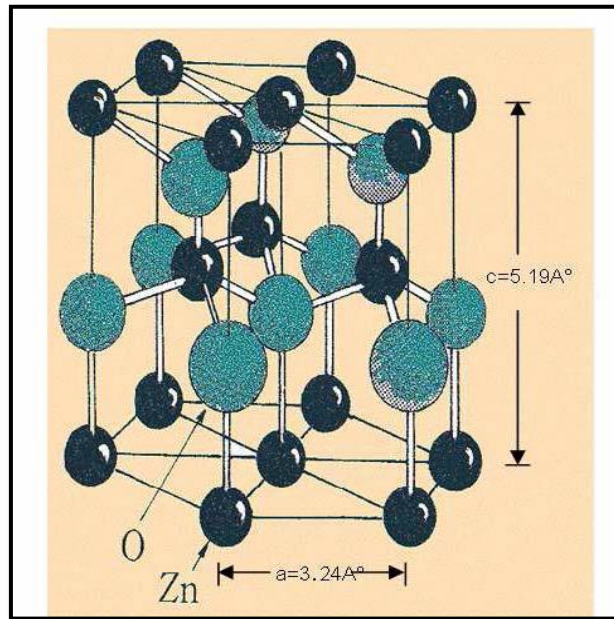


Figure (I-4): Structure wurtzite de l'oxyde de zinc [16].

La maille élémentaire est de type prismatique [4], constituée de :
deux (02) atomes de Zn occupant les sites: $(0, 0, 0)$ et $(1/3, 2/3, 1/2)$ [1, 3, 4, 6, 17].
deux (02) atomes de O occupant les sites: $(0, 0, \mu)$ et $(1/3, 2/3, \mu+1/2)$ avec $\mu = 3/8$ [1, 3, 4, 6, 17].

Cette maille est caractérisée par les paramètres de maille $a = b = 3.24982 \text{ \AA}$ et $c = 5.20661 \text{ \AA}$ [6]. Chaque atome de zinc dans la structure wurtzite est entouré par quatre (04) atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de $0,11 \text{ \AA}$ dans une direction parallèle à l'axe c [1, 3, 4, 6, 10, 17]. En effet, cette structure est relativement ouverte, parce que les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon $0,95 \text{ \AA}$ [1, 3, 4, 17].

La structure Wurtzite caractérisé par quelques propriétés physiques est regroupée dans le tableau (I-1) suivant:

Tableau (I-1): Propriétés physiques de l'oxyde de zinc sous forme Wurtzite [3, 4].

Propriété	Valeur
c/a	1,6019 (1,633 pour la structure hexagonale idéale)
Masse volumique	$5,606 \text{ g cm}^{-3}$
Point de fusion	1975° C
Conductivité thermique	$1-1,2 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$
Coefficient d'expansion linéaire	a: $6,5 \cdot 10^{-6}$, c: $3,0 \cdot 10^{-6}$
Constante diélectrique statique	8,656
Indice de réfraction	2,008 - 2,029
Energie de la bande interdite (gap)	3,4 eV (direct)
Concentration de porteurs intrinsèques	$< 10^6 \text{ cm}^{-3}$
Energie de liaison des excitons	60 meV
Enthalpie de formation (k cal/mole)	$83.17 \text{ k cal mole}^{-1}$
Condition de stabilité	$0.225 \leq R_{\text{O}^{2-}}/R_{\text{Zn}^{+2}} \leq 0.414$
Dureté	4,5 sur l'échelle de Mohs

I-2-3-1-2) Structure électronique

On rappelle que les structures électroniques de bande de l'oxygène (O) et du zinc (Zn) sont:

O (8 électrons): $1s^2 / 2s^2 2p^4$: 6 électrons dans la couche externe (L) de l'oxygène.

Zn (30 électrons): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} / 4s^2$: 2 électrons dans la couche externe (N) de zinc.

ZnO composé d'un atome de zinc et d'un atome d'oxygène sont liés de façon covalente, parce que l'atome de zinc donne (02) électrons de l'orbitale 4s à l'atome d'oxygène qui fournit à son tour deux (02) états vides pour remplir sa couche électronique externe. La raison de ceci est la forte électronégativité de l'oxygène qui attire à lui les électrons du zinc, la liaison Zn-O revêt un caractère partiellement ionique [10]. La réaction de formation de ZnO est la suivante [7]: $Zn^{++}_{(aq)} + 2 e^{-} + 1/2 O_{2(g)} \rightarrow ZnO_{(s)}$.

Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction [7], donc il existe six (06) bandes du semi-conducteur du ZnO, la figure (I-5).

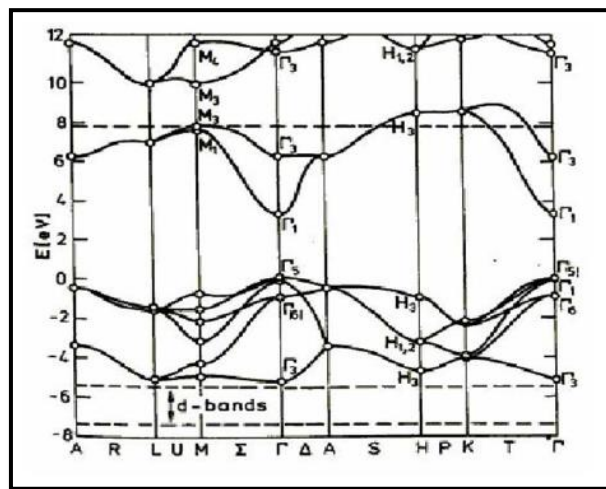


Figure (I-5): Structure de bande du ZnO [1].

La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ de la zone de Brillouin. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,3 eV [1, 3, 4, 9].

I-2-3-2) Propriétés cristallographiques

L'oxyde de zinc dans la structure Wurtzite appartient au groupe spatial P6₃mc [4] numéro de groupe 186 dans la classification de Bravais [6]

il possède:

- un réseau primitif [4, 10].
- un axe hélicoïdal 6₃ d'ordre 6 [10], parallèle à l'axe [0001], constitué d'une rotation de $\pi/6$ autour de l'axe c plus une translation de $1/2 c$ [4]

- un miroir plan m de type (0110) perpendiculaire à l'axe [0110] et parallèle au plan formé par les axes a et c [10].
- un plan de glissement c perpendiculaire à l'axe [0110] et parallèle au plan (0110), qui est la combinaison d'un miroir plan m et une translation de $1/2 c$ [10].

D'autre part le ZnO appartient à la classe cristalline 6mm [4, 14].

I-2-3-3) Propriétés électriques

D'une manière générale, en raison le gap d'énergie de la bande interdite d'environ 3,3 eV, l'oxyde de zinc dans les conditions naturels (non dopé à la température ambiante) il était classé en semi- conducteur. La valeur de gap interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux d'impuretés intrinsèques entre 3,30 eV et 3,39 eV [1, 3, 4]. Donc ZnO dans cette condition naturelle est un isolant, mais il est possible de modifier la résistivité électrique largement des les couches minces de l'oxyde de zinc surtout par le dopage [1, 3, 4, 9] qui fournit des porteurs de charge électrique (électrons ou trous) selon de type de dopage (n ou p) et réduire le gap interdit devient ainsi un conducteur.

Dopage en type n est sous forme de trois (03) défauts dans la structure cristalline de ZnO lacunes, atomes interstitielles ou atomes substitutives:

* soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO (auto-dopage): principalement par l'introduction des cations de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes des anions d'oxygène [6, 17], dans les deux cas on fournit les électrons [9].

* soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers (hétéro-dopage) qui jouent le rôle des donneurs d'électrons de valence différente avec un niveau proche de la bande de conducteur [6]:

* éléments du groupe III_A: (Al, Ga, In et B) ou du groupe IV_A (Si, Ge et Zr), en substituant sur les sites Zinc [6].

* éléments du groupe VII_A (F, Cl) en substituant les sites d'oxygène [6].

En pratique, facilement on obtient le dopage ZnO en type n [6]. Taux de dopage obtenus peuvent être élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/cm³), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10^{-4} Ω.cm) [1, 4, 17]. Mais il est très difficile d'obtenir le dopage ZnO du type p cela est du à la faible solubilité du dopant et surtout au processus d'auto compensation par les lacunes de Zinc [4].

Un effort considérable a été développé pour réaliser ZnO dopé type p [4].

* soit par la création des lacunes de zinc [9] pour fournir les trous.

* soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers qui jouent le rôle des accepteurs d'électrons de valence différente avec un niveau proche de la bande de valence:

* éléments du groupe I_A (Li, Na et K) dans les sites de zinc [9].

* éléments du groupe V_A (N, P et As) dans les sites d'oxygène [9].

Les valeurs de la résistivité électrique de l'oxyde de zinc en couche mince ne dépendent pas seulement du nombre des porteurs libres de charge qui se présentent soit par dopage [9] ou par augmentation de la température du ZnO, elles sont très dépendantes des paramètres technologiques et en particulier des traitements thermiques. D'autre part elles sont dépendantes également par leur mobilité. Selon le mode de préparation, on peut obtenir des mobilités différentes [9].

I-2-3-4) Propriétés optiques et luminescence

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau [2, 7]. Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc ont été étudiées par plusieurs techniques. Elles concernent l'étude de l'absorption optique, la transmission, la réflexion, la photoluminescence ou encore le gap optique [9].

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous forme massif est égal à 2. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1,7 et 2,2 suivant les auteurs [18]. L'amélioration de la stœchiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [19, 20].

L'oxyde de zinc est un matériau semi-conducteurs, il fait partie de la famille des oxydes transparents conducteurs dits TCO [3, 17] dans les régions visible et proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son gap ($E_g=3.3\text{eV}$) [1, 4, 14], où il présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultraviolets [7, 10]. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4 \text{ eV}$) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. Ce phénomène correspond à de la luminescence [3, 7, 10, 17]. La forme du spectre différent bandes de photoluminescence intrinsèque peut être observée seulement pour les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption [1, 4, 14]. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs des couches minces de ZnO, différentes bandes de photoluminescence ont été observées. Elles vont du proche UV ($\lambda=350\text{nm}$), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de ($\lambda=550 \text{ nm}$)) [3, 10, 17].

Les propriétés optiques de ZnO sont très sensibles à la présence d'impuretés, les études par photoluminescence [21] ont montré que la présence de Li favorise une émission visible centrale autour de 600 nm, cette émission résulte d'une transition radiative d'un électron situé à un niveau donneur vers le niveau accepteur de Li. La présence des ions de Fe^{+3} donne elle aussi naissance à une émission visible centrée autour de 700 nm [1, 4].

I-2-3-5) Propriétés chimiques et catalytiques

L'oxyde de zinc est un excellent catalyseur de réactions surtout d'oxydation [3]. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin (lacunes, atomes en positions interstitiels,...) [1, 17]. L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4). En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène. La synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de Cuivre [1, 3, 10, 17].

I-2-3-6) Propriétés électromécaniques (Effet piézoélectrique)

L'oxyde de zinc présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75). Cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car comme nous l'avons vu précédemment les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non centrosymétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge (moments dipolaires permanents mais en directions aléatoires), lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition de moments dipolaires en même direction [2, 10] c'est-à-dire que le cristal se polarise (effet direct) [15]. Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal c'est pourquoi la piézoélectricité de ZnO a été intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'application telle que les résonateurs d'ondes acoustiques et les modulateurs acousto-optiques [2, 10].

I-2-4) Les applications de l'oxyde de zinc en couche mince

Grace à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques, catalytiques..., l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications dans l'industrie électronique

[2], il peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [2], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio, dans les traitements d'image [2], et dans les dispositifs optoélectroniques comme les cellules solaires (les électrodes transparentes) [7], en les capteurs chimiques dans détecteurs de gaz [2], et également pour la décoration et la protection des surfaces [3, 4].

I-3) Généralités sur les couches minces

I-3-1) Rappel

On appelle couche mince un matériau dont l'une des dimensions, en général l'épaisseur est très petite devant les deux autres dimensions qu'elle s'exprime en micromètre (cette quasi bidimensionnelle). Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [4, 22, 23]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est liée au fait 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 évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera importante, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [3, 4]. La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est déposée (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 [3, 4]. 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 [4]. Les couches minces ont connu un essor industriel important au milieu du 20^{ème} siècle, majoritairement dans les applications optiques, puis électroniques. Aujourd'hui, les couches minces sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optique, la photonique, le magnétisme dans ses applications pour les capteurs, les micro-actionneurs ou encore l'enregistrement magnétique (stockage de grande densité) [3, 24].

I-3-2) Mécanisme de formation d'une couche mince

Tous les procédés de films minces se font en trois (03) étapes:

- La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- Le transport de ces espèces vers le substrat.
- La condensation sur ce même substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide, cette étape passe souvent trois (03) phase: la nucléation, la croissance puis la coalescence [14].

I-3-2-1) La nucléation

Les espèces, au moment de l'impact sur le substrat [4], perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont absorbées physiquement sur la surface du substrat [14]. Ceci n'est vrai que si l'énergie de ces espèces n'est pas trop élevée [4].

Initialement, les espèces absorbées ne sont pas en équilibre thermique avec le substrat, et se déplacent donc sur sa surface. Pendant ces déplacements, elles vont interagir entre elles, créant des amas (clusters) qui iront en se développant [4].

Ces amas, que l'on appelle îlots ou noyaux, sont thermodynamiquement instables et tendent naturellement à désorber. Sous certaines conditions de dépôt, les îlots entrent en collision les uns avec les autres et commencent à se développer dimensionnellement. Lorsqu'ils atteignent une taille critique, les îlots deviennent thermodynamiquement stables. On dit que le seuil de nucléation a été franchi [4].

I-3-2-2) La croissance

Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation dite la saturation. La densité de nucléation et la dimension moyenne des îlots dépendent de plusieurs paramètres tels que l'énergie des espèces incidentes, leur quantité par unité de temps et de surface, les énergies d'activation, d'absorption, de désorption, la diffusion thermique, la température, la topologie et la nature chimique du substrat. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces absorbées ou perpendiculaire par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire [4].

I-3-2-3) La coalescence

La dernière étape du processus de formation de la couche mince s'appelle la coalescence. Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat, c'est à

dire on peut, pendant cette étape, observer la formation de nouveaux îlots plus grands sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlots plus anciens [4].

Ces plus grands îlots croissent encore [14], en laissant des canaux de faibles dimensions entre elles et des trous sur le substrat. La structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent [4].

I-3-3) Méthodes de dépôt des couches minces

Les méthodes utilisées pour déposer les couches minces sont nombreuses. On peut les classer en deux (02) grands groupes: les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) et les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) [22].selon le schéma de la figure (I-6).

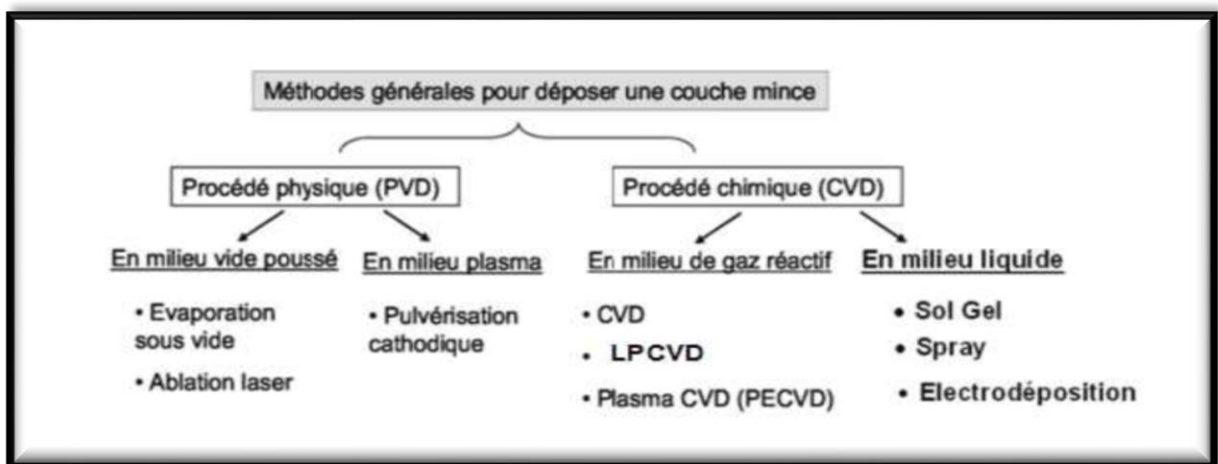


Figure (I-6): Méthodes de dépôt de couches minces [25].

I-3-3-1) Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Les dépôts physiques en phase vapeur (Physical Vapor Deposition) d'un matériau solide qui se basent sur principe physique pour obtenir une couche mince [22].

La phase vapeur d'un matériau source est extraite par des techniques de chauffage ou par bombardement (faisceau d'électrons, pyrolyse laser) [22, 26]. Dans la plupart des cas, la vapeur que l'on souhaite former est refroidie par collision avec un gaz neutre et devient donc fortement sursaturante (condensation en gaz inerte). Le matériau est collecté le plus rapidement possible sur une paroi froide de façon à éviter la croissance ou la coalescence des amas) [26].

Peuvent être résumées en trois (03) étapes fondamentales [1, 6, 17]:

- ✓ La création des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules).

- ✓ Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat.
- ✓ Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

I-3-3-1-1) La pulvérisation cathodique

Le principe de base de la pulvérisation cathodique décrite dans la figure (I-7), est de bombarder un matériau solide (cible) sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur et de dimensions sensiblement égale à celle de la pièce à recouvrir pour d'éjection des particules (plasma) à partir de la surface cette cible qui est introduite auparavant dans une enceinte à vide (à basse pression) [6, 14] et est fixée sur une électrode refroidie (la cathode) [14]. Ces particules énergétiques dévalant sous forme d'un flux [6] pour se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode (c'est une électrode qui est disposée en face la cible, à une distance de quelques millimètres) [14].

Le bombardement de la cible se fait à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) [14] qui est introduit également auparavant dans une enceinte à vide pour ioniser positivement [6].

Cette méthode bénéficie d'une très grande popularité en milieu industriel, elle est plus simple à mettre en œuvre, et permet le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ordinaire surtout des matériaux difficiles à évaporer [6] et de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées [1], mais elle est moins performante que le procédé CVD au niveau du nombre de couches traitées simultanément et de la vitesse de dépôt [6], difficile à mettre en œuvre dès que l'on veut augmenter les dimensions du substrat [27] ajouter à ce que le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de production fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites [1].

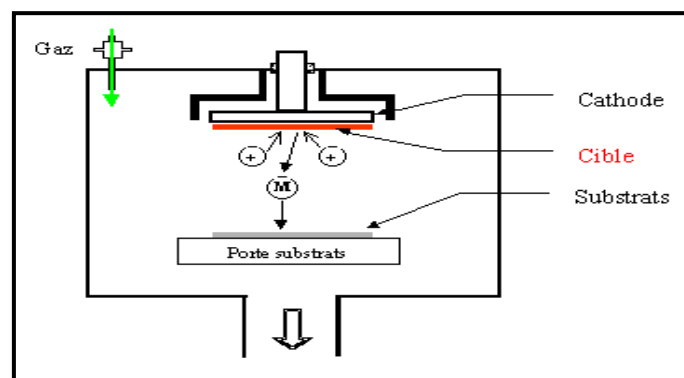


Figure (I-7): Schéma de principe de la pulvérisation cathodique [1].

I-3-3-2) Les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)

Contrairement à la PVD, les dépôts chimiques en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition) qui se basent sur les réactions chimiques entre des gaz ou vapeurs, cette réaction

chimique est activée thermiquement par le chauffage du substrat [23], parce que la température du substrat fournit l'énergie nécessaire d'activation [27], occasionnellement utilise une source solide mais dans la plupart des cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide pour obtenir une couche mince par voie CVD [4, 22].

Ces gaz qui obtenus soit en milieu liquide ou directement en milieu gazeux sont introduits dans un réacteur, ainsi ils se décomposent et réagissent à une température adaptée, après cela, les réactifs finaux sont transportés vers les substrats par convection ou diffusion pour déposition sur le substrat ainsi est la création de la couche mince [22], la figure (I-8).

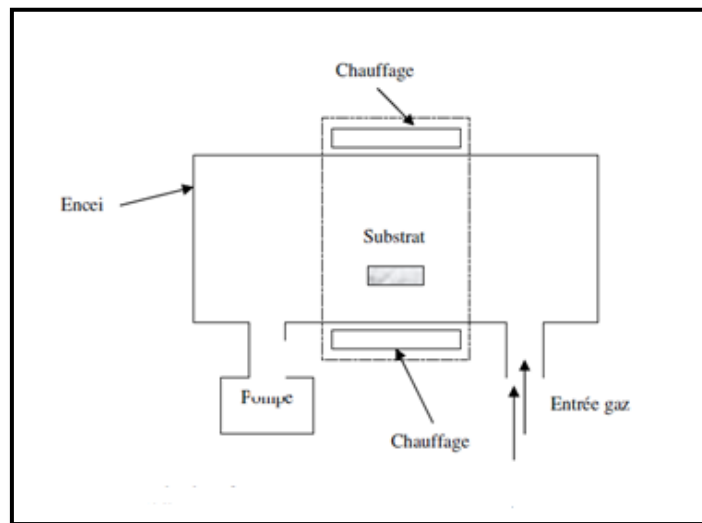


Figure (I-8): Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique [9].

Les principales caractérisations cette technique sont:

- La rapidité de mise en œuvre pour l'obtention des couches minces [23, 27].
- La température nécessaire pour provoquer ces réactions chimiques est souvent très élevée de l'ordre de (800 – 1000)°C [4].
- Les matériaux précurseurs préparés sont souvent moins coûteux mais la lourdeur des équipements [23].
- La déformation du substrat à cause gradient thermique et la diffusion d'impuretés provenant du substrat chauffé [27].
- On ne peut traiter que des petites surfaces de l'ordre du centimètre carré [23].

A ce jour pratiquement les dépôts chimiques en milieu liquide jouent un rôle important pour élaborer des couches minces surtout les couches minces d'oxydes. La voie sol-gel et le spray pyrolyse qui nous ont été utilisés dans notre travail contribuent fortement pour le dépôt de couches minces de ZnO.

I-3-3-2-1) La voie sol-gel

Le Principe de base du procédé sol-gel qui est l'abréviation de (Solution-Gélification) [23], consiste aux réactions d'hydrolyse des précurseurs chimiques en phase liquide pour d'obtenir un solution appelée le sol, et les réactions de condensation où sol se transforme à l' état solide amorphe élastoplastique sous forme un réseau réticulé et stable tridimensionnel appelé le gel [23].les réactions chimiques (hydrolyse et condensation) pour la transition du sol vers le gel sont type la polymérisation à température ambiante (l'agrégation)[27].

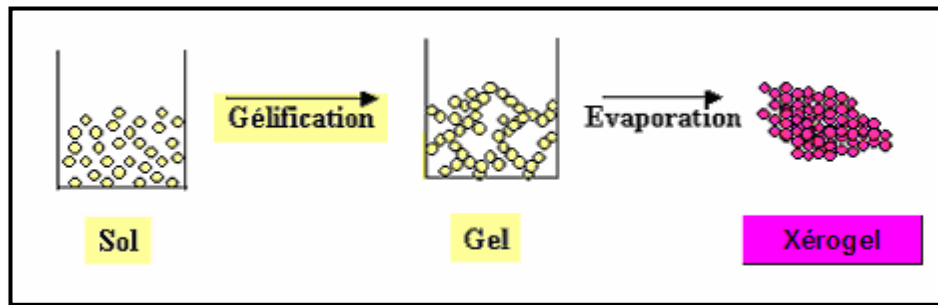


Figure (I-9): Schéma de la transition sol-gel et obtention du xérogel [28].

Pour dépôt des couches minces, ce procédé peut être réalisé selon deux (02) méthodes principales différentes: dip-casting et spin-cating.

I-4) Généralités sur procédé de spray pyrolyse

I-4-1) Avant propos

Technique de pulvérisation chimique connue sous le nom de spray pyrolyse et parfois pulvérisation pyrolytique, il se compose de deux (02) mots spray et pyrolyse [6].

Spray: est un mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes de tailles diverses sous forme brouillard [5, 6] comme la figure (I-10), lancé par un pulvérisateur (atomiseur). Améliorer la compréhension de la formation d'un spray présente de nombreux intérêts dans des disciplines diverses telles que: la combustion dans les turboréacteurs et les moteurs-fusées, l'industrie pharmaceutique ou encore l'agriculture [29].

La pyrolyse: est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tout autres oxydants, une dégradation de ses produits chimiques à des plus petites molécules volatiles. Définition identique à la décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé [6].



Figure (I-10): Brouillard de gouttes « spray » [5].

Le spray pyrolyse a été employé pendant plusieurs décennies dans l'industrie du verre et dans la production de pile solaire [3, 5]. Il est un processus technique de traitement et est utilisé dans la recherche pour préparer des couches minces denses ou poreuses de n'importe quelle composition, les poudres et épaisseurs [5].

I-4-2) Principe général du spray pyrolyse

Le principe de cette méthode repose sur une solution de différents composés de deux (02) ou plusieurs composés réactifs est pulvérisée mécaniquement sous forme de gouttelettes, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé [6] où il se produit la réaction chimique [14] parce que la haute température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre ces composés [6, 7, 23], quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé environ (200 - 600)°C, dans des conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Ce phénomène se produit au-dessus d'une certaine température, appelée la température de «Leidenfrost». Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de couche mince fortement adhérente [5, 6] après évaporation des produits volatils de la réaction [14], la figure (I-11). L'expérience peut être réalisée à l'air [6, 7] ou dans une chambre de réaction (atmosphère contrôlée) [23].

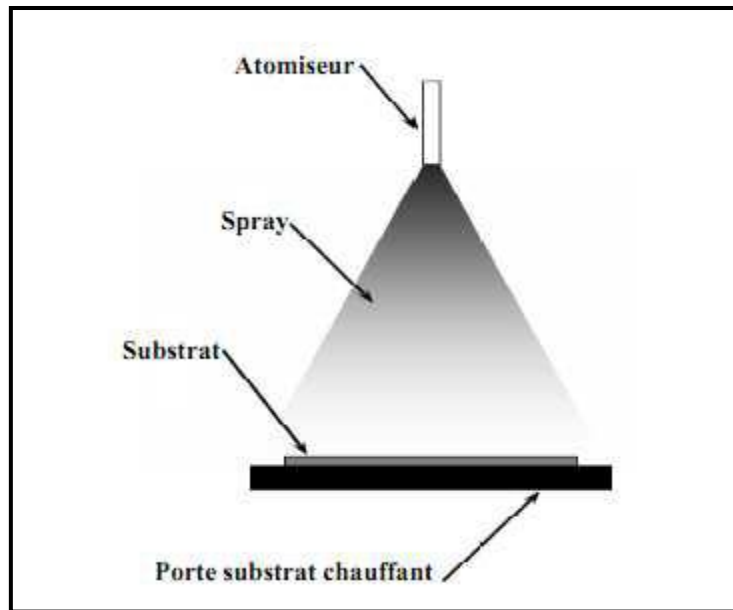


Figure (I-11): Schéma de principe spray pyrolyse [3].

I-4-3) Les solutions de départ (les sources)

Comme précurseurs, nous utilisons importe quelle composition [5], habituellement, on emploie des matériaux facilement solubles dans l'eau ou l'alcool [14] et peu coûteux tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives [6, 7]. L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant [7].

Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique). Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées. La composition de la particule finale est déterminée par les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stoechiométrique prédéterminé [6].

I-4-4) Les avantages et les inconvénients

I-4-4-1) Les avantages

Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs:

- ✓ C'est une méthode facile et très simple [5].
- ✓ Elle est une technique des plus utilisées pour sa rapidité [5] parce que la vitesse de croissance des couches minces est élevée [6].
 - ✓ Elle est peu couteuse particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement [6, 16].

- ✓ Cette méthode adaptée pour déposer sur de grandes surfaces [5] et importantes comme celles des cellules solaires ou d'écrans plats [6].
- ✓ La technique de spray pyrolyse n'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité [6, 16].
- ✓ Elle est développée pour les dépôts des oxydes transparents conducteurs surtout ZnO [5].

I-4-4-2) Les inconvénients

- ❖ Cette méthode provoque le manque d'homogénéité de dépôts sur les grandes surfaces [27].

Bibliographie

- [1] Said Benramache, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, Biskra, Algérie, 2012.
- [2] Khaled Zhou, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, Biskra, Algérie, 2014.
- [3] Nesrine Bouchenak Khelladi, Thèse de Doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen, Tlemcen, Algérie, 2014.
- [4] Noua Bouhssira, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, Constantine, Algérie, 2005.
- [5] Abdellatif Bouras, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Messadia de Souk ahrase, Souk ahrase, Algérie, 2013.
- [6] Saâd Rahmane, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, Biskra, Algérie, 2008.
- [7] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, *App. Phys. Lett*, vol 80 (2002) 3518–3522.
- [8] S. Benramache, B. Benhaoua, *Superlattices and Microstructures*, vol 52 (2012) 807-815.
- [9] Mostefa Maache, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, Biskra, Algérie, 2014.
- [10] Stéphane Brochen, Thèse de Doctorat, Université Grenoble, France, 2013.
- [11] P. Baud, H. Brusset, J. Joussot-Dubien, J. Lamure, P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, ed. M.e. Cies, vol. 5. (1962) 188.
- [12] El-Hachmi Benyahla, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, Constantine, Algérie, 2011.
- [13] Liu Yang, Thèse de Doctorat, Université Littoral Côte d’Opale de Calais, Calais, Franc, 2012.
- [14] Sihem Abed, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, Constantine, Algérie, 2005.
- [15] Kevin Laurent, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, Paris, Franc, 2008.
- [16] Souria Sammar, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar d’Annaba, Annaba, Algérie, 2011.
- [17] Abdellah Moustaghfir, Thèse de Doctorat, Université Blaise-Pascal d’Aubière, Aubière, France, 2004.
- [18] W. Gopel, J. Pollmann, I. Ivanov, B. Reihl, *Phys, Rev. B: Condens. Matter*, vol 26 (1982) 50- 3144.

- [19] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, vol 348 (1999) 165-172.
- [20] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Cryst. Res. Technol*, vol. 35 (2000) 1193-1202.
- [21] N. Y. Graces, L. Wang, M. M. Chirila, L. E. Halliburton, N. C. Giles, *Mat. Res. Symp. Proc*, vol (2003) 78 - 92.
- [22] Oumelkheir Babahani, Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah d'Ouargla, Ouargla, Algérie, 2013.
- [23] Mourad Attallah, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, Constantine, Algérie, 2010.
- [24] Romain Bachelet, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, Limoges, France, 2006.
- [25] Saliha Elhelli, Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah d'Ouargla, Ouargla, Algérie, 2014.
- [26] Wael Hamd, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, Limoges, France, 2009.
- [27] Tawous Kacel, Mémoire Magister, Université Ferhat Abbas de Sétif, Sétif, Algérie, 2007.
- [28] Céline Viazzi, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III – Paul Sabatier, Toulouse, Franc, 2007.
- [29] Y.Jin Kang, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol 96 (2012) 137–140.

CHAPITRE II: Techniques de caractérisation

II-1) Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail pour analyser les couches obtenues, structurales par la diffraction de rayons X et la spectroscopie Raman, optiques en utilisant la spectroscopie UV- Visible. Enfin, la méthode de deux points pour les propriétés électriques.

II-2) Techniques de caractérisation structurale

II-2-1) Diffraction de rayons X (DRX)

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre (0.01 - 10) Å. Mais le domaine utilisé pour la caractérisation des matériaux cristallisés par la diffraction est (0.1-10) Å [10]. La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente qui se produit lorsqu'ils interagissent avec la matière organisée [10], parce que l'ordre de grandeur des distances interatomiques dans cette matière est de l'ordre de l'angström [27].

Lorsqu'un faisceau incident de rayons X monochromatiques est focalisé sur l'échantillon à caractériser, il interagit avec le nuage électronique des atomes (collision élastique). L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome lorsque les ondes sont en même phase [10], la figure (II-1). Cette interférence construction des ondes dépend donc de la structure cristallographique selon la loi de Bragg (II-1):

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

Où: $d_{(hkl)}$: est la distance inter-réticulaire du réseau cristallin.

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

n : est un entier qui représente l'ordre de la réflexion.

θ : est l'angle d'incidence des RX par rapport a la surface de l'échantillon (l'angle de diffraction).

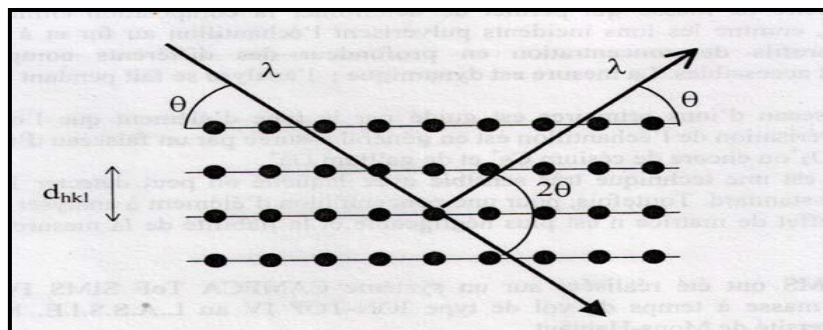


Figure (II-1): Schéma de diffraction de Bragg [6].

Cette condition dépend de la distance entre les plans réticulaires du réseau cristallin, ainsi chaque famille de plans de distance inter-réticulaire $d_{(hkl)}$ est à l'origine d'un faisceau diffracte sous un angle d'incidence θ [10].

Dans notre travail pour caractériser nos échantillons nous avons utilisé un diffractomètre de type Bruker D8 Advanced utilisant un rayonnement X provenant de l'émission K_{α} du Cuivre de longueur d'on de $\lambda = 1,5402 \text{ \AA}$ comme la figure (II-2).



Figure (II-2): Diffractomètre de rayon X de type Bruker D8 Advanced.
[Laboratoire de Cristallographie Université des Frères Mentouri de Constantine]

Ce diffractomètre est constitué de trois (03) éléments fondamentaux: la source du rayonnement (tube à rayons X), le porte échantillon (goniomètre) et le système de détection [10].

Le principe de cet appareil sur la figure (II-3), est basé sur la rotation du détecteur d'un angle 2θ tandis que le goniomètre qui porte l'échantillon tourne d'un angle θ . Un balayage des angles est alors effectué [10]. Lorsqu'un angle θ correspondant à une famille de plans (hkl) où la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffracté [30]. Après la détection des photons, le compteur les transforme en charge électrique, ensuite ils sont amplifiés par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du spectre de l'intensité en fonction l'angle θ avec les différents pics de diffraction [10].

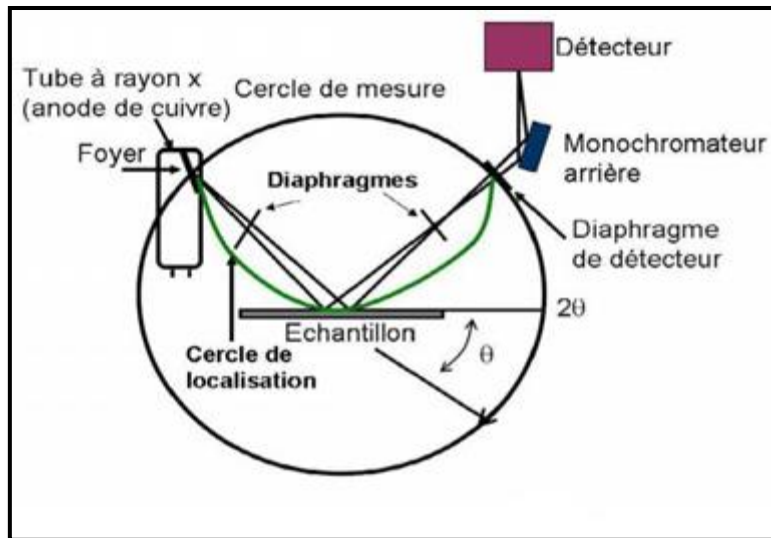


Figure (II-3): Schéma de principe du montage d'un diffractomètre RX [10].

A partir l'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir plusieurs informations comme:

- ✓ L'identification des composés (en comparant les valeurs des distances inter-réticulaires et des intensités des pics par références JCPDS [6])
- ✓ Les phases cristallines (position des pics) [6].
- ✓ La taille des cristallites (largeur des pics à mi-hauteur) [6].
- ✓ La microstructure cristalline et les défauts d'empilement (forme des pics) [6, 16].
- ✓ L'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions) [6].

II-2-2) La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est basée sur l'effet Raman [10] qui est phénomène physique consiste en l'observation la modification légèrement de la fréquence de la lumière incidente par diffusion inélastique des photons [10].

Lorsqu'une molécule d'un matériau est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence ν_0 , une partie de la lumière est absorbée et une partie est diffusée [10], à partir de cette dernière peuvent être observés trois (03) phénomènes selon la valeur de la fréquence comme la suit:

La diffusion Rayleigh (la diffusion en même fréquence): ce phénomène correspond à la diffusion élastique d'un photon de ce partie ($\nu_d = \nu_0$), il n'y a pas d'échange d'énergie entre les photons incidents et le matériau. Le photon diffusé garde la même énergie $h\nu_0$ [15].

La diffusion Raman (la diffusion en fréquence différente): il ya deux (02) cas:

La diffusion Stokes Raman: dans ce cas, il y a diffusion inélastique d'un photon ($\nu_d < \nu_0$), il y a transfert d'énergie $h\nu_1$ au matériau (création d'un phonon). Le photon diffusé est alors d'énergie $h\nu_d = h(\nu_0 - \nu_1)$ [15].

La diffusion anti-Stokes Raman: dans ce cas, il y a diffusion inélastique d'un photon ($\nu_d > \nu_0$), et transfert d'énergie $h\nu_2$ du matériau au photon (absorption d'un phonon). Le photon diffusé est alors d'énergie $h\nu_d = h(\nu_0 + \nu_2)$ [15].

On peut dire que l'effet Raman est un photon interagit avec les électrons constituant les liaisons d'un matériau, les électrons sont alors excités vers des niveaux d'énergie virtuels de vibrations. Lorsque ces électrons relaxent, ils interagissent avec les photons en modifiant leur énergie [15]. Donc l'étude de ces variations d'énergie à partir des raies d'un spectre Raman (Stokes et anti-Stokes) permet alors de déterminer à certaines propriétés du matériau comme: la composition chimique (la nature des liaisons), la structure cristalline, propriétés électroniques et cristallographiques...etc. [10]. Le dispositif expérimental utilisé dans notre travaille est montré sur la figure (II-4).



Figure (II-4): Spectromètre Raman.

[Laboratoire de Cristallographie des Frères Université Mentouri de Constantine]

Le principe de fonctionnement sur la figure (II-5), consiste à focaliser (avec une lentille) un faisceau de lumière monochromatique (typiquement un faisceau laser) sur l'échantillon et à analyser la lumière diffusée en retour [10]. Cette lumière est recueillie à l'aide d'une autre lentille et envoyée dans un monochromateur, son intensité est alors mesurée avec un détecteur [10].

Un spectromètre Raman est typiquement constitué par [10]:

- d'une source de lumière monochromatique intense (un Laser).

- d'un compartiment échantillon pour études en mode macroscopique ou en mode microscopique.
- d'un monochromateur, élément dispersif à haute résolution pour la séparation des fréquences Raman.
- d'un détecteur : monocanal (photomultiplicateur) ou multi canal.
- d'un ordinateur de pilotage.

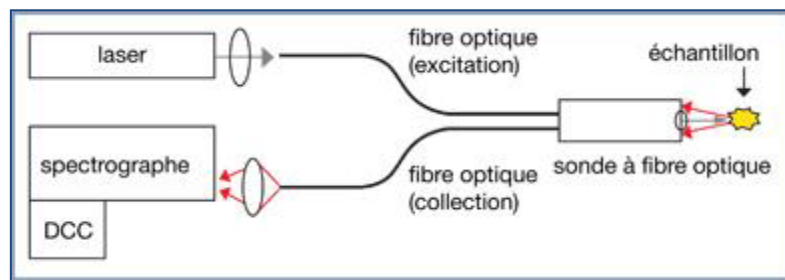


Figure (II-5): Schéma de principe d'un spectromètre Raman [10].

II-3) Technique de caractérisation optique (Spectroscopie UV-Visible)

Le principe de cette technique qui repose sur l'interaction entre des radiations lumineuses et l'échantillon (la couche mince à analyser) dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge de longueurs d'ondes entre (200 – 800) nm, domaine qualifié d'UV-Visible, où une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon [30]. L'absorption du rayonnement par l'échantillon conduit passage d'un électron du niveau électronique à un autre niveau d'énergie supérieure [3]. La transmittance noté T ou l'absorbance est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise I à l'intensité lumineuse incidente I_0 [23] selon la relation (II-2) suivant:

$$T=I/I_0. \quad (II-2)$$

Dans notre travail, nous avons utilisé un spectrophotomètre (UV3101PC type Shimadzu) enregistreur à double faisceau (UV-Visible), il est constitué de trois (03) parties principales: la source du rayonnement, le porte échantillon de référence, et le système de mesure, la figure (II-6).



Figure (II-6): Dispositif expérimental de la spectroscopie UV-visible (UV3101PC type Shimadzu). [Laboratoire des Couches Minces, Université des Frères Mentouri de Constantine]

Le principe fonctionnement est représenté sur la figure (II-7). A la sortie de la source, la lumière est polychromatique. Le monochromateur schématisé dans la figure rend le faisceau monochromatique. A la sortie de ce dernier le faisceau est envoyé sur deux (02) miroirs, chacun des faisceaux résultants traverse ensuite soit l'échantillon soit la référence. Ensuite les deux faisceaux sont envoyés sur un photomultiplicateur puis vers un enregistreur [10].

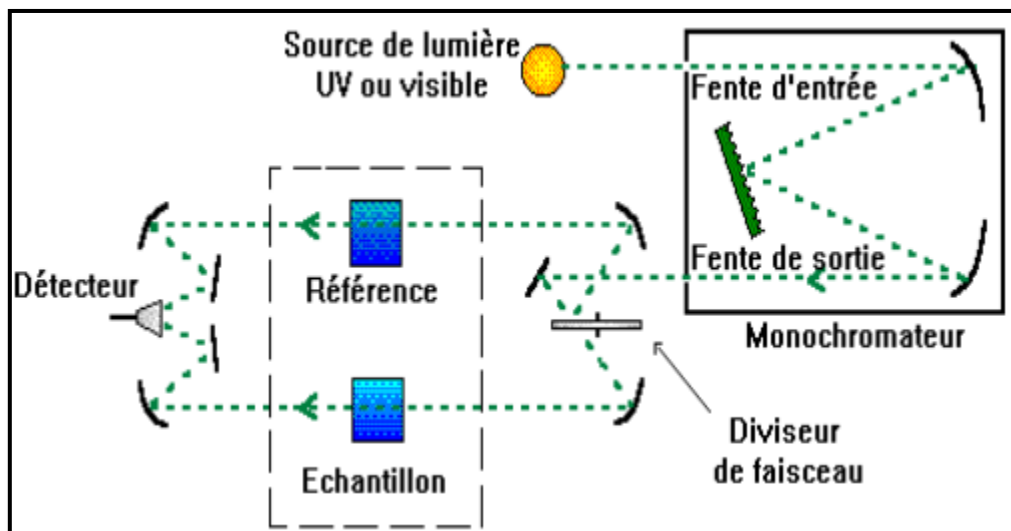


Figure (II-7): Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [3].

Le type de spectres obtenu est en fait l'évolution de la transmittance T (%), en fonction de la longueur d'onde. Donc à partir du spectre de transmission d'une couche il est possible d'estimer son épaisseur et porosité, il est possible de calculer le coefficient

d'absorption, coefficient d'extinction, largeur de gap interdit, l'indice de réfraction et l'énergie d'Urbach...et ainsi, déterminer ses caractéristiques optiques.

II-4) Technique de caractérisation électrique (méthode des deux pointes ou coplanaire)

Pour cette méthode de mesure de la résistivité, en coupant une petite pièce à dimension w de la longueur des différents échantillons obtenus par un stylo à pointe en diamant, puis en couvrir les deux côtés de chaque pièce avec une couche d'or à l'aide du dispositif de dépôt par pulvérisation (pulvérisateur Edwards: sputter coater S150B) comme la figure (II-8), pour réaliser deux (02) contacts (électrodes) électriques sur ces pièces.



Figure (II-8): Dispositif expérimental de sputter coater S150B.
[Laboratoire des Couches Minces, Université des frères Mentouri de Constantine]

Ensuite, pour réaliser le circuit électrique en utilisant le dispositif expérimental du coplanaire la figure (II-9), où le générateur de courant continu relie avec l'ampèremètre et la pièce en série, le voltmètre en parallèle comme la figure (II-10).



Figure (II-9): Dispositif expérimental de deux points (coplanaire).
[Laboratoire des Couches Minces, Université des Frères Mentouri de Constantine]

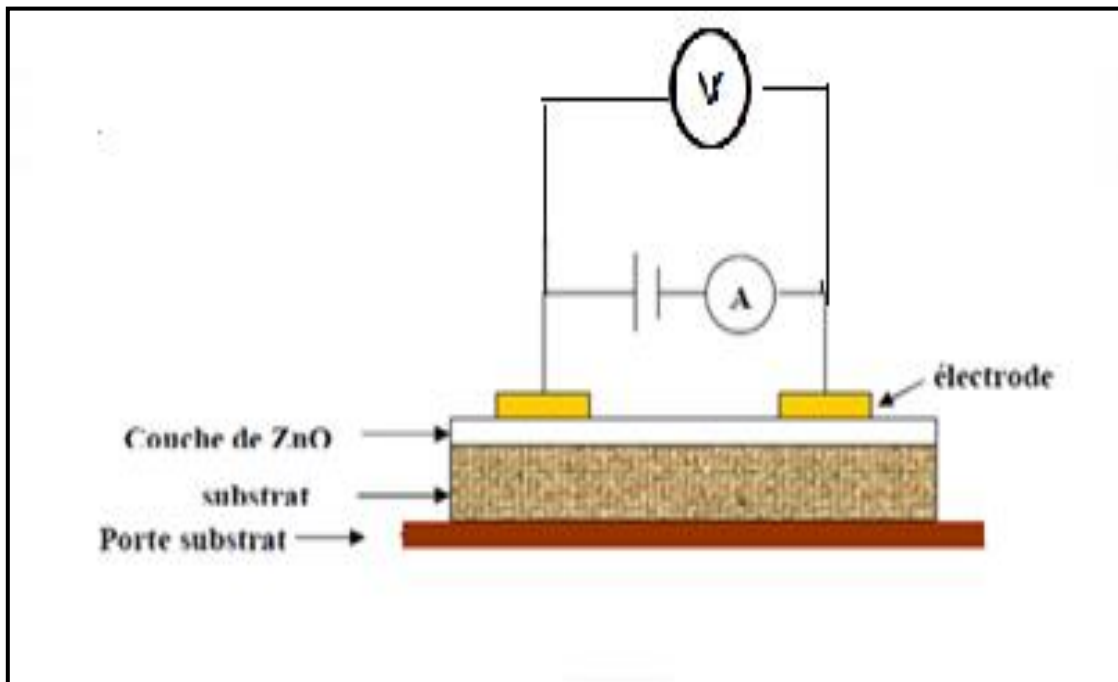


Figure (II-10): Schéma électrique du système.

Bibliographie

- [3] Nesrine Bouchenak Khelladi, Thèse de Doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen, Tlemcen, Algérie, 2014.
- [6] Saâd Rahmane, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, Biskra, Algérie, 2008.
- [10] El-Hachmi Benyahla, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, Constantine, Algérie, 2001.
- [15] Kevin Laurent, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, Paris, Franc, 2008.
- [23] Mourad Attallah, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, Constantine, Algérie, 2010.
- [27] Tawous Kacel, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas de Sétif, Sétif, Algérie, 2007.
- [30] Salim Chelouche, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas de Sétif, Sétif, Algérie, 2012.



Etude expérimentale

*CHAPITRE III: Résultats
et discussions*

III-1) Introduction

Dans ce chapitre nous présentons la technique d'élaboration des couches minces de ZnO par spray pyrolyse à partir quatre (04) sources différentes de Zn et étudions les résultats des différentes analyses, des caractérisations et des mesures obtenus sur les différentes couches d'oxyde de zinc que nous avons élaborées. Les analyses des matériaux ont été réalisées par diffraction de rayons X (DRX) et par spectroscopie Raman, dans le but d'identifier les phases formées, ainsi que leurs structures cristallines. Des mesures de transmission optique par spectromètre UV-Visible ont été effectuées pour déterminer certaines constantes afin d'étudier leurs propriétés optiques des couches. Des mesures électriques par méthode des deux points ont été réalisées pour déterminer leurs propriétés électriques.

Les propriétés structurales, optiques et électriques pourraient nous guider vers des applications possibles de nos couches d'oxyde de zinc.

III-2) Elaboration des couches minces de ZnO par spray pyrolyse

III-2-1) Préparation des substrats (choix et nettoyage)

Les substrats utilisés sont des lames de verre de surface rectangulaire (7.5 x 1.5) cm² et d'épaisseur égale à 2mm, ce choix de verre est dû à deux (02) raisons:

- * Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des couches minces parce que le verre est très transmittance des rayonnements UV-Visible.
- * Après le dépôt, l'échantillon (substrat + couche) va subir un refroidissement de la température de dépôt supérieur à 300° C jusqu'à la température ambiante ce qui causer à une compressibilité des deux matériaux constituant l'échantillon. Dans ce cas, ils ont des coefficients de dilatations thermique très proches ($\alpha_{\text{verre}} = 8.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ et $\alpha_{\text{ZnO}} = 7.2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) [5], d'où une minimisation des contraintes.

Il est bien connu que lors de la réalisation des couches minces, la présence de polluants (contaminants organiques, métaux lourds, vapeur d'eau, poussière...etc.) à la surface du substrat empêche les réactions chimiques et la diffusion des atomes et peut entraîner la formation de trous et de porosité dans les couches déposées, ainsi qu'une mauvaise adhérence de la couche sur le substrat. La bonne préparation des substrats est une condition essentielle pour l'obtention de couches à bons résultat [5].

Les substrats en verre sont nettoyés préalablement à tout dépôt, au début, nous mettons les verres dans un Bécher contenant de l'eau distillée, et puis dans un bain marrai pendant 5 minutes, à fin d'éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du

substrat, ces derniers sont nettoyés avec l'acétone à température ambiante, a la fin ils sont rincés dans l'eau distillée froide. Le séchage des substrats se fait à l'air libre.

III-2-2) Préparation des solutions

Dans notre travail, nous avons utilisé quatre (04) sources différentes de zinc comme précurseurs, la figure (III-1).



Figure (III-1): Les différentes sources de Zn.
[Laboratoire des Couches Minces, Université des Frères Mentouri de Constantine]

Le tableau (III-1) suivant donne les données utilisées pour ces précurseurs:

Tableau (III-1): Les données utilisées pour chlorure de Zn, nitrate de Zn, acétate de Zn et sulfate de Zn.

Les précurseurs	Chlorure de Zn	Nitrate de Zn	Acétate de Zn	Sulfate de Zn
La formule chimique	$ZnCl_2$	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	$ZnSO_4$
La masse molaire M (g/mol)	136.35	297.48	219.59	287.55
La masse utilisée m (g)	0.273	0.594	0.439	0.575

Pour calculé la masse utilisée m à partir de la masse molaire M pour chaque précurseur, au début, nous avons calculé la masse pour 0.1 mol qui se dissout dans 1000 ml d'eau distillée (le solvant). Dans notre cas, nous avons utilisé la masse m pour 20 ml selon la loi exprimé dans la relation (III-1) (cette valeur est optimisée pour les meilleurs résultats).

$$m = \frac{0.1 M \times 20}{1000} \quad (III-1)$$

$$c \text{ (la concentration de précurseur)} = \frac{m}{M \times 20} = \frac{0.1}{1000} = 10^{-4} \text{ mol/l} \quad (III-2)$$

Ensuite, nous avons préparé chaque solution à partir de la masse m dans les conditions ambiantes en utilisant les moyens du Laboratoire des Couches Minces de l'Université des frères Mentouri de Constantine; à savoir des pipettes, béchers, balance électronique et agitateur magnétique... Toutes les solutions finales sont transparentes et homogènes.

III-2-3) Déposition des couches

L'élaboration et la caractérisation des nos couches ont été faite au laboratoire des Couches Minces et Interfaces, ainsi que le laboratoire de Cristallographie de l'Université des Frères Mentouri-Constantine.

Nous avons déposée deux (02) échantillons en même temps pour chaque solution par spray pyrolyse à l'aide du dispositif expérimentale HOLMARC représenté dans la figure

(III-2). Les paramètres de dépôt ont été fixés:

- ✓ La température de dépôt est: 350°C .
- ✓ Le temps de dépose est: 10 min.
- ✓ La pression de dépôt est: 1atm.
- ✓ La concentration de précurseur est: 10^{-4} mol/l.
- ✓ Le flux = 6ml/h.

Au début, chaque solution, est mis la solution dans la chambre liée à l'atomiseur de l'appareil de spray pyrolyse à l'aide d'un tube, les deux substrats sont fixés sur le support. Lorsque la température atteint le degré désiré (350°C), les gouttelettes sont pulvérisées sur les substrats chauffés, sur cette dernière les réactions chimiques se produit entre les ions de zinc (Zn^{++}) et le gaz d'oxygène (O_2), ainsi, formé la couche, à la fin du dépôt, nous récupérons l'échantillon après le temps désiré.



Figure (III-2): Dispositif expérimentale de spray pyrolyse.
[Laboratoire des Couches Minces, Université des Frères Mentouri de Constantine]

Les éléments principaux de ce dispositif sont décrits ci dessous:

Un compresseur: il permet d'assurer un jet d'air sous pression réglable qui assure l'agitation aux solutions liquides utilisées pour la pulvérisation qui remonte jusqu'au bec, une vanne est reliée au compresseur pour contrôler les débits de l'air (la pression utilisée) [14].

Une chambre porte solution: elle est composée d'un cylindre fermé de 15 cm de hauteur et de 10 cm de diamètre, nous avons apporté à la face supérieure deux trous, l'un pour entrer l'air, nécessaire pour l'agitation des solutions, l'autre pour entrer le bec, et un petit trou de diamètre de 1 mm pour éviter l'augmentation de la pression intérieure ce qui risque d'empêcher la volatilisation des gouttelettes. A l'intérieur du cylindre on a fixé un collecteur (entonnoir) qui permet de collecter les gouttes de la solution, ce dernier est relié au bec. Le cylindre est placé sur un support à hauteur réglable [14].

Un porte substrat (plaque chauffante): c'est un plateau de diamètre de 25 cm, chauffé par effet joule, cette température du porte substrat est contrôlée par un régulateur de température, ce dernier est relié à un thermocouple de type k (Cr – Al) [5]. Le porte substrat peut être fixé par une vis avec un axe de rotation qui traverse le centre de la résistance, l'axe est relié à un moteur à vitesse de rotation réglable [14].

Boîtier de contrôle: c'est un boîtier qui permet d'alimenter tous le système, elle est composée d'une minuterie qui permet de contrôler la durée du dépôt; et de quatre

interrupteurs, pour alimenter tous le système, le régulateur de température, le moteur à vitesse variable, et contrôler la pression nécessaire du dépôt [14].

III-3) Les caractérisations structurales

III-3-1) Les caractérisations par (DRX)

Les caractérisations structurales des solides cristallins peuvent être faites par plusieurs moyens et en particulier par la diffraction des rayons X. Le diffractomètre utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est du type SIEMENS Bruker D8 Advance AXS avec un faisceau de rayonnement X provenant de l'émission K_{α} (Cu) de longueur d'onde $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$. A partir des spectres du rayon X, on peut déterminer l'état des couches d'oxyde de zinc qui peuvent être cristallines, polycristallines, ou bien amorphe selon les conditions expérimentales utilisées dans le dépôt.

Les spectres de diffraction des rayons X sont présentés ci-dessous, avec l'influence d'un paramètre de dépôt (la source de solution de Zn). Nous avons joué sur l'effet des solutions sur les propriétés structurales des films.

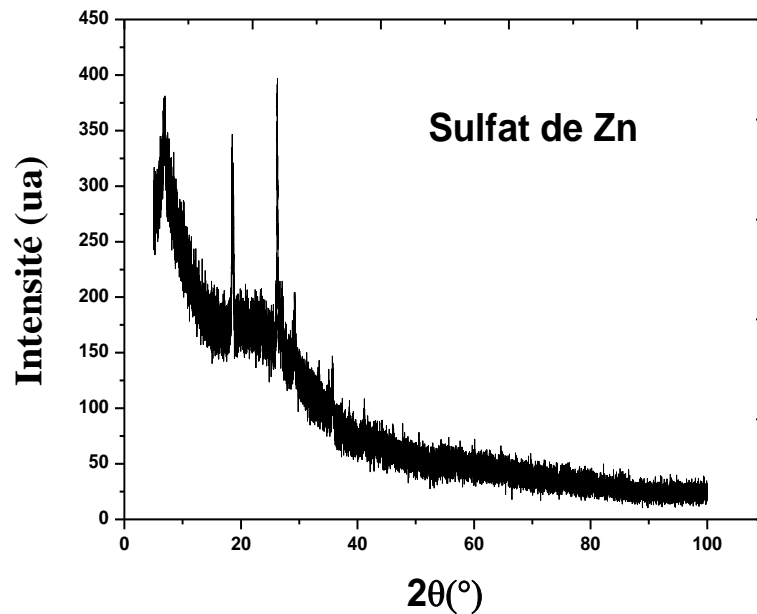


Figure (III-3): Diagramme DRX des couches minces du ZnO pour la solution sulfate de Zn.

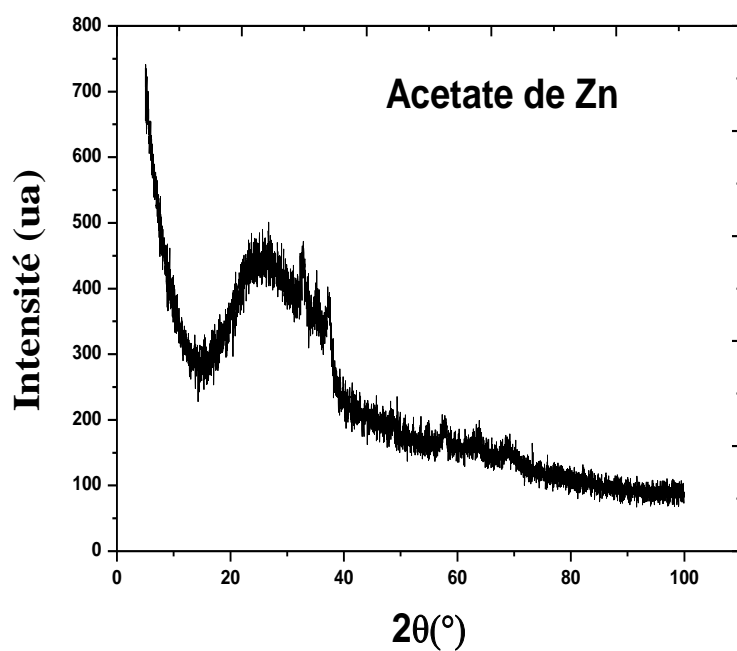


Figure (III-4): Diagramme DRX des couches minces du ZnO pour la solution Acétate de Zn.

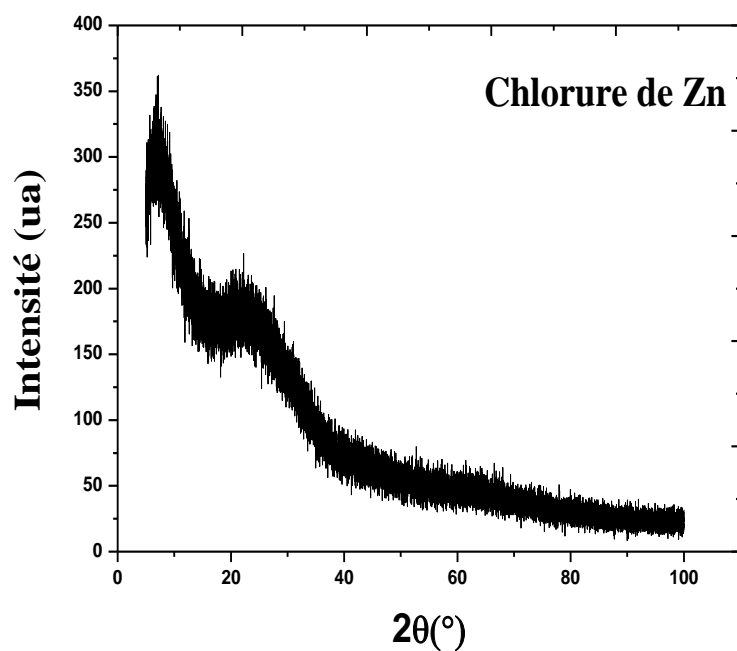


Figure (III-5): Diagramme DRX des couches minces du ZnO pour la solution Chlorure de Zn.

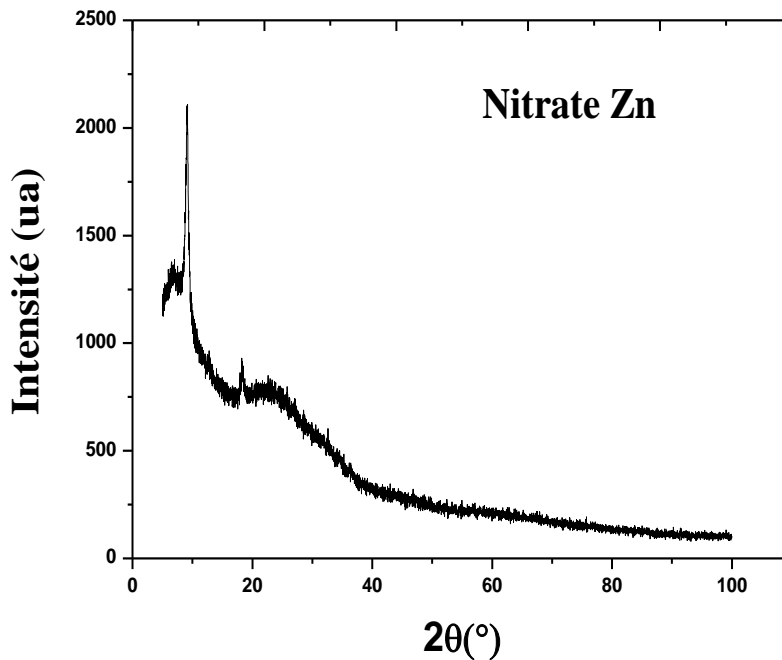


Figure (III-6): Diagramme DRX des couches minces du ZnO pour la solution Nitrate de Zn.

Sur les figures III-3-III-6, nous avons rapporté les diagrammes DRX obtenus dans les films élaborés à partir des solutions étudiées, comme on peut le voir, la solution de départ influe sur la structure cristalline du film. Dans tous nos films, les pics dans les diagrammes de diffraction X ne sont pas répertoriés dans les fichiers JCPDS du ZnO.

On constate la présence d'une phase amorphe caractérisée par la gaussienne qui apparaît aux faibles angles dans les films élaborés à partir de chlorure et le nitrate de Zinc. Ces différences peuvent être expliquées en termes des différents mécanismes de réaction en surface durant la croissance des films. Ainsi qu'à la mauvaise cristallinité des couches minces préparées, et au temps de comptage lors de l'enregistrement des données DRX. Ce qui nécessite un effort expérimental supplémentaire.

III-3-2) Les caractérisations par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman n'a pas donné de résultats (aucun pic n'est apparu).

III-4) Les caractérisations optiques

Les mesures optiques peuvent être employées pour déterminer le gap d'énergie et le type de transition (direct ou indirect), aussi bien que le degré de transparence d'une couche mince. Pratiquement, la caractérisation du gap exige l'ajustage de précision des données

expérimentales à un de plusieurs modèles idéaux, et faisant un jugement quant auquel des modèles qui fournit le meilleur ajustement au données.

Bien que cette analyse puisse fournir des résultats assez concluants, un grand degré de l'incertitude existe souvent. Le degré de transparence, comme une quantité directement mesurée, n'exhibe pas une telle ambiguïté. La caractérisation optique du gap est accomplie en mesurant d'abord la transmittance optique du film et de calculer le coefficient optique d'absorption.

III-4-1) La transmittance des films minces d'oxyde de zinc

La figure (III-7) présente la variation de la transmission en fonction de la longueur d'onde pour les couches minces obtenues de différentes sources de zinc à temps de dépôt 10 min.

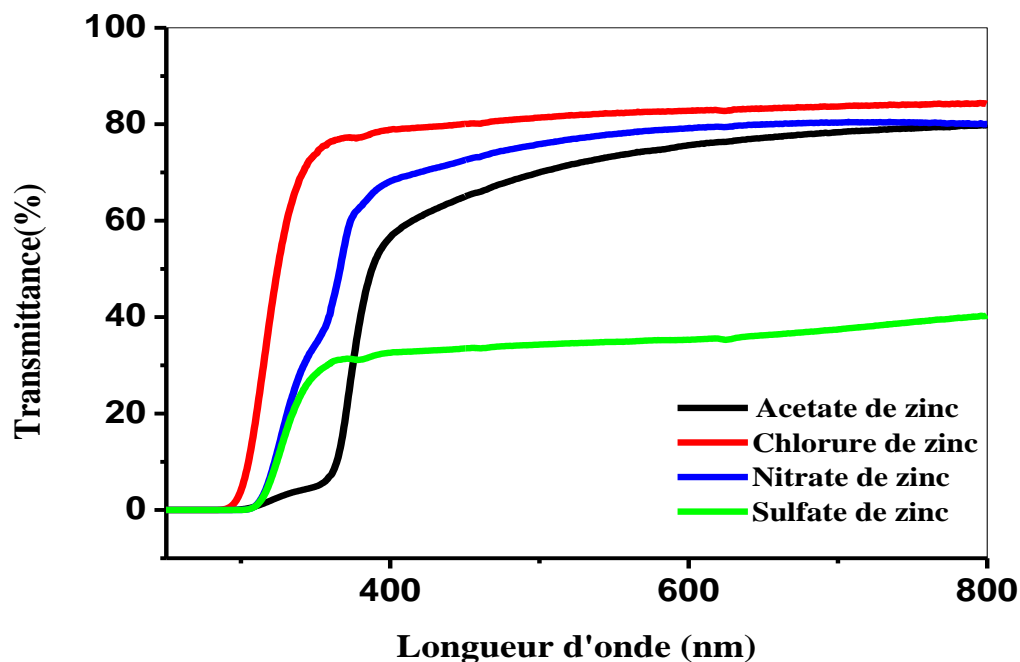


Figure (III-7): Spectres de transmission optique des couches minces de différentes sources de zinc en fonction de la longueur d'onde.

A partir ces spectres obtenus, nous observons que de longueurs d'ondes situé inférieure à 300 nm, la transmittance égale à 0, ce qui montre que l'intensité d'absorption est un grand dans ce domaine. La transmittance augmente rapidement dans le domaine de longueur d'ondes situé entre (300-400) nm. Ce domaine correspond aux transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction, mais la légère modification

de la transmittance dans la région de longueur d'onde supérieure à 400 nm est causée par les défauts cristallins.

Ces spectres obtenus sont très similaires au spectre connu de substrat utilisé (verre), la figure (III-8), représente une grande transmittance du verre dans l'intervalle visible entre (400 - 800) nm, ce qui montre sa transparence.

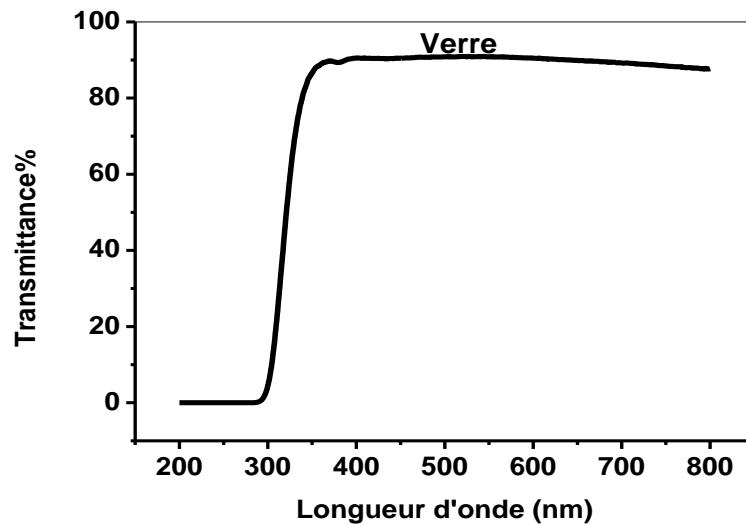


Figure (III-8): Spectre de transmission optique de substrat utilisé en verre.

Sur cette base, nous comparons la transmittance dans le domaine visible de longueurs d'ondes situées entre (400 – 800) nm de différentes couches minces obtenues dans le tableau (III-2) suivant:

Tableau (III-2): La transmittance dans le domaine visible de longueurs d'ondes situées entre (400 – 800) nm pour les différentes couches.

Les couches minces de différentes sources de zinc	La transmittance T(%)
L'échantillon de chlorure de zinc	environ 80
L'échantillon de nitrate de zinc	(70 -75)
L'échantillon d'acétate de zinc	(60 – 70)
L'échantillon de sulfate de zinc	(30 – 35)

Les couches minces de ZnO obtenues à partir de ces trois (03) sources de zinc caractérisées par une forte transmittance comme le verre ce qui indique que l'oxyde de zinc est un matériau transparent.

La couche mince obtenue à partir d'une source de chlorure de zinc est le plus transparent de l'autre.

La couche mince obtenue à partir d'une source de sulfate de zinc absorbe environ 70% de la lumière incidente, cela indique que cet échantillon est de faible transparence elle est caractérisée par une épaisseur et un coefficient d'absorption très importants (voir le tableau (III-4)).

III-4-2) Détermination la porosité, l'épaisseur et la vitesse de dépôt

Par l'utilisation du logiciel (Herbal Optics) à base d'équations de Swanepoel et grâce à des mesures précédentes de la transmittance, des constantes telle que la porosité, l'épaisseur des différentes couches, ainsi que la vitesse de dépôt ont été déterminées dans le tableau (III-3).

Tableau (III-3): Détermination la porosité, l'épaisseur et la vitesse de dépôt.

Les échantillons	la porosité (%)	l'épaisseur d (nm)	La vitesse v = d/ (10min x 60) (nm/s)
Chlorure de Zn	27.71	189.7	0.316
Acétate de Zn	23.19	160.87	0.268
Nitrate de Zn	23.36	100	0.166
Sulfate de Zn	18.72	252.31	0.420

La couche mince obtenue à partir d'une source de sulfate de zinc possède une grande épaisseur contrairement à la couche mince d'une source de nitrate de Zn. Cette différence il put être lié au nombre des molécules déposées.

Le taux de croissance de La couche mince à partir d'une source de sulfate de Zn est la grande Parce qu'elle est la plus épaisse contrairement à la couche mince d'une source de nitrate de Zn.

Nous pouvons conclure que, le taux de croissance et l'épaisseur de la couche mince dépend de la vitesse de décomposition de solution et la réaction pour produire les molécules de ZnO.

III-4-3) Détermination le coefficient d'absorption et le coefficient d'extinction

Grâce à la loi de Beer-Lambert (III-3), qui relie la transmittance T avec le coefficient d'absorption α qui mesure l'acquisition (l'absorption) d'énergie d'un rayonnement électromagnétique par un matériau, on peut calculer ce coefficient selon la relation (III-4) suivant:

$$T = I/I_0 = e^{-\alpha d} \quad (III-3) \implies \alpha = -\frac{1}{d} \times \ln T \quad (III-4)$$

Ce coefficient relie également, à un autre coefficient K qui mesure la perte (l'émission) d'énergie d'un rayonnement électromagnétique traversant un matériau [3]. Il est le coefficient d'extinction la loi (III-5):

$$K = \alpha\lambda/4\pi \quad (\text{III-5})$$

A partir de l'expression de α il est possible tracer les courbes pour les différents échantillons de zinc en fonction de la transmittance T , les figures (III-9 – III-12).

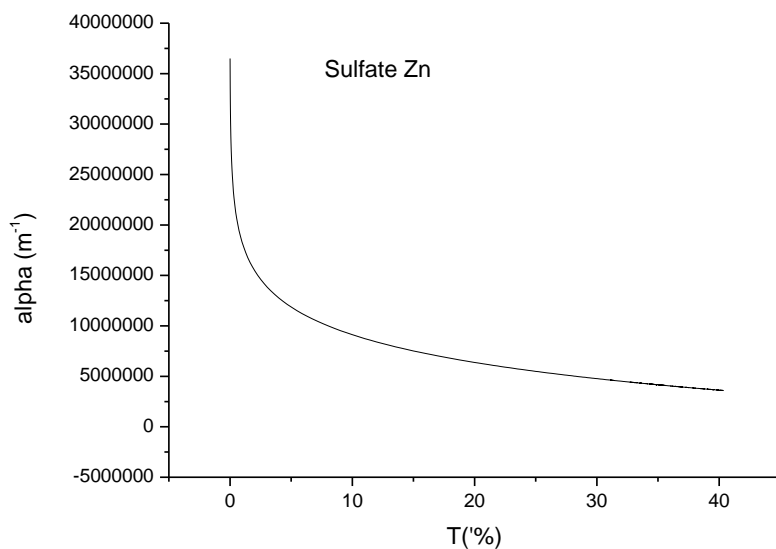


Figure (III-9): Diagramme de coefficient d'absorption des couches minces du ZnO pour la solution Sulfate de Zn.

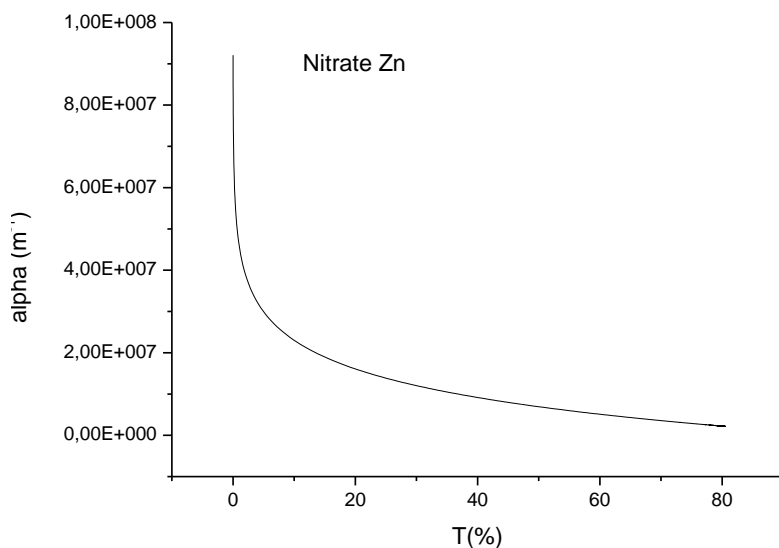


Figure (III-10): Diagramme de coefficient d'absorption des couches minces du ZnO pour la solution Nitrate de Zn.

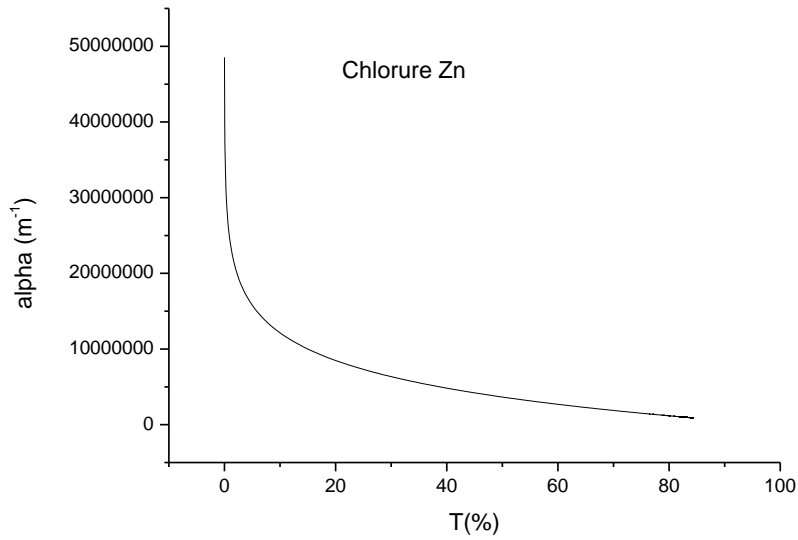


Figure (III-11): Diagramme de coefficient d'absorption des couches minces du ZnO pour la solution Chlorure de Zn.

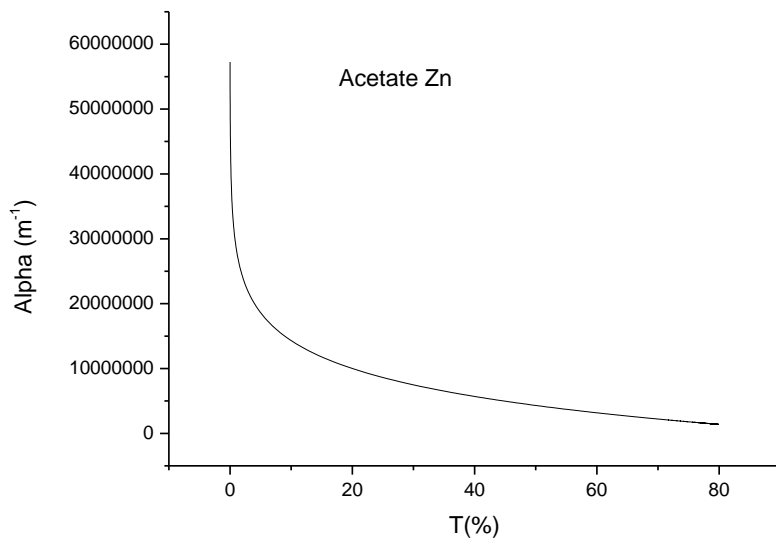


Figure (III-12): Diagramme de coefficient d'absorption des couches minces du ZnO pour la solution Acétate de Zn.

La forme des courbes obtenues similaires à celles trouvées par d'autres auteurs [31].

Le tableau (III-4) donne les valeurs de coefficient d'absorption moyenne, le coefficient d'extinction moyenne et le produit ($\alpha_{\text{moyenne}} \times d$) pour les quatre échantillons:

Tableau (III-4): Les valeurs de coefficient d'absorption moyenne, le coefficient d'extinction moyenne et le produit ($\alpha_{\text{moyenne}} \times d$) pour les quatre échantillons.

Les échantillons	$\alpha_{\text{moyenne}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	K_{moyenne}	$\alpha_{\text{moyenne}} \times d \times 10^{-7}$
Chlorure de Zn	25297.7	0.0498127	4.79
Acétate de Zn	57546.8	0.262341	9.25
Nitrate de Zn	57921.8	0.0515748	5.79
Sulfate de Zn	50502.1	0.178641	12.74

A partir la relation (III-3) de Beer-Lambert, on peut remarquer que l'augmentation de la valeur ($\alpha_{\text{moyenne}} \times d$) conduire à une diminution de la transmittance, sur cette base, nous pouvons vérifier les résultats de T précédents dans le tableau (III-5).

Tableau (III-5): La comparaison enter les valeurs ($\alpha_{\text{moyenne}} \times d$) et la transmittance T(%) pour les quatre échantillons.

Les échantillons	La transmittance T(%)	$\alpha_{\text{moyenne}} \times d \times 10^{-7}$
Chlorure de Zn	environ 80 %	4.79
Acétate de Zn	(60 – 70) %	9.25
Nitrate de Zn	(70 -75) %	5.79
Sulfate de Zn	(30 – 35) %	12.74

III-4-4) Détermination le coefficient de réfraction moyenne

Les valeurs de l'indice de réfraction n calculées par logiciel de (Herbal Optique) à partir du spectre de transmission sont regroupées dans le tableau (III-6):

Tableau (III-6): Le coefficient de réfraction moyenne de la couche et le substrat.

Les échantillons	le coefficient de réfraction moyenne d'échantillons	le coefficient de réfraction moyenne de substrat (verre)
Chlorure de Zn	1.6779	1.52374
Acétate de Zn	1.94117	1.52312
Nitrate de Zn	1.9447	1.52272
Sulfate de Zn	1.7875	1.52263

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massif est égal à 2. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction varient en fonction des conditions d'élaboration, mais il est un peu plus faible que sa valeur dans le massif, elle varie entre 1,7 et 2,2 suivant les conditions d'élaboration [4].

L'indice de réfraction pour la couche d'une source de acétate de Zn et d'une source de nitrate de Zn est presque le même.

Les valeurs de l'indice de réfraction de substrat sont prévues, car l'indice de réfraction du verre est 1.5.

III-4-5) Détermination du gap optique

A partir des spectres de transmission optique précédente, nous observons que le seuil de la transmittance dans l'intervalle (300 –400) nm est déférent, ce qui montre que le largeur du gap optique pour les échantillons est déférent. Pour avoir plus d'informations sur les caractérisations optiques de nos couches, on peut estimer la valeur de longueur du gap énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction, ces valeurs sont données par la formule de Tauc (équation III-6) [10]:

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n \quad \Longrightarrow \quad (\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \quad (\text{III-6})$$

A: est une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe [9].

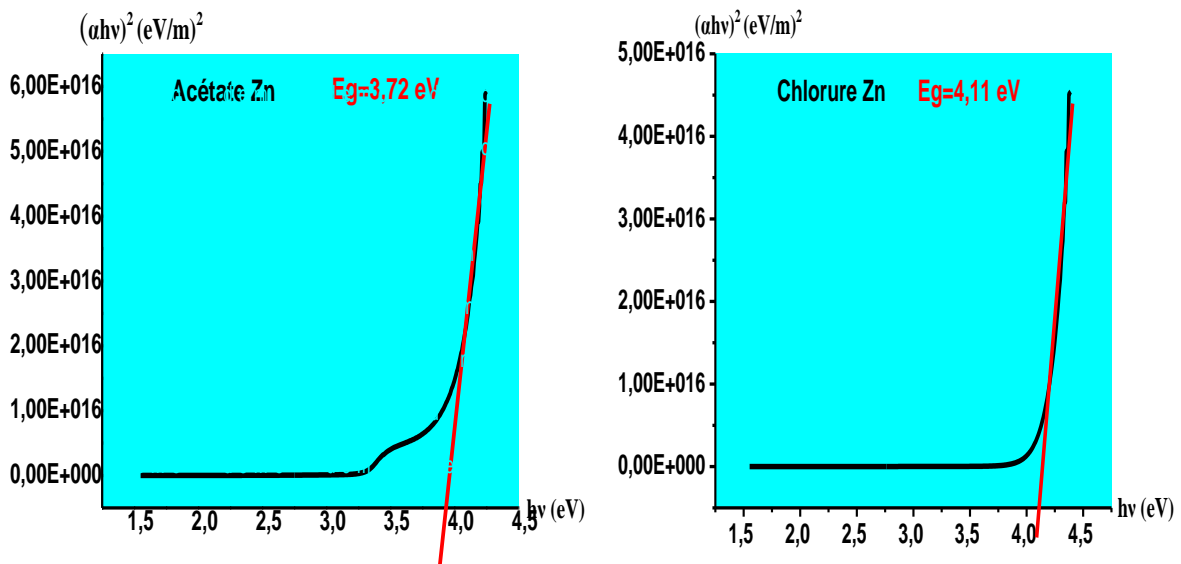
h: est une constante de Blanc.

v: est la fréquence d'onde.

E_g : est le gap optique.

n: égale à 1/2 pour les transitions électroniques permis du gap direct.

En utilisant un modèle de Tauc, en traçant le produit $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour les échantillons différentes de zinc, et en traçant l'extrapolation de la branche de la courbe située vers les grandes énergies [4] pour chaque courbe comme la figure (III-13). La valeur du gap optique E_g est l'intersection de l'extrapolation avec l'axe de $(h\nu)$.



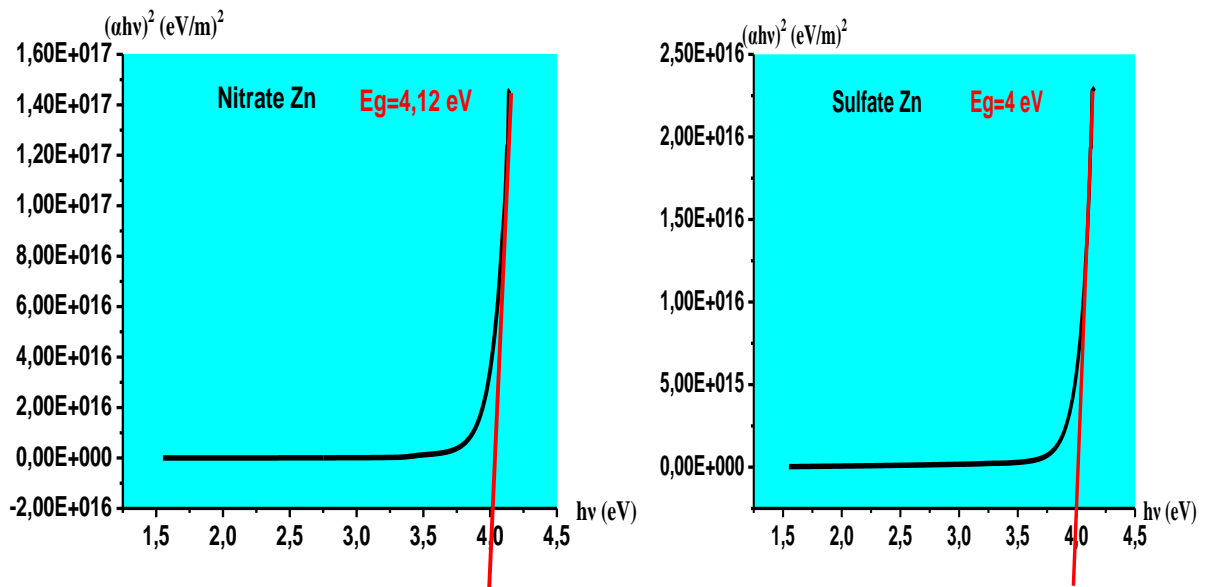


Figure (III-13): Les courbes de $(\alpha hv)^2$ en fonction (hv) pour les différents films minces.

Nous remarquons que le meilleur résultat obtenu du gap optique des couches minces de ZnO élaborés à partir des différentes solutions de départ est le gap optique de la couche mince à partir de Acétate (3.7 eV), cette valeur est proches celles du ZnO massif: 3,3 eV.

La légère augmentation de valeur du gap optique pour tous les échantillons en raison la phase amorphe des nos couches minces de ZnO.

III-4-6) Détermination l'énergie de queue d'Urbach ou (désordre)

L'énergie d'Urbach E_u est le largeur des bandes énergétiques des états localisés au sein du gap interdit, il correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction [4] la figure (III-14).

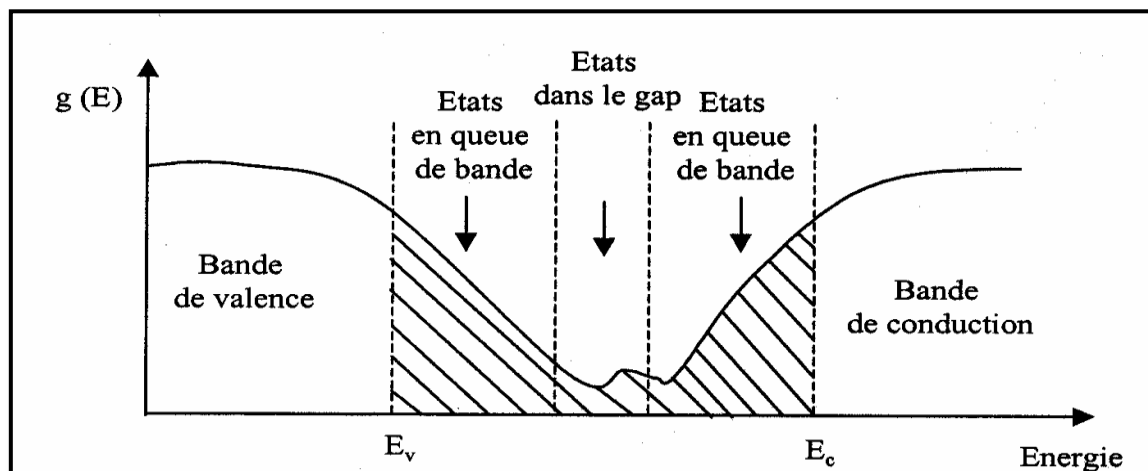


Figure (III-14): Schéma de distribution des états d'énergie dans les bandes [4].

Il est possible de déduire l'énergie d'Urbach à partir la loi (III-7) où le coefficient d'absorption est lié au désordre comme la suit:

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_u) \quad (\text{III-7})$$

Donc, en traçant les courbes $\text{Ln}(\alpha)$ en fonction de $h\nu$, et on choisit la partie linéaire de ces courbes. La valeur E_u est l'inverse de la pente (Slope) de cette partie comme il est représenté sur la figure (III-15).

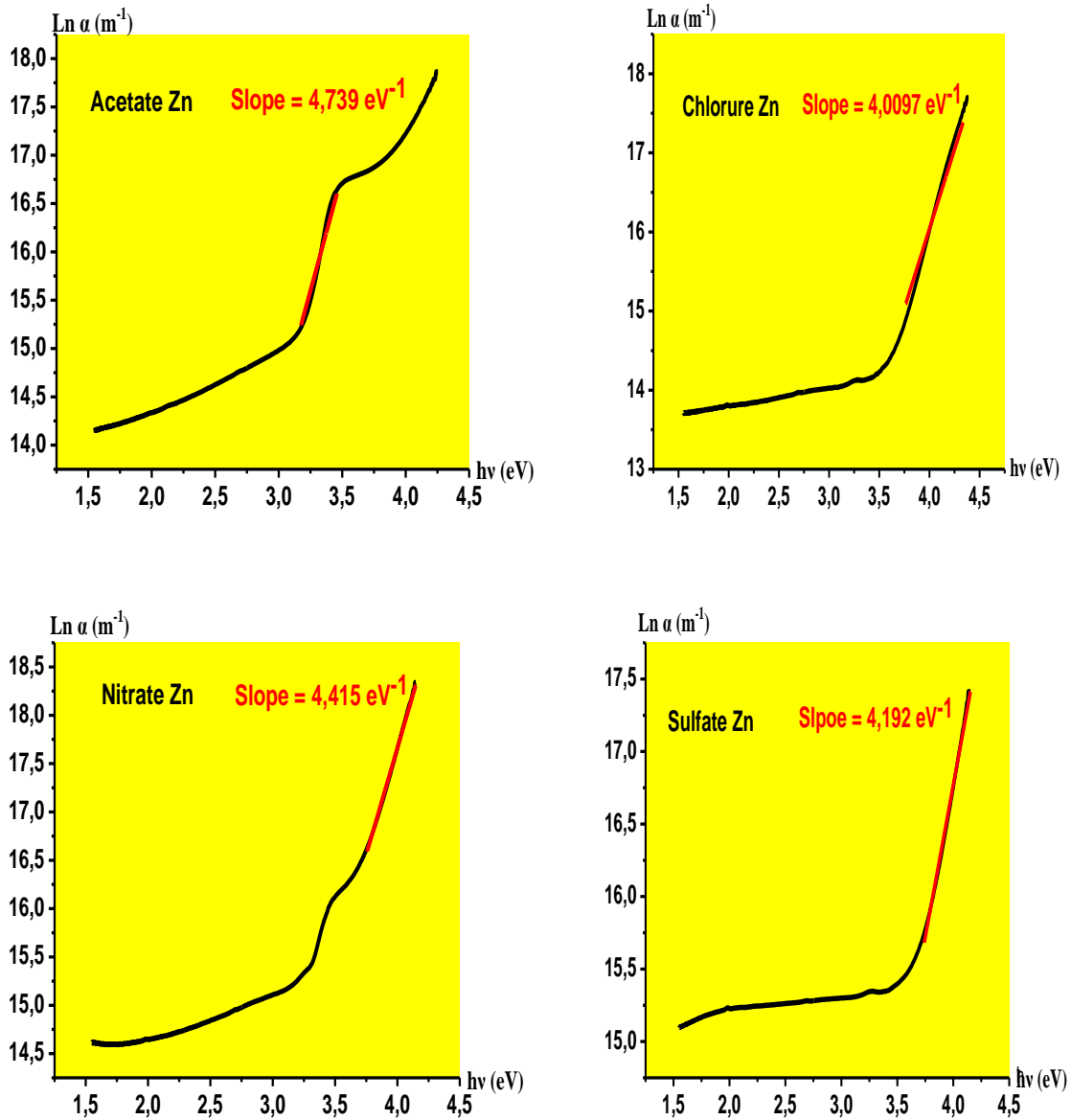


Figure (III-15): Les courbes de $(\text{Ln } \alpha)$ en fonction $(h\nu)$ pour les quatre couches minces.

Tableau (III-7): les valeurs de gap optique, l'énergie d'Urbach et longueur d'onde de gap optique.

Les échantillons	Chlorure de Zn	Nitrate de Zn	Acétate de Zn	Sulfate de Zn
E_g (eV)	4.11	4.12	3.72	4
$E_u = 1/\text{Slope}$ (m eV)	249.3	226.5	211	238.5
λ (longueur d'onde de gap optique nm)	301.494	300.537	322.713	309.358

Les désordres (défauts) des couches minces de ZnO changent en fonction de la source de Zn.

Nous savons que l'augmentation de la valeur de gap optique conduit à la diminution de longueur d'onde comme (voir le tableau précédent).

III-5) Les caractérisations électriques

III-5-1) Mesurer de la résistivité électrique

Les mesures électriques sur les échantillons ont été réalisées. A l'aide d'un dispositif de mesure à deux pointes sur une structure coplanaire. La conductivité est l'inverse de la résistivité, elle traduit la capacité d'un film mince de conduire les porteurs électriques. Dans une couche métallique les porteurs sont les électrons, et dans un semiconducteur les porteurs peuvent être les électrons (matériaux de type n) ou les trous (matériaux de type p).

Pour calculer la résistivité électrique ρ nous utilisons la relation (III-8) suivant:

$$\rho = \frac{w d R}{L} \quad (\text{III-8})$$

w: est la longueur de la pièce, $w = 1$ cm.

d: est l'épaisseur de la pièce.

L: est la longueur de la partie qui ne pas dépôt en or (la distance entre les deux contacts). dans notre cas, $L = 3$ mm.

R: est la résistance de la pièce.

Avec σ : la conductivité de la pièce où $\sigma = 1/\rho$.

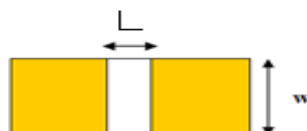


Figure (III-16): Schéma de dimensions de la pièce.

Au début, nous calculons la résistance électrique R pour tous les échantillons on modifie la tension V dans l'intervalle (0,1 à 0,75) v, puis, on mesure l'intensité du courant I

correspondante en (mA). Ensuite, en traçant les courbes du courant pour les quatre échantillons en fonction de la tension la figure (III-17) en utilisant la loi d'Ohm (III-9):

$$I = \frac{1}{R} v \quad (\text{III-9})$$

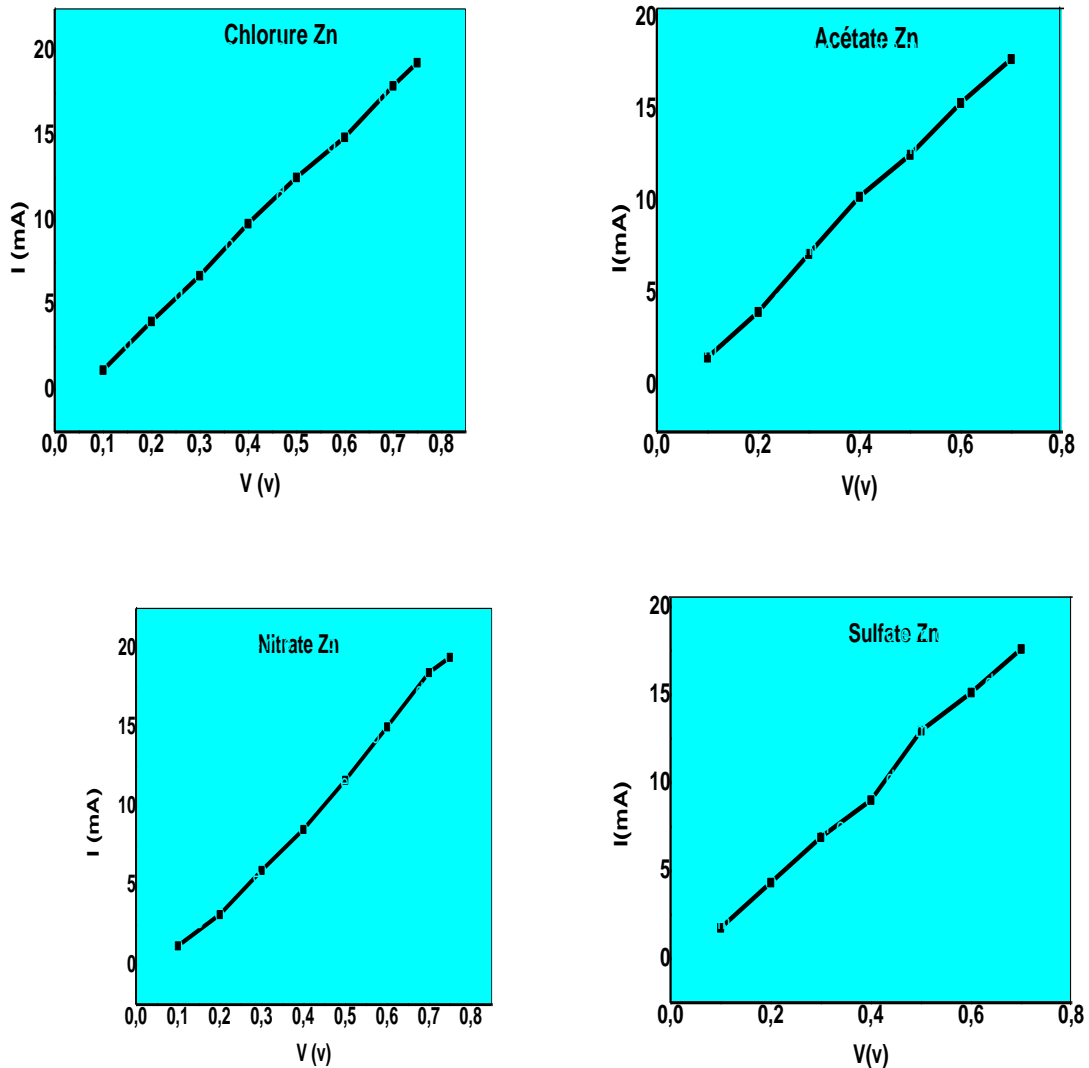


Figure (III-17): Les courbes du courant pour les quatre échantillons en fonction de la tension.

Ces courbes sont presque linéaires. Donc, la valeur de la résistance électrique R pour représente l'inverse de la pente dans les courbes $I = f(V)$, le tableau (III-8) suivant donne les valeurs R et de ρ de chaque courbe:

Tableau (III-8): Les valeurs de la résistance électrique R et la résistivité électrique ρ pour les quatre échantillons.

Les échantillons	Chlorure de Zn	Acétate de Zn	Nitrate de Zn	Sulfate de Zn
R (Ω)	35.05	34.32	32.74	41.32
ρ (cm Ω)	2.21×10^{-3}	1.84×10^{-3}	1.09×10^{-3}	3.47×10^{-3}

Les valeurs de la résistivité électrique de l'oxyde de zinc en couche mince se situent dans une gamme de (10^{-4} - 10^9) $\Omega \cdot \text{cm}$. [34] .Ces valeurs sont très dépendantes des conditions de dépôt.

Les auteurs ont montré que la résistivité du ZnO en couche mince augmente considérablement de ($2,38 \times 10^{-4}$ à $1,31$) $\Omega \cdot \text{cm}$ lorsque la température de dépôt varie de 120°C à 230°C . Entre 230°C et 320°C , la résistivité reste à peu près constante. Au-delà de 320°C et la résistivité diminue pour atteindre 6×10^{-3} $\Omega \cdot \text{cm}$ à 440°C [32].

D'autres auteurs ont montré une évolution différente de la résistivité électrique du ZnO en couches minces en fonction de la température de dépôt. En effet pour une température de dépôt allant de 215°C à 390°C , les auteurs montrent que la résistivité diminue de (34 à $6,9 \times 10^{-2}$) $\Omega \cdot \text{cm}$. Au-delà de 390°C et jusque 450°C , la résistivité reste à peu près constante et égale à $9,6 \times 10^{-2}$ $\Omega \cdot \text{cm}$ [33].

A partir les résultats de ce tableau qui obtenus en même conditions d'élaboration nous observons que la résistivité de la couche à partir sulfate est la grande, ensuite, la chlorure, acétate et nitrate. On peut dire que, la solution de départ influe sur la résistivité électrique de ces échantillons.

Bibliographie

- [1] Said Benramache, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, Biskra, Algérie, 2012.
- [3] Nesrine Bouchenak Khelladi, Thèse de Doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen, Tlemcen, Algérie, 2014.
- [4] Noua Bouhssira, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, Constantine, Algérie, 2005.
- [5] Abdellatif Bouras, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Messadia de Souk ahrase, Souk ahrase, Algérie, 2013.
- [9] Liu Yang, Thèse de Doctorat, Université Littoral Côte d'Opale de Calais, Calais, Franc, 2012.
- [16] Souria Sammar, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar d'Annaba, Annaba, Algérie, 2011.
- [31] [A. Mosbah](#), [A. Moustaghfir](#), [N. Bouhssira](#), [M.S. Aida](#), [E. Tomasella](#), [M. Jacquet](#), Plasma Surface Engineering, vol 200 (2005) 293–296.
- [32] X.L. Xu, S.P. Lau, J.S. Chen, Z. Sun, B.K. Tay, J.W. Chai, Mater. Sci. Semicon. Proc, vol 4 (2001) 617-620.
- [33] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Opt. Mat, vol 13 (1999) 239-247.
- [34] R. Al Asmar, G. Ferblantier, F. Mailly, P. Gall-Borrut, A. Foucaran, Thin Solid Films, vol 473 (2005) 49-53.



*CONCLUSION
GENERALE*

Conclusion générale

Dans ce travail de mémoire nous avons élaboré et caractérisé des couches minces de ZnO à partir de quatre sources différentes de zinc: chlorure de zinc, acétate de zinc, nitrate de zinc et sulfate de zinc par voie spray pyrolyse sur des substrats de verre.

Afin d'obtenir un maximum d'informations sur nos échantillons, plusieurs caractérisations ont été effectuées. Structurales, les couches ont été analysées par DRX et Raman, alors que les caractérisations optiques et électriques ont été faites par UV-Visible et mesures de deux pointes.

Dans la première partie du travail nous avons réalisé l'étude bibliographique sur l'oxyde de zinc et leurs propriétés: structurales, électriques, optiques..., idée générale sur les couches minces et la méthode de spray pyrolyse ensuite, nous avons décrit les techniques de caractérisations utilisées.

Dans la deuxième partie de notre travail, nous avons réalisé l'étude expérimentale. Au début, nous avons réalisé les étapes d'élaboration: nettoyage des substrats et préparation des solutions pour les quatre sources différentes de Zn à partir de leur masse molaire à concentration 10^{-4} mol/l, ensuite, nous avons déposé les quatre solutions de Zn sous forme de couches minces de ZnO par la méthode de spray pyrolyse dans les mêmes conditions d'élaboration. Le principe de cette technique est très simple, basée sur la pulvérisation des gouttelettes de précurseur sur les substrats chauffés pour réaliser les réactions chimiques entre les ions de zinc (Zn^{++}) et gaz de l'oxygène (O_2), ainsi, se forme la couche mince de ZnO. Les films réalisés ont été effectués sur des substrats en verre pour des raisons de connaissance de ces substrats et pour des raisons économiques.

L'analyse par diffraction de rayon X (DRX) pour contrôler la cristallinité des couches minces, ainsi confirmé à ces méthodes, nous avons ajouté les mesures électriques pour déterminer la résistivité électrique. Les caractérisations optiques dans la région visible de (400 à 800) nm ont montré que les couches minces obtenues sont transparentes, particulièrement la couche mince obtenue à partir d'une source de chlorure de zinc est la plus transparente (environ 80%), par rapport aux autres. Les valeurs des énergies de bande interdite sont déterminées à partir des courbes de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$, le bon résultat de gap optique obtenu est pour la couche mince d'une source d'acétate leur $E_g = 3.7$ eV car, 'il est proche de la valeur 3.3 eV du gap optique de ZnO massif. L'indice de réfraction des

couches minces obtenues varient entre (1.6 et 1.9) où nous trouvons que l'indice de réfraction pour la couche d'une source d'acétate de Zn et d'une source de nitrate de Zn est presque le même. Les caractéristiques électriques des couches minces de ZnO montrent que la résistivité d'ordre 10^{-3} cm.Ω, elle dépend inversement du nombre de porteurs libres et de leur mobilité. Par ailleurs nous avons constaté que les films ZnO préparés par spray, quelque soit la solution de départ sont transparents dans le rayon visible.

Bibliographie

- [1] Said Benramache, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, Biskra, Algérie, 2012.
- [2] Khaled Zhou, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, Biskra, Algérie, 2014.
- [3] Nesrine Bouchenak Khelladi, Thèse de Doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen, Tlemcen, Algérie, 2014.
- [4] Noua Bouhssira, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, Constantine, Algérie, 2005.
- [5] Abdellatif Bouras, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Messadia de Souk ahrase, Souk ahrase, Algérie, 2013.
- [6] Saâd Rahmane, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, Biskra, Algérie, 2008.
- [7] Mostefa Maache, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, Biskra, Algérie, 2014.
- [8] Stéphane Brochen, Thèse de Doctorat, Université Grenoble, France, 2013.
- [9] Liu Yang, Thèse de Doctorat, Université Littoral Côte d'Opale de Calais, Calais, Franc, 2012.
- [10] El-Hachmi Benyahla, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, Constantine, Algérie, 2011.
- [11] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, *App. Phys. Lett*, vol 80 (2002) 3518–3522.
- [12] S. Benramache, B. Benhaoua, *Superlattices and Microstructures*, vol 52 (2012) 807-815.
- [13] P. Baud, H. Brusset, J. Joussot-Dubien, J. Lamure, P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, ed. M.e. Cies, vol. 5. (1962) 188.
- [14] Sihem Abed, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, Constantine, Algérie, 2005.
- [15] Kevin Laurent, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, Paris, Franc, 2008.
- [16] Souria Sammar, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar d'Annaba, Annaba, Algérie, 2011.
- [17] Abdellah Moustaghfir, Thèse de Doctorat, Université Blaise-Pascal d'Aubière, Aubière, France, 2004.
- [18] W. Gopel, J. Pollmann, I. Ivanov, B. Reihl, *Phys, Rev. B: Condens. Matter*, vol 26 (1982) 50- 3144.

- [19] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, vol 348 (1999) 165-172.
- [20] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Cryst. Res. Technol*, vol. 35 (2000) 1193-1202.
- [21] N. Y. Graces, L. Wang, M. M. Chirila, L. E. Halliburton, N. C. Giles, *Mat. Res. Symp. Proc*, vol (2003) 78 - 92.
- [22] Oumelkheir Babahani, Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah d'Ouargla, Ouargla, Algérie, 2013.
- [23] Mourad Attallah, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, Constantine, Algérie, 2010.
- [24] Romain Bachelet, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, Limoges, France, 2006.
- [25] Saliha Elhelli, Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah d'Ouargla, Ouargla, Algérie, 2014.
- [26] Wael Hamd, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, Limoges, France, 2009.
- [27] Tawous Kacel, Mémoire Magister, Université Ferhat Abbas de Sétif, Sétif, Algérie, 2007.
- [28] Céline Viazzi, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III – Paul Sabatier, Toulouse, Franc, 2007.
- [29] Y.Jin Kang, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol 96 (2012) 137–140.
- [30] Salim Chelouche, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas de Sétif, Sétif, Algérie, 2012.
- [31] A. Mosbah, A. Moustaghfir, N. Bouhssira, M.S. Aida, E. Tomasella, M. Jacquet, *Plasma Surface Engineering*, vol 200 (2005) 293–296.
- [32] X.L. Xu, S.P. Lau, J.S. Chen, Z. Sun, B.K. Tay, J.W. Chai, *Mater. Sci. Semicon. Proc*, vol 4 (2001) 617-620.
- [33] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Opt. Mat*, vol 13 (1999) 239-247.
- [34] R. Al Asmar, G. Ferblantier, F. Mailly, P. Gall-Borrut, A. Foucaran, *Thin Solid Films*, vol 473 (2005) 49-53.

Résumé : L'oxyde de zinc est un matériau semi conducteur à gap direct (3,37 eV). Vu leurs propriétés électroniques, optiques, piézoélectriques..., les couches minces de ZnO trouvent plusieurs applications telles que: cellules solaires, capteurs à gaz, capteurs piézoélectriques, guides d'ondes ...etc. Les couches minces ZnO peuvent être élaborés par plusieurs techniques, il faut citer : évaporation thermique, pulvérisation cathodique, sol gel, ablation laser...etc. Dans ce travail, des couches minces d'oxyde de Zinc ont été déposées par la technique de spray pyrolyse sur des substrats en verre à partir de quatre sources différentes de zinc: chlorure de zinc, acétate de zinc, nitrate de zinc et sulfate de zinc. Au début nous avons préparé des solutions pour chaque source à partir de leur masse molaire, ensuite, nous avons déposé ces solutions dans les mêmes conditions (molarité, température, temps, flux et pression) et en fin nous avons étudié les caractérisations des couches minces obtenues. L'analyse par la spectroscopie UV-Visible montre que les films de ZnO d'une source de chlorure, acétate et nitrate ont de fortes transparences dans le visible. Par contre le film d'une source de sulfate est de faible transparence. A partir des courbes nous avons déduit les gaps optiques E_g des films, le bon résultat obtenu était pour le film où nous avons utilisé la source d'acétate $E_g = 3.7$ eV.

Mots Clés: Oxyde de zinc, couches minces, spray pyrolyse, DRX.

المخلص. تحضير ووصف الطبقات الرقيقة لأوكسيد الزنك بواسطة الرش بالانحلال الحراري.

أوكسيد الزنك مادة نصف ناقلة ذات فاصل طاقي مباشر (3.37eV). نظرا لخصائصه الالكترونية، البصرية و البيزوكهربائية، الطبقات الرقيقة ZnO لها عدة تطبيقات مثل: الخلايا الشمسية، كاشف الغاز، الكواشف البيزوكهربائية والدليل الموجي... الخ. طبقات الرقيقة ZnO يمكن تحضيرها بعدة تقنيات نذكر منها: التبخير الحراري، الرش المهبطي، صول-جل والقصف بالليزر... الخ. في هذا العمل الطبقات الرقيقة لأوكسيد الزنك تم تحضيرها بتقنية الرش بالانحلال الحراري على مساند زجاجية ابتداء من أربعة مصادر مختلفة للزنك (كلوريد الزنك، أسيتات الزنك، نترات الزنك وكبريت الزنك). في البداية حضرنا المحاليل لكل مصدر ابتداء من كتلته المولية، ثم قمنا بترسيب هذه المحاليل في نفس الشروط (التركيز، درجة الحرارة، وقت الترسيب، التدفق و الضغط) وأخيرا قمنا بدراسة خصائص الطبقات الرقيقة المتحصل عليها. التحليل بواسطة مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية يبين أن الطبقات الرقيقة ZnO المحضرة من كلوريد الزنك، أسيتات الزنك ونترات الزنك تظهر شفافية كبيرة في المجال المرئي. من خلال المنحنيات استنتجنا الفصل الطاقي للطبقات أين كانت النتيجة الأحسن التي تحصلنا عليها من الطبقة الرقيقة المحضرة من مصدر أسيتات الزنك $E_g = 3.7$ eV.

الكلمات المفتاحية: أوكسيد الزنك، الطبقات الرقيقة، الرش بالانحلال الحراري، انعراج الأشعة السينية.

Abstract: ELABORATION AND CHARACTERIZATION OF THIN FILMS BY SPRAY PYROLYSIS

Zinc oxide is a direct gap semiconductor material (3.37 eV). Given their electronic properties, optical, piezoelectric ... the ZnO thin films are several applications such as: solar cells, gas sensors, piezoelectric sensors, waveguides ... etc. The ZnO thin films can be prepared by several techniques, we must mention: thermal evaporation, sputtering, sol gel, laser ablation ... etc. In this work, the zinc oxide thin films were deposited by spray pyrolysis technique on glass substrates from four different sources of zinc: zinc chloride, zinc acetate, zinc nitrate and zinc sulfate. At first we prepared the solutions for each source from their molar mass, then we deposited these in the same conditions (molar, temperature, time, flow and pressure) and at the end we studied the characterization of thin films obtained. The analysis by UV-Visible spectroscopy shows that the ZnO film of a source of chloride, acetate and nitrate is strong transparent in the visible against the film to a source of sulfate is the low transparent. From the curves we deduced the optical gaps E_g movies, the good result was obtained for the film where we used acetate source $E_g = 3.7$ eV.

Keywords: Zinc oxide, thin films, spray pyrolysis, DRX.