



Université KasdiMerbah Ouargla



Faculté des Hydrocarbures, Energies

Renouvelables, des sciences de la Terre et de l'Univers

Département des EnergiesRenouvelables

Mémoire

Présenté pour l'obtention d'un diplôme de **master**

Filière :Génie mécanique

Spécialité :Energies Renouvelable En Mécanique

Thème

Elaboration et caractérisation des couches minces ZnO pour les applications des fenêtres intelligentes

Soutenu publiquement le : 10/06/2024

Présenté par :

- ❖ AZIZI Mohammed Ziad
- ❖ BEN SEDDIK Ahmed Karam

Soumis au jury composé de :

NECIB Hichem	M.C.A	U.K.M Ouargla	Président
CHAHINEZ Zoubeidi	M.C.B	U.K.M Ouargla	Examinateur
GHARBI Brahim	M.C.B	U.K.M Ouargla	Encadreur
BRELLA Maroua	M.A.B	U.K.M Ouargla	Encadreur

AnnéeUniversitaire : 2023/2024

Dédicace

Louange à Dieu pour son accomplissement et grâce à Dieu au début et à la fin. Offrez-moi de sortir

A mon père, qui m'a accompagné, mon frère et ma sœur à chaque pas que j'ai fait.

A ma mère chaleureuse, ma chaleur qui ne m'a jamais quittée, et ma journée ne s'achève pas sans elle.

A mes frères et sœurs qui sont toujours avec moi et me soutiennent tout au long de ma carrière éducative.


au Professeur Directeur. (Gharbi Brahim) Tous les professeurs qui me connaissent, me guident et m'encouragent.

La première étape et la dernière étape, pour ceux qui, au cours des années passées, ont (Abdou & Rami)






Remerciements



Premièrement et avant tout on remercie ALLAH le tout-puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Ce mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire de Rayonnement et Plasmas et Physique des Surfaces (LRPPS) du département de physique de l'Université KasdiMerbah Ouargla.



Tout d'abord, nous exprimons notre gratitude profonde et nos sincères remerciements à ALLAH le Tout Puissant, qui nous a donné le courage et la force pour surmonter les difficultés rencontrées tout au long de nos études.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à notre encadreur, le Dr. GHARBI Brahim, dont l'expertise dans le domaine a été une source d'inspiration constante et qui nous a motivé à poursuivre une carrière dans ce domaine passionnant

Nous sommes très reconnaissants à tous ceux qui nous ont enseigné une lettre et nous ont guides sur la voie du succès, nous sommes reconnaissant à nos parents, nos enseignants et nos collègues.



N° de figure	Titre de figure	N° de page
I.1	Oxyde de zinc(ZnO) massif sous forme naturelle (a)et poudre (b)	07
I.2	Les phases de ZnO : (a) Rocksalt , (b) Zinc blende , (c) Wurtzite	08
I.3	Représentation des bandes d énergie de ZnO	10
I.4	Bande d'énergie du ZnO et divers semi conducteurs en fonction de leur paramètre de maille	11
I.5	Principe defonctionnement d'un capteur de gaz [25]	12
I.6	Schéma de la structure d'une cellule solaire	13
I.7	Fenêtres intelligentes	14
II.1	Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces.	24
II.2	Technique de dépôt des couches minces.	24
II.3	Schéma du principe de la pulvérisation.	26
II.4	Configuration d'une cathode magnétron	26
II.5	Schéma général de spray pyrolyse	27
II.6	Schéma de la technique de pulvérisation spray pyrolyse, (b) dispositif de spray pyrolyse.	29
II.7	une famille de plan hkl	31
II.8	Principe de Brag	31
II.9	Spectre de diffraction de rayon X selon la fiche (ASTM)	32
II.10	Schéma de principe du diffractomètre.	33
II.11	Schéma du dispositif de spectroscopie linges noires.	34
II.12	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visibleincident (hv) pour calculer le gap de bande	36
II.13	Une photo prise dans l'un des laboratoires du CRAPC pour l'appareil de MBE	37
II.14	la courbe de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie de photon incident (hv) pourcalculer le gap de bande	38
II.15	Dispositif de mesure de l'effet Hall.	39
II.16	Trajectoire d'une particule chargée en présence d'un champ magnétique(a). Principe de l'expérience de Hall sur un échantillon massif (b)	39
III.1	Préparation des échantillons	43

III.2	la méthode de pulvérisation et l'échantillon	44
III.3	l'appareil de UV-Visible	45
III.4	Spectres de transmission optique des films ZnO 1et ZnO2	45
III.5	Spectres d'absorption des films ZnO 1et ZnO 2	46
III.6	Echantillon de ZnO 2 (V=10)	47
III.7	Echantillon de ZnO 1 (V=20)	48

Liste des tableaux

N° de tableaux	Titre de tableaux	N° de page
I.1	Propriétés générales de ZnO	07
I.2	Propriétés cristallographiques de ZnO	09
I.3	Quelques propriétés électriques de ZnO	10
I.4	Quelques propriétés optiques de ZnO	11

Sommaire

N°	Titre	Page
	Dédicace	I
	Remercîments	II
	Listes des figures	III
	Listes des tableaux	IV
	Sommaire	V
	Introduction general	02
Partiethéorique		
Chapitre I : Généralités sur les Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)		
I.1	Historique	06
I.2	Oxyde de Zinc	07
I.2.1	Propriétés Structurales et Cristallographiques de ZnO	08
I.2.2	Propriétés électroniques de ZnO	09
I.2.3	Propriétés optiques de ZnO	11
I.3	Applications de l'oxyde de Zinc	12
I.3.1	Capteurs de gaz	12
I.3.2	Cellules solaires	12
I.3.3	Autres application	13
	Référence	18
Chapitre II: Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation		
II.1	Introduction	23
II.2	Méthodes d'élaboration	23
II.2.1	Méthodes physiques	25
II.2.1.1	Dépôt physique en phase vapeur (PVD)	25
II.2.1.2	Dépôt par pulvérisation cathodique	25
II.2.2	Méthode chimique	27
II.2.2.1	Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	27
II.2.2.2	Spray pyrolyse	28
II.2.2.3	Préparation des substrats	30
II.3	Techniques de caractérisation	30
II.3.1	Diffraction des rayons X	30
II.3.1.1	Principe de diffraction des rayons X	32
II.3.1.2	Taille des particules	33
II.3.2	Spectroscopie des raies noires	33
II.3.3	Spectroscopie IUV	35

II-3.4	Épitaxie par jet moléculaire (MBE)	37
II.4.1	Déterminer le coefficient d'absorption	37
II.4.2	Déterminer la bande interdite optique	38
II.5	Principe de Mesures de l'effet Hall	38
Référence		40
PartiePratique		
Chapitre III : : Résultats et discussions		
III.1	Introduction	43
III.2	Outils et matériaux utilisés	43
III.3	Préparation des solution	44
III.3.1	Principe de la spectrophotométrie UV Visible	45
III.4	Résultants	46
III.4.1	Résultant et analyse de spectroscopie UV-visible	46
III.4.2	Résultant et analyse de spectroscopie MBE	47
Référence		50
Conclusion general		52
Résumé		54

Introduction General

Introduction Général

Le rôle crucial de la technologie des semi-conducteurs dans notre vie quotidienne réside dans ses caractéristiques uniques qui en font l'un des plus importants, et parmi les principaux semi-conducteurs, on peut citer les oxydes conducteurs transparents (TCO), qui sont considérés comme des matériaux de base. La contribution de l'industrie des couches minces au développement de divers domaines a suscité l'intérêt de nombreux chercheurs.

Le domaine de l'électronique, de l'optoélectronique et des batteries, des réactifs et des photo catalyseurs sont des domaines commerciaux et de recherche [1]. Dès la seconde moitié du XVIIe siècle.

La couche mince est essentielle dans les études théoriques et appliquées en physique du solide, en raison de sa double caractéristique de transparence. Un champ visuel élevé en plus d'une conductivité électrique élevée.[2] L'oxyde de zinc (ZnO) fait partie de la famille des oxydes conducteurs transparents de type II-VI.

Il s'agit d'un des plus importants oxydes métalliques basiques, avec une conductivité naturelle de type P. Les deux oxydes sont perçus comme inoffensifs et accessibles. Dans une grande partie de la nature, les scientifiques ont récemment employé les deux oxydes sous différentes formes. Dans de nombreux domaines technologiques, les fines bandes sont utilisées pour transporter la quantité utilisée et modifier les propriétés physiques. Les matériaux de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de nickel sont réputés pour leurs caractéristiques et leurs perspectives prometteuses dans le domaine des applications optiques. Ceci est principalement influencé par l'état de surface et la valence en oxygène des cristaux, et les caractéristiques diffèrent en fonction des techniques de préparation des films minces.

Ce travail est divisé en trois chapitres :

Le chapitre initial traite des caractéristiques physiques (structurelles, électriques, optiques, des oxydes conducteurs transparents étudiés (ZnO et NiO), ainsi que de leurs applications.

Les techniques de production (pulvérisation thermochimique) et les différentes méthodes d'analyse de cette étude ont été décrites dans le deuxième chapitre. La structure cristalline a été déterminée en utilisant la diffraction des rayons X, la transmission a été mesurée à l'aide de la spectroscopie ultraviolette et visible, l'indice de réfraction et l'épaisseur ont été mesurés à l'aide de la spectroscopie de lignes noires, et enfin l'effet Hall a été utilisé pour évaluer la résistivité électrique, la mobilité et la concentration. Les personnes chargées.

Introduction General

Dans le chapitre 3, nous abordons les résultats expérimentaux concernant les échantillons en utilisant la méthode de dépôt appliquée.



Chapitre I :

Généralités sur les oxydes Transparents Conducteurs (TCO)



Chapitre I: Généralités sur les oxydes Transparents Conducteurs (TCO)

I.1. Historique :

L'histoire du Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) a commencé avec le scientifique allemand Karl Baedeker en 1907 lorsqu'il a observé une fine couche transparente et conductrice, Oxyde de cadmium (CdO), mais de réels progrès dans ce type d'oxyde sont apparus avec la découverte de l'oxyde d'étain (SnO₂).

En 1931 cet oxyde a été inoculé avec de l'antimoine, (SnO₂:Sb, chlore), (Cl et fluor) (F) en 1946, 1947 et 1951 respectivement. Entre 1940 et 1950, d'autres études se sont concentrées sur le développement de l'oxyde d'indium « In₂O₃ ».

Des études ont conduit à la découverte d'oxyde d'indium dopé à l'oxyde d'étain, connu sous le nom d'« oxyde d'étain d'indium ITO ».

« John M. Mochel a étudié en 1951 et 1953 les propriétés optiques et électriques de l'oxyde de zinc par le scientifique", "E. Scharowsky. Ces dernières années ont vu l'étude et le développement de « TCO » à base d'indium et de zinc, jusqu'à ce qu'elle préparation d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium pour la première fois en 1971, qui présentait des propriétés similaires à celles de « ITO ».

Le conducteur transparent composite est composé d'un mélange de plusieurs matériaux (In, Zn, Cd, Sn et Ga) en année 1990 [1-5].

L'une des méthodes utilisées pour développer ces oxydes (TCO) est la méthode de pulvérisation thermochimique. Aujourd'hui, ces méthodes se sont développées.

Il est élargi pour inclure à la fois le laser pulsé, le spray cathodique et la solution gélatineuse. L'étude du TCO a commencé de manière significative depuis le début 1950 après JC avant d'être relativement négligé en après 1970, puis il a connu un grand renouveau et un grand intérêt en après 1990.

Les oxydes transparents de type n sont largement utilisés dans les domaines technologiques et scientifiques et restent le meilleur choix dans le domaine de l'électro-optique.

En séparant leurs propriétés optiques et électriques.

Tableau I. 1: Propriétés générales de ZnO

Propriétés	Valeur
Masse molaire (g/mol)	81.37
Solubilité dans l'eau (mg/L)	Soluble [2]
Point de fusion (C°)	1975[3]
Enthalpie de formation à 298 K	-348.3
Entropie S ₀ (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	43.6
Capacité calorifique C _p (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	40.3[4]44.7 à 300K ou 50.6 à 800 K [5]
Conductivité thermique (Wcm ⁻¹ K ⁻¹)	0.54[5]

I.2. Oxyde de Zinc

L'oxyde de zinc (**Figure I.1**) joue un rôle crucial dans la transition des métaux, connu sous le nom de « Zincite », présentant une structure de réseau hexagonale HCP. Il se manifeste sous une forme d'un liquide blanc, floconneux, qui se jaunit à la chaleur [1], C'est un semi-conducteur du groupe (II-VI) et de type n.

(a) (b)



Figure I.1. Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et poudre (b)

Il possède de multiples caractéristiques qui en font un semi-conducteur, telles que des caractéristiques (magnétiques, optiques, électroniques et chimiques, etc.) qui lui permettent d'être utilisées dans différentes applications, notamment dans le domaine de l'optoélectronique dans le domaine de l'UV visible.

I.2.1. Propriétés Structurales et Cristallographiques de ZnO

La formule ZnO de l'oxyde de zinc est constituée d'atomes d'oxygène et de zinc. Les trois phases cristallographiques de l'oxyde de zinc sont la phase Blende, la phase Rocksalt, la phase Zincblend et le phase Wurtzite (Figure I.2). La cristallisation selon la structure hexagonale compacte du type Wurtzite a été examinée.

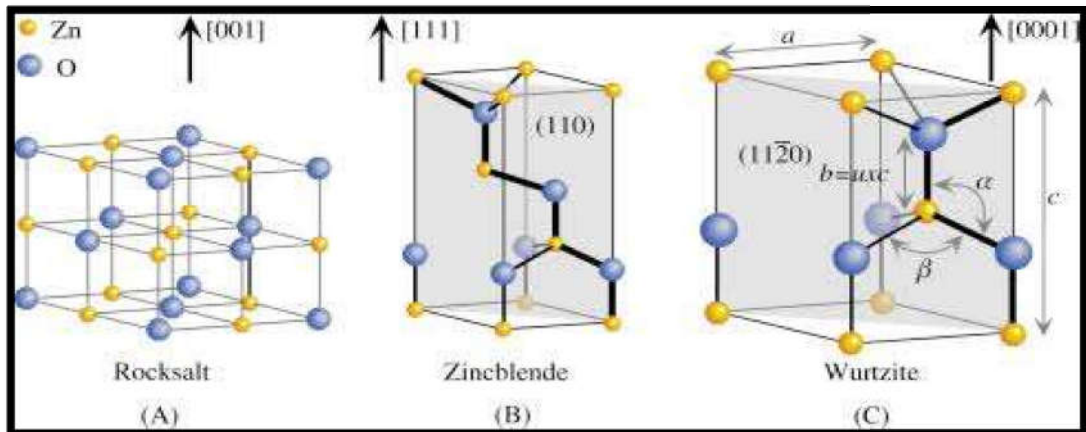


Figure I. 2. Les phases de ZnO : (a) Rocksalt, (b) Zinc blende, (c) Wurtzite

Dans des conditions ambiantes, la structure de Wurtzite est la plus stable thermodynamique (Figure I.2). La structure de Wurtzite peut être transformée en structure de sel de roche sous pression élevée [6]. Toutefois, sous la décompression, le sel de roche ne revient pas à la structure de Wurtzite à la température ambiante, uniquement à des températures élevées. La structure de Wurtzite appartient au groupe d'espace $P6mc$. Avec des constantes de cellules d'unité :

- ✓ $c = b = 3.249 \text{ \AA}$ et $c = 5,207 \text{ \AA}$, où $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$. [6, 7]
- ✓ Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène dans les coins d'un tétraèdre et

Inversement, adoptant une structure de paquet fermée hexagonale. Les rayons ioniques pour

- ✓ Zn^{2+} et O^{2-} sont : $R(Zn^{2+}) = 0.74 \text{ \AA}$; $R(O^{2-}) = 1.24 \text{ \AA}$.

Les positions des atomes de la maille élémentaire sont : [8]

Zn^{2+} : $(0, 0, 0)$; $(1/3, 2/3, 1/2)$.

- ✓ O^{2-} : $(0, 0, 3/8)$; $(1/3, 2/3, 7/8)$

Chapitre I: Généralités sur les oxydes Transparents Conducteurs (TCO)

Il existe une relation entre le rapport (c/a) et le paramètre u , quand le rapport (c/a) diminue, le paramètre u augmente de manière.

$u=0.375$ dans une structure de Wurtzite en hexagonale idéale est défini comme la longueur de liaison Zn-O parallèle à l'axe C (Figure I.2).

a, c : Paramètres cristallins.

Tableau I. 2. Propriétés cristallographiques de ZnO

Propriété	Valeur
Paramètre cristallin (Å)	$a=3.24$ $c=5.20$
Groupe d'espace	P6mc
Coordination (z)	2
Densité volumique (g/cm³)	5.7

I.2.2. Propriétés électroniques de ZnO

Parmi tous les membres de sa famille, le ZnO est considéré comme le semi-conducteur le plus adapté pour les propriétés UV-Visible à température ambiante. La caractéristique principale de la structure de la bande de ZnO réside dans sa présence d'un écart de gap direct. Ces situations Les états vides au-dessus de l'écart sont appelés la bande de valence, tandis que les états remplis sont appelés la bande de conduction.

Dans le cas du ZnO, le bord de la bande conduction se situe dans l'espace réciproque de la zone de Brillouin au point Γ ($k=0$), ce point correspond également à la valeur K de la bande valence. Puisque pour le ZnO, la bande de valence et les bords de bande de conduction se manifestent à des valeurs K identiques. Sur le nomme ce matériau semi-conducteur de gap direct [9, 10], on peut observer six bandes de valence allant de -6 à 0 eV. La structure de la bande est influencée par l'orbitale 2p de l'oxygène, qui est responsable de la formation de ces six bandes de valence (Figure I. 2).

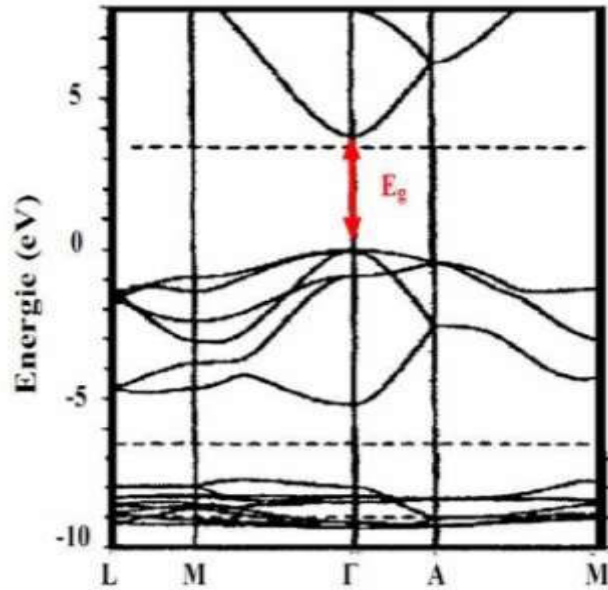


Figure I. 3. Représentation des bandes d'énergie de ZnO

Les configurations électroniques de zinc et de l'oxygène sont:

Zn: 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶4s²3d¹⁰

O: 1s²2s²2p⁴

La réaction (6) montre la formation de ZnO stœchiométrique : $Zn^{++} + O^2 = ZnO$



Tableau I.3. Quelques propriétés électriques de ZnO

Propriété	Valeur
Conductivité σ (Ωcm)	$10^{-1} > 10^3$
Résistivité ρ (Ωcm)	$10^5 - 10^{-3}$
Mobilité μ ($\text{cm}^2 / \text{V.s}$)	$10 - 10^2$
Densité électronique N (cm^{-3})	$10^{18} - 10^{20}$
Energie E_g (eV)	3.2-3.3
Constante diélectrique	$\epsilon_{11}=8.33, \epsilon_{33}=8.84$ [11]

I.2.3. Propriétés optiques de ZnO

ZnO est un matériau transparent ayant un gap direct, possédant une large bande interdite d'environ de 3,37 eV sous forme massif à température ambiante [12]

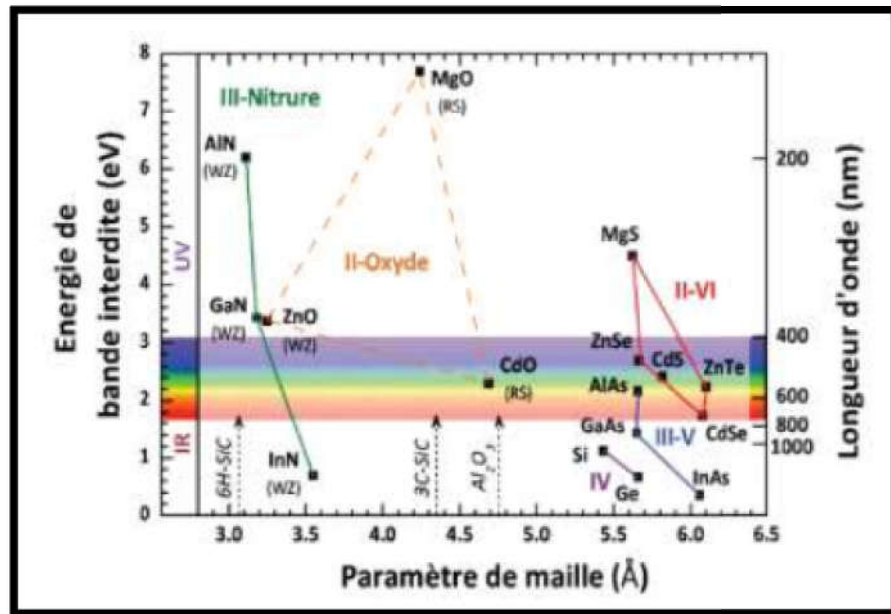


Figure I.4. Bande d'énergie du ZnO et divers semi-conducteurs en fonction de leur paramètre de maille (13)

Une autre propriété importante d'oxyde de zinc est susceptible de laisser passer la lumière visible jusqu'à 90% dans le cas d'une meilleure qualité cristalline il est sa forte transmittance, le ZnO est sa forte liaison exciton que de l'ordre de 60 meV. Sous forme de couche mince les propriétés optiques d'oxyde de zinc dépendent des conditions de préparations, la méthode de dépôt utilisée. Le traitement thermique appliqué, l'épaisseur de la couche, le type et la concentration du dopant, et le type du substrat utilise. L'indice de réfraction de ZnO sous forme de couche mince à une valeur qui varie entre 1.90 et 2.20 [14].

Tableau I. 4. Quelques propriétés optiques de ZnO

Propriétés	Valeur
Transmittance (%)	>90%
Coefficient d'absorption α (cm ⁻¹)	10 ⁴
Indice de réfraction n	1.90 et 2.20 [14]
Energie de liaison d'excitation (meV)	60

I.3. Applications de l'oxyde de Zinc

I .3.1. Capteurs de gaz

Un capteur de gaz est un élément qui convertit une donnée quantitative ou qualitative en un signal électrique symbolique d'une interaction chimique ou d'un processus entre le gaz analysé et il. Les capteurs semi-conducteurs sont constitués d'une couche qui est sensible au gaz à repérer. Ainsi, donc. La détection de gaz sur un matériau semi-conducteur repose sur des réactions d'oxydation et de réduction entre les molécules d'oxygène et de gaz, ce qui entraîne une variation de la résistance électrique du matériau. Les oxydes semi-conducteurs sont les matériaux les plus utilisés comme détecteurs [23-24] .

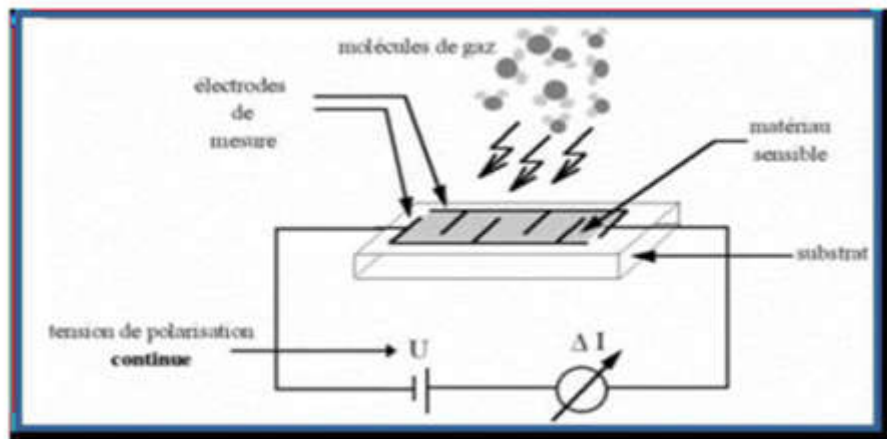


Figure 1.5 : Principe de fonctionnement d'un capteur de gaz [25]

I.3.2.Cellules solaires

Les cellules photovoltaïques sont des dispositifs composés de matériaux semi-conducteurs capables de convertir l'énergie solaire en électricité. L'effet photovoltaïque du matériau utilisé est responsable de cette transformation, permettant ainsi de capter l'énergie des photons reçus et de libérer des porteurs de charge de la bande de valence vers la bande de conduction [26]. De nos jours, la majorité des cellules solaires sont fabriquées en silicium. L'oxyde de zinc peut être utilisé comme une électrode transparente sur la couche supérieure "front contact" dans cette application afin de permettre le passage du courant électrique à travers le composant tout en laissant passer la lumière. Graphique 1.5.

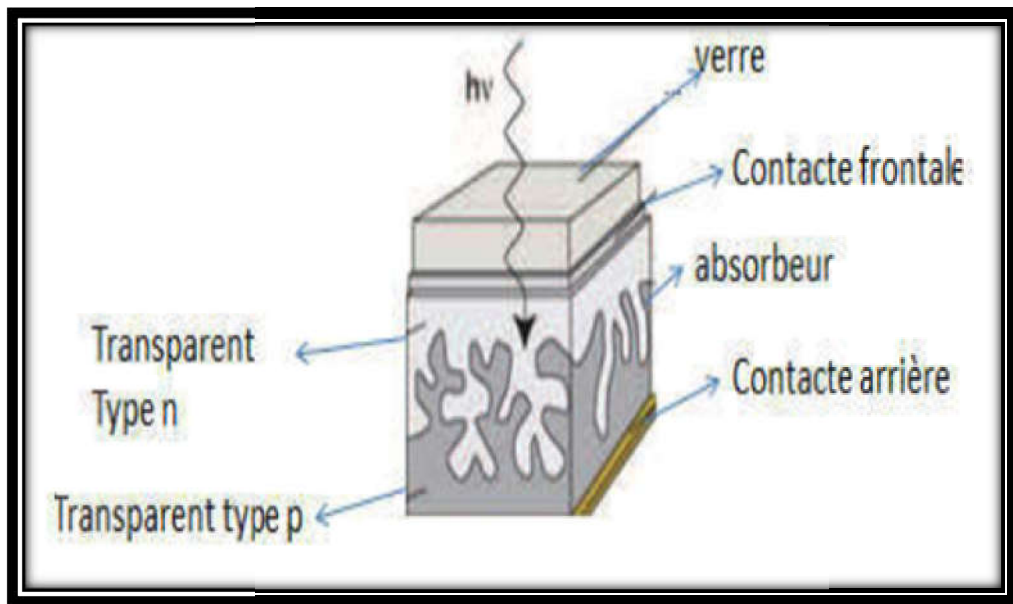


Figure I.6: Schéma de la structure d'une cellule solaire

I.3.3. Autres applications

Quant aux applications de ZnO, NiO ces matériaux sont très recommandés pour un grand nombre d'autres applications :

- ✓ Photo catalyse
- ✓ LED
- ✓ **Fenêtres intelligentes**
- ✓ Guide d'onde optique.

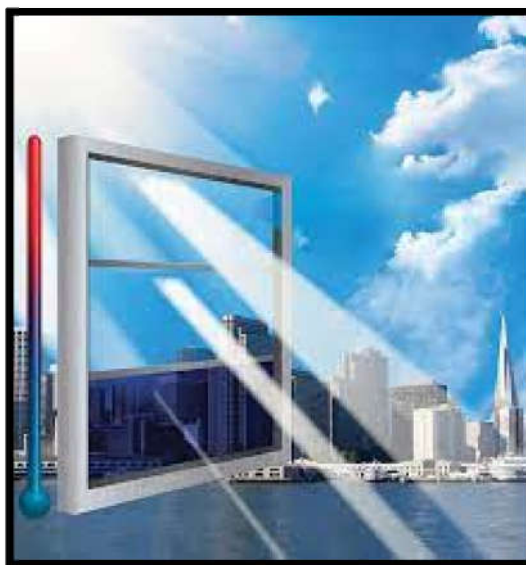


Figure 1.7: Fenêtres intelligentes

Chapitre I: Généralités sur les oxydes Transparents Conducteurs (TCO)

Les fenêtres jouent un rôle important dans l'introduction de la lumière naturelle dans votre maison. Autrefois de petite taille pour réduire les pertes caloriques, maintenant regardez beaucoup de fenêtres. Comme pour le reste de la maison connectée, les fenêtres ont une fonctionnalité intelligente. Des fenêtres qui redonnent de l'énergie. Étant donné que les fenêtres intelligentes échouent à rester dans le mur, il est important de les traiter. À l'heure actuelle, les fenêtres au feu sont devenues plus efficaces, ce qui permet d'absorber mieux la chaleur.

De cette façon, lorsque les rayons du soleil se déplacent à travers les fenêtres, le verre reçoit de la chaleur et la conserve à l'intérieur. Cela permet d'économiser jusqu'à 30% de chaleur. En plus des réductions obtenues, le verre intelligent est devenu une nouvelle source d'énergie grâce aux petites cellules aériennes installées autour du verre.

Référence

- [1] Mémoire Master Académique Gasmi Souhir [1] W. D. Vann, R. L. Wagner, and A. W. Castleman, Jr., Gas-Phase Reactions of Nickel Oxide Clusters with Nitric Oxide. 1. Formation of Nitrogen Dioxide on Nickel Oxide Cluster Anions, *J. Phys. Chem. A*, 102, 1708-1718 (1998).
- [2] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouane, M. Troyon Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped and tin-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis *Materials Chemistry and Physics* 80 438–445 (2003).
- [3] A. Moustaghfir, thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (2004).
- [4] Y. Igasaki and H. Saito, “Substrate temperature dependence of electrical properties of ZnO:Al epitaxial films on sapphire (1⁻210),” *J. Appl. Phys.*, vol. 69, pp. 2190–2195, (Feb 1991).
- [5] Anne LENESTOUR, thèse de doctorat, Université Bordeaux I (2006).
- [6] Morkoç, H.; Özgür, Ü. General Properties of ZnO. In *Zinc Oxide*; Wiley-VCH, 2009, pp 1-76.
- [7] Neri, G. First Fifty Years of Chemosensitive Gas Sensors. *Chemosensors* 2015, 3 (1), 1.
- [8] HAFDALLAH Abdelkader, « Dépôt et Caractérisation des Electrodes en Couches Minces Transparentes et Conductrices », thèse de doctorat, Université frères mentour constantine (2016).
- [9] Ivanov and J. Pollmann, *Phys. Rev. B* 24. 7273-7276 (1981).
- [10] W. Göpel, J. Pollmann, I. Ivanov and B. Reihl, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 3144-3150.
- [11] Anne LENESTOUR, thèse de doctorat, Université Bordeaux I (2006)
- [12]- T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, p-Type ZnO Layer Formation by Excimer Laser Doping, *physica status solidi b*, 229, 2, 911(2001).
- [13] A. Janotti et C. G. Van de Walle. « Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor ». *Reports on Progress in Physics* 72.12 (2009), p. 126501 (cf. p. 25, 108, 110– 111).
- [14] A. Moustaghfir, thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (2004).
- [15] Séverine Le PEVEDIC, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie PARIS VI (2007).
- [16] A. PICHARD : annick.pichard@ineris.fr, M. BISSON, N. HOUEIX, G. GAY - B. JOLIBOIS - G. LACROIX, J.P. LEFEVRE, H. MAGAUD, A. MORIN, S. TISSOT, I N E R I S - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 27/07/2006.
- [17] Stefan STANESCU, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg I, (2002).

Chapitre I: Généralités sur les oxydes Transparents Conducteurs (TCO)

- [18] Simon PERUSIN, thèse de doctorat N° d'ordre : 2164, Université TOULOUSE (2004)
- [25][26] [27] Melle BAROUK Somia Université Frères Mentouri Constantine 1
- [19] P. Puspaharajah, S. Radhakrishna, and A. K. Arof, "Transparent conducting lithium-doped nickel oxide thin films by spray pyrolysis technique," *J. Mater.Sci.*, vol. 32, pp. 3001–3006, (1997).
- [20] V. Marcio, P. S. Renan and I. C. Susana, "Synthesis and characterization of stable Co and Cd doped nickel hydroxide nanoparticles for electrochemical applications", *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 16, No.1, (2009), 35-40,
- [21] P. S. Patil, L. D. Kadam, "Preparation and characterization of spray p
- [22] Stefan STANESCU, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg I, (2002).
- [23] Séverine Le PEVEDIC, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-PARIS VI (2007).
- [24] Stefan STANESCU, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg I, (2002).
- [25] RafiaBarir, Boubaker BEN HAOUA, Rachid GHERIANI, Caractérisation Spectroscopique des Couches minces d'oxyde de Nickel (NiO) Elaborées par Spray Pyrolyse.
- [26] M. Belkhir, Structure de bandes à spin polarisé par la méthode des fonctions localisées : application à MnO et NiO ,Thèse de doctorat, Université de Metz (1988).
- [27] S. Benhamida, "Caractérisation Des Couches Minces D'oxyde De Nickel (NiO) Elaoré Par Spray Pyrolyse", Doctoral Thesis, Biskra University, (2018), Algeria
- [28] Randy. L. Huffman, thèse de master de science, université Oregon state (2002).
- [29] H. Sato, T. Minami, S. Takata, and T. Yamada, "Transparent conducting ptypeNiO thin films prepared by magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 236, pp. 27–31, (1993).
- [30] ESTEBAN DAMIAN AVENDANOSOTO, thèse de doctorat, ACTA UNIVERSITATIS UP SALIENSIS UPPSALA (2004).
- [31] Neftalí, A., & Mendoza, C. (2017). Influence of the p-type layer on the performance and stability of thin film silicon solar cells. March.
- [32] D. Mohmed Thesis Presented to obtain the Degree of Doctorate 3rd cycle (LMD) « Physics of thin films Preparation and characterization of Titanium dioxide and Zinc oxide thin films via Sol-Gel (spin coating) technique for optoelectronic applications (2020).
- [33] B. EKÏM SARAÇ, the degree of master of science « Instructural and optoelectronic properties of sol-gel derived nickel oxide thin films », 9-15, (2017).

Chapitre I: Généralités sur les oxydes Transparents Conducteurs (TCO)

[44] Magazine de l'Orient arabe <https://m.al-sharq.com/article/10/02/2022>[45] Extrait du magazine Al-Hikma pour le Moyen-Orient <https://daralhikma.org/index.php/>



Chapitre II:

Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation



II.1. Introduction

Il est possible de réaliser la synthèse des couches minces en utilisant différentes méthodes d'élaboration.

Dans ce chapitre, nous exposerons quelques méthodes d'élaboration expérimentales, parmi les plus couramment employées pour obtenir une couche mince d'oxydes transparents conducteurs. Nous nous concentrons également sur certaines méthodes de caractérisation afin d'analyser quelques caractéristiques générales de nos films.

Nous exposons notre méthode de stockage, puis nous précisons nos conditions de stockage et l'impact de ces conditions sur la structure, la composition chimique, la microstructure et les caractéristiques opto-électriques de nos échantillons.

Nous allons également expliquer les différentes étapes de production des couches minces d'oxyde de zinc et d'oxyde de nickel, notamment la méthode spray utilisée dans notre étude.

II. 2. Méthodes d'élaboration

Une fine couche est une fine couche d'un matériau qui est déposée sur un autre matériau, connu sous le nom de "substrat". Il s'agit généralement de couches d'une épaisseur comprise entre 10 nm et 1 μm . Les propriétés physiques de la plupart des couches atomiques sont perturbées par cette faible distance entre les deux surfaces limites, ce qui entraîne souvent des propriétés très différentes.

Il est clair que plus l'épaisseur est faible, plus cet effet de bi dimensionnalité sera significatif. D'autre part, si l'épaisseur d'une couche mince dépasse un seuil donné, l'effet d'épaisseur sera minime et le matériau retrouvera les caractéristiques bien connues du matériau massif. Le dépôt d'une fine couche se déroule en trois étapes [1] :

- ✓ Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer.
- ✓ Transport de ces espèces de la source vers le substrat.
- ✓ Dépôt sur le substrat et croissance de la couche.

Selon le processus suivi, ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou bien superposées. La figure II.1 illustre, de façon générale, les étapes des procédés entrant dans l'élaboration des couches minces [2].

Chapitre II: Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

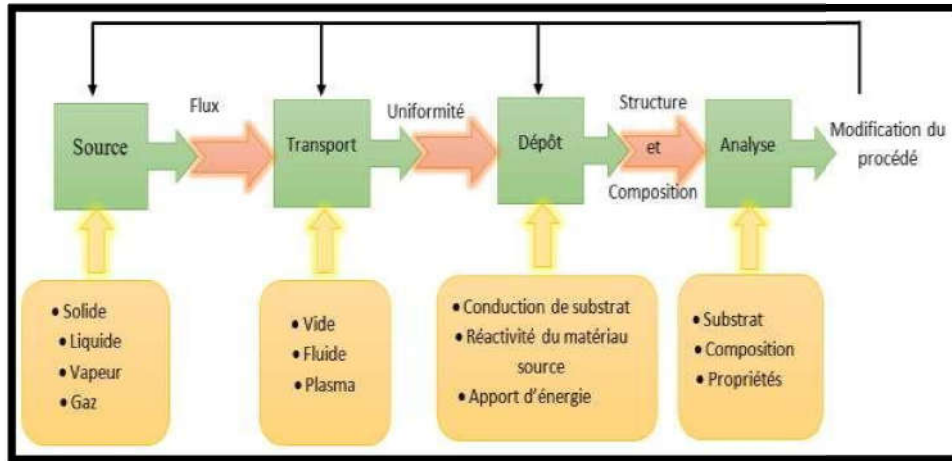


Figure II. 1. Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces.

L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive car les propriétés physiques du matériau en dépendent. Les méthodes d'élaboration peuvent être classées en deux catégories :

- ✓ méthodes physiques.
- ✓ méthodes chimiques.

Les techniques les plus utilisées de dépôts des couches minces d'écoulant de ces deux catégories sont regroupées dans le diagramme (fig. II-2) suivant :

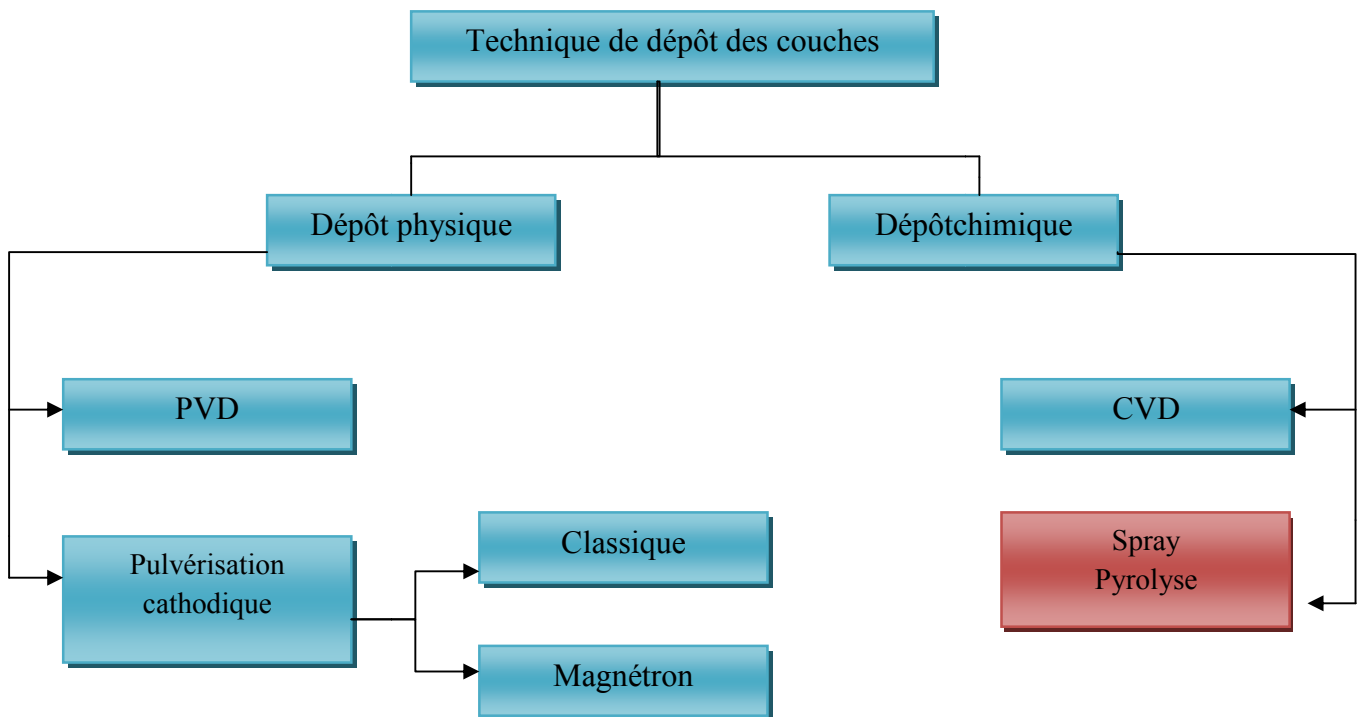


Figure II-2: Technique de dépôt des couches minces.

II-2-1 Méthodes physiques

II-2-1-1 dépôt physique en phase vapeur (PVD)

les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) offrent de nombreux bénéfices par rapport aux dépôts chimiques en phase vapeur (CVD), tels que la densité des films obtenus par PVD et la facilité de contrôle de leur processus de dépôt. Ils ne génèrent pas de pollution atmosphérique, contrairement aux méthodes CVD.

La méthode du PVD implique simplement l'évaporation ou la sublimation du matériau à déposer. Étant placé dans un creuset sous vide, il est soumis à une chaleur élevée en utilisant un filament par effet joule, un faisceau d'électrons intenses et énergétiques, ou encore un laser. Après avoir été évaporé, le matériau se condense sur le substrat, créant ainsi la couche mince souhaitée [56].

II-2-1-2 dépôt par pulvérisation cathodique

❖ Pulvérisation cathodique Classique

Dans cette méthode, le matériau cible, également connu sous le nom de plaque circulaire ou rectangulaire, est fixé à la cathode par collage ou brasure. Il s'agit d'une alimentation continue ou alternative en fonction du type de matériau à déposer. La cible est placée parallèlement à une anode qui sert également de porte substrat, à une distance de quelques millimètres. On introduit dans l'enceinte de dépôt un gaz neutre ou réactif, qui est ionisé par l'action d'un champ électrique entre les deux électrodes (figure II-1). La formation d'un nuage luminescent entre les deux électrodes (plasma) montre l'ionisation du gaz, avec des électrons attirés par l'anode et des ions positifs attirés par la cible (cathode). Donc, ces derniers viendront bombarder et des atomes du matériau seront éjectés et viendront se déposer sur le substrat [57].

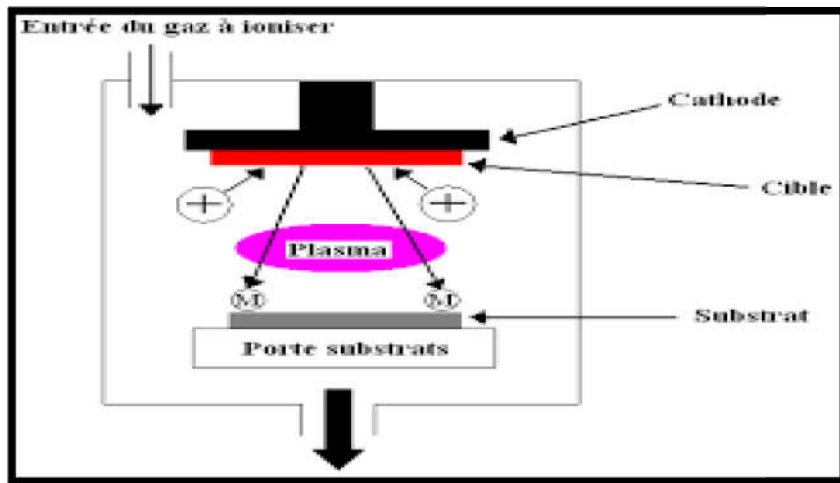


Figure II-3 : Schéma du principe de la pulvérisation. [58]

Le dépôt est influencé par plusieurs paramètres essentiels : la pression du gaz utilisé dans l'enceinte, la puissance de l'alimentation qui influencera la vitesse de dépôt, ainsi que la température du substrat.

❖ dépôt par pulvérisation cathodique magnétron

La pulvérisation cathodique magnétron est une autre variante de la pulvérisation cathodique (voir figure II-3). Dans cette méthode, des aimants créent un champ magnétique pour capturer des électrons dans des boucles fermées. En effet, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique, ce qui augmente considérablement le taux d'ionisation des atomes du gaz près de la cathode. Cela conduit à une pulvérisation plus rapide et donc à un dépôt plus élevé. Grâce à cette méthode, le gaz est ionisé à une pression inférieure à celle de la pulvérisation cathodique traditionnelle, ce qui améliore la pureté des revêtements.

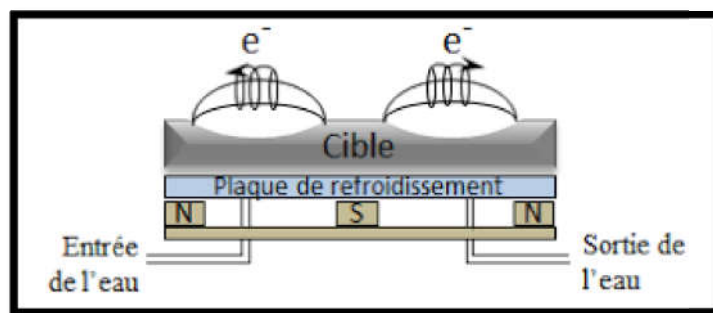


Figure II-4 : Configuration d'une cathode magnétron. [59]

II-2-2 Méthode chimique

II-2-2-1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Comme leur nom l'indique, les méthodes de dépôt chimique en phase vapeur impliquent la création d'un film sur un substrat grâce à des réactions chimiques entre des précurseurs mis sous leurs formes gazeuses grâce à une énergie d'activation. Il est possible de diluer les composés volatils du matériau à déposer dans un gaz porteur, puis de les introduire dans une enceinte où les substrats chauffés sont placés. Le substrat doit être chauffé pour cette réaction chimique, que ce soit par effet joule, induction, radiation thermique ou laser.

Plusieurs facteurs sont pris en compte dans cette méthode, tels que la température, la pression, la présence d'un plasma, la nature des produits volatils, etc. Cela a engendré des variations du CVD traditionnel [64]. Par exemple : L'impact de la pression a engendré les processus suivants : LPCVD permet des dépôts uniformes à basse pression sur des objets de différentes formes, tandis que HPCVD, contrairement à LPCVD, est effectué à haute pression, tandis que APCVD est effectué à pression atmosphérique.

En plus de cela, l'utilisation d'un plasma a permis d'introduire les méthodes suivantes : PECVD, qui utilise un plasma pour obtenir des dépôts à des températures plus basses, ce qui améliore la qualité et la vitesse de dépôt [64], et PJCVD, qui correspond à un jet de plasma.

De plus, le procédé MOCVD, qui utilise des précurseurs organométalliques, permet d'atténuer considérablement les températures de dépôts en raison de la nature des produits volatilisés [65].

Ainsi, la technique CVD offre une multitude de méthodes de dépôt, ce qui en fait un moyen efficace d'obtenir des films de haute qualité en termes de morphologie et de propriétés électriques. Cependant, elle comporte de nombreux désavantages, tels que des problèmes matériels et des dispositifs expérimentaux assez complexes et onéreux.

En plus de cela, il est important de sélectionner des précurseurs qui doivent être à la fois stables en température et suffisamment volatils pour être évaporés. Cependant, le principal désavantage réside dans le fait que des flux considérables de gaz extrêmement toxiques et potentiellement explosifs sont produits lors du dépôt. L'ajout d'un système d'élimination des gaz toxiques assurant un seuil de toxicité inférieur au seuil minimal lors de leur rejet dans l'atmosphère est donc nécessaire à ce dispositif.

II. 2.2.2. Méthode spray pyrolyse

Les couches minces employées dans cette étude ont été fabriquées en utilisant la technique de spray pyrolyse. Cette méthode, qui constitue un moyen de passer de la pulvérisation pneumatique au dépôt chimique en phase vapeur, semble être extrêmement simple et relativement rentable, notamment en ce qui concerne les coûts d'équipement (Figure II. 3).[60]

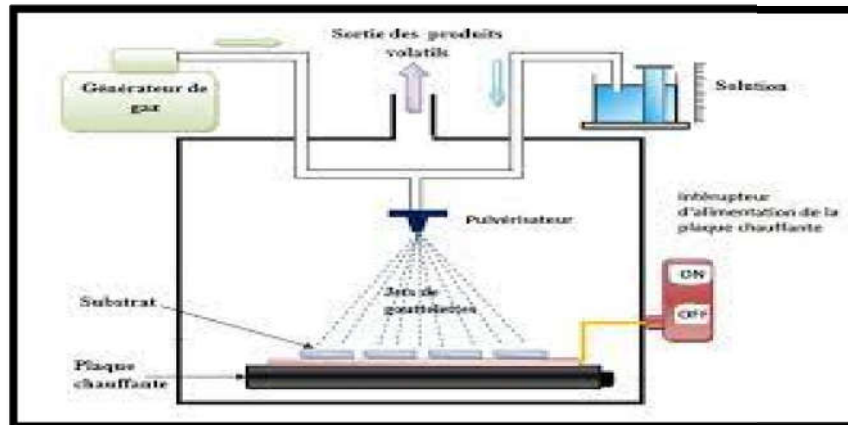


Figure II.5. Schéma général de spray pyrolyse

- ❖ **Les avantages** : de la pyrolyse par pulvérisation sur les autres techniques similaires, résumés par Filipovic, sont (Filipovic, 2012):
 - ✓ La pyrolyse par pulvérisation est rentable et peut être facilement réalisée.
 - ✓ Les substrats avec des géométries complexes peuvent être revêtus.
 - ✓ Les couches déposées sont relativement uniformes et de haute qualité.
 - ✓ Le processus ne requiert pas de hautes températures (jusqu'à ~500 °C).
 - ✓ Ce procédé est reproductible, ce qui lui donne un potentiel de production de masse.
- ❖ **Principe de cette méthode**

On procède par pulvérisation d'une solution contenant des précurseurs sur un substrat chauffé. Un atomiseur produit des petites gouttelettes de la solution pulvérisée sous la pression d'un gaz. Lors de la formation de la couche, la température du substrat joue un rôle crucial en garantissant l'évaporation complète des solvants [4]. La quantité de précurseurs, le volume de la solution à pulvériser et le temps de dépôt déterminent l'épaisseur de la couche. Si les composants ne sont pas toxiques, le dépôt peut être effectué à l'air libre [5] ou dans une enceinte dans le cas contraire [6].

(a)

(b)

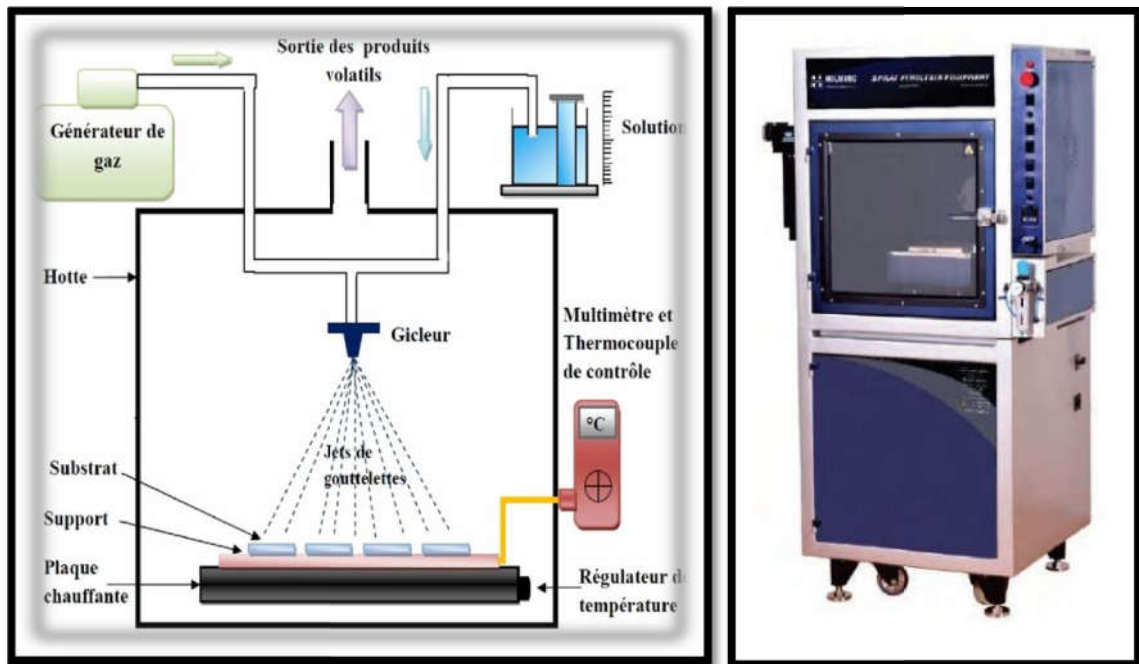


Figure II. 6. (a) Schéma de la technique de pulvérisation spray pyrolyse, (b) dispositif de spray pyrolyse.

- ❖ **Le pulvérisateur (ou gicleur):** est un appareil pneumatique qui utilise de la lucite, une matière en plastique qui résiste aux agressions chimiques causées par les solutions utilisées. L'extrémité inférieure du gicleur est percée de deux canaux, l'un pour la solution et l'autre pour le gaz, qui permettent la pulvérisation de la solution sur les substrats.
- ❖ **Système de chauffage :** Cette structure est composée d'une plaque qui est portée à quelques millimètres au-dessus d'une résistance bobinée à l'intérieur d'un bloc d'argile et qui est insérée dans une cuvette métallique. Son système de régulation permet de réduire au minimum les variations de température à l'équilibre causées par la solution pulvérisée et le flux du gaz porteur, qui a pour fonction de chauffer le substrat jusqu'à la température de formation du composé.
- ❖ **Thermocouple de contrôle :** Un thermocouple Nickel-Chrome-Nickel, installé sur la plaque chauffante et connecté à un thermomètre à température directe, est utilisé pour contrôler la température de la réaction. De plus, nous avons la capacité de mesurer de manière relative la température du substrat pendant la pulvérisation.
- ❖ **Générateur du gaz:** permet de transformer la solution au niveau du gicleur jusqu'au substrat. La conduite du gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent,

Chapitre II: Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer.

II. 2.3. Préparation des substrats

Les dépôts sont réalisés sur des substrats d'environ une épaisseur. La qualité du dépôt et par conséquent celle de l'échantillon sont influencées par la propreté et l'état de surface du substrat. Le nettoyage est donc une étape cruciale : il est nécessaire d'éliminer toute trace de graisse et de poussière, et de vérifier que la surface du substrat ne présente aucune imperfection (rayure, planéité, tache...). Il est essentiel de respecter ces conditions pour assurer une adhérence optimale du dépôt sur le substrat et maintenir une épaisseur constante. Les étapes de nettoyage de ces substrats sont les suivantes :

- ✓ Nettoyage dans l'eau distillée pendant quelques minutes.
- ✓ Lavez bien le substrat dans le méthanol.
- ✓ Nettoyage avec l'acétone.
- ✓ Séchage bien le substrat en utilisant du papier sain.

II.3. Techniques de caractérisations

Dans notre travail de thèse nous avons caractérisé nos couches minces par des plusieurs analyses.

II.3.1. Diffraction de rayon X

On utilise généralement la diffraction des rayons X pour déterminer la nature et la structure des produits cristallisés.

Les rayons X sont un type de rayonnement électromagnétique à haute fréquence qui a été découvert en 1895 par le physicien allemand Wilhelm Röntgen. En 1912, le physicien Laue a déterminé la longueur d'onde des rayons X en utilisant un réseau cristallin.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre, en se basant sur la géométrie Bragg Brentano (θ - 2θ) Figure (II-6), à partir d'une source de radiation Cu K α avec une longueur d'onde de $\lambda_{K\alpha} = 1.54056 \text{ \AA}$.

L'objectif de cette recherche est d'identifier la composition de la phase cristalline, la taille approximative des grains et l'analyse de la contrainte.

Un faisceau de rayon X incident de longueur d'onde sera réfléchi par une famille de plan hkl Figure (II-7), est calculé avec la relation de Bragg (11) .

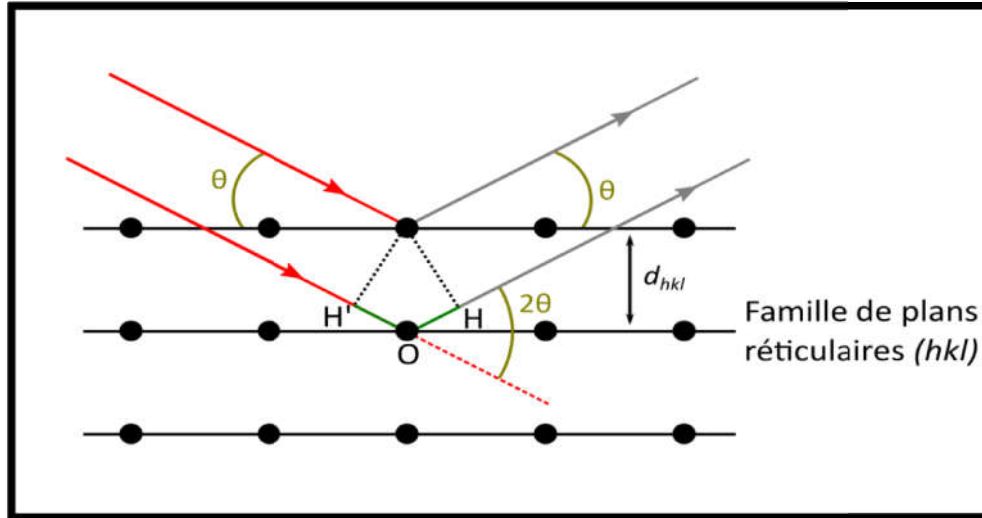


Figure (II-7) :une famille de plan hkl

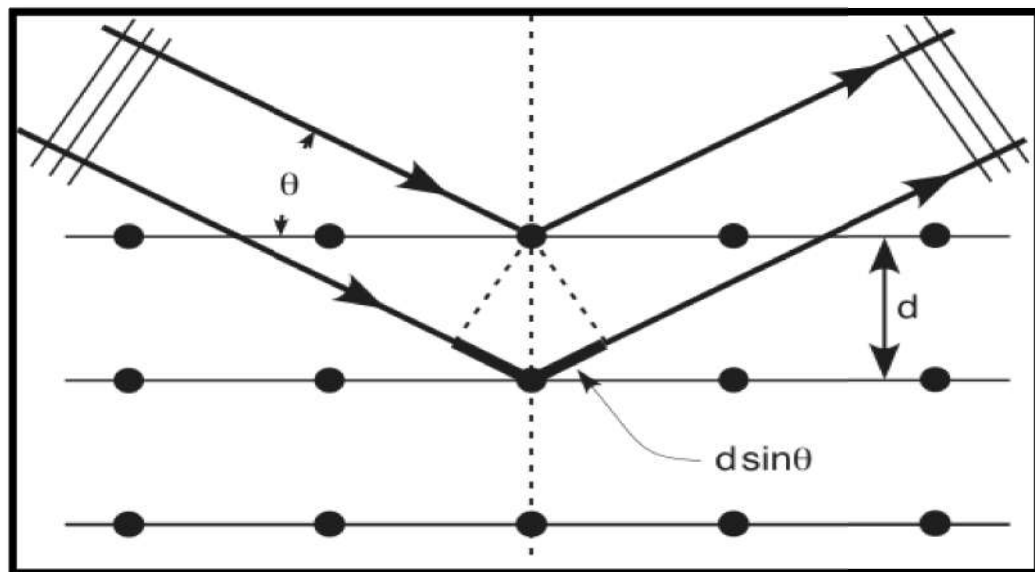


Figure (II-8) : Principe de Bragg.

$$\lambda n = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (11)$$

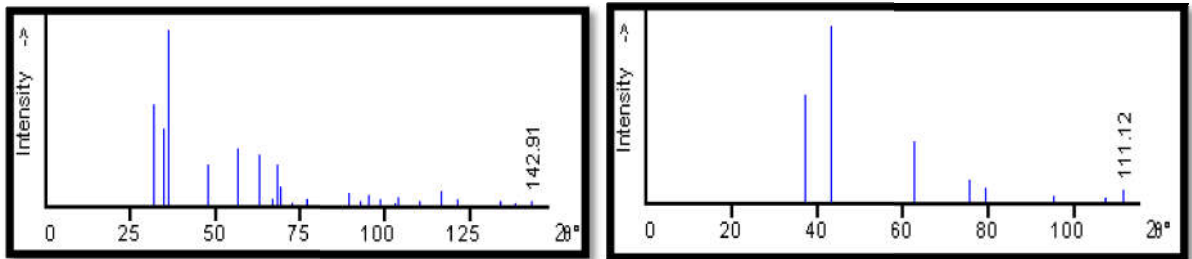
✓ θ : la moitié de déviation (angle de Bragg) c'est-à-dir l'angle entre une onde plane incidentes une famille de plan hkl.

✓ d_{hkl} : distance réticulaires.

✓ λ : la longueur d'onde de rayon X.

✓n : nombre entier appelé ordre de diffraction.

Le spectre de diffraction des rayons X (XRD) selon la fiche (ASTM) est présenté à la figure (II-8) [26].



b-ZnOa-NiO

Figure (II-9) : Spectre de diffraction de rayon X selon la fiche (ASTM).

II.3.1.1 Principe de diffraction des rayons X

On réalise les acquisitions en utilisant un goniomètre θ (X'PERT MPD Philips) à une altitude de $2,5 \cdot 10^{-3}$ degrés et en utilisant un détecteur linéaire (PSD) avec 801 canaux actifs. Le principe des mesures de diffraction des rayons X II est simple. -2.1.1 - Équipement -2 La raie $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{Cu K\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$) est utilisée comme radiation X. Le diagramme de l'équipement est illustré dans la **figure 10**.

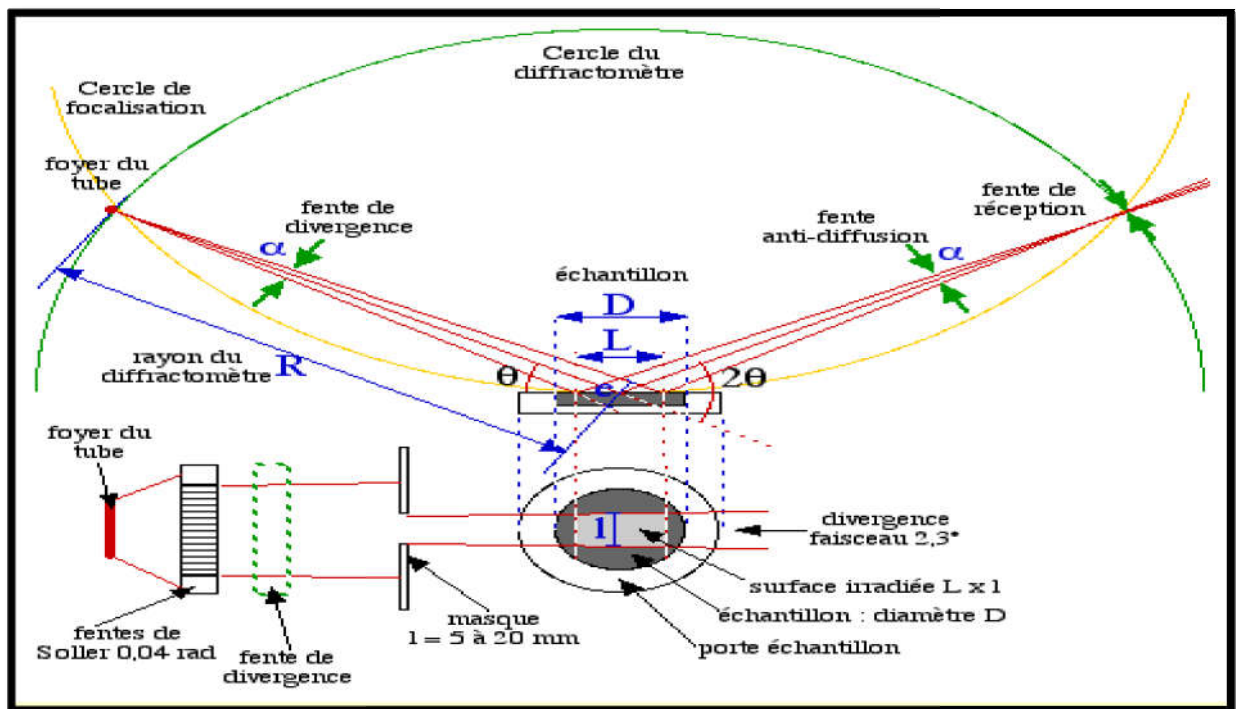


Figure 10 : Schéma de principe du diffractomètre.

L'intensité des raies en fonction de l'angle de détection 2θ est représentée par un diffractogramme obtenu par diffraction d'un rayonnement X par un cristal selon la méthode du goniomètre de Bragg-Brentano. Grâce à la mesure des angles de diffraction, il est facile d'accéder aux distances entre les réticules et de pouvoir identifier les orientations cristallines préférées.

II.3.1.2 Taille des particules

La déformation e_{zz} suivant l'axe c perpendiculaire au plan du substrat est calculée à partir du

$$\text{paramètre de maille } c : e_{zz} = \frac{c_e - c_{f_{um}}}{c_e} \quad (\text{II. 6})$$

La contrainte résiduelle σ parallèle à la surface de la couche est exprimée

II.3.2 Spectroscopies des raies noires

Les modes guidés d'un film mince sont excités sélectivement par couplage par champ évanescent lors de la spectroscopie des lignes noires [14-20]. Le système « substrat, couche mince, gap d'air, prisme » est formé en approchant un prisme de la couche mince à analyser. Le faisceau incident est complètement réfléchi à partir de la base du prisme. Dans cette configuration, l'intensité de l'onde dans le vide d'air diminue de manière exponentielle avec la

Chapitre II: Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

profondeur, ce qui entraîne une onde évanescente. Par ailleurs, on peut considérer la couche mince étudiée comme un guide d'ondes plan où il y a un nombre limité de modes de propagation définis par l'équation de dispersion. L'accord de phase entre l'onde incidente et l'un des modes guidés permet d'obtenir le couplage. Cela se produit lorsque la partie horizontale du vecteur d'ondes incidente dans le prisme est égale à celle du mode guidé à exciter (β_m). Les conditions d'accord de phase pour chaque mode de propagation guidé de la couche mince sont obtenues en modifiant l'angle d'incidence θ . Chaque couplage entraîne une soustraction de la fraction ϵ de l'onde transmise dans la couche mince par rapport au signal réfléchi. L'intensité du faisceau réfléchi est enregistrée en fonction de l'angle d'incidence, ce qui donne un spectre avec des pics d'absorption pour chaque angle qui effectue l'accord de phase (angle synchrone).

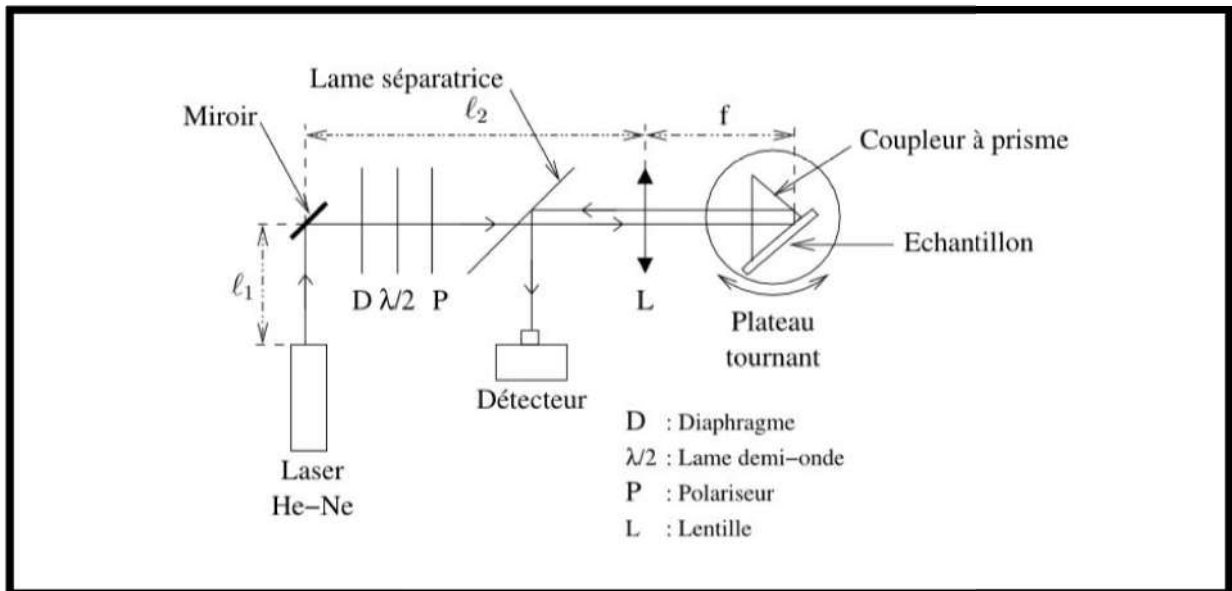


Figure II. 11. Schéma du dispositif de spectroscopie à l'angle noir.

La propagation de la lumière dans le guide d'onde est fonction de l'orientation du prisme par rapport au faisceau incident, On peut dire, ces différentes orientations que l'on peut déterminer l'indice effectif du mode N_m , En utilisant la relation de Descartes aux différentes interfaces :

$$N_m = n_p \sin \left(\sin^{-1} \left(\frac{\sin \theta_m}{n_p} \right) + A_p \right) \quad (\text{II.10})$$

Avec :

np: Indice de prisme ($n_p=2.8639$ (TE) et 2.5822 (TM) à 632.8 nm).

Ap: Angle du prisme ($A_p=44.60^\circ$).

θ_m : Angle d'incidence du mode d'ordre m .

A partir de la position angulaire de ces modes guidés (différentes valeurs de N_m), on détermine les indices effectifs par le calcul à partir des équations aux valeurs propres des modes transverses électriques (TE) et transverses magnétiques (TM).

✓ **Pour les modes TE**

$$\frac{2\pi}{\lambda} e \sqrt{n_f^2 - N_m^2} = \arctan\left(\sqrt{\frac{N_m^2 - n_c^2}{n_f^2 - N_m^2}}\right) + \arctan\left(\sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n_f^2 - N_m^2}}\right) + m\pi \quad (\text{II.13})$$

✓ **Pour les modes TM**

$$\frac{2\pi}{\lambda} e \sqrt{n_f^2 - N_m^2} = \arctan\left(\frac{n_f^2}{n_c^2} \sqrt{\frac{N_m^2 - n_c^2}{n_f^2 - N_m^2}}\right) + \frac{n_f^2}{n_s^2} \arctan\left(\sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n_f^2 - N_m^2}}\right) + m\pi \quad (\text{II.14})$$

n_c : Indice de réfraction de la gaine d'air supérieure ($n_c = 1$),

n_s : Indice de réfraction de substrat,

λ : Longueur d'onde du faisceau laser ($\lambda=632.8$ nm).

II. 3. 3. Spectroscopie UV -Visible

La spectrophotométrie UV-Visible est une méthode non destructive de caractérisation optique qui permet de réaliser des analyses sur de petites quantités de substances (Figure II.11). Elle fournit des informations sur les caractéristiques optiques de l'échantillon à analyser, telles que la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du fossé optique et des tailles des cristallites. Elle peut également nous fournir des informations sur l'épaisseur de l'échantillon et même remonter à ses constantes optiques dans certains cas.

Ce procédé s'appuie sur l'interaction entre la lumière émise et l'échantillon à étudier. L'échantillon absorbera ou transmettra une partie du faisceau incident. Dans les domaines de l'ultraviolet et du visible, une substance absorbe de l'énergie qui perturbe la structure

Chapitre II: Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

électronique des atomes, des ions ou des molécules. Cette énergie est absorbée par un ou plusieurs électrons qui passent d'un niveau de basse énergie à un niveau de haute énergie. Il y a des transitions électroniques dans le domaine du visible, allant de 350 à 800 nm, et dans le domaine de l'ultra-violet, allant de 200 à 350 nm.

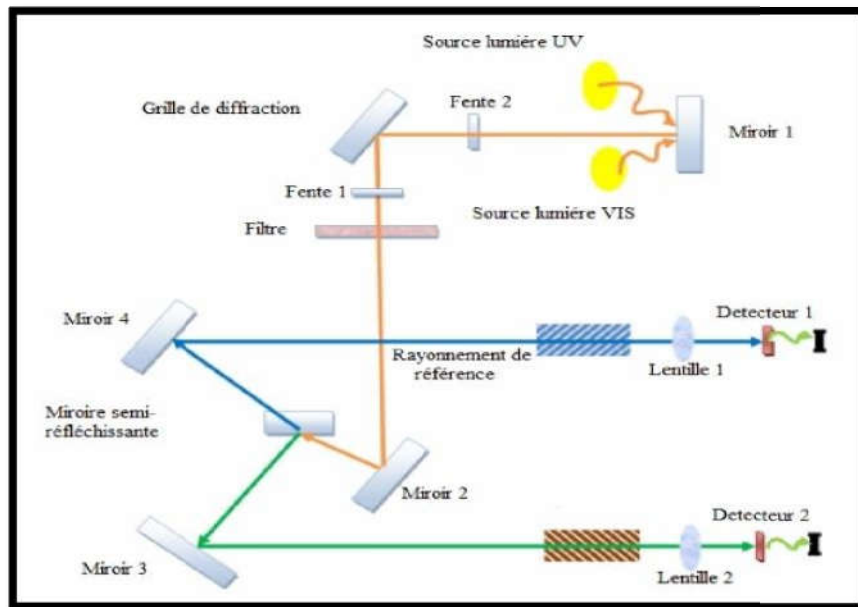


Figure II. 12. Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [13]

A partir du spectre de transmission d'une couche, on peut calculer le coefficient d'absorption α et le coefficient d'extinction k du matériau qui la constitue en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer, ou souvent appelée la loi de Beer :

$$T = e^{-\alpha d}, \quad (\text{II.9})$$

Si on exprime la transmittance T (%), les coefficients d'absorption et d'extinction sont donnés par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \text{ et } K = \frac{\alpha \gamma \lambda}{4\pi}, \quad (\text{II.10})$$

Avec: d l'épaisseur de film

II-3-4 microscope électronique à balayage (MBE) :

Scanning Electron Microscopy (SEM) est un outil pour l'observation de la microstructure (état de la surface, la morphologie) de nos couches minces. Cette technique consiste à envoyer un faisceau accéléré (1 à 40 KV) d'électrons sur l'échantillon à observer.

Chapitre II: Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

Ce faisceau peut balayer point par point la surface de l'échantillon suivant deux directions de la surface de l'objet.

A partir des images MEB prises sur ces films on peut déterminer aussi la taille des grains

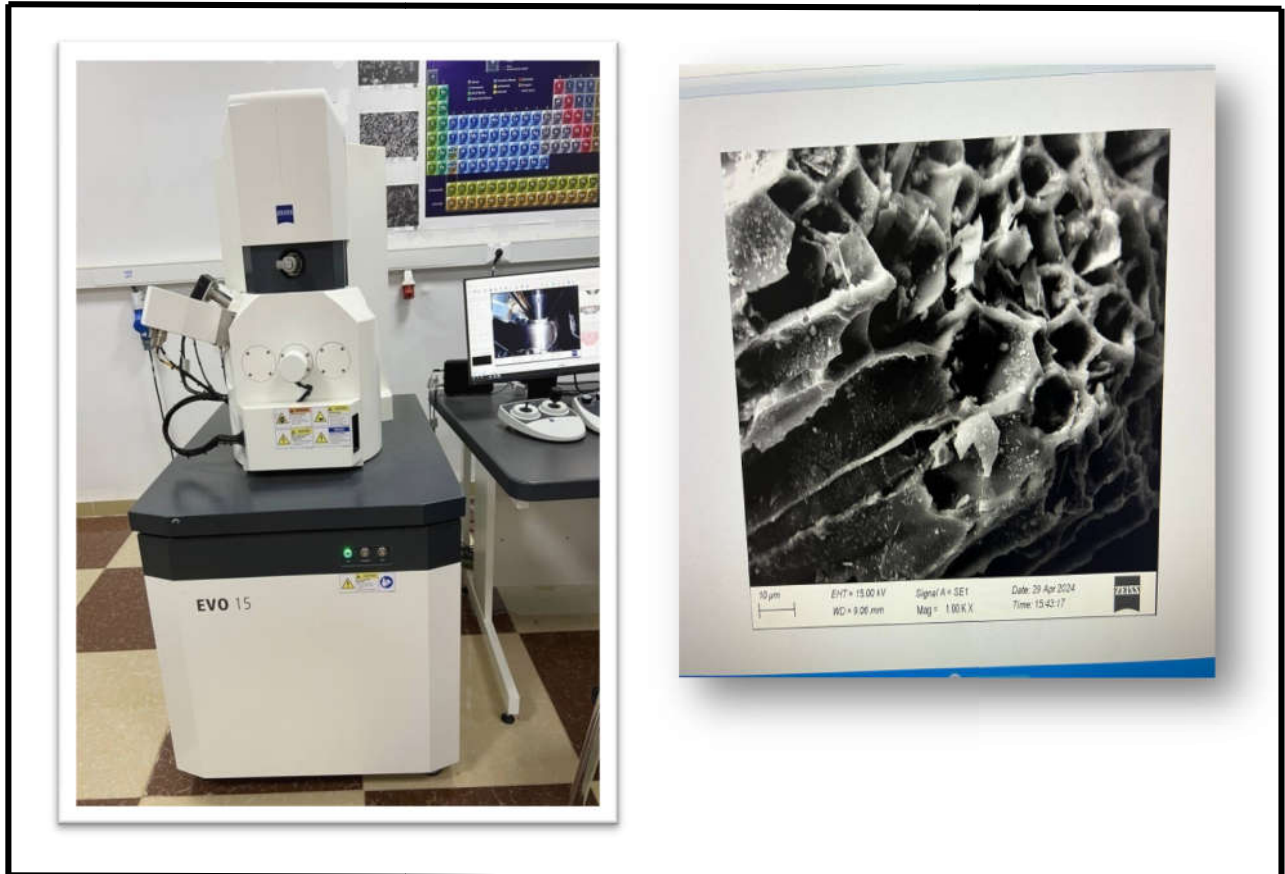


Figure II.13 : Une photo prise dans l'un des laboratoires du CRAPC pour l'appareil de MBE

II.4.1 Déterminer le coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α , en utilisant les deux relations suivantes [16] :

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.09})$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)} \quad (\text{II.10})$$

d : épaisseur de l'échantillon.

T : transmission mesurée en (%).

II.4.2 Déterminer la bande interdite optique

La dépendance entre l'énergie du photon et le coefficient d'absorption optique (α) pour les transitions directes est exprimée par la relation suivante [18]:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{II.12})$$

A: constante, E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$: l'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ (eV) et on prolongeant la partie linéaire de α jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha = 0$), on obtient la valeur de E_g [18].

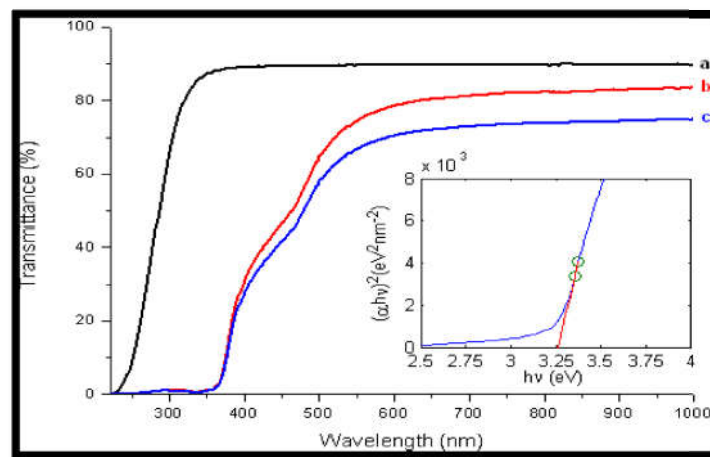


Figure II.14: la courbe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie de photon incident ($h\nu$) pour calculer le gap de bande. [13]

II.5 Principe de Mesures de l'effet Hall

Edwin Herbert Hall a fait la découverte de l'effet Hall classique en 1879 (Figure II.13). Une tension, connue sous le nom de tension de Hall, se produit lorsque le courant électrique traverse un matériau conducteur immergé dans un champ magnétique perpendiculaire à celui-ci, dans une direction perpendiculaire à la direction du courant et du champ magnétique. Edwin Herbert Hall a pu identifier le type de porteurs de charge dans un matériau conducteur en utilisant le signe de la tension de Hall. Effectivement, la force de Lorentz exercée par le champ magnétique dévie les porteurs de charge (électrons et trous) de leur trajectoire dans le plan de façon différente [21] (Figure II.14.a).

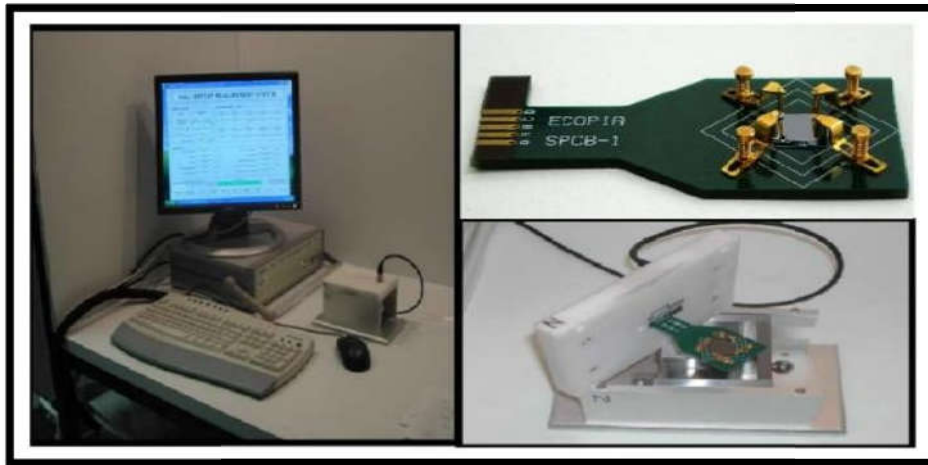


Figure II.15. Dispositif de mesure de l'effet Hall.

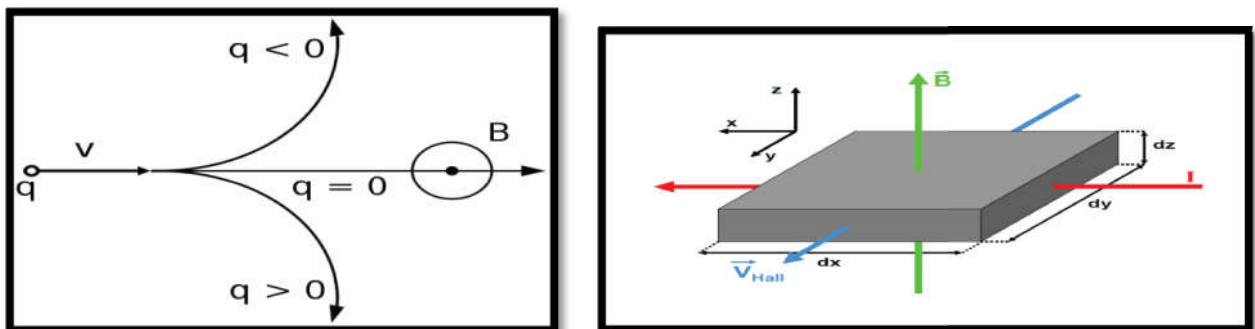


Figure II. 16. Trajectoire d'une particule chargée en présence d'un champ magnétique(a).
Principe de l'expérience de Hall sur un échantillon massif (b) [22]

Dérive des électrons provoque un excès de charges sur le côté de l'échantillon, induisant une chute de potentiel entre les deux côtés de l'échantillon. Cette chute de potentiel est appelée tension de Hall (V_H) :

$$V_H = \frac{IB}{eN_H d} \quad (\text{II.13})$$

e : charge de l'électron. N_H : la concentration des porteurs de charge.

Référence

- [4] B. Asma, « synthèse et caractérisation des nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO) pour des dispositifs à applications biomédicales », thèse de doctorat, université Aboubakr Belkaid – Tlemcen, (2015),
- [5] J. Hirunlabh, S. Suthateeranet, K. Kirtikara, Ralph D. Pynn, *Thammasat Int. J. Sc.Tech.* 3 (1998) 2.
- [6] Saleh Zerkout, Thèse de doctorat, Université de Constantine (2004).
- [56] Y. M. Jiang, thèse de doctorat, université Paris XI Orsay (1992).
- [57] H. Alius et R. Schmidt, *Rev. Sci. Instr.* 61, 1200 (1990).
- [58] http://perso.orange.fr/michel.hubin/physique/couche/chap_cm2.htm
- [59] <http://www.microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/chap8e.htm>
- [65] M. T. Duffy and W. Kern, *RCA review* A25, 754-770 (1970).
- [64] H. Katto and Y. Koga, *J. Electrochem. Soc.* 118/B76, 1619-1623 (1971).
- [60] W. Rammal, thèse de doctorat, université de Limoges (2006).
- [70] E. Ech-chamikh, I. Aboudihib, M. Azizan... - *Canadian journal of ...*, 2004 - cdnsiencepub.com
- [13] A. Tabet, Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray, mémoire de magister, université Mohamed Khider, Biskra, 2013.
- [16] P. K. Tien, R. Ulrich, and R. J. Martin. Modes propagating light waves in thin deposited semiconductor films. *Applied Physics Letters*, 14 :291–294, 1969.
- [18] L. Baghriche, élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique, université frères mentouri, 2015.
- [21] R. Petit and M. Cadilhac. Théorie électromagnétique du coupleur à prisme. *Journal Of Optics (Paris)*, 8(1) :41–49, 1977
- [22] Brochen, S., & Grenoble, U. De. (2013). Propriétés électriques du ZnO monocristallin To cite this version : HAL Id : tel-00872067 « Propriétés électriques du ZnO monocristallin ».

A decorative graphic on the left side of the page. It consists of a vertical blue bar that is wider at the top and tapers towards the bottom. A horizontal blue arrow points to the right, overlapping the vertical bar. The arrow and bar have a slight gradient and a shadow effect.

Chapitre III :

Résultats et discussions

A decorative graphic at the bottom left of the page. It features several thin, light blue lines that curve upwards and to the right, resembling stylized grass or reeds. The lines are layered and have a slight gradient, creating a sense of depth and movement.

Chapitre III :Résultats et discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail portant sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'Oxyde de Zinc (ZnO) non dopé ,déposées par la technique spray pyrolyse sur des substrats de verre ordinaire. Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques .La taille des cristallites. La transmission optique dans le UV-visible pour la détermination des propriétés optiques fondamentales, le microscope électronique à balayage (MEB)

L'objectif de ce chapitre est d'étudier et analyses et comparé les échantillons par la méthode spectrophotométrie UV Visible et microscope électronique à balayage

III.2. Outils et matériaux utilisés

- Éthanol
- Acétate de Zinc
- Bécher
- Atomiseurs
- Lames de verre
- mélangeur magnétique
- plaque chauffante

Nettoyage

- Les substrats sont découpés en carré de dimension 2.54cm*2.54cm*0.08cm à partir d'une lame de verre de dimension 2.54cm*7.62cm*0.08cm. Leur nettoyage est une étape très importante pour éliminer la présence de graisse, de poussières et toutes autres contaminations.

Les substrats sont nettoyés de la manière suivante :

- ✓ Ils sont lavés avec l'Éthanol pendant cinq minutes ensuite rincées avec l'eau distillée.
- ✓ Séchage avec un papier optique

Chapitre III : Résultats et discussions

➤ Plaque métallique (porte substrat)

Pour poser les substrats il faut avoir une surface homogène et propre pour éviter la présence des gaz ou des impureté indésirables pendant l'échauffement de la plaque.

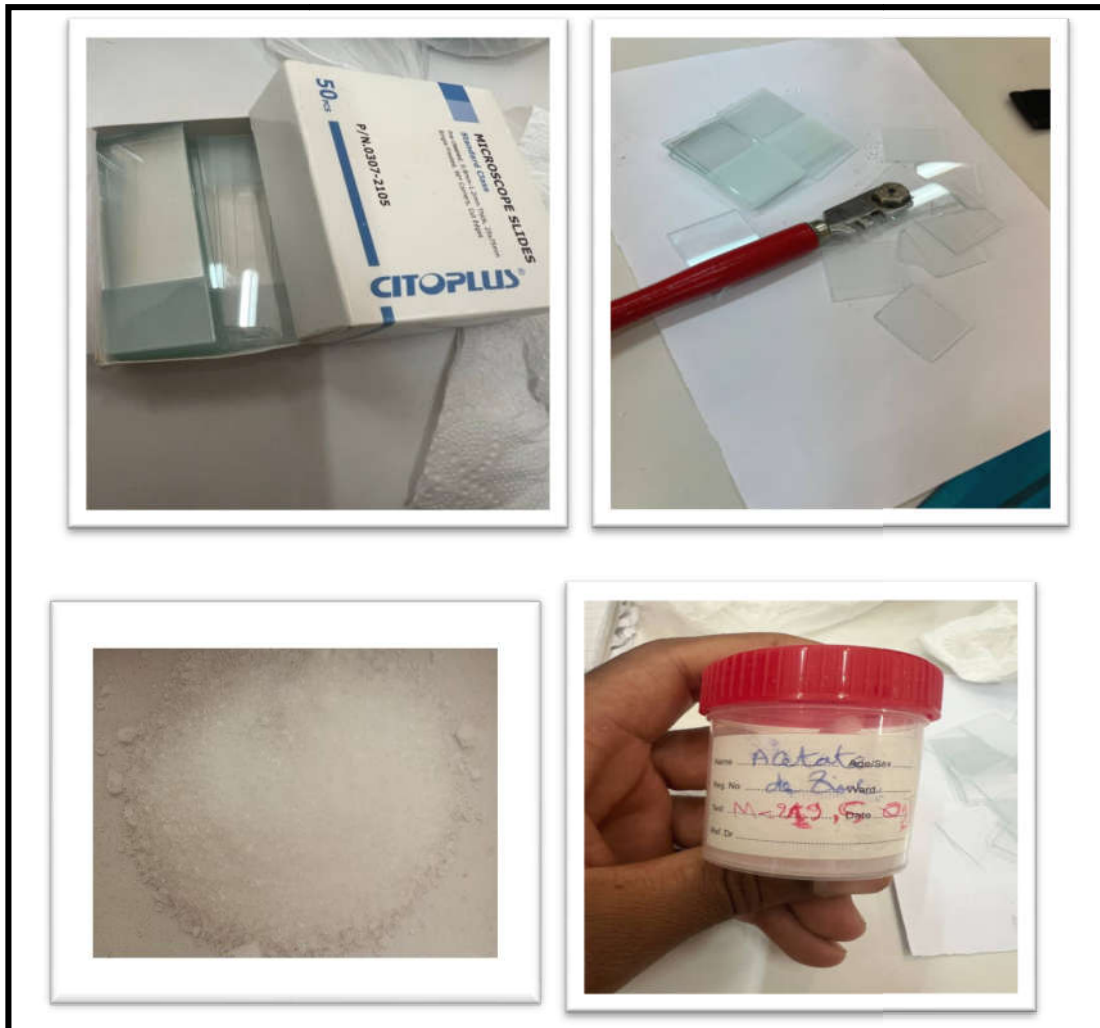


Figure III.1. Préparation des échantillons

III.3. Préparation des solutions

Pour le dépôt de couches minces de ZnO , Nous utilisons d'abord l'acétate de zinc $Zn(CH_3CO_2)_2$ avec une masse molaire de 183,48 g/mol.

Pour la préparation des solutions utilisées dans le dépôt de couches minces de composés ZnO , nous avons préparé séparément une solution de ZnO dans du éthanol. La concentration molaire utilisée était de 0,1 mol/l pour l'oxyde de zinc. Nous mesurons $m = 1.317$ g acétate de zinc , Nous avons agité la solution d'oxyde de zinc pendant 1 heure , Une fois préparées, nous appliquons une couche d'oxyde de zinc à deux volumes différentes , $V_{ZnO1} = 20 \cdot 10^{-3}$ ml / $V_{ZnO2} = 10$ ml , dans un distance de 25 cm , température de $T = 300$ C°. [1]. [3] , [4]

$$m = M C V \quad (III.1) [1] [2]$$

Chapitre III : Résultats et discussions

m: La masse de source (g).

M : La masse molaire (g/mol).

C : La concentration de la solution (mol/l).

V : Volume de solvant (ml)



Figure III.2 : la méthode de pulvérisation et l'échantillon

III.3.1.Principe de la spectrophotométrie UV Visible

Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 300 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm .Un milieu homogène traversé par la lumière absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leurs énergies, les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.

L'analyse spectro photométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la variation de la concentration du constituant de ce milieu. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue



Figure III.3 :l'appareil de UV-Visible

III.4.Résultat

III.4.1. Résultat et analyse de spectroscopie UV-visible

L'étude des propriétés optiques des films minces est basée sur l'analyse par spectroscopie UV-Visible ,qui fournit des informations sur les applications technologiques dans lesquelles elles peuvent être utilisées . En effet, la spectroscopie utilisé dans notre étude va nous permettre de tracer les courbes de transmission des films ZnO1 et ZnO2.

Les spectres expérimentaux de transmission obtenus sont réalisés dans la gamme de longueurs d'onde 800-300 nm (**figure III.6**).

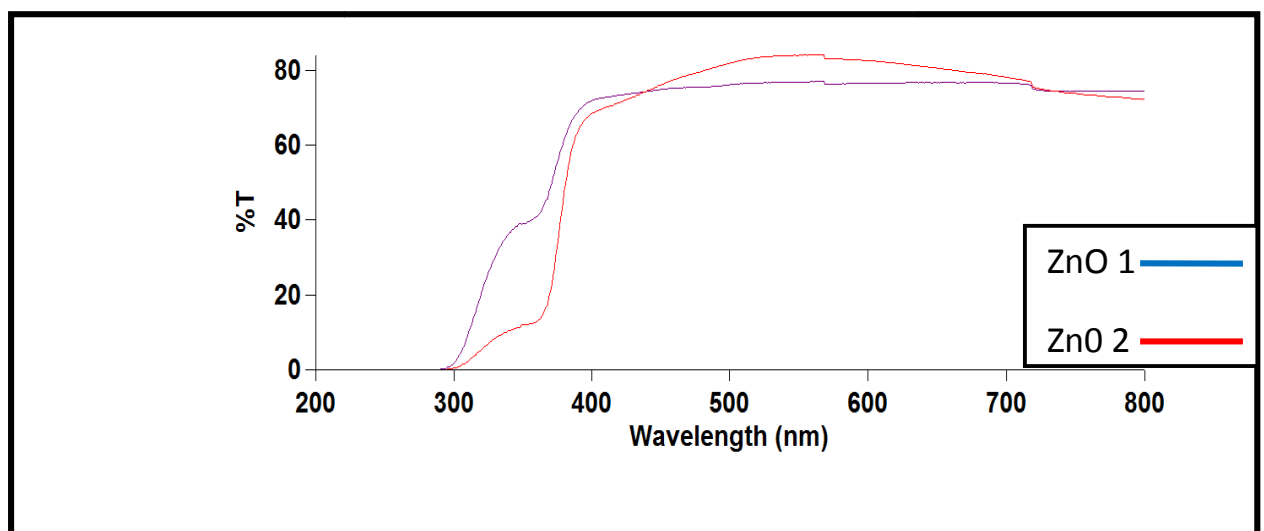


Figure III.4:Spectres de transmission optique des films ZnO 1et ZnO 2

Chapitre III : Résultats et discussions

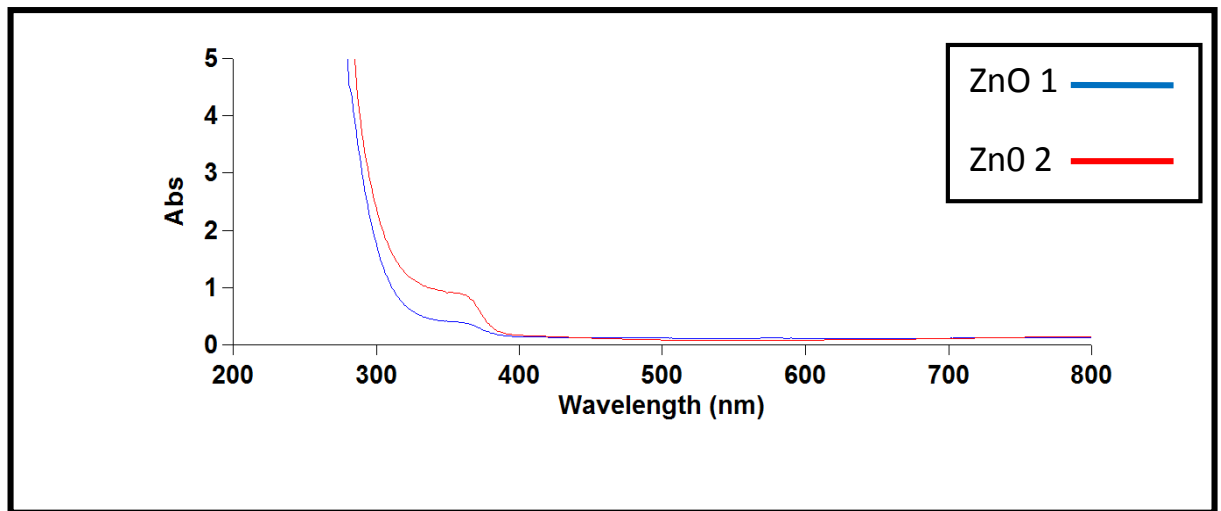


Figure.III.5 : Spectres d'absorption des films ZnO 1et ZnO 2

La lecture des spectres de transmission met en évidence deux régions: Région visible [800-400nm]: se caractérise par des valeurs de transmittance les plus élevées variant entre 75-90%. avec une valeur maximale de T mesurée dans le film ZnO1 , ZnO2. En plus, il faut noter la présence de franges d'interférences dans la région de forte transparence. Ces franges sont généralement si la surface des films est rugueuse. Cette rugosité cause la diffusion de la lumière au lieu de la réflexion sur l'interface.

λ Région < 400 : se caractérise par une forte absorption. Cette absorption est due à la transition électronique entre-bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des couches.

III.4.2 Résultat et analyse de spectroscopie MBE

La figure (III-4) représente des micrographies pour deux grossissements des couches minces de ZnO préparée à la température du substrat $T_s=300^\circ\text{C}$ et la molarité $M=0.4 \text{ M/L}$.

D'après la visualisation de nos couches à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB), nous constatons qu'elles sont homogènes et recouvrent tout le substrat à la température $T_s=300^\circ\text{C}$. On observe aussi que cette couche présente des grains hexagonaux de taille approximativement égale à 740nm, et une diminution du nombre des pores par rapport aux couches élaborées à différentes molarités. La taille des pores est estimée à 280nm.

Il est observé que les tailles de grain vues dans les images MEB diffèrent des valeurs déterminées par Debye Sherrer. Cette divergence résulte d'incertitudes dans les calculs, et au cours de notre mesure de la taille des cristaux, nous avons négligé de tenir compte de l'ajustement à l'élargissement des instruments parce qu'il est difficile d'obtenir.

Chapitre III : Résultats et discussions

Selon certains auteurs, l'observation des particules à l'aide d'un microscope électronique ne permet que d'estimer la taille moyenne des grains et de voir leur surface; en revanche, une analyse des rayons X fournit la longueur de cohérence des atomes. Cependant, le calcul ne donne qu'une valeur précise pour les microcristaux de dimensions allant de 25 à 500 nm [5, 6 ; 7 ; 8; 9]

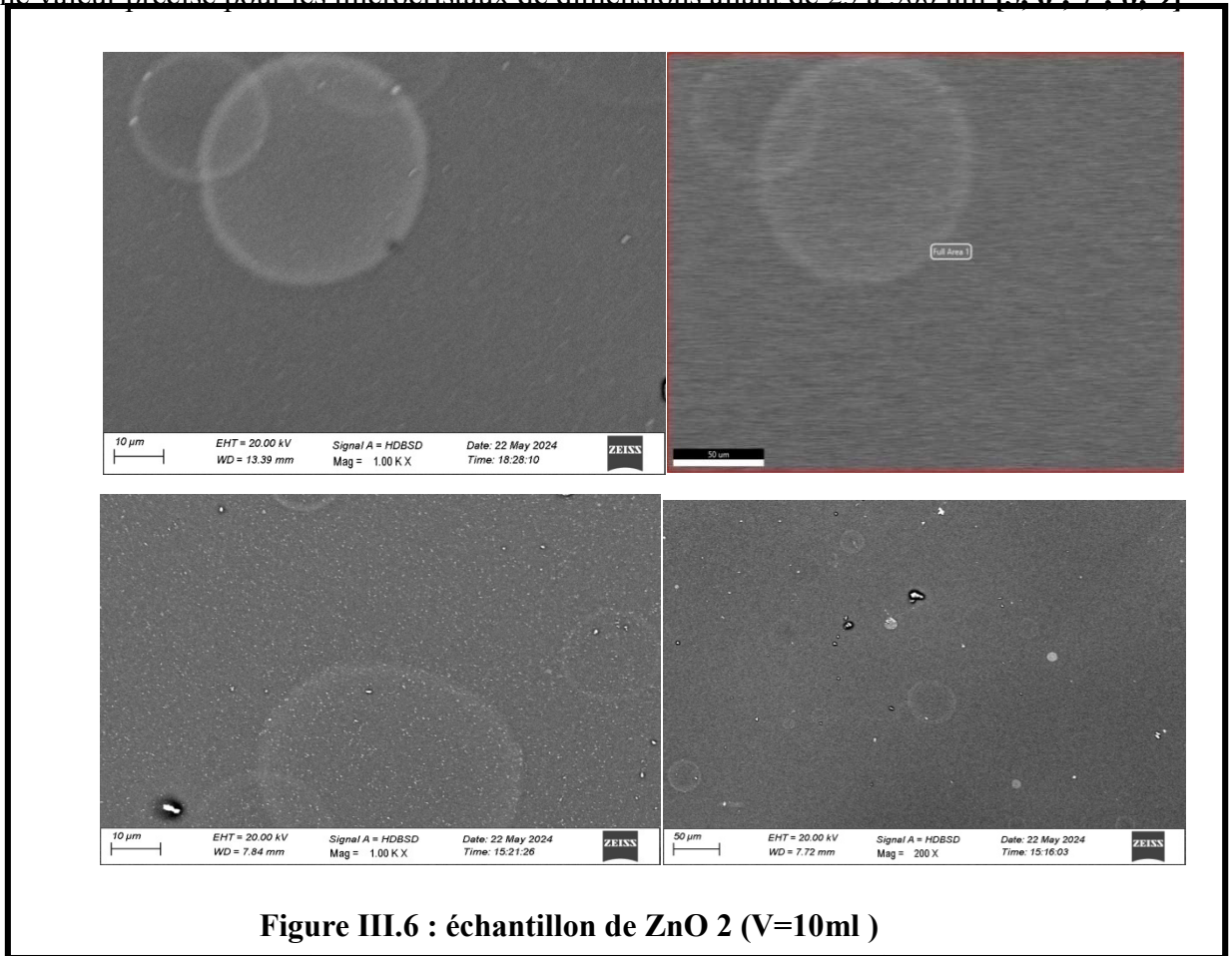
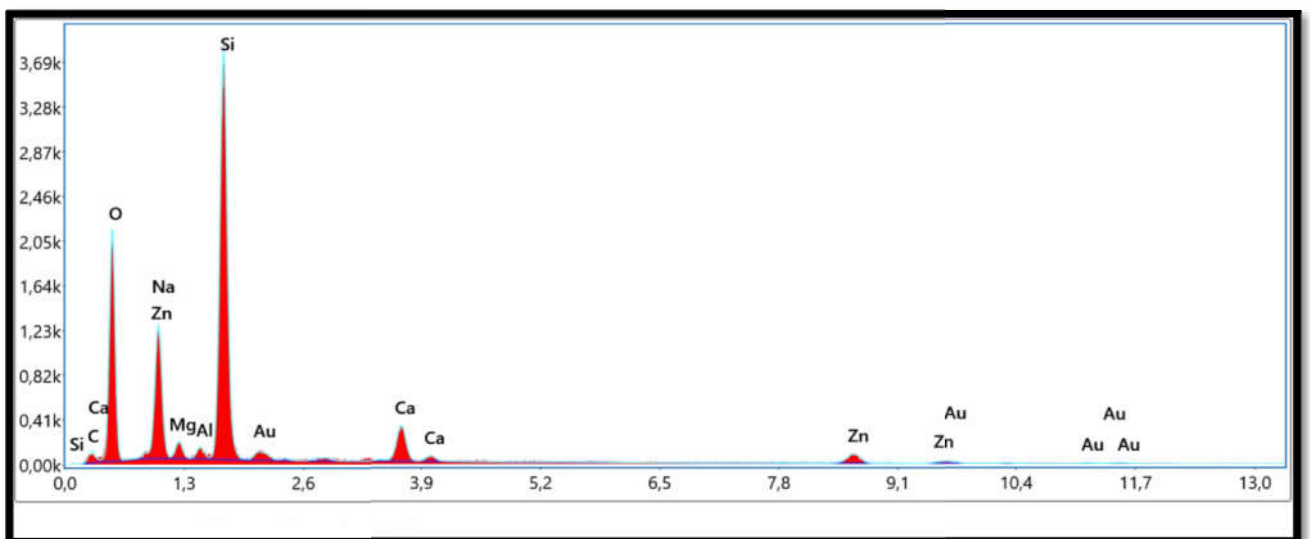


Figure III.6 : échantillon de ZnO 2 (V=10ml)



Chapitre III : Résultats et discussions

Elémen	% de masse	% atomique	Kratio	Z	A	F
CK	2.84	5.30	0.0046	1.1283	0.1424	1.0000
OK	38.71	54.20	0.1207	1.0825	0.2882	1.0000
NaK	8.52	8.31	0.0342	0.9857	0.4064	1.0008
MgK	1.73	1.59	0.0080	1.0033	0.4627	1.0015
AlK	0.96	0.79	0.0055	0.9667	0.5912	1.0028
SiL	30.11	24.02	0.2110	0.9885	0.7080	1.0013
CaK	5.62	3.14	0.0485	0.9355	0.9078	1.0147
ZnK	5.82	1.99	0.0537	0.7986	1.0034	1.1522
AuL	5.70	0.65	0.0331	0.5604	1.0364	1.0010

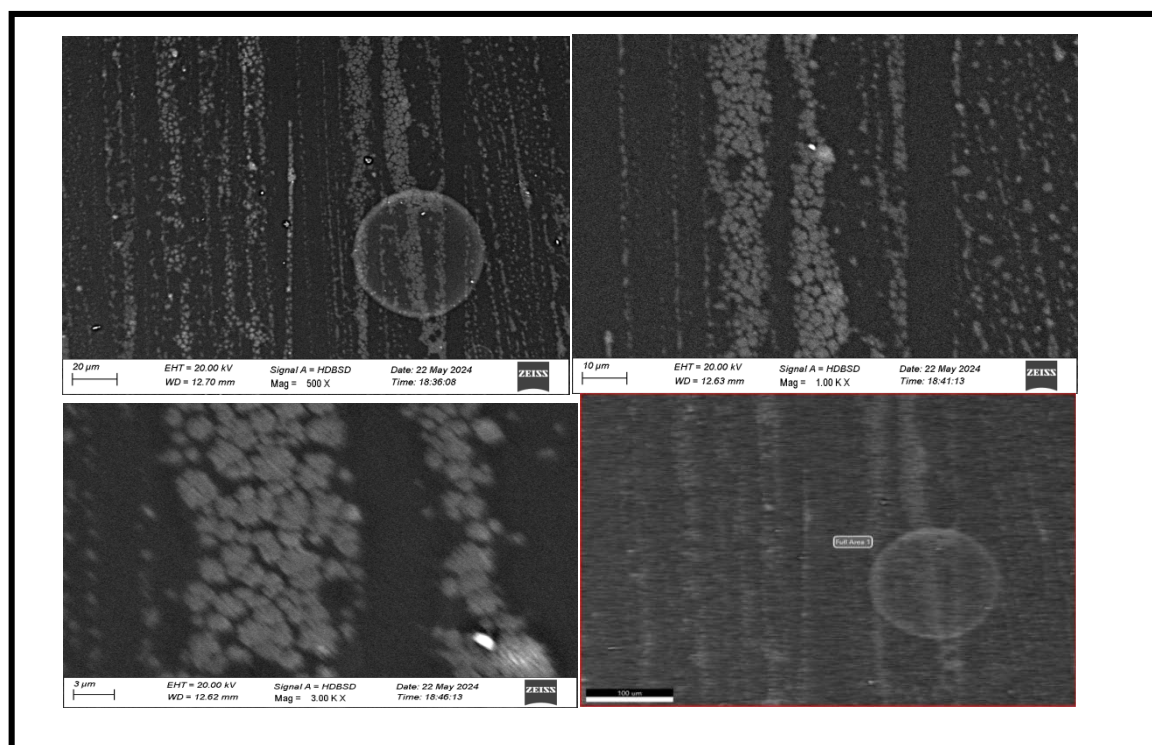
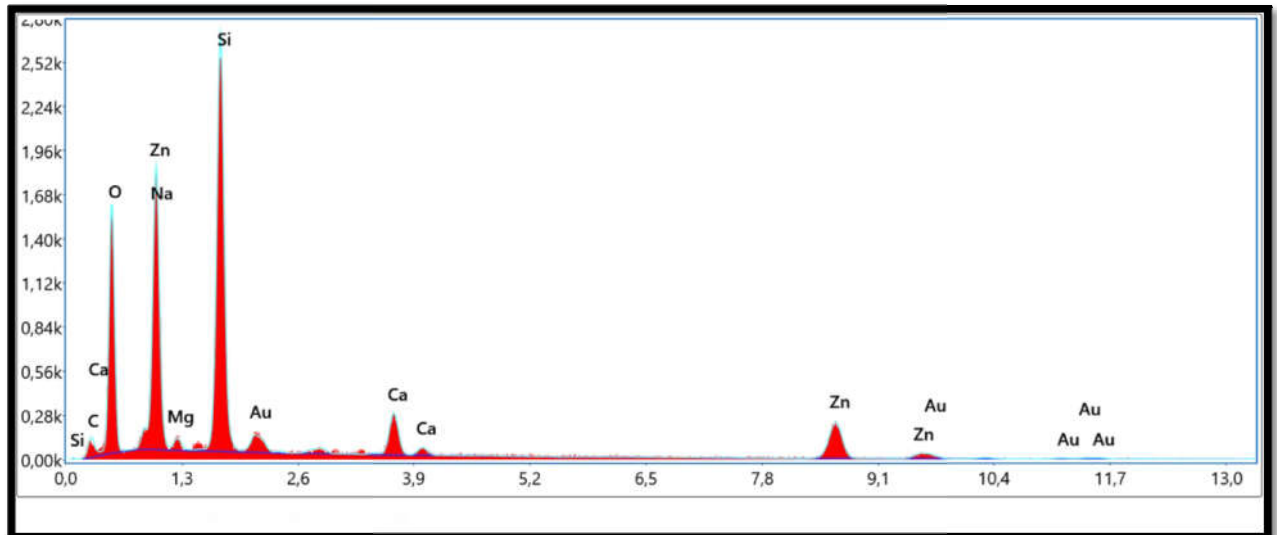


Figure III .7 : échantillon de ZnO 1 (V=20ml)

Chapitre III : Résultats et discussions



Elémen	% de masse	% atomique	Kratio	Z	A	F
CK	4.70	9.69	0.0081	1.1607	0.1480	1.0000
OK	34.16	52.90	0.1033	1.1150	0.2713	1.0000
NaK	2.21	2.38	0.0079	1.0168	0.3528	1.0005
MgK	1.00	1.02	0.0041	1.0354	0.3924	1.0010
SiL	25.61	22.60	0.1711	1.0209	0.6534	1.0014
CaK	5.22	3.22	0.0459	0.9681	0.8931	1.0169
ZnK	18.88	7.16	0.1705	0.8298	1.0012	1.0869
AuL	8.22	1.03	0.0490	0.5840	1.0283	0.9922

Les figures III.6 et III.7 Montre les images MBE , L'observation MBE permet de constater que la surface de ZnO est rugueuse avec des grains fins.

Chapitre III :Résultats et discussions

Référence

- [1]:A.MERIEM , Elaboration et caractérisation des couches minces pour les applications photovoltaïques , Mémoire MASTER ACADEMIQUE Université KasdiMerbbah Ouargla(2023)
- [2] :https://fsm.rnu.tn/useruploads/cours/ulpcsm/chimie/acide_base/apprendre/chapitre1/titre6det.htm
- [3] R.N.Ghostagore, J. Electrochem.Soc.125 110 (1978).
- [4]A.P.Roth, D.F.Williams, Journal of Applied Physics 52/11 p 6685-6692 (1981)
- [5] R. Ayouchi , D. Leinen , F. Martín , M. Gabas , E. Dalchiele , J.R. Ramos Barradoa, Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis Thin Solid Films 426 68–77(2003).
- [6] R. Romero, M.C. López, D. Leinen, F. Martín, J.R. Ramos-Barrado Electrical properties of the n-ZnO/c-Si heterojunction prepared by chemical spraypyrolysis Materials Science and Engineering B 110 87–93 (2004)
- [7] B.J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane Deposition of highly oriented ZnO films by spray pyrolysis and their structural, optical and electrical characterization Materials Letters 57 573– 579 (2002).
- [8] S.M. Abrarov, Sh.U. Yuldashev, S.B. Lee, T.W. Kang Suppression of the green photoluminescence band in ZnO embedded into porous opal by spray pyrolysis Journal of Luminescence 109 25–29 (2004).
- [9]JimingBian ,Xiaomin Li, Lidong Chen, Qin Yao Properties of undoped n typeZnO film and N–In codoped p-type ZnO film deposited by ultrasonic spray pyrolysis Chemical Physics Letters 393 256–259 (2004)



Conclusion Général



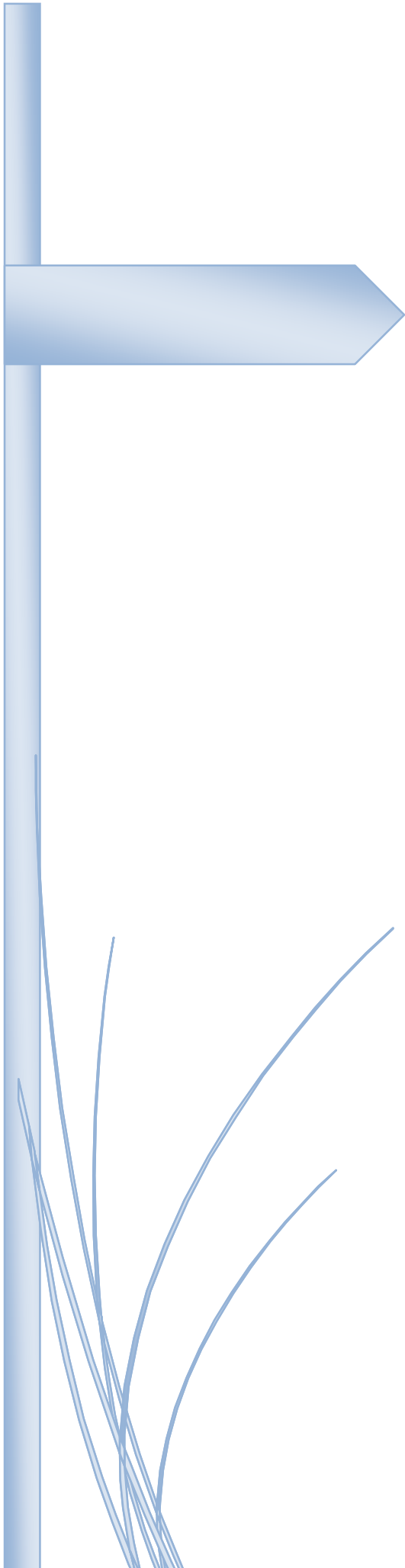
Conclusion General

Conclusion General

Ce travail de thèse a porté d'abord sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnO pour les applications des fenêtres intelligentes en utilisant la méthode chimique de spray pyrolyse, nous appliquons une couche d'oxyde de zinc à deux volumes différents, $V_{ZnO1} = 20 \text{ ml}$ / $V_{ZnO2} = 10 \text{ ml}$ dans une température $T = 300 \text{ C}^\circ$

- On a utilisé l'étude des propriétés optiques des films minces est basée sur l'analyse par spectroscopie UV-Visible. En effet, la spectroscopie utilisée dans notre étude va nous permettre de tracer les courbes de transmission des films ZnO1 et ZnO2, et le résultat que nous avons trouvé est donné dans la région visible [400-800nm] : se caractérise par des valeurs de transmittance les plus élevées variant entre 75-90%, la région visible [200-300nm] : se caractérise par des valeurs de transmittance les moins élevées être 0%
- La Région <400 : se caractérise par une forte absorption. Cette absorption est due à la transition électronique entre-bande
- On a utilisé aussi le microscope électronique à balayage (MEB) pour donner des micrographies de notre couche mince de ZnO nous constatons qu'elles sont homogènes et recouvrent tout le substrat à la température $T=300^\circ\text{C}$. On observe aussi que cette couche présente des grains hexagonaux de taille approximativement égale à 740nm,

En fin, nous disons que les résultats de ce travail effectué dans cette recherche ont montré que les couches préparées ont des propriétés physiques distinctes, nous pouvons également l'appliquer à des fenêtres intelligentes et cela nous donne de bons résultats



Résumé

Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés lumineuses et photovoltaïques des bandes fines de l'oxyde de zinc (ZnO). Le stress chimique thermique. Nous avons fabriqué des couches d'oxyde de zinc non stockées et (ZnO1,ZnO2) les plaques ont été placées sur un support en verre chauffé à 500°C et Ces classes ont été analysées à l'aide de différentes techniques : l'échelle des Champ visuel et spectral (,)UV-visible ou espace électronique Spacer SAM(MBE) Une étude biologique a montré que toutes les couches fabriquées à l'oxyde de zinc ont donc une structure solaire avec une croissance favorable.

L'échantillonnage de la lumière a prouvé que la transparence des échantillons était comprise entre 75 et 90% dans le champ visuel.

Enfin, nous pouvons dire que le travail conclu dans cette étude montre que les couches verticales ont des propriétés physiques très distinctes représentées par la quantité d'absorption thérapeutique des rayonnements visuels et transparents. La recherche publiée et par laquelle nous pouvons utiliser ces couches dans les applications visuelles comme des sensations gazeuses et bilatérales Pour la lumière, ces bandes peuvent être utilisées dans les applications de stimulation optique .UV visible,

Mots clés: couches fines, oxydes de zinc, éruption chimique thermique ,mesurage des particules

Champ visuel et sphérique, Sphère électronique sphère SAM(MBE)

Summary

In this work, we studied the crystal-optic properties of the thin layers of zinc oxide that are present with the thermal chemical spraying technique. We've prepared the uncooked zinc oxide layers and... ZnO1, ZnO2, the chips were placed on the glass-heated supports at 500 °C and These layers have been analyzed by different techniques: spectrometers of spectrometers. Visible violet field (UV-visual and SAM scanner) (MBE)

Crystal study using a technique showed that all the layers made of zinc oxide so with a hexagon with a favorite growth. Violet ultrasound has shown that the transparency of the samples is between 75% and 90% in the visible field .And in the end, we can say that the work done in this research has shown that the listed layers have very distinctive physical properties, which are the amount of spectroscopic absorption of visual rays and transparency. Published research, so we can use these slides in visual applications, like gas sensors and embroidered binoculars.

For light, these slides can be used in photo stimulation applications. UV-visual.

Keywords: thin layers, zinc oxide, thermal chemical spraying, spectrometer of the spectrometer .Visible field and UV, SAM scanner.(MBE)

الملخص

في هذا العمل، قمنا بدراسة الخصائص البلورية و الضوئية لطبقات رقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المحضرة بتقنية الرش الكيميائي الحراري. قمنا بتحضير طبقات أكسيد الزنك الغير مطعمة و (ZnO₁, ZnO₂) الشرائح تم وضعها على مساند زجاجية المسخنة في درجة حرارة 500°C و قد تم تحليل هذه الطبقات بواسطة تقنيات مختلفة : مقياس الأطياف في المجال المرئي و فوق البنفسجي، (UV-visible) (و مجهر الكتروني ماسح MBE (SAM) أظهرت الدراسة البلورية باستعمال تقنية أن كل الطبقات المصنعة لأكسيد الزنك ذات بنية سداسية مع نمو مفضلاً ثبتت الأشعة فوق البنفسجية الدرنية أن شفافية العينات ما بين 75% و 90% في المجال المرئي وفي النهاية نستطيع ان نقول ان العمل المنجز في هذا البحث أظهر أن الطبقات المحضرة تملك خصائص فيزيائية مميزة للغاية متمثلة في كمية الامتصاص الطيفي للأشعة المرئية والشفافية البحوث المنشورة وعليه نستطيع من خلالها ان نستعمل هذه الشرائح في التطبيقات البصرية كحساسات الغاز و الثنائيات الباعثة لضوء، و يمكن ان تستعمل هذه الشرائح في تطبيقات التحفيز الضوئي. UV-visible ،

الكلمات المفتاحية: الطبقات الرقيقة، أكسيد الزنك، الرش الكيميائي الحراري، مقياس الأطياف في المجال المرئي و فوق البنفسجي ، مجهر الكتروني ماسح MBE (SAM)