



UNIVERCITE KASDI MERBAH OUARGLA



Faculté des hydrocarbures de l'énergie

Renouvelable Et des sciences de la terre et de l'univers

Département des énergies renouvelables

Mémoire

Présenté pour l'obtention d'un diplôme de

Master

Filière : Génie mécanique

Spécialité : Energies Renouvelable En Mécanique

Présenté par:

BOUHOUCHE RAMZI

GOUGUI MOHAMMED TAHAR

Thème

Préparation des couches minces PV a base de ZnO

Soutenu publiquement le:06/06/2024

Devant le jury composé de :

GHARBI Brahim	MCB	Université Kasdi Merbah - Ouargla	Président
Berrebeuh Med Hafed	MCB	Université Kasdi Merbah - Ouargla	Examineur
Chahinaz Zoubeidi	MCB	Université Kasdi Merbah - Ouargla	Rapporteur

Année universitaire 2023/2024

Remerciement

On tient à remercier en premier lieu ALLAH, l'Unique et le Tout-Puissant, qui nous a armé de volonté, de patience et de courage pour mener à terme ce travail.

Ce mémoire a été réalisé sous la direction de **Dr . Chahinaz Zoubeidi**, Nous tenons à la remercier de tout cœur car elle a partagé ses connaissances avec beaucoup de sincérité et d'humilité. Nous adressons également nos sincères remerciements aux membres du jury pour avoir accepté notre travail et pris le temps de le juger.

Nous exprimons chaleureusement et généreusement nos remerciements et notre gratitude à **Dr Brahim Gharbi**, pour son aide, sa présence, son expérience, ses idées brillantes et ses précieux conseils, dont il ne nous a pas privés lors de la réalisation de ces travaux, ainsi que le soutien continu et la confiance qu'il nous accorde. Il nous a fait preuve et la grande patience dont il nous a fait preuve, les subventions qui nous ont été accordées ont beaucoup à voir avec la qualité de ce travail.

Enfin, nous tenons à exprimer notre reconnaissance envers tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce modeste projet.

إهداء

من قال أنا لها "نالها".
لم تكن الرحلة قصيرة ولا ينبغي لها أن تكون ،
لم يكن الحلم قريبا ولا الطريق كان محفوفًا بالتسهيلات،
لكني فعلتها ونلتها.
الحمد لله حب و شكرا وامتنانا، الذي بفضلها ها أنا اليوم أنظر
إلى حلم طال انتظاره و قد أصبح واقعا وأفتخر به.
أهدي ثمرة جهدي هذا إلى من لو جاز السجود لغير الله
لسجدت لها، إلى أول من رأت عيني ونطق لساني ونبع حناني
التي أسع لرضاها وأطمع في دعائها إلى من جنيت تحت
قدميها، أُمي الحنونة الغالية حفظها الله
إلى من فطرني المولى على حبه والإحسان إليه، إلى من
ساهم في تربيته وسعى جاهدا من أجل إن أكون في أعلي
وأفضل المراتب إلى الذي كان وراء كل خطوة خطوتها في طريق
العلم، أبي الحبيب الغالي رعاه الله
إلى من تقاسمت الحياة معهم إخوتي كل باسمه ،والى أختي
العزيزة التي لم تنجبها أُمي إلى كل الأصدقاء و الزملاء.

رمزي

إهداء

بسم الله الرحمن الرحيم والصلاة والسلام على اشرف
المرسلين نبينا محمد عليه افضل الصلاة وازكى التسليم اما بعد
الحمد لله الذي وفقني لإنجاز هذا البحث والذي وفقني في إنهاء
مسيرتي الدراسية هذه

وأهدي ثمرة جهدي ونجاحي هذا إلى
التي حممتي ومنحتني الحياة ضحت بكل أمانيها ودعواتها التي
كانت سر لنجاحاتي أُمي الغالية حفظها الله وعافها
وإلي ابي رحمه الله

إلى إخوتي سندي وإلى صغيرتنا المذلة رؤية الي جميع افراد
العائلة إلى الاصدقاء إلى كل من كان له دعم في وصولي الي
هذا المكان وإلى رفيقت نربي وإلى اساتذتي حفصهم الله

محمد الطاهر

Liste des figures

Figure I.1 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire [10] .	7
Figure I.2 Exemple des cellules PV en silicium [11].	8
Figure I.3 Différentes technologies des cellules PV à base de silicium et des matériaux composites [13] .	9
Figure I.4 Schéma d'une jonction p-n représentant : la zone de charge d'espace (ZCE), les zones quasi neutres (ZQN), les différents porteurs de charge, les sites dopants et le champ électrique E [16].	10
Figure I.5 Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c). Sa couleur varie suivant les impuretés qu'il contient : sa couleur rouge par exemple, est due à la présence de manganèse au sein du matériau. A l'état pur, il est transparent [17].	11
Figure I.6 Schéma semi développe de la molécule de polyaniline [22].	Erreur ! Signet non défini.
Figure I.7 Les principales formes de polyaniline base [27].	Erreur ! Signet non défini.
Figure II.8 Les étapes ultérieures de la croissance[32].	15
Figure II.9 Les différentes étapes de croissance d'une couche mince[31].	16
Figure II.10 Techniques de dépôt des couches minces [33].	17
Figure II.11 Schéma de principe d'un système d'évaporation par un faisceau d'électrons.	19
Figure II.12 Schéma de principe d'ablation laser	20
Figure II.13 Schéma de principe d'un magnétron pour la pulvérisation cathodique[38].	21
Figure II.14 Etapes de dépôt par dipcoating [40].	23
Figure II.15 étapes de la techniques pin coating[41].	24
Figure II.16 Schéma expérimental du procé de spray pyrolyse[44].	26
Figure II.17 Schéma de décomposition d'un aérosol en fonction de la température.	28

Figure III.18 Substrats en verre utilisés.	31
Figure III.19 1er étape de préparation de la solution	32
Figure III.20 préparation de la solution finale	33
Figure III.21 Technique de spray pyrolyse	34
Figure III.22 l'apariel Spectrophotomètre UV-Vis	35
Figure III.23 courbe Transmittance de pour ZnO (5 ;10;15; 20)ml.....	35
Figure III.24 La courbe d'absorption pour ZnO (5 ;10 ; 15;20)ml.....	36
Figure III .25 l'apariel Microscope électronique (CRAPC l'Université Kasdi Merbah Ouargla)	38
Figure III.26 Les images du MEB des films déposés à partir de nitrate de zinc des substrats en verre chauffés à 300°C	39
Figure III.27 MicroanalyseparEnergieDispersivede rayonsX(EDX).....	40

Liste des symboles

ZnO	Oxyde de zinc
PAni	Polyaniline
TCO	Oxyde Transparents Conducteur
Zn (CH ₃ COO) ₂	Acétate de zinc
H ₂ SO ₄	Sulfurique acide
(C ₆ H ₅ -NH ₂)	Aniline
APS	Persulfates de potassium
MEB-EDX	Microscopie électronique à balayage
UV-Vis	Ultraviolet-Visible

Sommaire

Remerciements

Dédicaces

Liste des figures

Liste des symboles

Introduction général 1

Introduction générale 2

Chapitre I Propriétés des matériaux conducteurs PV 4

I.1 Généralités sur les matériaux semi-conducteurs 5

I.1.1 Définitions 5

I.1.2 Applications 6

I.2 Cellules photovoltaïques 6

I.2.1 Définition 6

I.2.2 Fonctionnement de la cellule solaire 7

I.2.3 Cellule photovoltaïque à base de silicium 7

I.2.4 Cellules à base des matériaux composites 8

I.2.5 Différentes technologies de fabrication des cellules photovoltaïques 9

I.3 Couches minces 9

I.3.1 Définition 9

I.3.2 Mécanismes de la jonction p-n 10

I.4 Couche mince à base d'oxyde de zinc 10

I.4.1 Généralités sur l'oxyde de zinc 10

I.4.2 Propriétés Mécaniques et Optoelectriques de ZnO 11

I.4.3 Applications de ZnO	12
I.5 Conclusion	12
Chapitre II Méthodes d'élaboration des couches minces.....	
II Introduction.....	14
II.1 Mécanisme de formation d'une couche mince	14
II.2 Méthodes de préparation des couches minces.....	15
II.2.1 Dépôts physiques(PVD)	16
II.2.2 Dépôt chimique(CVD).....	17
II.2.3 Dépôt électro chimique (électrodéposition).....	18
II.3 Technique sélectionnée pyrolyse par vaporisation 'Spray pyrolyse'	19
II.3.1 Définitions	19
II.3.2 Principe général du procédé spray	25
II.3.3 Avantages et inconvénients de la techniques 'spray pyrolyse'.....	29
II.4 Conclusion	29
Chapitre III.....	30
Résultats expérimentales et discussion.....	30
III Introduction.....	31
III.1 Préparation des substrats.....	31
III.2 Préparation d'une solution d'oxyde de zinc pure.....	31
III.3 Dépôt de films d'oxyde de zinc pur (ZnO) par technique de pulvérisation par pyrolyse	33
III.4 Analyses physiques réalisés.....	34
III.4.1 Spectrophotométrie Ultraviolet visible (UV-Vis).....	34

III.5 Résultats et discussion	35
III.5.1 Couches mince de ZnO	35
III.5.2 Microscopie électronique à balayage MEB-EDX	37
Conclusion générale	43

Introduction général

Introduction générale

Aujourd'hui, l'étude des matériaux déposés en couches minces est un des moyens appropriés pour obtenir des matériaux à haute rentabilité de conversion et le stockage énergétiques.

Les oxydes transparents conducteur (TCO) font partie des matériaux de base utilisés dans la fabrication des films minces, ces derniers ayant attiré l'intérêt de nombreux chercheurs par sa contribution au développement de plusieurs domaines industriels et de recherche, dont : Le domaine de l'électronique, de l'optoélectronique, le domaine des batteries, des détecteurs et des photo catalyseurs[1, 2]. Les caractéristiques les plus importantes du TCO sont sa conductivité électrique et sa grande transparence dans le champ visible. La lumière, qui est un semi-conducteur composé d'un métal combiné à de l'oxygène, c'est-à-dire un semi-conducteur. Comme (SnO₂, NiO, ZnO), où la plupart des utilisations d'oxydes conducteurs transparents se faisaient sous forme de films. Pâte fine préparée de différentes manières [3].

Comme le développement scientifique a augmenté, les méthodes de dépôt de membrane mince ont évolué et sont devenues très précises en déterminant l'épaisseur et l'homogénéité de la membrane. Chaque méthode a ses spécificités et ses avantages pour atteindre le but pour lequel elle a été utilisée.

L'oxyde de zinc (ZnO) est l'un des oxydes transparents importants, car il possède des propriétés optiques et électriques. Il possède un magnétisme unique et excellent, ce qui le qualifie pour être un élément efficace dans de nombreuses applications physiques telles que Cellules solaires, capteurs de gaz et diodes électroluminescentes [4].

Dans cette étude, nous appliquerons des films minces d'oxyde de zinc pur en concentration et en plusieurs couches sur des substrats verriers. Une étude expérimentale sera présentée pour étudier l'impact de la concentration en zinc et du nombre de couches. Le manuscrit des mémoires se compose de trois chapitres plus une introduction comme suit :

- Le premier chapitre propose une étude générale des matériaux utilisés Couches fines.
- Le deuxième chapitre présente les principes et méthodes de dépôt de couches minces Méthodes d'analyse.
- Dans le troisième et dernier chapitre, nous présentons et discutons les résultats.

Introduction générale

En fin une conclusion générale résume les résultats obtenus dans ce projet avec des recommandations sur un travail dans le même contexte au future.

Ce travail a été réaliser obéie d'un stage pratique au niveau de laboratoire pédagogique de département des énergies renouvelable à l'université de Ouargla et les analyses de caractérisation obéie d'un stage pratique au plateau techniques des analyses physicochimique de Ouargla (CRAPC).

Chapitre I Propriétés des matériaux conducteurs PV

Introduction

Le développement de matériaux à couches minces suscite un grand intérêt dans divers domaines d'application. Les matériaux fabriqués en couches minces ont des propriétés physico-chimiques particulières qui diffèrent de celles des solides. Par exemple, de fines couches d'oxyde de zinc peuvent être utilisées comme capteurs chimiques hautement sensibles pour détecter les gaz, à la fois oxydants et réducteurs [5]. Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) sont caractérisés dans de multiples secteurs. La combinaison de leurs propriétés, à savoir leur conductivité électrique et leur transparence dans le visible, les rend idéales pour des applications en optoélectronique, photovoltaïque ou encore en vitres électriques [6].

I.1 Généralités sur les matériaux semi-conducteurs

I.1.1 Définitions

Semi-conducteurs sont des matériaux constitués du groupe IV de la classification périodique, ou d'une combinaison de groupes III et V (appelé semi-conducteurs III-V) ou d'une combinaison de groupe II et du groupe VI (appelé semi-conducteurs II-VI). La recherche sur les matériaux semi-conducteurs a commencé au début du 19ème siècle. Au fil des années de nombreux semi-conducteurs ont été étudiés. Parmi les plus célèbres, nous trouvons le silicium (Si) et le germanium (Ge) de la colonne IV du tableau périodique [7].

Malgré sa grande domination dans le marché de la microélectronique grâce à sa disponibilité naturelle et son coût moins cher par rapport à d'autres matériaux, le silicium avec son gap indirect reste néanmoins peu efficace et présente des difficultés dans le domaine de l'optoélectronique, il n'y a donc pas une possibilité de réaliser des composants optiques performants avec de tels matériaux. Pour cela, l'utilisation de

Il est essentiel d'utiliser de nouveaux matériaux pour fabriquer des semi-conducteurs afin de favoriser le développement dans ce domaine. Ainsi, de nombreux scientifiques ont étudié ce sujet, et vers la fin des années 50, une nouvelle catégorie de matériaux semi-conducteurs est apparue, à savoir les semi-conducteurs III-V [8]

I.1.2 Applications

Applications des semi-conducteurs sont très variées, allant des appareils optoélectroniques, photovoltaïques, photoniques à l'analyse biologique et au diagnostic médical.

Sources de la lumière:

- Diodes électroluminescentes :

Les propriétés de fluorescence des semi-conducteurs ouvrent des nouvelles voies dans le domaine de l'optoélectronique Ils sont susceptibles d'être à la base de diodes électroluminescentes. Ils ont la possibilité d'être incorporé dans des structures mixtes pour réaliser des matériaux organique/inorganique.

- Lasers : Le principe du laser est de convertir l'énergie de pompage en énergie lumineuse par un amplificateur optique intégré dans une cavité résonante [9] .

I.2 Cellules photovoltaïques

I.2.1 Définition

La cellule photovoltaïque, également connue sous le nom de photopile, est le composant le plus petit d'une installation solaire. La structure de celle-ci est constituée de matériaux semi-conducteurs et convertit directement l'énergie lumineuse en électricité. Les cellules solaires sont composées de :

- fine couche semi-conductrice.
- couche anti-reflet permettant une pénétration maximale des rayons solaires.
- grille conductrice sur le dessus ou cathode et d'un métal conducteur sur le dessous ou Anode[10].

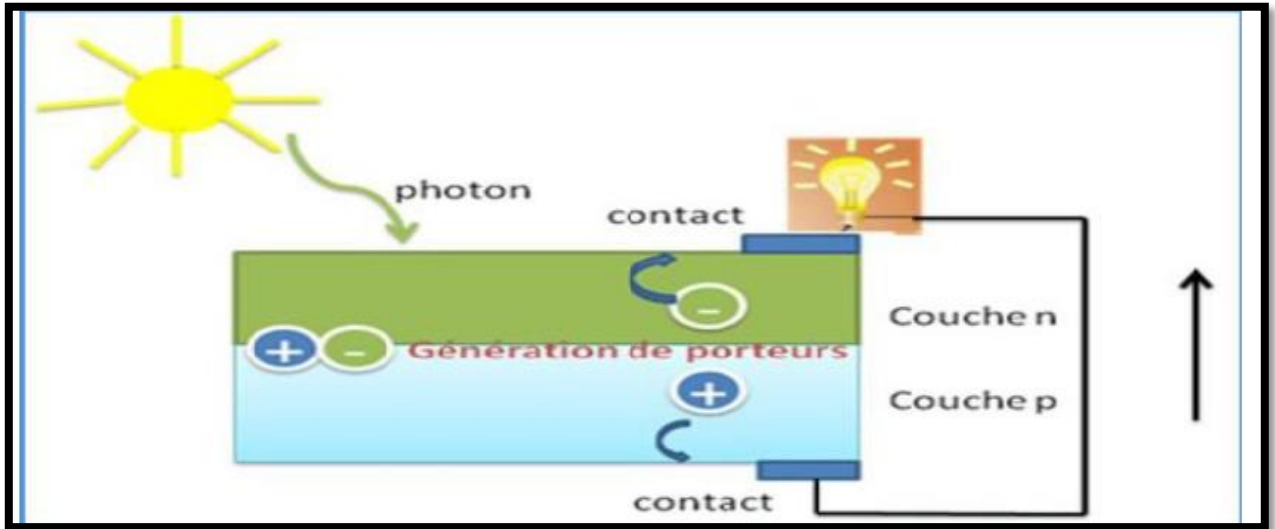


Figure I.1 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire [10] .

I.2.2 Fonctionnement de la cellule solaire

Une cellule photovoltaïque est un dispositif qui permet de transformer l'énergie solaire en l'énergie électrique. Cette transformation est basée sur les trois mécanismes suivants :

- Absorption des photons, ayant une énergie est supérieure au gap du semi-conducteur par le matériau constituant le dispositif.
- Conversion de l'énergie du photon en énergie électrique, donc création de paires électron/trou dans le matériau.
- Collecte des particules générées dans la cellule[10].

I.2.3 Cellule photovoltaïque à base de silicium

Le matériau le plus répandu dans les photopiles ou cellules solaires est le silicium, Semi-conducteur de type IV. Il est dit tétravalent, cela signifie qu'un atome de silicium peut se Lier avec quatre autres atomes de même nature [11].

Nous considérerons successivement le silicium en fonction de son état cristallographique en allant de la forme la plus ordonnée (monocristalline) jusqu'à l'état le moins structuré, c'est-à- dire amorphe. Alors il existe : Silicium monocristallin. Jusqu'aux années 1980, les cellules solaires industrielles étaient toutes à base de silicium sous forme monocristalline.

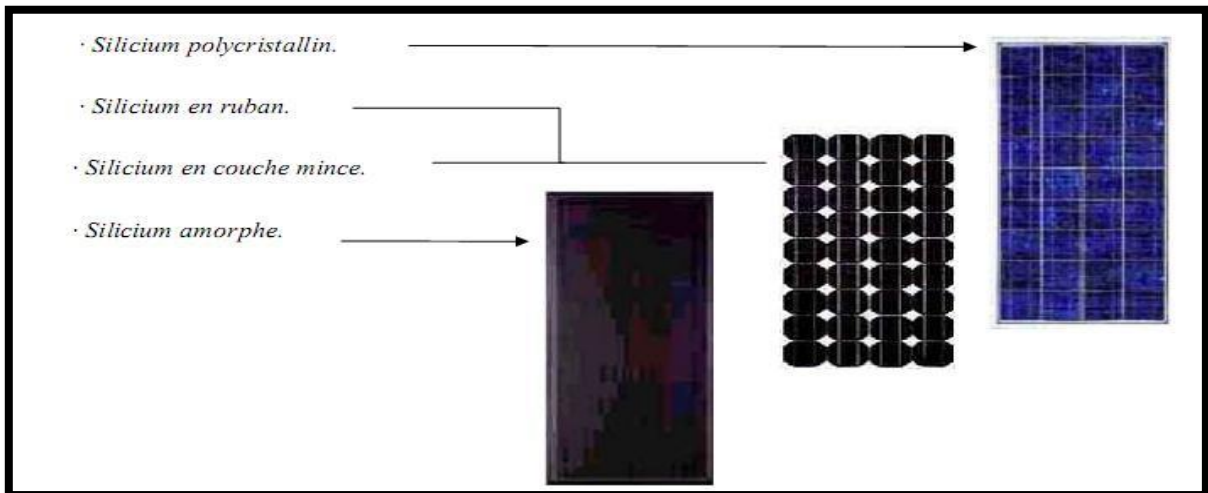


Figure I.2 Exemple des cellules PV en silicium [11].

Les panneaux PV avec des cellules monocristallines sont les photopiles de la 1^{er} génération. Les modules photovoltaïques amorphes ont un coût de production bien plus bas, mais malheureusement leur rendement n'est que 6 à 8% actuellement. Les panneaux PV avec des cellules polycristallines sont élaborés à partir d'un bloc de silicium cristallisé en forme de cristaux multiples [12].

I.2.4 Cellules à base des matériaux composites

En dehors du silicium, de nombreux matériaux semi-conducteurs peuvent être envisagés, qui sont en principe capables de donner des rendements de conversion élevés, voire supérieurs à ceux du silicium. Il s'agit essentiellement de semi-conducteurs binaires ou ternaires, employés sous forme d'homojonctions ou d'hétérojonctions, de diodes Schottky ou de structures M.I.S. (métal isolant semi-conducteur)[13].

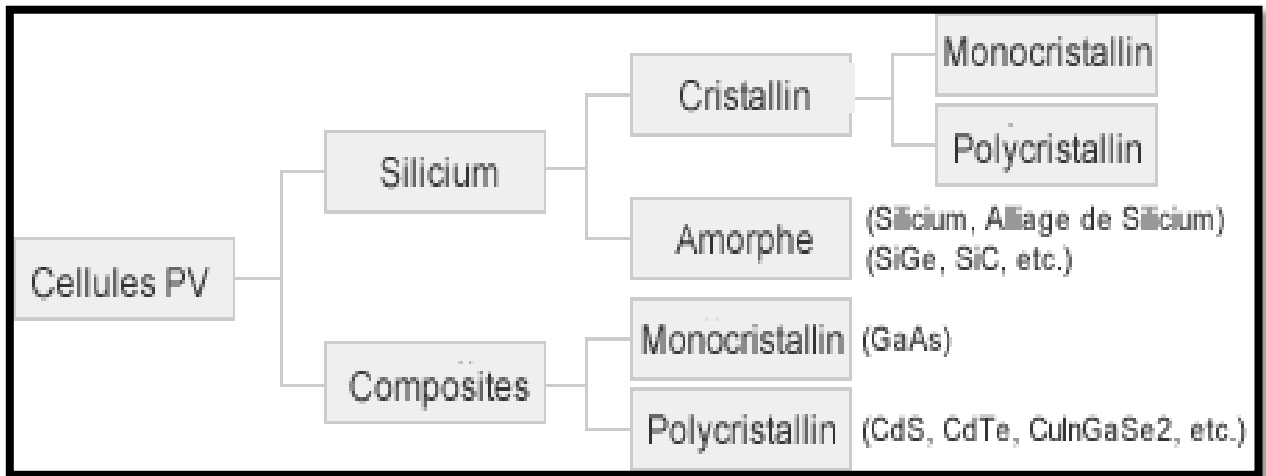


Figure I.3 Différentes technologies des cellules PV à base de silicium et des matériaux composites [13] .

Il existe un grand nombre de technologies mettant en œuvre l'effet photovoltaïque. Beaucoup sont encore en phase de recherche et développement.

I.2.5 Différentes technologies de fabrication des cellules photovoltaïques

Cellules photovoltaïques sont des composants électroniques à semi-conducteurs qui, lorsqu'ils sont éclairés par le rayonnement solaire, développent une force électromotrice capable de débiter un courant dans un circuit extérieur, Ainsi, une cellule photovoltaïque convertit l'énergie solaire en courant électrique grâce à son matériau semi-conducteur [14].

I.3 Couches minces

I.3.1 Définition

Une couche mince d'un matériau donné est définie comme étant la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, dont l'une des dimensions qu'on appelle épaisseur a été fortement réduite, de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelque "µm" (typiquement ce des couches de 10 à 100 nanomètres d'épaisseur), on parle de quelques couches atomiques. Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes. Par exemple, la réflexion optique ou l'adsorption peuvent être maîtrisées de manière très précise, de même pour la conductivité électrique [15].

I.3.2 Mécanismes de la jonction p-n

Une cellule solaire, comporte essentiellement deux parties, l'une présentant un excès d'électro d'électrons et l'autre un déficit en électrons dites respectivement de type n et p, (n-CdS et p- SnS par exemple). Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau de type n diffusent dans le matériau de type p. Comme résultat, une partie de la zone initialement dopée n devient chargée positivement, tandis qu'une partie de la zone initialement dopée p est chargée négativement. Une jonction dite p-n est ainsi formée. Cette différence de polarités crée une zone chargée (ZCE) et conduit à l'apparition d'une tension V_{bi} dans l'hétérojonction et génère un champ électrique E . En ajoutant des contacts métalliques sur les zones n et p, ce champ électrique permet aux électrons de passer de la couche absorbante vers la couche avant de la structure mais pas l'inverse[16].

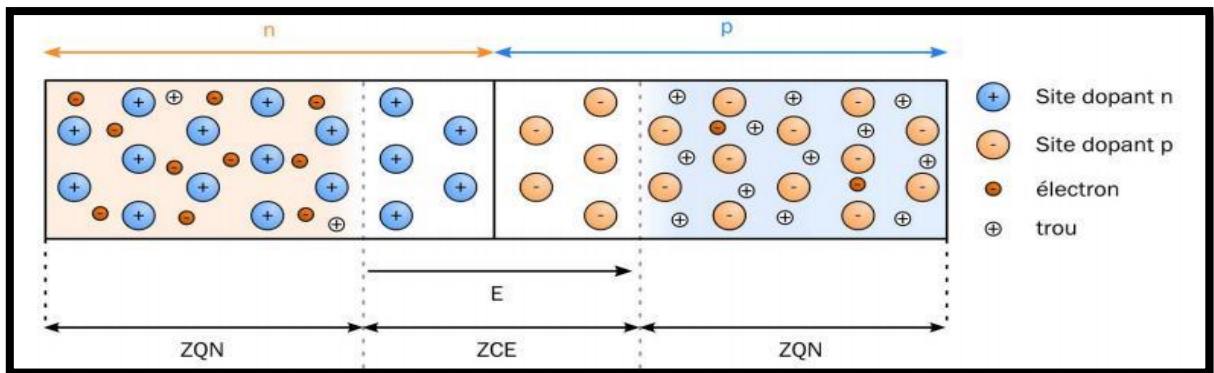


Figure I.4 Schéma d'une jonction p-n représentant : la zone de charge d'espace (ZCE), les zones quasi neutres (ZQN), les différents porteurs de charge, les sites dopants et le champ électrique E [16].

I.4 Couche mince à base d'oxyde de zinc

I.4.1 Généralités sur l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire de type (II-VI) non toxique et large gap direct (3,37 eV) ayant une grande énergie de liaison (60meV). Il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble des propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications. Il peut également trouver des applications en optoélectronique, électroluminescence, comme sonde de produit chimique dans les couches minces ou

encore comme matériel piézoélectrique [17].

Le matériau ZnO se trouve à l'état naturel sous forme de « Zincite » (figure I.5a, 1b). Il peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive (figure I.5c).



Figure I.5 Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c). Sa couleur varie suivant les impuretés qu'il contient : sa couleur rouge par exemple, est due à la présence de manganèse au sein du matériau. A l'état pur, il est transparent [17].

I.4.2 Propriétés Mécaniques et Optoelectroniques de ZnO

- **Mécaniques**

ZnO est un matériau relativement mou, d'une dureté approximative de 4,5 sur l'échelle de Mohs. Ses constantes élastiques sont inférieures à celles des semi-conducteurs III-V, tels que GaN. Sa capacité thermique élevée, sa conductivité thermique, sa faible dilatation thermique et la température de fusion élevée de ZnO sont des propriétés avantageuses pour les céramiques.

Parmi les semi-conducteurs liés tétraédriques, il a été établi que le ZnO a le tenseur piézoélectrique le plus élevé, ou au moins comparable à celui de GaN et AlN. Cette propriété le rend un matériau technologiquement important pour de nombreuses applications piézoélectriques, qui nécessitent un grand couplage électromécanique [18].

- **Optoélectroniques**

Depuis plusieurs années, un effort important a été développé dans les domaines des applications des semi-conducteurs à large bande interdite tel que le ZnO en optoélectronique. Les principaux objectifs sont la réalisation de détecteurs ultraviolets et la fabrication de diodes laser émettant

Chapitre I Propriétés des matériaux conducteurs PV

dans le bleu ou l'UV. Les films de ZnO peuvent alors trouver des applications dans les affiches couleurs sur écrans plats. D'autres parts, le développement de lasers bleus et UV permet de réduire la longueur d'onde du faisceau émis, et donc le stockage de données en grande densité [19].

De plus, en tant que couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption diffèrent en fonction des conditions de fabrication. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite.

Le zinc dopé fait partie de la catégorie des oxydes transparents conducteurs appelés TCO. Peu dopé, il peut être employé dans le domaine de la luminescence [20].

I.4.3 Applications de ZnO

L'oxyde de zinc possède de nombreuses propriétés physiques et optiques, ainsi que des caractéristiques électroniques qui pourraient être utilisées dans de nombreux domaines actuels tels que l'électronique, la photovoltaïque et l'optoélectronique [21]

I.5 Conclusion

Nous avons constaté que l'oxyde de zinc possède certaines caractéristiques très intéressantes (largeur de sa bande interdite, bonne conductivité, catalyseur, non toxique ...). Il présente donc un intérêt considérable dans plusieurs domaines.

Chapitre II Méthodes d'élaboration des couches minces

II Introduction

Les utilisations croissantes du TCO sous forme de films minces utilisant divers matériaux et leurs spécifications ont engendré un besoin pressant d'émergence de techniques de préparation qui correspondent aux caractéristiques de ces membranes et à leurs domaines d'application. Les I méthodes de préparation ont aussi connu d'importantes avancées. De nombreuses techniques ont été mises au point qui n'étaient pas répandues il y a peu de temps . Les techniques de préparation sont généralement classées en deux catégories, physique et chimique.

Ce chapitre traitera des différentes techniques de croissance de couches minces et du principe de leur dépôt, ainsi que de quelques techniques physiques et chimiques pour leur préparation [30].

II.1 Mécanisme de formation d'une couche mince

Processus de nucléation, de coalescence et de croissance sont utilisés pour former une couche mince [31].

- **Nucléation**

L'arrivée des espèces pulvérisées sur le substrat entraîne une perte de leurs composantes normales à cause de leur vitesse et leur adsorption physique par la surface du substrat. Ces espèces n'ont pas de stabilité thermodynamique et se déplacent sur toute la surface de la terre.

Elles interagissent entre elles dans cet état et forment ce que l'on nomme des « clusters ». Ou « amas » aussi connus sous le nom de nuclide, sont instables et ont tendance à se décomposer.

Ils se rencontrent avec d'autres espèces adsorbées dans certaines conditions de dépôt et commencent à se développer. Ces groupes deviennent thermodynamiquement stables une fois qu'ils atteignent une taille critique [31].

Le seuil de la nucléation a été franchi, ce qui signifie que la première étape est la nucléation.

- **Coalescence**

On peut observer le processus de la coalescence en bas de la figure (II-8) (mûrissement d'Ostwald). Sa particularité réside dans une réduction de la surface projetée des noyaux sur le substrat (et une augmentation de leur taille). Cela entraîne une croissance de la surface non recouverte et une reprise du processus de germination (germination secondaire), qui se rassemblent à leur tour avec les îlots déjà formés. Ce processus entraîne une augmentation de la taille des grains en fonction de l'épaisseur du film [32].

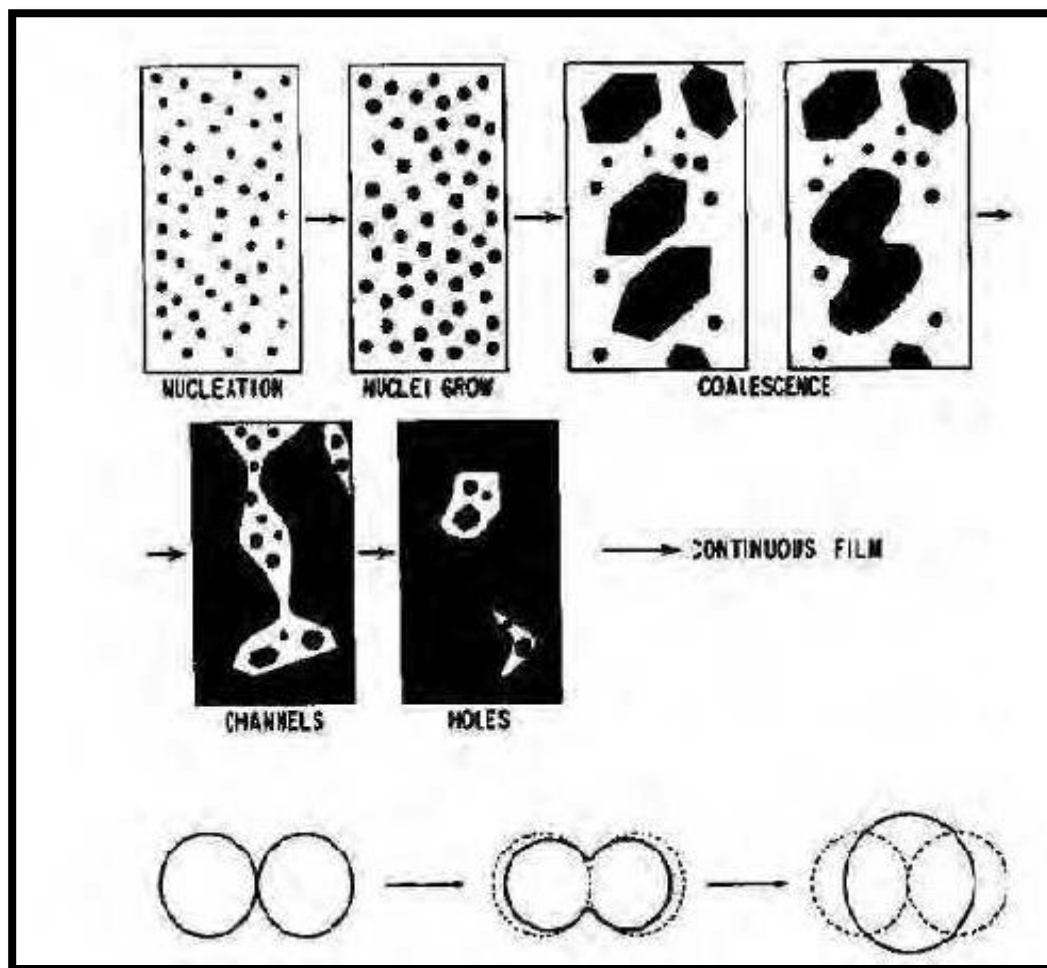


Figure II.6 Les étapes ultérieures de la croissance[32].

- **Croissance**

Au stade final, les ilots se regroupent pour former des agglomérats en réduisant la surface du substrat en d'autres termes, ce qui les transforme en îles. Cette agglomération peut être accélérée en augmentant la température du substrat, ce qui augmentera la mobilité des surfaces des espèces adsorbées. La croissance des ilots se poursuit jusqu'à ce que la structure de la couche passe du type discontinu au type poreux.

À mesure que les trous et les canaux se remplissent, une couche continue se forme. Trois types ou modèles peuvent être utilisés pour décrire le processus de croissance d'une couche mince [31].

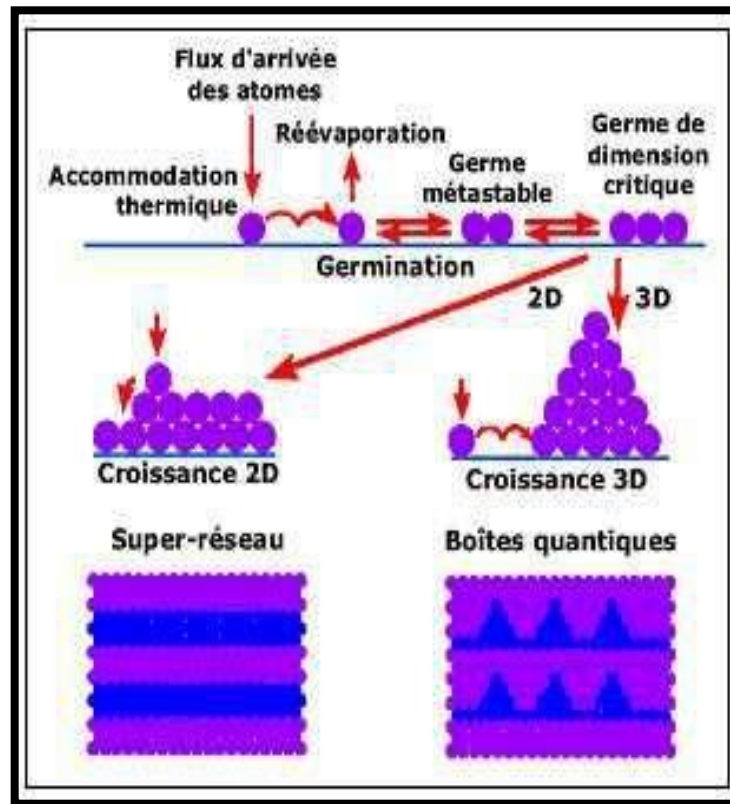


Figure II.7 Les différentes étapes de croissance d'une couche mince [31].

II.2 Méthodes de préparation des couches minces

On peut classer les méthodes employées pour le dépôt des couches minces en deux catégories en fonction de la nature du processus physique ou chimique de dépôt. Les techniques physiques comprennent le dépôt à vapeur physique appelé "PVD", l'ablation laser, l'épitaxie par jet moléculaire "MBE" et la pulvérisation à l'aide de jets électriques "Sputtering". Les techniques chimiques comprennent les techniques de dépôt en phase gazeuse et les techniques de solution (voir figure).

Le dépôt à vapeur chimique (CVD) et l'épitaxie à couche atomique (ALE) sont des méthodes en phase gazeuse, tandis que les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel, spin-coating et dipcoating

utilisent des solutions comme précurseurs [33].

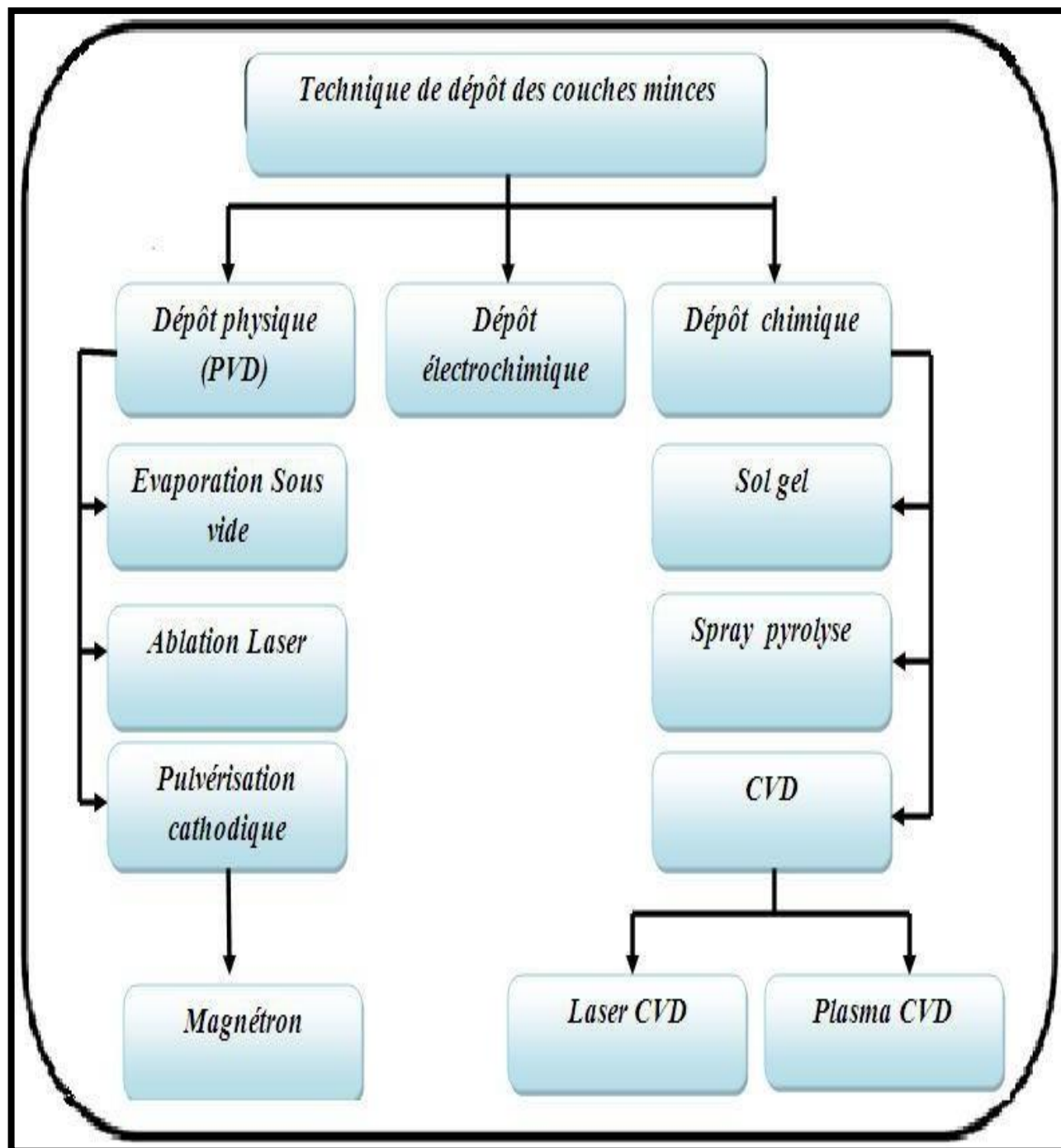


Figure II.8 Techniques de dépôt des couches minces [33].

II.2.1 Dépôts physiques(PVD)

L'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sont les procédés par PVD les plus couramment utilisés. Les trois étapes suivantes peuvent être distinguées lors de la création d'une couche :

- la génération de la ou des espèces à déposer, telles que des atomes, des molécules ou des clusters (groupes d'atomes ou de molécules),
- le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat.
- l'accumulation sur le substrat et la formation de la couche [34].

II.2.1.1 Evaporation sous vide

Il suffit de faire évaporer ou sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à une température élevée. La condensation du matériau évaporé se produit sur le substrat à recouvrir, créant ainsi une couche sur celui-ci. Le matériau peut être chauffé de différentes manières : à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique, généralement de 5 à 10 KeV[34].ou à l'aide d'un laser. Le premier procédé est utilisé pour évaporer des matériaux faciles à fondre, tandis que le deuxième procédé est utilisé pour évaporer des matériaux réfractaires. La rapidité de dépôt est influencée par la température de la source .Le coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat dépend de la distance entre le creuset et le substrat. Normalement, elle oscille entre 1 nanomètre par minute et 10 micromètres par minute. La figure 4 présente le schéma de principe.

La méthode la plus facile est l'évaporation, car elle ne requiert pas l'injection d'un gaz pour générer un plasma, tandis que les autres méthodes PVD requièrent un plasma comme intermédiaire. Néanmoins, il y a quelques difficultés propres à l'évaporation : il est difficile de déposer des matériaux très résistants ou à faible tension thermique. Dans le cas d'un alliage, cette méthode ne permet pas de contrôler aisément la composition chimique en raison d'un effet de distillation du composant le plus volatil.. Le creuset, le filament et surtout le dégazage des parois peuvent également contaminer les couches, causés par l'échauffement ou le bombardement des électrons. Les rayons X mous émis peuvent causer des défauts cristallins lors de l'évaporation par faisceau d'électrons [35].

La méthode de l'évaporation demeure cependant une méthode très appréciée car elle permet de produire des matériaux très purs, d'autant plus purs que la pression pendant le dépôt est basse. La pression pendant le dépôt est généralement inférieure à 10^{-6} torrs dans les systèmes d'évaporation

classiques, et elle est particulièrement faible dans les systèmes d'épitaxie par jets moléculaires (EJT, ou "MBE").

Toutefois, elle n'est pas adaptée à la production de films hors d'équilibre thermodynamique nécessitant l'utilisation d'une méthode basée sur un bombardement ionique

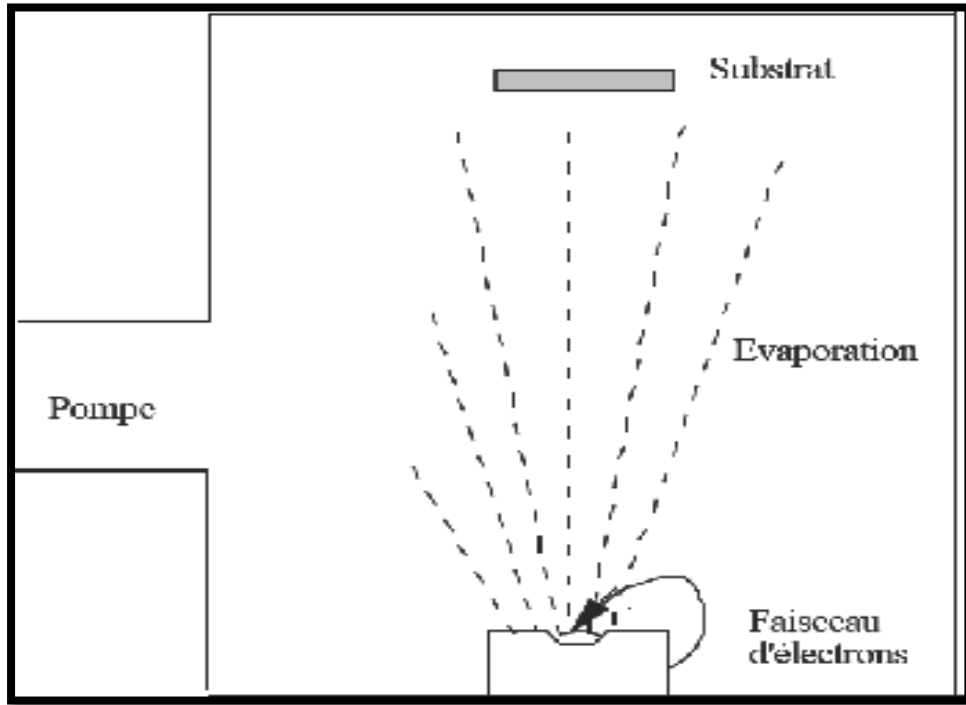


Figure II.9 Schéma de principe d'un système d'évaporation par un faisceau d'électrons.

II.2.1.2 Ablation laser

L'ablation laser (PLD Pulsed Laser Déposition) implique de concentrer un faisceau laser sur un matériau afin de le vaporiser, puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il convient de souligner que les particules ionisées possèdent une énergie cinétique élevée (environ quelques dizaines d'électronvolts).

L'utilisation de PLD pour le dépôt de couches minces de ZnO présente l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et de créer des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à des températures basses [36]. Les couches de ZnO présentent une microstructure, une cristallinité, une orientation et des propriétés optiques d'autant plus avantageuses que la pression d'oxygène est élevée. L'augmentation de la pression

peut diminuer les imperfections comme les pénuries d'oxygène [37]. Cette technique permet d'améliorer la qualité des dépôts en réduisant les défauts et en augmentant la taille des grains.

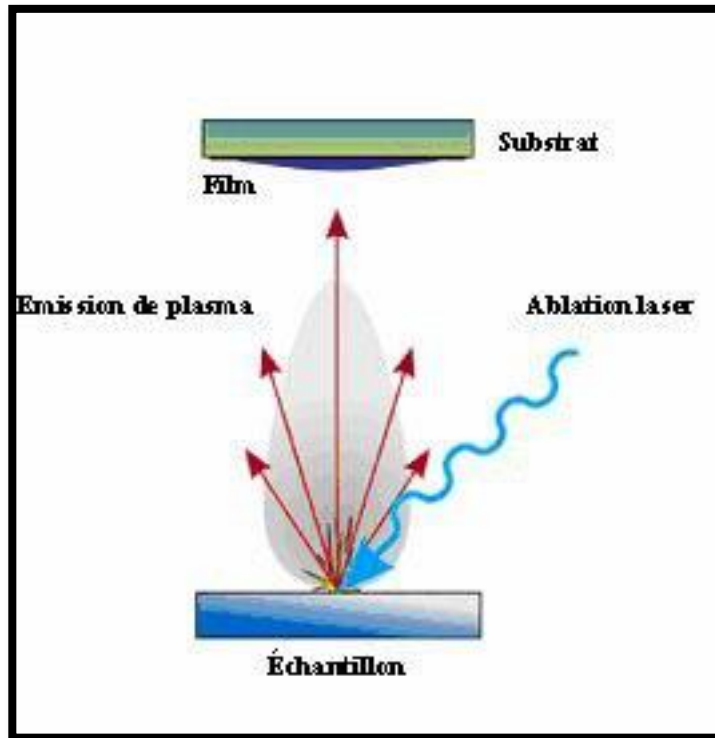


Figure II.10 Schéma de principe d'ablation laser

II.2.1.3 Dépôt par pulvérisation cathodique

Dans cette approche, le matériau est placé dans une enceinte contenant un gaz (généralement de l'Argon) à basse pression, où une décharge électrique est produite. L'objectif de cette décharge est d'ioniser les atomes de gaz. Une différence de potentiel accélère les ions ainsi obtenus, qui bombardent une cathode composée du matériau à déposer (cible). Les ions accélérés arrachent des atomes de la cathode et les déplacent sur le substrat. Dans certaines situations, un gaz ajouté à l'argon est introduit dans l'enceinte, réagissant chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on souhaite obtenir. Donc, nous avons une pulvérisation réactive par cathodique. En utilisant cette méthode, il est possible d'obtenir des dépôts à faible résistivité et

des couches de bonne structure avec une transmission moyenne dans le visible [38].

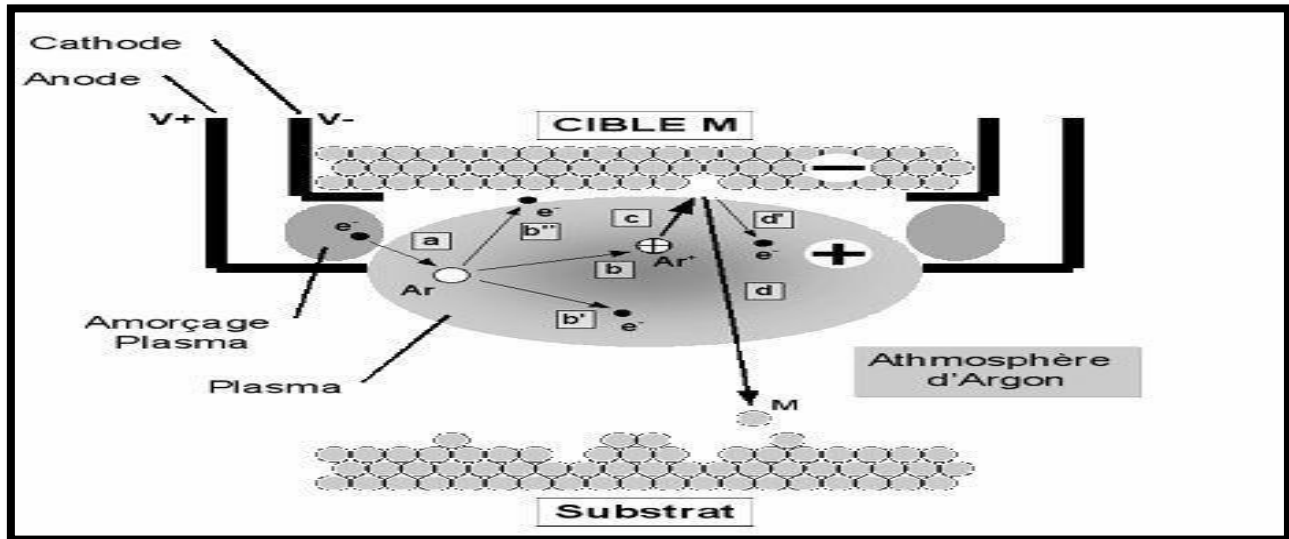


Figure II.11 Schéma de principe d'un magnétron pour la pulvérisation cathodique [38].

II.2.2 Dépôt chimique (CVD)

Il existe plusieurs types de dépôts de couches minces à partir d'une solution.

II.2.2.1 Sol-gel

Aujourd'hui, les techniques de synthèse sol-gel sont un nouveau type de production de matériaux en solution à partir de précurseurs moléculaires. En particulier, on désigne sous le nom de procédé sol-gel toute méthode qui permet de créer un solide à partir d'une solution en utilisant un sol ou un gel lors de l'étape préliminaire. Cette approche permet, par exemple, de produire une grande diversité d'oxydes dans diverses formes (monolithes, films minces, fibres, poudres). Ce procédé est extrêmement attrayant dans des domaines technologiques en raison de sa grande variété de matériaux et de formes.

La méthode sol-gel (qui signifie « solution-gélification ») repose sur le principe suivant : une solution contenant des précurseurs en phase liquide se métamorphose en un solide grâce à un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante.

En général, la solution initiale est composée d'un précurseur, d'un solvant (généralement de l'alcool), parfois d'un catalyseur (acide ou basique) et d'eau. Chaque composé est dosé de manière extrêmement précise, car cela influence les caractéristiques du gel. Le précurseur est défini par la nature du matériau souhaité. Le solvant et le catalyseur sont donc déterminés par les

caractéristiques chimiques du produit.

Précurseur. Il constitue l'élément essentiel de la solution.

Le taux d'humidité et la température de la salle de préparation, le pH de la solution, la nature du catalyseur et la concentration de la solution de dépôt sont parmi les principaux facteurs qui régulent ce processus. En résumé, le processus sol-gel peut être décrit en quatre étapes principales :

- La phase physico-chimique, où les paramètres chimiques sont dominants, correspond en réalité à la préparation de la solution de dépôt, - La phase de dépôt des couches minces, où les paramètres physico-chimiques jouent un rôle crucial. La couche mince de gel se forme à cette étape, l'étape de séchage où la température joue un rôle essentiel. La couche mince de xérogel amorphe se forme à ce stade, - l'étape de densification par traitements thermiques où les paramètres physiques et mécaniques ont un impact considérable sur les performances de la couche finale.

Le matériau cristallin se forme à cette étape et acquiert ses propriétés finales[39].

II.2.2.2 Dépôt par dipcoating ou trempage tirage

Ce procédé convient aux dépôts effectués sur des substrats avec une symétrie de translation. Le concept implique d'immerger le substrat dans la solution et de le retirer à une vitesse constante et régulière. Les trois étapes de dépôt par dipcoating sont illustrées dans la figure II.14., à savoir :

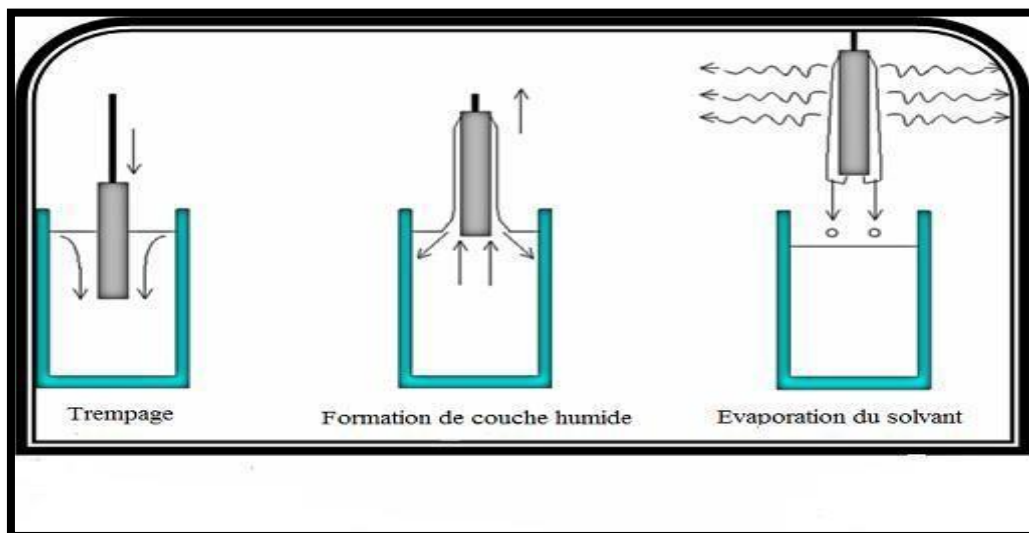


Figure II.12 Etapes de dépôt par dipcoating[40].

II.2.2.3 Dépôt par spin coating ou dépôt par centrifugation

La méthode de revêtement en spin est idéale pour les substrats qui présentent une inégalité de rotations. Les forces de rotation entraînent une répartition homogène de la solution versée sur l'échantillon. Effectivement, cette force centrifuge a pour effet d'éloigner le liquide du centre, car la centrifugation permet de séparer des particules solides de densités différentes dans une solution liquide. Les différentes étapes du dépôt des films minces par spin coating sont illustrées dans la figure II.15.

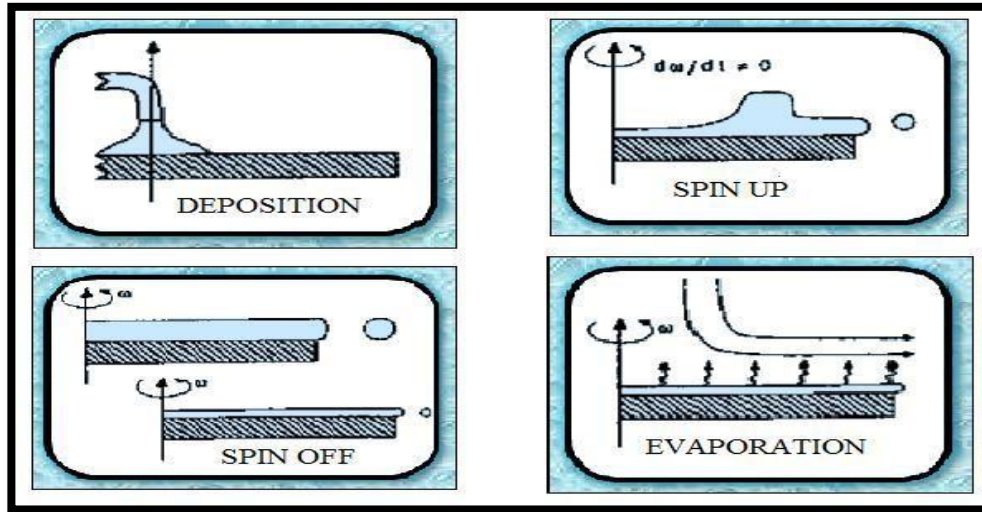


Figure II.13 étapes de la techniques pin coating[41].

Pour commencer, il faut déposer quelques gouttes de solutionur à la surface de l'échantillon. Ensuite, il faut effectuer une rotation qui entraîne l'écoulement du liquide vers l'extérieur. La troisième étape est ensuite la rotation constante. Son objectif est d'éliminer l'excès de liquide et de réduire l'épaisseur de la couche. Les solvants les plus volatils sont évaporés lors de la dernière étape, ce qui entraîne une diminution de l'épaisseur du film.

II.2.3 Dépôt électro chimique (électrodéposition)

Il existe de nombreux domaines d'application de l'électrochimie, tels que l'électrosynthèse, le traitement de surface, le stockage/conversion de l'énergie et les méthodes d'analyse. On utilise également la synthèse électrochimique pour fabriquer des films minces épitaxiaux et nanoporeux. Les caractéristiques des films peuvent être facilement contrôlées grâce aux paramètres variables de l'électrolyse tels que la densité du courant, la température et le pH. L'électrodéposition des minces couches de ZnO est effectuée en utilisant divers composés de Zn "précurseurs" tels que l'O₂, le H₂O₂, le KNO₃, la poudre de zinc et le nitrate de zinc [42].

II.3 Technique sélectionnée pyrolyse par vaporisation "Spray pyrolyse"

II.3.1 Définitions

Les couches minces employées dans cette étude ont été fabriquées en utilisant la technique de spray pyrolyse. Cette méthode, intermédiaire entre la pulvérisation pneumatique et la phase vapeur chimique, semble être très facile et relativement rentable, notamment en ce qui concerne les coûts d'équipement [43].

Le terme le plus fréquemment utilisé pour cette technique est spray pyrolyse. Son composant est composé de : spray et pyrolyse .

Le terme "spray" en anglais désigne le jet d'un liquide en petites gouttelettes, lancé par un pulvérisateur.

On remarque que la pyrolyse possède différentes définitions. La description qui combine les différentes descriptions est la suivante : "La pyrolyse est un processus par lequel un solide (ou un liquide) est soumis à une dégradation de ses produits chimiques à des molécules volatiles plus petites sous l'influence de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou d'autres oxydants"[42].

II.3.2 Principe général du procédé spray

On vaporise une solution de divers réactifs puis on la projette, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. Grâce à la température du substrat, la réaction chimique entre les composés est activée. On peut effectuer l'expérience à l'air libre et on peut la préparer dans une enceinte (ou dans une chambre de réaction) sous un vide d'environ 50 Torr .Dans des conditions instables, cette approche qui repose sur le transfert de la chaleur et de la masse entraîne le déplacement des gouttelettes vers le substrat [42].

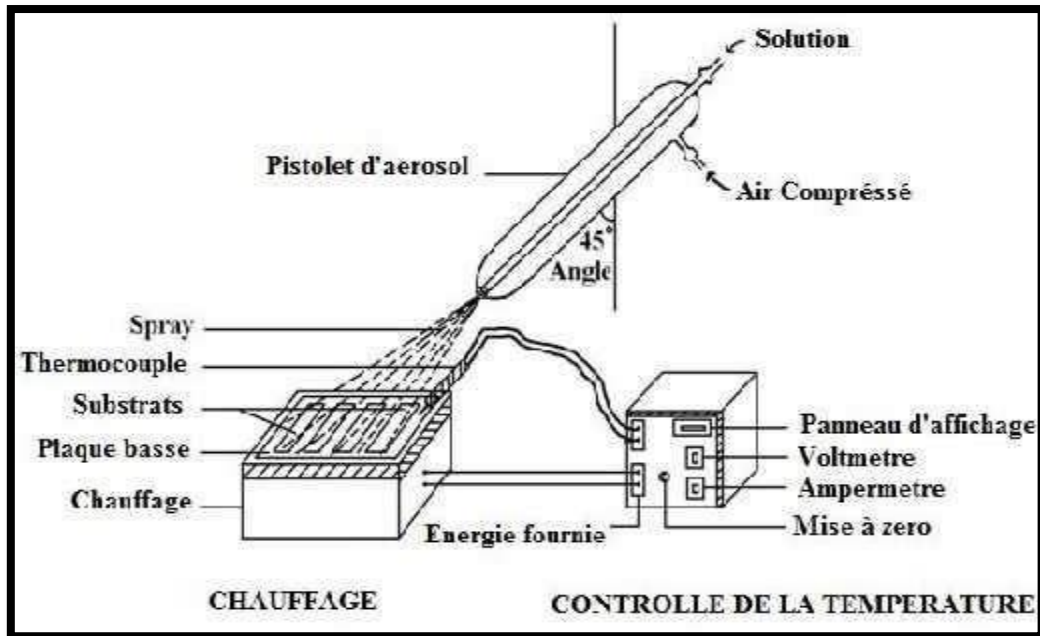


Figure II.14 Schéma expérimental du procédé de spray pyrolyse [44].

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

1. changements de la température, dû au gradient de la température entre le bec (atomiseur) et la surface du substrat.
2. changements de la vitesse, en raison de l'effet aérodynamique.
3. changements de la taille et de la composition provoqués par évaporation. Le point auquel ces transformations (changements) ont lieu dépend de la géométrie de l'équipement, de la nature du gaz vecteur et de son écoulement, de la solution et finalement, du profil de la température entre le bec et le substrat [43]. La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit:

- (1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne.
- (2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat. Dans la Pulvérisation chimique réactive, le matériau source est utilisé sous forme liquide [45].

De fines gouttelettes contenant les espèces à déposer sont obtenues par nébulisation ou pulvérisation, d'une solution liquide. L'aérosol formé est ensuite transporté par un gaz vecteur jusqu'à proximité du substrat. Selon la température de ce dernier, plusieurs modes de décomposition de la solution source sont possibles. Un dépôt CVD classique se produit lorsque la température du substrat permet l'évaporation du solvant et la diffusion des vapeurs de précurseur vers le substrat pour produire à son contact une réaction en phase hétérogène. Le processus de dépôt se déroule en deux étapes: la pulvérisation et la pyrolyse.

Pulvérisation

Deux méthodes sont généralement utilisées pour pulvériser la solution contenant le matériau source :

- ✓ la pulvérisation pneumatique : la production du brouillard est réalisée par un gaz comprimé qui aspire et fait éclater le liquide.
- ✓ La pulvérisation ultrasonore : l'aérosol est généré à partir des vibrations haute fréquence produites au sein de la solution, et localisées vers la surface libre du liquide. Lorsqu'un faisceau d'ultrasons est dirigé vers une interface gaz liquide, il se forme un geyser dont la hauteur est fonction de l'intensité acoustique. Ce geyser s'accompagne de la production d'un aérosol, résultant des vibrations engendrées à la surface du liquide et de la cavitation à l'interface gaz liquide. C'est le procédé pyrolyse [42].

La pyrolyse

En fonction de la température du substrat, Spitz et Viguié ont proposé différents modes de décomposition des gouttelettes de l'aérosol (Figure. II-17).

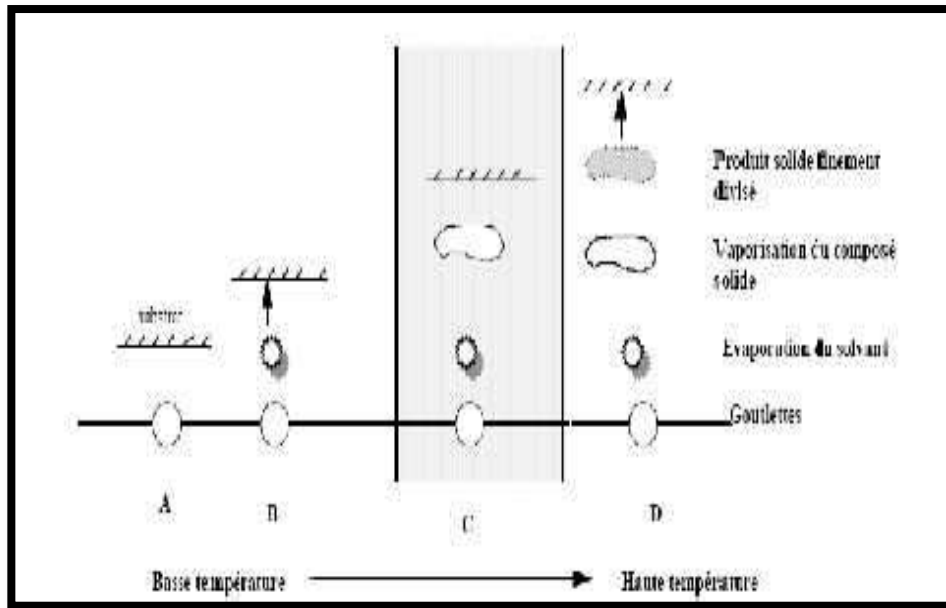


Figure II.15 Schéma de décomposition d'un aérosol en fonction de la température.

- **Schéma A:** la gouttelette atteint le substrat; le solvant s'évapore en laissant un précipité qui se décompose alors à l'état solide [43].
- **Schéma B:** le solvant s'évapore avant que la gouttelette n'atteigne la surface à revêtir et le précipité frappe le substrat en se décomposant en phase solide[43].
- **Schéma C:** le solvant s'évapore, le précipité fond et se vaporise (ou se sublime). Il y a alors diffusion des vapeurs vers le substrat et production d'une réaction en phase hétérogène lors du contact. C'est le processus classique du dépôt chimique en phase vapeur. On peut remarquer qu'il est alors possible de définir, comme en CVD, une zone d'évaporation et une zone de réaction, la zone d'évaporation présentant, ici, un profil plus complexe, puisque le solvant doit être évaporé [43].

Schéma D: à plus haute température, la réaction chimique n'a plus lieu en phase hétérogène, mais en phase homogène (gazeuse) avec production de fines particules de poudre qui peuvent se déposer sur le substrat. Les meilleures couches sont obtenues avec le schéma C qui correspond aux conditions de dépôt chimique en phase vapeur. Une répartition large en taille des gouttelettes conduira à un processus mixte. La distribution homogène en taille des gouttelettes obtenues par la pulvérisation ultrasonore permet, en ajustant convenablement la température du substrat, de se placer uniquement dans le cas C ; les couches obtenues sont alors adhérentes et de très bonne

qualité[43].

II.3.3 Avantages et inconvénients de la technique "spray pyrolyse".

- Son principal avantage réside dans le faible coût et la facilité de sa mise en place [46].
- C'est une méthode extrêmement abordable et économique. Elle est adaptée à l'industrie.

II.4 Conclusion

Ce chapitre incluait une introduction sur les couches minces en ce qui concerne leur concept et leurs processus de croissance, ainsi que les diverses techniques de dépôt. Nous avons constaté que les techniques de dépôt, physiques ou chimiques, sont nombreuses et fondamentalement distinctes. En outre, elles ont toutes des points forts et des points faibles, et il n'est donc pas envisageable de privilégier une méthode à l'autre.

Chapitre III

Résultats expérimentales et discussion

III 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) déposées par la technique de spray pyrolytique. Dans la première section de ce chapitre, nous avons discuté de la description de l'expérience et de ses étapes les plus importantes, depuis la préparation des substrats jusqu'à la préparation des solutions puis le dépôt de films minces d'oxyde de zinc pur (ZnO).

III.1 Préparation des substrats

Les substrats que nous avons choisis pour déposer nos films sont des lames de verre ordinaire commercialisées. Sachant que la qualité des couches obtenues dépend de la propreté et de l'état de la surface du substrat, alors son nettoyage s'avère être une opération très importante qui précède le dépôt. Cette étape a pour but d'éliminer toute trace de graisse et de poussière. Aussi, il est nécessaire de s'assurer que la surface ne comporte ni rayures ni autres défauts. Dans ce travail, les substrats ont été nettoyés selon le protocole suivant:

- Nettoyage dans un bain de mélange contenant de l'éthanol.
- puis les laissons dedans pendant environ 10 minutes.
- Enfin, séchage avec du papier optique.



Figure III.16 Substrats en verre utilisés.

III.2 Préparation d'une solution d'oxyde de zinc pure

Afin de préparer une solution d'oxyde de zinc pour la déposer en couches minces, on mesure

Chapitre III Résultats expérimentales et discussion

d'abord la masse d'acétate de zinc de masse molaire $M = 219,50 \text{ g/mol}$, que l'on obtient à partir de la relation suivante :

$$m = M \cdot C \cdot V$$

m : La masse de zinc (g).

M : La masse molaire (g/mol).

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

V : Volume d'éthanol (ml).

$$m = M \cdot C \cdot V = 219.50 \cdot 0.1 \cdot 0.06 = 1.317 \text{ g}$$

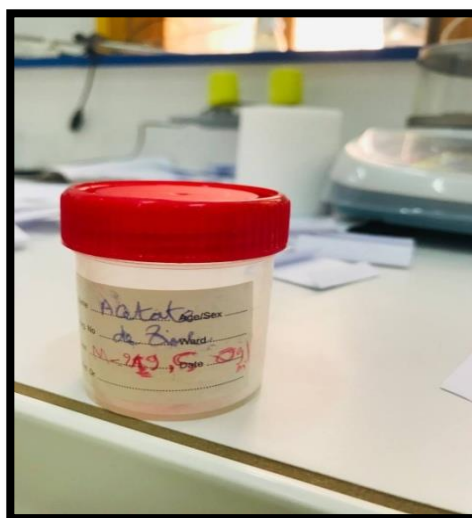
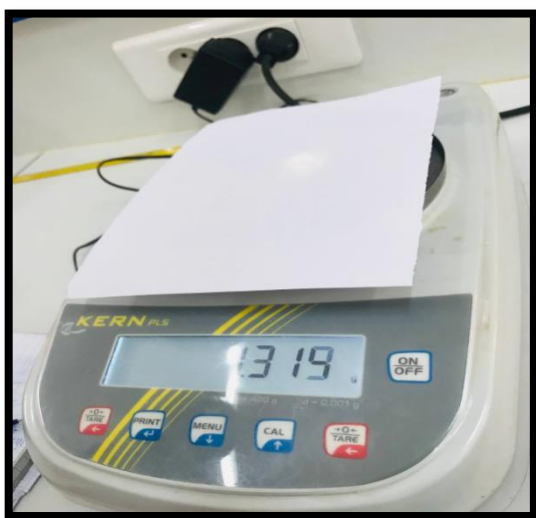


Figure III.17 1er étape de préparation de la solution

Ensuite, nous avons préparé la solution à partir de la poudre de $\text{Zn}(\text{CCH}_3\text{OO})_2$ dans les conditions normales en utilisant les moyens du Laboratoire (6) Faculté des hydrocarbures de l'énergie Renouvelable Et des sciences de la terre et de l'univers Département des énergies renouvelables de l'Université Kasdi Merbah Ouargla, à savoir de béchers, balance électronique et agitateur magnétique chauffant Figure III.19 avec un chauffage duré environ 30 minutes la solution finale est transparente et homogène.

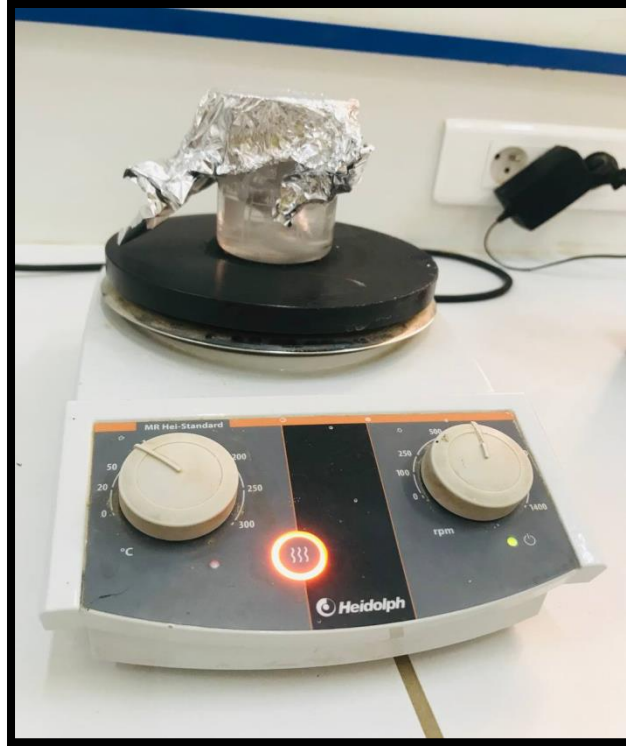


Figure III.18 préparation de la solution finale

III.3 Dépôt de films d'oxyde de zinc pur (ZnO) par technique de pulvérisation par pyrolyse

Après un certain temps après avoir préparé la solution d'oxyde de zinc pur et s'être assuré qu'elle est homogène et qu'elle ne contient pas d'impuretés.

Le processus de dépôt commence par la technique de pulvérisation par pyrolyse comme suit : Nous plaçons le substrat sur le radiateur électrique et il est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température requise (300), et ceci pour éviter que le substrat ne soit affecté par un changement soudain de température. Immédiatement après, nous effectuons le processus en utilisant le flacon parfumé qui contient. Laissez-le dans la solution préalablement préparée pendant 20 minutes, avec une distance d'environ 20 cm entre le substrat et l'embout du flacon de parfum.

Une fois le processus de dépôt terminé, le radiateur électrique est fermé et le substrat est laissé dessus jusqu'à ce qu'il atteigne la température ambiante pour permettre aux films déposés de

terminer le processus d'oxydation et de croissance cristalline et d'éviter de briser le substrat en verre en raison de la différence de température.

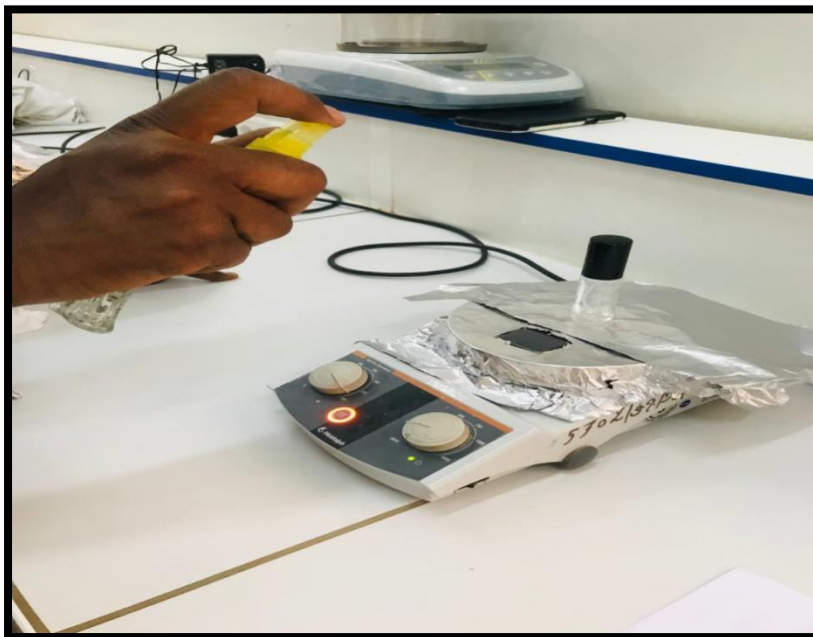


Figure III.19 Technique de spray pyrolyse

III.4 Analyses physiques réalisés

III.4.1 Spectrophotométrie Ultraviolet visible (UV-Vis)

La spectroscopie UV est une méthode analytique utilisée pour évaluer la quantité de longueurs d'onde discrètes de la lumière UV ou visible absorbées ou transmises à travers un appareil. Comparabilité entre un échantillon de référence ou un échantillon vierge. La composition de l'échantillon joue un rôle dans cette caractéristique, car elle peut donner des renseignements sur ce qui se trouve dans l'échantillon et à quelle concentration. Étant donné que cette méthode de spectroscopie repose sur la lumière.

Nous avons employé l'appareil Spectrophotomètre UV-Vis dans notre travail.

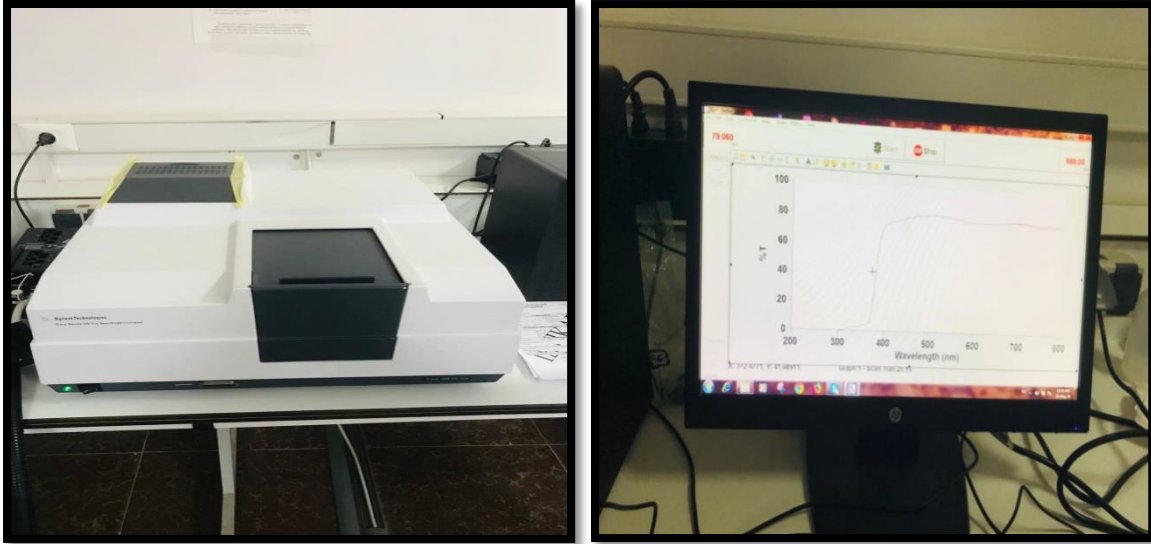


Figure III.20 l'appareil Spectrophotomètre UV-Vis

III.5 Résultats et discussion

III.5.1 Couches mince de ZnO

III.5.1.1 L'UV-Vis et la Transmittance

Nous pouvons absorber que les transmissions moyennes dans le domaine entre 280 à 800 nm atteint 82% pour l'échantillon de ZnO. Cela met en évidence les caractéristiques de transparence et de transmission élevée de ZnO en tant que matériau.

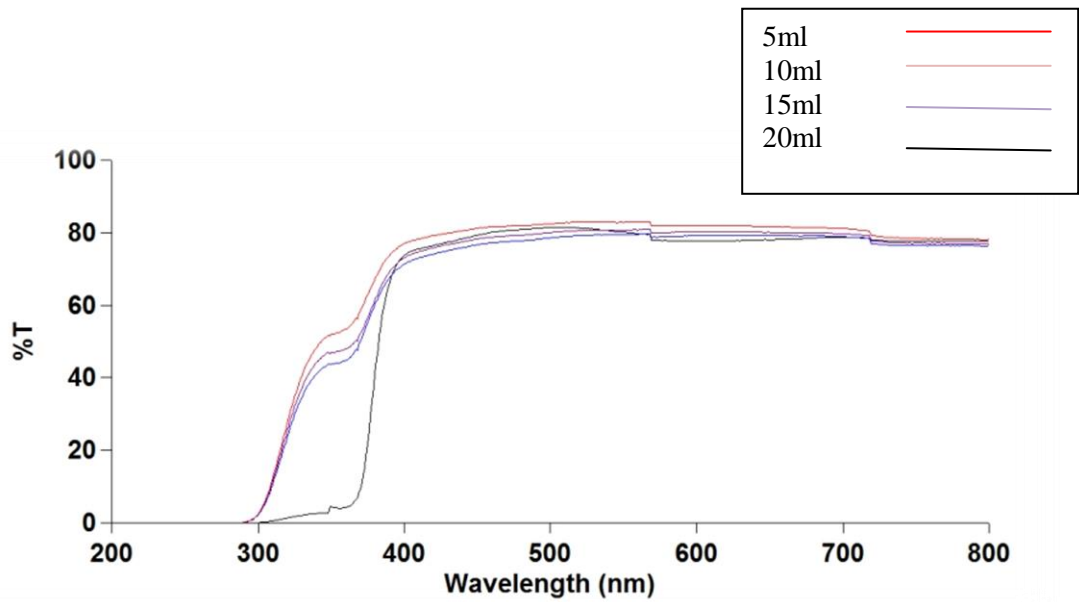


Figure III.21 courbe Transmittance de pour ZnO (5 ;10;15; 20)ml.

Chapitre III Résultats expérimentales et discussion

L'analyse de la courbe de transmission de l'oxyde de zinc montre la relation entre la transmission et la longueur d'onde de la lumière qui traverse le matériau. En général, les matériaux semi-conducteurs tels que l'oxyde de zinc présentent des bandes d'absorption à des longueurs d'onde spécifiques, ce qui entraîne une diminution de la transmission à ces longueurs. L'oxyde de zinc a une transmission élevée dans la gamme de la lumière visible et proche de l'ultraviolet, ce qui le rend transparent à ces longueurs d'onde. Aux longueurs d'onde inférieures à environ 370 nm, une forte diminution de la transmission se produit en raison de la forte absorption des électrons se déplaçant de la bande de valence vers la bande de conduction, ce qui reflète le grand écart énergétique de ce matériau. Ce comportement fait de l'oxyde de zinc un matériau idéal pour une utilisation dans des applications optiques et électroniques telles que les capteurs UV et les cellules solaires.

III.5.1.2 Absorbation

On peut observer que l'absorption moyenne dans la plage comprise entre 280 et 310 Nm atteint culminer pour un échantillon d'oxyde de zinc. Cela met en évidence que le matériau absorbe la lumière et possède des propriétés de transmission élevées de l'oxyde de zinc en tant que matériau.

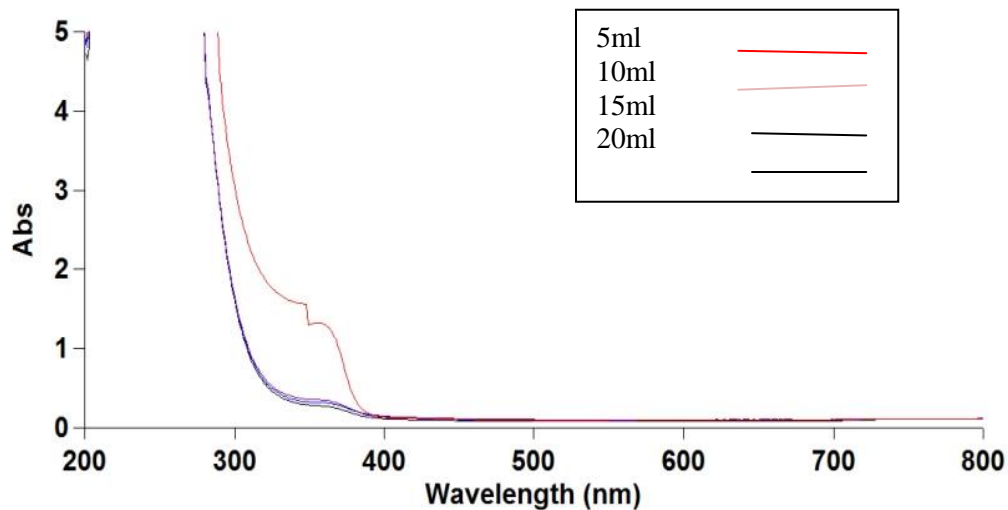


Figure III.22 La courbe d'absorption pour ZnO (5 ;10 ; 15; 20) ml.

L'analyse de la courbe d'absorption de l'oxyde de zinc montre comment le matériau absorbe la lumière à différentes longueurs d'onde. L'oxyde de zinc présente généralement un pic

Chapitre III Résultats expérimentales et discussion

d'absorption prononcé dans la région UV, autour de 300 nm, indiquant un écart énergétique important d'environ 3,3 eV. Cette forte absorption dans la gamme UV signifie que l'oxyde de zinc peut absorber des photons de haute énergie, tandis que dans la gamme de la lumière visible, l'absorption est négligeable, ce qui la rend transparente à ces longueurs d'onde. Ce comportement améliore l'utilisation de l'oxyde de zinc dans les applications qui nécessitent l'absorption du rayonnement UV, telles que les écrans solaires, les capteurs UV et les cellules solaires, où il contribue à convertir efficacement l'énergie lumineuse en énergie électrique.

III.5.2 Microscopie électronique à balayage MEB-EDX

Microscopie électronique à balayage associée à la microanalyse de l'énergie dispersée La radiologie (SEM-EDX) permet d'effectuer à la fois des analyses de routine et des analyses plus puissantes Enquêtes. Il a l'avantage de pouvoir effectuer une analyse quantitative de manière égale sur Un échantillon de plusieurs centimètres carrés de particules mesure à peine quelques microns. Cette méthode est destinée aux substances inorganiques.

L'utilisation d'un canon à effet de champ permet d'obtenir des images très hautes La résolution générée par le grossissement t'atteint 1000 000 de fois.

En couplant le spectromètre à dispersion d'énergie au mode, il est possible de déterminer La composition chimique de l'élément analysé. Il suffit d'observer les rayons X générés par L'échantillon, ce dernier est copié sous la forme d'un spectre où apparaissent les pics La densité variable caractérise le métal ou les éléments métalliques présents.



Figure III .23 l'apariel Microscope électronique (CRAPC l'Université Kasdi Merbah Ouargla)

III.5.2.1 Morphologie (MEB) et la composition surfacique (EDX)

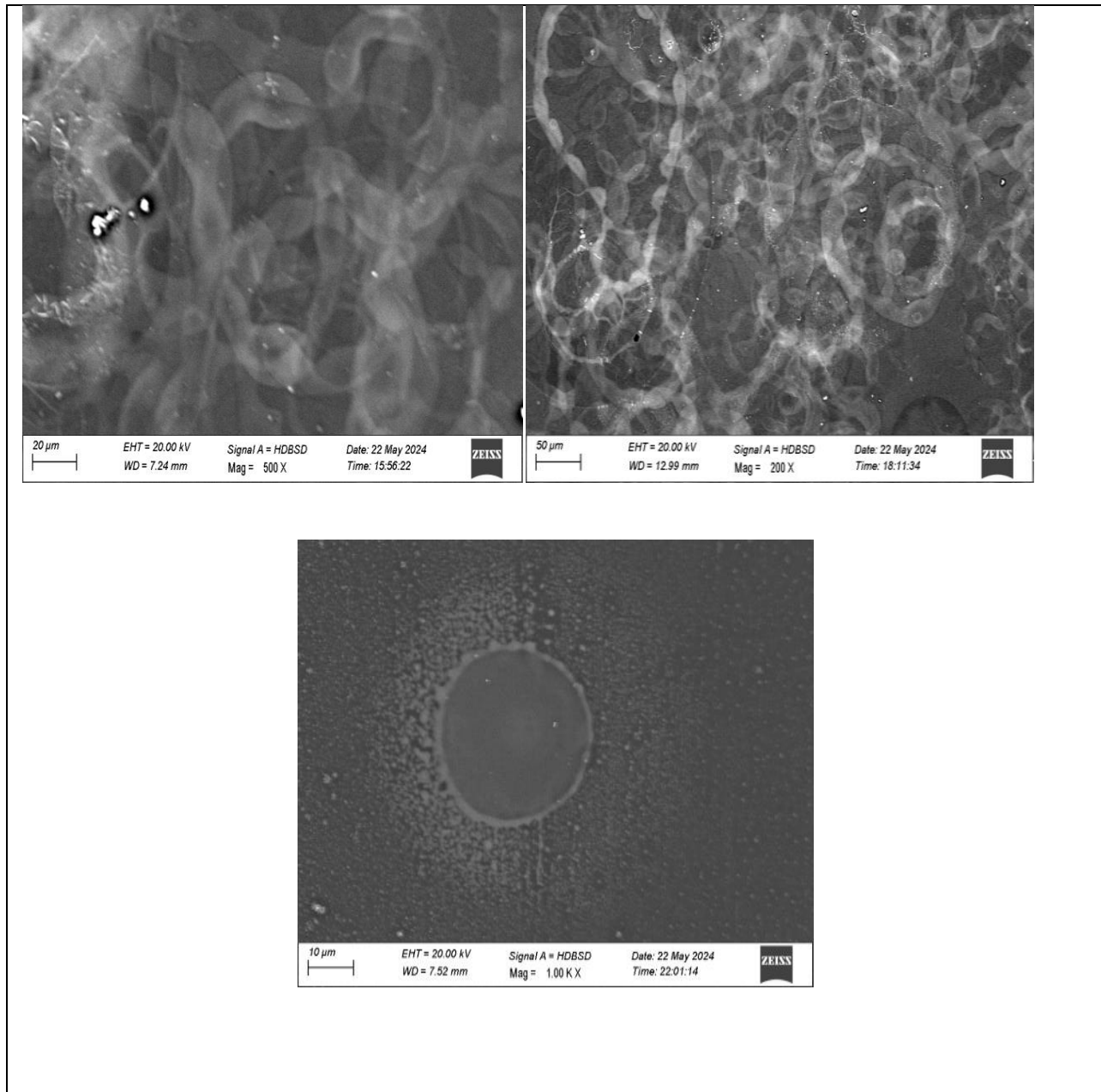


Figure III.24 Les images du MEB des films déposés à partir de nitrate de zinc des substrats en verre chauffés à 300°C

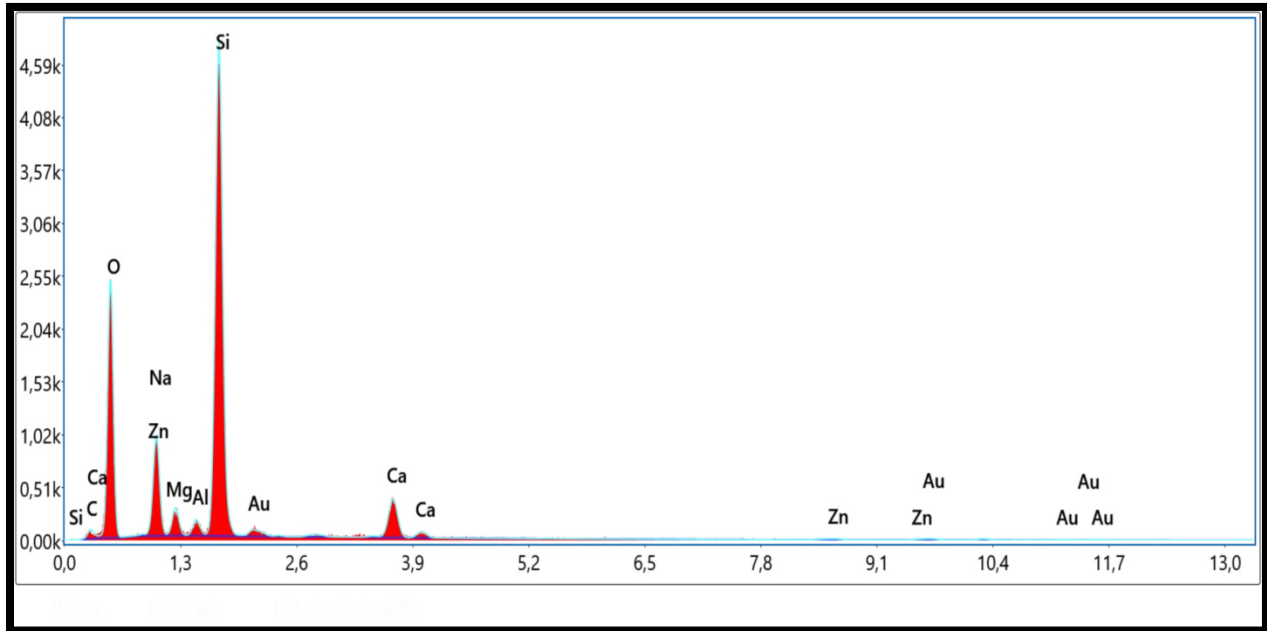


Figure III.25 Microanalyse par Energie Dispersive de rayons X(EDX).

La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDXS) est la méthode de routine pour déterminer la composition élémentaire et la composition des matériaux dans un microscope électronique à balayage ou à transmission (SEM/TEM). EDXS est presque toujours raccourci et la technique est plus communément appelée spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS).

Tableau III Résultats quantitatifs intelligents

Elément	%demasse e	% atomique	Kratie	Z	A	F
CK	2.88	4.80	0.0047	1.0983	0.1417	1.0000
OK	48.80	61.14	0.1470	0,0523	0,2862	1,0000

Chapitre III Résultats expérimentales et discussion

Na K	11.22	9.78	0,0345	0,9569	0,3205	1,0013
MgK	2.30	1.90	0,0086	0,9735	0,3825	1,0023
AlK	1.03	0.76	0,0049	0,9377	0,5072	1,0042
SiK	27.15	19.38	0,1662	0,9584	0,6380	1,0014
CaK	3.71	1.85	0.0308	0.9055	0.9044	1.0146
ZnK	0.40	0.12	0.0039	0.7706	1.0111	1.2393
AuL	2.51	0.26	0.0146	0.5397	1.0624	1.0143

Les couches de ZnO se présentent sous la forme d'une structure cristalline nanométrique, généralement avec des grains de tailles allant de quelques dizaines à des centaines de nanomètres. Il convient de vérifier la composition adéquate de l'oxyde de zinc et le rapport atomique adéquat afin d'assurer les caractéristiques désirées du matériau. Les propriétés électriques ou optiques peuvent être affectées par la présence d'impuretés ou une répartition non homogène.

Le zinc et l'oxygène ont un rapport atomique proche de 1 mole, et toute différence indique des imperfections ou des impuretés.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans notre sujet, nous avons préparé de fines couches d'oxyde de zinc sur des feuilles de verre en utilisant la méthode chimique par spray pyrolyse. Nous avons préparé quatre couches minces en modifiant le volume de la solution et avons étudié les résultats des différentes analyses.

Nous avons utilisé l'étude des propriétés optiques des films minces basée sur l'analyse spectroscopique des rayons ultraviolets et visibles. En effet, l'analyse spectroscopique utilisée dans notre étude nous permet de tracer les courbes de transfert des films, et le résultat que nous avons trouvé est le visible. Région [280 nm-800 nm] : caractérisée par la valeur de transmission la plus élevée allant jusqu'à 82%.

Nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB) pour donner une image microscopique de notre fine couche de ZnO et constater qu'elle est homogène et recouvre tout le substrat à température $T_s=350^\circ\text{C}$. On remarque que cette couche contient des grains hexagonaux de taille à peu près égale.

Dans notre étude, nous avons rencontré quelques problèmes, représentés par notre incapacité à préparer une autre couche de polyaniline en raison d'une défaillance technique du dispositif au niveau frontal.

Au final, cette étude met en évidence l'importance de l'emploi de la polyaniline et de l'oxyde de zinc dans la production de films minces destinés aux applications de l'énergie solaire. Elle souligne aussi la nécessité de traiter la surface des films afin d'améliorer leurs performances. Nous nous efforçons aussi de trouver ou de créer d'autres techniques pour appliquer des couches minces.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Q. Azaza Hussein, g. Jalil Abdelsada, The Effect of Cu Copper Jamming on the Synthetic Properties of Special Frite Membranes, Karbala University Scientific Journal, vol. 16, numéro 2018, p. 131 à 126.
- [2] S. Ben Omar, étude des propriétés physiques de fines couches d'oxyde de zinc (ZnO) dopé au fer. Positionné grâce à la technologie de pulvérisation par pyrolyse, mémoire de maîtrise académique, Université Kasdi Merbah, Ouargla 2016.
- [3] O. Caporaletti, Electrical and optical properties of sputtering ZnO thin films solar energy material, vol. 7, 1982, p. 65.
- [4] F. Cesbron, P. Lebrun, Le Cléach J.-M., Deville J. Quartz Et Autres Minéraux De La Silice, Minéraux Et Fossiles, Hors Série N° 11, P100, (2000).
- [5] Liu Yang, « Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique », Thèse de l'université du littoral côte d'opale (2012).
- [6] Jérôme Garnier, « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques », Thèse de doctorat Laboratoire d'Arts & Métiers Paris Tech d'Angers, (2009).
- [7] EL OUCHDI Ahmed Amine << Caractérisation du phénomène de transport électronique dans les matériaux composés ternaires Application au matériau Ga In_{1-x}Sb Université Abo Bakr Belkaïd- TLEMCEM.
- [8] AIT AHMED KACI Sarah, BOUROUIS Imene: « ETUDE ET SIMULATION D'UNE STRUCTURE A BASE DE GaInNAs/GaAs POUR LE PHOTOVOLTAÏQUE », USDB, 2011.
- [9] P. V. Kamat, D. Meisel, C. R. Chem. 6 (2003) 999.
- [10] S. Major, S. Kumar, M. Bhatnagar, and K. L. Chopra, "Effect of hydrogen plasma treatment on transparent conducting oxides" Applied Physics Letters 49/7 (1986), 394-396.
- [11] I.E.E.E. (Institute of Electrical and electronics Engineers) Photovoltaic Specialists conference, New York / Proc. of European Photovoltaic (2002).
- [12] I.E.E.E. (Institute of Electrical and electronics Engineers) Photovoltaic Specialists conference, New York / Proc. of European Photovoltaic (2002).
- [13] Energie solaire photovoltaïque.doc/B.Flèche – D. Delagnes/juin 07. (1998).
- [14] J Michael Davidson, Catriona H Lawrie, and Khalid Sohail. Kinetics of the absorption of hydrogen sulfide by high purity and doped high surface area zinc oxide. *Industrial & Engineering*

Références bibliographiques

ChemistryResearch, 34(9):2981–2989, 1995.

[15] **Daranfad Ouarda**, « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique », Magister de Université Mentouri-Constantine , (2007)

[16] S Uthanna, TK Subramanyam, B Srinivasulu Naidu, and G Mohan Rao. Structure-composition property dependence in reactive magnetron sputtered zno thin films. *Optical materials*, 19(4) :461– 469, 2002.

[17] M. A. Green, High Efficiency Silicon Solar Cells, Trans. Tech. Publ., Suisse, 1987 ; Solar Cells : Operating Principles, Technology and System Applications, The Univ. of New South Wales, Kensington (Australie), (1992).

[18] A. Taabouche, «Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser», Thèse de magister de l' université de Constantine, (2010).

[19] D. HANANE,A.THILALI «Synthèse, caractérisation et la complexation des cations métalliques Ag + par la polyaniline chimique. Etude de l'activité antibactérienne. », Mémoire de Master Université AkliMohnadOulhdjBouira (2017).

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

[21] A. Wu, E.C. Venancio, A.G. MacDiarmid, Polyaniline and polypyrrole oxygen

[30] Kanagai,M.M.Yohino," Electrical and optical properties for solar cells grown by metalorganic chemical vapor deposition",*J.Appl.Phys*;Vol.70,No.11,P.7119,1991.

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

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

[33] Larbah Youssef. Élaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TOC/ZnS/CiS. Mémoire de magister. Université d'Oran (2011).

[34] D. Bouchier, thèse, Orsay, p. 122(1985).

[35]A. Bosseboeuf, thèse,Orsay, p. 223(1989).

[36] P. R. I. Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII. (1988).

[37] Y. M. Jiang, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud. (1992).

Références bibliographiques

- [38] McClanahan E.D, Laegreid N, "Sputtering by particle bombardment III", Berlin:SpringerVerlag, Chapter 7, Production of thin films by controlled deposition of sputtered material, 339(1991).
- [39] B .Fouzia. Effets du dopage sur les propriétés structurales et optiques de films minces de l'oxyde de zinc. these magister .constantine.2012.
- [40] D.W. Palmers, edition Mir (2000).
- [41] I. Wang, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I, (2002).
- [42] ZAHIR Fahima ,Merabet Radia, élaboration des couches minces de ZnO par la méthode sol-gel et la méthode électrochimique, P N°18, 23/06/2013 .
- [43] I.Wang, these de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I, (2002).
- [44] H.Katto, Y. Koga, *J.Electrochem.Soc.* 118(1971)1619.
- [45] M.T.Duffy, W. Kern, *RC A review* A25(1970)754.
- [46] saâdrahmane. Le diplôme de doctorat élaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron. Université Mohamed kheider-Biskra (2008).

Résumé

L'étude et la découverte de films minces constitués de polyaniline et de ZnO. Ces petits films ont une importance capitale dans les secteurs de l'énergie solaire et des appareils électroniques.

Les caractéristiques de ces films minces ont fait l'objet d'une analyse approfondie, incluant les caractéristiques électriques et optiques ainsi que la structure cristalline. Ces films minces ont été testés pour évaluer leurs performances en matière de conversion de l'énergie solaire et d'amélioration de l'efficacité de la production d'électricité.

On a observé que la polyaniline et le ZnO sont utilisés pour fabriquer des films minces qui ont des propriétés électriques et optiques améliorées. Ces films minces présentent également une amélioration de l'efficacité de conversion de l'énergie solaire, ce qui en fait de bons candidats pour être utilisés dans les applications de cellules solaires.

En outre, on a examiné l'impact du traitement de surface des films minces sur leurs performances. On a prouvé qu'il est possible d'améliorer les propriétés et les performances de conversion de l'énergie solaire en traitant la surface des membranes de diverses façons.

Globalement, cette recherche met en évidence l'importance de l'emploi de la polyaniline et du ZnO dans la production de films minces destinés aux applications d'énergie solaire. Elle met également en évidence l'importance de traiter la surface des membranes afin d'améliorer leurs performances.

ملخص

دراسة واكتشاف الأغشية الرقيقة المصنوعة من أكسيد الزنك و البوليانيلين. ولهذه الأفلام الصغيرة أهمية حيوية في قطاعي الطاقة الشمسية والأجهزة الإلكترونية. وكانت خصائص هذه الأغشية الرقيقة موضوع تحليل متعمق، بما في ذلك الخصائص الكهربائية والضوئية وكذلك البنية البلورية. تم اختبار هذه الأغشية الرقيقة لتقييم أدائها في تحويل الطاقة الشمسية وتحسين كفاءة توليد الطاقة وقد لوحظ أن البوليانيلين وأكسيد الزنك يستخدمان في تصنيع أغشية رقيقة ذات خصائص كهربائية وبصرية محسنة. تُظهر هذه الأغشية الرقيقة أيضًا كفاءة محسنة في تحويل الطاقة الشمسية، مما يجعلها مرشحة جيدة للاستخدام في تطبيقات الخلايا الشمسية.. علاوة على ذلك، تم دراسة تأثير المعالجة السطحية للأغشية الرقيقة على أدائها. لقد ثبت أنه من الممكن تحسين خصائص وأداء تحويل الطاقة الشمسية عن طريق معالجة سطح الأغشية بطرق مختلفة.

بشكل عام، يسلط هذا البحث الضوء على أهمية استخدام البوليانيلين وأكسيد الزنك في إنتاج الأغشية الرقيقة لتطبيقات الطاقة الشمسية. كما يسلط الضوء على أهمية معالجة سطح الأغشية لتحسين أدائها.

Abstract

The study and discovery of thin films made of polyaniline and ZnO. These small films are of vital importance in the solar energy and electronic devices sectors.

The characteristics of these thin films were the subject of an in-depth analysis, including the electrical and optical characteristics as well as the crystal structure. These thin films were tested to evaluate their performance in converting solar energy and improving power generation efficiency.

It has been observed that polyaniline and ZnO are used to fabricate thin films that have improved electrical and optical properties. These thin films also exhibit improved solar energy conversion efficiency, making them good candidates for use in solar cell applications.

Furthermore, the impact of the surface treatment of thin films on their performance was examined. It has been proven that it is possible to improve the properties and performance of solar energy conversion by treating the surface of the membranes in various ways.

Overall, this research highlights the importance of using polyaniline and ZnO in the production of thin films for solar energy applications. It also highlights the importance of treating the surface of membranes in order to improve their performance.

