



N° :D02P2120...M

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université 20 août 1955-Skikda

Faculté des Sciences

Département de Physique

Mémoire de Master

Filière : Physique

Spécialité : Matériau

Thème

**Etude des propriétés électrochimiques de couches minces de ZnO
synthétisées par spray pyrolyse**

Présenté par :

Boudjerida Manel

Soutenu le:04./07/2022devant le jury composé de:

A. Boussaha	MCB	Université de Skikda	Président
H. Benzarouk	MCB	Université de Skikda	Rapporteur
F. Chouit	MCB	Université de Skikda	Examineur

Année Universitaire : 2021/2022

Remercîment

Remercîment

Je remercie Dieu tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience d'achever ce travail et de m'avoir aidé à terminer mes études et à m'avoir orienté sur le bon chemin ma vie.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres du jury, le Dr. A. Boussaha et le Dr. F. Chouit qui ont accepté d'évaluer ce mémoire de master.

Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements et ma reconnaissance à ma superviseuse, le Dr. Hayet Benzarouk, pour sa confiance, son soutien, son intérêt, ses bons conseils et ses qualités humaines. Pour tout cela, je tiens à lui exprimer ma gratitude pour ces encouragements, notamment pour sa grande patience.

Je tiens également à remercier tous les professeurs du Département de Physique et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation d'un mémoire. Je tiens également à remercier les membres de ma famille, en particulier les parents, pour leur soutien et leurs encouragements continus.

Dédicace

Dédicace

Avant tout, je tiens à remercier « ALLAH » l'unique que m'offre le courage et la

Volonté nécessaire pour terminer ce travail Je dédie

ce mémoire

A ma mère (razika) et mon père qui dieu ait pitié de lui (djamel)

A Mon mari (abderrazak) et le réconfort de mes yeux (yahya) de tous ce qui ont fait pour ma réussite, et pour leurs affections et amours.

A mes frères (tariq,
saleh et abdenmour)

A mes soeurs (
imane, nabila et
cheima)

A toute ma famille à la
famille de mon mari. A
ma copine (selma)

A mes amies.

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

Manel

Résumé

Résumé

Dans ce travail, nous avons préparé des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) non dopés et dopés d'Aluminium, en utilisant la technique de pulvérisation chimique (spray pyrolyse). Des films d'oxyde de zinc ont été déposés sur des substrats en verre, chauffés à une température de 400°C. nous avons utilisé comme précurseur l'acétate de zinc dissous dans l'éthanol à une concentration de 0,2 M / L, à laquelle d'Aluminium a été ajouté comme un élément dopant avec différentes concentrations de (0-4%).

Le but de ce travail est d'étudier l'effet du taux de dopage sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électrochimiques

L'analyse par DRX a confirmé que les couches minces ZnO déposées ont une structure hexagonale Wurtzite avec une orientation préférentielle (002) suivant l'axe c perpendiculaire au substrat

L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible représente une caractéristique importante permettant d'évaluer la qualité des couches déposées.

L'étude électrochimique montre que la résistance de corrosion des films élaborés est influencée par la qualité et la concentration d'élément dopant

Mots-clés

Couches minces, OTC, Spray Pyrolyse, ZnO dopé, ZnO pur, DRX, MEB, AFM, UV-VIS, Gamry.

Abstract

In this work, we prepared thin layers of zinc oxide (ZnO) un doped and doped with aluminum, using the technique of chemical spraying (spray pyrolysis). Zinc oxide films were deposited on glass substrates, heated to a temperature of 400°. we used as precursor zinc acetate dissolved in ethanol at a concentration of 0.2M/L, to which aluminum was added as a doping element with different concentrations of (0-4%). The aim of this work is to study the effect of the doping rate on the structural, morphological optical and electrochemical properties. XRD analysis confirmed that the deposited ZnO thin layers have a hexagonal Wurtzite structure with a preferential orientation (002) along the axis c perpendicular to the substrate the analysis by the UV-Visible spectrophotometer represents an important characteristic making it possible to evaluate the quality of the layers deposited. The electrochemical study shows that the corrosion resistance of the elaborated films is influenced by the quality and the concentration of doping element.

Keywords

Thin films , OTC , pyrolysis spray , doped ZnO , pure ZnO , XRD , SEM , AFM , UV-VIS , Gamry .

المخلص

في هذا العمل، قمنا بإعداد طبقات رقيقة من أكسيد الزنك غير المشبع و المشبع بالألومنيوم، باستخدام تقنية الرش الكيميائي أفلام أكسيد الزنك رسبت على ركائز زجاجية، سخنت إلى درجة حرارة 400 درجة مئوية. استخدمنا اسيتات الزنك المذابة في الايثانول بتركيز 0.2 م/لتر ، والتي أضيف إليها الألومنيوم كعنصر منشط بتركيز مختلفة من (0-4).

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير نسبة التشبع على الخواص البنيوية، السطحية، البصرية والالكتروكيميائية .

التحليل باستعمال الأشعة السينية اثبت ان الطبقات الرقيقة ZnO المتحصل عليها لها بنية سداسية ذات اتجاه تفضيلي (002) على طول المحور C عمودي على الركيزة.

يمثل التحليل بواسطة مقياس الطيف الضوئي خاصية مهمة تجعل من الممكن تقييم جودة الطبقات المحضرة.

اطهرت الدراسة الكهروكيميائية إن الأفلام مقاومة للتآكل للأغشية المصنعة تتأثر جودة وتركيز عنصر المنشطات

الكلمات المفتاحية

طبقات رقيقة OTC رذاذ الانحلال الحراري ZnO مخدر ، ZnO النقي ، MES , DRX , Gamry , VIS-UV, AFM.

Sommaire

Résumé

Abstract

Liste des figures

Liste des tableaux

<u>INTRODUCTION GENERALE :</u>	1
<u>CHAPITRE 01 : GENERALITES SUR ZnO</u>	2
<u>I. Introduction</u>	3
<u>II. Notion de couche mince</u>	3
<u>III. Les oxydes transparents conducteurs OTC</u>	4
<u>IV. L'oxyde de zinc (ZnO)</u>	5
IV.1 Définition.....	5
IV.2 Propriétés.....	6
IV.2.a Propriétés Cristallographiques.....	6
IV.2.b Propriétés optiques.....	7
IV.2.c Propriétés chimiques.....	7
IV.2.d Propriétés mécaniques.....	8
IV.2.e Propriétés électriques.....	8
IV.2.f Propriétés électroniques.....	9
IV.3 Différents types de défauts dans le ZnO.....	10
IV.4 Dopage du ZnO.....	10
IV.4.a Dopage de type n et de type p.....	10
IV.5 Technique d'élaboration des couches minces.....	11
IV.6 Applications du ZnO.....	11
IV.6.a Cellules solaires.....	11
IV.6.b Capteur de gaz.....	12
IV.6.c Traitement de l'eau.....	13
<u>V. Conclusion</u>	13
<u>Références</u>	14
<u>CHAPITRE 02 :MATERIELS ET METHODES</u>	17
<u>I. Introduction</u>	18
<u>II. Elaboration(Spray)</u>	18
II.1 Principe.....	18
II.2 Description de technique de dépôt.....	19
II.3 Avantages et inconvénients.....	19

Sommaire

II.3.a Avantages	19
II.3.b Inconvénients	20
II.4 Paramètres expérimentaux	20
II.5 Dépôts des couches minces de ZnO par Spray pyrolyse	20
II.5.a Préparation des substrats	20
• Nature	20
• Température	21
• Nettoyage	21
II.5.b Préparation des solutions	21
• Solutions précurseurs	21
• Produits chimiques (Acétate de zinc)	22
III. Caractérisations	23
III.1 Diffraction de rayon X	23
III.1.a Paramètres cristallins	25
III.1.b La taille des grains	26
III.1.c Les contraintes	26
III.1.d Microdéformation	26
III.1.e Etude de la texture et de l'orientation	27
III.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)	27
III.3 Electrochimiques	28
III.3.a description d'appareillage	28
• La cellule électrochimique	28
• Electrodes	28
• Le bain d'électrolyse	29
III.3.b Mesures électrochimiques	29
• Résistance de polarisation (R_p)	30
• Taffel	30
III.4 Spectrophotomètre	30
III.4.a Transmission ($T\%$)	31
III.4.b Energie de la bande interdite (E_g)	32
III.4.c Indice de réfraction (n)	32
IV. Conclusion	32
Référence	33
CHAPITRE 03 : RESULTATS ET INTERPRETATIONS	35
I. Introduction	36
II. Caractérisation des couches minces de ZnO	36
III. Caractérisation structurale et morphologique	36
III.1. Diffraction de rayon X (DRX)	37
III.1.a Structure et orientations	37
III.1.b Détermination des distances inter réticulaires (d)	38
III.1.c Détermination des Paramètres de maille (a et c)	40

Sommaire

III .1.d.Détermination de la taille des grains(D)	41
III .1.e. Détermination de Coefficient de texture TC:.....	43
III .1.f.Détermination de Contraintes(σ) et microdéformation (ϵ)	44
III.2. Microscope électronique à balayage (MEB)	46
<u>IV .Caractérisation optique (spectrophotomètre)</u>	46
IV .1.La transmission (T%) :	46
IV .2. L'énergie de gap (E_g).....	47
<u>V .Caractérisation électrochimique</u>	48
V.1. Taffel	49
V .2. Analyse morphologique	50
<u>VI. Conclusion.....</u>	51
<u>Référence</u>	52
<u>CONCLUSION GENERALE.....</u>	53
<u>ABREVIATIONS ET SYMBOLES</u>	54

Liste des figures

Chapitre I

FIGURE I 1 : EVOLUTION DU NOMBRE DE PUBLICATIONS TRAITANT DE ZnO, IN_2 O_(3) ET SNO_2 DEPUIS 1970 A 2008 (RECHERCHE EFFECTUEE SUR LA BASE DE DONNEES SCOPUS)	4
FIGURE I 2 : STRUCTURE D'UN MONO-CRISTAL DE ZnO	5
FIGURE I 3 : LA STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DU ZNO (WURZITE)	7
FIGURE I 4 : REPRESENTATION DES BANDES D'ENERGIE DE ZnO	9
FIGURE I 5 : SCHEMA SIMPLIFIE D'UNE CELLULE SOLAIRE	12

Chapitre II

FIGURE II 1: PRINCIPE DE LA TECHNIQUE DE SPRAY	18
FIGURE II 2: L'ACETATE DE ZINC	23
FIGURE II 3: DIFFRACTOMETRE DE TYPE BRUKER-AXS TYPE D8	25
FIGURE II 4 :SPECTRE DE DIFFRACTION DE RAYON X SELON LA FICHE (ASTM)	25
FIGURE II 5: SCHEMA D'UN MEB	27
FIGURE II 6: SCHEMA DE PRINCIPE DE MONTAGE ELECTROCHIMIQUE (GAMRY INSTRUMENT 600)	29
FIGURE II 7: SCHEMA D'UN SPECTROPHOTOMETRE	31
FIGURE II 8: SPECTRE DE TRANSMISSION D'UNE COUCHE MINCE DE ZnO	31

Chapitre III

FIGURE III 1 FICHE JCPDS NUMERO 36-1451	37
FIGURE III 2: SPECTRES DE DIFFRACTION DE RX DES FILMS DE ZnO PUR ET DOPES AL	38
FIGURE III 3: VARIATION DE LA DISTANCES INTERREDICULIARE(D) EN FONCTION DE POURCENTAGE DE DOPAGE (ZnO :AL)	39
FIGURE III 4: PARAMETRES CRISTALLIN EN FONCTION DE TAUX DE DOPAGE	40
FIGURE III 5: LA TAILLE DES GRAINS (D) EN FONCTION DE TAUX DE DOPAGE	42
FIGURE III 6: VARIATION DE COEFFICIENT DE TEXTURE (TC) EN FONCTION DE TAUX DE DOPAGE	44
FIGURE III 7: VARIATION DE CONTRAINTES(Σ) ET MICRODEFORMATION (E) EN FONCTION DE TAUX DE DOPAGE	45
FIGURE III 8: MICROGRAPHIES MEB DES COUCHES MINCES DE ZnO : A- NON DOPEES,	46
FIGURE III 9: SPECTRES DE TRANSMISSION DES COUCHES MINCES DE ZnO PUR ET DOPEES AL POUR DIFFERENTS POURCENTAGES ATOMIQUES	47
FIGURE III 10: SPECTRES (AHV) ² EN FONCTION DE (HV) POUR DES COUCHES MINCES DE ZnO	48
FIGURE III 11: SPECTRES DE POLARISATIONS DE POTENTIELLE DYNAMIQUE DES COUCHES MINCES DE ZnO PUR ET DOPEES AL	49
FIGURE III 12: MICROGRAPHIES AFM 2D DES COUCHES MINCES DE ZnO DOPEES AL POUR POURCENTAGE ATOMIQUE 4%: A-AVANT L'ANALYSE ELECTROCHIMIQUE, B-APRES L'ANALYSE ELECTROCHIMIQUE	50

Liste des tableaux

Chapitre I

TABLEAU I 1: PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES DU ZnO	6
TABLEAU I 2: PROPRIETES OPTIQUES DE ZnO	7
TABLEAU I 3: PROPRIETES ELECTRIQUES DE ZnO	8
TABLEAU I 4: DIFFERENTES TECHNIQUES D'ELABORATION	11

Chapitre II

TABLEAU II 1: PARAMETRES DE DEPOT	20
-----------------------------------	----

Chapitre III

TABLEAU III 1: RESULTATS EXPERIMENTAUX DE QUELQUES PROPRIETES STRUCTURALES FILMS DE ZnO PUR ET DOPES AL	39
TABLEAU III 2: RESULTATS EXPERIMENTAUX DE PARAMETRES DU RESEAU CRISTALLIN DES FILMS DE ZNO PUR ET DOPEES AL(A ET C)	40
TABLEAU III 3: RESULTATS EXPERIMENTAUX DE LA TAILLE DES GRAINS DE FILMS DE ZnO PUR ET DOPEES AL	42
TABLEAU III 4: RESULTATS EXPERIMENTAUX DE COEFFICIENT DE TEXTURE TC EN FONCTION DE TAUX DE DOPAGE	43
TABLEAU III 5: LES CONTRAINTES (Σ) ET MICRODEFORMATION (E) EN FONCTION DE TAUX DE DOPAGE	44
TABLEAU III 6: MICRODEFORMATION (E) EN FONCTION TAUX DE DOPAGE	45
TABLEAU III 7: VARIATION DE LA TRANSMISSION (T%) EN FONCTION DE FONCTION DE DOPAGE	47
TABLEAU III 8: VARIATION DE L'ENERGIE DE GAP (EG) EN FONCTION DE AL	48
TABLEAU III 9: PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DES COUCHES MINCES DE ZnO PURES ET DOPEES APRES L'EMERSION DANS SOLUTION AGRESSIVE (3.5% NACL)	49
TABLEAU III 10: VARIATION DE RUGOSITE DE SURFACE (RMS) DE COUCHES MINCES DE ZnO DOPEES AL	51

Abréviations et symboles

Abréviations

TCO : Transparent Conductive Oxide

OTC : Oxyde Transparents Conducteurs

ZnO : Oxyde de Zinc

LED : Light emitting diode (diode émettant de la lumière)

PVD : physical vapor déposition (dépôt physique en phase vapeur)

CVD : Chemical Vapor Déposition (dépôt chimique en phase vapeur)

LPCVD: Low Pressure Chemical Déposition (dépôt chimique en phase vapeur à basse pression)

PECVD : Plasma Enhanced Chemical Déposition (dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma)

Zn: Zinc

O: Oxygène

NaCl: Chlorure de sodium

B1: Phase rocksalte

B2: Phase type CsCl

B3: Phase zincblende

B4: Phase wurtzite

Mn: Manganese

Fe: Fer

Co: Cobalt

V: Vanadium

Cr: Chrome

Al: Aluminium

Ga: Gallium

Cu: Cuivre

N : Azote

Sb : Antimoine

Er: Erbium

Abréviations et symboles

H₂O : Eau distillée
C₂H₅OH : Ethanol
ZnCl₂ : Chlorure de zinc
Zn(CH₃COO)₂ : Acétate de zinc
Zn(NO₃)₂ : Nitrate de zinc
Zn(C₅H₁₀O₂)₂ : Acétylacétonate de zinc
Zn(CH₃)₂ : Diméthyle de Zinc
Zn(C₂H₅)₂ : Diéthyle de zinc
MEB: Microscope Electronique à Balayage
SEM: Scanning Electron Microscopy
AFM: Atomic Force Microscopy
MFA : Microscope à force atomique
UV/VIS : Ultra violet visible
MOCVD : Metallo Organo Chemical Vapor Deposition
DRX : Diffraction de rayon X
EDS: Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
Hg/HgO : Oxyde mercurique-mercure
SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique
KCl: Chlorure de potassium
NaCl : Chlorure de sodium

Symboles

T : Coefficient de transmission
R : Coefficient de réflexion
e : Epaisseur
 α : Coefficient d'absorption
 λ : Longueur d'onde
BC : Bande de Conduction
 σ : Conductivité
cm : Centimètre
 μ : Mobilité
q : Charge électrique élémentaire de l'électron

Abréviations et symboles

ρ : Résistivité
 R_s : Résistance surfacique
 a_0^* : Rayon de Bohr
 h : Constante de Planck
 ϵ_0 : Permittivité du vide
 ϵ_r : Permittivité relative de matériau
 m^* : Masse effective de l'électron
 E_{g0} : Gap du matériau intrinsèque
 E_{gd} : Gap après dopage (extrinsèque)
 σ_s : Orbitale liante
 σ_s^* : Orbitale antiliante
BV : Bande de valence
s : Orbitale
p : Orbitale
d : Orbitale
n : Nombre quantique principale
 E_g : Energie de gap
 μm : Micromètre
mm : Millimètre
nm : Nanomètre
Pa : Pascal
a: Paramètre cristallin
c: Paramètre cristallin
eV: Electron volts
n: Indice de réfraction
meV : Milli électron volts
g: Gramme
 S_0 : Entropie
J: Joule
K: Kelven
GPa : Gega Pascal
 σ_{ij} : Tenseurs de la contrainte
 ϵ_{kl} : Tenseurs de déformation
 C_{ijkl} : Constantes élastique

Abréviations et symboles

SP : Spray Pyrolyses

W : Wurtzite

ZB : Zinc Blende

Ts : Température du substrat

α_{verre} : Coefficient de dilatation de verre

α_{ZnO} : Coefficient de dilatation de ZnO

d_{hkl} : La distance inter-réticulaire du réseau cristallin

hkl : Indices de Miler

D : La taille des grains en (nm, Å)

K: Constant (0.9)

β : La largeur à mi hauteur exprimé en radian

σ : Contrainte exprimé en GPa

c_0 : Paramètre de maille pour un cristal de ZnO non contraint en nm

c : Paramètre de maille pour un cristal de ZnO contraint en nm

ϵ : Microdéformation

β : La largeur à mi hauteur exprimé en radian

TC : Coefficient de texture

I : Intensité mesurée des plans hkl

I_0 : Intensité d'après la fiche ASTM des plans hkl

$h\nu$: Energie de photon exprimé en eV

h: Constante de Planc $6.6.10^{-34}$ J.S.

C: Vitesse de la lumière 3.108m/s .

E_u : Energie d'urbah

K: Coefficient d'extinction

ESC: Electrode en calomel saturée

R_p : Résistance de polarisation

E_{corr} : Potentiel de corrosion

I_{coor} : Densité de courant de coorosion

b_a : Béta anodique

b_b : Béta cathodique

s: Potentiel

R_e : Résistance d'électrolyte

I_{dc} : Courant double couche

$Z_r(w)$: Impédance réel

Abréviations et symboles

$Z_j(\omega)$: Impédance imaginaire

AZO : ZnO dopé Al

rms: Rugosité de surface

BM: Burstein-Moss

HF: Haute fréquence

BF: Basse fréquence

R_{tc} : Résistance de transfert de charge

C_d : Capacité de la double couche

INTRODUCTION GENERALE :

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. Leur double propriété, bonne conductivité électrique et forte transparence dans le visible permet à ces matériaux d'être utilisés dans plusieurs domaines optoélectronique, photovoltaïque ou encore en fenêtres électro-chromiques [1]. Parmi ces matériaux l'oxyde de zinc (ZnO). Il est actuellement l'un des oxydes les plus étudiés en littérature grâce à la grande disponibilité de la matière première dans la nature, son non toxicité pour l'environnement, sa grande stabilité thermique et son prix très bas.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un composé chimique réalisé à partir de zinc et d'oxygène, il est insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides et les alcoles. il peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif, c'est un semi-conducteur faisant partie de famille de TCO et présente des propriétés intéressantes, bande interdite directe, variant entre 3.3 eV à 3.4 eV ayant une conductivité de type n et une énergie de liaison exciton que de 60 MeV [2].

Les techniques de dépôts de couches minces d'oxyde de zinc sont nombreuses telles que : dépôt chimique en phase vapeur, pulvérisation, sol gel, magnétron sputtering et spray pyrolyse. Cependant, les propriétés physico-chimiques et structurales de ces couches sont largement liées aux procédés et aux conditions d'élaboration.

Le manuscrit est structuré en trois chapitres :

- Chapitre I est consacré pour l'étude générale du ZnO et ses propriétés (structural, électrique, électronique, optique ...), différents types de défauts dans ZnO, le dopage, techniques d'élaborations et applications.
- Chapitre II comprend un rappelle sur les matériels et méthodes d'élaboration et les différentes techniques de caractérisations.
- Chapitre III regroupe nos principaux résultats et leurs interprétations. Enfin notre travail sera fini par une conclusion générale.

Chapitre I

Généralités sur ZnO

I. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre, une approche générale sur les propriétés de ZnO comme étant un semi-conducteur appartenant à la famille des TCOs (transparents conducteurs oxydes) ; aussi une flache sur ces matériaux oxydes transparents conducteurs aurélie dans ce chapitre. Des généralités sur le ZnO, ses propriétés optiques, structurales, et quelques domaines d'applications technologiques de ZnO telles que: les capteurs de gaz, cellules solaires, traitement des eaux auront lieu dans ce contexte. Nous décrivons aussi quelques techniques de déposition des couches minces.

II. Notion de couche mince

Par principe une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est en effet liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites (les surfaces) dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnalité sera prononcé, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même si, parfois, il arrive que l'on sépare le film mince du support). En conséquence il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante: une couche mince est anisotrope par construction [1].

III. Les oxydes transparents conducteurs OTC

Les oxydes transparents conducteurs (transparent conductive oxides : TCO) sont des matériaux prometteurs. Depuis la découverte au début du siècle de la double propriété de conductivité électrique et transparence dans le domaine du visible. [2], la recherche s'est vraiment intensifiée à partir des années 80. L'avènement de nouvelles technologies avec le développement des écrans plats ou des panneaux solaires a contribué à cette émergence.

Un des facteurs illustrant l'activité liée à une recherche spécifique est le nombre de publications éditées par année portant sur ces matériaux. La **figure I.1** montre l'évolution des publications concernant l'oxyde de zinc, d'indium et d'étain depuis les années 70 jusqu'en 2008.

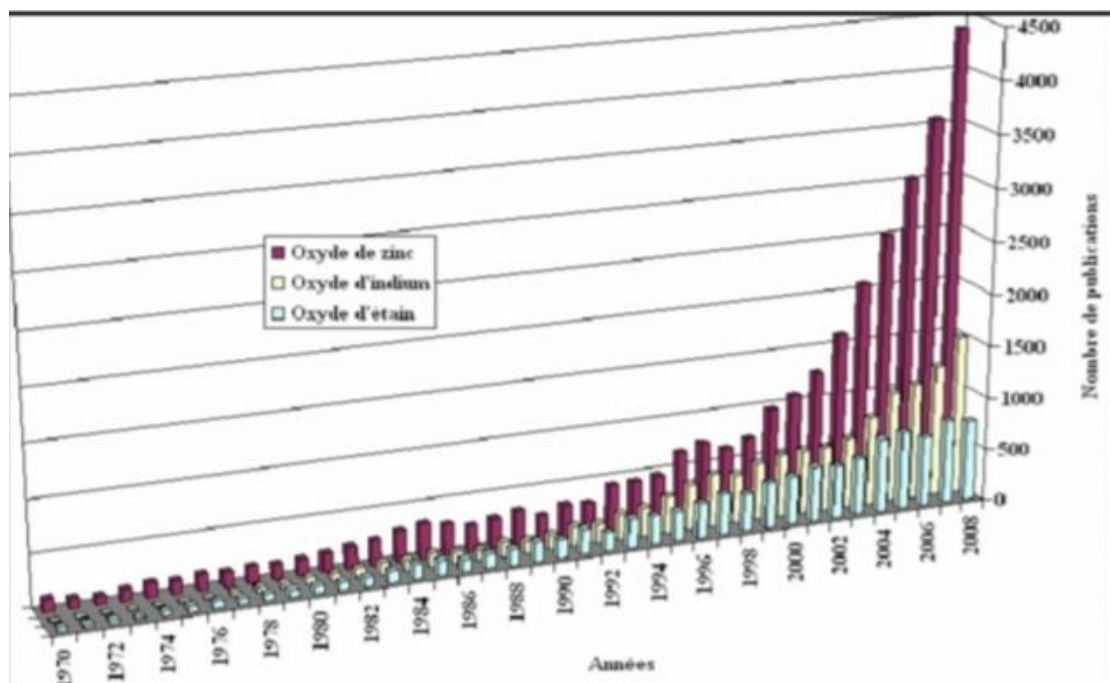


Figure I.1: Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In₂O₃ et SnO₂ depuis 1970 à 2008 (recherche effectuée sur la base de données Scopus [3])

Ces trois oxydes métalliques sont les plus étudiés car ils ont démontré les meilleures propriétés. Nous remarquons que l'oxyde de zinc est le plus étudié récemment. L'explication peut venir du fait que l'oxyde de zinc est aussi dans de nombreuses applications optoélectroniques telles que les diodes électroluminescentes (LED) émettant dans les UV. Les deux autres oxydes sont principalement étudiés comme électrodes transparentes. Néanmoins, de nombreux autres oxydes métalliques existent avec des propriétés plus ou moins similaires

L'objectif de cette étude est d'exposer les qualités de ces matériaux à travers leurs propriétés, leurs applications et de leurs techniques de dépôts.

IV. L'oxyde de zinc (ZnO)

IV.1 Définition

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, Le ZnO, présente une structure hexagonale de type wurzite voir **figure I.2** avec une orientation cristallographique imposée par des paramètres de dépôt, tels que la vitesse de dépôt et la température du substrat.

Les méthodes de dépôt des couches de ZnO par pulvérisation ont généralement l'orientation de l'axe -c qui correspond au plan de densité d'empilement maximum. Les propriétés optiques et électriques des couches de ZnO sont principalement fonction du degré d'oxydation de la surface de la couche pendant sa croissance et de la température du substrat.

Le ZnO est un semi-conducteur de type n à large bande interdite, autour de 3,3eV [4];de plus, il possède une énergie de liaison exciton que de l'ordre de 60meV, ce qui en fait un bon candidat pour des dispositifs émissifs. D'autres secteurs d'intérêt du ZnO se sont développés ces dernières années dans des domaines d'applications comme les transducteurs piézoélectriques [5], les guides d'ondes optiques [6], les détecteurs à gaz et les électrodes transparentes [7].

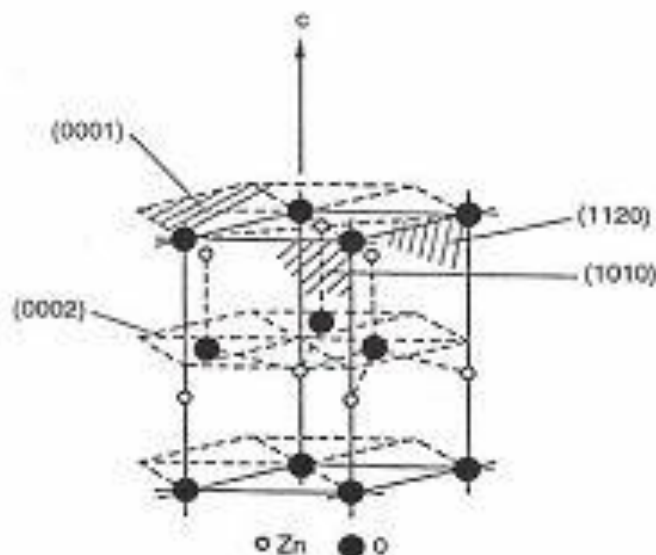


Figure I. 2: Structure d'un mono-cristal de ZnO

IV.2 Propriétés

IV.2.a Propriétés Cristallographiques

L'oxyde de zinc (ZnO) se cristallise généralement selon la phase hexagonale compacte B4 (Wurtzite). Cependant il peut être synthétisé selon la phase cubique B3 (Blende) lorsqu'il est déposé sur certains substrats de symétrie cubique. L'application d'une grande pression hydrostatique (10- 15 GPa) au ZnO de structure Wurtzite, le transforme en phase B1 (Rocksalt) qui est métastable. Dans tout ce travail, nous nous intéresserons uniquement au ZnO de structure Wurtzite.

Tableau I. 1: Propriétés cristallographiques du ZnO

Structure	Wurtzite
Paramètres cristallin(Å)	$a=3,24 \text{ \AA}$, $c=5,20 \text{ \AA}$, $u=3/8$
Groupe spatial	$P6_3mc$
Coordination (z)	2
Rayon ionique(Å)	$Zn^{+2}=0,70$, $O^{2-}=1,32[2]$ $Zn^{+2}=0,78$, $O^{2-}=1,24[3]$ $Zn^{+2}=0,60$, $O^{2-}=1,38[4]$
Rayon atomique(Å)	$Zn=1,53$ $O=0,65$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique(Å)	$Zn^{+2}=0,74$, $O^{2-}=1,24$
Distance entre O^{2-} et Zn^{+2} , les plus proches voisins(Å)	Suivant l'axe c $d=1,96$ Pour les trois autres $d=1,98$

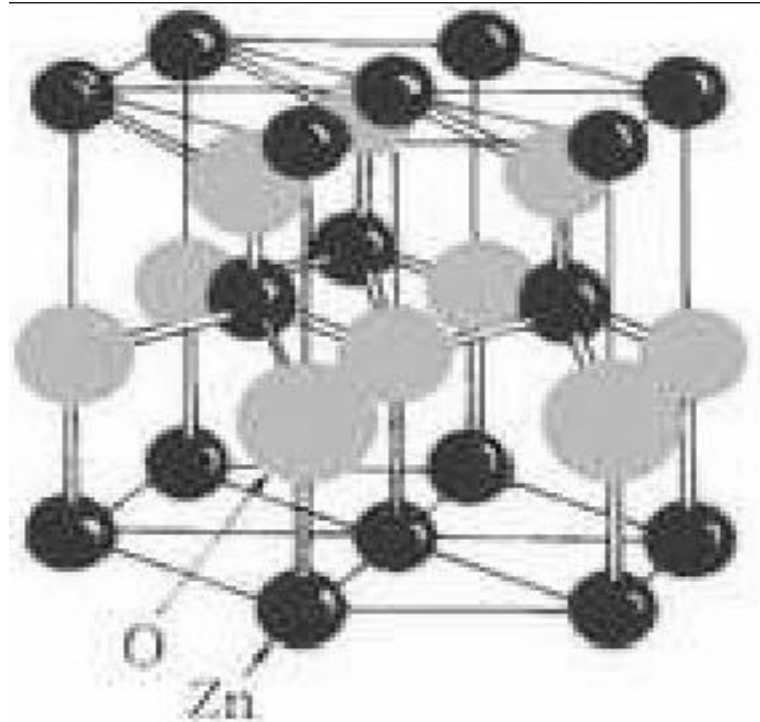


Figure I. 3 : La structure cristallographique du ZnO (Wurzite)

IV.2.b Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son large gap, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO (transparent conductive oxide).

Tableau I. 2: Propriétés optiques de ZnO

Transmission(%)	$T > 90$
Bande interdite (directe) (eV)	$E_g = 3,3 - 3,4$
Indice de réfraction	$n = 1,90 - 2,20$
Energie de liaison d'excitation (meV)	60

IV.2.c Propriétés chimiques

L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...).[8]L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4)[9,10].En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène[11], ou encore l'oxydation des phénols [12]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [13].

IV.2.d Propriétés mécaniques

La contrainte par définition est la force qui s'exerce sur l'unité de la surface du solide. Nous savons d'après la loi de Hooke qui établit que la contrainte est directement proportionnelle linéairement dans le cas d'une déformation suffisamment faible [14]. On peut la représenter par un tenseur d'ordre 4 qui relie les tenseurs de contraintes et de déformations comme suit :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} e_{kl} [1]$$

σ_{ij} et e_{kl} sont les composantes des tenseurs de la contrainte et de déformation, respectivement, et C_{ijkl} sont les constantes élastiques en (GPa).

Les constantes élastiques indépendantes en cristaux hexagonaux (ZnO) qui sont : C_{11} , C_{33} , C_{12} , C_{13} .

$C_{11}=210\text{GPa}$, $C_{33}=211\text{GPa}$, $C_{12}=121\text{GPa}$, $C_{13}=105\text{GPa}$.

IV.2.e Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type II-VI à large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante [15-16]. Cette énergie appelée également *gap* correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC).

Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type *n* qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels [17]. En faisant varier la valeur de la conductivité par des procédés de dopage, on peut faire passer le *gap* de 3,30 à 3,39 eV [18-19]. Les dopants usuellement utilisés pour le ZnO appartiennent généralement aux groupes III et IV du tableau de Mendeleïev. Dans ce cas, ils remplaceront les atomes de zinc en occupant leurs sites atomiques. Le dopage peut aussi se faire en utilisant des éléments du groupe VII du tableau périodique des éléments. Dans ce cas, on doperait le ZnO par la substitution des atomes d'oxygènes.

Tableau I. 3: Propriétés électriques de ZnO

Conductivité σ (Ωcm)-1	$>10^3$
Résistivité ρ (Ωcm)	$10^5_10^{-3}$
Mobilité μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	$10-10^2$
Densités électroniques N (cm^{-3})	$10^{18}_10^{20}$
Energie E_g (eV)	3.2-3.3
Constante diélectrique	$\epsilon_{11} = 8.33, \epsilon_{33} = 8.84[43]$.

Chapitre I : Généralités sur ZnO

IV.2.f Propriétés électroniques

D'après la structure de bande électronique de ZnO les atomes de zinc sont responsables du transport de charge car leurs niveaux d'énergie sont proches de la bande de conduction et sont ainsi des sites donneurs d'électrons, et les atomes de l'oxygène proche de la bande de valence c'est pour ça on dit que les états 2p de l'oxygène forme la bande de valence et les états 4s de zinc forme la bande de conduction.

La **figure I.4** représente les bandes d'énergie de ZnO tel que les états de 4s de zinc ont une forte contribution par contre les états 2p de l'oxygène n'a aucune contribution à la densité des états dans la bande de conduction [20]. Les configurations électroniques de zinc et de l'oxygène sont :

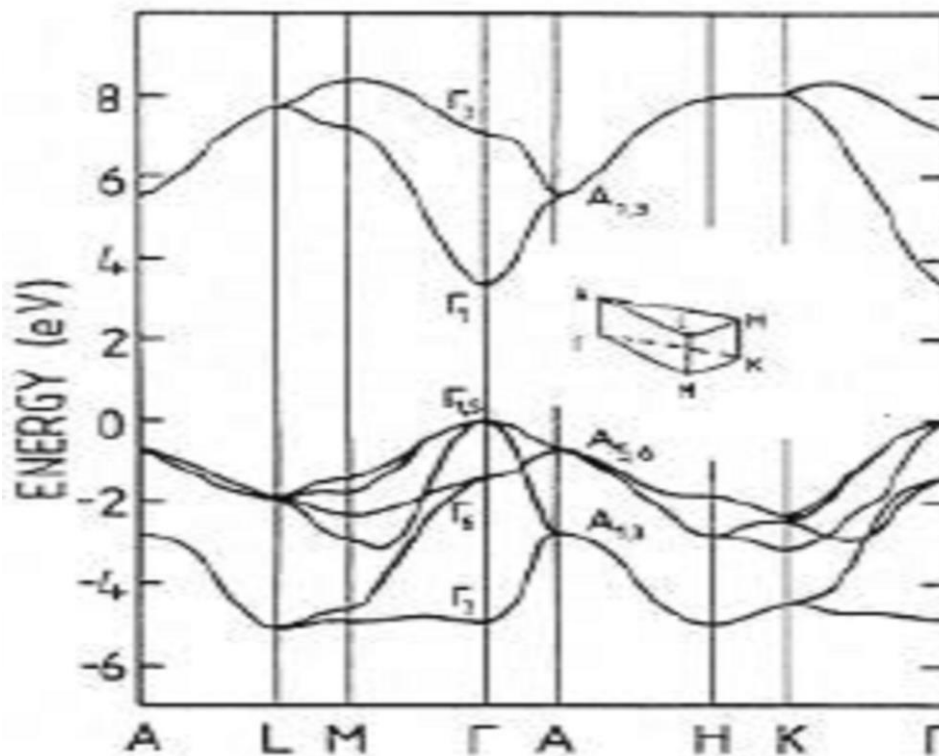
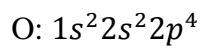
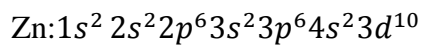


Figure I. 4 : Représentation des bandes d'énergie de ZnO

IV.3 Différents types de défauts dans le ZnO

Les défauts présents dans le ZnO dépendent de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau. On pourra énumérer les défauts suivants :

1. défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers).
2. défauts linéaires (dislocations et sous joint de grains).
3. défauts plans (macles, joints de grains).

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (Phonon) ou électrique (électrons, trous, excitons,...). Ces types des défauts jouent un rôle important dans la conduction résiduelle du matériau élaboré.

IV.4 Dopage du ZnO

Le dopage du ZnO peut se fait par la substitution des atomes du métal (Zn) ou de l'oxygène (O). Un tel dopage dépend de la taille du dopant et de sa solubilité dans le réseau du ZnO. L'existence de certains éléments de dopage améliore la conductivité et par fois la transparence du ZnO, le dopage est nécessaire pour des applications dans: les cellules solaires, les détecteurs de gaz, les écrans d'affichages, les dispositifs optoélectroniques, la catalyse et le traitement de l'eau (capture de métaux lourds).

IV.4.a Dopage de type n et de type p

Le dopage de l'oxyde de zinc est possible avec les éléments métalliques selon les propriétés physiques souhaitées; les éléments ayant les propriétés optoélectroniques sont (Al [21], Ga [22], Sn [23], La, Er, Yb [24, 25]) remplaçant le zinc, et aussi certains des éléments ayant les propriétés magnétiques sont (Fe [26], Cu [27, 28], Co [29], Mn [30]...), ou les éléments dopants de groupe VII A qui remplacés les atomes d'oxygène sont (F, Cl, Br,...) [31]. Tout en notant que la liste des éléments n'est pas exhaustive, et il existe des plusieurs recherches sur de sortes de dopage. Aussi la possible de l'étude sur le Co-dopage qui se trouvent dans les littératures: Al-Ti et Mn-W du ZnO [32, 33]. L'une des difficultés de l'utilisation de ZnO pour des applications est l'obtention du dopage de type p fiable et reproductible [31]. Les éléments du groupe IA et du groupe VA sont des candidats pour ce dopage, mais certains d'entre eux forment des niveaux accepteurs profonds et par conséquent ne sont pas utiles [31]. Le Co-dopage de ZnO pour obtenir une conductivité électrique de type p a été aussi proposé [31]. Les calculs ont prévu que l'azote (N) est un bon candidat pour les dopants de type p dans ZnO [34].

IV.5 Technique d'élaboration des couches minces

Pour l'élaboration des couches minces il y a le dépôt en phase liquide ou en phase vapeur par des procédés physique ou chimique le **tableau I.4** donne un résumé des techniques d'élaborations.

Tableau I. 4: Différentes techniques d'élaboration

Méthodes générales pour déposer une couche mince			
Procédé physique (PVD)		Procédé chimique (PVD)	
En milieu vide poussé	En milieu plasma	En milieu de gaz réactif	En milieu liquide
Evaporation sous vide	Pulvérisation cathodique	CVD	Sol gel
Ablation laser		Laser CVD (LACVD)	Spray
		Plasma CVD (PECVD)	Electrodéposition

IV.6 Applications du ZnO

Le ZnO contient un ensemble de propriétés qui permettent son emploi dans quelques domaines d'applications potentielles que ce soit en optique, en électronique, en chimie ou en mécanique. Dans cette partie, nous rappellerons certaines applications de ce matériau.

IV.6.a Cellules solaires

Les cellules solaires sont des systèmes composés de matériaux semi-conducteurs qui possèdent la capacité de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est attribuable à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé qui permet de capter l'énergie des photons reçus pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction. La productivité des cellules photovoltaïques est améliorée grâce à l'intégration des couches minces de ZnO comme semi-conducteur de type n dans celles-ci afin d'agrandir la surface effective de l'interaction avec la lumière. En outre, en dopant ces couches avec des nanoparticules des colorants, on pourrait aussi élargir leurs spectres d'absorption, ce qui augmente également le gain de ces cellules [35].

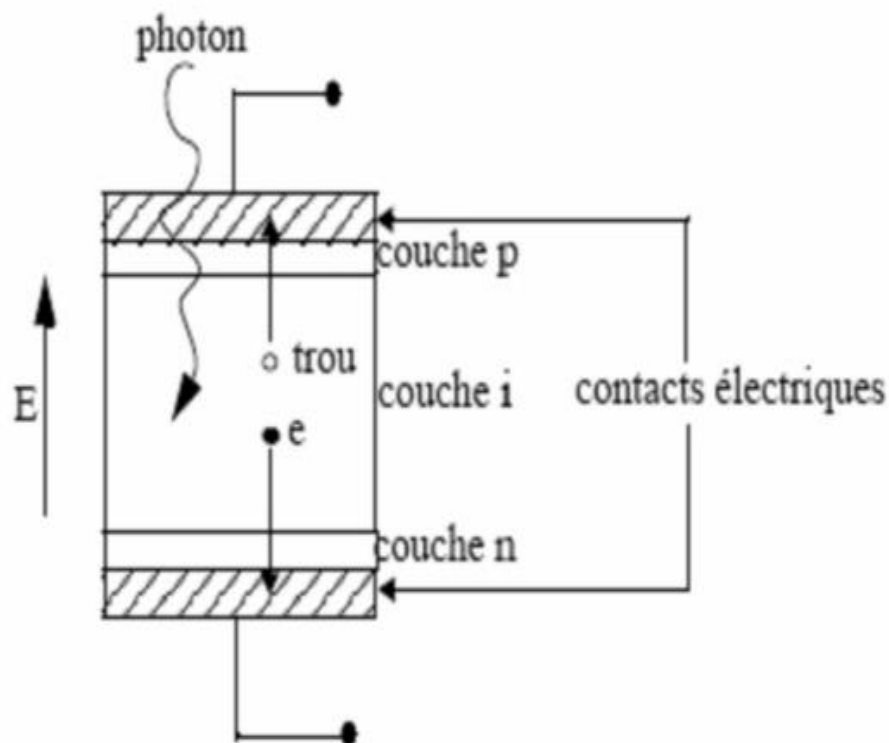


Figure I. 5: Schéma simplifié d'une cellule solaire

IV.6.b Capteur de gaz

La détection de gaz est basée sur l'effet de l'interaction gaz-solide et particulièrement sur l'adsorption des molécules de gaz comme: CO, CO₂, H₂, NO₂, H₂S, par la surface de la couche ZnO, suite à cette interaction des réactions d'oxydoréduction se produisent à la surface du matériau et font varier la conductivité électrique du détecteur: (une augmentation ou inverse) de la conductivité de la couche de ZnO: l'existence d'un gaz réducteur (CO, H₂, hydrocarbures...) va engendrer une augmentation de la conductivité de la couche de ZnO ainsi que l'existence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse qui va engendrer une diminution de la conductivité, de nombreuses recherches ont montrées que les couches minces ZnO est un très bon candidat pour la détection de ces gaz: telle que la détection du CO, d'éthanol, de l'acétone [36-37] en raison de ses propriétés chimiques. Le ZnO possède d'autre propriétés attirantes pour les applications technologiques, comme l'absorption de surface, en effet la conductivité électrique de ce matériau varie en fonction de la nature et de la quantité des espèces chimiques absorbées par sa surface d'où son application autant que capteur chimique ou d'humidité [38]. Il est également utilisé dans les détecteurs de mouvement grâce à de ses propriétés piézoélectriques [39].

IV.6.c Traitement de l'eau

Les applications de ZnO sont maintenant utilisées dans le traitement des eaux aussi l'application de matériaux nano structurés [40,41] comme adsorbant gagne une grande attention pour éliminer les polluants de l'environnement en raison de l'opération facile, efficacité d'élimination élevée, récemment il est découvert que le ZnO nanostructure pouvait efficacement éliminer les métaux lourds [42].

V. Conclusion

L'oxyde de zinc est un matériau remarquable dans de nombreux domaines (optoélectronique, en photovoltaïque ou encore en fenêtres électrochromiques) à cause de ces propriétés variées. Leurs propriétés sont dépendantes aux conditions d'élaborations. Ce matériau, ont été déposés en couches minces à l'aide d'une différente technique.

Références

- [1] S. Abed, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine.
- [2] K. Badeker, «*Electrical Conductivity and thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds* »,Ann. Phys. 22(1907) 749.
- [3] J. Garnier, Thèse doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Paris, 2 décembre (2009).
- [4] C.Klingshirn «The Luminescence of ZnO under High One- and Two-Quantum Excitation», Phys. Stat. Sol. B, 71, 547, (1975).
- [5]Y.C. Lin, C.R.Hong, H.A.Chuang « Fabrication and analysis of ZnO thin film bulk acoustic resonators», Appl. Surf. Sci., 254, 3780, (2008).
- [6] P.M.Martin, M. S. Good, Thin Solid Films, 379, pp. (2000), 253-258.
- [7] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E.Dalchiele, J.R. Ramosbaarrado, Thin films for gas sensor applications», Thin Solid Films, 515, 551, (2006).
- [8] G.C.Bond, "Heterogeneous catalysis, Principale and Applications", second edition (Oxford) (1987) 10-13.
- [9] J. M. Davidson, C. H. Lawrie, K. Sohail. Ind.Eng. Chem. Res 34 (1995) 2981.
- [10] G. Gordillo, and C. Calderon, Adv. Mat. Sci &Tech 70 (1997) 2230
- [11] T.R. Rubin, J.G.Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, J.Am. Chem 57 (1953) 2850.
- [12] M. C. Markham, M. C. Hanan, S.W. Evans., J. Am. Chem. Soc 76 (1954) 82
- [13] H. Yoshiki, K. Hashimoto, A. Fujishima, J. Elctrochem. Soc 142 (1995) 428.
- [14] C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide. Dunod (1972).
- [15] R.T. Girard, O. Tjernberg, G. Chiaia, S. Söderholm, U.O. Karlsson, C. Wigren, H. Nylen, I. Lindau, Surface Science, 373 (1997) 409.
- [16] K.Ozawa, K.Sawada, Y.Shirotori, K.Edamoto, M.Nakatake, Physical Review B, 68 (2003) 125417.
- [17] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, and S. Takata, Japanese Journal of. Applied Physics, 25 (1986) 776-779.
- [18] M. Rebien, W.Henrion, M.Bär, Ch.-H. Fischer, Applied Physics. Letters, 80 (2002) 3518.
- [19] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, Journal of. Physics D: Applied. Phisysics, 31 (1998) 19.
- [20] Anne LENESTOUR, thèse de doctorat, Université Bordeaux I (2006).

- [21] W. Seeber, M. Abou-Helal, S. Barth, D. Beil, T. Höche, H. Afify, S. Demian, Transparent semiconducting ZnO: Al thin films prepared by spray pyrolysis, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2 (1999) 45-55.
- [22] V.Bhosle, A.Tiwari, J.Narayan, Metallic conductivity and metal-semiconductor transition in Ga-doped ZnO, *Applied Physics Letters*, 88 (2006) 032106.
- [23] S.Y. Li, P. Lin, C.Y. Lee, T.Y. Tseng, C.J. Huang, Effect of Sn dopant on the properties of ZnO nanowires, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37 (2004) 2274
- [24] R. Zamiri, A. Lemos, A. Reblo, H.A. Ahangar, J. Ferreira, Effects of rare-earth (Er, La and Yb) doping on morphology and structure properties of ZnO nanostructures prepared by wet chemical method, *Ceramics International*, 40 (2014) 523-529.
- [25] M. Tliba, A. Benhaoua, R. Gheriani, B. Benhaoua, A. Rahal, C. Boukaous, A. Tliba, La-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis with moving nozzle: study of physical properties and adsorption ability of the copper, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* Vol. 13, No. 4, (October 18, 2018) p. 991-1002.
- [26] B. Kafle, S. Acharya, S. Thapa, S. Poudel, Structural and optical properties of Fe-doped ZnO transparent thin films, *Ceramics International*, 42 (2016) 1133-1139.
- [27] S. Muthukumaran, R. Gopalakrishnan, Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanoparticles by co-precipitation method, *Optical Materials*, 34 (2012) 1946-1953.
- [28] C. Boukaous, B. Benhaoua, A. Telia, S. Ghanem, Effect of copper doping sol-gel ZnO thin films: physical properties and sensitivity to ethanol vapor, *Materials Research Express*, 4 (2017) 105024.
- [29] A.Reber, S.Khanna, J.Hunjan, M. Beltran, Cobalt doped rings and cages of ZnO clusters: Motifs for magnetic cluster-assembled materials, *Chemical physics letters*, 428 (2006) 376-380.
- [30] R.Viswanatha, S.Sapra, S. Sen Gupta, B. Satpati, P. Satyam, B. Dev, D.Sarma, Synthesis and characterization of Mn-doped ZnO nanocrystals, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 6303-6310.
- [31] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H.Morkoc, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of applied physics*, 98 (2005) 11.
- [32] M. Jiang, X. Liu, Structural, electrical and optical properties of Al-Ti codoped ZnO (ZATO) thin films prepared by RF magnetron sputtering, *Applied Surface Science*, 255 (2008) 3175-3178.

Chapitre I : Généralités sur ZnO

- [33] Z. Huafu, L. Hanfa, L. Chengxin, Z. Aiping, Y. Changkun, Low-temperature deposition of transparent conducting Mn-W co-doped ZnO thin films, *Journal of Semiconductors*, 31 (2010) 083005.
- [34] A. Kobayashi, O.F. Sankey, J.D. Dow, Deep energy levels of defects in the wurtzite semiconductors AlN, CdS, CdSe, ZnS, and ZnO, *Physical Review B*, 28 (1983) 946.
- [35] B. Noua, Elaboration des films minces d'oxyde de Zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés, (2017).
- [36] H.Y. Bae, G.M. Choi, Electrical and reducing gas sensing properties of ZnO and ZnO–CuO thin films fabricated by spin coating method, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 55 (1999) 47-54.
- [37] F.Paraguay, M.M.Yoshida, J.Morales, J. Solis, W. Estrada, Doping effects on the response of thin film ZnO gas sensor to ethanol vapour, *Superficies y vacío*, (1999) 245-247.
- [38] Y. Zhang, K. Yu, D. Jiang, Z. Zhu, H. Geng, L. Luo, Zinc oxide nanorod and nanowire for humidity sensor, *Applied Surface Science*, 242 (2005) 212-217.
- [39] T.Bukowski, K.McCarthy, F.McCarthy, G.Teowee, T.Alexander, D.Uhlmann, J.Dawley, B.Zelinski, Piezoelectric properties of sol-gel derived ZnO thin films, *Integrated Ferroelectrics*, 17 (1997) 339-347.
- [40] S. Jafari, S. Azizian, B. Jaleh, Enhancement of methyl violet removal by modification of TiO₂ nanoparticles with AgI, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18 (2012) 2124-2128.
- [41] M. Khoshnood, S. Azizian, Adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid pesticide by graphitic carbon nanostructures prepared from biomasses, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18 (2012) 1796-1800.
- [42] X. Wang, W. Cai, Y. Lin, G. Wang, C. Liang, Mass production of micro/nanostructured porous ZnO plates and their strong structurally enhanced and selective adsorption performance for environmental remediation, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 8582-8590.
- [43] Anne LENESTOUR, thèse de doctorat, Université Bordeaux I (2006).

Chapitre II

Matériels et méthodes

I. Introduction

Dans ce chapitre nous allons décrire les différentes étapes d'élaboration des couches minces de l'oxyde de zinc et en particulier la méthode spray pour notre étude. Nous présentons notre système de dépôt et nous précisons ensuite nos conditions de dépôt et l'influence de ces derniers sur les propriétés structurales, optiques et électrochimiques de nos échantillons. Nous portons notre attention aussi sur quelques techniques de caractérisations pour étudier quelques propriétés générales de nos films.

II. Elaboration(Spray)

II.1 Principe

Une solution contenant les différents constituants du composé est pulvérisée mécaniquement sur des substrats qui sont disposés sur un porte substrat chauffé à une température comprise entre 200 °C et 500 °C. A cause de la température, des éléments de la solution seront immédiatement éliminés (des éléments volatiles), ils restent notre composé à former (oxyde de zinc).

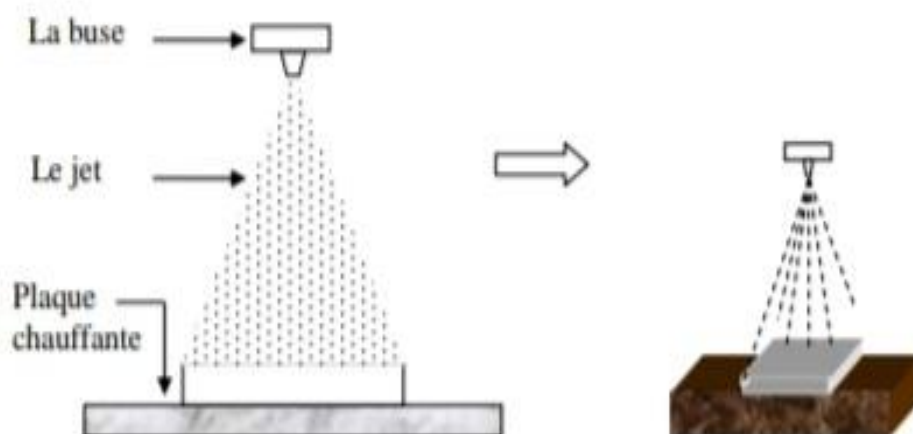


Figure II. 1: Principe de la technique de Spray

II.2 Description de technique de dépôt

La réalisation de films d'oxyde de zinc par pulvérisation chimique est largement répandue en raison des multiples avantages qu'offre cette technique. Nous avons élaboré des couches minces de ZnO par ce procédé et nous avons étudié l'évolution des caractéristiques en fonction de certains paramètres de dépôt. Dans ce travail, l'attention a été focalisée sur le dopage (concentration).

On place des substrats en verre au dessus d'une plaque chauffante. Les substrats sont chauffés jusqu'à la température choisie. La valeur de la température est mesurée par un thermocouple de type Chrome-Allumelle. On remplit le flacon (réacteur) équipé d'un gicleur avec la solution préparée à pulvériser. Tout le dispositif est introduit dans une chambre de dépôt (hotte). Avant et après chaque utilisation, il faut décontaminer le flacon avec de l'eau distillée. Les différents composants de la solution réagissent entre elles et se déposent en couche mince sur le substrat. A la fin de ces étapes, on laisse les substrats refroidir [1].

II.3 Avantages et inconvénients

II.3.a Avantages

- Cout de réalisation.
- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.
- Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray.
- Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé
- Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.
- Elle permet de contrôler la composition chimique de la solution et l'épaisseur des films.
- Pour améliorer l'homogénéité des films, on peut utiliser plusieurs produits à la fois (cas de dopage). Cette opération de dopage n'est pas évidente dans les autres méthodes [1].

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.3.b Inconvénients

- Le matériau doit être soluble
- Structures multicouches difficiles à réaliser (problème de solvant)
- Effets de bord (épaisseur plus importante sur les bords du substrat)
- Stockage (dégradation et altération) [2].

II.4 Paramètres expérimentaux

Dans le tableau suivant sont regroupés les paramètres de dépôt de couches minces de ZnO par la méthode de Spray.

Tableau II. 1: Paramètres de dépôt

Solvants Ethanol(C_2H_5OH)
Solution précurseurs Acétate de zinc dehydrate (Sigma-Aldrich, 99.9%) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$
Élément dopant $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ source d'Al
Concentration d'élément dopant 2%-4%
Température de la solution. $60^\circ C$
Volume de solution 100ml
Temps de pulvérisation 20 min
Gaz porteur Air
Cycle 2 pulvérisations et 10s d'arrêt
La distance (bec-substrat) vertical (30 cm)
Température du substrat(T_s) $400^\circ C$
Agitation de solution Température de solution $60^\circ C$ Temps d'agitation 20min
Concentration de la solution 0.2M/L

II.5 Dépôts des couches minces de ZnO par Spray pyrolyse

II.5.a Préparation des substrats

- *Nature*

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

- *Température*

Dans la technique Spray, l'utilisation d'une plaque chauffante pour le chauffage du substrat est la plus répandue. Son fonctionnement est basé sur l'emploi d'un fil chauffant situé au cœur de la plaque et le contrôle de la température par un thermocouple placé en son centre. Le substrat est posé sur la plaque chauffante pour y être maintenu à la même température. La température de la surface du substrat est un facteur dominant pour la vitesse de croissance [1].

- *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 la Bétadine pendant trois minutes ensuite rincées avec l'eau distillée.
- ✓ Ils sont plongés un à un dans une solution d'acétone (C_3H_5OH) dans un bécher.
- ✓ Ils sont rincés à l'eau distillée.
- ✓ Séchage (séchoir) [3].

II .5.b Préparation des solutions

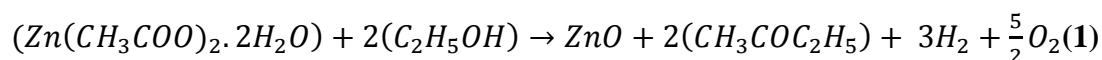
- *Solutions précurseurs*

De nombreux précurseurs sont utilisés pour les dépôts d'oxyde de zinc. Les couches minces de ZnO peuvent être préparées par une solution de nitrate de zinc ($Zn(NO_3)_2$) [3,4], de chlorure de zinc ($ZnCl_2$) [5], acétyla cétonate de zinc ($Zn(C_5H_{10}O_2)_2$) [6] ou l'acétate de zinc ($Zn(CH_3COO)_2$) [7,8]. Pour des méthodes de dépôt sous vide telles que par MOCVD, des précurseurs tels que le diméthyle de Zinc ($Zn(CH_3)_2$) ou diéthyle de zinc ($Zn(C_2H_5)_2$) sont utilisés [9]. Ces produits organiques peuvent réagir violemment à l'air libre. Des précurseurs organiques plus complexes peuvent être utilisés pour des dépôts MOCVD [10]. D'après l'alittérature, l'acétate de zinc est le précurseur le plus employé par les techniques utilisant un spray. Néanmoins, notre premier choix s'est porté sur l'acétate de zinc.

Pour le dépôt de nos couches minces en utilisant l'acétate de zinc $Zn(CH_2COOH)_2 \cdot 2H_2O$ comme précurseurs fournissant l'atome de zinc et l'éthanol

Chapitre II : Matériels et méthodes

C₂H₅OH comme solvant pour fournir l'atome d'oxygène. Ce précurseur est de composant pour le quel un atome de (Zn) est liée à un ou plusieurs atomes d'oxygène suivant cette réaction chimique.



Après la pesée des sels par une balance électronique, les quantités mesurées sont mélangées à un volume du solvant pour obtenir la molarité désirée. Le mélange est agité à T=60°C pendant 20min pour éviter le brisement du substrat à l'aide d'un agitateur magnétique jusqu'à obtenir une solution homogène [1].

- *Produits chimiques (Acétate de zinc)*

Nous allons présenter les propriétés physico-chimiques de nos produits précurseurs. L'acétate de zinc (C₄H₆O₄Zn.2H₂O), On a comme matériau source que nous avons dissoute dans du méthanol avec une concentration de (0.1M). En plus de la couche mince ZnO non dopée, nous avons préparé de couches de ZnO dopées en aluminium (Al). L'objectif de ce travail est trouvé les conditions optimales pour réaliser des couches minces bonne propriété physique et d'étudier l'effet de concentration (0 - 4%) dans la solution de départ, ainsi que son origine sur les diverses propriétés des couches ZnO. Pour plus de détail, nous présentons, ci-après, les différentes propriétés physico-chimiques des éléments utilisés dans la préparation de nos échantillons. Préparé de chaque série des différentes concentrations de dopant.



Figure II. 2: L'acétate de Zinc

- Apparence : Solide cristallin, blanc à odeur d'acide Acétique
- La formule moléculaire : $(\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$
- Formule W t . 219.50
- État physique : Solide
- Masse moléculaire : 209,38 (g/mole)
- Densité : 1,735 g/ml à 20°C
- Point de fusion : 237°C[2].

III.Caractérisations

III.1 Diffraction de rayon X

La technique de diffraction des rayons X est une méthode très employée pour caractériser la structure des matériaux. Cette technique ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (poly ou mono cristallins). Son principe est basé sur l'interaction d'un faisceau de rayons X monochromatique, émis par une source de

Chapitre II : Matériels et méthodes

l'appareil, avec l'échantillon à analyser. Le principe du fonctionnement du diffractomètre est établi par la loi de Bragg:

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

Avec n : ordre de réflexion dans notre étude on se limitera au premier ordre, λ est la longueur d'onde du faisceau de rayon X de l'appareil, θ est l'angle de diffraction, d_{hkl} est la distance inter réticulaire [11].

Dans ce travail nous allons utilisés un diffractomètre de rayon X comme est représenté sur la Fig. 3. La source de rayons X ont été produit à partir de radiation $\text{CuK}\alpha$, ayant une de longueur d'onde 1.5406 \AA , avec une tension d'accélération de 30-40kV et un courant de 20-30 mA. L'étude du spectre des rayons X permet de déterminer à un grand nombre des informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon à analyser telles que: les structures cristallines, la taille des cristallites, de mesurer les paramètres de maille et sur l'orientation préférentielle d'une texture, les taux de défauts structuraux.

Les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances inter réticulaires des plans par la loi de Bragg (Eq. 2) et donc d'arriver aux paramètres de maille.

Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données sous forme des fichées par exemple (JCPDS: Joint Commette Powder Diffraction Standards ZnO (36-1451) **Figure II.4**. La comparaison d'un spectre expérimental avec ces données permet d'identifier la nature de chaque phase constitutive des films minces[12].



Figure II. 3: Diffractomètre de type BRUKER-AXS type D8

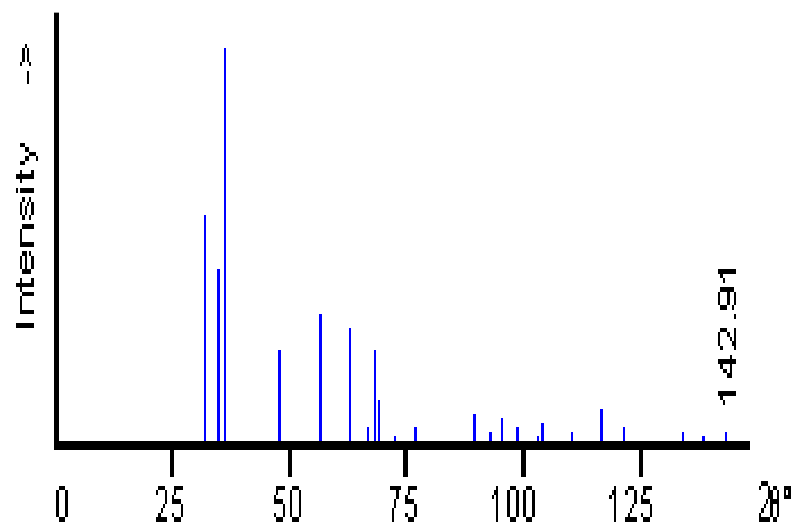


Figure II.4 Spectre de diffraction de rayons X selon la fiche (ASTM).

III.1.a Paramètres cristallins

La comparaison d'un diffractogramme avec les fiches JCPDS permet de déterminer les paramètres de maille. Dans le cas de ZnO (maille hexagonale), La relation reliant la distance inter-réticulaire des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante [1] :

Chapitre II : Matériels et méthodes

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{4}{3a^2}(h^2+hk+k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

Ou:

d : La distance inter réticulaire du réseau cristallin

a, c : Paramètres cristallins

hkl : Indices de Miler

III.1.b La taille des grains

Les valeurs de la taille des grains D des différents échantillons ont été calculées grâce à l'équation de Scherrer donnée ci-dessous [13] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

Où: D est la taille moyenne des cristallites, β est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian, λ est la longueur d'onde du faisceau de rayon X ($\lambda=0.15406$ nm) et θ est l'angle de diffraction [12].

.III.1.c Les contraintes

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. Si le paramètre de maille C_0 pour un cristal de ZnO non contraint devient c pour un cristal contraint, les contraintes internes peuvent être calculées à partir de la relation suivante [14]:

$$\sigma = 450 \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (5)$$

σ : Contrainte exprimé en GPa

C_0 : Paramètre de maille pour un cristal de ZnO non contraint en nm

C : Paramètre de maille pour un cristal de ZnO contraint en nm

III.1.d Microdéformation[15]

$$\varepsilon = \frac{\lambda}{D \cos \theta} - \frac{\beta}{\tan \theta} \quad (6)$$

ε : Microdéformation

λ : Longueur d'onde (nm)

D : Taille des cristallites (nm)

β : La largeur à mis hauteur exprimé en radian

θ : Angle de diffraction

III.1.e Etude de la texture et de l'orientation

L'orientation des cristaux et les directions privilégiées de croissance peuvent également être déduites du diffractogramme. Elles sont quantifiées par le biais du coefficient de texture des différents pics qui est donné par la relation suivante [16] :

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\frac{1}{n} \sum_n I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (7)$$

TC: Coefficient de texture

I : Intensité mesurée des plans (hkl).

I_0 : L'intensité d'après la fiche ASTM des plans (hkl).

n: Nombre des pics de diffractions

III.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) en anglais est une technique de microscopie permettant d'obtenir des images en relief de la surface des échantillons avec une grande résolution, allant de 0,4 nm à 10 nm et dépassant largement celle de la microscopie optique.

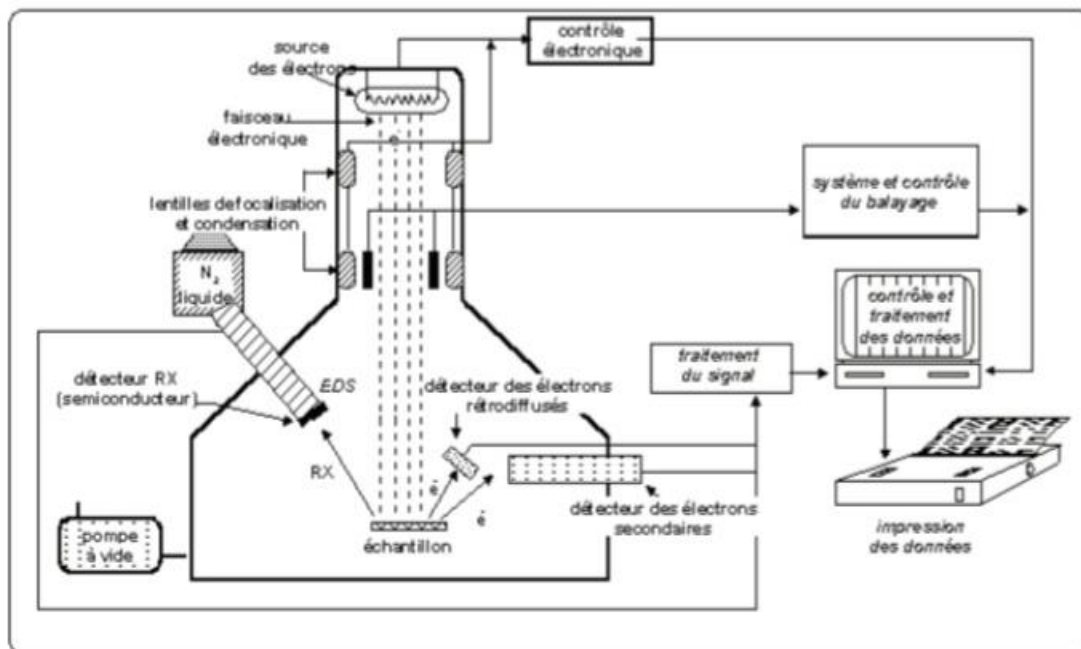


Figure II. 5: Schéma d'un MEB [17]

Son principe, issu des travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930 [18-19], est basé sur l'interaction électrons-matière. Dans une enceinte

maintenue sous vide, un faisceau d'électrons produit par un canon à électrons (cathode), est dirigé puis focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'un système constitué d'un ensemble de lentilles magnétiques et de bobines de balayages appelé la colonne électronique. Suite à cette irradiation l'échantillon réémet des électrons secondaires qui sont redirigés et accélérés vers un détecteur. Le détecteur enregistre l'intensité du flux d'électrons qui est directement liée à la topographie du point d'impact et à la nature de la surface en ce point. En balayant ainsi le faisceau incident sur la surface de l'échantillon, on arrive à faire sa cartographie [2].

III.3 Electrochimiques

III.3.a description d'appareillage

L'ensemble de nos expérimentations électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat-galvano stat (Gamry instrument 600 référence) intégré par un microordinateur doté d'un logiciel Volta master, prédestiné pour commander le potentiostat précité.

Ce potentiostat est qualifié comme un circuit électronique qui permet d'une façon générale de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant ou vice versa. Le montage électrochimique utilisé pour les études électrochimiques des films d'oxyde de zinc est schématisé ci-dessous **Figure II.6**. Les mesures électrochimiques de nos couches s'effectuent à l'air libre et à température ambiante.

- **La cellule électrochimique**

La cellule électrochimique utilisée est en verre Pyrex à double paroi munie d'un couvercle à trois entrées permettant le passage des électrodes.

- **Electrodes**

- **Electrode de référence**

Toutes les valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à une électrode en calomel saturée en KCl (ECS). L'électrode de référence est placée dans un capillaire contenant l'électrolyte support. Cette électrode est généralement protégée dans une solution du chlorure de potassium (KCl) à la concentration de 2 mol/ L. Elle est située à proximité de l'électrode de travail dans le but de minimiser la résistance de solution.

- **Electrode auxiliaire (contre électrode)**

Ce type d'électrode utilisé tout au long des essais électrochimiques est en platine. La contre électrode est maintenue parallèle à l'électrode de travail pour

Chapitre II : Matériels et méthodes

assurer une bonne répartition des lignes de courant. Le contact électrique est assuré par une pince métallique.

·Electrode de travail

Dans notre cas, l'électrode de travail est constituée d'un substrat de verre recouverte d'un film de ZnO obtenu par SP. Les trois électrodes sont reliées aux bornes d'un potentiostat-galvano stat

- *Le bain d'électrolyse*

Pour l'étude de caractérisation électrochimique des couches obtenues on a utilisé également un milieu salin. La composition chimique de la solution électrolytique a été préparée à partir d'une solution de 3,5% NaCl.

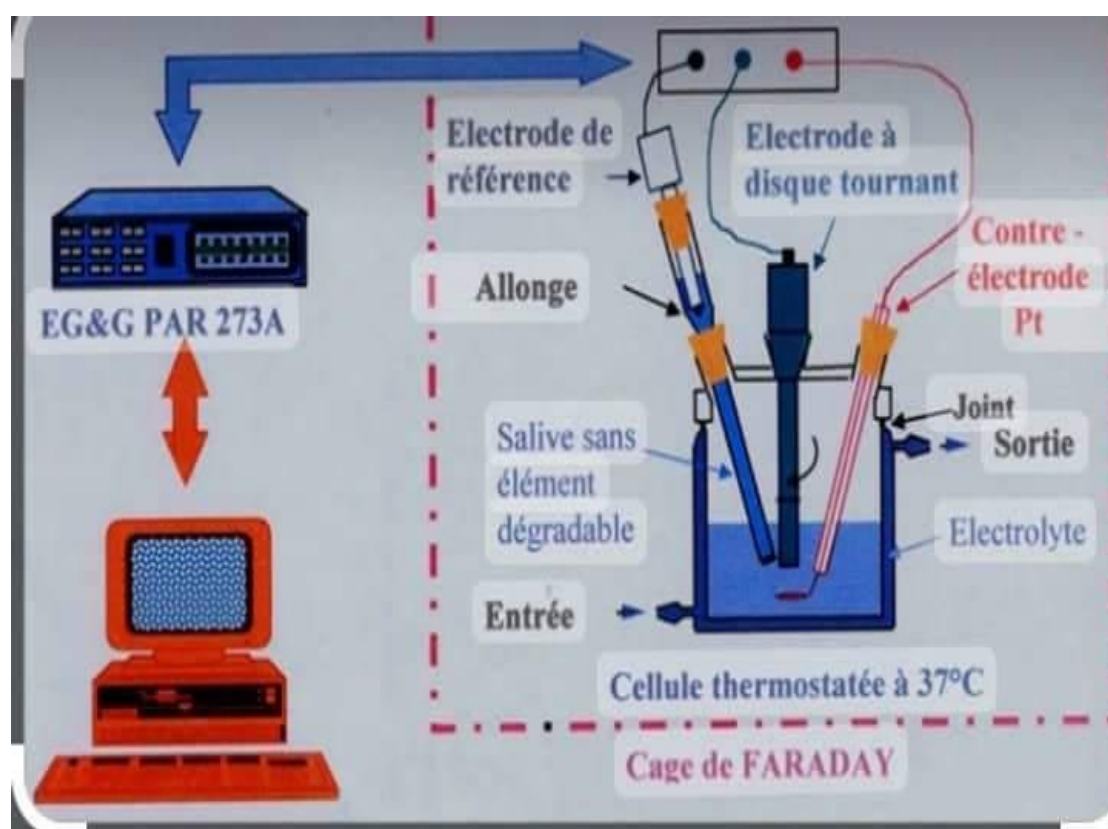


Figure II. 6: Schéma de principe de montage électrochimique (GAMRY Instrument 600)

III.3.b Mesures électrochimiques

Dans une cellule à trois entrées, on place 150 ml d'une solution de NaCl pendant 3600 S. On plonge l'électrode auxiliaire, l'électrode de référence (l'oxyde mercurique-mercure, Hg/HgO) et l'électrode de travail : lame de verre recouverte des dépôts d'oxyde de Zinc (couches mince de ZnO).

- **Résistance de polarisation (R_p)**

La résistance de polarisation est un paramètre peut être obtenue à partir de la courbe courant-tension $I = f(E)$ du système. En effet, le calcul de la pente dE/dI autour de potentiel de corrosion E_{corr} donne R_p ou bien avec la formule suivante :

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2.31 I_{corr} (b_a + b_c)} \quad (8)$$

b_a : Béta anodique

b_b : Béta cathodique

I_{cor} : Densité de courant de corrosion

- **Taffel**

Taffel est une technique électrochimique. Le principe de la technique consiste à enregistrer l'évolution du potentiel du système étudié en fonction de courant. La vitesse de balayage en potentiel utilisée doit être faible pour que le système puisse être considéré dans un état quasi-stationnaire. Dans le cas présent, elle a été fixée à 1 mV.S^{-1} . Le résultat obtenu est alors généralement représenté en traçant la courbe $\log(I) = f(E)$. Le potentiel mesuré est alors un potentiel libre aussi nommé potentiel d'abandon ou potentiel de corrosion V_{corr} .

III.4 Spectrophotomètre

Les mesures des propriétés optiques sont effectuées avec un spectrophotomètre UV/VIS du type (SHIMADZU) à double faisceau, l'un pour la référence verre et l'autre pour notre échantillon avec une longueur d'onde (300–1100 nm).

Le faisceau initial incident à longueur d'onde variable provient d'une source lumineuse dont la gamme couvre tout le domaine UV- Visible. A l'aide de miroirs, le faisceau est divisé en deux, le premier faisceau va servir de référence alors que le deuxième va analyser le matériau à étudier. Un détecteur collecte l'intensité des deux faisceaux. Un système d'acquisition fait la différence entre les intensités des deux faisceaux est permet de représentation graphique de cette différence en fonction de la longueur d'onde **Figure. II.7.**

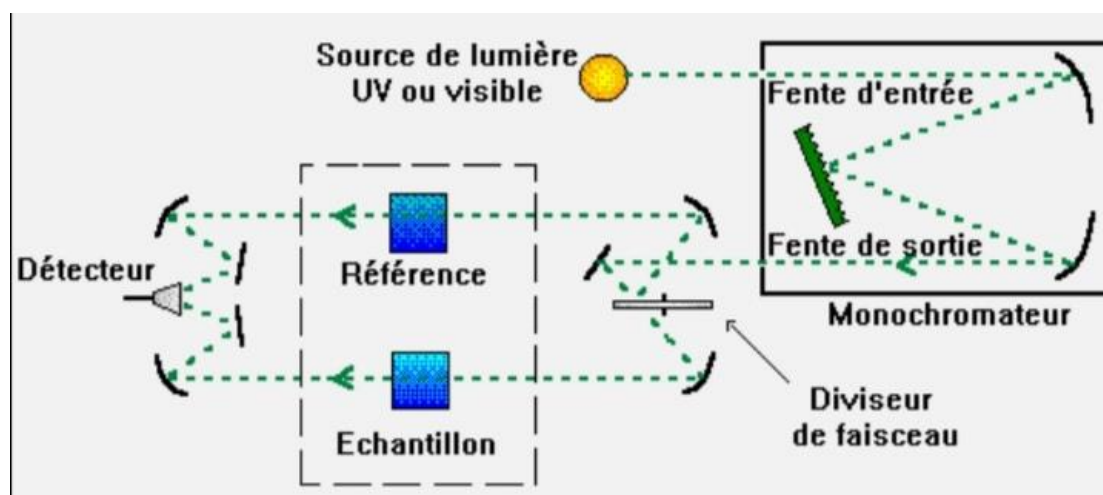


Figure II. 7: Schéma d'un spectrophotomètre

III.4.a Transmission (T%)

On a utilisé la méthode de Swanepoel [24] qui permet la détermination des caractéristiques optiques à partir du spectre de transmission enregistré dans le domaine de l'ultraviolet et du visible (le coefficient d'absorption α , la largeur de la bande interdite E_g , le désordre E_u , l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k). Le graphique de la figure II.8 donne un spectre de transmission d'une couche d'oxyde de zinc déposée sur un substrat en verre.

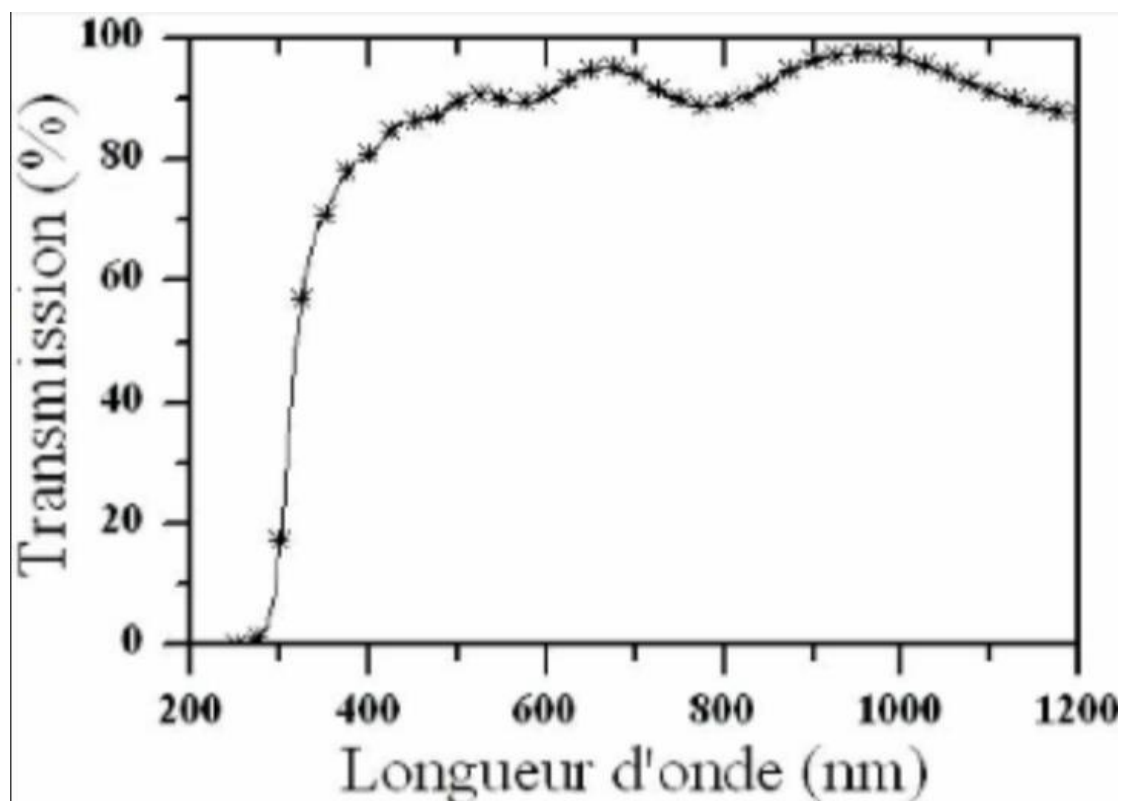


Figure II. 8: Spectre de transmission d'une couche mince de ZnO

Chapitre II : Matériels et méthodes

III.4.b Energie de la bande interdite (E_g)

Pour des transitions directes permises, ce qui est le cas de l'oxyde de zinc, le coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie du photon $h\nu$ s'exprime de la manière suivante :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (9)$$

Pour $h\nu > E_g$

A : Constant.

E_g [eV] : Gap optique .

$h\nu$ [eV] : Energie de photon .

α (cm⁻¹) : Coefficient d'absorption

Si l'on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ sachant que.

$$h\nu[\text{KeV}] = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1.24}{\lambda} \quad (10)$$

$h\nu$ [KeV] : Energie de photon.

h [J.S] : Constante de Planck (6.6.10⁻³⁴).

C [m/s] : Vitesse de la lumière (3.108).

λ [nm] : Longueur d'onde.

La valeur d' E_g peut être obtenue expérimentalement en extrapolant à $\alpha=0$.

III.4.c Indice de réfraction (n)

L'indice de réfraction d'un matériau est un paramètre optique très important dans sa caractérisation [25]:

$$\frac{n^2-1}{n^2+1} = 1 - \sqrt{\frac{E_g}{20}} \quad (11)$$

IV Conclusion

Dans ce chapitre nous décrivons les différentes techniques de caractérisation utilisées, les avantages et inconvénients, et notre méthode de réalisation de nos échantillons

Référence

- [1] H. Benzarouk, Thèse Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, (2013).
- [2] A.Gahtar, Miemoire Magister en Physique, Université el oued Institut de science et technologie, (2010).
- [3] H. Benzarouk, Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba, (2008).
- [4] S. A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, *Journal of Applied Physics*, 83(4) (1998) 2104-2111.
- [5] P. Singh, A. Kumar, Deepak, D. Kaur, *Journal of Crystal Growth*, 306(2) (2007) 303-310.
- [6] C. Messaoudi, D. Sayah, M. Abd-Lefdil, *Physica Status Solidi (A) Applied Research*, 151(1) (1995) 93-97.
- [7] M. Krunks and E. Mellikov, *Thin Solid Films*, 270(1-2) (1995) 33-36.
- [8] B.J. Lokhande, M.D. Uplane, *Applied Surface Science*, 167(3) (2000) 243-246.
- [9] J. Ye, S. Gu, S. Zhu, S. Liu, W. Liu, X. Zhou, L. Hu, R. Zhang, Y. Shi, and Y. Zheng, *Journal of Crystal Growth*, 274(3-4) (2005) 489-494.
- [10] M.E. Fragala and G. Malandrino, *Microelectronics Journal*, 40(2) (2009) 381 - 384.
- [11] M.-T. Ho, Y. Wang, R. Brewer, L. Wielunski, Y. Chabal, N. Moumen, M. Boleslawski, In situ infrared spectroscopy of hafnium oxide growth on hydrogen-terminated silicon surfaces by atomic layer deposition, *Applied Physics Letters*, 87 (2005) 133103.
- [12] M. Touati Tliba, Thèse Doctorat, Université KasdiMerbahOuargla,(2019).
- [13] P. Scherrer, Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, in: *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, Springer, 1912, pp. 387-409.
- [14] X. Zhang, X. M. Li, T. L. Chen, J. M. Bian, C. Y. Zhang, *Thin Solid Films* 492 (2005) 248–252.
- [15] S. Gopal, C. Viswanathan, B. Karunakaran, Sa. K. Narayandass, D. Mangalaraj, J. Yi, *Cryst. Res. Technol* 40 (2005) 557–562.
- [16] B.J. Lokhande, P. S. Patil, M. D. Uplane, *Physica B* 59 (2001) 302–303.
- [17] ERuska : "The Early Development of Electron Lenses and Electron Microscopy", S. Hirzel Verlag Stuttgart (1980) 113-116.
- [18] Knoll, M.: *Berechnungsgrundlagen und neuere Ausführungsformen des*

Chapitre II : Matériels et méthodes

Kathodenstrahloszillographen. (The basis of design and new forms of construction of the cathode ray oscillograph.) Manuscript of a lecture in the Cranz-Colloquium at the Technological University of Berlin on 4 June 1931, pp. 1-26.

[19] Principe de fonctionnement : Microscopie électronique à balayage, Laboratoire de recherche des monuments historiques (<http://www.lrmh.fr/lrmh/html/principemeb.htm>).

[20] V. M.-W. Huang, V. Vivier, I. Frateur, M. E. Orazem, B. Tribollet, J. Electrochem. Soc, 154(2) (2007) C89–C98.

[21] J. Newman, J. Electrochem. Soc, 117(2) (1970) 198–203.

[22] S. Amokrane , J. P. Badiali, Numero 22 (1992) 1–91

[23] J.Baptiste Jorcin, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique, Toulouse, (2007).

[24] R. Swanepoel, J. Phys. E 16 (1983) 1214

[25] M. Berruet, M. Va´zquez, Materials Science in Semiconductor Processing 13 (2010) 239–244.

Chapitre 3

Resultats et interpretations

I Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les résultats de notre travail concernant, la caractérisation structurale et morphologique de couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) pures et dopées Al.

Nous avons étudié l'influence de taux de dopage sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques de couches minces de ZnO.

Nous avons étudié aussi l'effet de dopage sur quelques propriétés électrochimiques des films de ZnO.

II Caractérisation des couches minces de ZnO

Plusieurs moyens utilisés pour la caractérisation des nos films : diffraction de rayon X (DRX), microscope électronique à balayage (MEB), spectrophotomètre (UV-VISIBLE), et microscope électronique à force atomique (AFM).

En effet, dans cette étude, on a exploité ces techniques pour étudier l'influence de dopage sur les propriétés physiques et electrochimiques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) préparées par Spray pyrolyse.

II.1 Caractérisation structurale et morphologique

La diffraction des rayons X est l'un des moyens-là plus utilisée. A partir des spectres de diffraction on peut montrer l'état de structure des échantillons qui peuvent être cristallines ou amorphes.

Les expériences de diffraction des rayons X fournissent une liste de pics de diffraction; Chaque pic correspondant à une famille des plans réticulaires d'indice (hkl) selon les conditions de diffraction de Bragg, l'identification du matériau a été réalisé par comparaison avec des banques des-données-existant-sous-forme-des-fichiers-JCPDS-Figure.III.1.

36-1451		Wavelength= 1.5418			
ZnO	2 θ	Int	h	k	l
Zinc Oxide	31.796	57	1	0	0
	34.451	44	0	0	2
	36.283	100	1	0	1
Zincite, syn	47.580	23	1	0	2
	56.653	32	1	1	0
Rad.: CuK α 1 λ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	62.921	29	1	0	3
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/lor.:	66.441	4	2	0	0
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)	68.025	23	1	1	2
	69.164	11	2	0	1
	72.630	2	0	0	4
	77.028	4	2	0	2
Sys.: Hexagonal S.G.: P6 ₃ mc (186)	81.450	1	1	0	4
a: 3.24982(9) b: c: 5.20661(15) A: C: 1.6021	89.699	7	2	0	3
α : β : γ : Z: 2 mp:	92.881	3	2	1	0
Ref: Ibid.	95.405	6	2	1	1
	98.720	4	1	1	4
	103.062	2	2	1	2
	104.253	5	1	0	5
Dx: 5.675 Dm: SS/FOM: F ₂₇ = 131(.0071 . 29)	107.556	1	2	0	4
	110.525	3	3	0	0
ω : $\eta\omega\beta$: 2.013 $\epsilon\gamma$: 2.029 Sign: + 2V:	116.428	8	2	1	3
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1, 504	121.737	4	3	0	2
	125.367	1	0	0	6
	134.150	3	2	0	5
	136.752	1	1	0	6
Color: Colorless	138.758	2	2	1	4
Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 28 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). $\sigma(I_{obs}) = \pm 0.01$. A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white.PSC: hP4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.	143.195	3	2	2	0

Figure III.1 Fiche JCPDS numéro 36-1451

II.1.1 Diffraction de rayon X (DRX)

II.1.1.a Structure et orientations

Les résultats des analyses de diffraction de rayon X menées des couches minces de ZnO pur et dopées Al préparées dans des conditions optimales et à différents taux de dopage sont présentés sur la figure III.2 .

Le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) des couches minces montre que, les films d'oxyde de zinc non dopée sont orientés préférentiellement selon la direction de croissance (100).

À travers les diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces d'oxyde de zinc dopées de proportions différentes avec l'élément d'Aluminium (Al), nous remarquons que la croissance cristalline préférée des niveaux cristallins était la direction (002),

Resultats et interprétations

Comme on peut voir, les spectres montrent l'existence de plusieurs raies de différentes intensités tels que (100), (002) et (101) ces raies confirment bien la structure wurtzite.

Les couches de ZnO obtenus sont poly cristallines avec une structure hexagonale wurtzite.

Ces résultats ont été confirmés par la comparaison de ces spectres avec les fiches ASTM de ZnO.

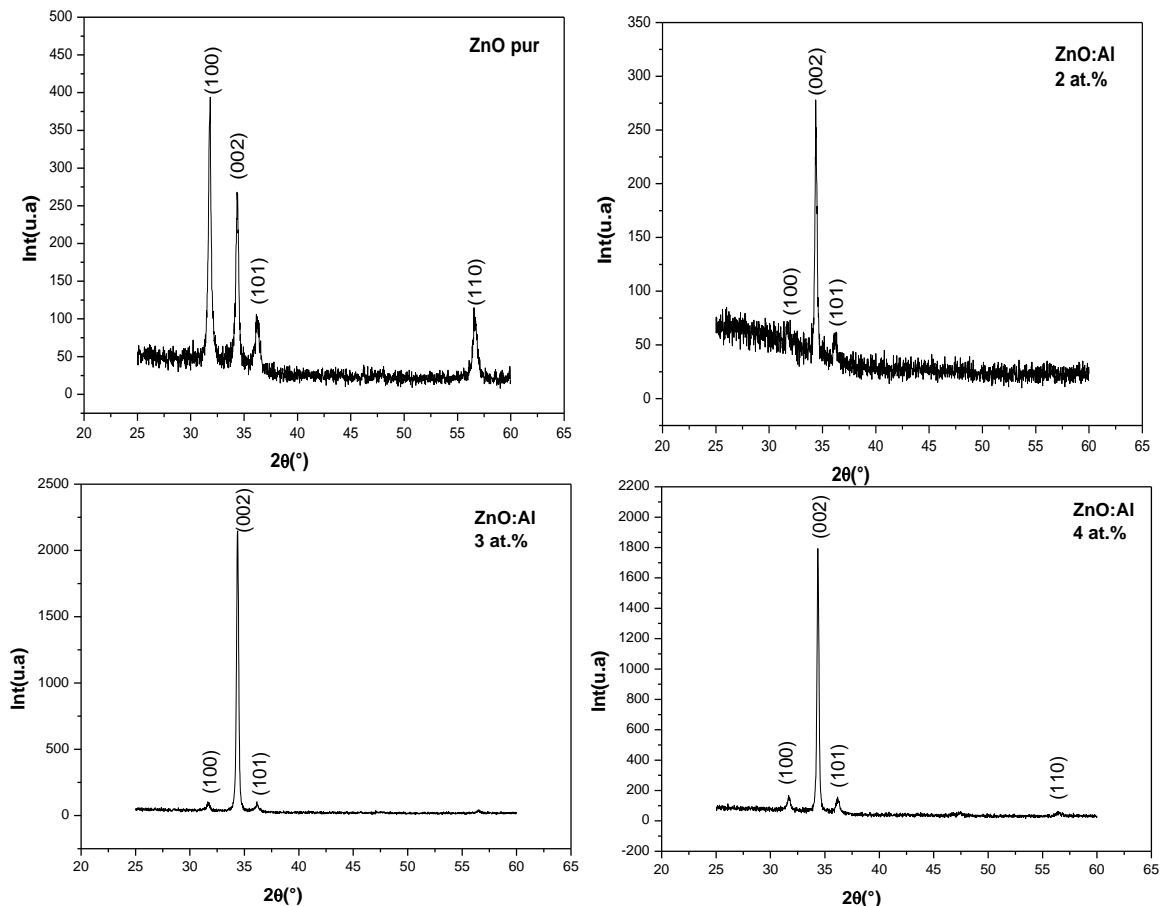


Figure III. 2 : Spectres de diffraction de RX des films de ZnO pur et dopés Al

Aucun pic supplémentaire indique la formation des autres phases n'a été observé dans les diagrammes des rayons X, ceci montre que l'incorporation de magnésium en substituant le zinc dans la matrice du ZnO n'affecte pas la structure.

II.1.1.b Détermination des distances inter réticulaire (d)

On calcule la distance inter-réticulaire de ZnO par la loi de Bragg. Nous avons résumé les résultats des spectres précédents de diffraction des rayons X du ZnO pur et dopé Al dans le tableau III.1

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Tableau III.1 : Résultats expérimentaux de quelques propriétés structurales films de ZnO pur et dopés Al

	$2\theta(^{\circ})$	$2\theta(\text{ASTM})$	hkl	INT	INT(ASTM)	$d(\text{\AA})$
Pur	31.858	31.796	100	393.660	57	2.752
	34.360	34.451	002	268.302	44	2.55
	36.410	36.283	101	103.04	100	2.417
2%	31.858	31.796	100	74.206	57	2.752
	34.360	34.451	002	278.46	44	2.55
	36.175	36.283	101	60.973	100	2.436
3%	31.633	31.796	100	2150.16	57	2.771
	34.360	34.451	002	94.52	44	2.55
	36.175	36.283	101	85.158	100	2.436
4%	31.633	31.796	100	157.708	57	2.771
	34.360	34.451	002	1787.45	44	2.55
	36.175	36.283	101	150.294	100	2.436

La figure III.3 montre la variation de la distance interrédiculaire (d) en fonction de taux de dopage pour les trois raies (100), (002) et (101). On observe qu'il y a un accord avec la théorie.

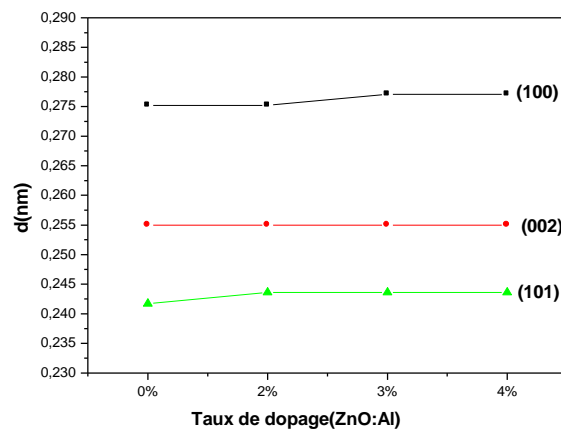


Figure III.3 : Variation de la distances interrédiculaire(d) en fonction de pourcentage de dopage (ZnO :Al)

Resultats et interpretations

II.1.1.c Détermination de Paramètres de maille (a et c)

Les deux constantes de réseau (a) et (c) ont été calculées pour les couches minces d'oxyde de zinc non dopées et dopées de magnésium (Mg) en utilisant la relation (II.5), et les résultats sont présentés dans le tableau III.2

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$$

Les paramètres de maille et c dans des proportions différentes sont illustrés à la Figure III.4 où c reste constant avec une différence de concentration et a augmenté légèrement avec un chargement avec un changement de concentration.

Tableau III.2 : Résultats expérimentaux de paramètres du réseau cristallin des films de ZnO pur et dopés Al(a et c)

	Pur	2%	3%	4%	ASTM
a(Å)	3.177	3.177	3.199	3.199	3.24
c(Å)	5.133	5.113	5.113	5.133	5.20
c/a	1.609	1.609	1.598	1.598	1.63
U	1.120	1.120	0.858	0.858	
V	44.4027	44.4027	45.0139	45.0139	

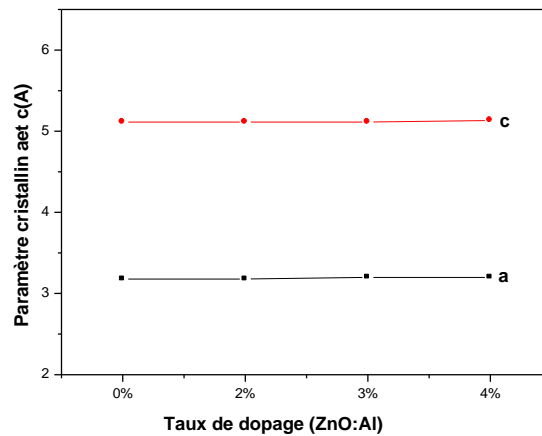


Figure III.4 : paramètres cristallin en fonction de taux de dopage

l'oxyde de zinc (ZnO) se cristallise dans une structure monoclinique, dont les paramètres de maille a et c sont déterminés selon une équation. Relie la distance intrréticulaire d_{hkl} les paramètres cristallographiques et les indices de miller (hkl) de la maille étudiée ZnO.

Resultats et interprétations

On remarque que le paramètre a de la maille unitaire de la structure cristalline monoclinique remonte légèrement de $a=3.173$ à $a=3.177$ qui est proche de la valeur de référence $a=3.24$ et se stabilise à $a=3.199$, tandis que le paramètre c est observé comme constante à la valeur $c=5.133$ qui est une valeur proche de la valeur de référence $c=5.20$. Ces valeurs sont très proches de celles de la fiche JCPDS de ZnO. Le rapport c/a donne presque le même résultat théorique [1].

II.1.1.d Détermination de la taille des grains (D)

La taille des grains a été calculée pour l'oxyde de zinc non dopés et dopés d'Aluminium en utilisant la relation de Scherrer indiquée dans la relation ci-dessous pour les différentes orientations et les résultats sont présentés dans le tableau III.3.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

La taille des grains des couches minces de ZnO a été déterminée à partir du pic (002) (101) (100) du diffractogramme des rayons X, en reportant la largeur à mi-hauteur du pic dans la relation de Scherrer [2]. Les résultats obtenus confirment les observations aux rayons X de l'aluminium. Nous notons que la taille des cristaux augmente et diminue à des pics d'intensités différentes, car elle augmente en (002) et augmente, puis diminue en (100) et en (101) elle varie de sorte qu'elle diminue, puis augmente puis diminue.

À travers les valeurs du tableau on remarque que la valeur de la taille moyenne des grains de 2% d'oxyde de zinc est de 22.85 nm, puis elle augmente de 3% à la valeur de 23.92 nm, et diminue à 4% jusqu'à la valeur de 20.02 nm, par rapport à la valeur de taille de grain pour l'oxyde de zinc non dopés égal à 15.57 nm Fig.III.5. La taille des grains du matériau cristallin joue un rôle important dans la détermination des propriétés du matériau. Le dopage par Al affecte la qualité cristalline.

Resultats et interpretations

Tableau III.3 : Résultats expérimentaux de la taille des grains de films de ZnO pur et dopés Al.

ZnO :Al	Hkl	β		D(nm)	Dmoy(nm)
		(°)	Rad		
Pur	(100)	16	0.279	0.47	15.57
	(002)	0.34	0.0059	22.32	
	(101)	0.32	0.0059	23.58	
	(110)	0.44	0.0076	15.90	
2%	(100)	0.26	0.0045	29.38	22.85
	(002)	0.24	0.0041	31.62	
	(101)	1	0.017	7.55	
3%	(100)	0.38	0.0066	20.11	23.92
	(002)	0.22	0.0038	34.50	
	(101)	0.44	0.0076	17.16	
4%	(100)	0.56	0.0097	13.64	20.02
	(002)	0.2	0.0034	37.95	
	(101)	0.52	0.0090	14.52	
	(110)	0.5	0.0087	13.99	

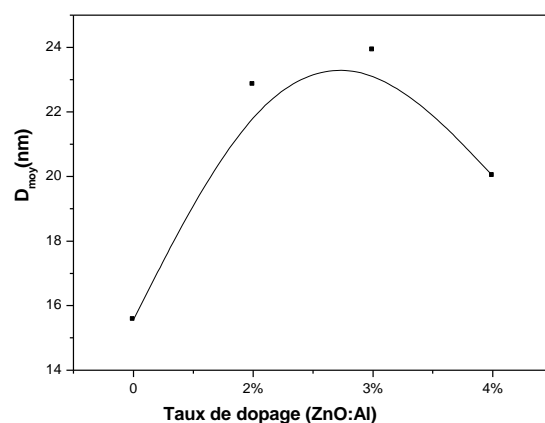


Figure III.5 : La taille des grains (D) en fonction de taux de dopage

Grace à l'évolution de la taille moyenne des grains D pour les films ZnO obtenus à la Figure III.5, la taille des grains D_a a été calculée (Tableau III.4). Avec différentes concentrations et directions, la variation que la taille du grain des films est classée suivant l'énergie de formation [3].

II.1.1.e Détermination de Coefficient de texture TC:

Le coefficient de texture de l'oxyde de zinc non dopées et dopées Al a été calculé en utilisant l'équation de (Joseph and Mana) qui décrit pour nous la direction du niveau dominant de cristallisation (hkl) dans les films polycristallins, et les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.4.

$$TC = \frac{I/I_0}{\frac{1}{n} \sum I/I_0}$$

Tableau III.5 : Résultats expérimentaux de coefficient de texture TC en fonction de taux de dopage

	Hkl	TC
Pur	(100)	1.5089
	(002)	1.3322
	(101)	0.1588
2%	(100)	0.4739
	(002)	2.3040
	(101)	0.2219
3%	(100)	2.7790
	(002)	0.1582
	(101)	0.0627
4%	(100)	0.1848
	(002)	2.7146
	(101)	0.1004

Tableau III.6 représente les résultats expérimentaux de coefficient de texture TC produit à différentes concentrations. il est quantifié par le coefficient de texture du plan (hkl) pour tous les pics, le coefficient de texture est donné par [4]. Figure III.6 montre une augmentation de valeur du coefficient de texture de niveau (002), qui est supérieure aux autres niveaux cristallins, tandis que dans les niveaux (101) et (100), la valeur du coefficient de texture de niveau change avec le changement de concentration.

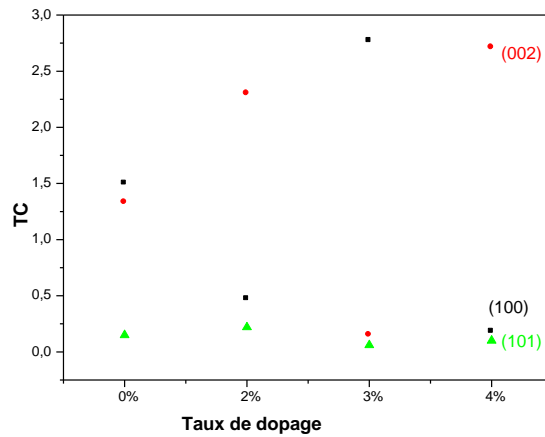


Figure III.6 : Variation de coefficient de texture (TC) en fonction de taux de dopage

II.1.1.f Détermination de Contraintes(σ) et microdéformation (ϵ)

Les contraintes dans les films ont été estimées à partir des spectres de diffraction des rayons X en exploitant le décalage de la position du pic (002). À partir des deux relations (5) et (6) (chapitre II),

$$\sigma = 450 \frac{C_0 - C}{C_0}$$

$$\epsilon = \frac{\lambda}{D \cos \theta} - \frac{\beta}{\tan \theta}$$

La variation de la contrainte en fonction du dopage d'aluminium est rapportée sur le tableau III.5

Les contraintes mettent enjeu une énergie qui tend à provoquer la migration des atomes de dopage Al vers des sites plus stables au sein du réseau cristallin de l'oxyde de zinc.

L'amélioration de la cristallinité et de la taille des grains dans une couche mince de ZnO est à l'origine de la diminution des contraintes.

Tableau III.7 : Les contraintes(σ) et microdéformation (ϵ) en fonction de taux de dopage

ZnO :Al	0%	2%	3%	4%
σ (GPa)	7,52	7,52	7,52	7,52
$\epsilon \cdot 10^{-3}$	-167,06	-16,99	-12,42	-12,54

Resultats et interpretations

Les résultats présentés dans le tableau III.8 et tableau III.6 ont été calculés à partir de relations précédentes, où l'on remarque la stabilité de la valeur (σ) et l'augmentation de valeur de (ϵ) avec le changement de concentration Figure III.7

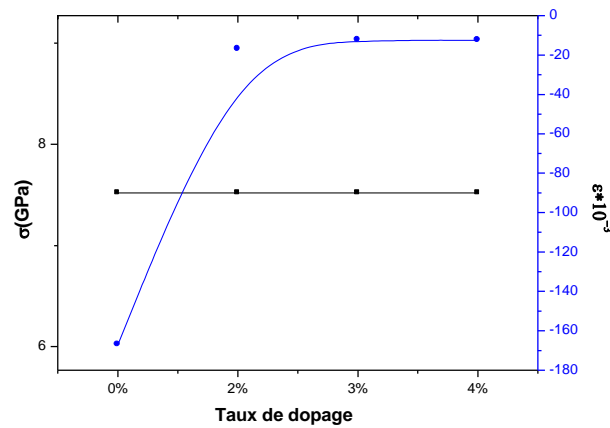


Figure III.7 : Variation de contraintes (σ) et microdéformation (ϵ) en fonction de taux de dopage

Tableau III.9 : Microdéformation (ϵ) en fonction taux de dopage

ZnO :Al	Hkl	$\epsilon * (10^{-3})$	$\epsilon_{moy} * 10^{-3}$
0%	(100)	-642,88	-167,06
	(002)	-11,97	
	(101)	-10,10	
	(110)	-3,28	
2%	(100)	-10,57	-16,99
	(002)	-8,44	
	(101)	-31,97	
3%	(100)	-15,45	-12,42
	(002)	-7,74	
	(101)	-14,06	
4%	(100)	-22,77	-12,54
	(002)	-7,04	
	(101)	-16,62	
	(110)	-3,72	

II.1.2 Microscope électronique à balayage (MEB)

Les micrographies de la surface de la couche obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) sont présentées dans la figure III.8. Nous avons rapporté une image typique du film ZnO pur et dopé Al à 4%. Nous constatons qu'elles sont homogènes et recouvrent tous les substrats. On observe aussi que ces couches présentent des petits grains et une surface presque dense.

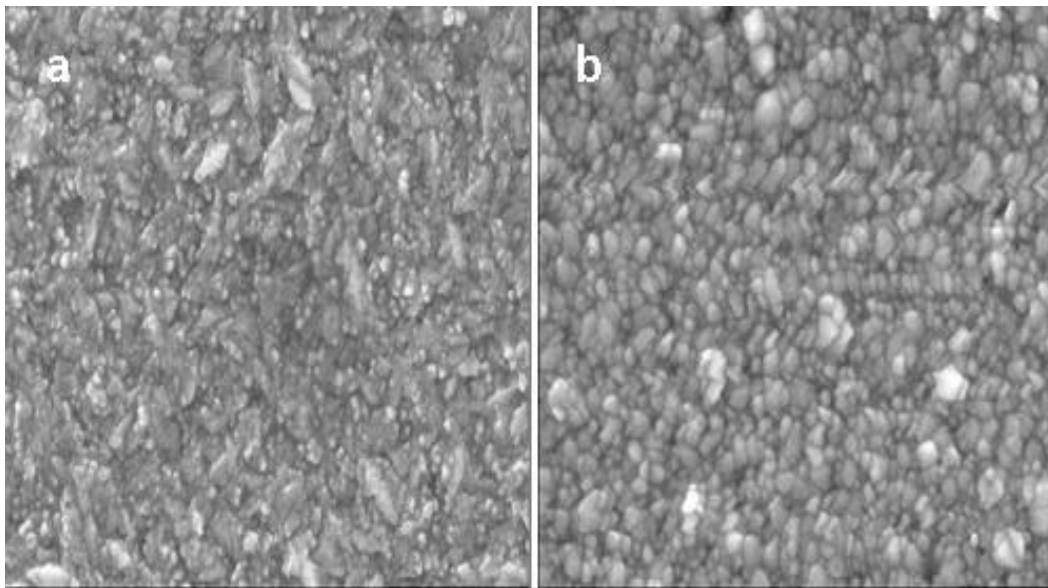


Figure III. 8 : Micrographies MEB des couches minces de ZnO : a- non dopées, b- ZnO :Al à pourcentage atomique 4%

II.2 Caractérisation optique (spectrophotomètre)

II.2.1 La transmission (T%) :

Les propriétés optiques des films minces de ZnO non dopés Al ont été déterminées à partir de la mesure de transmission dans la gamme de 300-1100 nm. La Fig.

La transmission diminue légèrement quand la concentration augmente. Tous les films montrent une transmission élevée dans la région UV-Vis. Bien que l'allure générale des spectres de **Figure III.9** pour les couches de ZnO pur et dopées Al sont composés de deux régions : Une région de forte transparence située entre 400 et 900 nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 90% suivant le type d'échantillon et le taux de dopage. Cette valeur, rapportée par M. Rebien et al. [5] confère aux couches minces ZnO pures et dopées, le caractère de transparence dans le visible. Une région de forte absorption correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400$ nm) dans les films [6].

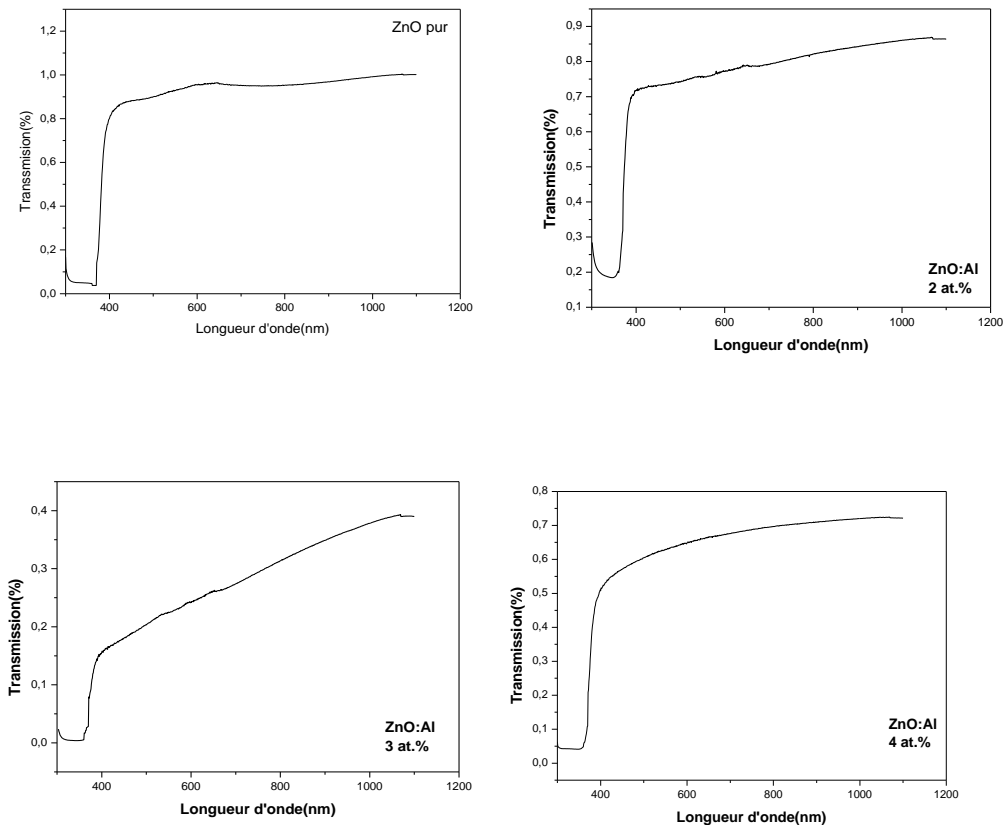


Figure III.9 : Spectres de transmission des couches minces de ZnO pur et dopées Al pour différents pourcentages atomiques

Tableau III.10 : variation de la transmission (T%) en fonction de fonction de dopage

	Pur	2%	3%	4%
T(%)	94	81	29	72

II.2.2 L'énergie de gap (E_g)

L'effet de la concentration en Al sur l'énergie de gap (E_g) apparait sur la Figure III.10.

La Figure III.10 montre le changement de l'énergie de gap avec l'augmentation de la concentration en Al où l'écart est de 3.209 eV, 3.29 eV, 3.35 eV, 3.44 eV pour les films ZnO d'ordre 0%, 2%, 3%, 4%.

Ce décalage de gap optique des films nanocristallins de ZnO dopés Al peut être expliqué par l'effet de Burstein-Moss [7] tout en assumant l'augmentation de la concentration en porteurs qui bloque les plus bas états dans la bande de conduction [8 6].

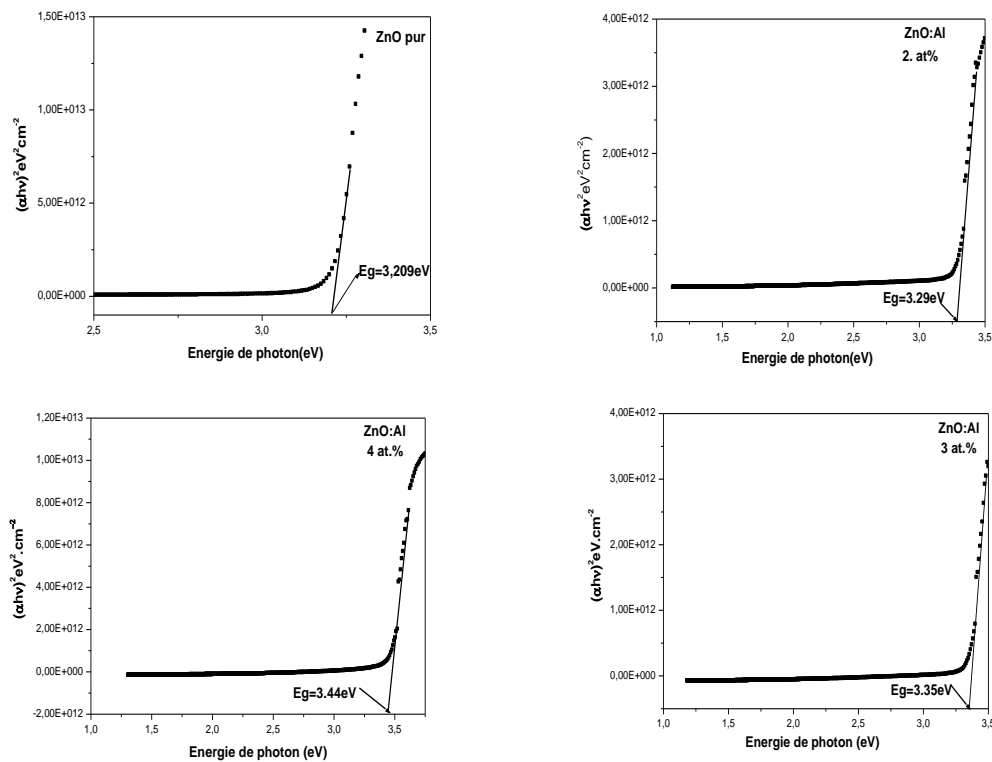


Figure III.10 : Spectres $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) pour des couches minces de $ZnO :Al$

Tableau III.11 : variation de l'énergie de gap (E_g) en fonction de

	Pur	2%	3%	4%
$E_g(eV)$	3.209	3.29	3.35	3.44

D'après le Tableau III.12, on remarque que le gap augmentant de 3.209 à 3.44 eV avec l'augmentation de concentration de dopage.

II.3 Caractérisation électrochimique

La corrosion d'un matériau dans un milieu aqueux est un processus électrochimique.

Le comportement électrochimique des couches minces d'oxyde de zinc est effectué à partir d'une solution saline (3,5% NaCl) avec potentiostat/galvanostat.

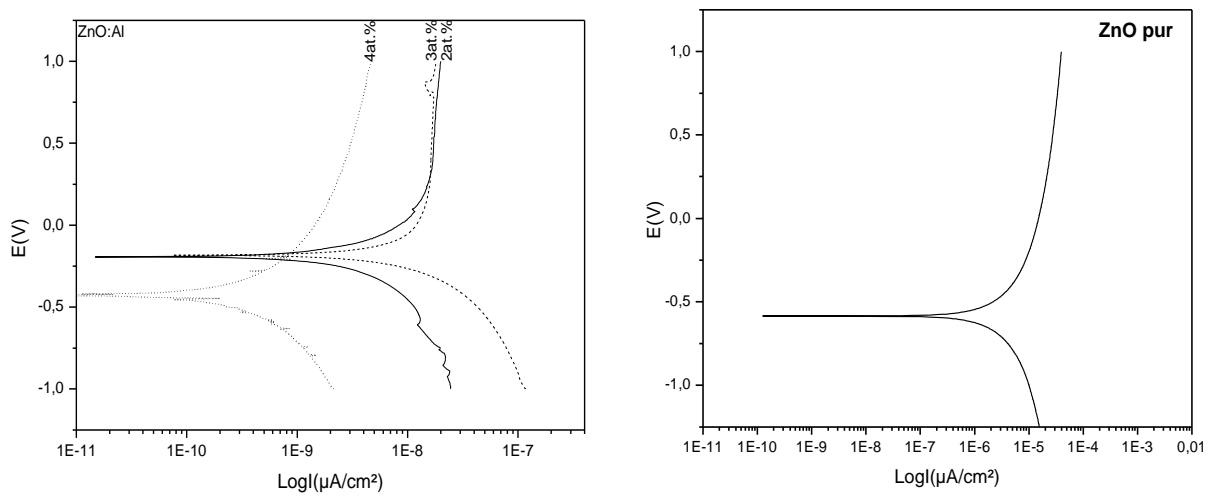
L'ensemble de nos synthèses a été effectué à une température de 25 °C sans agitation hydrodynamique particulière. Les échantillons élaborés avec un temps de dépôt de 3600 secondes (temps d'immersion dans la solution de NaCl), sont étudiés avec un balayage en tension entre - 1.5 V et + 1.5 V.

Resultats et interpretations

II.3.1 Taffel

La figure.III.11 montre un exemple de diagrammes obtenus suite à l'enregistrement simultané de potentielle dynamique E_{corr} en fonction de courant de corrosion I_{corr} découches de ZnO non dopées et dopées Al élaborés par spray. L'électrolyte utilisé pour ces mesures est une solution de NaCl non agitée, au contact de l'air et à température ambiante.

Ces courbes montrent la variation de densité de courant de corrosion en fonction de potentielle de corrosion (E_{corr}) [6].



FigureIII. 11 :Spectres de polarisations de potentielle dynamique des couches minces de ZnO pur et dopées Al

Les résultats expérimentaux d' I_{corr} , E_{corr} , b_a (anodique), b_c (cathodique) et R_p données dans le tableau III.9.

Les impuretés, les contraintes, les microdéformations et les défauts stockés dans le matériau sont favorisés la corrosion

TableauIII. 13 Propriétés électrochimiques des couches minces de ZnO pures et dopées après l'immersion dans solution agressive (3.5% NaCl)

	b_a (V/decade)	b_c (V/decade)	I_{corr} ($\mu A cm^{-2}$)	E_{corr} (mV)	R_p ($M\Omega cm^2$)
ZnO pur	12.60	25.080	91.30	-585.00	46.17×10^{-3}
ZnO :Al	2%	3.04	41.70×10^{-3}	-192.00	24.50
	3%	1×10^{15}	474.200×10^{-3}	-186.00	10.41
	4%	5.94	4.250	-426.00	291.31×10^{-3}

II.3.2 Analyse morphologique

En complément de la microscopie électronique à balayage, nous avons évalués larugosité de surface de ZnO dopé Al par microscopie à force atomique (AFM). LeTableau III.10 ci-dessous reporte les résultats obtenus avant et après imersion dans la solution NaCl avecpourcentage atomique de 4%.

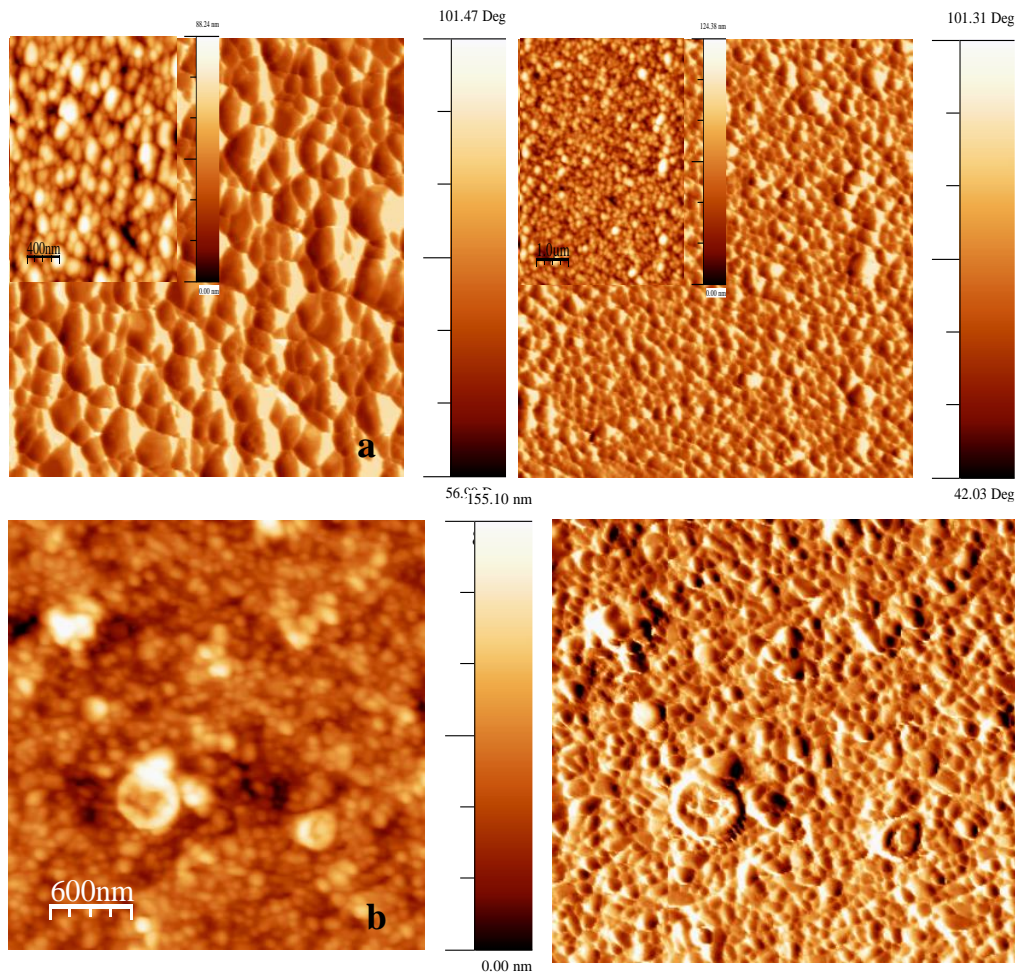


Figure III.12: Micrographies AFM 2D des couches minces de ZnO dopées Al pour un pourcentage atomique de 4%: a-avant l'analyse électrochimique, b-après l'analyse électrochimique

L'état de surface d'un échantillon est une donnée importante dans la compréhension des mécanismes de corrosion. Après l'exposition à la solution saline, une étude morphologique a été réalisée à l'aide d'un AFM sur la surface des couches de ZnO déposées sur des substrats en verre.

La surface de ces couches présente un aspect rugueux avec des aspérités d'une centaine de nanomètres, et une différence de morphologie a été observée. Nous supposons que cela est peut être due à la pénétration des ions agressifs sur la surface

Tableau III.14: Variation de rugosité de surface (rms) de couches minces de ZnO dopées Al

rms (nm)	ZnO :Al
Avant émerision dans NaCl	17-19
Après émerision dans NaCl	21-29

III Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la caractérisation structurale, optique et electrochimique des couches mince de ZnO non dopées et dopées Al, la caractérisation morphologique à partir de MEB et la caractérisation optique par spectrophotomètre.

A partir de l'analyse DRX nous avons calculé les paramètres de maille, la taille de grain et le coefficient de texture. L'analyse par UV-Vis, a permis de calculer la transmission et l'énergie du gap E_g .

Référence

- [1] Fiche JCPDS Numéro 36-1451
- [2] A. Hafdallah, F. Ynineb, M.S. Aida and N. Attaf, Journal of Aournal of Alloys and Compounds. 509(2011) 72267-7270.
- [3] K. Doyoung, Y .Ilgu, K. Hyungjun, Current Applied Physics. 10 (2010) 459-462.
- [4]S. N. Ariffin, H. N. Lim, Z.A. Talib, A. Pandikumar, N.M. Huang, Dépôt Chimique en Phase vapeur assisté par aérosol de couches minces d'oxydes métalliques pour la séparation photoélectrochimique de l'eau Int. J. Hydrog. E nergie 40 (2015) 2115-2131.
- [5] M. Rebien, W. Henrion, M. Bar, Ch-H.Fischer, Appl. Phys. Lett 80 (2002) 18-35.
- [6] H. Benzarouk, Thèse Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, (2013).
- [7] Z. Ben Achour, T. Ktari, B. Ouertani, O. Touayar, B. Bessais, J. Ben Brahim, Sensors and Actuators A 134 (2007) 447–451
- [8] B. Joseph, P. K. Manoj, V. K. Vaidyan, Ceram Int 32 (2006) 487–493

Conclusion générale

Dans ce travail de recherche nous avons contribué à l'élaboration des films d'oxyde de Zinc (ZnO) non dopés et dopés d'aluminium par la méthode de spray pyrolyse sur des substrats en verre chauffés (400 °C), à partir d'une solution précurseur de d'acétate de zinc diluer dans l'éthanol avec une molarité 0.2M/L.

Cette technique permet d'obtenir des dépôts ayant des propriétés qui varient selon les conductions d'élaboration.

Nous avons plus particulièrement porté notre attention sur l'influence de taux de dopage (0%-4%) sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électrochimiques de nos couches.

L'étude structurale des films d'oxyde de Zinc (ZnO) par la technique de caractérisation diffraction de rayon X (DRX) a montré que les films ont une phase cristallisée sous la structure hexagonal Wurtzite avec une orientation préférentielle suivant la rai (002).

Les paramètres de maille (a et c) de nos couches déposées sont de l'ordre de 3.22Å et 5.21Å, ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs du paramètres cristallins citée dans la fiche JCPDS.

La taille des grains est calculée en utilisant la formule de Debye- Scherrer.

L'étude par MEB et AFM de la morphologie de la surface des échantillons de ZnO dopées en aluminium permet d'avoir une idée relative à l'effet de dopage sur la forme des grains et la rugosité surfacique des films.

La caractérisation optique des films structurales de ZnO a révélé qu'elles ont une transparence élevée, les propriétés optiques sont modifiées par le dopage, Les énergies de bande interdites déterminées à partir des spectres de transmission pour les couches de ZnO sont de l'ordre de 3.209eV pour ZnO non dopé et de l'ordre de 3.2eV à 3.3 eV pour ZnO dopé.

L'analyse électrochimique montre que les couches de ZnO dopées (Al) sont résistives à la corrosion