



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ «Abbes LAGHROUR» DE KHENCHELA
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE



Département des Sciences de la Matière

N° de série :.....

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie Analytique

Elaboration et étude des propriétés optiques et électriques des couches minces de ZnO : La

Réalisé par : - *HAFSAOUI Fatma*
- *LAICHE Boutheyne*

Membres de jury :

Guerrab Fahima	MAA	Président	Université Abbes Laghrou, Khenchela
Roguai Sabrina	MCA	Promoteur	Université Abbes Laghrou, Khenchela
Malki Assma	MCB	Examineur	Université Abbes Laghrou, Khenchela

Présenté le 18/06/2023

Année universitaire: 2022/2023

Remerciements

Ce travail de mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomique (LASPI2pA) de l'Université de Khenchela.

Mes remerciements vont premièrement à ALLAH le tout puissant pour la Volonté, La santé et la patience qu'il nous a données durant toutes ces longues Années.

Je tiens à exprimer ma plus profonde et profonde gratitude Je voudrais exprimer ma plus profonde gratitude à mon superviseur, le encadreur Dr. Roguai. Sabrina Pour sa patience, ses précieux conseils et sa bonne volonté dans la préparation de ce travail.

Je remercie responsable de laboratoire (LASPI2A) Pr. DJELLOUL ABDELKADER du l'Université de Abbes Laghrour, Khenchela

Nos remerciements les plus élogieux à Allouche romaissa nous l'exprimons toute notre gratitude de ses conseils, son encouragement avec beaucoup de patience et son grand intérêt pour ce travail.





Dédicaces

Je dédie ce mémoire :

A mes parents qui ont sacrifiés pour moi, pour tout leur soutien qu'ils m'ont toujours témoigné et leur dévouement pour que je réussis dans mes études et ma vie.

...A ma belle-sœur :

Mouna

...A mes frères

...A ma binôme : boutheyna

...A mes chers amis et mes collègues

Et à tous ce qui sont dans mon cœur.

A tous mes professeurs du primaire au supérieur. Et a tous ceux qui ont partagé avec moi tous les moments durant La réalisation de ce travail.

H.Fatma





Dédicaces

Je dédie ce travail

A mes chers parents pour leur couragement Et
soutien

A mes frères et sœurs

A ma famille et a tous mes amis Et à tous ceux
qui m'ont soutenu

L.Boutheyna



Liste des abréviations

Liste des abréviations

Liste des abréviations

TCO : Oxyde transparents conducteurs.

ZnO : Oxyde de zinc.

Zn : Zinc.

La : Lanthane.

PVD : Dépôt physique en phase vapeur.

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur.

BV : Bande de valence.

BC : Bande de conduction.

SPU : spray pyrolytique à ultrasons.

Sol-gel : Solution – Gélification.

UV-visibles : Ultra-violet visible.

T : Transmittance (%).

Eg : Gap optique.

S: Coefficient See beck.

A: Absorbance (%).

Å: Angstron.

n : Indice de réfraction du film.

K : coefficient d'extinction.

α : Coefficient d'absorption (cm^{-1}).

λ : Longueur d'onde (nm).

ΔT : différence de température.

ΔV : différence de potentiel électrique.

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1. Schéma d'une couche mince déposé sur un substrat.....	5
Figure. I.2. Schéma de la nucléation des couches minces : a) l'arrivé des atomes sur un substrat, b) la morphologie du substrat.....	6
Figure.I.3. Les étapes ultérieures de la croissance.....	7
Figure.I.4. Modes de croissance d'une couche mince : (a) 3D : formation d'ilots tridimensionnels, (b) 2D- formation de monocouches successives, et (C) mode mixte.....	7
Figure I.5. Les différentes méthodes de dépôt de couches mince.....	8
Figure. I.6. Illustration des diverses étapes du procédé CVD.....	9
Figure. I.7. Appareil expérimentale spray pyrolyse.....	10
Figure I.8. Schéma synoptique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.....	11
Figure I.9. Procédé sol-gel.....	11
Figure I.10. Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel.....	12
Figure I.11. Procédé d'ablation laser.....	14
Figure I.12. Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.....	15
Figure I.13. Schéma conventionnel d'une évaporation thermique.....	15
Figure I.14. Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.....	16
Figure.I.15. Groupe de pompage industriel en phase de chargement.....	18
Figure.I.16. Système de métallisation de phares (détail).....	18
Figure I.17. Couches minces le domaine optique.....	19
Figure I.18. Circuit électronique (En blanc dépôt d'aluminium).....	19
Figure I.19. Cibles de pulvérisation cathodique pour applications électroniques.....	20
Figure.I.20. Structure cristalline du ZnO.....	21
Figure I.21. Le spectre d'absorption à la température ambiante, après recuit.....	24
Figure I.22. Schéma d'une cellule solaire constituée de nano fils de ZnO semi-conducteur de type n, un colorant CdSe, et un semi-conducteur CuSCN de type p.....	25
Figure I.23. Nano générateur de courant électrique à base de nano fils de ZnO.....	26

Figure I.24. Position des lanthanides dans le tableau périodique avec leur numéro atomique.....	27
Figure I.25. Structure cristalline éclatée de La_2O_3	28
Figure I.26. Propriétés typiques des oxydes de terres rares : bande interdite et énergie de réseau.....	29
Figure I.27. Variation du logarithme de la résistivité $\log \rho$ en fonction de $(1000/T)$ d'une couche mince de La_2O_3	30
Figure I.28. Variation de la capacitance et de la constante diélectrique de La_2O_3 en fonction.....	30
Figure II. 1 : Le dispositif expérimental utilisé pour la préparation de la solution par spray pyrolyse.....	41
Figure II.2. Le dispositif complet de dépôt de couches minces par la technique de pulvérisation pyrolytique par ultrasons (USP).....	44
Figure II.3. Montre des couches minces de ZnO pur déposées sur substrat de verre par la technique de spray pyrolyse à la température du substrat de $450\text{ }^\circ\text{C}$. La quantité d'eau dans la solution de départ est de 25 ml et le temps de dépôt est de 45 min.....	45
Figure II.4. Schéma illustrant l'effet Seebeck.....	45
Figure II.5. Dispositif expérimental de mesure du coefficient Seebeck pour les couches minces de $\text{ZnO}:\text{La}$	46
Figure II.6. Dispositif expérimental de la spectroscopie UV-visible de l'université de KHENCHELA.....	47
Figure II.7. Représentation schématique du spectromètre UV-Visible.....	48
Figure III.1. Spectre de transmission des couches minces de ZnO pur et dopés par le La.....	54
Figure. III.2. Indice de réfraction des couches minces de ZnO et de $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ ($x=0.02 - 0.15$) déposées par la technique USP sur des substrats de verre.....	55
Figure III.3. Le coefficient Seebeck des films minces de ZnO et de ZnO dopé au La avec différentes concentrations de La.....	57

Liste des Tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1. Les avantages et les inconvénients des CVD.....	10
Tableau I.2. Les caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc.....	22
Tableau II.1. Produits chimiques utilisés et leurs propriétés physiques et chimiques.....	40
Tableaux II.2. Tableaux récapitulatifs.....	47
Tableau III.1. Paramètres de dispersion de la structure ZnO Wurtzite ($N_C = 4$, $Z_a = 2N_C - 8$).....	50
Tableau III.2. Paramètres de dispersion des films obtenus par ajustement des données expérimentales à l'équation.....	56

Tables de matières

L'ESPIG2 DE MATHÉMATIQUES

Table des matières

Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Table des matières	
Introduction générale.....	1
CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
INTRODUCTION.....	4
I.1. Définition d'une couche mince.....	5
I.2. Mécanisme de formation d'une couche mince.....	5
I.2.1. La nucléation.....	6
I.2.2. La Coalescence.....	6
I.2.3. La croissance.....	7
I.3. Méthodes d'élaboration des couches minces.....	8
I.3.1. Méthodes chimiques.....	8
I.3.1.a. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	8
I.3.1.b. pyrolyse par Spray.....	10
I.3.1.c. Méthode de sol gel.....	11
I.3.2. Dépôts physiques en phase vapeur.....	13
I.3.2.a. L'ablation laser.....	13
I.3.2.b. Dépôt par évaporation.....	15
I.3.2.c. La pulvérisation cathodique.....	16
I.4. Les applications des couches minces.....	17
I.4.1. Mécanique.....	17
I.4.2. Le domaine optique.....	17
I.4.3. Microélectronique.....	19
I.4.4. Thermique.....	19

I.4.5. Le domaine électronique	19
I.4.6. Magnétique.....	20
I.4.7. Décoration	20
I.5. L'oxyde de zinc.....	20
I.5.1. Propriétés générale du ZnO	21
I.5.1.a. Propriétés cristallographiques du ZnO	21
I.5.1.b. Propriétés électroniques.....	23
I.5.1.c. Propriétés optiques de ZnO.....	23
I.5.1.d. Propriétés catalytiques du ZnO.....	24
I.5.2. Les applications de ZnO en couche mince.....	24
I.5.2.a. Les Cellules solaires	24
I.5.2.b. Les Générateurs d'électricité	25
I.5.2.c. Les Diodes électroluminescentes.....	26
I.5.2.d. Les Capteurs chimiques & détecteurs mécaniques.....	26
I.5.2.e. Les Vitrages intelligents & couches de revêtement anti UV	26
I.6. Le lanthane.....	27
I.6.1. Description général	27
I.6.2. Propriétés physico-chimiques	27
I.6.2.a. Propriétés structurales.....	27
I.6.2.b. Propriétés électriques.....	28
I.6.3. Applications	30
Conclusion.....	31
 CHAPITRE II: ELABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION	
Introduction	33
II.1. Élaboration des couches minces de ZnO, $Zn_{(1-x)}La_xO$ [x=2%, 5%, 10%, 15%].	33
II.2. Préparation de couches	34
II.2.1. Etude de la solution à pulvériser	34

II.3. Conditions expérimentales de dépôt.....	35
II.3.1. Choix du substrat de dépôt.....	35
II.3.2. Nettoyage des substrats.....	36
II.4. Procédure expérimentale de dépôts des couches minces de ZnO, Zn _{1-x} La _x O par spray pyrolyse	38
II.4.1. Produits chimiques utilisés pour la préparation de la solution à base de ZnO	38
II.4.2. Matériel utilisé pour préparer la solution par spray pyrolyse	40
II.4.3. Les étapes de préparation de la solution par spray pyrolyse.....	40
II.5. Méthodes d'élaboration du ZnO.....	41
II.5.1. la technique de spray pyrolyse	41
II.5.2. Montage expérimental utilisé.....	42
II.6. Techniques de caractérisations	44
II.6.1. L'effet Seebeck ou pouvoir thermoélectrique S	44
II.6.2. La spectroscopie UV-visible.....	45
Conclusion.....	47
CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS	
INTRODUCTION.....	49
III.1. Propriétés optiques	49
III.1.1. Calcul optique.....	49
III.1.2. Traitement des spectres de transmittance UV/visible.....	52
III.1.3. Détermination de l'indice de réfraction	53
III.1.4. Détermination de l'indice et l'épaisseur	54
III.2. Propriétés électriques	55
III.2.1. Coefficient Seebeck.....	55
III. Conclusion.....	56
IV. Conclusion générale.....	58
Références	600
Résumé, Abstract, ملخص.....	68



Introduction

INTRODUCTION

générale

GENÉRALE

Introduction générale

Introduction générale

Pendant de nombreuses années, les principaux domaines d'application de l'oxyde de zinc (ZnO) sont les industries Chimique et pharmaceutique. Actuellement, de nouvelles voies de recherche dans le domaine de l'optoélectronique suscitent un grand intérêt pour ce matériau en raison de ses diverses propriétés : sa conductivité thermique élevée, sa capacité calorifique, constante diélectrique moyennement forte, haute résistivité, faiblement hygrophile. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement le rayonnement ultraviolet.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau semi-conducteur appartenant à ce groupe le TCO, qui possède des propriétés électroniques, électrique et optiques intéressantes, peut être utilisé dans applications optoélectroniques, notamment dans le domaine du photovoltaïque. Interdit de nature directe, avec des valeurs de largeur varie de 3,3 eV à 3,4 eV, l'énergie de liaison exciton que de 60 meV. Ces films ont été utilisés dans de nombreux domaines électroniques et Optoélectronique comme : capteurs de gaz conducteurs, diodes électroluminescentes, réacteurs photo catalytiques, fenêtres optiques dans les cellules solaires. L'élaboration de ce matériau sous la forme de couches minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très varié. Les matériaux élaborés sous la forme de couches minces possèdent en particulier des propriétés physico-chimiques différentes selon nombreux points de matériaux solides.

Ce les couches minces de ZnO peuvent être produites par différentes techniques telles que : la pulvérisation, dépôt chimiques en vase vapeur, sol-gel et spray pyrolyse. CVD, Dépôt électrolytique, Ablation laser

Pour but d'améliorer les différentes propriétés structurales, optiques, et électriques des couches minces de ZnO, en fait le dopage avec déférentes éléments, ayant des électrons d localisé du métal de transition tel que le La, Ce, Nd. Dans ce travail en choisissant le lanthane.

L'objectif de ce travail de mémoire consiste à l'élaboration et étude l'influence de dopage avec le lanthane sur les différentes propriétés structurales, électriques, et optiques des couches minces de l'oxyde de zinc.

Pour cela, notre mémoire est structuré de la manière suivante :

- Le premier chapitre est consacré à la présentation des couches minces et leurs propriétés, ainsi que ces différentes méthodes d'élaboration. Aussi nous rappellerons

Introduction générale

les principales propriétés structurales, optiques, et électriques de ZnO, et ces principales applications technologiques. Enfin en résumant le chapitre avec l'état de l'art du ZnO dopé avec le lanthane.

- Dans le deuxième chapitre nous présentons les techniques expérimentales de dépôt qui permettent d'obtenir les couches minces de ZnO, $Zn_{1-x}La_xO$ ($x=2\%, 5\%, 10\%, 15\%$), et les différentes techniques de caractérisations.
- Le dernier chapitre présente la discussion des résultats obtenus.



Chapitre I :

Etude bibliographique

INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous présentons dans un premier temps des généralités sur les couches minces, et leurs méthodes d'élaboration, ainsi leurs applications, dans la deuxième partie nous faisons une description générale de l'oxyde de zinc(ZnO), ces principales propriétés telles que propriétés générales, chimiques, structurales, optiques ...etc. Et en terminant par une description générale des différentes propriétés du l'oxyde de lanthane et ces applications.

I.1. Définition d'une couche mince

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé « substrat » dont l'une des dimensions qu'on appelle quelques ' μm ' (typiquement de sont des couches de 10...100 nanomètres d'épaisseur). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraine une perturbation de la majorité des propriétés physiques [1].

Il ressort de l'étude bibliographique que les couches minces présentent une micro structure en forme de colonnes de diamètres variant de **10 à 30 nm³**, Ils sont principalement utilisés [2].

Dans la fabrication de composants électronique tels que des cellules photovoltaïques en raison de leurs propriétés isolantes ou conductrices.

- Pour la protection d'objets afin d'améliorer les propriétés mécaniques, de résistances à l'usure, à la corrosion ou servant de barrière thermiques, il s'agit par exemple du chromage.
- Pour modifier les propriétés optique d'objets, en particulier citons le revêtement décoratifs (exemple de dorure) ou modifiants le pouvoir réflecteurs de surface (verres anti-reflex ou miroirs).

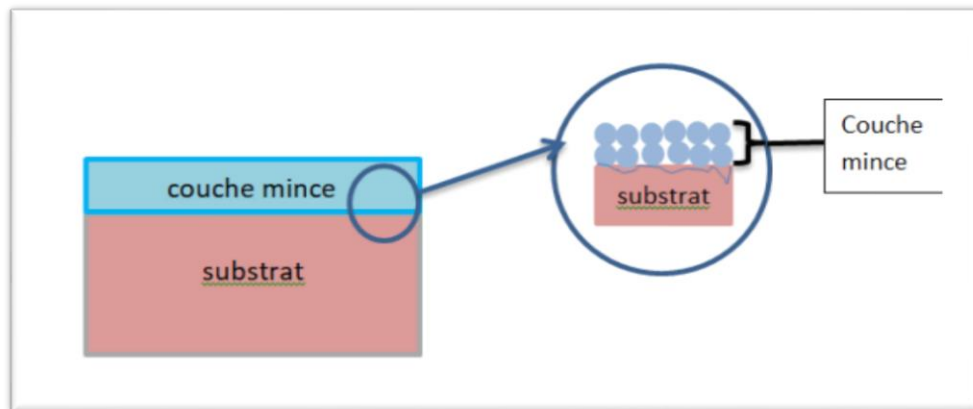


Figure I.1. Schéma d'une couche mince déposé sur un substrat.

I.2. Mécanisme de formation d'une couche mince

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de Nucléation de Coalescence et de croissance [3].

I.2.1. La nucléation

C'est un phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière, et il existe dans point de transition qui se produit dans un environnement donné développement de nouvelles structures physiques ou chimiques. Les espèces pulvérisées qui atteignent le substrat perdent leur composition normale leur vitesse et la surface du substrat sont physiquement adsorbées. Ces espèces pas en équilibre thermodynamique avec le substrat, et tout au long de la sa superficie. Dans cet état, ils interagissent et forment le soi-disant de « grappes ». Dans certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencer à grandir. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et traverse la barrière de nucléation.

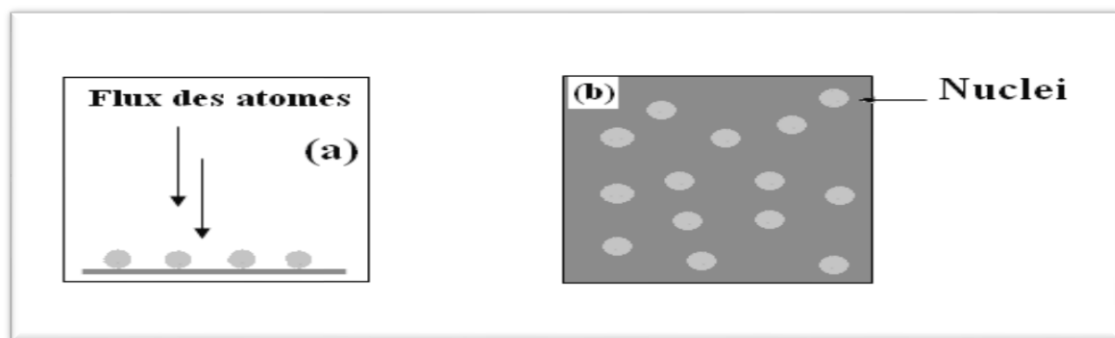


Figure. I .2. Schéma de la nucléation des couches minces : **a)** l'arrivé des atomes sur un substrat, **b)** la morphologie du substrat

I.2.2. La Coalescence

La taille et le nombre de noyaux augmentent jusqu'à ce qu'une densité maximale soit atteinte de la nucléation, ceci et la taille moyenne de ces nucléoprotéines sont également appelés ilots dépend que l'énergie de la substance pulvérisée, taux de pulvérisation, énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, de la diffusion thermique, température de substrat, topographie et chimie substrats.

Les noyaux peuvent développer parallèlement au substrat par le phénomène de diffusion surface pulvériser les graines, il peut également être cultivé perpendiculairement au substrat en ajoutant espèces pulvérisées, en général, il Ya à beaucoup plus de croissance horizontale a ce stade plus important que la croissance verticale [4].

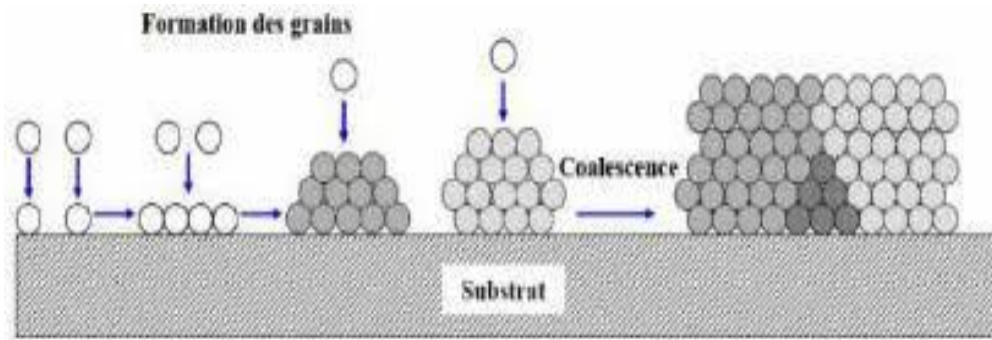


Figure.I.3. Les étapes ultérieures de la croissance.

I.2.3. La croissance

La dernière étape du processus de fabrication du film est l'étape de coalescence les îlots ont commencé à se rassembler. Cette tendance à former de plus grand îles à un terme d'agglomération et s'améliore avec une mobilité accrue surface pour les substances adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température le substrat.

Ces grandes îles continuent de croître, laissant des canaux et des trous à la surface matrice. La structure du film à ce stade passe d'un sort d'îlots discontinus à un réseau poreux. Forme un film mince continu en remplissant les canaux et les pores [5].

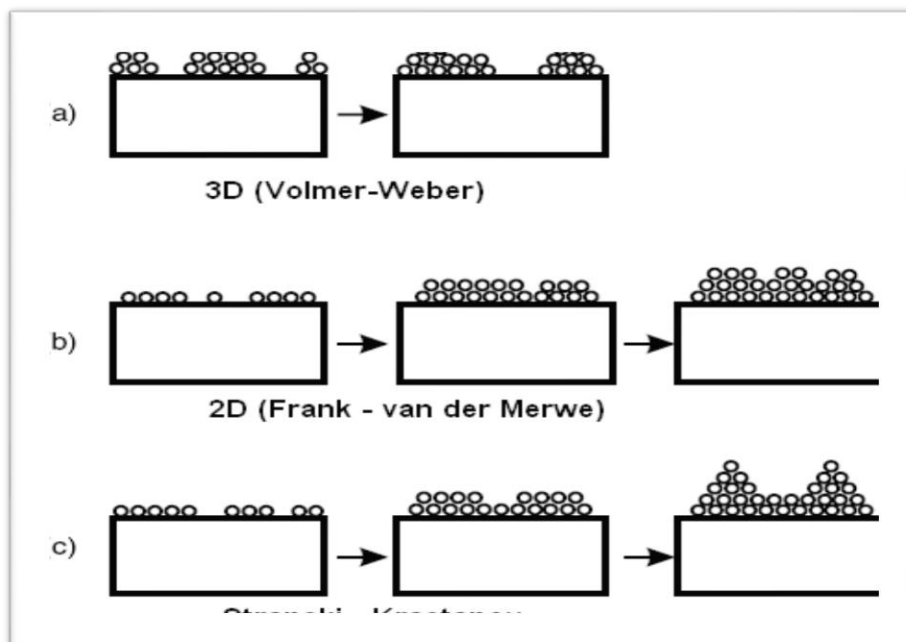


Figure.I.4. Modes de croissance d'une couche mince : (a) 3D : formation d'îlots tridimensionnels, (b) 2D- formation de monocouches successives, et (c) mode mixte.

I.3. Méthodes d'élaboration des couches minces

Les techniques de fabrication de couches minces (**Fig1 .5**) ont considérablement évolué, permettant de synthétiser des matériaux de haute pureté. Il existe deux grandes catégories de techniques pour déposer des matériaux minces ou multicouches : les méthodes physiques, telles que l'évaporation ou la pulvérisation cathodique (la croissance par jet d'atomes ou de molécules du matériau que l'on veut déposer en phase gazeuse) et les méthodes chimiques (généralement dans un liquide phase, les réactions chimiques libèrent les substances nécessaires à la croissance).

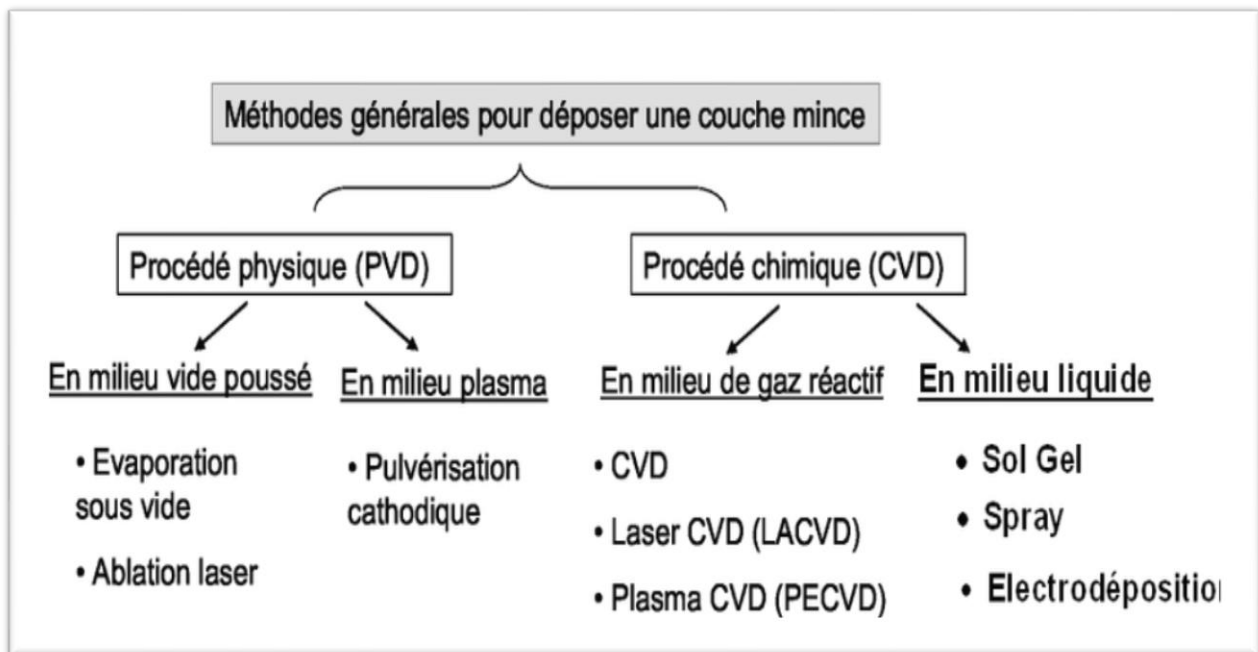


Figure I.5. Les différentes méthodes de dépôt de couches mince [6].

I.3.1. Méthodes chimiques

I.3.1.a. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat chauffé.

Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

1. Transfert de matière dans la phase gazeuse, de l'entrée du réacteur jusqu'à la surface du dépôt ; apport par convection (forcée, naturelle) des espèces gazeuses jusqu'au voisinage du substrat.
2. Réaction en phase gazeuse pendant le transfert.

3. Adsorption des gaz précurseurs sur des surfaces solides (dissociées ou non).
4. Les molécules adsorbées en surface diffusent jusqu'au point de croissance.
5. Réactions chimiques possibles en surface (nucléation-croissance). Liaison des atomes de sédiments.
6. Désorption des produits de réaction.
7. Transfert de masse des produits de réaction de la zone de dépôt vers la sortie du réacteur : les atomes peuvent diffuser de la zone de dépôt vers le substrat (et inversement) [7].

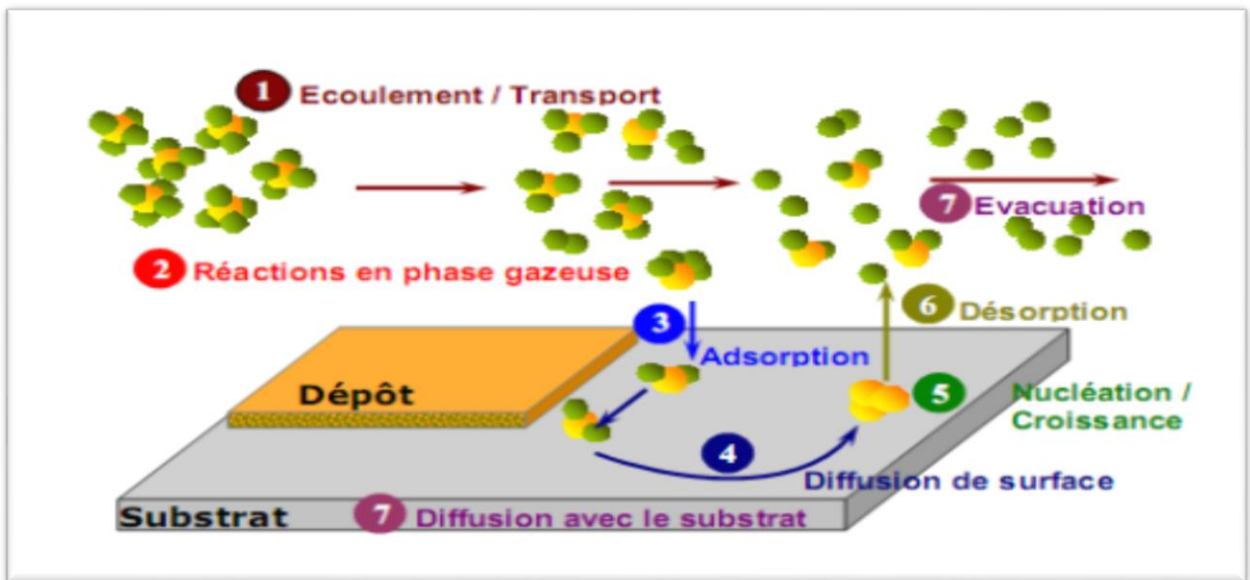


Figure. I.6. Illustration des diverses étapes du procédé CVD [8].

Les avantages et les inconvénients principaux des techniques CVD

Les avantages	Les inconvénients
L'obtention des couches de bonne qualité.	Plusieurs paramètres entrent en jeu et doivent être contrôlés : concentration de vapeur, composition de gaz, température, débit de gaz.
La ligne de production a une bonne adaptabilité.	Une décomposition incomplète des précurseurs peut laisser des impuretés indésirables dans le dépôt.
Prix raisonnable pour la technologie CVD traditionnelle.	

L'utilisation de précurseurs organométalliques (MO-CVD) permet d'opérer à des températures de dépôt relativement basses, permettant ainsi un traitement thermique du substrat.	
--	--

Tableau I.1. Les avantages et les inconvénients des CVD [9].

I.3.1.b. pyrolyse par Spray

Une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer est pulvérisée en fines gouttes, soit par un système pneumatique classique ou par un atomiseur utilisant un générateur à ultrason. Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de μm de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat (**Figure. I.7**) [10].



Figure. I.7. Appareil expérimentale spray pyrolyse.

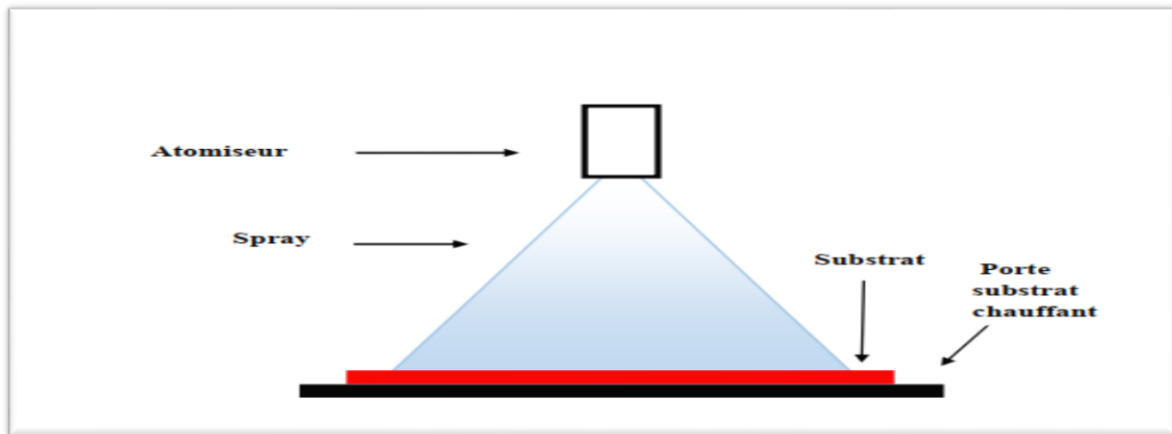


Figure I.8. Schéma synoptique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.

I.3.1. C Méthode de sol gel

La technologie sol-gel est un procédé de production de matériaux capables de synthétiser des verres, des céramiques et des composés hybrides organon-minéraux à partir de précurseurs en solution. Il permet de produire des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques dans des conditions chimiques dites douces. Le processus se déroule à des températures nettement inférieures à celles des voies de synthèse conventionnelles. Le procédé peut être utilisé dans divers domaines, tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux ultra poreux, mais son application principale se situe dans la réalisation de dépôts en couches minces.

Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une série de réactions d'hydrolyse-condensation à des températures proches de l'ambiante pour préparer des réseaux d'oxydes qui sont ensuite traités thermiquement [11].

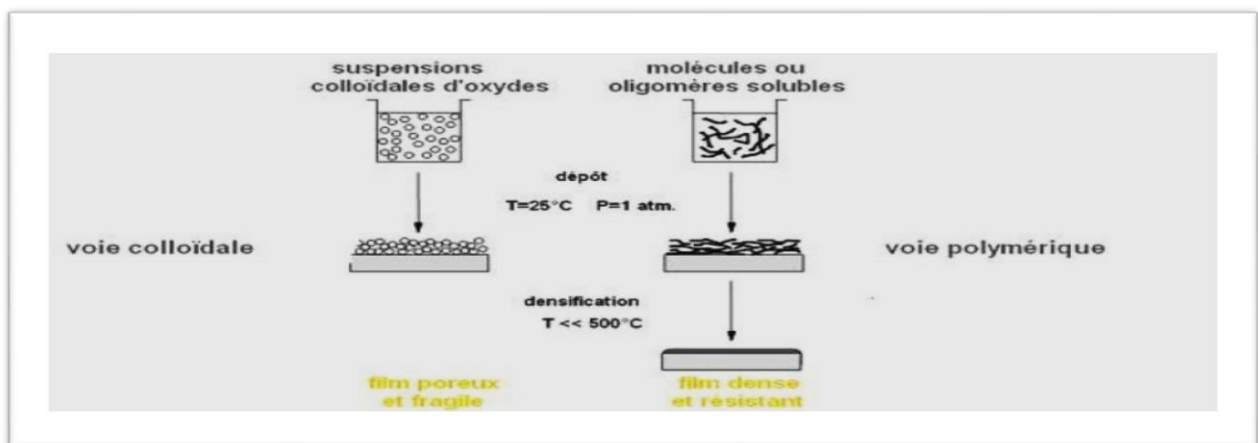


Figure I.9. Procédé sol-gel.

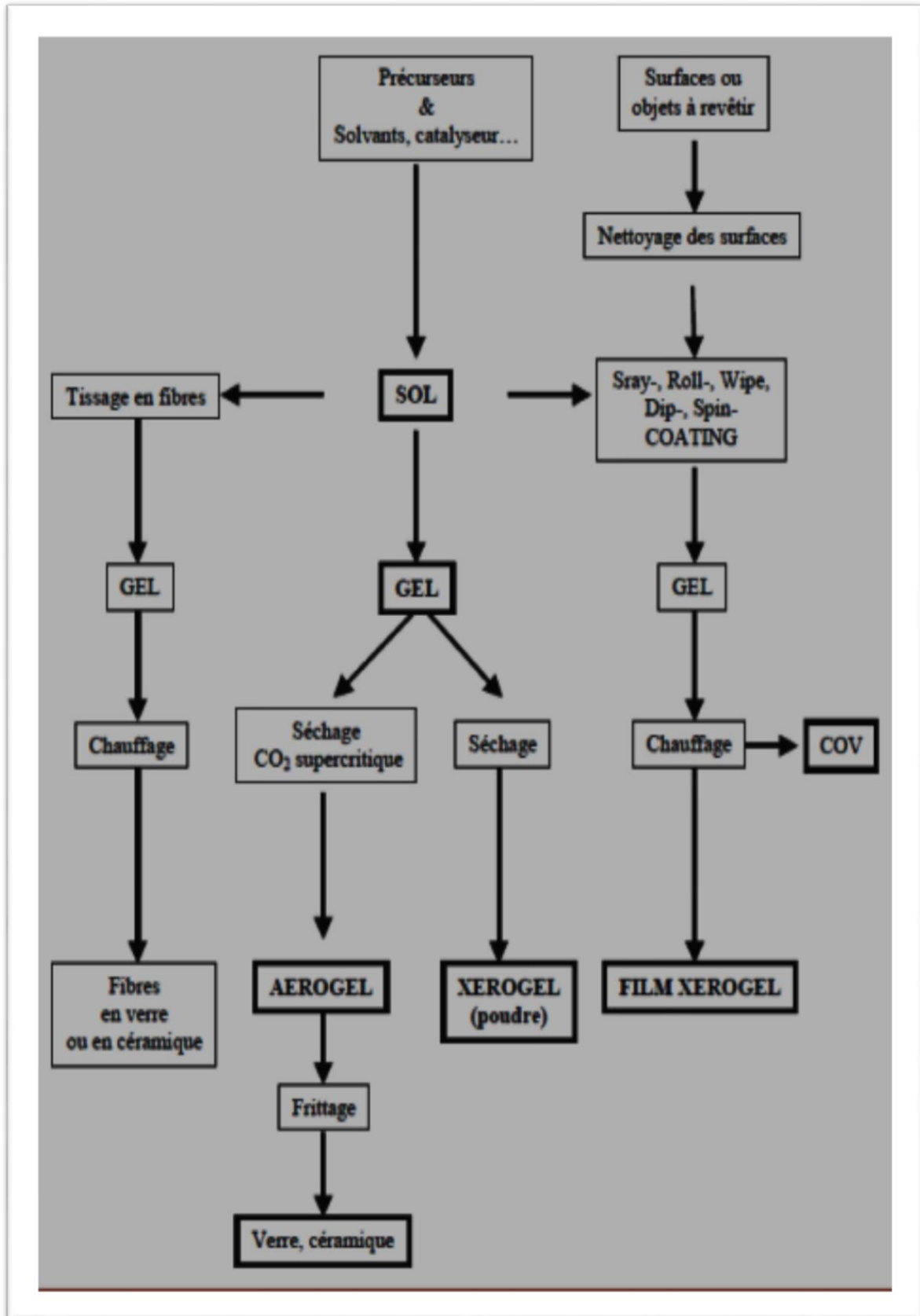


Figure I.10. Principales étapes d’une synthèse d’un matériau par voie sol-gel [12].

Il existe différentes méthodes de dépôt de solution. L'utilisation de l'une ou l'autre solution dépendra largement de la nature, de la taille et de la forme du substrat à revêtir.

Les différentes méthodes sont les suivantes

Tout comme la peinture, les solutions Sol-gel s'appliquent simplement au pinceau, au rouleau ou au pistolet. Ces méthodes sont excellentes pour le revêtement de surfaces rugueuses. Cependant, sauf dans le cas de la pulvérisation automatique, ils ne permettent pas d'obtenir l'épaisseur régulière du spray utilisé :

1-LE DIP-COATING ou « TREMPAGE-TIRAGE ».

2-LE FLOW COATING.

3-LE SPIN COATING OU LA « TOURNETTE » [12].

I.3.2. Dépôts physiques en phase vapeur

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser, et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes :

- ❖ La création de la ou des espèces à déposer. Sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules).
- ❖ Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat.
- ❖ Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche [13].

I.3.2.a. L'ablation laser

Est une technique, mise au point au CEA (France) dans le milieu des années quatre-vingts, et qui peut dans certains cas, être adaptée à la production des nanomatériaux. Cette technique utilise des photons de grande énergie engendrés par une source laser pour produire des particules nanométriques de taille comprise entre 2 - 100 nm. (**Figure I.11**) [14].

Le procédé d'ablation laser (PLD : Pulse Laser Déposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau afin de la vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou froid (**voir la Figure I.12**).il est important de rappeler que les particules ionisées ont des énergies chimiques extrêmement élevées (quelques dizaines d'électronvolts).

La possibilité d'utiliser des pressions d'oxygène élevées et la possibilité de produire des films de haute qualité cristallisant à un taux de croissance rapide même à basse température sont deux avantages du dépôt de couches minces de ZnO par lithographie plasma (PLD) [15].

Les couches de ZnO ont une microstructure, une cristallinité, une orientation et des propriétés optiques supérieures, c'est pourquoi la pression d'oxygène est importante. L'élévation de la pression peut réduire les défauts tels que les opacités à l'oxygène [16], Dans ce contexte Tomasini et al [17] ont montré que la conductivité et la transmission optique croissent avec la pression partielle d'oxygène. Ils ont expliqué ceci par l'augmentation de la réactivité de l'oxygène moléculaire incorporé dans les couches de ZnO. L'amélioration de la qualité des dépôts par cette technique est due à la diminution des défauts et à l'augmentation de la taille des grains [18].

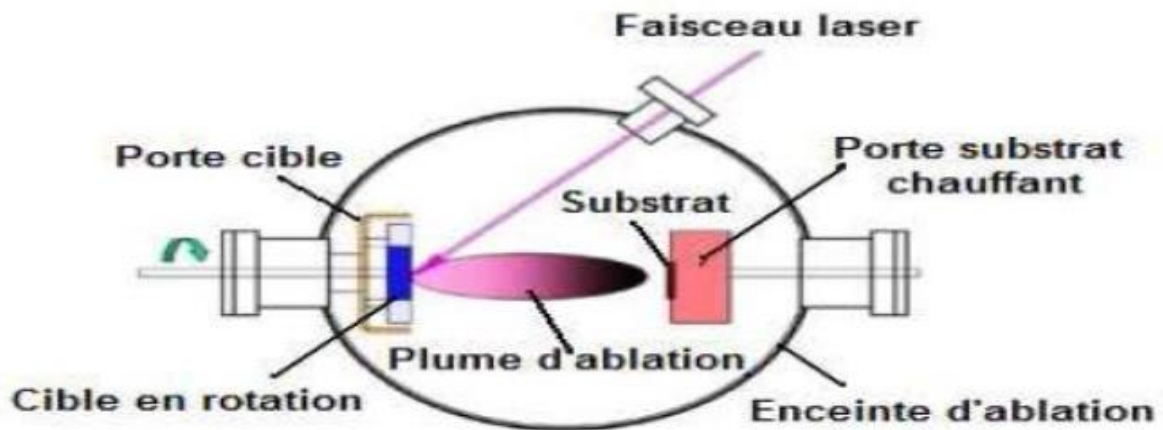


Figure I.11. Procédé d'ablation laser.

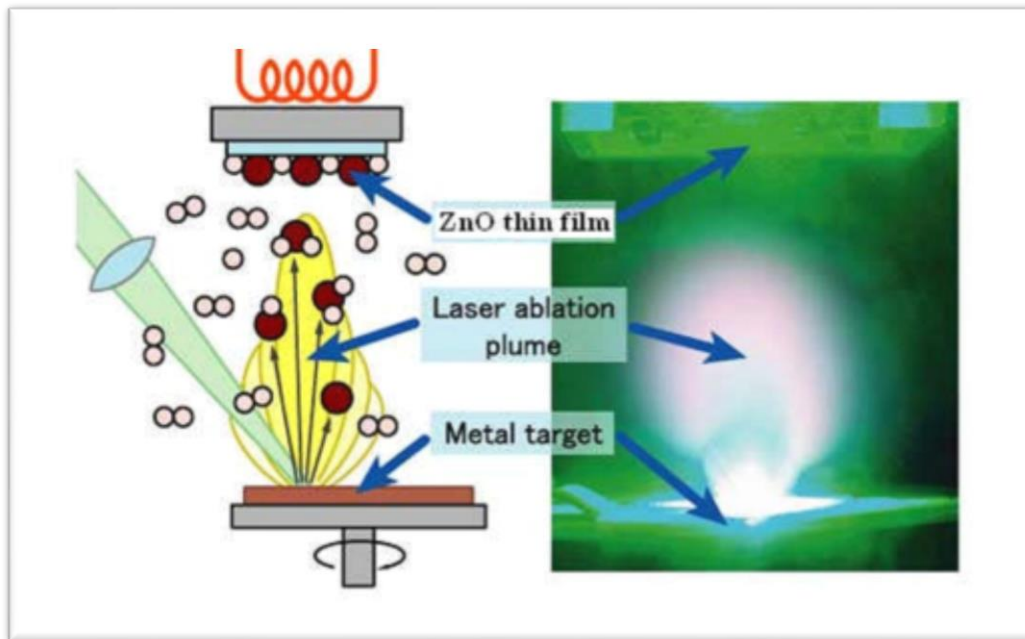


Figure I.12. Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.

I.3.2.b. Dépôt par évaporation

La méthode consiste simplement à évaporer ou sublimer le matériau à déposer en chauffant un creuset sous vide à haute température (voir Figure I.13.) Le matériau évaporé se dépose par condensation sur le substrat à revêtir et forme une couche sur le substrat. Il existe plusieurs méthodes de chauffage des matériaux : à l'aide d'un filament réfractaire par effet joule, à l'aide d'un faisceau d'électrons de haute énergie, à l'aide d'un laser.

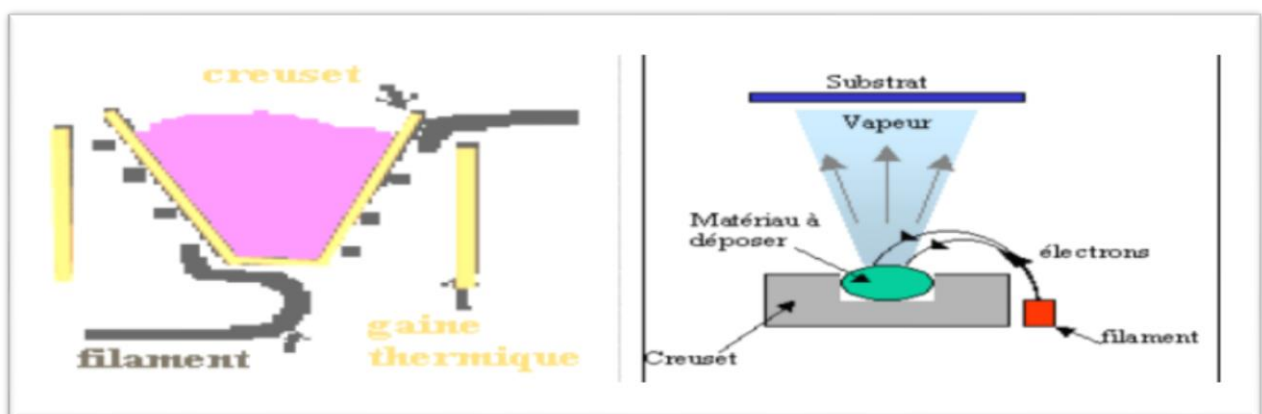


Figure I.13. Schéma conventionnel d'une évaporation thermique.

Le premier procédé sert à l'évaporation de matériau facile à fondre et le deuxième sert à l'évaporation de matériaux réfractaires [19].

I. 3.2.c. La pulvérisation cathodique

Les systèmes de pulvérisation sont très populaires dans les environnements industriels. Ils sont moins performants que les procédés CVD en termes de nombre de couches traitées simultanément et de vitesse de dépôt, mais il est indéniable qu'ils sont plus simples à mettre en œuvre et permettent de déposer tout matériau solide à température ambiante, notamment l'évaporation des matériaux difficiles à déposer. Bien sûr, les solides organiques instables ne peuvent pas être pulvérisés en raison de la température élevée. Les matériaux hautement volatils causent souvent des problèmes de défauts dus au système de pompage, ce qui entraîne des films non stœchiométriques. Ces mêmes effets sont observés dans le cas de la méthode par évaporation. La pulvérisation est très réussie dans la production de métaux et de diélectriques [20].

Le principe de base de la pulvérisation est le bombardement d'une cible visée dans une chambre à vide, qui se présente sous la forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur et dont les dimensions sont avancées les mêmes que celles de la pièce à revêtir. La cible est fixée sur une électrode refroidie (cathode) ; le bombardement de la cible se fait à l'aide d'un gaz neutre (généralement de l'argon) afin de briser les atomes qui composent la cible. Ces atomes pulvérisés vont ensuite se déposer sur le substrat qui fait office d'anode (il s'agit d'une électrode disposée parallèlement à la cible, à quelques millimètres d'écart) [21].

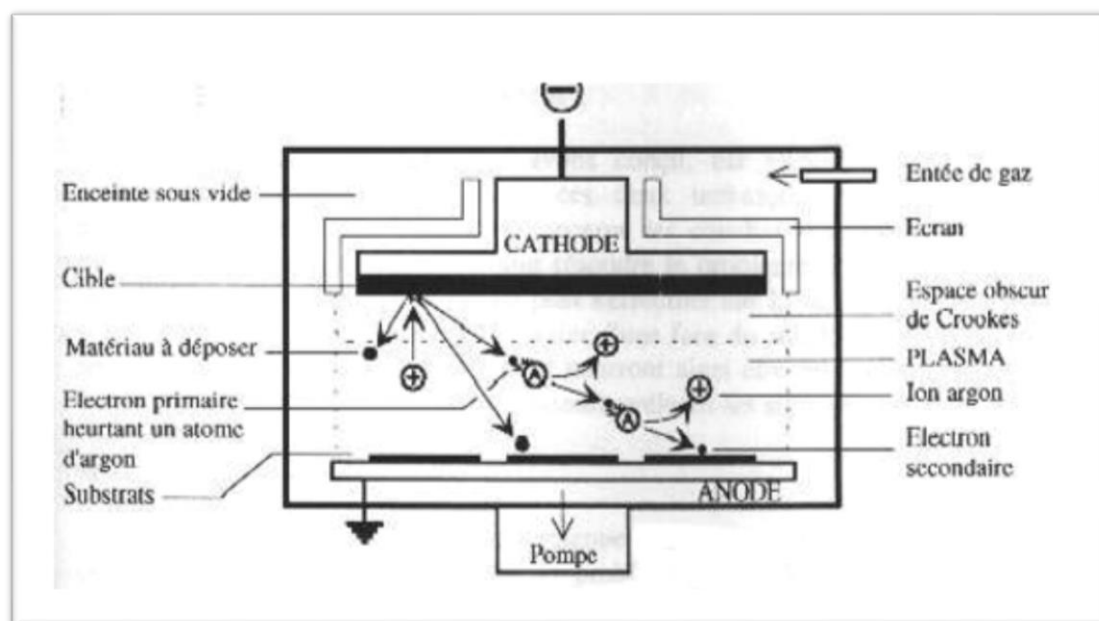


Figure I.14. Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.

À basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour effet d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et bombardent une cathode constituée du matériau à déposer (cible). Sous l'influence des ions accélérés, des atomes sont arrachés de la cathode et se déposent sur le substrat. Dans certains cas, en plus de l'argon, un gaz est introduit dans la chambre qui réagit chimiquement avec les atomes pulvérisés pour l'ancien matériau souhaité. Nous avons donc une pulvérisation réactive. Cette approche conduit à des dépôts de faible résistivité et des couches bien stœchiométriques [19].

I.4. Les applications des couches minces

La modification de la surface d'un substrat permet de combiner matériau de cœur (ou substrat) et matériau de surface : ce dernier peut être directement du support en cas de traitement de surface ou de matériau de remplissage pour un revêtement de surface. La modification de la surface du substrat entraîne une ou plusieurs propriétés physico-chimiques supplémentaires de ce dernier (résistance à la corrosion, isolation électrique ...) .La première modification de surface un but esthétique (peinture, dorure, émail...) et applications plus techniques concernaient la métallurgie (cémentation, nitruration...). De plus, en utilisant la faible valeur ajoutée permet de déduire les couts de fabrication tout en ayant des performances les propriétés physiques et chimiques requises de la surface au cours XXème siècle des applications plus avancées se sont diversifiées dans les champs suivants [22].

I.4.1. Mécanique

Revêtements tribologiques (lubrification sèche ; résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion ; barrières de diffusion) [23,24].

I.4.2. Le domaine optique

En optique on va exploiter la technologie couche mince principalement pour deux types d'application, d'une part les couches réflectrices et, d'autre part, les couches au contraire anti reflet.

- Dans le domaine de la lunetterie : couches réfléchissantes, couches antibuée, couches dures anti rayures, couches de décoration des montures de verre (dorure, ...), miroirs de télescope...etc.
- Dans le domaine de l'industrie automobile : couches réfléchissantes ou couches miroirs pour

les phares de voiture, couches antibuée, anti reflets ou antibuée pour les vitres avant de voiture,

- Lasers : couches réfléchives [25].



Figure.I.15. Groupe de pompage industriel en phase de chargement.



Figure.I.16. Système de métallisation de phares (détail).



Figure I.17. Couches minces le domaine optique.

I.4.3. Microélectronique

elle a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en œuvre des couches conductrices ou isolantes de plus en plus fines, elles peuvent être dans les types de couches passives (contacts électroniques), jonctions PN, diodes, transistors, matériaux piézoélectriques lumières LED, supraconducteurs [22].

I.4.4. Thermique

Utilisation réduite de l'isolant par exemple, la température de surface du métal des ailettes du réacteur Ainsi, les performances du réacteur peuvent être améliorées (augmentation de la température interne) [23,24].

I.4.5. Le domaine électronique

- ❖ **interaction** Les couches minces peuvent être utilisées dans la mise en œuvre de circuits intégrés comme interconnexion entre les éléments d'une même puce.

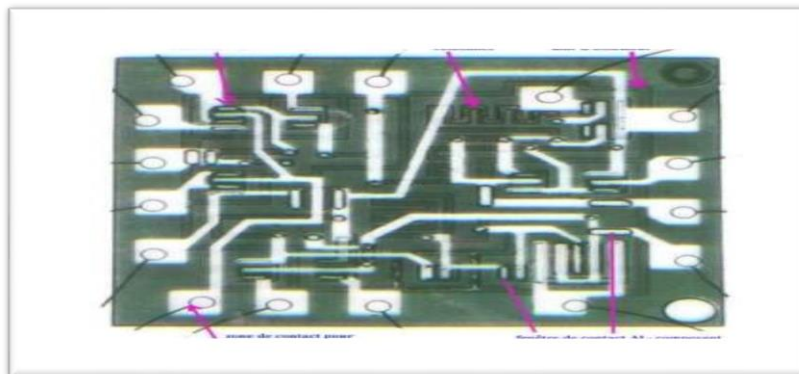


Figure I.18. Circuit électronique (En blanc dépôt d'aluminium).

❖ Les couches techniques pour des dispositifs électroniques

Les couches minces sont également très utilisées dans la réalisation de dispositifs techniques très répandus tels que les têtes de lecture de disque dur (couches magnétiques) de nos ordinateurs, mais aussi les têtes d'impression des imprimantes à jet d'encre et bien sur les cellules solaires [25].



Figure I.19. Cibles de pulvérisation cathodique pour applications électroniques.

I.4.6. Magnétique

Stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs.

I.4.7. Décoration

Montres, lunettes, bijoux, équipements de maison... [23,24].

I.5. L'oxyde de zinc

ZnO a également été utilisé comme transducteur dans les premiers récepteurs. Radio en 1920 (effet piézoélectrique). Depuis au début des années 1950, avant d'être relativement ignoré dans les années 1970, sachez que puis il y a eu un regain d'intérêt important à partir des années 1990 en raison de ses propriétés des fondamentaux très attractifs [26]. L'oxyde de zinc devient un sujet de recherche il a suscité l'intérêt ces dernières années en raison de ses propriétés optiques et piézoélectriques. Ce ZnO est un semi-conducteur à large bande interdit II-VI avec l'énergie excitation est supérieure à température ambiante, et la conductivité naturelle est de type n, en raison de défauts inhérents tels que les interstitiels de zinc et les lacunes oxygène [27,28] [29,30]. De plus, l'oxyde de zinc abondant sur terre, peu coûteux et non toxique [31,32].

I.5.1. Propriétés générale du ZnO

I.5.1.a. Propriétés cristallographiques du ZnO

L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline 6mm. ça cristallise devient un réseau hexagonal de type Wurtzite ; La structure Wurtzite contient il y a quatre atomes par cellule dont les positions sont :

$$\text{O}^{2-} : (0 ; 0 ; 0) ; (2/3 ; 1/3 ; 1/2)$$

$$\text{Zn}^{2+} : (0 ; 0 ; 3/8) ; (2/3 ; 1/3 ; 7/8)$$

Parmi eux l'ion oxygène O^{2-} Disposés en réseau type hexagonal dense dans lequel l'ion zinc Zn^{2+} prend la moitié positions interstitielles tétraédriques avec le même arrangement Lons oxygène arrangement Lons oxygène (**Figure I.20**).

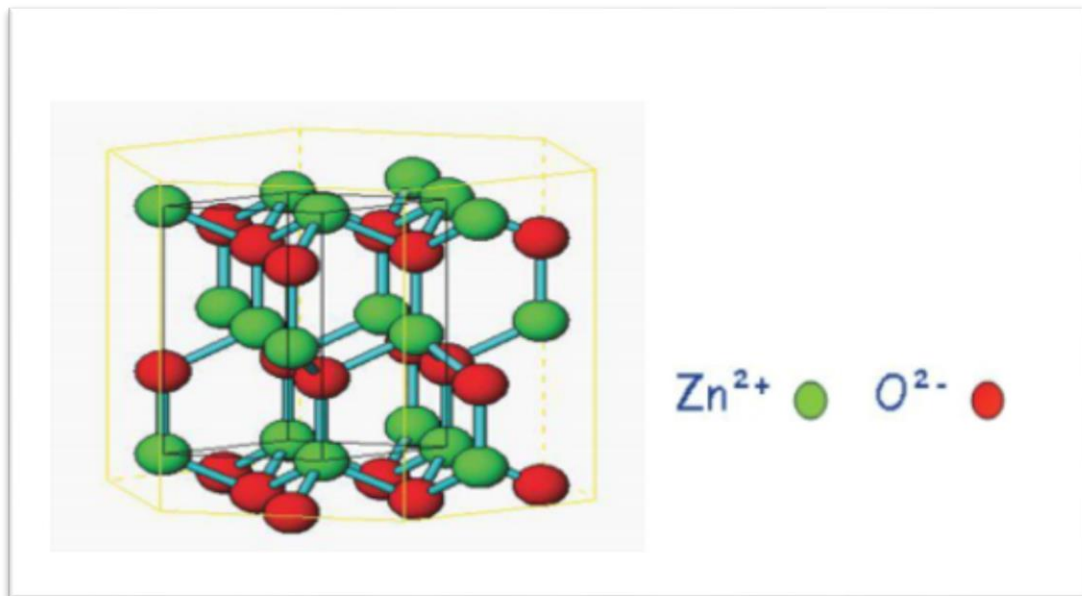


Figure.I.20. Structure cristalline du ZnO [33].

Le réseau hexagonal de la structure Wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau a , c et u ; a est le côté du losange formant la base, c le côté parallèle à l'axe (oz) et u est une coordonnée interne le long de cet axe. Ces constantes déterminent les positions relatives du sous-réseau des anions O^{2-} et des cations Zn^{2+} . Les coordonnées u sont définies par la relations :

$$u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2}$$

Au tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes le zinc et l'oxygène n'occupent que 40% du volume cristallin [33], laissant des vides rayons 0,95Å. Dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès peuvent se loger dans ces espaces, c'est-à-dire dans des positions interstitielles. Cette fonctionnalité permet expliquer certaines propriétés particulières des oxydes, liées aux semi-phénomènes conductivité et photoconductivité, luminescence et propriétés catalytiques produits chimiques solides.

Réseau		Hexagonal Wurtzite
Paramètres de maille		a = 3,2499 Å c = 5,2060 Å
Distance entre O ²⁻ Et Zn 2+, (les plus Proches		Suivant l'axe c d = 1,96 Å Pour les trois autres d = 1,98 Å
Rayon ionique Pour une Coordination Tétraédrique	Liaison Covalente Liaison ionique	Zn neutre = 1,31 Å O neutre = 0,66 Å Zn ²⁺ = 0,06 Å O ²⁻ = 1,38 Å
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		Zn ²⁺ = 0,74 Å O ²⁻ = 1,24 Å

Tableau I.2. Les caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc [34].

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

$$0.225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \dots \dots \dots (1)$$

Ou Ra et Rc représente le rayon de l'anion et celui du cation, respectivement.

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

- Pour une structure H.C, on a :

$$R_a + R_c = \frac{3}{8}C, \frac{c}{a} = \sqrt{\frac{2}{3}} \dots \dots \dots (2)$$

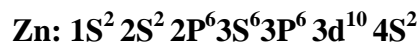
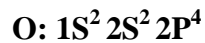
$$2R_a P a \dots \dots \dots (3)$$

Comme la structure HC dérive de la structure C.F.C. de la blende, on a aussi [35]

$$\frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \dots\dots\dots(4)$$

I.5.1.b. Propriétés électroniques

On rappelle que les structures électroniques de bande d'oxygène et du zinc sont :



L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type II-VI avec une large bande interdite directe 3,37 eV à température ambiante [36,37]. Cette énergie est aussi appelée écart correspondant à l'déplace les électrons de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). ZnO présente une conductivité naturelle de type n en raison de la présence d'atomes de zinc interstitiel [38] en changeant la valeur de la conductivité après le processus de dopage, être augmenter de 3,30 à 3,39 eV [39,40] .se doper habituellement utilisé pour ZnO appartient généralement aux groupes III et IV du tableau de Mendeleiev. Dans ce cas, ils vont déplacer les atomes de zinc en prenant leur place atome. Peut également être dopé avec des éléments du groupe VII du tableau périodicité des éléments. Dans ce cas ZnO sera dopé par remplacement atomique oxygéné.

I.5.1.c. Propriétés optiques de ZnO

La transparence optique du ZnO dans les régions visibles et proche infrarouge du Spectre solaire est le résultat de son large écart ($E_g = 3.3$ eV), le seuil d'absorption fondamental du ZnO se situe dans l'ultraviolet.

La forme du spectre d'absorption intrinsèque ne peut être observée que dans les couches minces en raison de Leurs coefficients d'absorption élevés. Une forte augmentation du coefficient d'absorption a été observée autour de $\lambda = 385$ nm ($E_g = 3.3$ eV), comme on le montre la figure Ci-dessous :

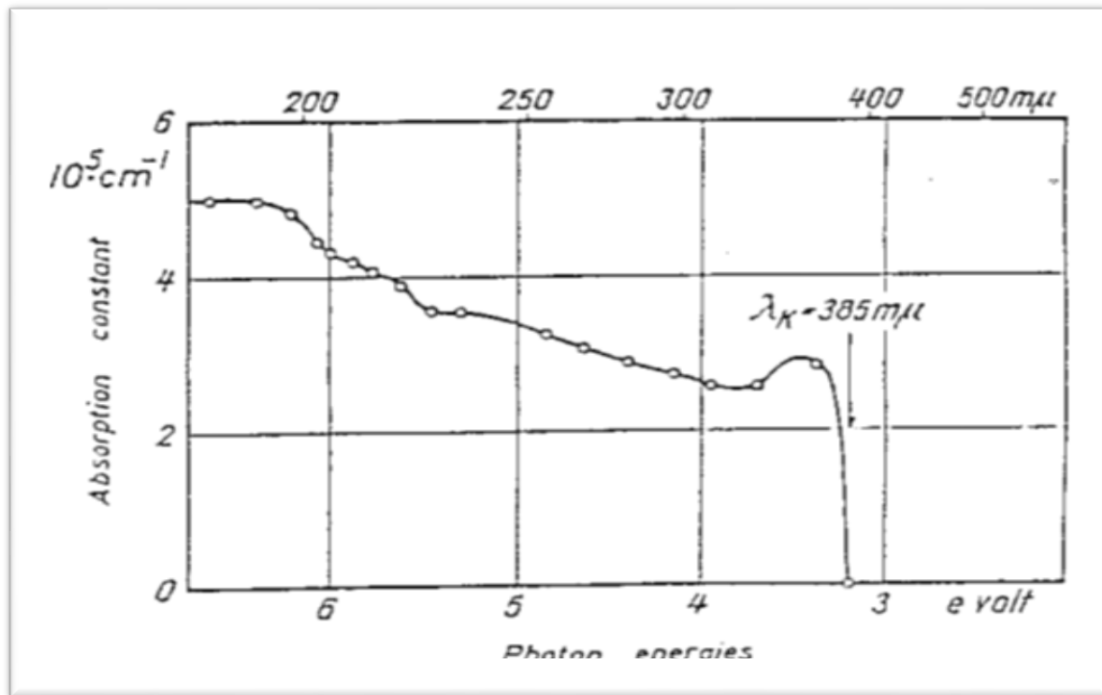


Figure I.21. Le spectre d'absorption à la température ambiante, après recuit [41]

I.5.1.d. Propriétés catalytiques du ZnO

L'oxyde de zinc possède également des propriétés catalytiques, notamment pour les réactions d'oxydation et de déshydrogénation. En particulier, sa poudre est mise en suspension dans l'eau est un catalyseur de réactions : de l'oxydation de l'oxygène en ozone, d'oxydation de l'ammoniac en nitrate, réduction du bleu de méthylène, synthèse peroxyde d'hydrogène [42], et oxydation des phénols [43].

Ces propriétés catalytiques dépendent essentiellement du degré de perfectionnement de son réseau cristallin qui agit sur son énergie de surface, et du dopage du semi-conducteur [44].

I.5.2. Les applications de ZnO en couche mince

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles de recevoir des nombreuses applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique

I.5.2.a. Les Cellules solaires

Une des solutions pour améliorer l'efficacité des cellules photovoltaïques est d'y intégrer des nano fils des ZnO comme semi-conducteur de type n pour augmenter la surface efficace d'interaction avec la lumière. De plus, en dopant ces nano fils avec des nanoparticules de colorant, on peut également élargir leur spectre d'absorption lumineuse, ce qui augmente également le gain de ces cellules (Figure I.22.) [45].

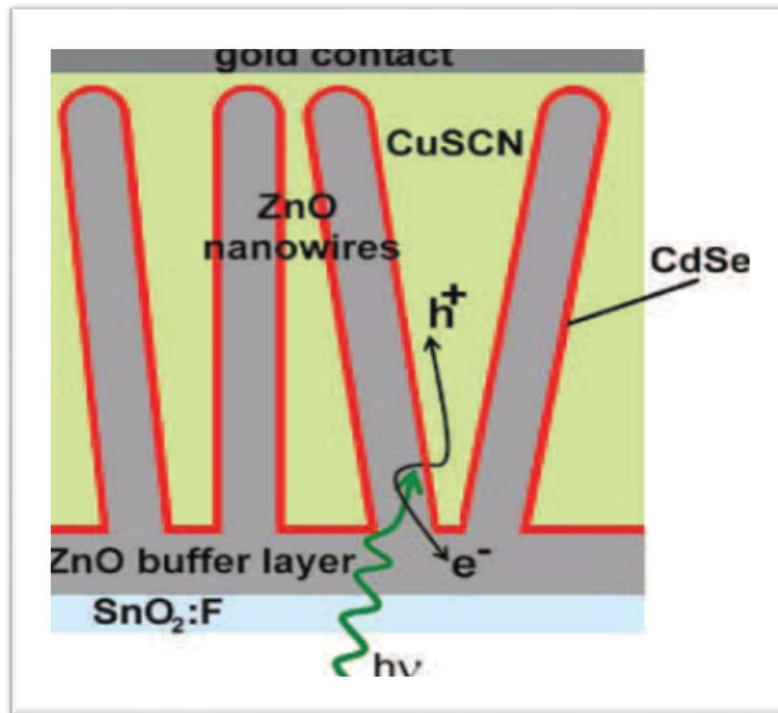


Figure I.22. Schéma d'une cellule solaire constituée de nano fils de ZnO semi-conducteur de type n, un colorant CdSe, et un semi-conducteur CuSCN de type p [45].

I.5.2.b. Les Générateurs d'électricité

Une autre application des nano fils de ZnO est d'utiliser leurs propriétés piézoélectriques pour convertir l'énergie mécanique en énergie électrique. Ce type de procédé permet de recouvrir des surfaces de fibres de kevlar, qui peuvent être utilisées pour tisser une nouvelle génération de vêtement dans le but de restituer l'énergie du mouvement du corps [46].

Les propriétés piézoélectriques des nano fils de ZnO ont également été exploitées pour des nano générateurs de courant piézoélectrique, qui sont obtenus en convertissant l'énergie mécanique en énergie électrique, grâce à la déformation facile de ces nano fils (**Figure I.23.**) [47].

Ces applications ont ouvert un nouveau champ de recherche appelé la piézotornique, qui étudie le couplage des propriétés semi-conductrices et piézoélectriques de certains matériaux.

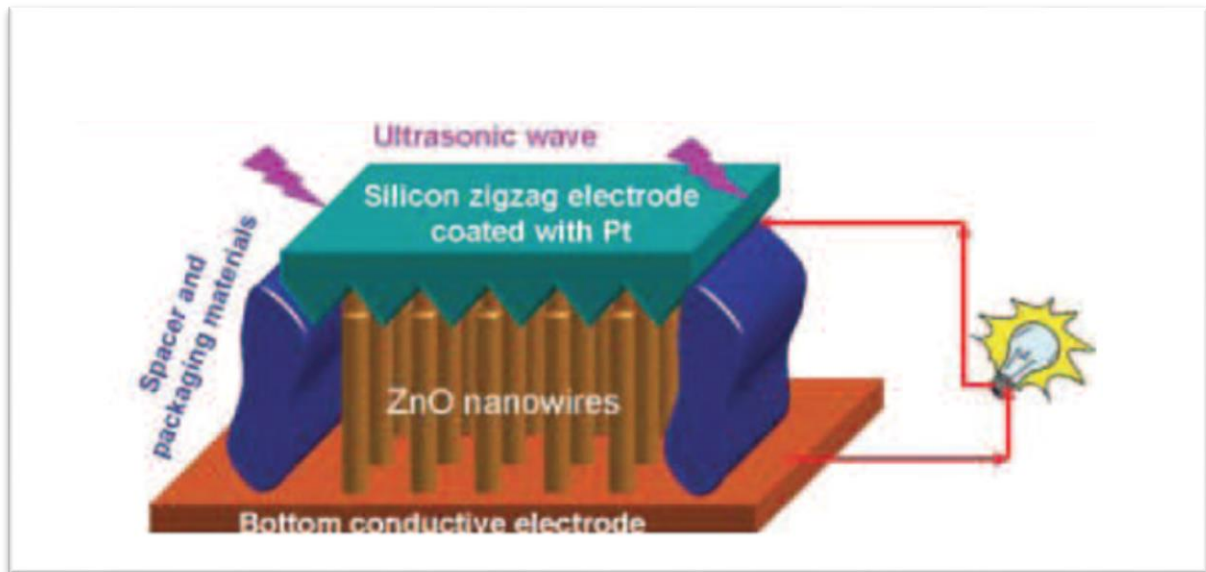


Figure I.23. Nano générateur de courant électrique à base de nano fils de ZnO [47].

I.5.2.c. Les Diodes électroluminescentes

Le laser du ZnO dans l'ultraviolet ayant été obtenu expérimentalement à température ambiante [48], d'importants travaux de recherche sont actuellement en cours pour aborder la question du dopage au ZnO, crucial pour la production de jonctions PN à partir desquelles des jonctions PN peuvent être développées. Lasers émettant des UV et diodes électroluminescentes.

I.5.2.d. Les Capteurs chimiques & détecteurs mécaniques

Le ZnO possède d'autres propriétés intéressantes pour des applications techniques. Comme l'absorption de surface, en fait, la conductivité de ce matériau change en fonction de la nature et de la quantité des espèces chimiques absorbées à sa surface, il est donc utilisé comme capteur chimique ou d'humidité [49] il est également utilisé dans les détecteurs de mouvement en raison de ses propriétés piézoélectriques [50].

I.5.2.e. Les Vitrages intelligents & couches de revêtement anti UV

Le ZnO a la particularité d'absorber les rayonnements UV tout en étant transparent à la lumière visible, il est donc utilisé comme couche de protection anti UV de plus, de fines couches de ZnO ont des propriétés électrochromes. [51] ils ont la capacité de changer de couleur de manière réversible. Dans le cas d'une tension appliquée, ce changement de couleur

modifie les propriétés de transmission lumineuse du ZnO. Éclairage dans les pièces équipées de telles fenêtres.

I.6. Le lanthane

I.6.1. Description général

Le lanthane a été découvert en suède en 1839 par Carl Gustaf Mosander, métal blanc cassé appartenant à la série des lanthanides. [52] le lanthane et les lanthanides forment une série de quinze éléments métalliques propriétés chimiques très similaires. Dans le tableau périodique, les lanthanides, Occupe le même carré du tableau. [53] Les 14 éléments qui la suivent contiennent de nouveaux électrons qui s'ajoutent à la périphérie de l'atome se logent dans la couche 4f masquée par plusieurs électrons loin du noyau. Cela montre que les propriétés chimiques du lanthanide avec $Z=57$ à 71

1 H				
3 Li	4 Be			
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Figure I.24. Position des lanthanides dans le tableau périodique avec leur numéro atomique

I.6.2. Propriétés physico-chimiques

I.6.2.a. Propriétés structurales

L'oxyde de lanthane cristallise dans le système hexagonal, avec un groupe d'espace P3m1 (n°164). Il y a une unité formulaire La_2O_3 par maille. Les paramètres de maille sont les suivants [54] :

$$a=387,50 \text{ pm} \text{ et } c=603,12 \text{ pm}$$

Les atomes O(1) occupent des positions octaédriques (entourés de six atomes La)

O(2) site tétraédrique (entouré de quatre atomes La). la présence de deux atomes d'oxygène ne signifie pas équivalents suggèrent que leur contribution aux propriétés diélectriques de la matière peut différer

La structure cristalline est représentée sur la **figure I.25**.

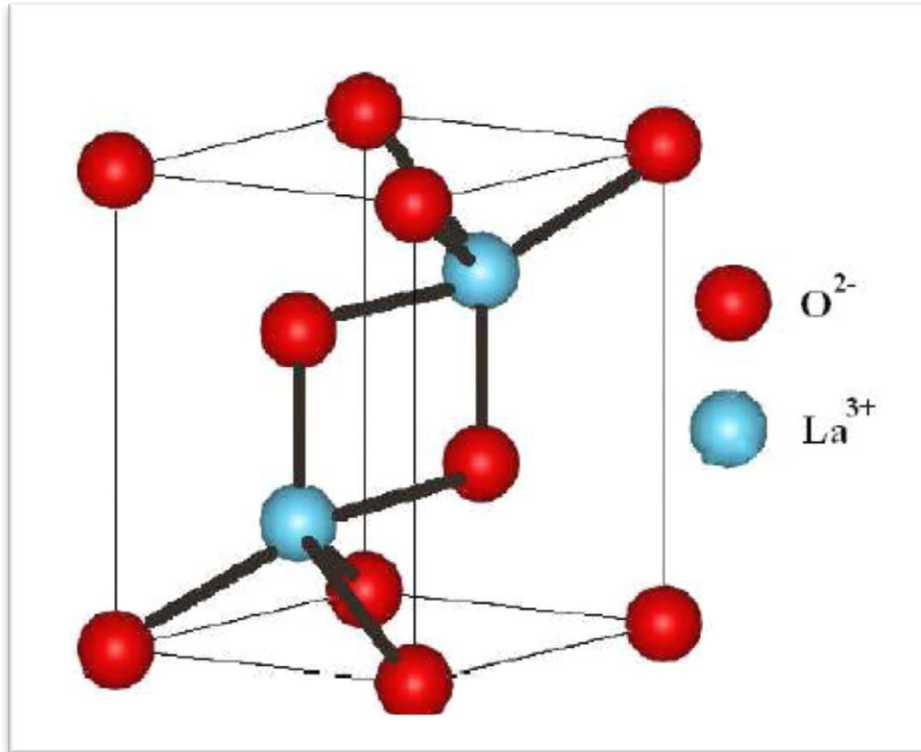


Figure I.25. Structure cristalline éclatée de La_2O_3 .

I.6.2.b. Propriétés électriques

L'oxyde de lanthane (La_2O_3) a attiré beaucoup d'attention en raison de sa constante diélectrique élevée ($\epsilon = 27$) [55], sa stabilité thermique sur des substrats de silicium est aussi élevée que 1000°C , par rapport à d'autres matériaux à constante diélectrique élevée (matériaux à haute K), dans en raison de sa large bande interdite [56] la plus large (5,5eV) et l'énergie de réseau la plus faible (-12687 kJ/mol) dans les oxydes de terres rares [57], comme le montre la **Figure I.26**.

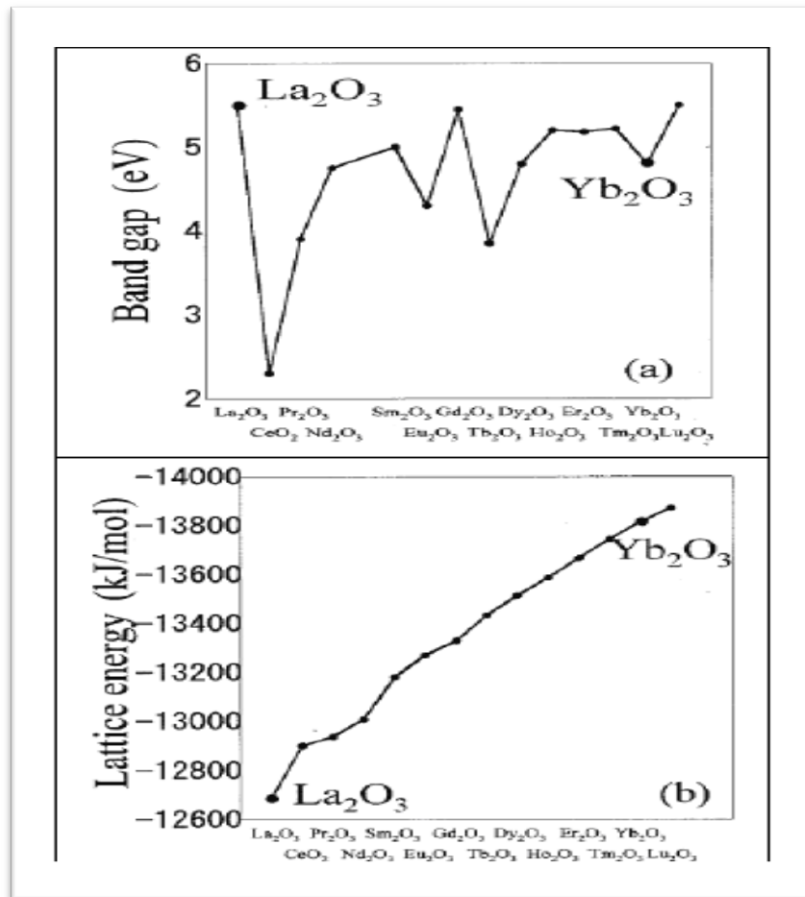


Figure I.26. Propriétés typiques des oxydes de terres rares : bande interdite et énergie de réseau.

Kalé et plus encore .En 2005[58] a étudié la résistivité avec sur couches minces de La₂O₃ préparées par spray dans la gamme de température de 300 à 600K Pyrolyse. Comme indiqué, l'évolution de la résistivité suit la loi d'Arrhenius **I.26**.les calculs d'énergie d'activation 0,20 et 0,93eV à basses et à hautes températures.

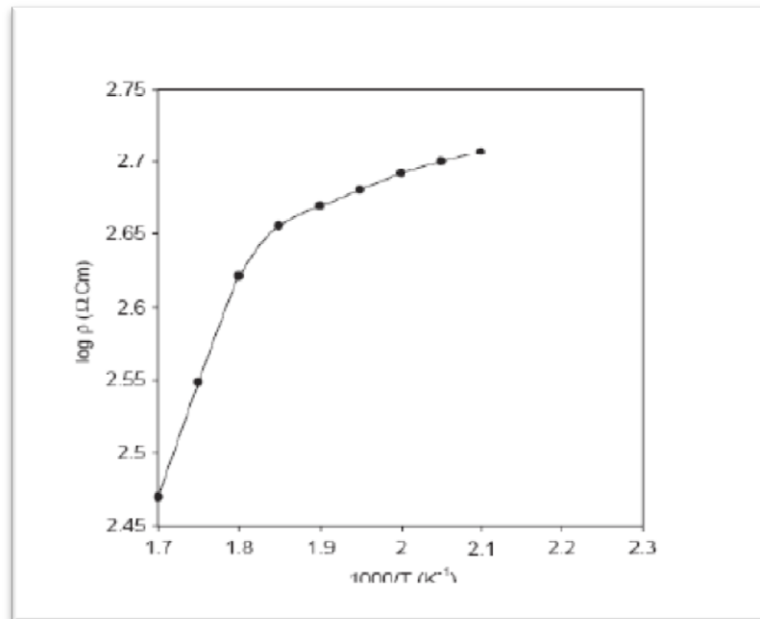


Figure I.27. Variation du logarithme de la résistivité $\log \rho$ en fonction de $(1\ 000/T)$ d'une couche mince de La_2O_3 [58].

Park et al. en 2006[59] présentent la variation de la capacitance (constante diélectrique) en fonction de la température, de 300 à 500 °C (**figure I.28**).

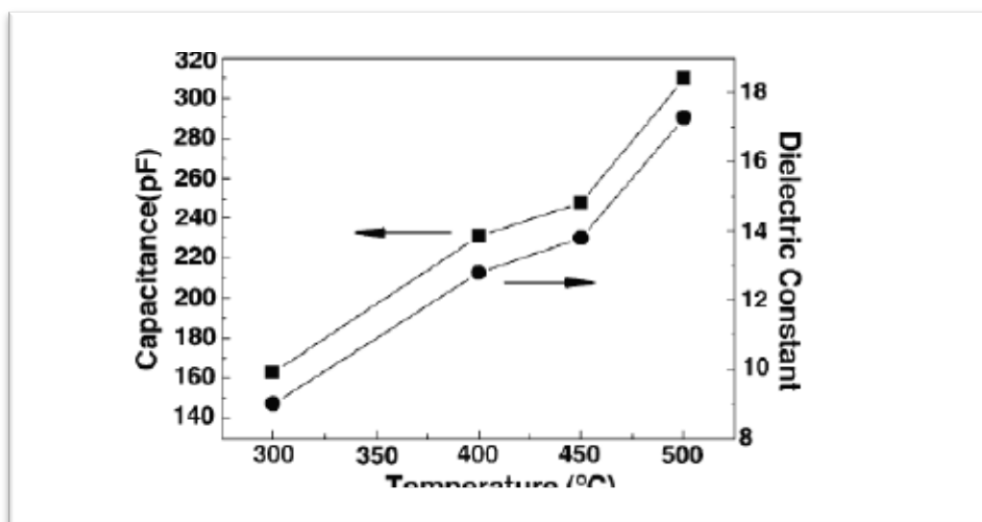


Figure I.28. Variation de la capacitance et du constant diélectrique de La_2O_3 en fonction

I.6.3. Applications

L'oxyde de lanthane a de multiples intérêts pour des applications industrielles Et technologie. Il peut être utilisé dans les convecteurs de gaz d'échappement [60], par ex. un matériau

prometteur catalytique [61]. L'oxyde La_2O_3 est hygroscopique et instable dans l'air : en présence de vapeur d'eau et de gaz carbonique environnementaux ; il réagit en surface pour former des mélanges hydroxydes-carbonates [62] et notamment de carbonate de lanthane. Ces impuretés peuvent générer des charges qui endommagent gravement fonctionnement des dispositifs électroniques type MOS FET [63,64], en modifiant leurs caractéristiques de tension de bande plate. L'oxyde La_2O_3 peut être utilisé dans les filtres optiques [65]. Il est également utilisé comme agent de renforcement pour les matériaux de structure [66].

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné des généralités sur les couches minces, ses méthodes d'élaboration et application. Puis, nous avons étudiés un matériau dans le cadre de ce travail qui est le ZnO, ses différentes propriétés telles que, les propriétés optiques, structurales, électriques, et photo catalytiques des couches minces de ZnO. Et on termine par quelques généralités sur l'oxyde de lanthane.



Chapitre II :

Elaboration et techniques de

caractérisation

Introduction

Dans ce chapitre, nous portons un intérêt particulier aux techniques expérimentales que nous avons utilisées pour élaborer les films de l'oxyde de zinc pur et dopé au lanthane. Nous détaillons dans une première partie le dispositif de dépôt des couches minces monté au laboratoire des structures, propriétés et interaction Inter atomiques (LASPI2A) de l'Université de Abbes Laghrour, Khenchela, ainsi que les techniques de caractérisation utilisés.

II.1. Élaboration des couches minces de ZnO, Zn_(1-x)La_xO [x=2%, 5%, 10%,15%].

Il existe plusieurs méthodes de production de l'oxyde de zinc (ZnO), Diverses techniques ont été employées pour leur élaboration en couches minces, parmi lesquelles on citera le dépôt chimique en phase vapeur(CVD), le dépôt physique en phase vapeur(PVD), l'ablation laser, et la pulvérisation, Ces méthodes peuvent produire des sédiments de haute qualité, mais elles produiront des investissements financiers importants pour installer et entretenir les infrastructures. Cependant, d'autres méthodes moins chères et plus faciles à mettre en œuvre ont été développées récemment : la méthode sol-gel, la méthode électrochimique et enfin la méthode de spray pyrolyse.

Pour répondre aux besoins des communautés de la recherche scientifique et du développement industriel, des nanostructures de ZnO de différentes formes ont été synthétisées. Ces nano-objets sont très intéressants car leur taille nanométrique permet non seulement la miniaturisation des dispositifs, mais aussi l'acquisition de propriétés physiques différentes de celles des matériaux massifs. [67] L'introduction des dopants peut améliorer les différentes propriétés structurales, optiques, électriques, de cette couche et peut donc modifier de façon plus ou moins importante, selon le dopant et le taux de dopage, dans ce travail, on a choisi le La.

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'étude des propriétés optiques et électriques des couches minces de ZnO, Zn_(1-x)La_xO [2%,5%,10%,15%] a été produit par un procédé de pyrolyse. Il s'agit d'une technique dans laquelle des couches minces sont déposées par pulvérisation chimique réactive (par exemple, pulvérisation pneumatique), tandis que les aérosols sont produits par pulvérisation ultrasonique. L'avantage de cette approche est un meilleur contrôle de la taille et de la réparation des gouttelettes, ce qui a notamment un impact

sur l'homogénéité du dépôt et donc sur la qualité de la couche. D'autre part, la technologie de pulvérisation pyrolytique ou pulvérisation chimique réactive en phase liquide de précurseurs dissous dans l'eau présente les avantages suivants : simple, facile à mettre en œuvre sans vide et en utilisant des méthodes locales, très faible cout, et compatible avec l'utilisation d'il offre une grande flexibilité par rapport à d'autres méthodes de dépôt telles que le plasma. Cependant, les propriétés physiques et chimiques des couches minces ainsi préparées dépendent des paramètres de dépôt, tels que la température du substrat, le type et la concentration du précurseur, le débit de la solution, la géométrie du dispositif, etc. [68].

II.2. Préparation de couches

II.2.1. Etude de la solution à pulvériser

Le procédé de pyrolyse par pulvérisation, technique de dépôt intermédiaire entre la pulvérisation pneumatique et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), apparait assez simple et relativement rentable, notamment en termes de cout d'équipement. Cette dernière nous permet de préparer avec succès les couches minces de ZnO, Zn_(1-x)La_xO [2%,5%,10%,15%] à partir de solution d'acétate de zinc [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$] dissout dans le méthanol, éthanol et l'eau distillé, comme solvant.

Les propriétés des couches minces sont généralement affectées par les conditions de préparation telles que la méthode de dépôt, la température de recuit et le type de substrat. Dans ce travail, les couches minces de ZnO, Zn_(1-x)La_xO [2%,5%,10%,15%] ont été réalisées sur des substrats de verre chauffés à une température fixe de 450 ° C.

En utilisant le mélange de solutions suivantes :

✓ **Pour le ZnO non dopée :**

1.09745(g) l'acétate de zinc [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$] (pureté 99,9%).

15ml de méthanol (CH₃OH) (pureté 99,5%).

10ml d'éthanol (C₂H₅OH) (pureté99, 5%).

25ml d'eau distillée (résistivité=18,2MΩcm).

Quelque goutte d'acide acétique (C₂H₄O₂).

Série de films de ZnO dopés La : Zn_(1-x)La_xO [2%,5%,10%,15%]

1.09745(g) l'acétate de zinc [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$] (pureté 99,9%).

15ml de méthanol (CH₃OH) (pureté 99,5%).

10ml d'éthanol (C_2H_5OH) (pureté 99, 5%).

25ml d'eau distillée (résistivité=18,2M Ω cm).

Quelque goutte d'acide acétique ($C_2H_4O_2$).

Avec des concentrations variables du composant dopant La.

✓ **Pour la couche $Zn_{0,98}La_{0,02}O$:**

0.02194(g) L'acétate de lanthane octahydraté [$La(CH_3CO_2)_3 \cdot 8 H_2O$]
(résistivité=10M Ω cm) (pureté 99,9%).

✓ **Pour la couche $Zn_{0,95}La_{0,05}O$:**

0.05475(g) L'acétate de lanthane octahydraté [$La(CH_3CO_2)_3 \cdot 8 H_2O$]
(résistivité=10M Ω cm) (pureté 99,9%).

✓ **Pour la couche $Zn_{0,90}La_{0,10}O$:**

0.10945(g) L'acétate de lanthane octahydraté [$La(CH_3CO_2)_3 \cdot 8 H_2O$]
(résistivité=10M Ω cm) (pureté 99,9%).

✓ **Pour la couche $Zn_{0,85}La_{0,15}O$:**

0.16425(g) L'acétate de lanthane octahydraté [$La(CH_3CO_2)_3 \cdot 8 H_2O$]
(résistivité=10M Ω cm) (pureté 99,9%).

II.3. Conditions expérimentales de dépôt

II.3.1. Choix du substrat de dépôt

Les couches de ZnO étudiées ont été déposées sur un seul type de substrat, qui était des lames de verre de microscope découpées à l'aide d'un stylo diamant. [Dimensions, longueur \times largeur \times épaisseur : 30mm \times 12mm \times 1.2mm], le choix du substrat dépend de la caractérisation à effectuer sur la couche. Les substrats de verre sont utilisés pour étudier les propriétés structurelles et optiques, tandis que les substrats de silicium monocristallin sont utilisés pour étudier les propriétés électriques et optiques. Ce verre a été choisi pour deux raisons :

- Il permet une bonne caractérisation optique des couches minces, en les adaptant bien transparence.

- Il est en bon accord avec le coefficient de dilatation thermique du ZnO $\alpha_{\text{verre}}=35 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{La}_2\text{O}_3}=5.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, pour minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat et pour des raisons économiques [69].

II.3.2. Nettoyage des substrats

La qualité du dépôt des échantillons dépend de la propreté et l'état de surface du substrat. Le nettoyage des substrats est une étape très importante qui s'effectue dans un endroit propre. Car cette étape détermine les qualités d'adhérence et d'homogénéité des couches déposées. Il convient d'éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, à l'œil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité

Le procédé qu'on a utilisé pour le nettoyage des substrats de verre est décrit par les étapes suivantes :

- a. Dans un bécher, nous plaçons le substrat avec l'ajout d'acétone pendant (5 min) dans un bain à ultrasons.
- b. Rinçage à l'eau distillé pendant (5 min).
- c. Lavage au méthanol à température ambiante dans un bain à ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat (5min).
- d. Rinçage à l'eau distillé pendant (5 min).
- e. Nettoyage dans un bain d'éthanol pendant (5 min) à l'ultrason.
- f. Enfin le séchage à l'aide d'un papier jussif.

Le dégraissage est à la base de tous les traitements de surface. Son objectif est d'éliminer les matières grasses et également les poussières et autres agents formant une couche intermédiaire de faible cohésion.

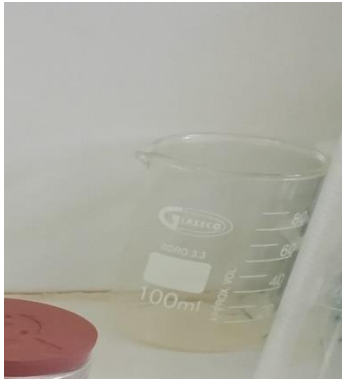
Matériel utilisées :

Pissette (l'eau distillée)

Bécher

Bain ultrason

Substrat



bécher



bain ultrason



élimine les graisses et la poussière



Les substrats

Produits utilisés :

Acétone

Méthanol

Ethanol

L'eau distillée





Les produits utilisés pour nettoyage des substrats.

II.4. Procédure expérimentale de dépôts des couches minces de ZnO par spray pyrolyse

Dans ce travail de mémoire nous expliquons les étapes de préparation des couches minces de ZnO non dopée et dopé par le La, qui sont basé sur la méthode de spray pyrolyse.

II.4.1. Produits chimiques utilisés pour la préparation de la solution à base de ZnO

Produit	
	<p>L'acétate de zinc Formule : $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ Forme : poudre cristalline. Couleur blanc</p>
	<p>L'acétate de lanthane octahydraté Formule : $(\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O})$ Forme : solide. Couleur blanc argenté.</p>



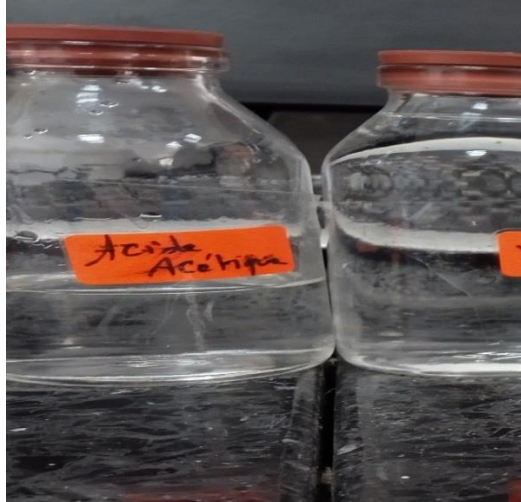
	<p>Méthanol Formule : CH_4O. Forme : liquide. Couleur transparent</p>
	<p>Ethanol Formule : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ Forme : liquide. Couleur transparent</p>
	<p>Acide Acétique Formule : CH_3COOH Forme : liquide. Couleur transparent</p>

Tableau II.1. Produits chimiques utilisés et leurs propriétés physiques et chimiques.

Chapitre II: Elaboration et techniques de caractérisation

II.4.2. Matériel utilisé pour préparer la solution par spray pyrolyse

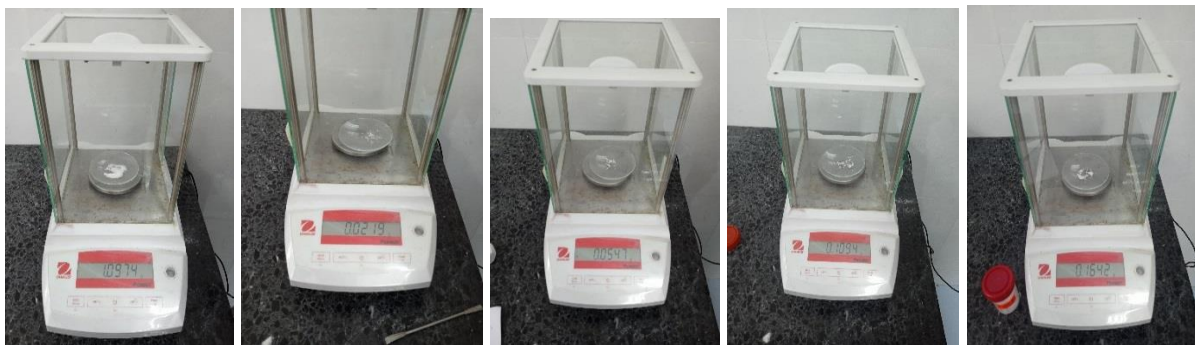
• Le matériel utilisé pour préparer la solution est :

- Une résistance à plaque chauffante.
- Agitateur magnétique.
- Bêchers.
- Un chronomètre.
- Balance électronique.
- Burette
- Spatule

II.4.3. Les étapes de préparation de la solution par spray pyrolyse

• Pour obtenir la solution de dépôt on utilise la méthode de préparation suivante :

- ❖ A l'aide d'une balance électronique nous pesons la masse appropriée de l'acétate de Zinc ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), et L'acétate de lanthane octahydraté [$\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$] dans différentes proportions (2%,5%,10%,15%) selon les éléments suivants :



$m(\text{Zn}=1.0974\text{g}, \text{La}(2\%)=0.0219\text{g}, \text{La}(5\%)=0.0547\text{g}, \text{La}(10\%)=0.1094\text{g}, \text{La}(15\%)=0.1642\text{g})$

Pour ZnO non dopé :

- ❖ La masse pesée est dissous dans 15ml de méthanol.
- ❖ On met le bécher qui contient la solution sur l'agitateur magnétique (15min).
- ❖ Ajouter ensuite 10ml de solution d'éthanol et agiter pendant (15min).
- ❖ Après la fin de l'agitation, ajouter 25ml d'eau distillée pour agiter pendant (20min).
- ❖ Après 20 min, nous ajoutons quelques gouttes d'acide acétique avec agitation.
- ❖ La solution obtenue est homogène et de couleur transparente (**Fig.II.1**).

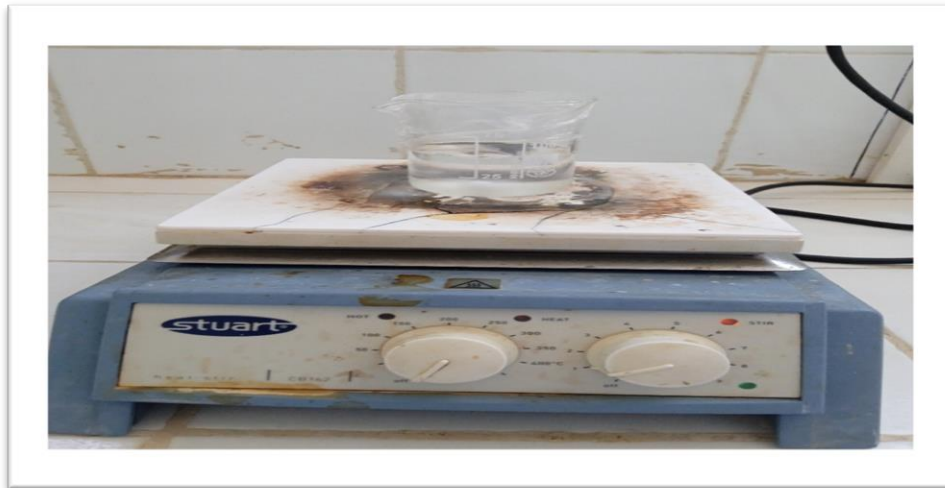


Figure II. 1. Le dispositif expérimental utilisé pour la préparation de la solution par spray pyrolyse.

II.5. Méthodes d'élaboration du ZnO

Il y a plusieurs méthodes d'élaboration des nano poudres de ZnO pures, nous avons choisi pour notre étude le procédé spray pyrolyse :

II.5.1. la technique de spray pyrolyse

"**Spray**" est un mot anglais désignant de minuscules gouttelettes d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) pulvérisées à travers un spray.

"**Pyrolyse**" vient de pyrolytique, c'est-à-dire de chauffage du substrat. La source subit une décomposition thermique pour libérer le métal ou le composé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, appelée énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés [70].

Le procédé repose sur la pulvérisation d'une solution contenant les atomes à déposer, généralement des chlorures ou des nitrates facilement solubles dans l'eau ou l'alcool. La pulvérisation de la solution sur la surface chaude où se déroule la réaction chimique permet d'obtenir un film mince après évaporation des produits volatils de la réaction. La température du substrat permet l'activation de réactions chimiques en surface. L'avantage de cette technique est sa simplicité, et elle ne nécessite pas d'empilement de pompe comme presque toutes les méthodes de dépôt en couche mince.

Cette méthode présente de nombreux avantages :

- ❖ Il s'agit d'une méthode intéressante pour déposer des films minces avec une bonne uniformité et de grandes surfaces.
- ❖ C'est une technique simple et peu coûteuse.
- ❖ C'est un procédé développé pour le dépôt d'oxydes conducteurs et pour des applications dans les cellules solaires : la rugosité des couches obtenues par ce procédé permet de piéger la lumière.
- ❖ C'est une méthode avec un taux de dépôt considérable.
- ❖ On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage.
- ❖ Les couches minces préparées par cette technique sont de bonne qualité [71_74].

II.5.2. Montage expérimental utilisé

Il s'agit d'un bâti réalisé au laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques(LASPI2A) du centre universitaire de Khenchela. Ce dernier est construit à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications de façon à réaliser des films homogènes d'oxyde de zinc. Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point est montré sur la **figure II.2**.

Les principaux éléments du montage sont :

- 1-Alimentation électrique de l'atomiseur à ultrasons.
- 2-Transducteur piézoélectrique et sonde d'atomisation.
- 3-Un porte substrat+ chauffage par effet joule + Régulateur de température.
- 4-Bloc de mesure de la température.
- 5-Chambre à compte-gouttes.

Les principaux éléments du montage sont : Une plaque chauffante reliée à un thermocouple. La température peut être réglée de la température ambiante jusqu'à 500°C. Un pousse seringue alimente l'atomiseur avec la solution dont le débit découlement peut être choisi en x ml/min). Un générateur à ultrasons d'une fréquence de 40 KHz avec bec permet de transformer la solution au niveau du l'atomiseur en gouttelettes très fines de l'ordre de 40 µm

de diamètre [75]. Il est placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.



Figure II.2. Le dispositif complet de dépôt de couches minces par la technique de pulvérisation pyrolytique par ultrasons (USP).

La technique de spray pyrolyse est basée sur la vaporisation d'une solution et la projection sur un substrat chauffé à l'aide d'un atomiseur, en fines gouttes, de quelques dizaines de μm de diamètre à travers la sonde, la sonde est montée avec la pointe vers le bas en direction du substrat, Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. La température du substrat est importante pour l'activation des réactions chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air ou dans une enceinte (une chambre de réaction) sous un vide environ de 50 torrs.

La formation de couche mince par la méthode spray pyrolyse peut être résumée comme suit:

- Formation des gouttelettes à la sortie de bec et évaluation de leur taille moyenne
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat

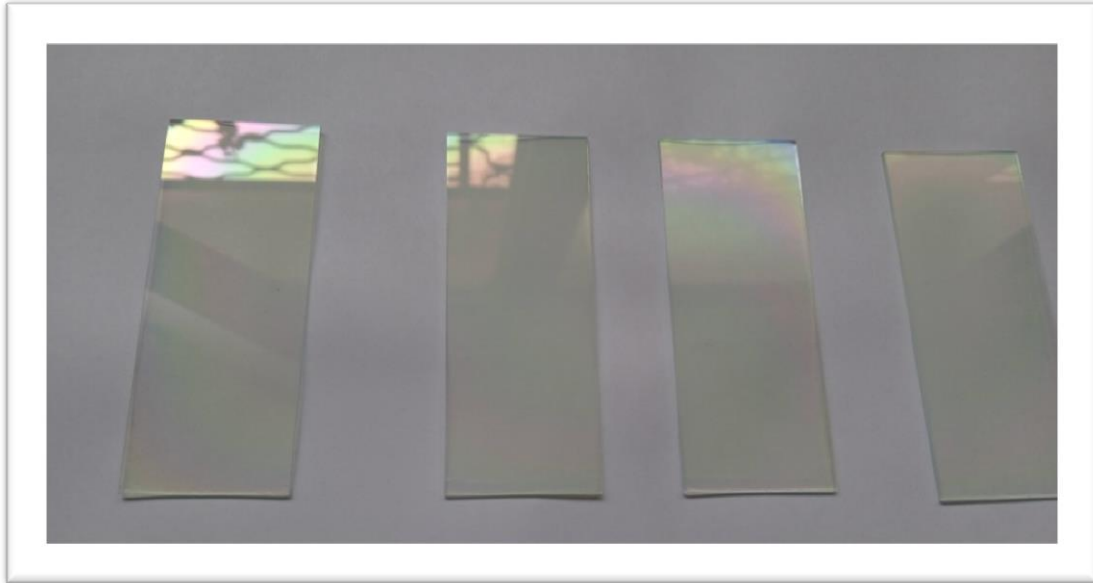


Figure II.3. Montre des couches minces de ZnO pur déposées sur substrat de verre par la technique de spray pyrolyse à la température du substrat de 450 °C. La quantité d'eau dans la solution de départ est de 25 ml et le temps de dépôt est de 45 min.

II.6. Techniques de caractérisations

II.6.1. L'effet Seebeck ou pouvoir thermoélectrique S

L'effet Seebeck, fut découvert par Thomas Johan Seebeck en 1821 [76-78] Si un matériau est soumis à un gradient de température, on observe donc une différence de potentiel électrique aux bornes de ce matériau (**figure II.4**)

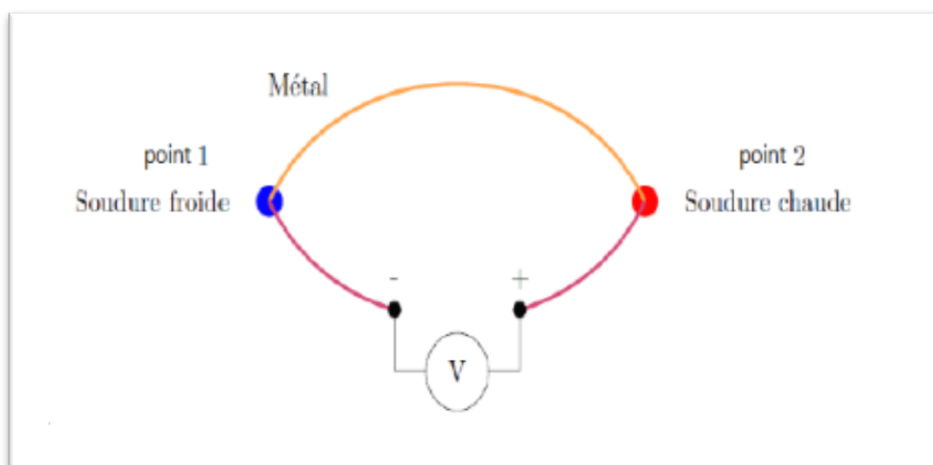


Figure II.4. Schéma illustrant l'effet Seebeck.

La mesure d'une différence de température ΔT entre deux points A et B implique la différence de potentiel électrique ΔV , tel que :

$$S_{AB} = \Delta V / \Delta T$$

Les coefficients de Seebeck des d'un matériau est relié au coefficient de Seebeck du couple par :

$$S_{AB} = S_A - S_B$$

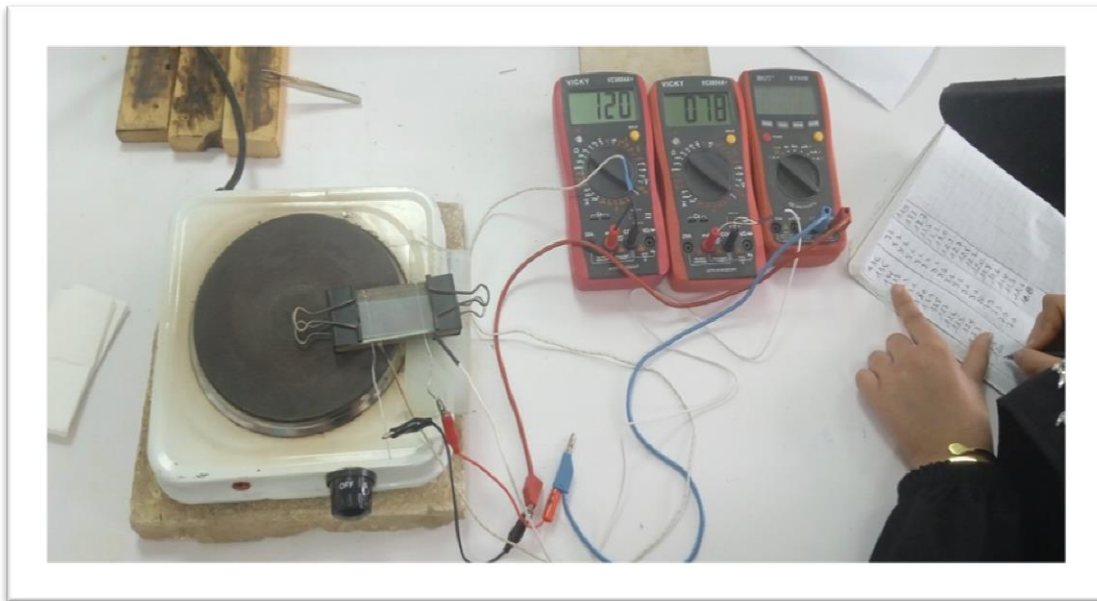


Figure II.5. Dispositif expérimental de mesure du coefficient Seebeck pour les couches minces de ZnO:La

Le montage expérimental présenté **Figure II.5.** A été utilisé pour caractériser les coefficients Seebeck des films minces. Ce montage permet l'établissement de gradients de température dans le plan des films. Le doigt chauffant permet de créer un gradient de température sur les couches et d'obtenir ainsi une différence de potentiel reflétant l'effet Seebeck de la couche (en $\mu\text{V}/\text{K}$). La tension est mesurée aux extrémités des pointes rétractables qui sont en contact avec la couche suivant l'axe du gradient thermique. Des mesures sur des échantillons de ZnO: L'ont permis de valider le dispositif.

II.6.2. La spectroscopie UV-visible

Le principe de la spectroscopie UV-Vis repose sur la transition d'un électron d'une molécule d'un état fondamental vers un état excité, cette transition nécessite l'absorption d'une énergie sous forme, dans ce cas, d'un photon.

UV/visible a été utilisée pour les dépôts de ZnO, Zn_(1-x)La_xO [2%,5%,10%,15%] et pour les substrats. Les spectres de transmission optique UV/visible ont été enregistrés au Laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques(LASPI2A) du l'Université de Khenchela, sur un SpectroScan 80D spectrophotomètre UV-vis dans la gamme spectrale 663,8 nm.

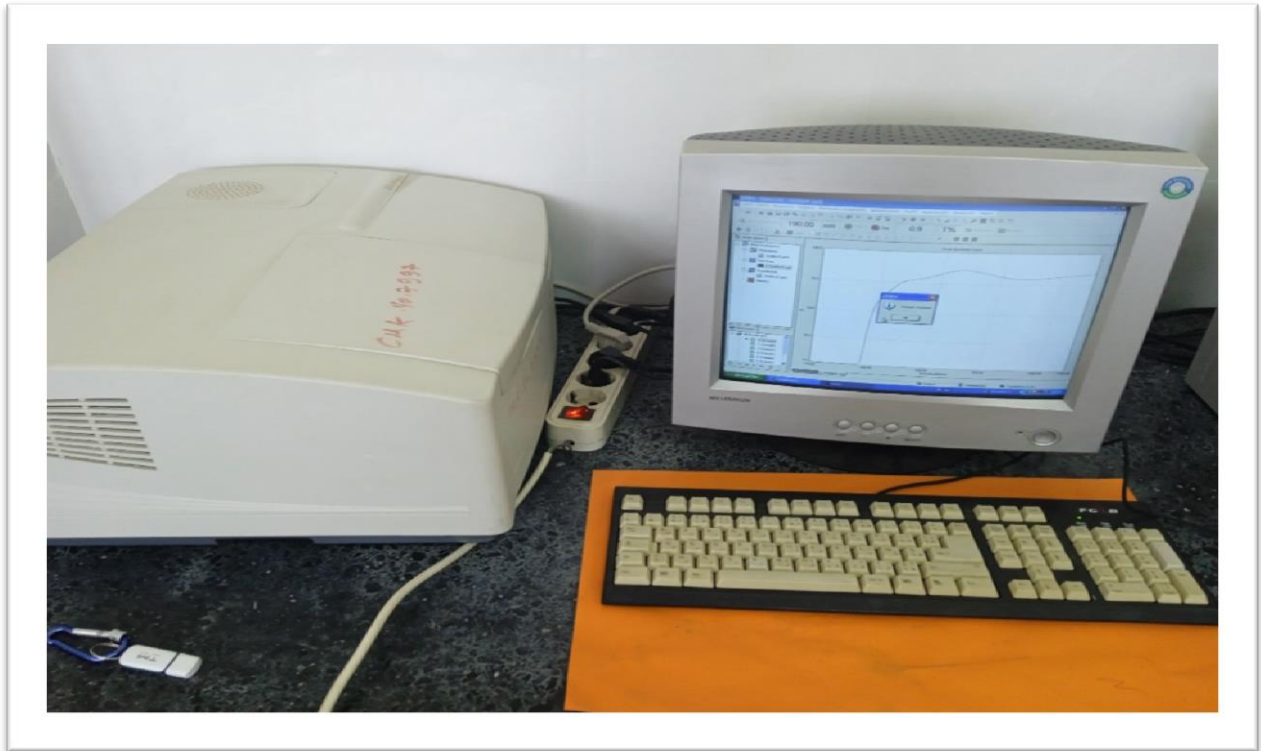


Figure II.6. Dispositif expérimental de la spectroscopie UV-visible de l'université de KHENCHELA.

Rayonnement	Longueur d'onde en nm	Sources	Détecteurs (exemples)
UV	10 à 400	-Lampe à hydrogène -Lampe à deutérium	-cellule photoémissive à Cs3Sb ou CsI
Visible	400 à 800	-lampe à incandescence tungstène ou halogène tungstène (lampe à iode)	-photodiode au Si, Ge -cellule photoémissive à AgOCs -photodiode à InAs -thermopile à BiSn/Bi-Sb Visible

Tableaux II.2. Tableaux récapitulatifs.

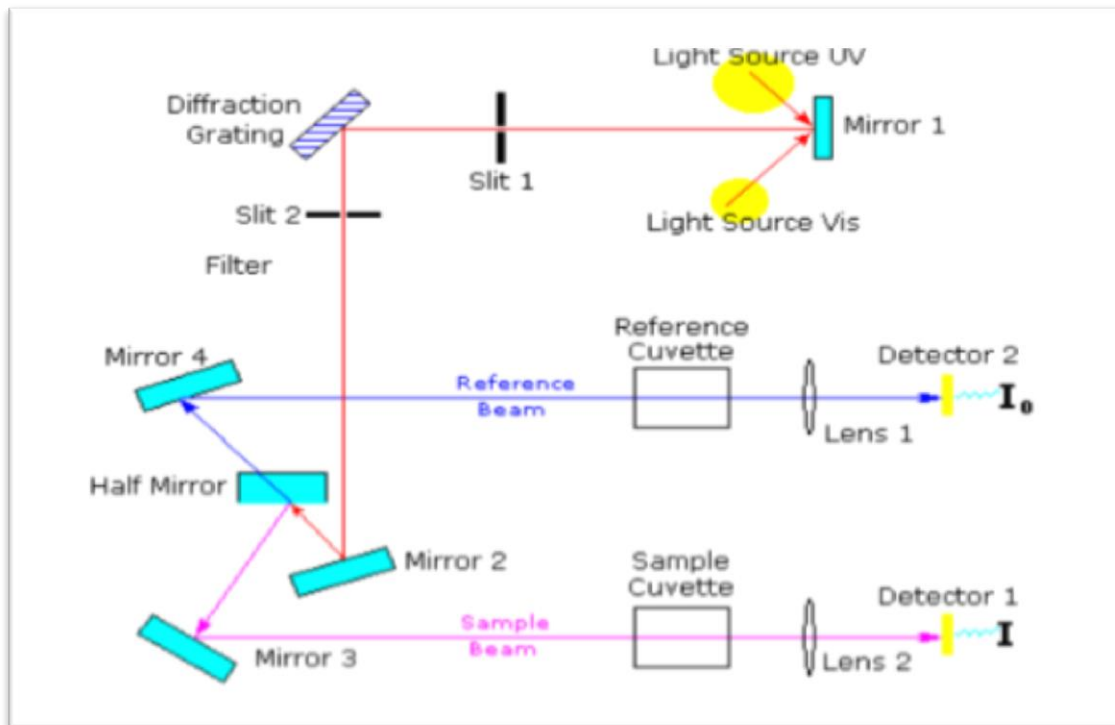


Figure II.7. Représentation schématique du spectromètre UV-Visible.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté la méthode dépôt et les techniques de caractérisation adoptés dans notre étude. Nous avons rappelé le principe de dépôt par spray pyrolyse à ultrason, et ensuite présenté le système de dépôt que nous avons réalisé au laboratoire. Dans la deuxième partie de ce chapitre nous avons décrit les différentes techniques de caractérisation utilisée pour analyser les propriétés optiques et électriques de nos couches élaborés.



Chapitre III :

Résultats et discussions

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons et analysons les résultats optiques et électriques obtenue des couches minces de ZnO, Zn_{1-x}La_xO[x= 2%, 5%, 10%, 15%], déposées sur des substrats en verre par la technique spray pyrolyse.

III.1. Propriétés optiques

III.1.1. Calcul optique

La dispersion de l'indice de réfraction joue un rôle très important dans la communication optique et conception de composants optiques. Cependant, il est très important déterminer les paramètres de dispersion (coefficient Extinction k~0). L'évaluation des paramètres de dispersion utilise l'ajustement un modèle basé sur un seul oscillateur proposé par Wemple et Di Domenico [79] selon la formule :

$$n^2-1=E_d E_0 / (E_d^2-E^2)$$

Ou $E=hc / \lambda$ est l'énergie du photon, E_0 est l'énergie de l'oscillateur harmonique et E_d est l'énergie dispersé. Le paramètre E_d s'est avéré être une mesure de la force de transition l'optique inter bandes suit un relation empirique simple $E_d=\beta N_C Z_a N_e$, ou N_e est la coordination du cation le plus proche voisin de l'anion, Z_a est la valence formelle anion, N_e est la valence électronique effective de l'anion (généralement $N_e=8$) $\beta_i=0,26\pm 0,04eV$, les valeurs E_0, E_d et β de ZnO sont listées dans le tableau III.1.

Cristal	E0 (eV)	Ed (eV)	M-1	M-3,10-2 (eV)-2	n ∞	n at 598nm	β (eV)
ZnO	6.4	17.1	2.672	6.523	1.916	1.996	0.27

Tableau III.1. Paramètres de dispersion de la structure ZnO Wurtzite ($N_C = 4, Z_a = 2N_e=8$) [79].

La dispersion de l'indice de réfraction peut être analysée par la relation :

$$n^2-1 = \frac{S_0 \lambda_0^2}{1-(\lambda_0/\lambda)^2} \quad (1)$$

Où λ est la longueur d'onde de la lumière incidente, S_0 est l'intensité moyenne de l'oscillateur de la bande d'absorption avec la longueur d'onde de résonance λ_0 qui est une longueur d'onde moyenne de l'oscillateur. L'équation (1) peut être transformée en :

$$n^2 - 1 = \frac{(n_{\infty}^2 - 1)\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (2)$$

Où n et λ_0 sont l'indice de réfraction haute fréquences et la longueur d'onde moyenne de l'oscillateur, respectivement. Quand les bandes d'absorption dans le visible et les régions d'infrarouge proches coexistent (coefficient d'extinction $k \neq 0$) les données de la dispersion de l'indice de réfraction peuvent être analysées par la relation suivante :

$$n^2 - 1 - k^2 = \frac{(n_{\infty}^2 - 1)\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (3)$$

Dans les cas où l'absorbance d'un système chimique révèle une bande d'absorption d'une forme simple, une transition électronique est apte à décrire la même bande correctement. Un profil de simple gaussienne centrée sur la transition verticale en question est encore utilisé pour reproduire la structure de cette bande d'absorption. Cela suppose une transition électronique verticale entre l'état S_i et l'état S_j , une transition électronique en longueur d'onde $\lambda_{i \rightarrow j}$ et intensité d'oscillateur $f_{i \rightarrow j}$, l'expression des spectres des bandes résultant $\alpha_{i \rightarrow j}$ est proportionnel à une fonction gaussienne tel que :

$$\alpha_{i \rightarrow j}(\lambda) \propto \frac{f_{i \rightarrow j}}{\xi' \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_{i \rightarrow j})^2}{\xi'^2}\right) \quad \xi' = \frac{\xi}{2\sqrt{\ln(2)}} \quad (4)$$

Où ζ représente la largeur à la mi-hauteur de la fonction gaussienne ou la largeur de bande. Ce Paramètre est choisi empiriquement par comparaison avec l'expérience. Dans un solide simple qui consiste en une matrice hôte et un ion impureté, le coefficient d'absorption α de la solution solide peut être considéré comme la somme $\alpha = \alpha_h + \alpha_i$, où α_h est le coefficient d'absorption de la matrice hôte tandis que α_i est la contribution de l'ion impureté dans le coefficient d'absorption. Pour ZnO : La, α_h est équivalent au coefficient d'absorption de ZnO Non dopé. Le coefficient d'extinction k est relié au coefficient d'absorption α par l'expression $4\pi k/\lambda$.

Le coefficient d'extinction k dans la région transparente ($\lambda \geq \lambda_g$) est :

$$k = k_0 \frac{(\exp(B\lambda_g/\lambda) - 1)}{(\exp(B) - 1)} + \frac{\lambda}{4\pi} [\alpha_0 + \sum_{j=1}^q \alpha_{i \rightarrow j}(\lambda)] \quad (5)$$

Où

λ_g est la longueur d'onde de la région d'absorption (E_g (eV) = $1239.8/\lambda_g$ (nm)),

i-l' état de base,

J-l' état excité

Q est le nombre des états excités.

Le coefficient d'extinction k dans la région des transitions inter bandes ($\lambda \leq \lambda_g$) est :

$$k = k_1 \left[1 - \frac{\lambda}{\lambda_g} \right]^r + k_0 \quad (6)$$

Où k_0 , k_1 , λ_g , et r sont les paramètres d'ajustage et r peut avoir les valeurs 1/2, 3/2, 2, et 3

Dépendamment de la nature des transitions électroniques inter bandes tel que les transitions Permises directes, interdites indirectes, permises indirectes et interdites indirectes respectivement [77,78]. Pour ZnO, la valeur de r est toujours 1/2, i.e. l'absorption fondamentale correspond à une transition permise directe.

Dans le but de calculer les constantes optiques à partir des données, on a besoin d'une formule

Qui relie les valeurs mesurées $T(\lambda)$ et l'épaisseur d à les composantes réelle et imaginaire de L'indice de réfraction $N=n-ik$ pour une couche absorbante sur un substrat transparent. L'approche ordinaire consiste à considérer la réflexion et la transmission de la lumière vaux trois interfaces air/couche/substrat/air de la structure multicouches et exprimer les résultats en termes de coefficients de Fresnel.

Le système est plongé dans l'air d'indice réfraction $n_0=1$.en prenant en compte les réflexions Multiples aux trois interfaces, il apparait clairement, avec $k^2 \ll n^2$ que l'expression de la Transmittance $T(\lambda)$ pour une incidence normale est donnée par [79 ,80].

$$T = \frac{A_x}{B - C_x + D_x^2} \quad (7)$$

Où,

$$A = 16\gamma^2 n_s (n^2 + k^2)$$

$$B = [(n + 1)^2 + K^2][(n + 1)(n + n_s^2) + k^2]$$

$$C = 2\eta[(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - n_s^2 + k^2) - 2k^2(n_s^2 + 1)] \cos \varphi \\ - 2k\eta[2(n^2 - n_s^2 + k^2) + (n_s^2 + 1)(n^2 - 1 + K^2)] \sin \varphi$$

$$D = \eta^2[(n - 1)^2 + k^2][(n - 1)(n - n_s^2) + k^2]$$

$$\varphi = 4\pi n d / \lambda$$

$$x = \exp(-\alpha d)$$

$$\alpha = 4\pi k / \lambda$$

$$\gamma = \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{2\pi\sigma}{\lambda}\right)^2(1-n)^2\right], \quad \eta = \exp\left[-2\left(\frac{2\pi\sigma}{\lambda}\right)^2\right]$$

Où σ est la racine de la moyenne des carrés de l'irrégularité de la surface.

Les paramètres n et k sont les parties réelles et imaginaires de l'indice de réfraction de la couche. Connaissant l'indice de réfraction du substrat et mettant les valeurs de n et k calculés par les équations (3), (5) et (6) dans l'équation (7), la valeur théorique de la transmittance correspondant à $T_{\text{Théo}}$ peut être obtenue. Par application de la méthode des moindres carrés de Levenberg-Marquardt les données expérimentales de la transmittance (T_{exp}) sont complètement ajustées sur les données calculées de la transmittance ($T_{\text{théo}}$) par l'équation. (7) par une combinaison du modèle de Wemple-DiDomenico, le coefficient d'absorption de la transition électronique et le modèle de Tauc-Urbach.

En minimisant la somme des carrés ($|T_{\text{exp}} - T_{\text{théo}}|$) générées par des valeurs différentes

D'épaisseurs (d) et de longueurs d'onde du gap (λ_g) par la technique d'itération et en trouvant les valeurs correspondantes n et k , l'épaisseur exacte de la couche ainsi que l'énergie du bande-gap peuvent être calculées. L'indice de réfraction du verre du substrat prise de la référence [81] est :

$$n_s^2 = 1 + \frac{1.0396 \times \lambda^2}{\lambda^2 - 6.0069 \times 10^3} + \frac{0.23179 \times \lambda^2}{\lambda^2 - 2.0017 \times 10^4} + \frac{1.0104 \times \lambda^2}{\lambda^2 - 1.0356 \times 10^8} \quad (8)$$

III.1.2. Traitement des spectres de transmittance UV-visible

La figure III.1 montre les spectres de transmission des couches minces de ZnO, Zn_{1-x}La_xO [$x=2\%$, 5% , 10% , 15%] déposés sur des substrats en verre dans l'intervalle de la longueur d'onde (190 – 1100 nm). Ce qui montre que l'allure générale des spectres soit identique, ceux-ci sont composés de deux régions:

- Une région de forte absorption. Cette région correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400\text{nm}$) dans les films. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap.

- Une région de forte transparence située entre 400 et 1100 nm, les valeurs de la transmission sont de 80-90% pour ZnO et LZO. Ces valeurs, confère aux caractères de transparence dans le visible de nos couches minces obtenues par Spray pyrolyse.

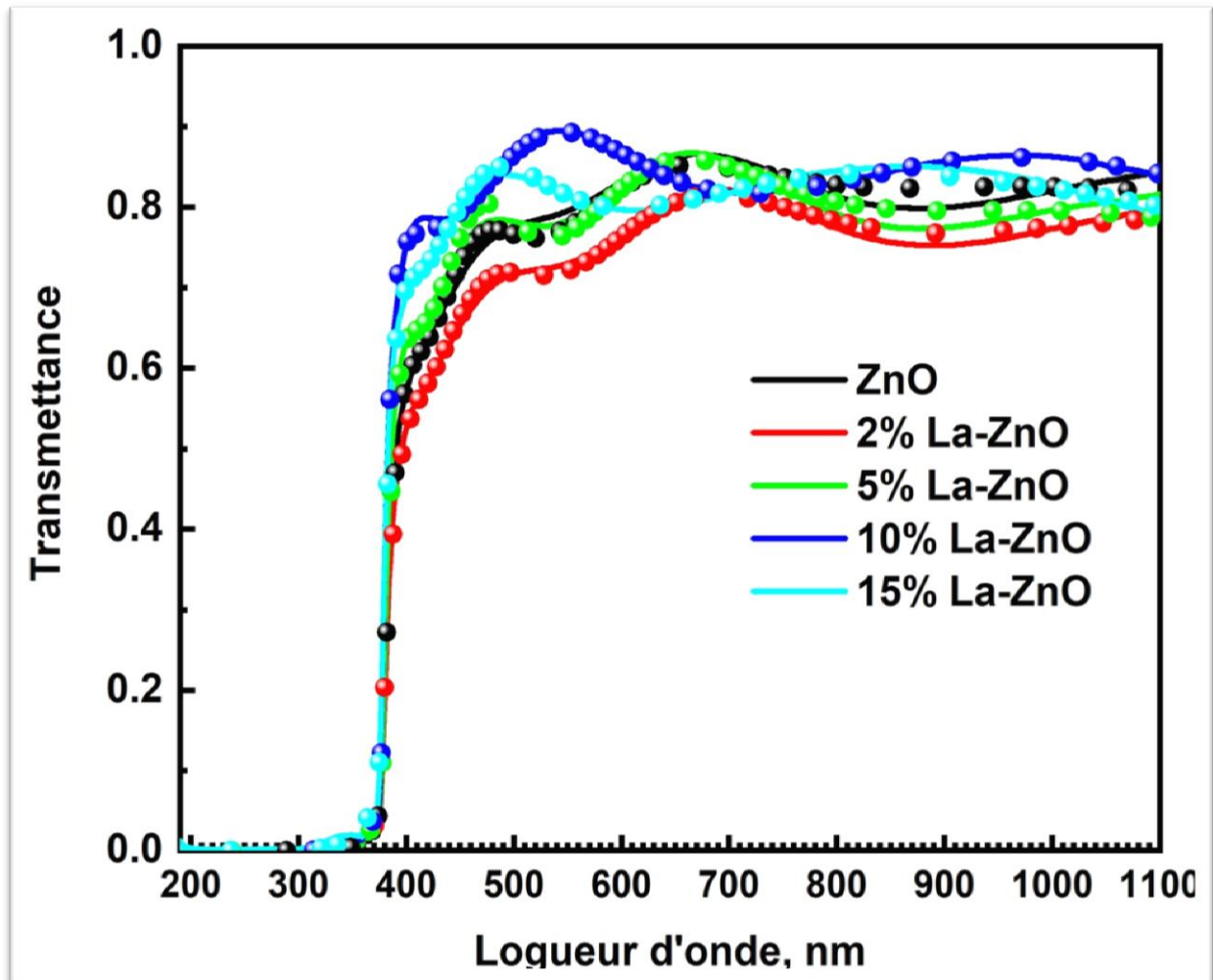


Figure III.1. Spectres de transmission des couches minces de ZnO pur et dopés par le La.

III.1.3. Détermination de l'indice de réfraction

La variation de l'indice de réfraction du film de $Zn_{1-x}La_xO$ ($x=0.02 - 0.15$) en fonction de la Longueur d'onde est représentée sur la **Fig.III.2** et le tableau 1. Et se trouve être à celle de que l'indice de réfraction varie avec la concentration de La^{3+} introduite dans le réseau de ZnO. Ceci pourrait être dû au fait que L'indice de réfraction est sensible à des défauts structuraux (par exemple, des vides, des inclusions, des dopants), donc le calcul de l'indice de réfraction peut fournir une information importante concernant la microstructure du matériau. Des gaz comme CH_3COOH , H_2O , etc. peuvent être produits après oxydation du précurseur Zn

$(\text{CH}_3\text{COO})_2$ en ZnO. En conséquence, les pores peuvent être facilement formés en raison de la libération de ces gaz.

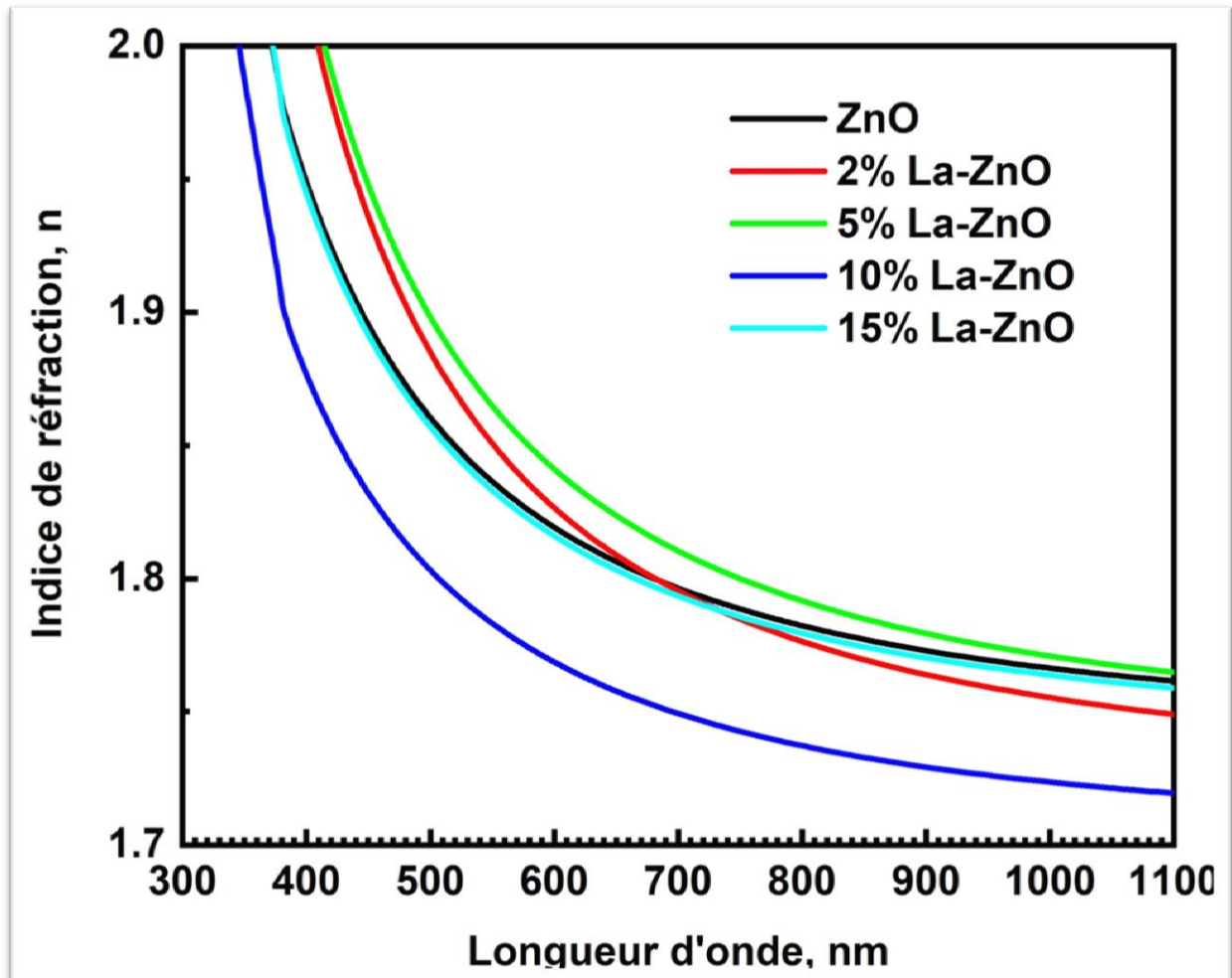


Figure. III.2. Indice de réfraction des couches minces de ZnO et de $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ ($x=0.02 - 0.15$) déposées par la technique USP sur des substrats de verre.

III.1.4. Détermination l'épaisseur et gap optique

Le gap optique est estimé à 3.26 eV pour les couches minces ZnO pur. Cette valeur est un peu inférieure à celle du massif 3.31 eV [82], mais en bon accord avec des données citées précédemment sur les couches minces de ZnO [83]. Le **tableau III.2.** montre que les valeurs de l'énergie de gap optique n'affectent pas par le dopage en lanthane. D'une autre côté on remarque que les valeurs de l'épaisseur de couches minces élaborées dans les mêmes conditions expérimentales sont variées avec le taux de dopage.

	Gap optique, eV	l'épaisseur, nm	Indices de Réfraction
ZnO	3.26	367	1.82
Zn _{0.98} La _{0.02} O	3.27	368	1.83
Zn _{0.95} La _{0.05} O	3.26	357	1.84
Zn _{0.90} La _{0.10} O	3.26	300	1.77
Zn _{0.85} La _{0.15} O	3.26	259	1.82

Tableau III.2. Paramètres de dispersion des films obtenus par ajustement des données expérimentales à l'équation.

III.2. Propriétés électriques

III.2.1. Coefficient Seebeck

La figure III.3. Trace le ΔV de couches minces LZO dans la plage de 0 à 120K en fonction de la température clairement, la valeur du coefficient Seebeck est négative avec la température. Le coefficient Seebeck négatif indique que les principaux porteurs sont des électrons plutôt que des trous, et puisque ZnO est un semi-conducteur de type n, le coefficient Seebeck dans les métaux typiques contient généralement des contributions de deux mécanismes différents tels que les électrons diffusifs et la trainée des phonons [84]. S'il y a un gradient de température dans l'échantillon, les électrons de l'extrémité la plus chaude auront tendance à se diffuser vers l'extrémité la plus froide, de sorte qu'une différence de potentiel thermoélectrique entre les extrémités les plus chaudes et les plus froides ΔV est générée. Alors,

- La magnitude du champ électrique peut être décrite comme, $E \sim S \nabla T$ est le coefficient Seebeck. $S \approx -\Delta V / \Delta T$
- Les coefficients Seebeck sont dans la gamme de $S = -319 \mu\text{V/K}$, $S = -333 \mu\text{V/K}$, $S = -366 \mu\text{V/K}$, $S = -370 \mu\text{V/K}$, $S = -282 \mu\text{V/K}$, pour ZnO, Zn_{0.98}La_{0.02}O et Zn_{0.95}La_{0.05}O et Zn_{0.90}La_{0.10}O et Zn_{0.85}La_{0.15}O

Ces résultats obtenus sont similaires à ceux d'autres oxydes conducteurs transparents tels que ZnO ou In₂O₃, où des coefficients Seebeck S dans la gamme de $S = -20 \mu\text{V/K}$ à $S = -500 \mu\text{V/K}$ ont été déterminés [85, 86].

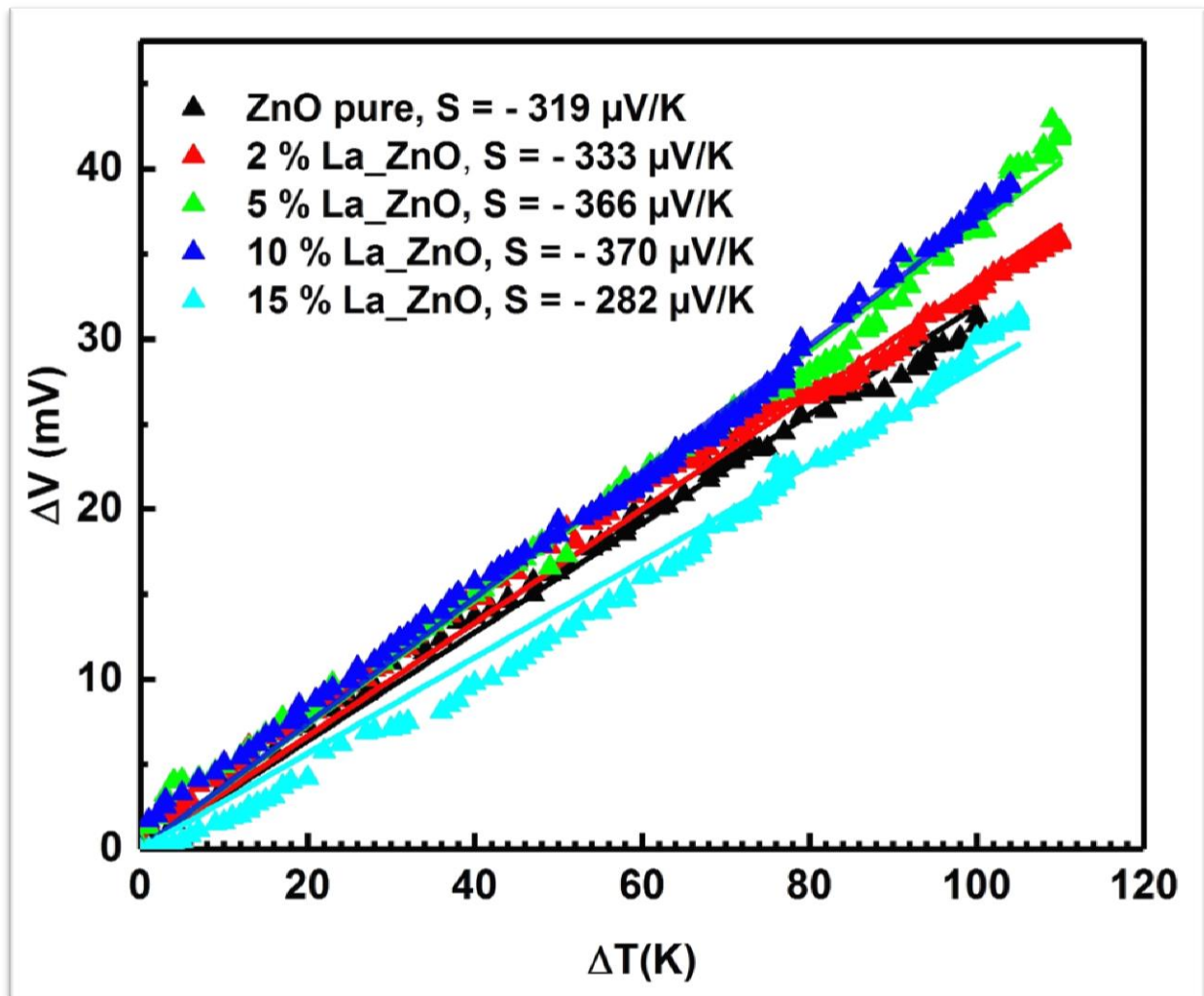


Figure III.3. Le coefficient Seebeck des films minces de ZnO et de ZnO dopé au La avec différentes concentrations.

III. Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre, l'effet du taux du dopage en lanthane sur les propriétés optiques et électriques des films minces de ZnO, $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ [$x=2\%, 5\%, 10\%, 15\%$]. Les caractérisations optiques par UV-Visible ont montré que tous les films minces de ZnO pur et dopés lanthane présentent une transmission allant de 80 % à 90% dans la région visible, et une énergie de gap stable de l'ordre de 3.26 eV. Pour les propriétés électriques les valeurs des coefficients Seebeck sont dans la gamme de $S = -319 \mu\text{V/K}$, $S = -333 \mu\text{V/K}$, $S = -366 \mu\text{V/K}$, $S = -370 \mu\text{V/K}$, $S = -282 \mu\text{V/K}$, pour ZnO, $\text{Zn}_{0,98}\text{La}_{0,02}\text{O}$, $\text{Zn}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{O}$, $\text{Zn}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{O}$ et $\text{Zn}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{O}$.



Conclusion

CONCLUSION

générale

générale

Conclusion générale

IV. Conclusion générale

Dans cette étude, nous avons élaboré les couches minces de ZnO, $Zn_{1-x}La_xO$ [$x=2\%, 5\%, 10\%, 15\%$] déposées sur des substrats de verre à 450°C, par la méthode de spray pyrolyse à ultrason (méthode chimique). Ensuite, nous avons également étudié l'influence de dopage (La), sur les propriétés optiques et électriques des couches minces de ZnO.

- Les caractérisations optiques à l'aide d'une spectroscopie UV-visible, les spectres sont enregistré dans la gamme de 190 à 1100 nm, les spectres de transmittance a montré que les couches minces de ZnO, LZO sont transparents avec une transmission optique de l'ordre de 80- 90% dans le visible. Pour les valeurs de l'énergie de gap optique est stable de l'ordre de 3.26 eV. D'autre part les valeurs de l'indice de réfraction est affectés par le dopage ce qui confirme l'insertion des ions de La^{3+} dans le réseau de ZnO.
- Pour les propriétés électriques les valeurs du coefficient Seebeck sont dans la gamme de $S = -319 \mu V/K$, $S = -333 \mu V/K$, $S = -366 \mu V/K$, $S = -370 \mu V/K$, $S = -282 \mu V/K$, pour ZnO, $Zn_{0,98}La_{0,02}O$, $Zn_{0,95}La_{0,05}O$, $Zn_{0,90}La_{0,10}O$ et $Zn_{0,85}La_{0,15}O$



Références

K616L6UG62

Références

Références

- [1] dspace.univ-tlmcen.dz chapitre.
- [2] C. Ballif « Propriétés électriques et optiques de couches minces de WS₂ et MOS₂ en vue d'applications photovoltaïques ».
- [3] W.Hemeir –A.Khamouli, « L'effet du taux de dopage par In sur les propriétés des couches minces d'oxyde de cobalt élaborées par spray pneumatique » Université Mohamed Khider de Biskra 2019.
- [4] O. Daranfad, « Élaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique ». Mémoire de Magister. Université de Constantine.
- [5] A.S.Riad, S .A.Mahmoud, A.A.Ibrahim; physic b296 (2001) 319-325.
- [6] S.Bouhadjar et M.Zabat, « Synthèse par bain chimique de couches minces de sulphures métalliques ; application à la photo dégradation de l'orange II », mémoire master, Université de Larbi Ben M'hidi, (2020).
- [7] Simona Andreia JACOTA POPESCU, FILMS MINCES DE DIOXYDE DE TITANE DÉPOSÉS SUR TITANE PAR MOCVD, Thèse de doctorat ; Univ deToulouse ; p 32, 2008.
- [8] Pierre-Eugène COULON, Films minces d'oxydes à grande permittivité pour la nanoélectronique, Thèse de Doctorat, Univ de Toulouse, 2009.
- [9] A.TABET Mémoire de fine étude «Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray » UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA, 2013.
- [10] Chelouch, Propriétés des fenêtres optiques ZnO : Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas-Setif, 2012.
- [11] Z.Khaled Mémoire de fin d'étude en Master intitulé : Elaboration et Caractérisation des nano poudres de ZnO Par Voie Chimique Sol-gel. Université Med Khider Biskra, 2013-2014.
- [12] Chen et al, sol-gel processing of organic-inorganic Nan composite protective coatings, Journal of sol-gel sciences and technology 13, 735-738, 1998.

Références

- [13] L. Tomasini (SOLLAC, Groupe Usinor), les traitements de surface sous vide, La Revue de Métallurgie-CIT Avril 2001.
- [14] Mr. Messai Zitouni, Elaboration sur wafer Si (100) et (111) de couches sensibles de (ZnO) par électro cristallisation en vue d'application dans les demains de l'optoélectronique et des capteurs, Thèse de Magister, Université de Batna, 2011.
- [15] M. Meaudre. Thèse de doctorat d'état, université de Claude- Bernard-Lyon1, (1982).
- [16] K. Zineali. Thèse de magister, université de Houari Boumediene, Alger.
- [17] K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Sakurai, H. Tambo, S. Ni ki, Thin Solid Films, 431-432 (2003) 369.
- [18] T.Minami, S. Ida, T. Miyata, Y.Minamino, Thin Solid Films, 445 (2003) 268.
- [19] Fatima Bensmain, Etude théorique sur les applications actuelles du ZnO et les dopages possibles sur ce matériau, Université Abou bekr belkaid Tlemcen, Mémoire de master ,2015.
- [20] J-J. Bessot, S. Audisio, Techniques de l'ingénieur; traitement de surface M5, 4-1989; 1655.
- [21] S.Abed mémoire de magister en physique de science des matériaux « Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse » Université Mentouri – Constantine.
- [22] W.belouadah et A.bradcha Mémoire présenté pour l'obtention Du diplôme de Master Académique, Intitulé : Étude des Propriétés Des Couches minces à base De ZnO Par Evaporation université Mohamed Boudiaf - M'sila 2017/ 2018.
- [23] Hamed Rashidi, Ali Ahmad pour, Mostafa Gholizadeh, Fatemeh F. Bamoharram and FatemehMoosavi, “ Effect of Magnetized Ethanol on the Shape Evolution of Zinc”
- [24] Rujun Sun, Daming Zhuang, Ming Zhao, Qianming Gong, Yaowei Wei, Guoan Ren and Yixuan Wu, “ Cu₂ZnSnS₄ solar cells with 9.6 % efficiency via selenizing Cu-Zn-Sn-S precursor sputtered from a quaternary target ”, Elsevier, Solar Energy Materials and Solar Cells, 174, p. 42–49, 2018.
- [25] Boumaraf Ibtissem et Habes Wassim, « Préparation et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium Cds dopée Zn », mémoire master, Université de Larbi Ben M'hidi, (2016).

Références

- [26] O.ZEGGAI, Etude et caractérisation d'un microsysteme à base de matériau nitruré AlGaN pour les applications biologique et biomédicale, in, 2015.
- [27] 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.
- [28] R.Zamiri, B.Singh, D. Dutta, A.Reblo,J. Ferreira, Electrical properties of ag-doped ZnO nano-plates synthesized via wet chemical precipitation method, *Ceramics International*, 40 (2014)4471-4477.
- [29] R.Wang, C. Liu, J.-L. Huang, S.-J. Chen, Y.-K. Tseng, S.-C. Kung, ZnO nanopencils: Efficient field emitters, *Applied physics letters*, 87 (2005)013110.
- [30] A. Ohtomo, M, Kawasaki, Y. Sakurai, I. Ohkubo, R. Shiroki, Y. Yoshida, T.Yasuda,Y.Segawa, H. Koinuma, Fabrication of allyos and superlattices based on ZnO towards ultraviolet laser, *Materials Science and Engineering: B*, 56 (1998) 263-266.
- [31] S-M. Park, T. Ikegami, K. Ebihara, Investigation of transparent conductive oxide Al-doped ZnO films produced by pulsed laser deposition, *Japanese journal of applied physics*, 44 (2005) 8027.
- [32] Suzuki, T.Miyata, M. Ishii, T. Minami, Transparent conducting V-co-doped AZO thin films prepared by S magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 434 (2003) 14-19.
- [33] Mémoire de fin d'étude en master intitulé : Elaboration caractérisation des nano poudres de ZnO par voie chimique sol-gel 2013-2014.
- [34] AMRANI Bouhalouane, « Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les Applications SAW », thèse de magister, université de la science et de la technologie d'Oran (2003).
- [35] W. H. Hirsch Wald et al, "Current Topics in Materials Science", Vol (7), pp. 143-482 (1981).
- [36] R.T. Girard, O. Tjernberg, G. Chiaia, S. Söderholm, U.O. Karlsson, C. Wigren, H. Nylén, I. Lindau, *Surface Science*, 373 (1997) 409.
- [37] K. Ozawa, K. Sawada, Y. Shirotori, K. Edamoto, M. Nakatake, *Physical Review B*, 68 (2003) 125417.

Références

- [38] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, and S. Takata, Japanese Journal of Applied Physics, 25 (1986) 776-779.
- [39] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, Applied Physics Letters, 80 (2002) 3518.
- [40] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. GU, T.Z. Fahidy, Journal of Physics D: Applied Physics, 31 (1998) 19.
- [41] « The use of thin films in physical investigations », J.C. Anderson, Academic Press London and New York (1966).
- [42] T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevin, Journal of the American Chemical Society, 75 (1953) 2850.
- [43] M.C. Markham, M.C. Hanan, S.W. Evans., Journal of the American Chemical Society, 76 (1954) 820.
- [44] G.C. Bond, Heterogeneous catalysis, Principal and Applications, second edition Oxford Scientific Publications (1987).
- [45] R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, C. Lévy-Clément, Comptes Rendus Chimie, 9 (2006) 717.
- [46] Y. Qin, X.D. Wang and Z.L. Wang, Nature, 451 (2008) 809-813.
- [47] X. Wang, J. Song, J. Liu, Z.L. Wang, Science, 316 (2007) 102.
- [48] C. Klingshirn, A European Journal of Chemical Physical and (2007 Physical Chemistry, 8) 782.
- [49] Y. Zhang, K. Yu, D. Jiang, Z. Zhu, H. Geng, L. Luo, Applied Surface Science, 242 (2005) 212.
- [50] T.J. Bukowski, K. McCarthy, F. McCarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J. Zelinski, Integrated Ferroelectrics, 17 (1997) 339.
- [51] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, Electrochemical and Solid-State Letters, 2 (1999) 418.
- [52] M'hamed, K., Synthèse d'acide phosphoniques & préparation de catalyseurs application à la catalyse et à l'extraction du Zn(II), Cu(II) et La(III). Thèse doctorat (2009), Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.
- [53] Chimie 200.
- [54] R. Vali and S.M. Hosseini, "a First-principles study of structural, dynamical, and dielectric properties of A-La₂O₃", Computational Materials Science 31 (2004) 125-130.
- [55] J.B Cheng, A.D Li, Q.Y Shao, H.Q Ling, D. Wu, Y. Wang, Y.J. Bao, M Wang, Z.G Liu, N.B Ming, "Growth and characteristics of La₂O₃ gate dielectric prepared by low pressure

Références


- Metalorganicchemical vapor deposition”; Applied Surface Science 233(2004)91-98.
- [56] V. Capodici, F. Wiest, T. Sulima, J. Schulze, I. Eisele, “Examination and evaluation of La_2O_3 as gate dielectric for sub-100 nm CMOS and DRAM technology”, Microelectronics Reliability; 45 (2005) 937–940.
- [57] S. Ohmi, C. Kobayashi, I. Kashiwagi, C. Ohshima, H. Ishiwara, and H. Iwai, “Characterization of La_2O_3 and Yb_2O_3 Thin Films for High-k Gate Insulator Application”, Journal of the Electrochemical Society, 150 (2003) 134-140.
- [58] S. S. Kale, K. R. Jadhav, P. S. Patil, T.P. Gujar, C. D. Lokhande, “Characterizations of spray-deposited lanthanum oxide(La_2O_3) thin films”, Materials Letters,59(2005)3007-3009.
- [59] N. K. Park, D. K. Kang, B.-H. Kim, S. J. Jo and J. S. Ha, Electrical properties of La_2O_3 thin films grown on TiN/Si substrates via atomic layer deposition, Applied Surface Science, 252 (2006) 8506–8509.
- [60] Gamal A.H. Mekhemer, Basma A.A. Balboul, “Thermal genesis course and Characterization of lanthanum oxide”; Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Asp. 181 (2001) 19–29.
- [61] X. Zhang, A.B. Walters, M.A. Vanmce, “ NO_x decomposition and reduction by methaneover La_2O_3 ”; Appl. Catal., B Environ. 4 (1994)237–256.
- [62] M. Nieminen, M. Putkonen, L. Niinisto, “Formation and stability of lanthanum oxidethin films deposited from b-diketonate precursor”; Applied Surface Science 174 (2001) 155-165.
- [63] S. Guha, E. Cartier, M.A. Gribelyuk, N.A. Borjarczuk and M.A. Copel, “Atomic beam deposition of lanthanum- and yttrium-based oxide thin films for gate dielectrics”; Appl PhysLett 77 (2000) 2710-2713.
- [64] P. Pisecny, K. Husekova, K. Frohlich, L. Harmatha, J. Soltys, D. Machajdik, J.P. Espinos, M. Jergel, J. Jakabovic, “Growth of lanthanum oxide films for application as a gate dielectric in CMOS technology”; Materials Science in Semiconductor Processing 7 (2004)231–236.
- [65] S. Wang, W. Wang, Y. Qian, Thin Solid Films 372 (2000) 50–53.
- [66] J.C. Yang, Z.R. Nie, Y.M. Wang, Appl. Surf. Sci. 215 (2003) 87–95.
- [67] Z. Khaled Mémoire de fin d’étude en Master Intitulé : Elaboration et Caractérisation des nano poudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel. 2013-2014.
- [68] S.Roguai, A. Djelloul ‘Croissance des couches minces de ZnO, $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ et $\text{Zn}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{M}_{0.05}\text{O}$ (M = Al, Cu, Cd, Na), propriétés et applications’. Thèse de Doctorat (Janvier 2015).

Références

- [69] Mémoire de fin d'études Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D) Réalisé par : Siad Naima. « Elaboration et étude des propriétés catalytiques des couches minces de ZnO: Sn. » 10/07/2021.
- [70] Adem. Elaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semi-conductrices et transparentes d'oxyde de zinc : perfectionnement du système de dépôt. Thèse de magistère, Université d'Oum El-Bouaghi, (2007).
- [71] O. Kijatkina, M. Krunk, A. Mere, B. Mahrov and L.Dloczik, Thin Solid Film 431-432 (2003)105-109.
- [72] T. Terasako, S.Shirakata and T. Kariya, Thin Solid Film 420-421 (2002)13-18.
- [73] M.O.Abou Helal and W.T. Seeber; Journal of Non Cryst.Solid 218 (1997)139-145.
- [74] A.Ortiz, M.Garcia, J.C. Alonso, C. Falcony and J.A. Hernandez, Thin Solid Film 293 (1997)103-107.
- [75] H. Benamra, « El Elaboration et Caractérisations Physico-chimiques des Couches Minces de Sulfure de Zinc (ZnS) En Vue d'applications Photovoltaïques thèse magister, Université Mohamed Kheider-Biskra, 2013.
- [76] Jonas Roux-Briffaud MP1 A2. La Thermoélectricité. (2008). [cf. p. viii, 1, 2].
- [77] M. Alais. Thermoélectricité. Encyclopædia Universalis France, (2018). [cf. p. 1].
- [78] D. Boudemagh. Synthèse et Étude de Matériaux Thermoélectriques du Système $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$. Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, (2010). [cf. p. 1].
- [79] S.H. Wemple, M. Di Domenico, Phys. Rev. B3 (1971) 1338–1351.
- [80] Q.H. Li, D.L. Zhu, W.J. Liu, Y. Liu, X.C. Ma, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 2922–2926.
- [81] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, R. Shiroki, K. Tamura, T. Yasuda, H. Koinuma, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 1237–1239.
- [82] R. Swanepoel, J. Phys. E. Sci. Instrum. 16 (1983) 1214–1222.
- [83] A.K.S. Aqili, A. Maqsood, Appl. Opt. 41 (1) (2002) 218–224.
- [84] Mémoire de fin d'études Elaboration et étude des propriétés optiques des couches minces ZnO, et ZnO dopée au cobalt, $Zn(1-x)Co_xO$ [$x=1\%, 3\%, 5\%, 9\%$] Réalisé par : -Hoggas Naoual - Bellaà Rabab (2017).

Références

- [85] H.S. Lee, J.Y. Lee, T.W. Kim, D.W. Kim, W.J. Cho, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 3525–3528.
- [86] A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed, A.A. Ibrahim, *Appl. Surf. Sci.* 252 (22) (2006) 7844–7848.
- [87] D. K. C. MacDonald, *Thermoelectricity: an introduction to the principles* (Wiley, New York, London, 1962).
- [88] A. Z. Barasheed, S. R. S. Kumar, and H. N. Alshareef, *J. Mater. Chem. C.* 1 (2013) 4122.
- [89] O. Bierwagen, *Semicond. Sci. Technol.* 30 (2015) 024001.



Résumé

KE20116

Résumé

Les couches minces d'oxyde de ZnO, Zn_(1-x)La_xO [2%,5%,10%,15%] ont été déposées par la technique de spray pyrolyse sur des substrats en verre à une température de 450°C.

Notre intérêt consiste à étudier l'influence de taux de dopage sur les différentes propriétés optiques, et électriques.

Pour cela, nous avons utilisé la spectrométrie UV- Visible dans la gamme spectrale allant de 190 à 1100 nm pour étudier les propriétés optiques. L'analyse des spectres de transmittance nous a permis de déterminer l'épaisseur, l'indice de réfraction ainsi que l'énergie gap optique des films. A partir des résultats obtenue nous avons déduit que les films de ZnO, LZO sont transparents avec une transmission optique de l'ordre de 80%-90% dans le visible, pour les valeurs énergétiques de gap optique sont stable et de 3.26 eV.

Pour les propriétés électriques, en mesurant le coefficient S de l'effet Seebeck dans l'intervalle de ΔT allons de 0-120°C.dans la gamme de $S = -319 \mu\text{V/K}$, $S = -333\mu\text{V/K}$, $S = -366 \mu\text{V/K}$, $S = -370 \mu\text{V/K}$, $S = -282 \mu\text{V/K}$, pour ZnO, Zn_{0,98}La_{0,02}O, Zn_{0,95}La_{0,05}O, Zn_{0,90}La_{0,10}O et Zn_{0,85}La_{0,15}O

Mots clés : ZnO, spray pyrolyse, coefficients Seebeck, propriétés optiques.

Abstract

Thin layers of ZnO, Zn_(1-x)La_xO [2%, 5%, 10%, 15%] oxide were deposited by the spray pyrolysis technique on glass substrates at a temperature of 450°C.

Our Interest consists in studying the influence of doping rate on the different properties optical and electrical.

For this, we used UV- Vis spectrometry in the spectral range from 190 to 1100 nm to study the optical properties. The analysis of the transmittance spectra allowed us to determine the thickness, the refractive index as well as the optical energy gap of the films. From the results obtained we deduced that ZnO, LZO films are transparent with an optical transmission of the order of 80%-90% in the visible, for the optical gap energy values are stable and of 3.26 eV.

For the electrical properties, by measuring the coefficient S of the Seebeck effect in the interval of ΔT going from 0-120°C. in the range of $S = -319 \mu\text{V/K}$, $S = -333\mu\text{V/K}$, $S = -366 \mu\text{V/K}$, $S = -370 \mu\text{V/K}$, $S = -282 \mu\text{V/K}$, for ZnO, Zn_{0,98}La_{0,02}O, Zn_{0,95}La_{0,05}O, Zn_{0,90}La_{0,10}O and Zn_{0,85}La_{0,15}O

Keywords:

ZnO, spray pyrolysis, Seebeck coefficients, optical properties.

ملخص

تم ترسيب [2%,5%,10%,15%] من طبقات اكسيد الزنك رقيقة بواسطة تقنية الانحلال الحراري بالرش على ركائز زجاجية عند درجة حرارة 450 درجة مئوية. ينصب اهتمامنا على دراسة تأثير معدل المنشطات على الخصائص البصرية و الكهربائية المختلفة.

لهذا الغرض, استخدمنا قياس الطيف بالاشعة المرئية و فوق البنفسجية في النطاق الطيفي من 190 الى 1100 نانومتر لدراسة الخصائص البصرية. سمح لنا تحليل اطياف النفاذية بتحديد السماكة و معامل الانكسار و كذلك فجوة الطاقة الضوئية للاغشية. من النتائج التي تم الحصول عليها استنتجنا ان اغشية ZnO و LZO شفافة مع انتقال بصري من 80% الى 90% في المرئي, لان قيم طاقة الفجوة الضوئية ثابتة 3.26 إلكترون فولط.

بالنسبة للخصائص الكهربائية, عن طريق قياس المعامل S لتأثير Seebeck في الفترة الزمنية ل ΔT من 0-120 درجة مئوية. في نطاق

$S = -319 \mu V/K$, $S = -333 \mu V/K$, $S = -366 \mu V/K$, $S = -370 \mu V/K$, $S = -282 \mu V/K$ ل ZnO, $Zn_{0,98}La_{0,02}O$, $Zn_{0,95}La_{0,05}O$, $Zn_{0,90}La_{0,10}O$ و $Zn_{0,85}La_{0,15}O$

الكلمات المفتاحية :

اكسيد الزنك, الانحلال الحراري بالرش, معاملات سيببك, الخواص البصرية.