

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب
Université –Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de Technologie
Département des Sciences de la Matière



Projet de Fin de Cycle
Pour l'obtention du diplôme de Master en: Physique
Domaine : Sciences de la Matière
Filière : Physique
Spécialité : Physique des matériaux

Thème

**Synthèse et étude des propriétés optiques de Couches
d'Oxydes métalliques et Applications photovoltaïques**

Présenté Par : **Mlle** ADADA Mama

Encadrante :

Dr. BOUCHENAK KHELLADI Nesrine

MCB

UAT.B.B

Co Encadrant :

Dr. CHIALI Anisse

MCA

ESSAT

Soutenu le :26/06/2023

Devant le jury :

Présidente : Dr LACHACHI Zoubida

MCB

UAT.B.B

Examinatrice : Dr FEKIH Zakia

MCB

UAT.B.B

Année Universitaire 2022/2023

Remerciements

Je remercie d'abord à Allah le tout puissant et miséricordieux de m'avoir donné la force et la patience pour terminer ce travail.

Je voudrai tout d'abord adresser tous ma gratitude à m'encadreur de ce mémoire Dr BOUCHENAK KHELADI Nesrine enseignante chercheur à Université Belhadj Bouchaib Ain Temouchent pour sa patience, sa disponibilité et pour ses conseils concernant mon projet de fin d'étude et elle a grandement facilité mon travail.

Je remercie également ma présidente du jury: Dr Z. LACHACHI d'avoir honoré par sa présence en acceptant la présidence du jury et l'examinatrice Dr Z. FEKIH d'avoir accepté d'évaluer et d'examiner mon travail.

Je tiens à exprimer mes plus profonds remerciements à mon Co-Encadrant Monsieur CHIALI Anisse pour m'avoir accueilli au laboratoire (URMER) de l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen et pour m'avoir donné la chance de réaliser ce travaille, pour les compétences scientifiques qu'il a partagé avec moi et pour sa disponibilités.

Dédicace :

A mes chers parents cette dédicace est un hommage à votre amour inconditionnel, vous êtes les piliers qui ont fonctionné la personne que je suis aujourd'hui. Depuis le tout début, vous avez été mes premiers enseignants, mes premiers modèles et mes plus grands supporters. Vous m'avez inculqué des valeurs telles que la persévérance, l'ambition et l'intégrité, qui ont été les fondements de ma réussite jusqu'à présent. Votre confiance en mes capacités m'a donné la force de croire en moi-même et de poursuivre mes rêves, même lorsque les défis semblaient insurmontables. Maman, tu es la source de tendresse et de douceur qui a éclairé mon chemin depuis le tout début. Papa tu es mon modèle de courage. Ensemble vous formez une équipe formidable je vous aime.

A mes chères sœurs Sohir, kheira et souad et mon cher frère Youcef, vous êtes bien plus que des membres de ma famille, vous êtes mes confidents, mes alliés et mes plus grands soutiens

A ma princesse Tasnime tu es une personne spéciale dans ma vie je t'aime trop.

A Nouara au fil des pages de ma mémoire, tu t'es inscrit comme un chapitre précieux, remplis des souvenirs et d'émotions qui illuminent ma vie. Aujourd'hui, je souhaite te rendre hommage travers cette dédicace, témoignant de notre amitié indéfectible et de l'impact profond que tu as eu sur mon existence

A Mounir ; je dédie ces mots avec amour et gratitudes infinie, il est difficile d'exprimer pleinement l'importance que tu as dans ma vie, mais à travers ce mémoire, je veux te rendre hommage et te remercie du fond du cœur. Ta foi en mes capacités, tes encouragements inconditionnels et ta confiance en moi ont été des cadeaux précieux. Tu m'as donné l'assurance nécessaire pour poursuivre mes rêves, même lorsque je doutais de moi-même. Grace à toi, j'ai appris à croire en mes propres talents et à repousser mes limites ...Merci Mounir ... A lhaj et lhaja par le biais de cette dédicace, je tiens à exprimer toute ma gratitude et mon admiration envers vous deux.

A mes collègues de travail et surtout Khadidja, Nawel et Hayat vous êtes bien plus que des collègues, vous êtes devenus une seconde famille et des amies précieuses

Liste des figures

Chapitre I : Couches minces et techniques de dépôt

Figure I.1: Présentation des principaux procédés de dépôt de couches mince	8
Figure I.2: Schéma conventionnel d'une évaporation thermique	9
Figure I.3: Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser	11
Figure I.4: Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique	12
Figure I.5 : Le réacteur standard de la CVD	13
Figure I.6: Schéma de principe d'un réacteur LPCVD	14
Figure I.7: Réacteur plasma à platine porte – substrats horizontale	15
Figure I.8 : Dispositif expérimental de dépôt par spin coating	16
Figure I.9 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse	16
Figure I.10: Dispositif expérimental de dépôt par électrodéposition	17

CHAPITRE II : L'oxyde de Zinc : Propriétés et Applications

Figure II.1: Evolution du nombre de publications traitant de ZnO depuis 2000 à 2022	22
Figure II.2 : Représentations en bâton et en boule des structures du cristal de ZnO [11]. (a) hexagonal würtzite (B4), (b) structure sphalerite (B3), (c) Structure Rock–Salt (B1)	24
Figure II.3 : Exemples d'applications des électrodes transparentes	27
Figure II.4 : Schéma de la structure d'une cellule solaire	28
Figure II.5: Évolution du nombre de publications (bleu) et de brevets (rouge) par année et depuis 1920 jusqu'à 2011. Données concernant les publications obtenues à partir du moteur de recherche « Scopus » et pour les brevets à partir de la base de données « Orbit »	31

Chapitre III : Réalisation et Caractérisation des couches minces de ZnO/PVP déposées par voie Sol Gel

Figure III.1 : Etape de préparation de sol gel ZnO/PVP	39
Figure III.2 : (a) appareil de dépôt spin coating du sol gel ZnO/PVP (b) Image d'un échantillon de couche mince de ZnO/PVP transparente sur substrat de verre	40
Figure III.3: Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman, ν_0 correspond à la fréquence d'excitation du laser, ν_{vib} correspond à la fréquence de vibration de la molécule analysée	42

Liste des figures

Figure III.4: Représentation schématique d'un spectromètre Raman	43
Figure III.5 : Microscope Raman LabRAM HR Evolution – HORIBA	43
Figure III.6: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible	45
Figure III.7 : Spectre des intensités Raman des composés ZnO/PVP pour différents temps de dépôt	47
Figure III.8: Spectre d'absorbance des couches minces de ZnO/PVP pour différentes épaisseurs.....	48
Figure III.9: Spectre de transmission optique des couches minces de ZnO /PVP pour différentes épaisseurs.....	49
Figure III.10: Détermination du gap optique des couches minces du ZnO/PVP pour différents temps de dépôt	50

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	2
Bibliographie	4
Chapitre I : Couches minces et techniques de dépôt	
I.1- Introduction	6
I.2- Notion sur les couches mince	6
I.2.1- Définition d'une couche mince	6
I.2. 2-Etapes de formation et croissance d'une couche mince	7
I.3- Quelques méthodes de dépôt de couches minces	7
I.3.1-Les méthodes de dépôt par voix physique PVD	8
I.3.1.1- Evaporation sous vide	8
I.3.1.2- Ablation laser	9
a-PLD avec des lasers de durée d'impulsion nanoseconde	9
b-PLD avec des lasers de durée d'impulsion femtoseconde	10
I.3.1.3- La pulvérisation cathodique ou canon à électrons	11
I.3.2- Procédés de dépôt par voie chimique : (en milieu de gaz réactif)	11
I.3.2.1- Dépôt chimique en phase vapeur CVD	12
I.3.2.2- Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression LPCVD	13
I.3.2.3- Dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma PECVD	13
I.3.3- Les méthodes de dépôt par voie chimique (en milieu liquide)	14
I.3.3.1- La voie sol-gel	14
I.3.3-2- Spray pyrolyse	15
I.3.3.3- Electrodeposition (Bain chimique CBD)	16
Bibliographies	18

CHAPITRE II : L'oxyde de Zinc : Propriétés et Applications

II.1- Introduction	21
II.2- Les Oxydes Transparents Conducteurs	21
II.3- L'oxyde de zinc	22
II.3.1- Le choix du ZnO	22
II.3.2- Intérêt technologique de ZnO	22
II.3.3- Propriétés générales de l'oxyde de zinc	23
II.3.3.1- Propriétés physiques	23
II.3.3.2- Propriétés structurales	24
II.3.3.3- Propriétés électriques	25
II.3.3.4- Propriétés optiques et luminescence	25
II.3.4-Domains d'applications de l'oxyde de zinc	26
II.3.4.1- Les capteurs de gaz	26
II.3.4.2-Les électrodes transparentes	27
II.3.4.3- Les dispositifs piézoélectriques	27
II.3.4.4-Les cellules solaires	28
II.3.4.5- Les diodes électroluminescentes et les lasers	29
II.3.4.6- Protection UV	29
II.3.5- Utilisation de l'oxyde de zinc en couche mince	30
II.3.6- Synthèse de l'oxyde de zinc en couche mince	31
II. 4-Conclusion	32
Bibliographie	33

Chapitre III : Réalisation et Caractérisation des couches minces de ZnO/PVP déposées par voie Sol Gel

III.1-Introduction	38
III.2- Elaboration des couches minces de ZnO/PVP par voie sol gel	38
III.2.1- Choix de la technique de dépôt	38

III.2.2- Préparation de la solution	38
III.2.3- Préparation des substrats	39
III.2.3.1- Choix du substrat de dépôt	39
III.2.3.1- Nettoyage des substrats	39
III.2.4- Dépôt des couches minces par spin coating	40
III.3- Méthodes de caractérisation des couches minces de ZnO/PVP	41
III.3.1- Spectroscopie Raman	41
III.3.1. 1- Principe de fonctionnement	41
III.3.1. 2- Appareillage	43
III.3.2- Spectrophotométrie UV/VIS/NIR	44
III.3.2.1- Principe du fonctionnement	45
III.4- Caractérisation optique des couches minces de ZnO/PVP déposée par voie sol-gel (spin coating)	46
III. 5 Conclusion	51
Bibliographie	52
Conclusion Générale	54

Introduction Générale

Introduction Générale :

Les oxydes métalliques jouent un rôle essentiel dans l'élaboration des cellules photovoltaïques, puisque ces matériaux permettent de réaliser des couches minces transparentes et ainsi augmenter le rendement des cellules photovoltaïques grâce à leurs propriétés importantes. Le TiO_2 , le ZnO , le SnO_2 ont été employés car leurs propriétés optiques, électroniques et structurales sont particulièrement bien adaptées aux cellules solaires. Ces couches transparentes sont obtenues par voie chimique, se présente sous forme d'une couche mince dopé ou non, composée de grains de taille nanométriques. Les propriétés optiques de ce composant sont étudiées et optimisées en vue de son intégration dans des cellules solaires commerciales[1].

Du point de vue industriel, Les TCO avec ses défauts et ses insuffisances, continuera de dominer l'industrie des oxydes transparents et conducteurs dans un futur proche. L'utilisation des TCO peut être hésitante et son cout. En conséquence, un regain d'effort est entrepris pour obtenir un conducteur transparent compétitif pouvant égaliser ou surpasser les performances des TCO grâce au couches minces dopées et mix matériaux et multicouches [2].

Les études portées sur les oxydes transparents et conducteurs TCO ont attiré l'attention de nombreux chercheurs à cause de leurs diverses applications dans l'industrie de la microélectronique, mécanique, optoélectronique, traitement de surface et surtout en photovoltaïque etc. grâce à leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible. Les matériaux en oxydes métalliques déposés en couches minces tels que le TiO_2 et le ZnO sont connus depuis longtemps. D'autre part, les revêtements des surfaces par les matériaux semi-conducteurs trouvent de larges champs d'applications à cause de leur stabilité et leur dureté qui sont nettement supérieures à celles des couches métalliques. L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (OTC). La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ses composants font de lui un candidat idéal comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin [3].

L'objectif fondamental de nos travaux de recherche est d'optimiser les propriétés optiques composants de base des cellules solaires à base de ZnO/PVP et ce selon un procédé élaboré, par voie sol-gel de couches de ZnO/PVP dans différentes conditions expérimentales pour déterminer la structure caractériser les dépôts obtenus et caractériser leurs propriétés

optiques pour optimiser les paramètres réalisons nos cellules solaires.

Grâce à la convention cadre signée en 2022, par les recteurs de l'Université Belhadj Bouchaib et l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, les préparations chimiques et caractérisations optiques sont réalisés au niveau de l'Unité Matériaux et énergies renouvelables (URMER) de l'université de Tlemcen. Les couches minces seront déposées par la méthode spin coating.

Les propriétés optiques sont étudiées par spectrophotométrie UV/VIS/NIR, Spectroscopie Raman.

Nous avons rédigé ce travaille en trois chapitres comme suit :

Le premier chapitre est consacré au procédés de production des couches minces, nous exposons deux classes principales de procédés de production de couches minces : les méthodes physiques et les méthodes chimiques.

Le deuxième chapitre introduit les oxydes conducteurs transparents, d'où la grande partie de ce chapitre concerne l'oxyde de zinc (propriétés physiques, structurale et optiques).

Dans le troisième chapitre, nous allons caractériser les principales grandeurs optiques des couches minces de composé ZnO/PVP déposées par voie sol-gel. Cette étude portera sur plusieurs dépôts et considérera l'influence d'épaisseur sur les propriétés citées ci-dessus.

Ce chapitre comporte deux parties, dans la première partie, nous présentons les différentes étapes de réalisations des couches minces de notre composé par voie sol-gel. Nous décrivons également les méthodes adoptées pour les caractérisations de leurs propriétés optiques.

Dans la deuxième partie, comporte les résultats des caractérisations optiques et Raman des couches minces réalisées.

Bibliographie :

[1] Madhumitha, G., Elango, G., &Roopan, S. M. (2016). Biotechnological aspects of ZnO nanoparticles: overview on synthesis and its applications. *Applied microbiology and biotechnology*, 100, 571-581.

[2]Sharma, D. K., Shukla, S., Sharma, K. K., & Kumar, V. (2022). A review on ZnO: Fundamental properties and applications. *Materials Today: Proceedings*, 49, 3028-3035.

[3] Wang, Z., Bockstaller, M. R., & Matyjaszewski, K. (2021). Synthesis and applications of ZnO/polymer nanohybrids. *ACS Materials Letters*, 3(5),

Chapitre I :

Couches minces et techniques de dépôt

Chapitre I : Couches minces et techniques de dépôt

I.1- Introduction :

Les matériaux semi-conducteurs sous forme de couches minces sont particulièrement intéressants car ils ont de multiples applications, dont les électrodes transparentes, dispositifs photovoltaïques, dispositifs à ondes acoustiques de surface, revêtements à faible émissivité pour le verre architectural, divers capteurs de gaz et réflecteurs thermiques pour une visualisation avancée des cellules solaires. Les couches minces jouent un rôle important dans le développement nanotechnologie et nanoscience. Les cellules solaires sont une application importante. La recherche sur la technologie des couches minces du point de vue de la crise énergétique mondiale vise à convertir l'énergie du rayonnement solaire en électricité utile et constructive.

De nombreuses techniques de dépôt sont utilisées pour la construction de couches minces pour applications structurales, morphologiques et optiques.

Dans ce chapitre, nous nous référons aux méthodes les plus couramment utilisées pour obtenir des couches minces. Et les différentes applications.

I.2- Notion sur les couches minces :

I.2.1- Définition d'une couche mince :

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau, l'une des dimensions appelée l'épaisseur, a été considérablement réduite de sorte qu'elle est généralement exprimée en nanomètres. Cette très petite distance entre les deux surfaces entraîne des restrictions qui perturbent la plupart des propriétés physiques. La différence essentielle entre les matériaux en vrac et les matériaux en couches minces a en fait à voir avec le fait que dans l'état général, nous ignorons généralement les caractéristiques pour une bonne raison des propriétés, alors qu'en couches minces ce sont l'opposé : les effets liés aux surfaces limites peuvent prédominer. Évidemment, plus l'épaisseur sera fine, plus cet effet bidimensionnel sera intensifié, au contraire, lorsque l'épaisseur de la couche mince dépasse un certain seuil, l'effet d'épaisseur devient minimisé, le matériau retrouvera les propriétés bien connues des matériaux solides.

Chapitre I : Couches minces et techniques de dépôt

I.2. 2-Etapes de formation et croissance d'une couche mince :

La formation et la croissance d'une couche mince peut généralement être divisées en trois étapes principales :

1. Préparation du substrat : avant de déposer la couche mince, il est essentiel de préparer le substrat de manière appropriée
2. Dépôt de couche mince : une fois que le substrat est prêt, la couche mince est déposée sur sa surface
3. Croissance et post-traitement : une fois que la couche mince est déposée, elle peut subir des processus supplémentaires pour améliorer ses propriétés et sa structure

I.3- Quelques méthodes de dépôt de couches minces :

Il existe plusieurs méthodes de dépôt de couches minces (figure I.1), chacune adaptée à un type de couche. Pour un matériau donné, il peut y avoir plusieurs méthodes efficaces, et le choix parmi ces méthodes peut dépendre de questions de compatibilité (possibilité de chauffer ou non le substrat, nature de la couche sous-jacente déjà déposée), et de coût de dépôt. Performances souhaitées en termes de dérive temporelle et thermique [1].

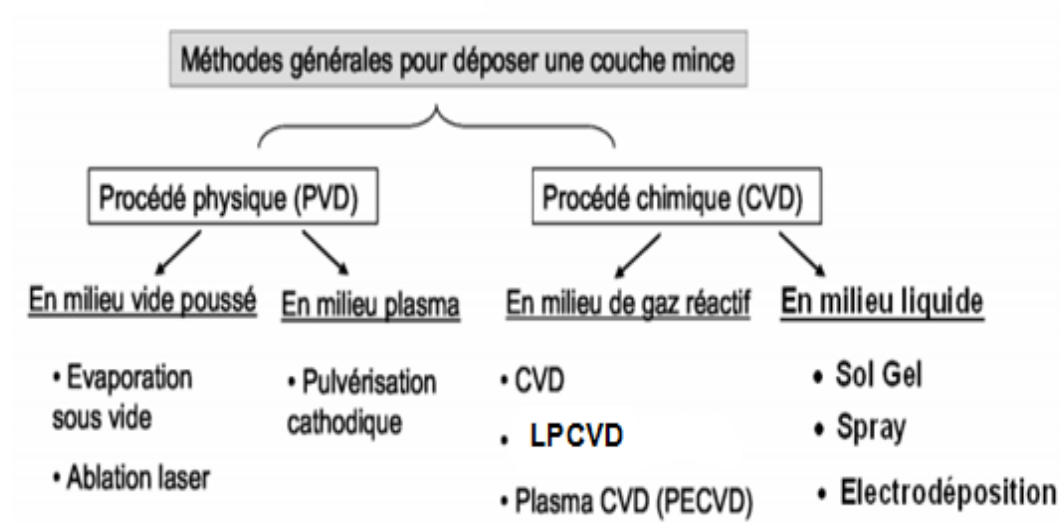


Figure I.1: Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces [2].

Chapitre I : Couches minces et techniques de dépôt

I.3.1-Les méthodes de dépôt par voix physique PVD :

Les méthodes de dépôt par voix physique PVD regroupent :

- 1) L'évaporation sous vide
- 2) L'ablation laser.
- 3) La pulvérisation cathodique.

I.3.1.1- Evaporation sous vide :

L'évaporation du matériau à déposer est obtenue par chauffage de l'une des manières suivantes (Figure I.2) : effet Joule, induction (couplage de générateurs haute fréquence), canon à électrons, faisceau ou arc laser. Afin d'augmenter la vitesse du film, l'évaporation est réalisée sous vide poussé (pression de l'ordre 10^{-3} à 10^{-4} Pa) [3].

Lorsque la pression n'est pas assez basse, les dépôts sont peu cohésifs et sont généralement amorphes. Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire de faire pivoter ou translater le substrat par rapport à la source s'évapore, résultant en un dépôt homogène d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces presque perpendiculaires au flux de vapeur [4]. D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés dans le processus d'évaporation sont :

- 1) Dissociation des oxydes.
- 2) Le matériau à évaporer réagit avec le matériau avec lequel il est en contact.
- 3) Dégazage, décomposition, micro-explosion de la matière à évaporer.
- 4) Il est difficile d'obtenir une couche d'alliage de même composition que l'alliage de départ.

Cependant, l'évaporation reste une méthode particulièrement populaire car elle produit matière très pure, plus la pression est faible plus elle est pure, procédé d'épitaxie par faisceau moléculaire [5 ,6].

Chapitre I : Couches minces et techniques de dépôt

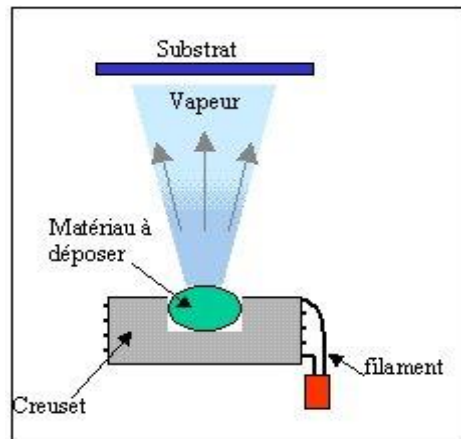


Figure. I.2: Schéma conventionnel d'une évaporation thermique.

I.3.1.1- Ablation laser :

L'ablation laser (Pulsed Laser Deposition, PLD) est une technique de dépôt utilisant un faisceau laser pulsé (voir Figure I.3). Le faisceau est focalisé sur une cible placée dans une enceinte à ultra-vide. Des impulsions laser permettent au matériau de se vaporiser sous forme de plasma. Par conséquent, les différents matériaux pulvérisés perpendiculairement à la cible se condensent sur les substrats vis-à-vis pour former un revêtement [7,8].

Cette technologie a plus de 20 ans et a prouvé son efficacité pour déposer une grande variété de matériaux [9]. Les avantages du PLD sont nombreux. Il s'agit d'un processus de laboratoire qui peut déposer une grande variété de composés de haute pureté allant des supraconducteurs à haute température aux matériaux durs. Le principal avantage de cette technique est qu'elle est déposée à température ambiante et peut donc être déposée sur tout type de substrat, des semi-conducteurs aux matériaux polymères [9].

Les lasers utilisés délivrent typiquement des impulsions courtes de durée nanoseconde 10^{-9} s ou des impulsions ultracourtes de l'ordre de la centaine de femtosecondes 10^{-15} s (parfois appelées sous-picosecondes).

a-PLD avec des lasers de durée d'impulsion nanoseconde :

Les lasers avec des durées d'impulsion nanosecondes sont souvent comparés aux lasers de type Ti: saphir avec des durées d'impulsion femtoseconde en raison de leur durée d'impulsion, mais surtout de la nature de l'interaction laser-matière qui en résulte. En effet, la zone affectée thermiquement (ZAT) générée par les impulsions nanosecondes lors de

Chapitre I : Couches minces et techniques de dépôt

l'interaction laser-matière est bien supérieure à celle des modes femtosecondes[10].Le principal inconvénient de ce procédé de dépôt est l'éjection de particules micrométriques lors de l'interaction laser-cible. Ces particules adhèrent alors à la surface, modifiant ainsi l'état de surface du matériau déposé. Par conséquent, il est difficile de déposer des couches minces uniformes sur des substrats à grande échelle ; en fait, c'est un processus très guidé qui dépend principalement de la taille et de la structure du panache de matériau éjecté.

b-PLD avec des lasers de durée d'impulsion femtoseconde :

La génération d'impulsions ultracourtes dans la gamme femtoseconde est relativement nouvelle puisque les premières sources laser ont été développées au début des années 1980. L'avènement d'une source femtoseconde en 1990 utilisant un solide comme milieu actif (cristal de saphir dopé au titane) a été un développement important pour diverses applications potentielles en physique, en chimie ou encore en biologie. La mise en œuvre de telles sources implique des équipements et des méthodes de travail très spécifiques. De plus, même si ces systèmes sont de plus en plus fiables, la maîtrise de la source est subtile mais nécessaire si les procédures de réglage et d'optimisation sont grandement simplifiées.Le procédé de dépôt de couches minces par ablation laser femtoseconde est une technologie relativement nouvelle actuellement en plein développement.

L'un des avantages de l'utilisation de lasers à durée d'impulsion femtoseconde réside notamment dans la répartition énergétique des espèces dans le panache de plasma. Lors de l'utilisation de lasers à durée d'impulsion femtoseconde, les particules de la taille d'un micron apparaissent plus petites et surtout moins nombreuses par rapport aux lasers à durée d'impulsion nanoseconde [11, 12].

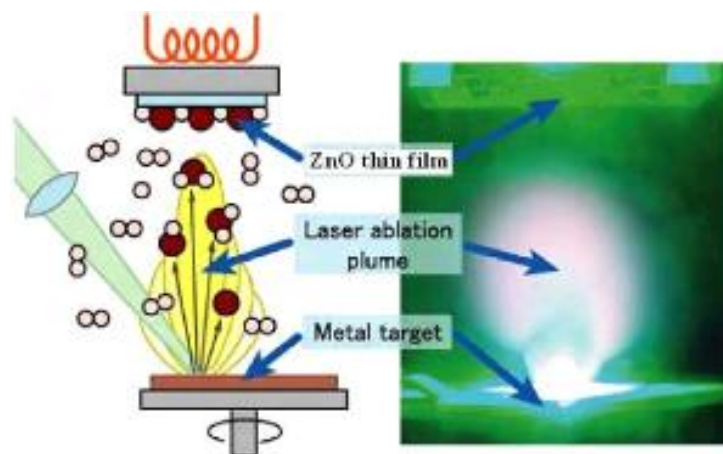


Figure I.3: Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.

Chapitre I : Couches minces et techniques de dépôt

I.3.1.3- La pulvérisation cathodique ou canon à électrons :

Dans cette méthode, le substrat est placé dans une enceinte contenant un gaz (généralement Argon) à basse pression, provoquant une décharge dans celui-ci (Figure I.4). 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) [13,14].

Sous l'influence des ions accélérés, des atomes sont arrachés de la cathode et se déposent sur le substrat. Dans certains cas, un gaz est introduit dans l'enceinte en plus de l'argon qui va réagir chimiquement avec les atomes broyés pour former le matériau souhaité. Nous avons donc une pulvérisation réactive. Cette approche conduit à des dépôts et couches de faible résistivité avec une bonne stoechiométrie, avec une transmission moyenne dans le visible [15].

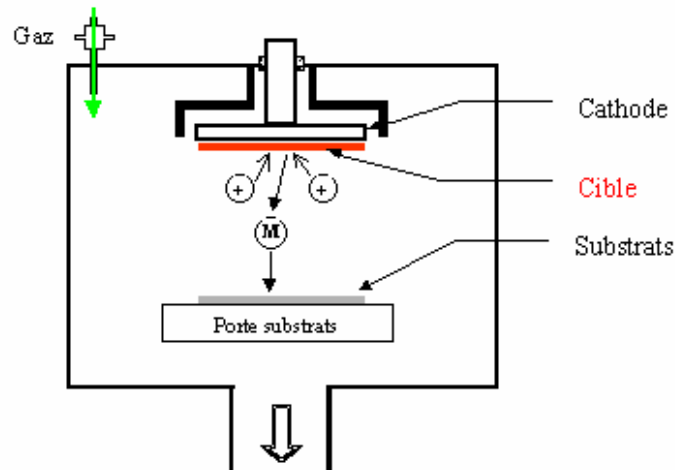


Figure. I.4: Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [16].

I.3.2- Procédés de dépôt par voie chimique : (en milieu de gaz réactif) :

Les méthodes chimiques permettent la génération de dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former des films solides qui sont déposés sur un substrat.

Les méthodes de synthèse les plus couramment utilisées sont :

- Dépôt chimique en phase vapeur CVD (dépôt chimique en phase vapeur).
- Dépôt chimique en phase vapeur basse pression LPCVD (dépôt chimique en phase vapeur basse pression).

Chapitre I : Couches minces et techniques de dépôt

- Plasma PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) dépôt chimique en phase vapeur assisté.

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de couches minces sans recourir à un recuit, de pouvoir contrôler la composition lors du dépôt, de réaliser des dépôts d'épaisseur et de composition uniformes et d'avoir une excellente adhérence [17].

Cependant, les inconvénients de ces techniques sont que les films sont contaminés par des résidus de précurseurs et que les températures de réaction sont généralement élevées.

I.3.2.1- Dépôt chimique en phase vapeur CVD :

La technique de dépôt chimique, également connue sous le nom de dépôt chimique en phase vapeur CVD, permet le dépôt sur des substrats chauffés par la décomposition de précurseurs gazeux. L'épaisseur des dépôts peut aller du micron à plus d'un centimètre, et la vitesse de dépôt peut varier de quelques microns à plusieurs dizaines de microns/heure (6 $\mu\text{m/h}$) [18].

Cependant, cette technique présente un inconvénient majeur. La limite de température que le substrat peut supporter. En pratique, le substrat doit être chauffé à une température généralement comprise entre 500°C et 2000°C selon le matériau à déposer, pour que la réaction chimique souhaitée puisse avoir lieu. Cependant, de nombreux matériaux ne peuvent pas être chauffés à ces températures sans détérioration ou modification des propriétés physiques [18].

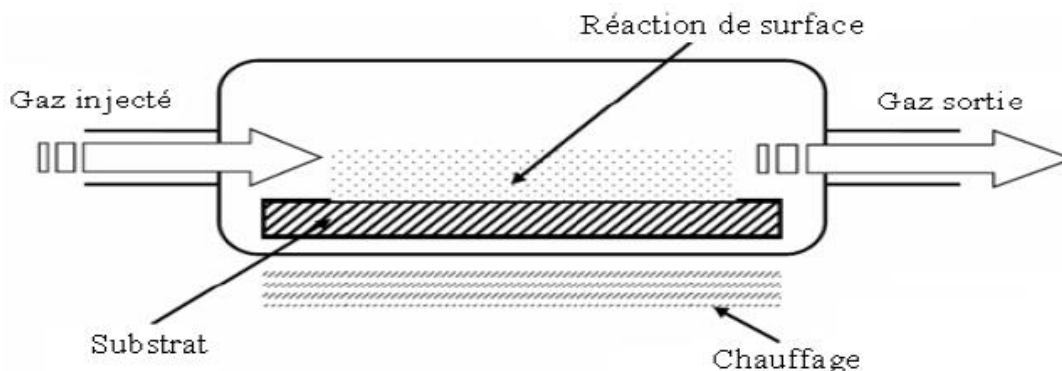


Figure I.5 : Le réacteur standard de la CVD. [19]

Chapitre I : Couches minces et techniques de dépôt

I.3.2.2- Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression LPCVD:

Une autre technique de dépôt chimique est la technique LPCVD (dépôt chimique en phase vapeur à basse pression) [20]. La technique implique un dépôt chimique en phase vapeur à basse pression. Ce dépôt est typiquement réalisé dans un four à parois chaudes à des températures autour de 500° à 600°C. Le gaz injecté réagit et synthétise le matériau à déposer.

Pour ce type de dépôt, les paramètres les plus importants sont la pression, la température et le type de gaz dopant utilisé. La morphologie du matériau dépend de ces paramètres, qui déterminent également les propriétés électriques.

Le principe de cette méthode de dépôt est présenté dans la figure I.6.

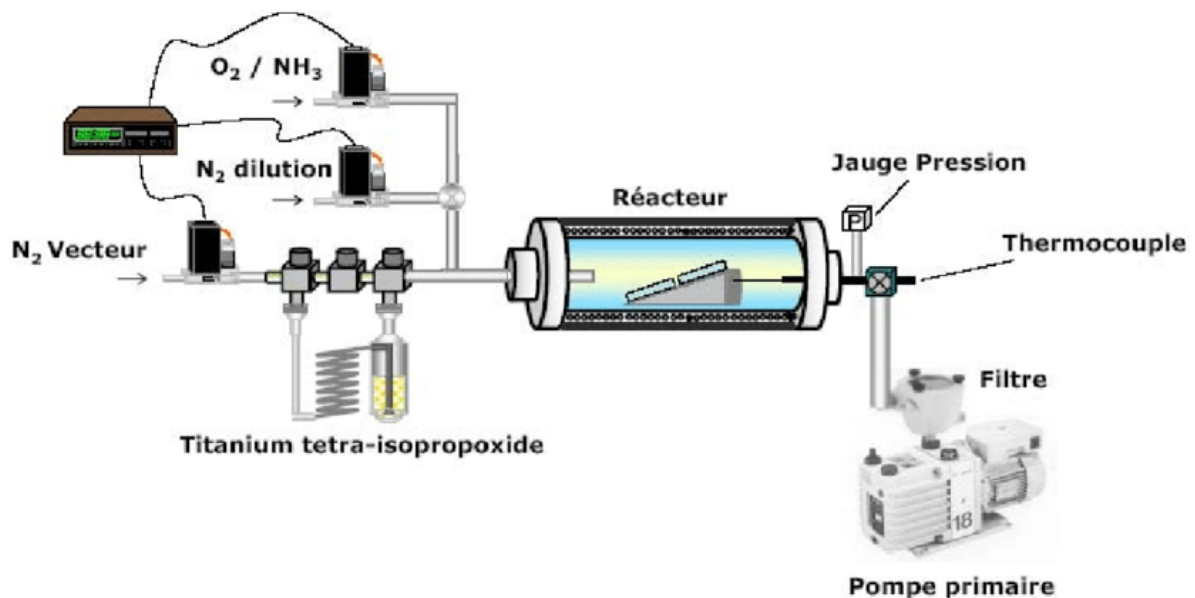


Figure I.6: Schéma de principe d'un réacteur LPCVD. [21]

I.3.2.3- Dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma PECVD :

Le procédé chimique assisté par plasma, le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), est une technique qui génère des dépôts solides par des précurseurs gazeux assistés par décharge et des réactions chimiques [16]. Ces chocs peuvent être de différents types :

- Soit un plasma thermique, tel qu'un arc à pression atmosphérique.

Chapitre I : Couches minces et techniques de dépôt

- Soit des plasmas froids comme les décharges d'entretien basse tension (alternatives) : décharges basse fréquence, radiofréquence ou micro-onde.

Le principal avantage du PECVD par rapport au CVD est qu'il peut déposer des couches sur des substrats maintenus à des températures relativement basses ($< 300^{\circ}\text{C}$). La principale limitation du PECVD est la difficulté de déposer des matériaux purs. Du fait de la température relativement basse du substrat, le gaz produit par la réaction n'est pas désorbé et donc incorporé dans la couche. De plus, les interactions plasma-substrat peuvent conduire à des inhomogénéités ou à des phénomènes de décharge de pointe dans des parties de géométries complexes.

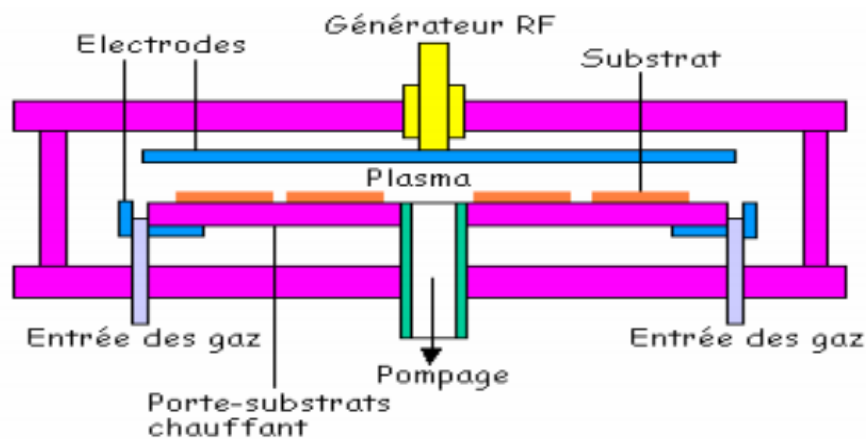


Figure I.7: Réacteur plasma à platine porte – substrats horizontale [17]

I.3.3- Les méthodes de dépôt par voie chimique (en milieu liquide) :

I.3.3.1- La voie sol-gel :

Le procédé sol-gel est l'une des méthodes chimiques pour préparer de tels matériaux oxydes métalliques tels que la céramique et le verre. Il est d'abord inclus dans le développement d'une suspension stable de précurseurs chimiques en solution (SOL). Ces "terres" vont évoluer pendant l'étape de gélification en raison des interactions entre les substances en suspension et des solvants pour produire un réseau solide 3D prolongé dans le milieu liquide. Le système est alors dans l'état "FREEZE". Puis ces gels dits "humides"

Chapitre I : Couches minces et techniques de dépôt

conversion en matière sèche amorphe par évacuation du solvant (on obtient alors l'aérogel) soit par simple évaporation à pression atmosphérique (xérogel).

Le dépôt lui-même peut il se fait de deux manières différentes :

- Le " spin-coating " ou centrifugation (figure I.8) : consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt [22].
- Le " dip-coating " ou trempé : procédé moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt [23].

Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation

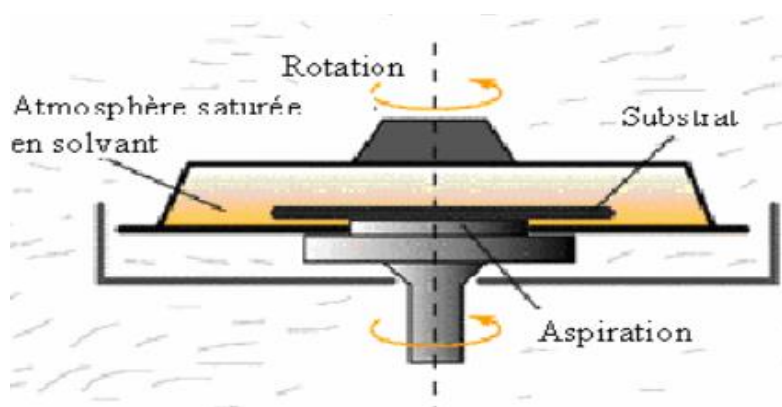


Figure I.8 : Dispositif expérimental de dépôt par spin coating [17]

I.3.3-2- Spray pyrolyse :

Dans cette technique représentée sur la figure. I.9, des solutions de différents composés actifs sont évaporées puis pulvérisées sur un substrat chauffé à l'aide d'un atomiseur. La température du substrat peut activer la réaction chimique entre les composés. La technique de pyrolyse par pulvérisation ne nécessite pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité. Cette méthode a été utilisée pour le dépôt de films poreux.

Chapitre I : Couches minces et techniques de dépôt

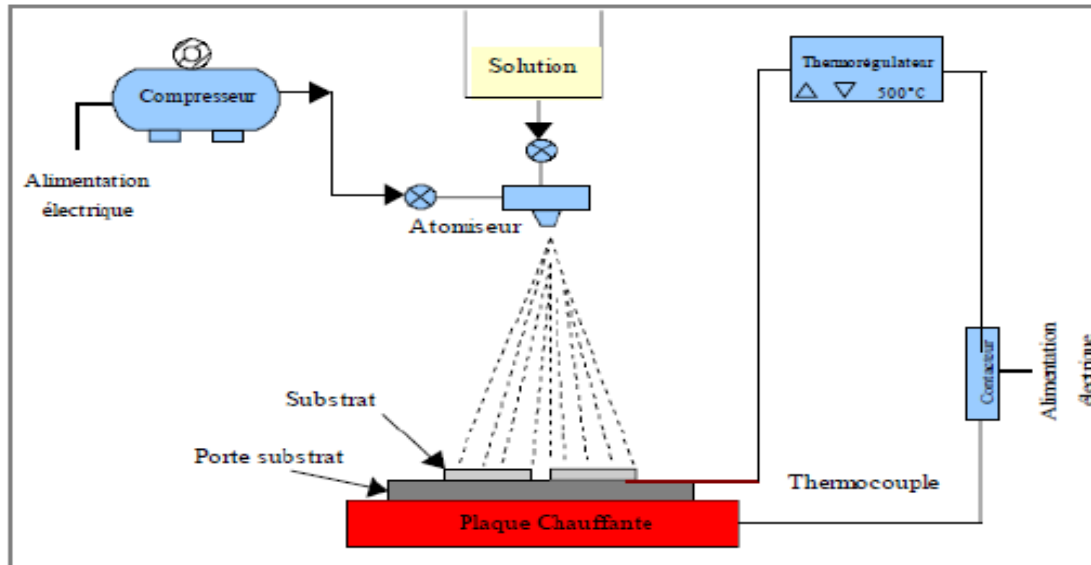
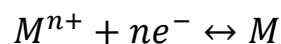


Figure I.9 : Diagramme schématisé d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse. [24]

I.3.3.3- Electrodeposition (Bain chimique CBD) :

Le principe de l'électrodeposition est simple : c'est l'électrolyse. Ce sont des réactions redox déclenchées par une source de courant [25]. Cette méthode électrochimique est généralement réalisée à l'aide de bains de galvanoplastie traditionnels (Figure I.10)

Dans la plupart des cas, l'électrolyseur est l'élément critique de la cellule. Il contient des sels métalliques appropriés (des sulfates, des chlorures ou d'autres sels). Le substrat (électrode de travail) sur lequel le dépôt de métal doit avoir lieu constitue la cathode de l'ensemble électrolytique, dans laquelle la solution d'électrolyte contient des ions métalliques M^{n+} chargés positivement. La polarisation des électrodes va faire migrer ces ions vers la cathode. Les ions métalliques sont neutralisés par les électrons apportés par la cathode et se déposent sur la cathode sous forme de métal M après la réaction :



Le dépôt de métal peut être effectué à un potentiel appliqué correspondant au pic de réduction d'ions, ou par balayage continu. Elle dépend principalement du matériau, de l'électrolyte et du milieu réactionnel (solvant, PH, concentration)[17].

Chapitre I : Couches minces et techniques de dépôt

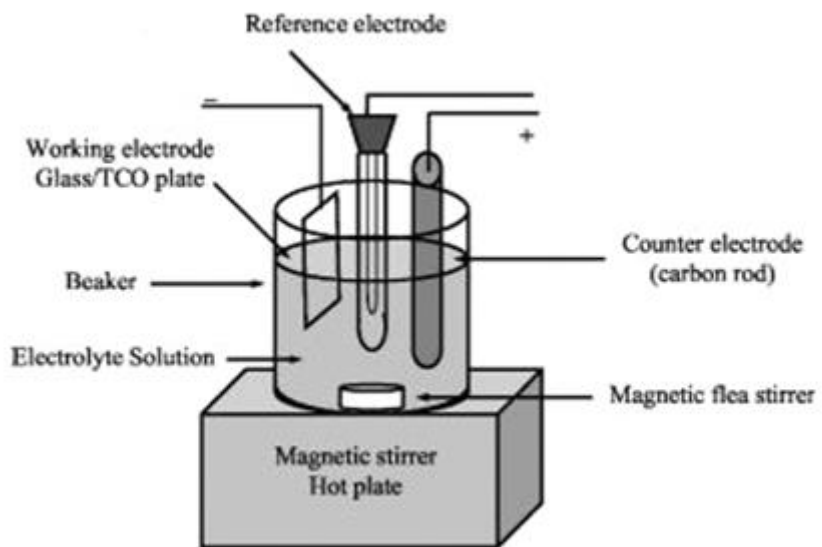


Figure I.10: Dispositif expérimental de dépôt par électrodéposition [17]

Chapitre I : Couches minces et techniques de dépôt

Bibliographies:

- [4] T. Matsushima, thèse (Univ. d'Osaka, Japon, 1991) p. 49.
- [2] Géraldine HUERTAS « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pou des Couches Minces Micro batteries au Lithium » Thèse de doctorat.
- [3]A. Benzagouta, Thèse de doctorat, Université de Constantine (2004).
- [4]S. J. Chen, J.G.Ma, D.X. Zhao, Z.Z. Zhi, Y.M. lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fa Journal of Crystal Growth 240 (2002) 467-472.
- [5]J.JacqueBessot,S.Audisio,Techniquesdel'ingénieur;traitementdesurfaceM5,4 (1989), 1655-1660.
- [6] D. Dijkkamp, Y. H. Min-Lee et W.L.Mc, Appl. Phys.Lett.51, (1987) 619.
- [7]C. Germain, « Etude du panache créé lors de l'interaction entre le faisceau d'un laser U.V. et une cible de carbone. Application à la réalisation de couches minces. », Thèse, Université de Limoges, (1993), 237 pages.
- [8]F. Davanloo, E.M. Juengerman, D.R. Jander, T.J. Lee and C.B. Collins, « Amorphous diamond films produced by a laser plasma source », J. Appl. Phys. 67 (4) (1990), p 20812087.
- [9]D.B. Chrisey and G.K. Hubler. « Pulsed laser deposition of thin films ». John Wiley & Sons, Inc., 1994. 613 pages. ISBN 0-471-59218-8.
- [10] R. Le Harzic, « Etude des procédés laser femtoseconde pour le micro-usinage à effets thermiques limités », Thèse, Université Jean Monnet de Saint-Etienne, (2003), 229 pages.
- [11] F. Qian, V. Craciun, R.K. Singh, S.D. Dutta and P.P. Pronko, « High intensity femtosecond laser deposition of diamond-like carbon thin films », J. Appl. Phys. 86 (4) (1999), p 2281-2280.
- [12] F. Garrelie, C. Jonin, E. Baubeau, E. Audouard, P. Laporte, A. Catherinot and C. Champeaux, « Femtosecond laser ablation of graphite : study of the plasma plume and thin films deposition », CLEO CFK5, May, 7-12th 2000, p 615.
- [13] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, Materials Letters 57 (2002)573-579.

Chapitre I : Couches minces et techniques de dépôt

[14] Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).

[15] Yan-mei Jiang, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud (1992).

[16] L. Tomasini (Sollac, Groupe Usinor), La Revue de Métallurgie-CIT (2001).

[17] N. BouchenakKhelladi , « Etude et Réalisation par voie Sol- Gel de couches minces de ZnO et nanostructures (ZnO / verres) pour l'optique et l'optoélectronique » , Thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 2014.

[18] A. Richardt et A.-M. Durand. « Les interactions ions énergétiques-solides ». PARIS : IN FINE, 1997. 383 pages. ISBN 2-84046-047-5.

[19] BH IBRAHIM, « The deposition of multilayer and gradient index thin films by MDEC RPECVD », Thèse de doctorat ,2007.

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

[21] TY-JOUR, AU-Sarantopoulos , PY Christos, « Photocatalyseurs à base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibres », janvier 2007

[22] I. Wuled Lengoro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, Jpn. J. Appl. Phys.(1998) pp. L 288–L 290.

[23] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000-1156. IEEE (1991).

[24] H. SLIMI, « Elaboration et caractérisation de couches minces co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation », Thèse de doctorat, Université de Sfax, 29 janvier 2019.

[25] H. BENAMRANI, Thèse de doctorat, Application à l'électronique moléculaire de couches minces des matériaux organiques ; Université Ferhat Abbas- Setif Algérie 2012.

Chapitre II :

L'oxyde de Zinc : Propriétés et Applications

Chapitre II : L'oxyde de Zinc : Propriétés et Applications

II.1- Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons des études de référence sur les oxydes conducteurs transparents, dont le ZnO. Nous résumerons quelques-unes des propriétés physiques de l'oxyde de zinc et ses différentes applications.

II.2- Les Oxydes Transparents Conducteurs :

La découverte des oxydes transparents conducteurs remonte au début du XXe siècle, lorsque Bädeker[1] a découvert que de fines couches d'oxyde de cadmium (CdO) déposées dans une chambre à décharge luminescente étaient à la fois conductrices et transparentes. Cette première observation a donné naissance à un nouveau sujet de recherche qui reste d'actualité un siècle plus tard. Plus tard, de nombreux matériaux oxydes transparents conducteurs sont apparus, notamment : In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Cd_2SnO_4 , CdSnO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), $\text{ZnO}:\text{Al}$, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{SnO}_2:\text{Cd}$, $\text{SnO}_2:\text{F}$, CdInOx , $\text{In}_2\text{O}:\text{F}$.. ETC.

L'obtention de tels matériaux, réalisant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un défi industriel important [2].

L'un des facteurs qui expliquent l'activité associée à une étude particulière est le nombre de publications liées à ces documents produites chaque année. Notons que l'oxyde de zinc est le plus récemment étudié. La figure II.1 montre l'évolution des publications sur l'oxyde de zinc [3]. Une explication peut provenir du fait que l'oxyde de zinc est également utilisé dans de nombreuses applications optoélectroniques, telles que les diodes électroluminescentes LED qui émettent dans la lumière ultraviolette.

Chapitre II : L'oxyde de Zinc : Propriétés et Applications

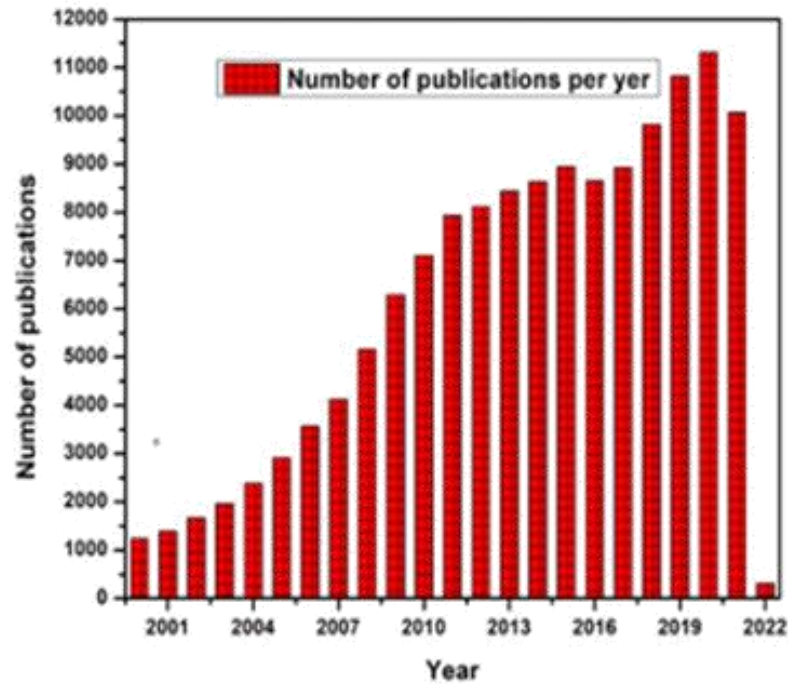


Figure II.1: Evolution du nombre de publications traitant de ZnO depuis 2000 à 2022[3].

II.3- L'oxyde de zinc :

II.3.1- Le choix du ZnO :

Les principaux avantages du ZnO sont sa composition non toxique (contrairement à l'indium dans l'ITO) et son abondance sur Terre. Ses atouts indéniables, car il réduit les coûts de production. De plus, ZnO est beaucoup plus stable que SnO₂ et ITO lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, et son transport de tels plasmons dégradent les performances optiques [4]. Dans de nombreux cas, la couche de silicium étant déposée sur la couche de TCO, la couche de TCO est nécessairement exposée à ce plasma.

II.3.2- Intérêt technologique de ZnO :

L'oxyde de zinc possède un ensemble de propriétés physiques qui peuvent trouver des applications dans l'électronique et l'optoélectronique. Mettre en œuvre la technologie de fabrication de couches minces de ZnO a été largement utilisée dans un large éventail de domaines. Nous évoquerons le domaine des composants électroniques, à savoir les transducteurs pour capteurs, l'optique, la décoration et la protection de surface,

Chapitre II : L'oxyde de Zinc : Propriétés et Applications

sans prétendre à l'exhaustivité. Selon le type d'application, le processus de fabrication est plus ou moins complexe, mais ils relèvent tous des processus mentionnés ci-dessus.[5]

II.3.3- Propriétés générales de l'oxyde de zinc :

II.3.3.1- Propriétés physiques :

Différentes propriétés physiques de l'oxyde de zinc à structure hexagonale [6] sont regroupées dans le tableau II.1.

Tableau II-1: Propriétés physiques de l'oxyde de zinc sous la forme Wurtzite [7].

Propriété	Valeur
Paramètres de maille à 300 K :	
a_0	0,32495 nm
c_0	0,52069 nm
c_0/a_0	1,602 (1,633 pour la structure hexagonale idéale)
Masse volumique	5,606 g cm ⁻³
Phase stable à 300 K	Wurtzite
Point de fusion	1975° C
Conductivité thermique	1-1,2 W m ⁻¹ K ⁻¹
Coefficient d'expansion linéaire (/ ° C)	a_0 : 6,5 10 ⁻⁶ , c_0 : 3,0 10 ⁻⁶
Constante diélectrique statique	8,656
Energie de la bande interdite (gap)	3,4 eV (direct)
Concentration de porteurs intrinsèques	< 10 ⁶ cm ⁻³
Energie de liaison des excitons	60 meV
Masse effective de l'électron	0,24
Mobilité Hall de l'électron à 300 K pour une conductivité de type n faible	200 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
Masse effective du trou	0,59
Mobilité Hall du trou à 300 K pour une conductivité de type p faible	5-50 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹

Chapitre II : L'oxyde de Zinc : Propriétés et Applications

II.3.3.2- Propriétés structurales :

L'oxyde de zinc, appelé Zincite à l'état naturel, cristallise en une structure hexagonale dense de type wurtzite [8,9], comme le montre la Figure II.2, avec les paramètres de maille suivants : $a = 3,25 \text{ \AA}$, $c = 5,12 \text{ \AA}$.

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés à des positions spéciales 2b Wyckoff dans le groupe d'espace P63mc [10].

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre, mais décalé de $0,11 \text{ \AA}$ dans une direction parallèle à l'axe c .

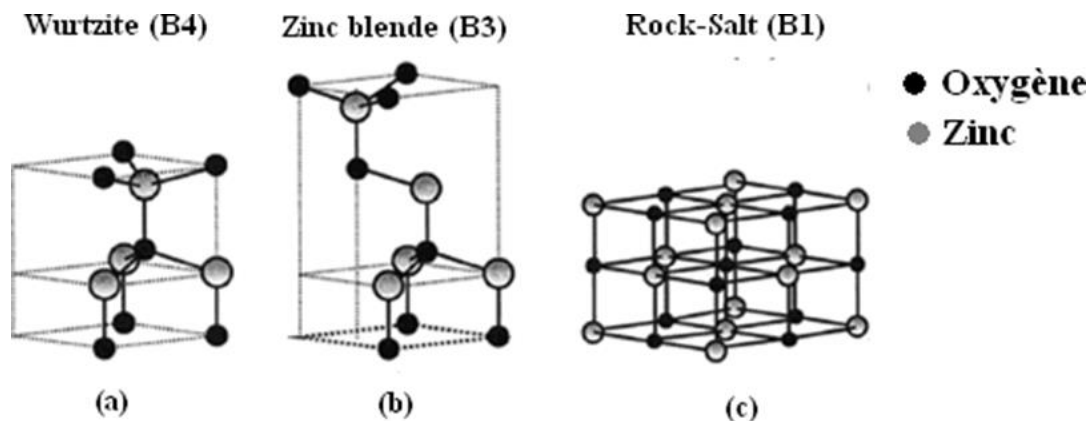


Figure.II.2: Représentations en bâton et en boule des structures du cristal de ZnO[11].
(a) hexagonalwürtzite(B4),(b)structuresphalerite(B3),(c)StructureRock–Salt(B1)

Chapitre II : L'oxyde de Zinc : Propriétés et Applications

II.3.3.3- Propriétés électriques :

ZnO est un semi-conducteur du groupe AIIIBIV avec une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui lui permet d'être classé comme un semi-conducteur à large bande interdite [12]. Cette valeur de bande interdite peut varier selon la méthode de préparation et le rapport de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [13,14]. Les propriétés de l'oxyde de zinc peuvent être fortement modifiées par dopage :

- En s'écartant de la stoechiométrie du ZnO, principalement en introduisant un excès d'atomes de zinc au niveau des sites interstitiels, ou en créant des lacunes d'oxygène (les centres résultants se comportent alors comme des donneurs d'électrons).
- Alternativement remplacer les atomes de zinc ou d'oxygène dans le réseau par des atomes étrangers de valence différente (éléments du groupe III, F-, Cl-).

II.3.3.4- Propriétés optiques et luminescence :

L'oxyde de zinc est un matériau transparent avec un indice de réfraction dans la masse égal à 2 [20]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient selon les conditions de production. La valeur de l'indice de réfraction varie entre 1,90 et 2,20 selon les auteurs [15,16]. Les améliorations de la stoechiométrie du ZnO conduisent à des coefficients d'absorption plus faibles et à des énergies de bande interdite accrues. L'oxyde de zinc dopé appartient à la classe des oxydes conducteurs transparents appelés TCO (oxydes conducteurs transparents). Très faiblement dopé, peut être utilisé pour émettre de la lumière.

Sous l'action d'un faisceau de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement électronique, le ZnO émet des photons ; ce phénomène correspond à la luminescence. Selon les conditions de production et de traitement ultérieur, différentes bandes de photoluminescence sont observées : elles vont du proche ultraviolet (350 nm) à la lumière visible (rayonnement vert de longueur d'onde proche de 550 nm). Dans les couches minces stoechiométriques de ZnO, la lumière visible est causée par des défauts associés à une émission profonde, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes en oxygène [17]. Fons et al. [18] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau.

Chapitre II : L'oxyde de Zinc : Propriétés et Applications

La luminescence dépendant du dopage du matériau, cette propriété est utilisée dans les dispositifs optoélectroniques tels que les écrans à tube cathodique, les diodes électroluminescentes pour l'affichage en couleurs, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, la luminescence des couches minces de ZnO a été étudiée de manière intensive en raison de son rendement lumineux élevé, de ses caractéristiques non ohmiques et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV).

II.3.4-Domains d'applications de l'oxyde de zinc :

Les propriétés précédemment démontrées de l'oxyde de zinc permettent d'envisager son utilisation dans de nombreuses applications. L'oxyde de zinc est déjà utilisé dans certains domaines, comme la catalyse, les varistances ou les filtres solaires, mais il l'est dans l'électronique et l'optique.

II.3.4.1- Les capteurs de gaz:

La mesure de gaz est devenue un outil très important dans l'industrie et la vie quotidienne. L'oxyde de zinc est un semi-conducteur dont la conductivité dépend largement des propriétés du gaz environnant. Ainsi, la présence de gaz réducteurs (CO, hydrocarbures, H₂...) augmente la conductivité de la couche de ZnO, tandis que la présence de gaz oxydants conduit au comportement inverse. Les limites de détection, de reproductibilité et de stabilité dans le temps sont étroitement liées aux matériaux utilisés, que ce soit en termes de composition, de morphologie ou d'état de surface. Des capteurs de gaz à base d'oxyde de zinc (ZnO) ont été utilisés pour détecter le dioxyde d'azote (NO₂) et le monoxyde de carbone (CO) [19].

Chapitre II : L'oxyde de Zinc : Propriétés et Applications

II.3.4.2- Les électrodes transparentes :

Les électrodes transparentes ont diverses applications [20]. Aujourd'hui, la croissance spectaculaire du marché des dispositifs optoélectroniques, qui nécessitent l'utilisation d'au moins une électrode transparente, a fortement augmenté la demande de films transparents et conducteurs. Les écrans plats (cristaux liquides ou LCD, diodes électroluminescentes organiques ou OLED), les écrans tactiles, les cellules photovoltaïques ou l'éclairage sont des applications qui nécessitent des électrodes transparentes (Figure II.3).

Les principaux oxydes transparents conducteurs utilisés depuis longtemps comme électrodes transparentes pour les cellules solaires sont le SnO₂ et l'ITO. Un troisième oxyde transparent conducteur, l'oxyde de zinc (ZnO), est de plus en plus utilisé depuis les années 1980.

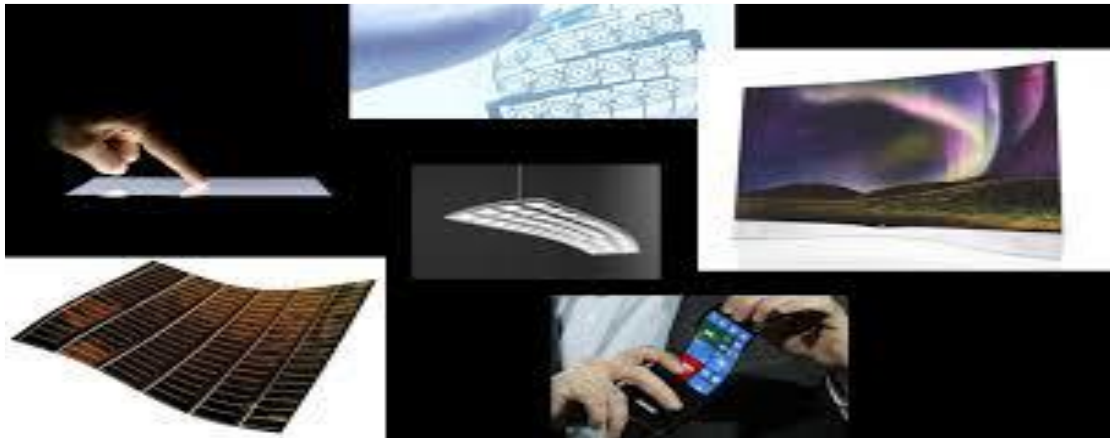


Figure II.3 : Exemples d'applications des électrodes transparentes [21]

II.3.4.3- Les dispositifs piézoélectriques :

La piézoélectricité, découverte par le Père René Just Haüy en 1817 (d'après sa théorie cristallographique), est la polarisation électrique de certains matériaux sous l'action d'une force mécanique (effet direct), et inversement, la propriété de déformation sous l'action d'un champ s'applique à eux (effet inverse). L'oxyde de zinc a l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs. Cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, puisque les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres asymétriques, qui conduisent à un déplacement du centre de gravité lors de déformations induites par des forces extérieures. Ce déséquilibre conduit à l'apparition d'un moment dipolaire. Du fait de sa périodicité, cette

Chapitre II : L'oxyde de Zinc : Propriétés et Applications

polarisation se propage à travers le cristal, créant une différence de potentiel entre les surfaces. À l'inverse, lorsqu'un champ électrique est appliqué au cristal, les ions de la cellule unitaire sont déplacés par des forces électrostatiques, provoquant une déformation mécanique du cristal. La piézoélectricité du ZnO a été étudiée et elle a plusieurs applications dont les dispositifs à ondes acoustiques [22].

II.3.4.4-Les cellules solaires :

Les cellules solaires sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui convertissent l'énergie solaire en électricité. Cette transition résulte de l'effet photovoltaïque des matériaux utilisés, qui piège l'énergie des photons reçus, libérant les porteurs de la bande de valence vers la bande de conduction [23]. La plupart des cellules solaires sont en silicium. Dans cette application, l'oxyde de zinc peut être utilisé comme électrode transparente sur la couche supérieure "touchant la face avant" pour permettre au courant de traverser le composant tout en laissant passer la lumière (Voir figure II.4).

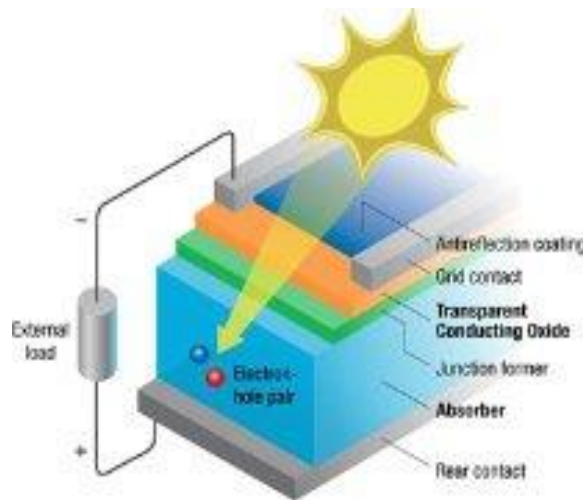


Figure II.4 : Schéma de la structure d'une cellule solaire [23].

Les résultats de l'étude montrent que l'efficacité des cellules solaires peut être améliorée en utilisant du ZnO en surface et dans des conditions spécifiques. Les auteurs montrent que, selon la méthode de développement, l'oxyde de zinc peut révéler une surface plus ou moins rugueuse. La rugosité joue un rôle très important dans la fabrication des cellules solaires. En effet, plus la surface de la cellule est rugueuse, plus la lumière diffuse dans le matériau.

Chapitre II : L'oxyde de Zinc : Propriétés et Applications

II.3.4.5-Les diodes électroluminescentes et les lasers :

Bao et al [24] ont construit des diodes électroluminescentes à base de nanofils de ZnO en les dispersant simplement sur une fine couche de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) déposée sur un substrat de silicium. De plus, des diodes électroluminescentes (LED) ZnO ont été développées en utilisant du ZnO de type p co-dopé (N: In) déposé sur des substrats monocristallins de GaAs[25]. Une autre diode électroluminescente hybride à jonction p-n utilise des nanotiges de ZnO comme matériau de type n, et le polymère conducteur poly-2,4-éthylènedioxythiophène polystyrène sulfonate (PEDOT/PSS) est utilisé comme matériau de type p. Le sulfonate de polystyrène a été utilisé pour isoler les nanotiges adjacentes. Dans le spectre d'électroluminescence observé (la longueur d'onde d'émission est de 383 nm), des pics sont observés aux longueurs d'onde suivantes : 430 nm, 640 nm, 748 nm, et le seuil de polarisation de l'émission UV est égal à 3 V [26].

II.3.4.6- Protection UV :

Sa capacité à absorber les rayons UV fait de l'oxyde de zinc un candidat de choix pour la protection solaire. Les matériaux de nombreux types d'oxydes métalliques sont utilisés dans la formulation de produits cosmétiques (crèmes, fonds de teint, vernis à ongles...), thérapeutiques (produits d'hygiène et de soin) ou préventifs (crèmes solaires). L'oxyde de zinc ZnO et le dioxyde de titane TiO₂ sont utilisés dans les crèmes solaires. Cependant, pour la plupart des applications industrielles, des restrictions de transparence sont imposées :

Le matériau ne doit pas absorber la lumière visible. Ce matériau peut alors être transparent ou blanc, selon sa morphologie et le milieu dans lequel il est dispersé. Tout dépend de son indice de réfraction et de sa taille de grain. En effet, les matériaux qui n'absorbent pas la lumière visible peuvent tout de même présenter une coloration blanche par diffusion, due soit à un indice de réfraction trop élevé dans la lumière visible, soit à des particules trop grosses. C'est le cas de la grande majorité des absorbeurs d'UV actuels (TiO₂ et ZnO) qui, en fait, utilisent principalement des pigments blancs qui ont été transférés [27]. Les couches minces de ZnO ont une bonne conductivité électrique et une grande transparence à la lumière visible, et ont été utilisées comme électrodes transparentes pour les cellules solaires [28].

Chapitre II : L'oxyde de Zinc : Propriétés et Applications

II.3.5- Utilisation de l'oxyde de zinc en couche mince :

Le ZnO en couche mince a diverses applications en raison de ses propriétés semi-conductrices, piézoélectriques, optiques et catalytiques [29]. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de ses propriétés piézoélectriques, les couches minces de ZnO peuvent être utilisées comme détecteurs mécaniques [30], ou dans des dispositifs électroniques tels que des redresseurs, des filtres, des résonateurs [31] dans les communications radio et le traitement d'images. En particulier, leur utilisation dans les dispositifs à ondes acoustiques de surface a été récemment étudiée avec le développement des communications ; cela est dû à leur fort coefficient de couplage électromécanique [32]. Les couches minces de ZnO peuvent également être utilisées comme capteurs chimiques très sensibles dans les détecteurs de gaz, d'oxydation ou de réduction [33]. Nanto et al. [34] ont montré que les couches minces de ZnO dopé Al présentaient une sensibilité très élevée et une excellente sélectivité pour les gaz aminés tels que la diméthylamine et la triéthylamine.

D'autres travaux ont montré que les couches minces de ZnO ont des propriétés électrochromiques [35] et peuvent être utilisées pour créer des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en réponse au rayonnement incident. Chen et al. [36] ont démontré la possibilité d'obtenir une émission de lumière laser à partir de couches minces de ZnO générées par un faisceau moléculaire assisté par plasmon et de l'appliquer à des dispositifs photoniques.

Récemment, une méthode d'électrodéposition ionique a été développée pour une application dans les dispositifs photovoltaïques [37].

Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères, augmentant leur durabilité. D'autres travaux ont montré que des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation peuvent protéger efficacement le poly(éthylène téréphtalate) (PET) [38] ou le poly(éther éther cétone) (PEEK) [39] de la photodégradation.

Le polycarbonate utilisé dans les vitrages plastiques automobiles peut également être protégé par une fine couche de ZnO déposée par PECVD [40]. D'autres polymères, tels que le polyester [41] et le polyéthylène naphthalate (PEN) [42], recouverts de ZnO par pulvérisation magnétron, peuvent être utilisés dans les écrans d'appareils électroniques tels que les ordinateurs portables et les téléphones portables.

Chapitre II : L'oxyde de Zinc : Propriétés et Applications

II.3.6- Synthèse de l'oxyde de zinc en couche mince :

Actuellement, il existe un intérêt accru pour l'obtention de couches minces et de nanostructures de ZnO, comme le montre le nombre d'articles scientifiques publiés ces dernières années.(Figure II.5).

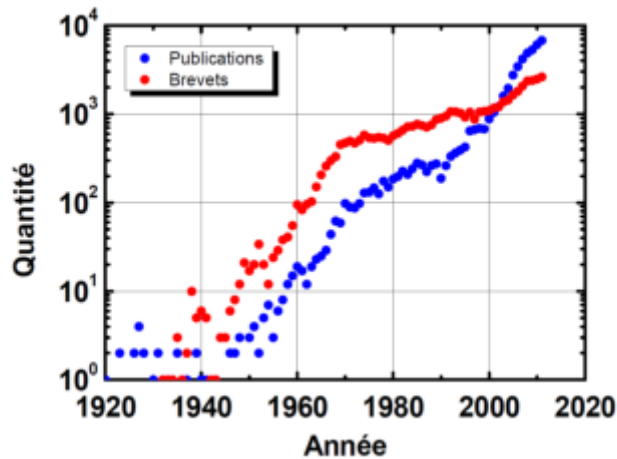


Figure II.5: Évolution du nombre de publications (bleu) et de brevets (rouge) par année et depuis 1920 jusqu'à 2011. Données concernant les publications obtenues à partir du moteur de recherche « Scopus » et pour les brevets à partir de la base de données « Orbit ».[43]

La synthèse de couches minces de ZnO peut être réalisée par différentes méthodes physiques de dépôt sous vide, telles que l'évaporation thermique, le dépôt par laser pulsé [44], la pulvérisation [45] et la vapeur chimique ou C.V.D (dépôt chimique en phase vapeur) [46].

Une autre voie de synthèse pourrait être utilisée pour former l'oxyde de zinc, la voie dite « humide », c'est-à-dire en solution.

En fait, une fine couche de ZnO peut être déposée par des méthodes de dépôt en bain chimique ou de synthèse en solution telles que C.B.D. (dépôt en bain chimique) [47], voie sol-gel [48], précipitation [49] et électrodéposition (et épitaxie) ou synthèse hydrothermale.

Chapitre II : L'oxyde de Zinc : Propriétés et Applications

II. 4-Conclusion :

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'oxyde de zinc, qui possède une gamme de propriétés cristallographiques, optiques, électriques, et nous montrons que du fait de ses diverses propriétés, l'oxyde de zinc a de nombreuses applications en couches minces.

Chapitre II : L'oxyde de Zinc : Propriétés et Applications

Bibliographie :

- [1] P.F. Gerhardinger and R.J. McCurdy, Thin Films for Photovoltaic and Related Device Applications, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 426, Pittsburg, page 399, (1996).
- [2] K. Daoudi, « Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel », Thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon 1, (2002).
- [3] Ayoub, Irfan, Kumar, Vijay, Abolhassani, Reza, Sehgal, Rishabh, Sharma, Vishal, Sehgal, Rakesh, Swart, Hendrik C. and Mishra, Yogendra Kumar. "Advances in ZnO: Manipulation of defects for enhancing their technological potentials" Nanotechnology Reviews, vol. 11, no. 1, 2022, pp. 575-619.
- [4] R. Schroeder, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, (2001).
- [5] N. Bouchenak Khelladi, « Etude et Réalisation par voie Sol- Gel de couches minces de ZnO et nanostructures (ZnO / verres) pour l'optique et l'optoélectronique », Thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 2014.
- [6] Design of solution-grown ZnO nanostructures. Chapter book in "Lecture Notes on Nanoscale Science and Technology" volume 7, "Towards Functional Nanostructures", Z.M. Wang (Ed.), Springer books, à paraître en 2008.
- [7] Design of solution-grown ZnO nanostructures. Chapter book in "Lecture Notes on Nanoscale Science and Technology" volume 7, "Towards Functional Nanostructures", Z.M. Wang (Ed.), Springer books, à paraître en 2008.
- [8] R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, vol. 1, Inter Science Publishers, INC. New York (1960) 19.
- [9] N. Ho kim, H. Woo kim, Materials Letters, 58 (2004) 938.
- [10] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.-L. Gardette, Euro. Polym. J., 38 (2002) 1349.
- [11] K. Daoudi, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon 1 (2003).
- [12] V. Srikant, D. R. Clarke, J. App. Phys., 83 (1998) 5447.
- [13] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, App. Phys. Lett., 80 (2002) 3518.
- [14] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D: Appl. Phys., 31 (1998) L71.

Chapitre II : L'oxyde de Zinc : Propriétés et Applications

- [15] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 348 (1999)165.
- [16] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol.*, 35 (2000) 1193.
- [17] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res.*, B169 (2000) 59.
- [18] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, *J. Cryst. Growth* 201-202 (1999) 627.
- [19] Bedia Asma, « synthèse et caractérisation des nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO) pour des dispositifs a applications biomédicales », Thèse de doctorat ,UniversitéAbouBekr BelkaïdTlemcen,2015.
- [20] Bedia Asma, « synthèse et caractérisation des nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO) pour des dispositifs a applications biomédicales », Thèse de doctorat ,UniversitéAbouBekr BelkaïdTlemcen,2015.
- [21] G. Laurans, « Electrode transparente en nanofils d'argent : intégration dans les cellules et modules photovoltaïques organiques sur substrat souple », Thèse de doctorat , Bordeaux, 2016.
- [22] DOUAYAR Abdeslam, « Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques etélectriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium,aluminiumet néodyme) », Thèse de doctorat, Université Mohammed V AgdalRabat, 2013.
- [23] GhomriRim , «Étude des propriétés de l'oxyde de zinc non dopé et dopé», Thèse de doctorat ,Université de Badji Mokhtar Annaba, 2017.
- [24] J. M. Bao, M. A. Zimmler, F. Capasso, X. W. Wang, Z. F. Ren, *Nano Lett.* 6 - 1719,2006.
- [25] G. T. Du, W. F. Liu, J. M. Bian, L. Z. Hu, H. W. Liang, X. S. Wang, A. M. Liu, T. P. Yang, *Appl. Phys. Lett.* 89 -052113,2006.
- [26] D. G. Thomas, *J. Phys. Chem. Solids* 3 -229 , 1957.

Chapitre II : L'oxyde de Zinc : Propriétés et Applications

- [27] M. Lahmani, C. Bréchnignac, P. Houdy, Les nanosciences-2. Nanomatériaux et nanochimies, ed. Echelles, Paris,2006.
- [28] V. Khenov, M. Klapper, M. Koch, K. Müllen, Macromolecular ChemistryPhysics, 206, 95, 2005.
- [29] A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Balderesci, Phys.Rev., B 50 (1994), 10715.
- [30] T.J. Bukowski, K. Mccarthy, F. Mccarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski, Intergrated Ferroelectrics, 17 (1997) 339.
- [31] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, and H. Shen, J.App.Phys., 85 (1999) 2595.
- [32] H. Kitaboyashi, and P.M. Smith, IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Feq. Control, 48 1 (2001) 249.
- [33] J. Muller, S. Weissenrieder, Fresenius J. Anal. Chem., 349 (1994) 380.
- [34] H. Nanto, S. Tsubakino, T. Kawai, M. Ikeda, S. Kitagawa, M. Harara, J. Mater. S c., 29 (1994) 6529.
- [35] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, Electrochemical and Solid-State Letters, 2 (1999) 418.
- [36] Y. Chen, D.M. Bagnall, and T. Yao, Mat. Sci. Eng., B75 (2000) 190.
- [37] S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai and T. Yamamoto, Thin Solid Films, 451-452 (2004) 212.
- [38] E.M. Bachari, S. Ben Amor, G. Baud, M. Jacquet, Mat. Sci. Eng., B79 (2001) 165.
- [39] S. Giancaterina, S. Ben Amor, G. Baud, J.L. Gar dette, M. Jacquet, C. Perrin, A. Rivaton, Polymer, 43 (2002) 6397.
- [40] H. Anma, Y. Yoshimoto, M. Tanaka, H. Takatsuka. Y. Hatanaka, Jpn. J. App. Phys., 40 (2001) 6099.
- [41] E. Fortunato, P. Nunes, D. Costa, D. Brida, I. Ferreira and R. Martins, Vacuum, 64(2002) 233.

Chapitre II : L'oxyde de Zinc : Propriétés et Applications

[42] E. Fortunato, A. Gonçalves, V. Assunção, A. Marques, H. Águas, L. Pereira, I. Ferreira, R. Martins, *Thin Solid Films*, 442 (2003) 121.

[43] S. Brochen, Propriétés électriques du ZnO monocristallin, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2012

[44] R.D., Vispute ; V., Talyanski ; Z., Trajanovic ; S., Choopun ; M., Downes ; R.P., Sharma; T., Venkatesan ; M.C., Woods ; R.T., Lareau ; K.A., Jones ; A.A., Iliadis *Appl. Phys. Lett.*, 70, 2735, 1997.

[45] Y.M., Lu ; W.S., Hwang ; W.Y., Liu ; J.S., Yang *Mater. Chem. Phys.*, 72, 269, 2001.

[46] E.B., Yousfi ; J., Fouache ; D. Lincot *Appl. Surf. Sci.*, 153, 223, 2000.

[47] H.C., Cheng ; C.F., Chen ; C.Y., Tsay *Applied Physics Letters*, 90, 012113, 2007.

[48] X., Liu ; J., Wang ; J., Zhang ; S., Yang *Materials Science and Engineering A*, 430, 248, 2006.

[49] J.E., Rodriguez-Paez ; A.C., Caballero ; M., Villegas ; C., Moure ; P., Duran ; J.F., Fernandez *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, 925, 2001.

Chapitre III :
Réalisation et Caractérisation
des couches minces de ZnO/PVP
déposées par voie Sol Gel

Chapitre III : Réalisation et Caractérisation des couches minces de ZnO/PVP déposées par voie Sol Gel

III.1-Introduction

L'oxyde de zinc présente des propriétés optiques intéressantes pour plusieurs applications, en particulier pour les électrodes conductrices transparentes pour les cellules solaires organique ce qui est l'objectif de notre travail.

Dans ce chapitre, nous allons caractériser les principales grandeurs optiques des couches minces de composé ZnO/PVP déposées par voie sol-gel. Cette étude portera sur plusieurs dépôts et considérera l'influence du temps de dépôt sur les propriétés citées ci-dessus.

Ce chapitre comporte deux parties, dans la première partie, nous présentons les différentes étapes de réalisations des couches minces de notre composé par voie sol-gel. Nous décrivons également les méthodes adoptées pour les caractérisations de leurs propriétés optiques.

Dans la deuxième partie, comporte les résultats des caractérisations optiques et Raman des couches minces réalisées.

III.2- Elaboration des couches minces de ZnO/PVP par voie sol gel

III.2.1- Choix de la technique de dépôt

La technique de dépôt par voie sol gel est facile à mettre en œuvre. Son coût est très économique et les couches élaborées sont de bonne qualité. C'est ce qui nous a poussés à adopter cette technique pour élaborer nos échantillons.

III.2.2- Préparation de la solution

Le composé à base de ZnO et de polyvinylpyrrolidone (PVP) a été préparée selon le procédé suivant: 10 g d'acétate de zinc dihydraté est ajouté à 10g polyvinylpyrrolidone (PVP); le composé obtenue est porté à une température 55°C sous agitation thermique pendant une durée de 15mn (voir Figure III.1).

Chapitre III : Réalisation et Caractérisation des couches minces de ZnO/PVP déposées par voie Sol Gel



Figure III.1 : Etape de préparation de sol gel ZnO/PVP

III.2.3- Préparation des substrats

III.2.3.1- Choix du substrat de dépôt

Le choix du substrat dépend de la caractérisation à effectuer sur la couche mince déposée. Les substrats utilisés sont en verre pour l'étude des propriétés optiques.

Les substrats utilisés dans ce travail sont des lames de verre de surface rectangulaire 24×32 mm et d'épaisseur égale à 1mm. Ce choix de verre est dû, en plus du critère économique, à la raison suivante: Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films qui s'adapte bien pour leur transparence.

III.2.3.1- Nettoyage des substrats

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante pour l'obtention de couches minces de bonne qualité car la moindre impureté peut engendrer la contamination et le décollement des couches déposées.

Chapitre III : Réalisation et Caractérisation des couches minces de ZnO/PVP déposées par voie Sol Gel

Il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante).

Le procédé de nettoyage de la surface des substrats est réalisé comme suit :

- Nettoyage par ultrasons pendant 10 minutes dans l'eau distillée pour éliminer les impuretés collées à la surface du substrat.
- Dégraissage dans un bain d'acétone pendant 5min.
- Séchage à l'aide d'un papier optique

III.2.4- Dépôt des couches minces par spin coating

Tout d'abord on prélève à l'aide d'une seringue une petite quantité de la solution. Puis on monte un substrat en verre sur un arbre de moteur dont la vitesse de rotation varie de 0 à 300 tr/mn. On dépose quelques gouttes de la solution sur le substrat qui est animé d'une vitesse de rotation de 300tr/mn ; Cela pendant différents temps de dépôt de 05 à 30 secondes.

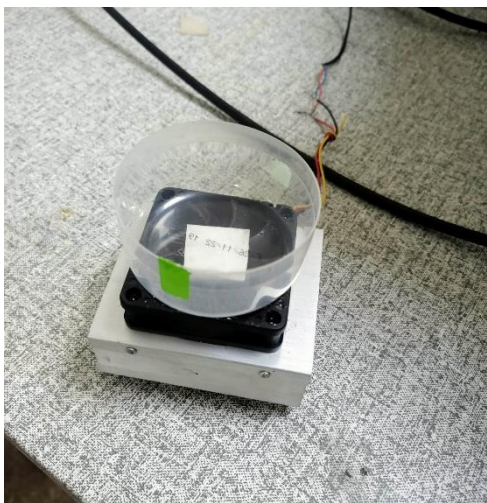


Image (a)

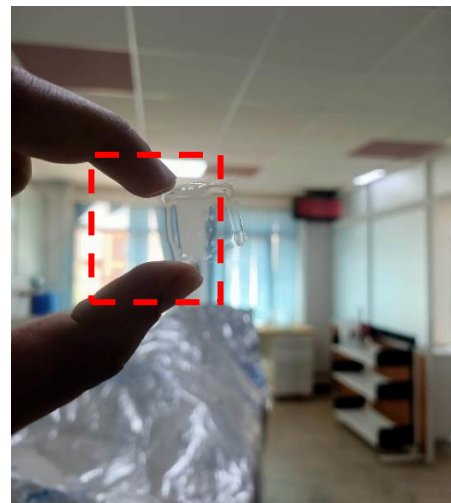


Image (b)

Figure III.2 : (a) appareil de dépôt spin coating du sol gel ZnO/PVP
(b) Image d'un échantillon de couche mince de ZnO/PVP transparente sur substrat de verre

Chapitre III : Réalisation et Caractérisation des couches minces de ZnO/PVP déposées par voie Sol Gel

III.3- Méthodes de caractérisation des couches minces de ZnO/PVP

Les caractérisations des films de ZnO/PVP élaborés s'appuient sur

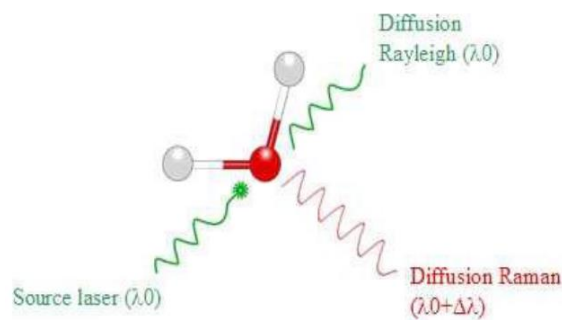
- Spectroscopie Raman
- Spectrophotométrie UV/ VIS/ NIR pour la mesure de la transmittance dans la gamme de longueur d'onde [200-1200] nm.

III.3.1- Spectroscopie Raman

III.3.1. 1- Principe de fonctionnement :

Quand on soumet un échantillon transparent à une onde électromagnétique monochromatique, la majeure partie du faisceau incident est transmise, mais une petite partie de la lumière est diffusée (changement de direction de propagation n'obéissant pas aux lois de l'optique géométrique). L'analyse en fréquence de cette lumière diffusée met alors en évidence :

- Une composante de même longueur d'onde que le faisceau incident, diffusion ELASTIQUE ou diffusion RAYLEIGH.
- Une composante de longueur d'onde différente du faisceau incident, diffusion INELASTIQUE ou diffusion RAMAN.



Soit une molécule possédant deux niveaux d'énergie de vibration soumise à une onde électromagnétique de fréquence ν_0 .

Suivant la fréquence (donc l'énergie) des photons incidents, on observe plusieurs phénomènes:

- Si le photon incident a la même énergie qu'un niveau de vibration, il y a ABSORPTION du photon, principe de la SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.
- Si le photon incident a une énergie très supérieure aux niveaux d'énergie de vibration, on observe un phénomène de DIFFUSION :

Chapitre III : Réalisation et Caractérisation des couches minces de ZnO/PVP déposées par voie Sol Gel

- RAYLEIGH : si le photon incident et le photon diffusé ont la même énergie.
- RAMAN STOCKES : si le photon diffusé est à plus faible énergie. Le photon incident a cédé à la molécule au repos une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration nécessaire à la transition de l'état fondamental $E_0 (v = 0)$ à l'état excité $E_1 (v = 1)$.
- RAMAN ANTI-STOCKES : si le photon diffusé est à plus grande énergie. La molécule dans un état excité a cédé au photon incident une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration lors de la transition de l'état excité $E_1 (v = 1)$ à l'état fondamental $E_0 (v = 0)$.

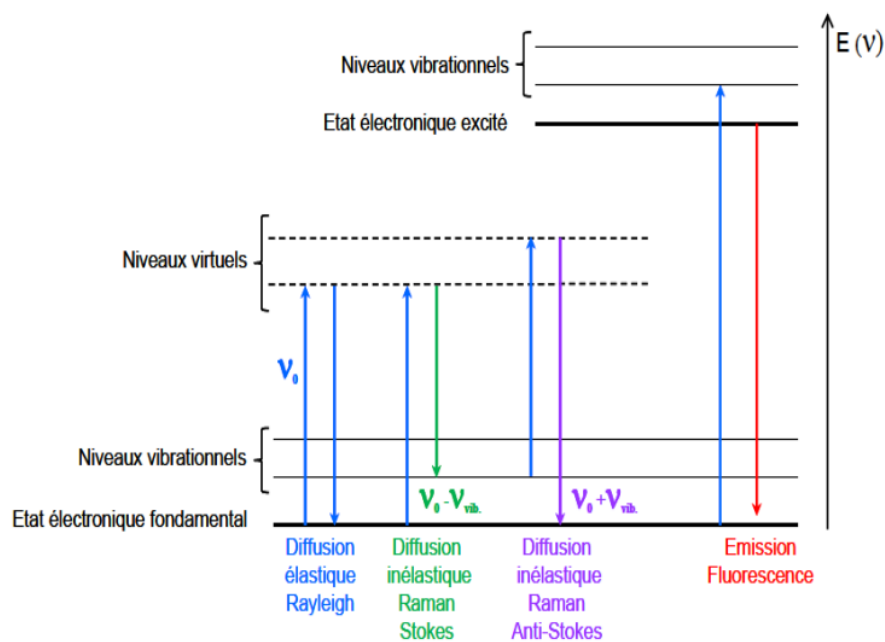


Figure III.3: Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman, v_0 correspond à la fréquence d'excitation du laser, v_{vib} correspond à la fréquence de vibration de la molécule analysée.

Les fréquences des raies Raman, généralement exprimées en nombre d'onde, sont rapportées à la raie excitatrice prise comme origine. Ces valeurs sont liées aux énergies de vibration de la molécule.

Il est à noter que l'intensité des raies stockes est plus importante (\sim d'un facteur 1000) que celles des raies anti-stockes. Les spectres Raman sont donc généralement étudiés la région des raies stokes [1].

Chapitre III : Réalisation et Caractérisation des couches minces de ZnO/PVP déposées par voie Sol Gel

III.3.1. 2- Appareillage :

Les éléments de base formant un spectromètre Raman sont représentés sur la figure (xx) :

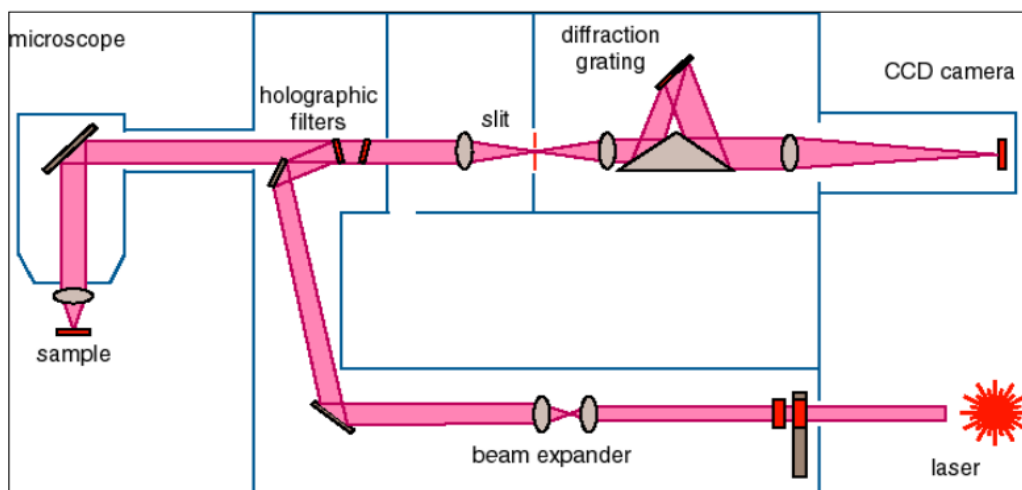


Figure III.4: Représentation schématique d'un spectromètre Raman.



Figure III.5 : Microscope Raman LabRAM HR Evolution - HORIBA

Chapitre III : Réalisation et Caractérisation des couches minces de ZnO/PVP déposées par voie Sol Gel

Les microscopes Raman LabRAM HR Evolution sont parfaitement adaptés aux mesures micro et macro, et offrent des capacités d'imagerie confocale avancées en 2D et 3D. Le véritable microscope Raman confocal permet d'obtenir les images et les analyses les plus détaillées avec rapidité et confiance. Avec des performances élevées garanties et une simplicité intuitive, le LabRAM HR Evolution est l'instrument ultime pour la spectroscopie Raman. Ils sont largement utilisés pour l'analyse Raman standard, la photoluminescences (PL), la spectroscopie Raman améliorée par la pointe (TERS) et d'autres méthodes hybrides.

Caractéristiques :

Hautes résolutions spatiales et spectrales la conception optimisée de HORIBA Scientific permet d'obtenir les instruments les plus sensibles du marché, avec une résolution spatiale limitée par diffraction à haut débit. Du point de vue spectral, le spectromètre haute résolution permet de caractériser facilement les informations subtiles de l'échantillon telles que la cristallinité, le polymorphisme, la souche et d'autres analyses de bandes.

Cette analyse fût effectuée au niveau du plateau technique du centre d'analyse physico chimique CRAPC au niveau du Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen.

III.3.2- Spectrophotométrie UV/VIS/NIR

La caractérisation par absorption optique est devenue un outil important pour caractériser optiquement les échantillons transparents. A titre d'exemple elle est fortement utilisée pour mettre en évidence les effets de confinement quantique induit par la faible taille des cristallites. Les mesures des paramètres optiques effectuées à température ambiante sur nos échantillons ont été réalisées par un spectrophotomètre **UV/VIS/NIR Jasco V-570** dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 200 nm à 1200 nm.

Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm.

Chapitre III : Réalisation et Caractérisation des couches minces de ZnO/PVP déposées par voie Sol Gel

Un milieu homogène traversé par la lumière absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leurs énergies, les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la variation de la concentration du constituant de ce milieu. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue [2].

III.3.2. 1- Principe du fonctionnement

La spectrophotométrie UV/visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans les longueurs d'onde comprises entre 280 et 800 nm (de l'UV jusqu'au proche infrarouge) [2]. L'absorption du rayonnement par les molécules est due au passage d'un électron du niveau électronique (orbite moléculaire) à un autre d'énergie supérieure (niveau excité) sous l'effet du rayonnement. Chaque chromophore se caractérise par un spectre de transmittance T (ratio entre l'intensité du faisceau transmis par un échantillon I et l'intensité initiale I_0) ou d'absorbance A qui vaut $\log(T)$.

Plus concrètement, un spectrophotomètre est constitué d'une source lumineuse (une ou plusieurs lampes, selon la gamme spectrale), d'un système de sélection du faisceau (filtres, monochromateur à réseau), d'un compartiment où l'on installe l'échantillon et d'un ou plusieurs détecteurs (photodiodes, photomultiplicateur).

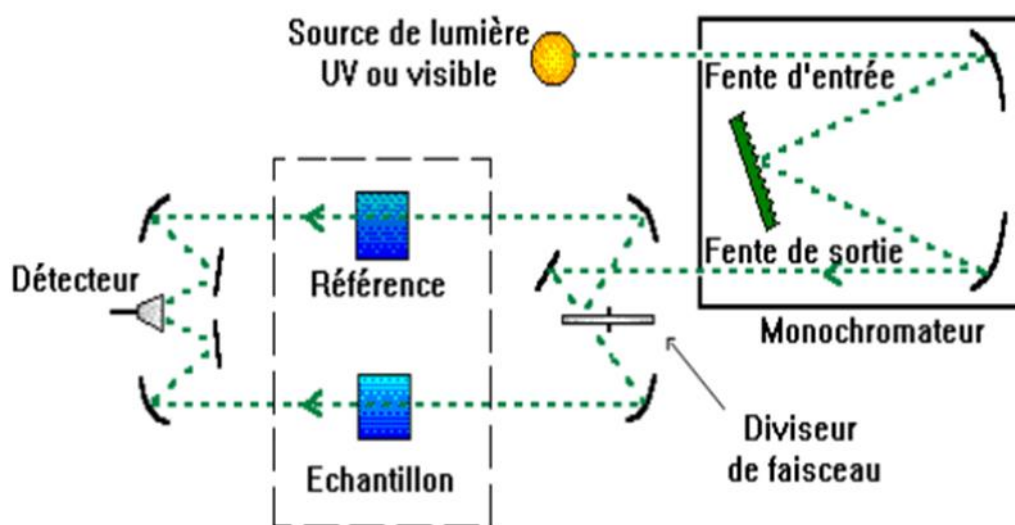


Figure III.6: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [2].

III.4- Caractérisation optique des couches minces de ZnO/PVP déposée par voie sol-gel (spin coating) :

Les spectres Raman ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre Raman HORIBA LABRAM HR fonctionnant en mode spectrographe unique avec un réseau de diffraction holographique à 600 traits/mm.

Les échantillons ont été analysés en mode rétrodiffusion sur la platine de microscope d'un microscope confocal Olympus attaché au spectromètre à l'aide d'un objectif 50× à longue distance de travail. Le détecteur utilisé était un détecteur IGA Symphony à dispositif à transfert de charge refroidi à l'azote liquide. Un filtre notch holographique de 663 nm a été utilisé pour éliminer la lumière diffusée de Rayleigh.

La largeur de la fente d'entrée était de 100 μm , ce qui donnait une résolution de 2 cm^{-1} dans la plage de 100 à 3000 cm^{-1} . Des acquisitions répétées utilisant le grossissement le plus élevé ont été cumulées pour améliorer le rapport signal sur bruit dans les spectres. Les spectres ont été calibrés en utilisant la ligne à 520,5 cm^{-1} d'une tranche de silicium.

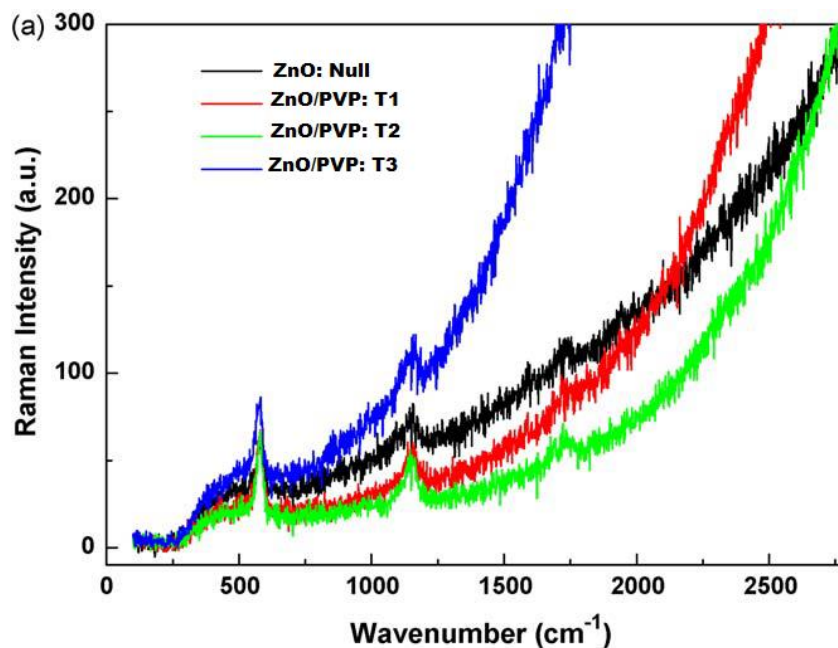


Figure III.7 : Spectre des intensités Raman des composés ZnO/PVP pour différents temps de dépôt

Chapitre III : Réalisation et Caractérisation des couches minces de ZnO/PVP déposées par voie Sol Gel

La figure III.7 présente les spectres de diffusion Raman de résonance des particules de ZnO synthétisées/PVP après différents temps de dépôt, excitées par une longueur d'onde laser de 325 nm. Cette énergie est environ 440 MeV supérieure à la bande interdite du ZnO, ce qui indique un cas de résonance entrante où la longueur d'onde laser est en résonance avec une transition électronique inter bande [3]. Les particules de ZnO adoptent une symétrie C_{6n} de la structure wurtzite et présentent différents modes phononiques Raman actifs, à savoir : Optique transversale TO, optique longitudinale LO, ainsi que deux modes silencieux B1 [4]. On peut observer que seules trois bandes principales associées à la diffusion des phonons LO et à leurs harmoniques sont observables. Les harmoniques sont observées pour les phonons LO plutôt que pour les phonons TO, car les modes longitudinaux portent un champ électrique et interagissent fortement avec les porteurs. Le mode phononique LO d'ordre 1, centré autour de 580 cm^{-1} , se situe entre 574 et 591 cm^{-1} , correspondant respectivement aux (LO) et E1 (LO) du ZnO. Il a été démontré que l'amélioration de la qualité cristalline des particules de ZnO est favorisée par une concentration modérée de PVP, ce qui indique que le PVP modéré peut favoriser la cristallisation du ZnO, en fonction du temps de dépôt et de la quantité de ZnO dans le PVP.

Chapitre III : Réalisation et Caractérisation des couches minces de ZnO/PVP déposées par voie Sol Gel

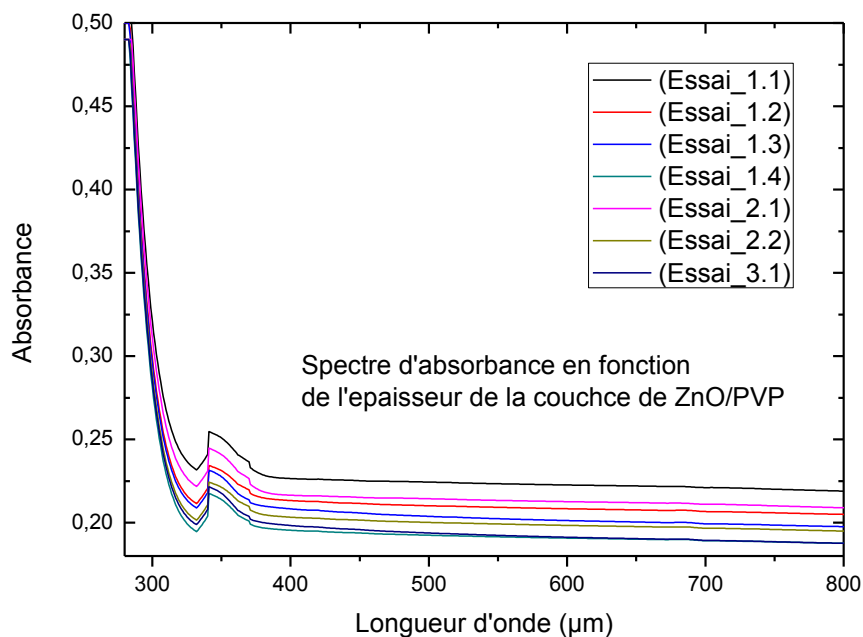


Figure III.8: Spectre d'absorbance des couches minces de ZnO/PVP pour différents temps de dépôt.

La figure **III.8** représente les spectres d'absorbance des couches minces ZnO/PVP pour différents temps de dépôt. Ces mesures montrent bien que les couches déposées sont transparentes dans le spectre visible.

Chapitre III : Réalisation et Caractérisation des couches minces de ZnO/PVP déposées par voie Sol Gel

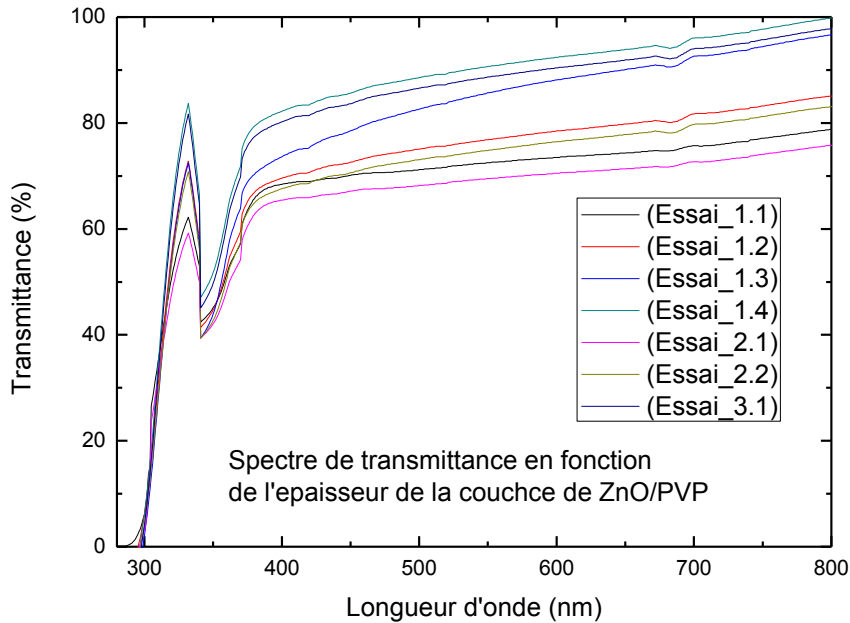


Figure III.9: Spectre de transmission optique des couches minces de ZnO /PVP pour différents temps de dépôt.

La figure **III.9** regroupe les spectres de transmission optique des couches minces ZnO/PVD dans le domaine UV- visible pour différents temps de dépôt. On remarque une forte transparence située entre 400 à 800 nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 65 à 95 % dans le spectre visible.

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α en utilisant la relation [2]:

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{III. 1})$$

Si on exprime la transmittance T , en (%), le coefficient d'absorption est donné par [2]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \quad (\text{III. 2})$$

Chapitre III : Réalisation et Caractérisation des couches minces de ZnO/PVP déposées par voie Sol Gel

La détermination du gap optique E_g est basée sur le modèle proposé par Tauc [5], où E_g est relié au coefficient d'absorption par :

$$(\alpha h\nu)^2 = K(h\nu - E_g) \quad (\text{III. 3})$$

K est une constante, E_g est exprimé en eV, $h\nu$ est l'énergie du photon en eV.

$$\text{Où } h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})}$$

En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, on peut déterminer par extrapolation jusqu'à $(\alpha h\nu)^2 = 0$, la valeur du gap optique E_g (voir figure III.10). On remarque une augmentation du gap optique avec l'augmentation du temps de dépôt de 3.43 eV jusqu'à 3.48eV

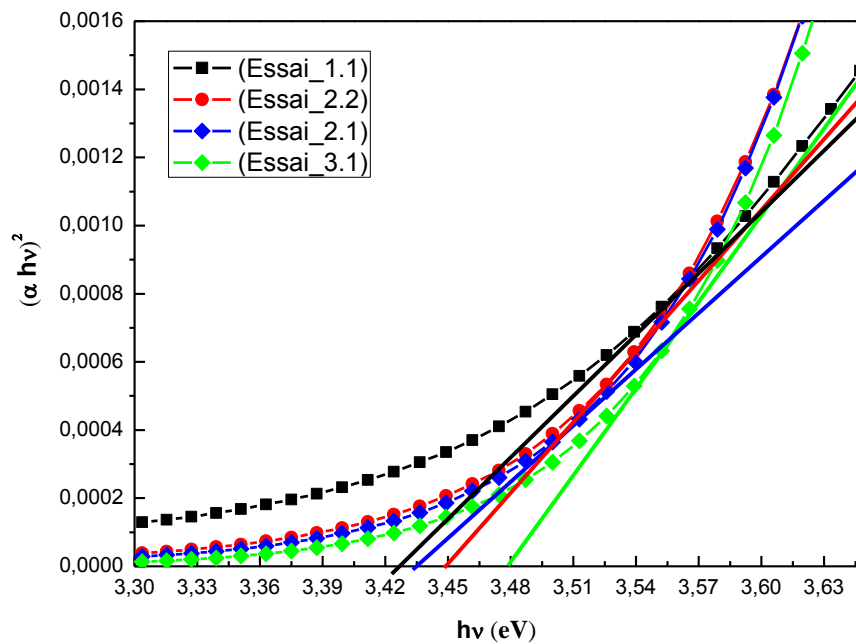


Figure III.10: Détermination du gap optique des couches minces du ZnO/PVP pour différents temps de dépôt.

Chapitre III : Réalisation et Caractérisation des couches minces de ZnO/PVP déposées par voie Sol Gel

III. 5 Conclusion

Les couches minces ZnO/PVP ont été élaborées par voie sol gel par la technique de spin coating sur des substrats en verre. La spectrophotométrie UV visible de ces couches minces confirme qu'il est possible d'obtenir de bons couches transparents de ZnO/PVP dans la région du visible.

Ces résultats sont très importants, ils montrent bien que ces couches minces peuvent être utilisées dans les dispositifs solaires.

Aussi, ils présentent un aspect rugueux en surface, ce qui suggère que notre méthode d'élaboration permet d'obtenir des couches minces ZnO/PVP qui trouvent leur application dans la photovoltaïque en les intégrant comme couche avant dans la cellule solaire.

Chapitre III : Réalisation et Caractérisation des couches minces de ZnO/PVP déposées par voie Sol Gel

Biboigraphie

- [1] Andrzej Kudelski, Analytical applications of Raman spectroscopy. Talanta Volume 76, Issue 1, 30 June 2008, Pages 1-8
- [2] N. BouchenakKhelladi , « Etude et Réalisation par voie Sol- Gel de couches minces de ZnO et nanostructures (ZnO / verres) pour l'optique et l'optoélectronique » , Thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 2014.
- [3]V.V. Ursaki, I.M. Tiginyanu, V.V. Zalamai, E.V. Rusu, G.A. Emerlchenko, V.M. Masalov, E.N. Samarov, Phys. Rev. B 70 (2004) 155204.
- [4]T.C. Damen, S.P.S. Porto, B. Tell, Phys. Rev. 142 (1966) 570.
- [5] J. Tauc, A. Menthe, J. Non-Cryst. Sol., **8-10** ,569, (1972).

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Ce travail a porté d'une part sur l'étude des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO), et d'autre part, et sur la Réalisation et Caractérisation des couches minces de ZnO/PVP déposées par voie Sol Gel.

Dans ce contexte, nous avons adopté la démarche suivante :

Première partie : L'étude bibliographique des couches minces, ainsi que d'oxyde de zinc.

Cette partie est constituée de deux chapitres :

- Le premier : « Couches minces : synthèses et applications »

Dans ce chapitre on s'est intéressées aux couches minces, dont on a exposé deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces : les méthodes de dépôt par voix physiques et celles par voix chimiques.

- Le deuxième : « L'oxyde de Zinc : propriétés et applications »

Dans ce chapitre on a donné une description des oxydes transparents conducteurs ; la plus grande partie de ce chapitre été consacrée à l'oxyde de zinc ou on a présenté les propriétés générales de l'oxyde de zinc (structurelles, physiques, électriques, optiques et luminescence) et ses différentes applications

La deuxième partie : « Réalisation et Caractérisation des couches minces de ZnO/PVP déposées par voie Sol Gel »

Dans ce chapitre on a présenté les différentes étapes de réalisations des couches minces de notre composé par voie sol-gel. En décrivant également les méthodes adoptées pour les caractérisations de leurs propriétés optiques.

Les résultats obtenus sont très importants, ils montrent bien que ces couches minces peuvent être utilisées dans les dispositifs solaires.

Résumé :

Les études portées sur les oxydes transparents et conducteurs TCO ont attiré l'attention de nombreux chercheurs à cause de leurs diverses applications dans l'industrie de la microélectronique, mécanique, optoélectronique, traitement de surface et surtout en photovoltaïque etc. grâce à leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible. Les matériaux en oxydes métalliques déposés en couches minces tels que le TiO_2 et le ZnO sont connus depuis longtemps. L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ses composants font de lui un candidat idéal comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin.

L'objectif fondamental de nos travaux de recherche est d'optimiser les propriétés optiques composants de base des cellules solaires à base de ZnO/PVP et ce selon un procédé élaboré, par voie sol-gel de couches de ZnO/PVP dans différentes conditions expérimentales pour déterminer la structure caractériser les dépôts obtenus et caractériser leurs propriétés optiques pour optimiser les paramètres réalisons nos cellules solaires.

Grâce à la convention cadre signée en 2022 entre l'Université Belhadj Bouchaib et l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, les préparations chimiques et caractérisations optiques des couches minces déposés par la méthode spin coating sont réalisés au niveau de l'Unité Matériaux et énergies renouvelables (URMER) de l'université de Tlemcen.

Mots clés: ZnO , couche mince, propriétés optiques.

Abstract:

Studies carried out on transparent and conductive oxides TCO have attracted the attention of many researchers because of their various applications in the industry of microelectronics, mechanics, optoelectronics, surface treatment and especially in photovoltaics, etc. thanks to their double property, electrical conductivity and transparency in the visible. Metal oxide materials deposited in thin layers such as TiO_2 and ZnO have been known for a long time. Zinc oxide (ZnO) is a material belonging to the family of transparent conductive oxides (TCO). The non-toxicity and abundance on earth of its components make it an ideal candidate as a transparent electrical contact for thin-film solar cells of amorphous and/or microcrystalline silicon. The fundamental objective of our research work is to optimize the basic component optical properties of ZnO/PVP -based solar cells and this according to an elaborate process, by sol-gel route of ZnO/PVP layers under different experimental conditions. To determine the structure characterize the deposits obtained and characterize their optical properties to optimize the parameters we produce our solar cells.

Thanks to the framework agreement signed in 2022 between the Belhadj Bouchaib University and the Abou Bekr Belkaïd University of Tlemcen, the chemical preparations and optical characterizations of the thin layers deposited by the spin coating method are carried out at the level of the Materials and Renewable Energies Unit (URMER) from the University of Tlemcen.

Keywords: ZnO , thin film, Optical properties

ملخص:

جذبت الدراسات التي أجريت على الأكاسيد الشفافة والموصلية TCO انتباه العديد من الباحثين بسبب تطبيقاتهم المختلفة في صناعة الإلكترونيات الدقيقة والميكانيك والإلكترونيات الضوئية ومعالجة الأسطح وخاصة في الخلايا الكهروضوئية، إلخ. بفضل خصائصها المزدوجة، التوصيل الكهربائي والشفافية في المرئي. مواد أكسيد المعادن المترسبة في طبقات رقيقة مثل TiO_2 و ZnO معروفة منذ فترة طويلة. أكسيد الزنك (ZnO) مادة تنتمي إلى عائلة الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO). إن عدم السمية والوفرة على الأرض لمكوناته تجعله مرشحاً مثاليًا باعتباره جهة اتصال كهربائية شفافة للخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة من السيليكون غير المتبلور و / أو الجريزوفولفين.

الهدف الأساسي من عملنا البحثي هو تحسين الخصائص البصرية للمكونات الأساسية للخلايا الشمسية القائمة على ZnO / PVP وهذا وفقًا لعملية تفصيلية، من خلال مسار sol-gel لطبقات ZnO / PVP في ظل ظروف تجريبية مختلفة. توصيف الترسبات التي تم الحصول عليها وتوصيف خصائصها الضوئية لتحسين المعلمات التي تنتجها لخلايانا الشمسية. بفضل الاتفاقية الإطارية الموقعة عام 2022 بين جامعة بلحاج بو شايب وجامعة أبو بكر بلقايد في تلمسان، تم تجهيز المستحضرات الكيميائية والتوصيف البصري للطبقات الرقيقة التي ترسبها طريقة الطلاء بالدوران على مستوى وحدة المواد والطاقات المتجددة (URMER) من جامعة تلمسان.

الكلمات المفتاحية: أكسيد الزنك، الشرائح الرقيقة، خصائص البصرية.