



République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la
recherche scientifique
المركز الجامعي لعين تموشنت
Centre Universitaire Belhadj Bouchaib d'Ain-Temouchent
Institut des Sciences
Département des sciences de la matière



Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de Master en :

Domaine : SCIENCES DE LA MATIERE

Filière : Physique

Spécialité : Physique des Matériaux

Thème

Elaboration et caractérisation des Couches minces de ZnO non dopé et ZnO dopé Aluminium obtenues par spray- pyrolyse technique . (OTC) application

Soutenu le:24/06/2019

Présentée Par :

BENSEGHIER SID-AHMED

Devant le jury composé de :

Dr. Benyahya Karima	M.CA	C.U.B.B (Ain Temouchent)	Présidente
Dr. Fekih Zakia	M.CB	C.U.B.B (Ain Temouchent)	Examinatrice
Dr. Belkadi Amina	M.C...	C.U.B.B (Ain Temouchent)	Examineur
Dr. Nebatti ech-cheroui Abdelkader	M.CA	C.U.B.B (Ain Temouchent)	Encadrant

Année universitaire 2018/2019

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier le Docteur **Nebatti ech chergui Abdelkader**, de m'avoir guidé intelligemment tout au long de ma mémoire. J'ai pu bénéficier à la fois de ses compétences scientifiques, et de sa grande disponibilité, tant pour résoudre les difficultés rencontrées lors des manipulations, que répondre à mes innombrables questions. J'ajouterai que ses qualités humaines, et en particulier sa patience et ses encouragements m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions.

Je remercie aussi tout particulièrement monsieur le Dr Benyahya Karima pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant mon jury.

Je remercie également Madame Dr Fekih Zakia et Dr Belkadi Amina pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinateurs de ce travail.

Mes remerciements vont également à tous mes camarades et amis. Leur soutien et les nombreux conseils qu'ils m'ont donnés m'ont été précieux.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes que j'aurais pu omettre de citer et qui ont contribué de près ou de loin à la réussite de ce travail.

Dédicaces

A mes parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études.

A mon frère et mes sœurs:

Yousef, Khadidja, Malika, Mama et Nour el Houda pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral.

A mes chères amies:

Pour leur appui et leur encouragement.

Benseghier Sid Ahmed

Introduction générale

Partie I : Etude bibliographique & contexte de l'étude

I.1 Qu'est-ce qu'un oxyde transparent et conducteur (OTC)[3]

I.2 Caractéristiques et propriétés de l'oxyde (ZnO)[5]

I.2.1 Propriétés structurales[5]

I.2.2 Propriétés optiques[6]

I.2.3 Propriétés électriques[6]

I.3 Les techniques d'élaboration des couches minces de ZnO [7]

I.4 Pourquoi le dopage par Aluminium ?[8]

I.5 Mécanisme de formation de métal oxyde [10]

I.4.1 Le cas général [10]

I.4.2 Exemple: mécanisme de formation de ZnO[10]

Partie II : Techniques expérimentales

II.1 Spray Pyrolyse[14]

II.1.1 Principe du procédé Spray pyrolyse[14]

II.2 Elaboration des couches mince de ZnO[15]

II.2.1 Choix de substrat : Substrats en verre (solide glass)[15]

II. 2.2 Procédés de nettoyage des substrats[15]

II. 2.3 Préparation des solutions:[17]

 i. Pour une solution ZnO non dopé[17]

 ii. Pour une solution Al dopé ZnO[18]

II.3 Propriétés physiques : Acétate de Zinc et Acétate d'aluminium[19]

II.4 Conditions expérimentales	[20]
II.5 Synthèse des couches minces	[20]
II.6 Techniques de caractérisation	[22]
<i>II.6. 1 Analyse structural : Diffraction des rayons X (DRX)</i>	[22]
<i>II.6. 2 Analyse de la Morphologie et compositions chimique</i>	[24]
<i>II.6. 3 Analyse de la transmittance : La spectrophotométrie UV-Visible</i>	[24]
<i>II.6. 4 Détermination de l'énergie de gap(E_g) « bande interdite »</i>	[26]
<i>II.6. 5 Mesure de la résistivité électrique des couches minces [9]: La méthode des 4 pointes</i>	[27]
II.7 Références partie II	[28]

Partie III : Résultats et discussions

III.1 Choix et analyse thermique du précurseur zinc acétate	[29]
III.2 Analyse thermique (TGA et TDA)	[30]
III.3 Analyses structurales des couches	[31]
III.4 Analyse de la composition chimique	[34]
III.5 Analyse de la morphologie (MEB)	[35]
III.6 Analyse optique	[36]
<i>i. Transmittance</i>	[36]
<i>ii. Calcule de l'énergie de gap (E_g) (model de tauc)</i>	[37]
- <u>ZnO non dopé</u>	[38]
- <u>1% Al dopé ZnO :</u>	[39]
- <u>3% Al dopé ZnO</u>	[40]
- <u>5% Al dopé ZnO</u>	[41]
III.7 Propriétés électrique	[43]
III.8 Références partie III	[44]

Annexe

IV.1 Comment calculer la taille des grains ?	[45]
IV.1.1 - Pour la courbe de ZnO dopé Al	[46]
IV.1.2- Pour la courbe de ZnO non-dopé	[52]
IV.1.3 - Pour ZnO poudre	[53]
IV.1.4 - Pour une température de 550 °C	[54]
IV.1.5 - Pour une température de 500 °C	[55]
IV.1.6 - Pour une température de 450 °C	[56]
IV.2 Comment calculer l'énergie de gap 'Eg' ?	[57]
IV.2.1 Modèle de Tauc	[57]
IV.2.2 - le constant 1240	[58]
IV.2.3 Le constant (2 .303)	[59]

Abstract et résumé

Conclusion générale

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Structure de bande dans un isolant, un semi-conducteur et un solide	3
Figure I.2	Structures cristallines possibles du ZnO.	5
Figure I.3	Substitution de l'atome de zinc (Zn) par l'atome d'aluminium (Al).	6
Figure I.4	Schéma représentant les différentes méthodes d'élaboration de couche minces	8
Figure I.5	Tableau des rayons ioniques des atomes	9
Figure II.1	Dispositif de la technique spray pyrolyse	15
Figure II.2	Protocole utilise pour préparation d une solution de ZnO non dopé et Aluminium dopé ZnO	17
Figure II.3	Images de : (a) L'acétate de zinc, (b) L'acétate d'aluminium et (c) Méthanol	19
Figure II.4	(a) Balance et (b) Plaque chauffante	20
Figure II.5	Résumé de la procédure de synthèse de couches minces d'Al dope ZnO	21
Figure II.6	Principe de la caractérisation par diffraction des rayons X .	23
Figure II.7	la spectroscopie UV-visible	25
Figure II.8	Détermination du gap d'énergie de ZnO par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$	26
Figure II.9	Représentation schématique du principe de la méthode des 4 pointes	27
Figure III.1	Analyse thermogravimétrique (TGA) / analyse thermique différenciée (DTA) de zinc acétate	30
Figure III.2	Diagrammes de diffraction des rayons X du ZnO non dopé pour différents température	31
Figure III.3	Comparaison de diagrammes de diffraction des rayons X du ZnO non dopé et Al dopé ZnO	32
Figure III.4	Variation de la taille des grains des couches ZnO en fonction de la température de substrat	33
Figure III.5	de la taille des grains en fonction de la nature de ZnO	33
Figure III.6	EDX spectre pour non dopé et Al dopé ZnO	34

Figure III.7	Photo MEB d'un dépôt de ZnO	35
Figure III.8	Influence de la concentration de Al dopé ZnO sur la transmittance.	36
Figure III.9	La courbe de transmittance en fonction de longueur d'onde pour ZnO non-dopé	37
Figure III.10	Figure III.10 : La courbe de $(\alpha \cdot h\nu)^2$ en fonction de l'énergie et la valeur de (E_g) pour ZnO non-dopé	37
Figure III.11	La courbe de l transmittance en fonction de longueur d'onde pour ZnO dopé Al 1%	38
Figure III.12	La courbe de $(\alpha \cdot h\nu)^2$ en fonction de l'énergie et la valeur de (E_g) pour ZnO dopé Al 1%	38
Figure III.13	La courbe de transmittance en fonction de longueur d'onde pour ZnO dopé Al 3%	40
Figure III.14	La courbe de $(\alpha \cdot h\nu)^2$ en fonction de l'énergie et la valeur de (E_g) pour ZnO dopé Al 3%	40
Figure III.15	La courbe de transmittance en fonction de longueur d'onde pour ZnO dopé Al 5%	41
Figure III.16	La courbe de $(\alpha \cdot h\nu)^2$ en fonction de l'énergie et la valeur de (E_g) pour ZnO dopé Al 5%	41
Figure III.17	Valeurs des énergies de gap (E_g) pour non dopé ZnO et 1, 3, 5 % Al dopé ZnO	42

Liste des Tableaux

Liste des Tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Propriétés des bons (OTC)	4
Tableau I.2	Propriétés de ZnO en fonction de quelques méthodes de dépôt	7
Tableau II.1	Propriétés physiques : Acétate de Zinc et Acétate d'aluminium	19
Tableau II.2	Tableau récapitulatif des 4 séries de synthèse.	20

INTRODUCTION GENERALE

Les métaux sont de très bons conducteurs électriques mais absorbent la lumière c'est-à-dire non transparente, alors que les verres d'oxydes, qui sont transparents dans la région spectrale du visible, sont aussi de très bons isolants électriques. Il existe une famille de matériaux, appelés oxydes transparents conducteurs ou OTC (Transparent Conductive Oxides) qui ont la particularité de réunir ces deux propriétés antagonistes, à savoir une très grande transparence dans le visible couplée à une conductivité électrique satisfaisante. La recherche sur ces matériaux s'est vraiment intensifiée, au point qu'ils sont maintenant intégrés dans des applications que nous utilisons quotidiennement.


Des efforts importants ont été accomplis dans le domaine des couches minces oxydes transparents conducteurs OTC, notamment à cause de leurs propriétés électriques et optiques particulières, Ces matériaux révèlent une grande importance, du point de vue technologique, leur champ d'application étant très vaste, on les trouve dans des domaines diversifiés tels que l'optoélectronique, la conversion photo thermique et la conversion photovoltaïque, etc..

Il existe deux types de OTC : (n) et (p), selon la polarité des porteurs de charge. Les TCOs de type(n) sont souvent utilisés et investies, depuis plusieurs années dans des domaines très variés en particulier (oxydes d'indium dopé s l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$)) (ITO), ZnO et TiO_2etc,


Le choix industriels actuels pour les OTC sont les ITO, certaines de ses propriétés souhaitées sont comme suite : résistivité $\sim 10^{-4} \Omega.\text{cm}$ et transmittance $\sim 80-90 \%$ dans le visible []. A cause de la demande croissante de OTC, l'indium (In) est devenu très rare, cela à pousser les scientifiques a cherche d'autre alternative pour remplacer ITO. Le défi pour eux est de trouve des matériaux qui possède des propriétés proche a celle du ITO. Parmi ces matériaux proposer par les chercheurs sont SnO_2 dopé Fluore, TiO_2 et ZnO dopé avec différents dopants etc..


Dans ce travail une tentative à produire un OTC a faible cout et non toxique, le choix est porte sur l'oxyde de zinc (ZnO) dopé par aluminium en utilisant la pulvérisation chimique (spray-pyrolyse). Cette technique offre par rapport aux procédés sous ultravide, un plus large choix de paramètres qui devrait permettre une meilleure maîtrise des caractéristiques du dépôt.


Ce manuscrit s'articule autour de trois parties :

 La première partie expose, en premier lieu, une définition des oxydes transparents conducteurs (OTC). Ainsi, leurs propriétés et en particulier l'oxyde de zinc non dopé et dopé aluminium.

En dernier lieu, les techniques d'élaboration des couches minces de ZnO et le mécanisme de formation d'oxyde métallique.

 Une deuxième partie où on a exposé les moyens techniques mis en œuvre pour synthèse ZnO non dopé et aluminium dopé ZnO en couche mince sur des substrats en glasses spécialement la méthode spray pyrolyse, ainsi que les techniques de caractérisations. Cette partie étant pris comme référence dans lequel expose en détailles les étapes de A - Z de synthèse des matériaux à base d'oxyde métallique dans un système sans vide.

 Dans la dernière partie on donne les résultats et discussions de la formation du dépôt chimique d'oxyde de zinc ZnO non dopé et aluminium dopé ZnO, ainsi on donne une comparaison détaillé entre couche dopé et non dopé .

 Enfin, nous terminons ce travail par une conclusion générale exposant l'ensemble des résultats obtenus et donnant quelques perspectives

PARTIE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE & CONTEXTE DE L'ETUDE

La présentation des principales propriétés des oxydes transparents conducteurs (OTC) et en particulier l'oxyde de zinc non dopé et dopé aluminium, fait l'objet de la première partie

I.1 Qu'est-ce qu'un oxyde transparent et conducteur (OTC)

Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles : métal, isolant et semi-conducteur. Dans le métal, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, permettant la libre circulation des électrons. Le semi-conducteur, quant à lui, a une bande interdite qui sépare BV et BC communément appelée gap et notée E_g (voire figure I. 1). Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans BC. Pour un gap supérieur, on parle d'isolant car même à température ambiante, BC est vide. Leur gap est supérieur à 4 eV. [1]

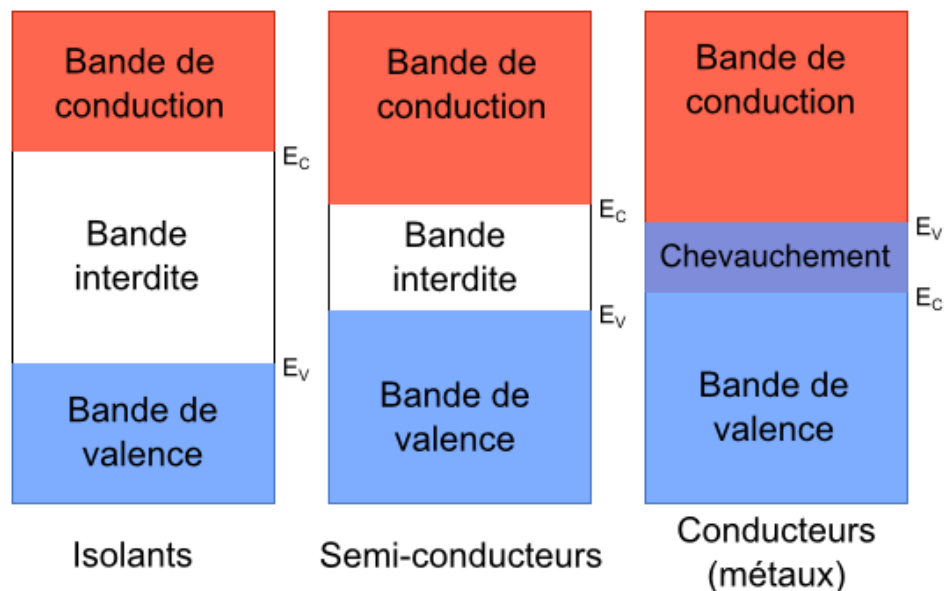


Figure I.1 Structure de bande dans un isolant, un semi-conducteur et un solide

PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE & CONTEXTE DE L'ETUDE

Les métaux sont de très bons conducteurs électriques mais absorbent la lumière c'est-à-dire non transparente, alors que les verres d'oxydes, qui sont transparents dans la région spectrale du visible, sont aussi de très bons isolants électriques. Il existe une famille de matériaux, appelés oxydes transparents conducteurs ou (OTC) (Transparent Conductive Oxides) qui ont la particularité de réunir ces deux propriétés antagonistes. L'application des (OTC) est connue dans le domaine optoélectronique, photovoltaïque et pour les écrans plats ou encore les écrans tactiles [2].

Le premier (OTC) date de 1907 lors de la découverte par Karl Baedeker de l'oxyde de cadmium (CdO). L'utilisation pratique des (OTC) est plus récente puisqu'elle date de 1954 avec la découverte de l'oxyde d'indium dopé à l'étain ou ITO (Indium Tin Oxide) par G.Rupperecht[3].

Il existe deux types de (OTC)s : (n) et (p), selon la polarité des porteurs de charge. Les (OTC)s de type(n) sont souvent utilisés et investies, depuis plusieurs années dans des domaines très variés en particulier $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), ZnO et TiO_2 ...etc. Par conséquent, les propriétés des (OTC)s de type (p) restent incomparables et moins investies à celles des (OTC)s de type (n), surtout au niveau de la résistivité qui atteint, dans le meilleur des cas, quelques $\Omega\cdot\text{cm}$ [4]. Dans ce travail on s'intéresse sur ZnO non dopé et aluminium dopé ZnO

Les bons (OTC)s possèdent les propriétés suivantes :

Paramètre	Valeur	Références
Résistivité (ρ)	$> 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$	[5]
Résistance surfacique (R_s)	10Ω	[6]
Mobilité (μ)	$50 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	[7]
Densité de porteurs (nv)	$> 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	[7]
Coefficient d'absorption (α)	$< 10^4 \text{ cm}^{-1}$	[6]
Gap (E_g)	$> 3.1 \text{ eV}$	[8]
Transmission optique (T)	$> 90\%$	[9]

Tableau I.1 : Propriétés des bons (OTC)

I.2 Caractéristiques et propriétés de l'oxyde (ZnO)

En plus de son intérêt pour la filière optoélectronique, ZnO présente un ensemble des propriétés physiques qui le rend intéressant pour de nombreuses applications dans plusieurs domaines tels que celui de l'électronique[10], des transducteurs pour capteurs[11], l'optique, la décoration ou la protection des surfaces[12].

I.2.1 Propriétés structurales

l'oxyde de zinc (ZnO) est connu sous le nom de *Zincite* et sous la forme d'un solide cristallin (massive) est de couleur blanc. Son point de fusion est 1975 °C [13]. C'est un semi-conducteur binaire de type (II-VI), du point de vue cristallographique qui peut présenter trois types de structures cristallines voire (figure I. 2), selon les conditions de dépôt[14].

La première est la structure Würtzite hexagonale qui est plus stable à température ambiante et pression atmosphérique, à basse pression. La deuxième est la structure cubique blende qui est instable et obtenue à des pressions élevées[10]. Et la troisième est la cubique face centrée (CFC) ou *Rocksalt* que l'on obtient à de très hautes pressions. Ses paramètres de maille dans le réseau hexagonal sont $a = 3,25 \text{ \AA}$ et $c = 5,21 \text{ \AA}$. [1]

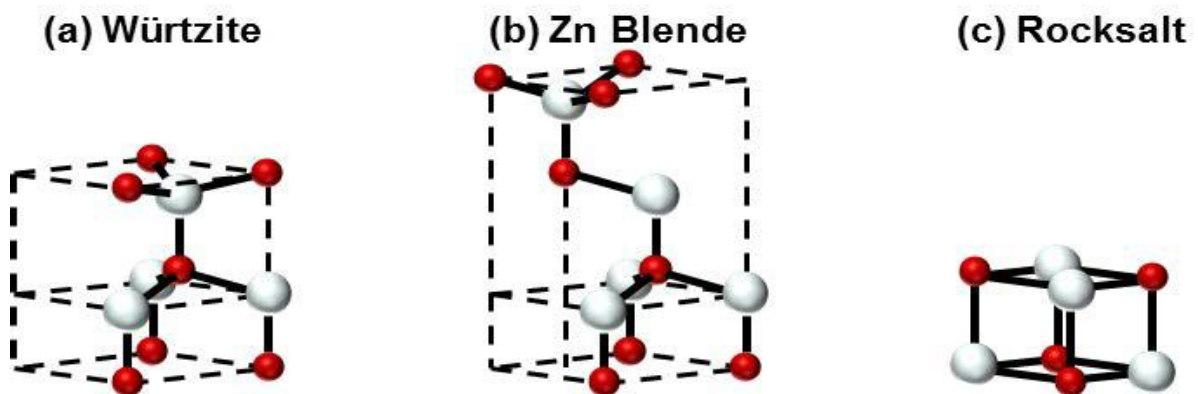


Figure I. 2 : Structures cristallines possibles du ZnO.

1.2.2 Propriétés optiques

Comme tout les (OTC)s, ZnO possède un large gap optique pouvant varier de 3,1 à 3,4 eV[15]. Ce grand gap caractérise la transparence du ZnO qui n'absorbe pas les photons d'énergie au-delà de cette valeur, soit à des longueurs d'onde supérieures à 370-700 nm (transparent dans le visible et les infrarouges). Ce semi-conducteur transparent a son indice de réfraction égal à environ 2 sous sa forme massive. Il peut cependant varier pour des couches minces, entre 1,9 et 2,2[16].

1.2.3 Propriétés électriques

En général ZnO est un semi-conducteur non-stœchiométrique ayant une légère conductivité de type (n) , due à un excès de zinc au sein des couches minces ou lacune d'oxygène [17],une solution pour améliorer cette conductivité, il est possible de doper le matériau en introduisant des impuretés . Les dopants que l'on utilise peuvent appartenir aux groupes III ou IV du tableau périodique tel que le gallium (Ga) [18], le bore B [18], l'indium (In) [19], l'aluminium (Al) [14], etc. Ce dopage de type n est substitutionnel, où l'atome dopant remplace l'atome de zinc dans le réseau du ZnO (voire figure I. 3).

Le dopant choisi dans ce travail, c'est aluminium (Al) qui appartient aux éléments de la colonne III, ils possèdent 3 électrons dans leur couche de valence, dont 2 serviront pour la liaison ionique avec les atomes d'oxygène, tandis que le 3ème se déplacera librement dans le cristal et sera cédé dans la bande de conduction [14]. C'est cet apport en électrons qui augmente la conductivité des couches minces dopées. Cette substitution d'atome change aussi la structure de la maille car chaque atome possède un diamètre différent, ce qui a pour conséquence de modifier et améliorer certaines propriétés du matériau dopé, tel que la conductivité ainsi la transmittance.

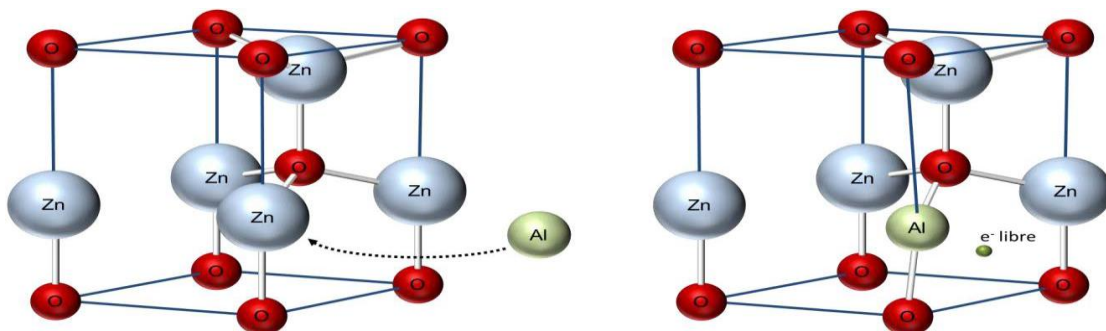


Figure I. 3 : Substitution de l'atome de zinc (Zn) par l'atome d'aluminium (Al).

PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE & CONTEXTE DE L'ETUDE

I.3 les techniques d'élaboration des couches minces de ZnO

Généralement, les propriétés structurales, optiques et électriques ne seront pas les mêmes en fonction de type de technique de dépôt pour l'élaboration de couches minces par exemple (on entend par 'couche mince' un dépôt sur un substrat dont l'épaisseur varie de quelques nanomètres à quelques micromètres).

Les propriétés de ZnO dopé et non dopé vont dépendre de la technique et des conditions d'élaboration voire tableau I.2 comme par exemple la température du substrat pendant le dépôt. Plus exactement, le dépôt d'une couche de ZnO sur des substrats non chauffés via des processus à faible énergie, peut entraîner la formation de couches amorphes donc nécessite un traitement thermique connu sous le nom de recuit. Donc le choix d'une technique de dépôt voire figure I.4 plutôt qu'une autre se fait principalement en fonction de plusieurs facteurs tels que l'application que l'on souhaite, la capacité économique et la disponibilité de la technique au laboratoire, etc.

Méthode de dépôt	Résistivité ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Energie de gap E_g (eV)	Transmittance (%)	Références
Pulvérisation cathodique	3.00×10^3	3.25	>80 %	[20]
CVD	1.25×10^{-1}	3.28	85	[21]
Spray pyrolyse	4.8×10^4	3.49	80	[22]
Sol-Gel	8.4×10^4	3.26	93	[23]
Evaporation	5.8×10^{-2}	3.33	88	[24]

Tableau I.2 : Propriétés de ZnO en fonction de quelques méthodes de dépôt

PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE & CONTEXTE DE L'ETUDE

Les techniques de dépôt se répartissent suivant deux grandes familles figure I.4:

- (i) Il y a les dépôts par voie chimique : *Chemical Vapor Deposition* (CVD). Ce type de dépôt est basé sur des réactions chimiques entre les précurseurs dans la phase liquide ou la phase vapeur.
- (ii) Il y a les dépôts par voie physique : *Physical Vapor Deposition* (PVD). Ce type de dépôt est basé sur des procédés physiques et est classé en deux axes : la pulvérisation cathodique (sputtering) et l'évaporation.

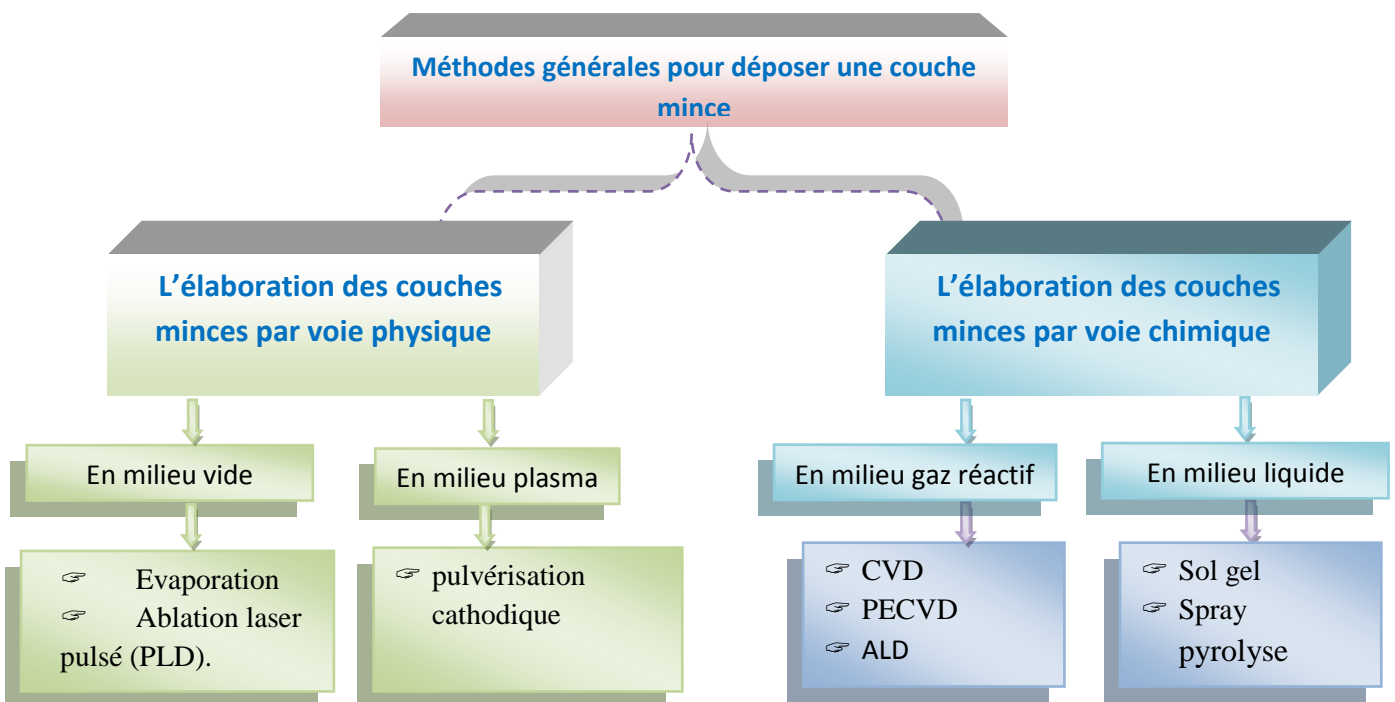


Figure I. 4 : Schéma représentant les différentes méthodes d'élaboration de couche minces

I.4 Pourquoi le dopage par Aluminium ?

Le dopage consiste à implanter des atomes correctement sélectionnés (nommés « impuretés ») à l'intérieur d'un semi-conducteur intrinsèque afin d'améliorer les propriétés électrique, optique et même structurale du matériau. La technique du dopage augmente la densité des porteurs à l'intérieur du matériau semi-conducteur. Si elle augmente la densité d'électrons, il s'agit d'un dopage de type *n*. Si elle augmente celle des trous, il s'agit d'un dopage de type *p*. Les matériaux ainsi dopés sont appelés semi-conducteurs extrinsèque

Les chercheurs ont utilisé différents métaux pour dopé ZnO tel que Titanium (Ti) [25], Vanadium (V) [26], Chrome (Cr) [27], Manganèse (Mn) [28], Fer (Fe) [29], Cobalt (Co) [30], Nickel (Ni) [30], Cuivre (Cu) [31], Zirconium (Zr) [32], Niobium (Nb) [33], Molybdène (Mo) [34], Aluminium (Al) [35], Tin (Sn) [36], Gallium (Ga) [37], Indium (In) [38] et Bismuth (Bi) [39] et les Halogènes comme : Fluorine (F) [40] et Chlore (Cl) [41]

Dans ce travail on a choisi l'atome d'aluminium (Al) pour doper ZnO parce qu'il a un rayon ionique de Al = 0.0535 nm qui est proche du rayon de l'atome Z = 0.074 nm (voir le tableau ci-dessous), en conséquence il peut facilement prendre la place de l'atome de Zn. En plus, la valence d'aluminium est Al³⁺ et pour zinc c'est Zn²⁺ c'est-à-dire après le dopage, il y a une contribution d'un 1 électron en plus dans la matrice de ZnO qui provoque une amélioration des propriétés. En outre, le précurseur d'aluminium (Al) est disponible, moins cher et non toxique

PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE & CONTEXTE DE L'ETUDE

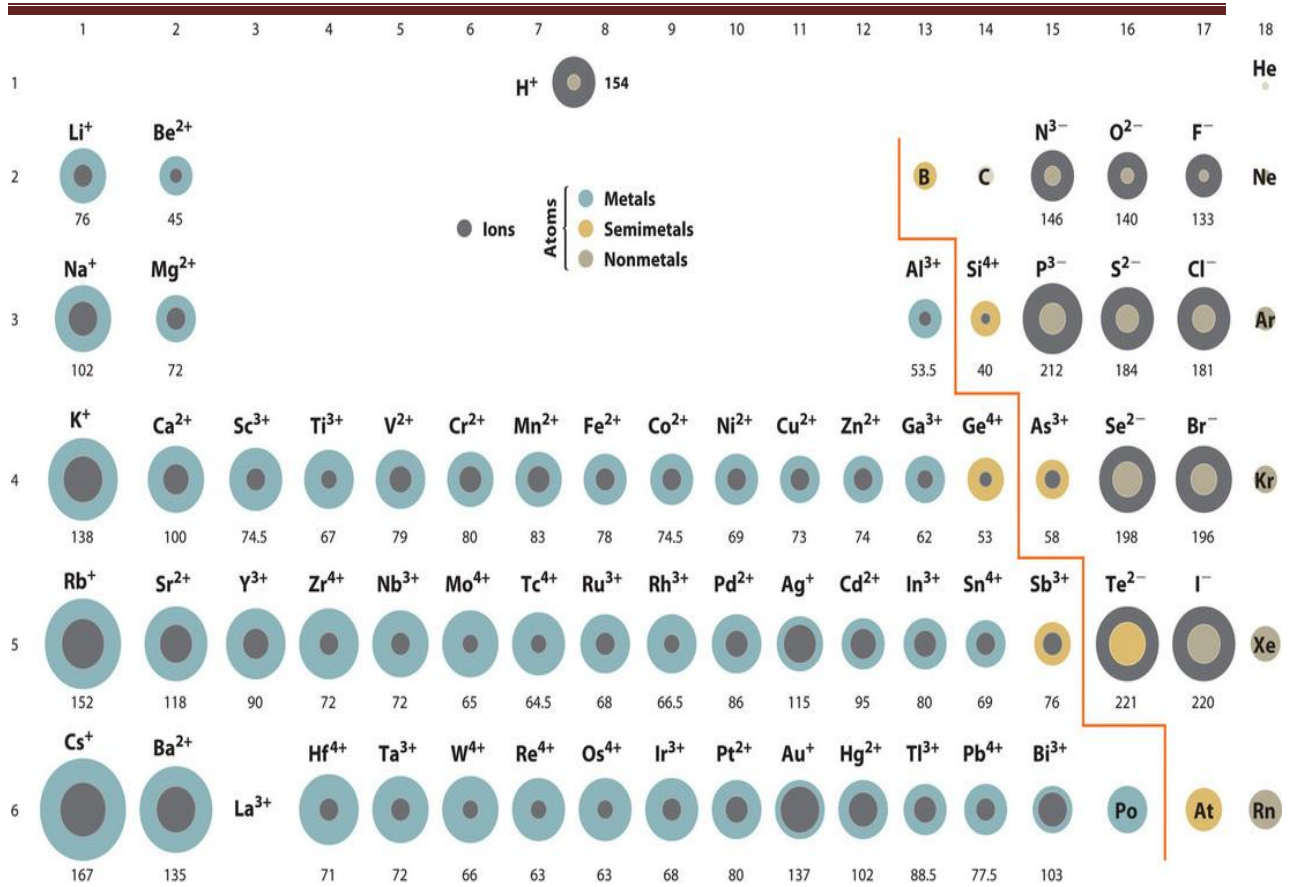


Figure I. 5 : Tableau des rayons ioniques des atomes[42]

I.5 Mécanisme de formation de métal oxyde

I.5.1 Le cas général :

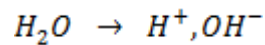
Précurseur MB : (M^{n+}, B^{n-})

Avec M^{n+} : cation métallique

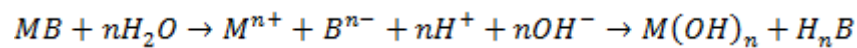
B^{n-} : anion

n : valence du métal

Solvant H_2O : (H^+, OH^-)



Première étape :

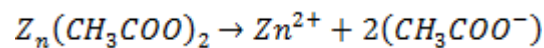


Deuxième étape : Traitement thermique

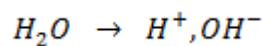
I.5.2 Exemple : mécanisme de formation de ZnO

Dans ce travail on utilise un précurseur de type métal organique (zinc acétate)

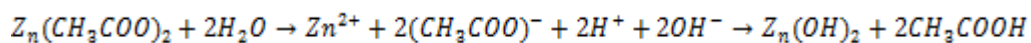
Précurseur : $Z_n(CH_3COO)_2$



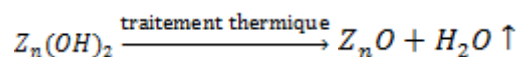
Solvant H_2O : (H^+, OH^-)



Première étape :



Deuxième étape : Traitement thermique



I.6 Références partie I

- [1] H. Hartnagel, *Semiconducting transparent thin films*, Institute of Physics Pub., Bristol [England]; Philadelphia, PA, 1995.
- [2] H. Ohta, H. Hosono, *Transparent oxide optoelectronics*, *Materials Today*, 7 (2004) 42-51.
- [3] G. Rupprecht, *Untersuchungen der elektrischen und lichtelektrischen Leitfähigkeit dünner Indiumoxydschichten*, *Zeitschrift für Physik*, 139 (1954) 504-517.
- [4] R.G. Gordon, *Criteria for Choosing Transparent Conductors*, *MRS Bulletin*, 25 (2000) 52-57.
- [5] H. Kim, A. Piqué, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z.H. Kafafi, D.B. Chrisey, *Indium tin oxide thin films for organic light-emitting devices*, *Applied Physics Letters*, 74 (1999) 3444-3446.
- [6] L. Castañeda, *Present Status of the Development and Application of Transparent Conductors Oxide Thin Solid Films*, 2011.
- [7] Y. Shigesato, Y. Hayashi, T. Haranoh, *Doping mechanisms of tin-doped indium oxide films*, *Applied Physics Letters*, 61 (1992) 73-75.
- [8] M. Ait Aouaj, R. Diaz, A. Belayachi, F. Rueda, M. Abd-Lefdil, *Comparative study of ITO and FTO thin films grown by spray pyrolysis*, *Materials Research Bulletin*, 44 (2009) 1458-1461.
- [9] R.B.H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi, *Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties*, *Journal of Applied Physics*, 83 (1998) 2631-2645.
- [10] E. Fortunato, P. Barquinha, R. Martins, *Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances*, *Advanced Materials*, 24 (2012) 2945-2986.
- [11] V.A.T. Dam, M.A. Blauw, S.H. Brongersma, M. Crego-Calama, *Sensitivity Enhancement of Metal Oxide Thin Film Transistor with Back Gate Biasing*, *Procedia Engineering*, 25 (2011) 112-115.
- [12] W.-C. Shih, M.-J. Wang, I.N. Lin, *Characteristics of ZnO thin film surface acoustic wave devices fabricated using nanocrystalline diamond film on silicon substrates*, 2008.
- [13] L. Gunawan, G.P. Johari, *Specific Heat, Melting, Crystallization, and Oxidation of Zinc Nanoparticles and Their Transmission Electron Microscopy Studies*, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 20159-20166.

PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE & CONTEXTE DE L'ETUDE

- [14] A. Hafdallah, Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique, in, 2007.
- [15] V. Srikant, D.R. Clarke, On the optical band gap of zinc oxide, *Journal of Applied Physics*, 83 (1998) 5447-5451.
- [16] J. Song, I.J. Park, K.H. Yoon, W.Y. Cho, k.s. Lim, Electrical and optical properties of ZnO thin films prepared by the pyrosol method, 1996.
- [17] W.F. Kieffer, CRC Handbook of Chemistry and Physics. 54th Edition, *Journal of Chemical Education*, 52 (1975) A142.
- [18] S. Brochen, Propriétés électriques du ZnO monocristallin, in, 2012.
- [19] A. Tiburcio-Silver, J.C. Joubert, M. Labeau, Propriétés électriques et optiques de couches minces de ZnO et ZnO dopé à l'indium, obtenues par le procédé Pyrosol, 1992.
- [20] M. Jlassi, I. Sta, M. Hajji, H. Ezzaouia, Effect of nickel doping on physical properties of zinc oxide thin films prepared by the spray pyrolysis method, *Applied Surface Science*, 301 (2014) 216-224.
- [21] P. Pascariu, M. Homocianu, C. Cojocar, P. Samoila, A. Airinei, M. Suche, Preparation of La doped ZnO ceramic nanostructures by electrospinning–calcination method: Effect of La³⁺ doping on optical and photocatalytic properties, *Applied Surface Science*, 476 (2019) 16-27.
- [22] Q.-p. Wei, X.-w. Zhang, D.-y. Liu, J. Li, K.-c. Zhou, D. Zhang, Z.-m. Yu, Effects of sputtering pressure on nanostructure and nanomechanical properties of AlN films prepared by RF reactive sputtering, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24 (2014) 2845-2855.
- [23] H. Khawal, U. Gawai, M. Bodke, A. Kandasami, B. Dole, Structural, Electrical And Surface Morphological Studies On Mn Substituted Zno Thin Films, 2015.
- [24] R.C. Weast, CRC Handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data, Chemical Rubber, Cleveland, Ohio, 1975.
- [25] J. Liu, S.Y. Ma, X.L. Huang, L.G. Ma, F.M. Li, F.C. Yang, Q. Zhao, X.L. Zhang, Effects of Ti-doped concentration on the microstructures and optical properties of ZnO thin films, *Superlattices and Microstructures*, 52 (2012) 765-773.
- [26] M.E. Koleva, P.A. Atanasov, N.N. Nedialkov, H. Fukuoka, M. Obara, Role of vanadium content in ZnO thin films grown by pulsed laser deposition, *Applied Surface Science*, 254 (2007) 1228-1231.

PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE & CONTEXTE DE L'ETUDE

- [27] S. Yılmaz, M. Parlak, Ş. Özcan, M. Altunbaş, E. McGlynn, E. Bacaksız, Structural, optical and magnetic properties of Cr doped ZnO microrods prepared by spray pyrolysis method, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 9293-9298.
- [28] V.R. Shinde, T.P. Gujar, C.D. Lokhande, R.S. Mane, S.-H. Han, Mn doped and undoped ZnO films: A comparative structural, optical and electrical properties study, *Materials Chemistry and Physics*, 96 (2006) 326-330.
- [29] F. Gao, X.Y. Liu, L.Y. Zheng, M.X. Li, Y.M. Bai, J. Xie, Microstructure and optical properties of Fe-doped ZnO thin films prepared by DC magnetron sputtering, *Journal of Crystal Growth*, 371 (2013) 126-129.
- [30] P. Pascariu, I.V. Tudose, M. Sucheai, E. Koudoumas, N. Fifere, A. Airinei, Preparation and characterization of Ni, Co doped ZnO nanoparticles for photocatalytic applications, *Applied Surface Science*, 448 (2018) 481-488.
- [31] G. Shukla, Magnetic and optical properties of epitaxial n-type Cu-doped ZnO thin films deposited on sapphire substrates, 2009.
- [32] V. Gokulakrishnan, S. Parthiban, K. Jeganathan, K. Ramamurthi, Investigation on the effect of Zr doping in ZnO thin films by spray pyrolysis, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 9068-9072.
- [33] J.M. Lin, Y.Z. Zhang, Z.Z. Ye, X.Q. Gu, X.H. Pan, Y.F. Yang, J.G. Lu, H.P. He, B.H. Zhao, Nb-doped ZnO transparent conducting films fabricated by pulsed laser deposition, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 6460-6463.
- [34] R. Swapna, M.C. Santhosh Kumar, Growth and characterization of molybdenum doped ZnO thin films by spray pyrolysis, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74 (2013) 418-425.
- [35] M.E. Fragalà, G. Malandrino, M.M. Giangregorio, M. Losurdo, G. Bruno, S. Lettieri, L.S. Amato, P. Maddalena, Structural, Optical, and Electrical Characterization of ZnO and Al-doped ZnO Thin Films Deposited by MOCVD, *Chemical Vapor Deposition*, 15 (2009) 327-333.
- [36] F.Z. Bedia, A. Bedia, M. Aillerie, N. Maloufi, B. Benyoucef, Structural, Optical and Electrical Properties of Sn-doped Zinc Oxide Transparent Films Interesting for Organic Solar Cells (OSCs), *Energy Procedia*, 74 (2015) 539-546.
- [37] C. Moditswe, C.M. Muiva, A. Juma, Highly conductive and transparent Ga-doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis, *Optik*, 127 (2016) 8317-8325.

PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE & CONTEXTE DE L'ETUDE

- [38] R.R. Biswal, A. Maldonado, M.d.l.L. Olvera, Electrical and optical properties of in-doped ZnO thin films via ultrasonic spray pyrolysis, in: 2013 10th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE), 2013, pp. 407-410.
- [39] S. Syed Zahirullah, P. Immanuel, S. Pravinraj, P. Fermi Hilbert Inbaraj, J. Joseph Prince, Synthesis and characterization of Bi doped ZnO thin films using SILAR method for ethanol sensor, *Materials Letters*, 230 (2018) 1-4.
- [40] C. Bangbai, T. Thongpradith, W. Pecharapa, W. Mekprasart, Synthesis and characterization of F doped ZnO nanopowders by chemical routes of co-precipitation and sonochemical process, *AIP Conference Proceedings*, 2010 (2018) 020004.
- [41] E. Chikoidze, M. Nolan, M. Modreanu, V. Sallet, P. Galtier, Effect of chlorine doping on electrical and optical properties of ZnO thin films, 2008.
- [42] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A*, 32 (1976) 751-767.

PARTIE II TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans cette partie, les moyens techniques mis en œuvre pour synthèse ZnO non dopé et aluminium dopé ZnO en couche mince sur des substrats en verres, ainsi que les techniques de caractérisation seront ensuite évoquées.

II.1 Spray Pyrolyse

Dans cette section nous appuyons un intérêt particulier à la technique de déposition de couches minces par spray pyrolyse « pulvérisation chimique ». Celle-ci est une technique qui appartient à la famille des dépôts par voie chimique (voir la partie I section I.3).

La machine du modèle Holmarc HO-TH0-04BT installée au niveau du centre microscopique de l'université d'Oran 1, celle-ci sera détaillée par la suite. Elle permet d'obtenir des couches minces de type des oxydes métalliques.

Spray pyrolyse est le nom le plus utilisé à cette technique. Il se compose de deux mots: spray et pyrolyse.

Spray : Mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un Pulvérisateur.

Pyrolyse : Est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tout autres oxydants, une dégradation de ses produits chimiques à des plus petites molécules volatiles"[1]

II.1.1 Principe du procédé Spray pyrolyse

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 ultrasons. 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 dissous dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A

PARTIE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat.

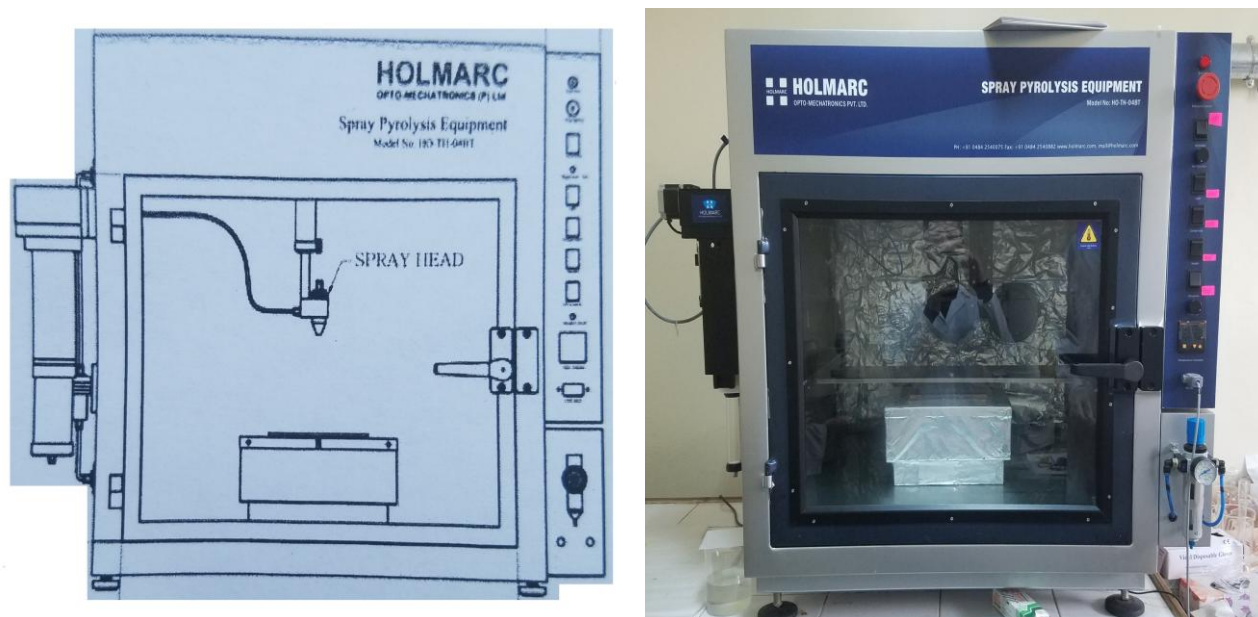


Figure II.1 : Dispositif de la technique spray pyrolyse

Les parties les plus importantes d'un tel système sont l'orifice du jet et le chauffe substrat. Le porte substrat peut être statique ou animé d'un mouvement permettant d'améliorer l'uniformité des couches déposées. Certains de ces systèmes utilisent un préchauffage de la solution afin de favoriser ou d'accélérer la réaction de formation du matériau à déposer.

II.2 Elaboration des couches mince de ZnO

II.2.1 Choix de substrat : Substrats en verre (solide glass)

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

II. 2.2 Procédés de 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 une étape très nécessaire : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, à l'œil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni

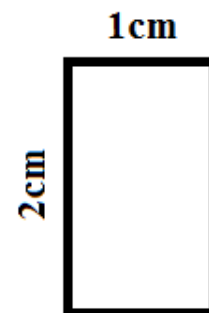
PARTIE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

défauts. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence et uniformité du dépôt sur le substrat.

Pour réaliser une étude opto-electrique des couches minces de ZnO non dopé et dopé, nous avons utilisé des substrats en verre. Par conséquent, il est nécessaire de respecter le procédé de nettoyage des substrats. En effet, les propriétés optiques et électriques sont très délicates aux méthodes de préparation de la surface.

Le procédé du nettoyage de la surface de substrat est comme suit :

- ✎ Les substrats de verre sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant sous forme (1cm, 2 cm).



- ✎ Rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone pendant 15 min.
- ✎ Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'Ultrason pour éliminer les traces de graisses et les taches collées à la surface.
- ✎ Enfin, séchage à l'aide d'un séchoir.



- Ultrason -



- Substrats en verre -



- Stylo à pointe
en diamant-

PARTIE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II. 2.3 Préparation des solutions:

Avant de synthétiser de couches minces par la pulvérisation chimique telle que spray pyrolyse, l'étape de la préparation de la solution est indispensable. Dans cas général, les précurseurs utilisés pour synthétiser les oxydes métalliques sont les acétates, nitrate ou chlorures en métalets. Sont dissous dans le méthanol ou l'eau distillée (solvant) selon le rapport molaire désiré.

Dans ce travail, nous avons utilisé :

iii. Pour une solution ZnO non dopé

Acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn.2H_2O$), On a comme matériau source (précurseurs) que nous avons dissous dans du méthanol et l'eau d'ionisé avec une concentration de (0.1Mol/l) voire le protocole ci-dessous

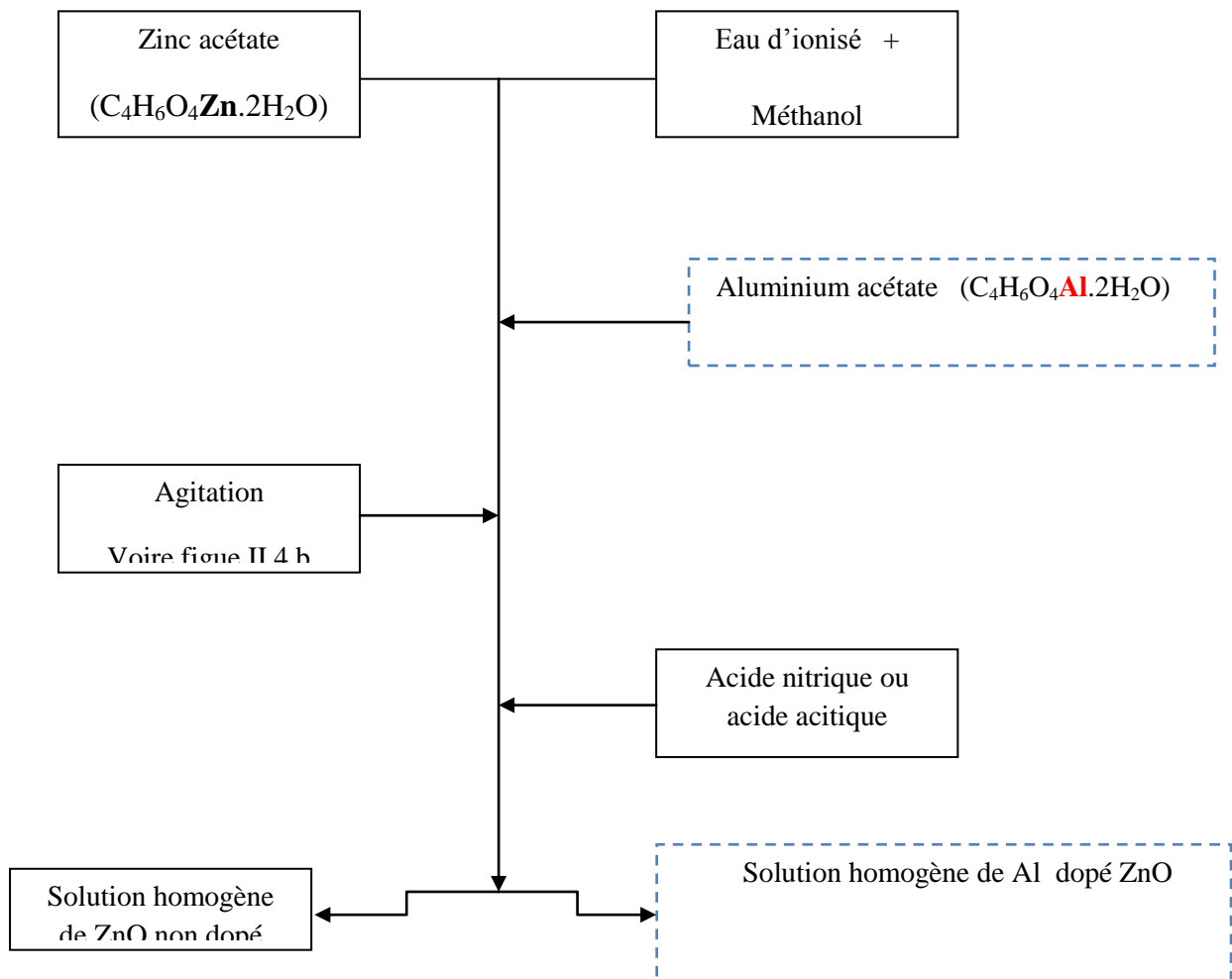


Figure II.2 : Protocole utilisé pour préparation d'une solution de ZnO non dopé et Aluminium dopé ZnO

PARTIE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

iv. Pour une solution Al dopé ZnO

Même procédure que solution non dopé mais cette fois ci on rajout dans la solution précédente un élément dopant « Acétate de aluminium ($C_4H_6O_4Al.2H_2O$) », voire le protocole ci-dessus figure II.2. Il faut bien note que la concentration d'Aluminium dans la solution et calcule suivant la relation suivante :

Cas General : Pour X % d'Aluminium

$$100 \frac{[\textit{concentration de precurseur mere}]}{[\textit{concentration de precurseur mere} + \textit{concentration de dopant}]} = X \%$$

Par exemple : Al dopé ZnO avec nombre de mole de zinc acétate (n_{zn}) = 0,1 mole

✎ Pour 1% d'Aluminium

$$100 \frac{[Zn]}{[Zn + Al]} = 1\%$$

✎ Pour 3 % d'Aluminium

$$100 \frac{[Zn]}{[Zn + Al]} = 3\%$$

✎ Pour 5 % d'Aluminium

$$100 \frac{[Zn]}{[Zn + Al]} = 5\%$$

Nous avons préparé 3 séries de couches dopées en Aluminium (1% , 3% et 5 %). Les conditions de préparations des couches sont présentées dans le tableau II.1.

Un des objectifs de ce travail est d'étudier les effets de dopant (Al), de sa concentration (0% , 1% , 3% et 5%) dans la solution de départ sur les différentes propriétés optoélectronique.

Nous exposons, ci-après, les différents paramètres utilisés dans la préparation de nos échantillons.

PARTIE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.3 Propriétés physiques : Acétate de Zinc et Acétate d'aluminium:

	Apparence	Formule moléculaire	Masse molaire (g/mole)	État physique	Densité g/ml à 20°C	Point de fusion °C
Acétate de Zinc	Solide cristallin, blanc	$(C_4H_6O_4Zn.2H_2O)$,	209,38	Solide poudre	1,735	237
Acétate d'aluminium	Solide cristallin, blanc	$(C_4H_6O_4Al.2H_2O)$,	204.114	Solide poudre	/	se décompose avec l'humidité [CRC10][2]

Tableau. II. 1 : Propriétés physiques : Acétate de Zinc et Acétate d'aluminium

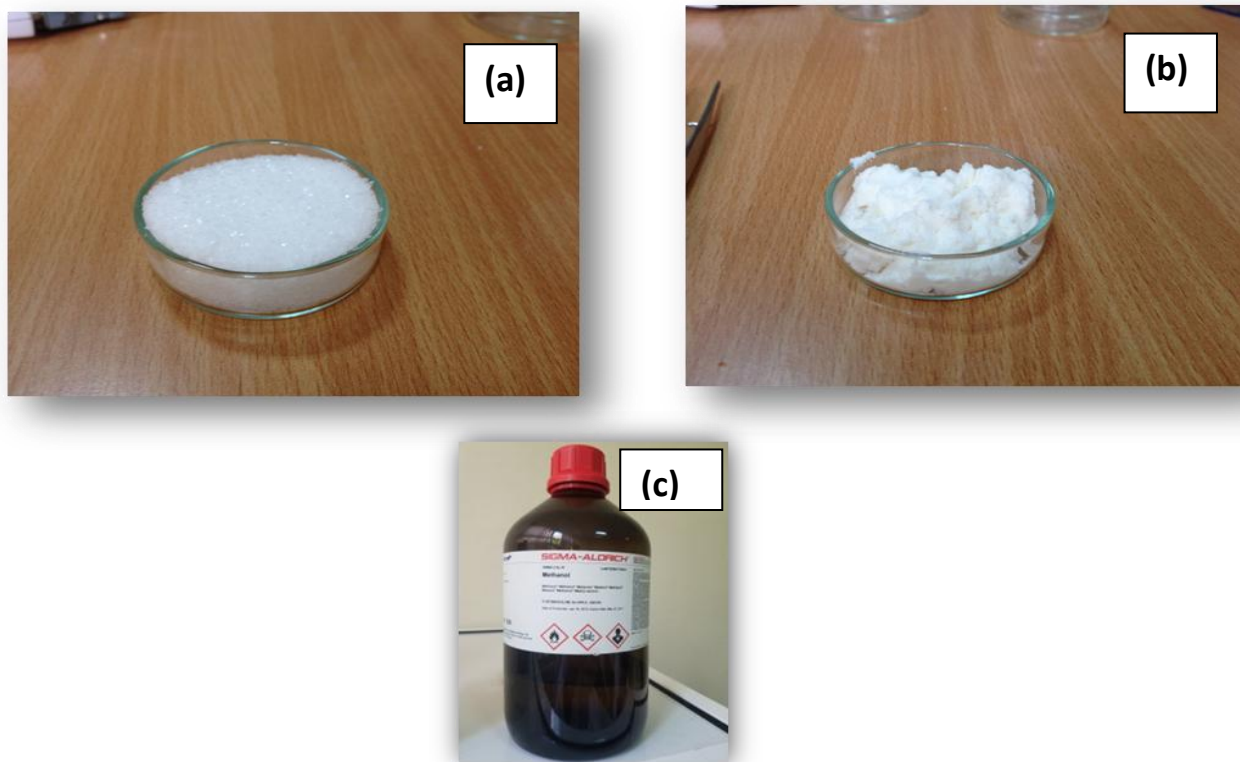


Figure II.3 : Images de : (a) L'acétate de zinc, (b) L'acétate d'aluminium et (c) Méthanol

PARTIE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

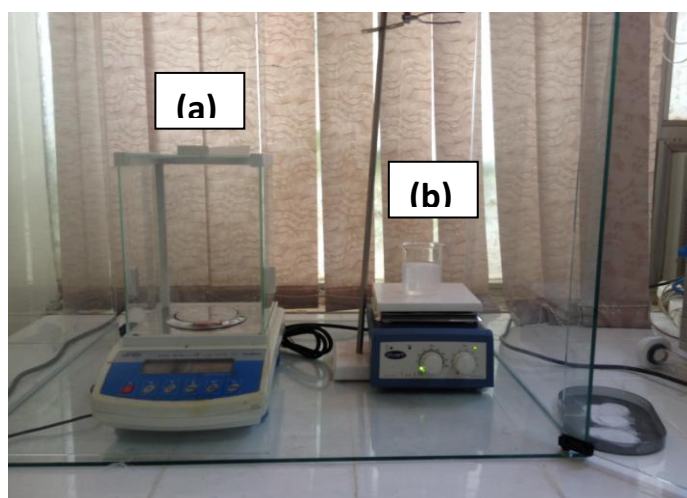


Figure II.4 : (a) Balance et (b) Plaque chauffante

II.4 Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales d'élaboration des couches ZnO sont représentées sur le tableau II. 2 :

échantillon	Température de Substrat (°C)	Molarité (mol/l)	Pression d'air (bar)	Débit de la solution (ml/min)	Distance bec_substrat (cm)	Temps de dépôt (min)	Concentration du Al dopant (%)
ZnO	400-550	0.1	0.2	2	13	08	0
ZnAl1	500	0.1	0.2	2	13	08	1
ZnAl3	500	0.1	0.2	2	13	08	3
ZnAl5	500	0.1	0.2	2	13	08	5

Tableau. II. 2 : Tableau récapitulatif des 4 séries de synthèse.

II.5 Synthèse des couches minces

La procédure de synthèse vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions.

On mit le substrat de verre (1cm, 2 cm) au dessus d'une plaque chauffante (porte échantillon) résistance dont l'alimentation est raccordée à un régulateur de température voire la figure II.1. Pour éviter le choc thermique de substrat le porte échantillon est chauffé lentement de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour les synthèses des

PARTIE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

couches minces (400, 450, 500, 550°C). Lorsque le chauffage est effectué, on fixe le débit de la solution -on utilise le mode syringe-. Des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque, par pyrolyse, l'activation de la réaction chimique entre les composés, le dissolvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince. Ensuite on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir doucement jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermique qui risquent de casser échantillons, enfin on récupère nos échantillons.

Il est important de noter qu'il existe plusieurs paramètres expérimentaux qui sont modulables et qui peuvent influencer sur les propriétés physiques et chimiques.

Comme nous avons mentionné auparavant la technique utilisée spray pyrolyse est une méthode de synthèse qui dépend de plusieurs paramètres telles que, les propriétés du précurseur, la concentration de la solution, la distance entre le bec et le substrat, le temps de synthèses et la température du substrat cependant la température et le temps de dépôt restent les principaux paramètres influents sur la qualité de la couche [3].

Par conséquent, dans ce travail on se limite seulement sur deux paramètres qui sont la température du substrat et la concentration du dopant. La figure ci-dessous résume la procédure de synthèse de couche mince de Al dope ZnO

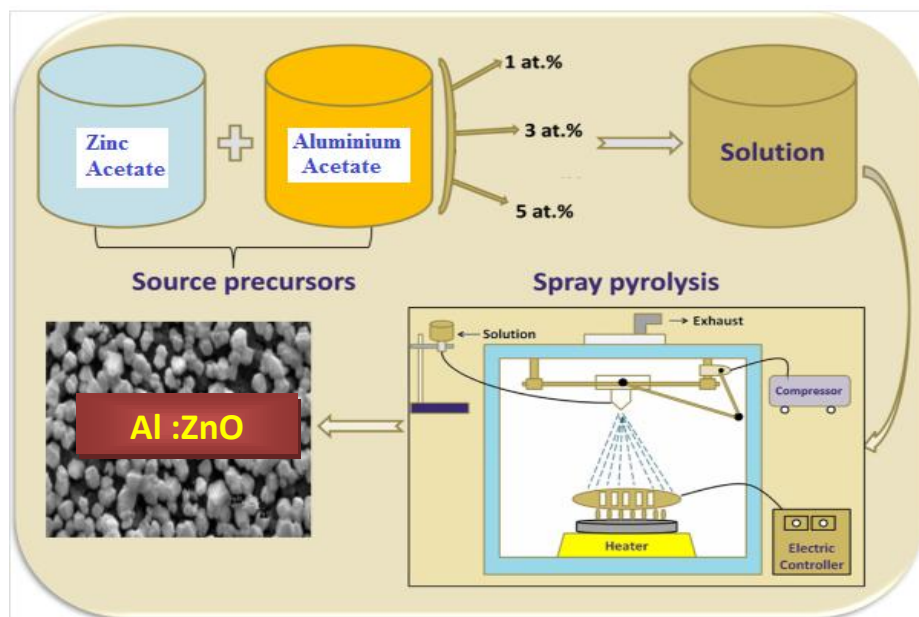


Figure II.5 Résumé de la procédure de synthèse de couches minces d'Al dope ZnO

PARTIE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.6 Techniques de caractérisation

II.6.1 Analyse structural : Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse de diffraction des rayons X (RDX) est une technique permettant l'identification de la structure cristalline d'un matériau, la taille des cristallites et l'orientation préférée de couches minces déposées par spray pyrolyse cite dans la prochaine partie.

Le principe de la méthode repose sur la loi de Bragg [4] qui interprète le processus de la diffraction des ondes électromagnétiques sur un cristal. Comme le montre la figure II.6 (a), l'échantillon est irradié par un faisceau monochromatique de rayons X (par exemple, raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=0.154056$ nm)), sous un angle incident θ par rapport à la surface de l'échantillon. Dans un premier temps, la diffraction X du faisceau par les atomes du cristal (nuage électronique) produit des interférences constructives dans l'onde diffractée dès lors que la condition de Bragg est satisfaite. Cette condition dépend de la distance entre les plans réticulaires (h, k, l) du réseau cristallin. Ainsi, chaque famille de plans de distance interréticulaire d (h,k,l) est à l'origine d'un faisceau diffracté correspondant à un angle d'incidence unique.

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

où n est l'ordre de diffraction (nombre entier).

Le spectre de diffraction s'appuie sur cette condition de diffraction de Bragg (Figure II.6 (b)). L'échantillon est irradié par un rayonnement électromagnétique issu d'un tube à rayons X. Les ondes sont diffractées par les cristaux de l'échantillon et détectées à l'aide d'un capteur sensible à la longueur d'onde émise. Le capteur est monté sur un bras tournant qui enregistre l'angle pour lequel un rayonnement a été détecté. Le diffractogramme consiste alors à relever l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle du détecteur [4]

PARTIE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

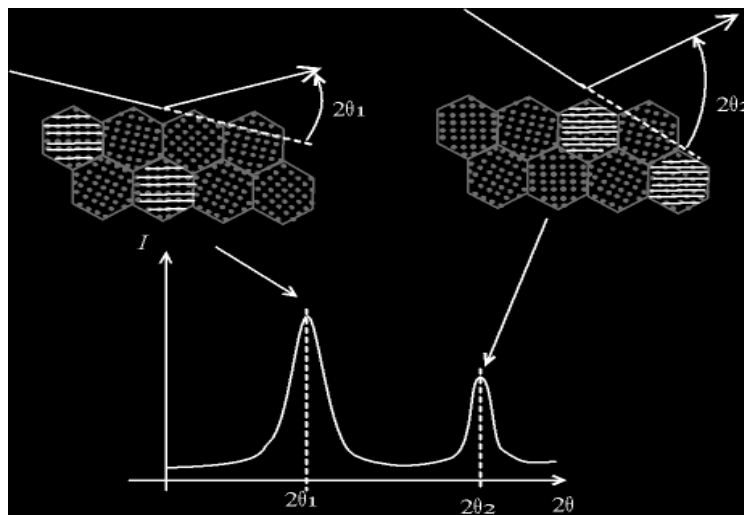
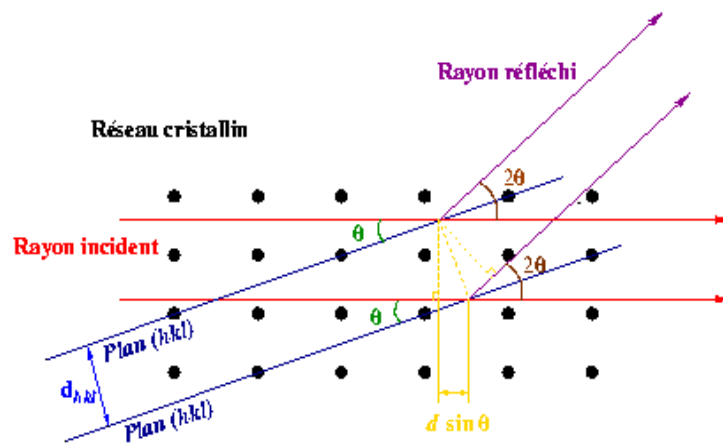


Figure II.6 Principe de la caractérisation par diffraction des rayons X .

- (a) Principe de la loi de Bragg
- (b) Représentation du diffractogramme basé sur la loi de Bragg.

PARTIE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.6. 2 Analyse de la Morphologie et compositions chimique :

Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse chimique EDX[5]

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des images d'un échantillon à l'échelle du micron et du nanomètre. Cette technique est basée sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et les atomes près de la surface de l'échantillon. Lorsque l'échantillon est bombardé par voie électronique, plusieurs phénomènes peuvent se produire et permettent d'obtenir des images à fort grossissement.

La morphologie des couches de ZnO a été étudiée à l'aide d'un microscope compact FEI ESEM Quanta 400 (tension de fonctionnement: 20 kV). Le MEB est aussi couplé à une analyse de la dispersion d'énergie aux rayons X (EDX) en utilisant un flash X-6130 (*Bruker*). La Spectroscopie EDX est utilisée pour la caractérisation chimique ou l'analyse élémentaire d'un échantillon. Un faisceau de haute énergie des électrons ou un faisceau de rayons X est focalisé sur l'échantillon. Le faisceau incident peut exciter un électron d'une couche électronique interne d'un élément, ce qui a pour effet de l'éjecter de son niveau d'énergie et de créer un trou d'électron. Un électron extérieur ou d'un niveau d'énergie plus élevé va alors remplir ce trou. La différence d'énergie entre ces deux niveaux d'énergie peut être libérée sous forme d'un rayon X caractéristique d'un élément.

II.6. 3 Analyse de la transmittance : La spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible-NIR est une technique permettant d'étudier les propriétés optiques des couches minces. Elle consiste à envoyer un faisceau de rayons lumineux monochromatique sur la couche et à mesurer l'intensité du rayon transmis ou réfléchi. Avant d'atteindre la couche, le rayon est préalablement séparé en deux. Ainsi, l'un des deux rayons ainsi obtenus servira de référence, afin d'évaluer le pourcentage de lumière transmis par la couche (voire figure II.7).

PARTIE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

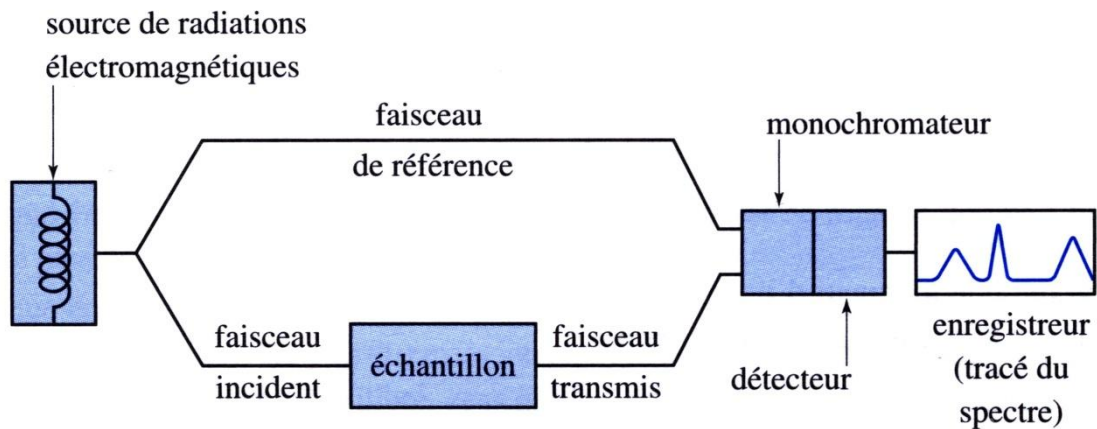


Figure II. 7: la spectroscopie UV-visible

On trouve couramment des spectrophotomètres à simple faisceau et il faut dans ce cas enregistrer successivement le signal de référence (souvent appelé « blanc ») puis le signal traversant l'échantillon. En notant I_0 et I les intensités du faisceau incident et transmis, on définit :

- la transmittance :
$$T = \frac{I}{I_0} \text{ en } \%$$
- l'absorbance (ou densité optique) :
$$A = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I}$$

Le rapport I/I_0 permet de remonter à la transmission T (en %) à chaque longueur d'onde explorée. Dans nos études, nous ne nous intéresserons qu'à la transmission T dans un domaine spectral qui englobe le rayonnement ultraviolet, visible et proche infrarouge (300 à 800 nm), qui est traditionnellement le domaine privilégié pour les couches absorbantes.

A partir de l'acquisition d'un spectre en transmission, on peut extrapoler la valeur du coefficient d'absorption α (en cm^{-1}) par l'intermédiaire de la loi de Beer-Lambert [6]:

$$\alpha = \frac{1}{e} \text{Ln}\left(\frac{1-R}{T}\right)$$

Etant donné qu'en incidence normale, le coefficient de réflexion R est très petit devant T , on pourra le considérer comme négligeable. Etant donné que nous réalisons cette approximation, on ne s'intéressera par la suite qu'au coefficient d'absorption moyen dans le domaine visible (400 à 800 nm). L'avantage d'étudier ce paramètre vient du fait qu'il tient compte de l'épaisseur ' e ' en (cm) de l'échantillon.

PARTIE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.6.4 Détermination de l'énergie de gap(E_g) « bande interdite »

On pourra aussi extrapoler des spectres mesurés l'énergie de gap (E_g) du matériau étudié par l'intermédiaire de la relation de Tauc selon l'équation suivante [7]

$$(\alpha h\nu)^2 = C (h\nu - E_g)$$

C représente une constante (en $\text{eV}\cdot\text{cm}^{-2}$), h la constante de Planck (en $\text{eV}\cdot\text{s}$) et la fréquence (en Hz) associée à la longueur d'onde considérée. La valeur de (E_g) correspond à l'intersection du prolongement de la partie linéaire du tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon avec à l'axe des abscisses figure II.8

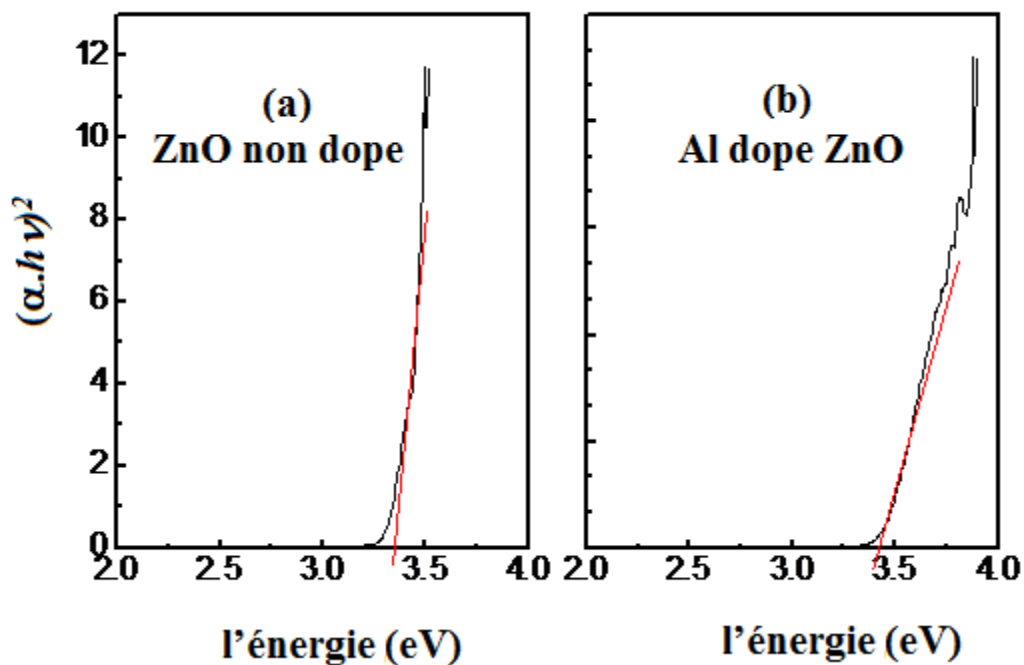


Figure II.8 Détermination du gap d'énergie de ZnO par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ [8]

PARTIE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.6. 5 Mesure de la résistivité électrique des couches minces [9]: La méthode des 4 pointes

La mesure 4 pointes permet d'évaluer la résistivité d'une couche mince. Le dispositif est schématisé dans la figure II.9. Quatre pointes alignées et distantes du même espacement S sont appliquées par simple pression sur l'échantillon à analyser. Un courant I est injecté par les pointes externes à l'aide d'une source de courant, créant ainsi une variation de potentiel. Une tension ΔV peut donc être mesurée entre les deux pointes internes reliées à un voltmètre. Et grâce à la loi d'Ohm, la résistance R (unité : Ω) de la couche est mesurée et connaissant son épaisseur nous pouvons donc déterminer sa résistivité ρ (unité : $\Omega.cm$).

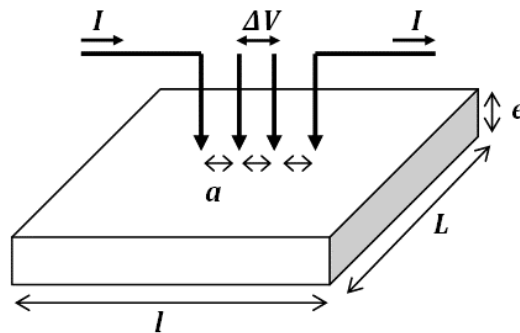


Figure II.9 Représentation schématique du principe de la méthode des 4 pointes

Avec : a : espacement entre les pointes ;
 e : épaisseur de la couche mince ;
 l : diamètre d'une tranche, coté d'un échantillon carré
 L : coté le plus grand d'un échantillon rectangulaire

Lorsque l'épaisseur du film est négligeable devant l'écartement des pointes, il est possible de mesurer le rapport $\Delta V/I$ et d'en déduire la résistivité du matériau étudié selon la relation

$$\rho = e \cdot \left(\frac{\Delta V}{I} \right)$$

PARTIE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.7 Références partie II

- [1] E. Stauffer, Concept of pyrolysis for fire debris analysts, *Science & Justice*, 43 (2003) 29-40.
- [2] D.L. Perry, *Handbook of Inorganic Compounds*, in, 2011.
- [3] T.V. Gavrilović, D.J. Jovanović, M.D. Dramićanin, Chapter 2 - Synthesis of Multifunctional Inorganic Materials: From Micrometer to Nanometer Dimensions, in: B.A. Bhanvase, V.B. Pawade, S.J. Dhoble, S.H. Sonawane, M. Ashokkumar (Eds.) *Nanomaterials for Green Energy*, Elsevier, 2018, pp. 55-81.
- [4] B. Norbert, Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X, *Techniques de l'ingénieur Études de structure et caractérisation*, base documentaire : TIB386DUO (1996).
- [5] J. Chastain, R.C. King, J. Moulder, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation Eden Prairie, Minnesota, 1992.
- [6] E.A. Braude, J.S. Fawcett, C.J. Timmons, *Fluorescence and the Beer-Lambert law. A note on the technique of absorption spectrophotometry*, 1950
- [7] A.S. Hassanien, A. Akl, Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdSSe thin films, 2016.
- [8] N. Abdelkader, C. Pflitsch, B. Curdts, B. Atakan, Using the acetylacetonates of zinc and aluminium for the Metalorganic Chemical Vapour Deposition of aluminium doped zinc oxide films, 2015.
- [9] K. Jacobi, of *Book: Handbook of Thin Film Process Technology*, Institute of Physics Publishing, 2001.

PARTIE III : RESULTS ET DISCUSSIONS

Dans cette partie, l'objectif est de présenter les résultats issus des dépôts effectués dans l'enceinte de spray pyrolyse. Tous les instruments nécessaires pour cette étude ont été présentés précédemment : la technique de dépôt et les techniques de caractérisation.

Nous avons déposé des couches minces d'oxydes de zinc non dopé et dopé par aluminium sur substrat de verre (verres). Dans un premier temps, l'influence de la température de dépôt sur les propriétés structurales des couches de ZnO non dopé et analyse chimique de couches obtenues sera étudiée. Puis dans un second temps, nous explorerons l'effet du dopage par l'aluminium sur les propriétés optiques et électriques.

III.1 Choix et analyse thermique du précurseur zinc acétate

Avant d'engager la synthèse des couches minces, une recherche a été réalisée pour sélectionner les préférentiels précurseurs utilisés pour synthétiser l'oxyde de zinc (ZnO). En premier lieu, nous avons cherché les différents précurseurs utilisés pour les dépôts ZnO : le dichlorure de zinc $ZnCl_2$ [1], l'acétylacétonate de zinc $(Zn(acac)_2)$ [2] et zinc acétate [3]. Selon la littérature, le plus habituel et le plus utilisé est le $(Zn(acac)_2)$ et zinc acétate car ces deux précurseurs sont non toxiques et pas chers. En plus, ce sont des précurseurs organiques et l'énergie à apporter pour casser la molécule est plus faible par rapport à celle à apporter aux produits entièrement chlorés [4]. Dans ce travail, nous avons utilisé le zinc acétate et l'aluminium acétate à cause des considérations précédentes et en plus à la disponibilité.

III.2 Analyse thermique (TGA et TDA)

L'analyse thermique (TGA et DTA) détecte les interactions atomiques intramoléculaires liées à un changement extérieur imposé de température. Elle est essentielle pour rechercher les propriétés physiques des matériaux pendant tout leur cycle de vie

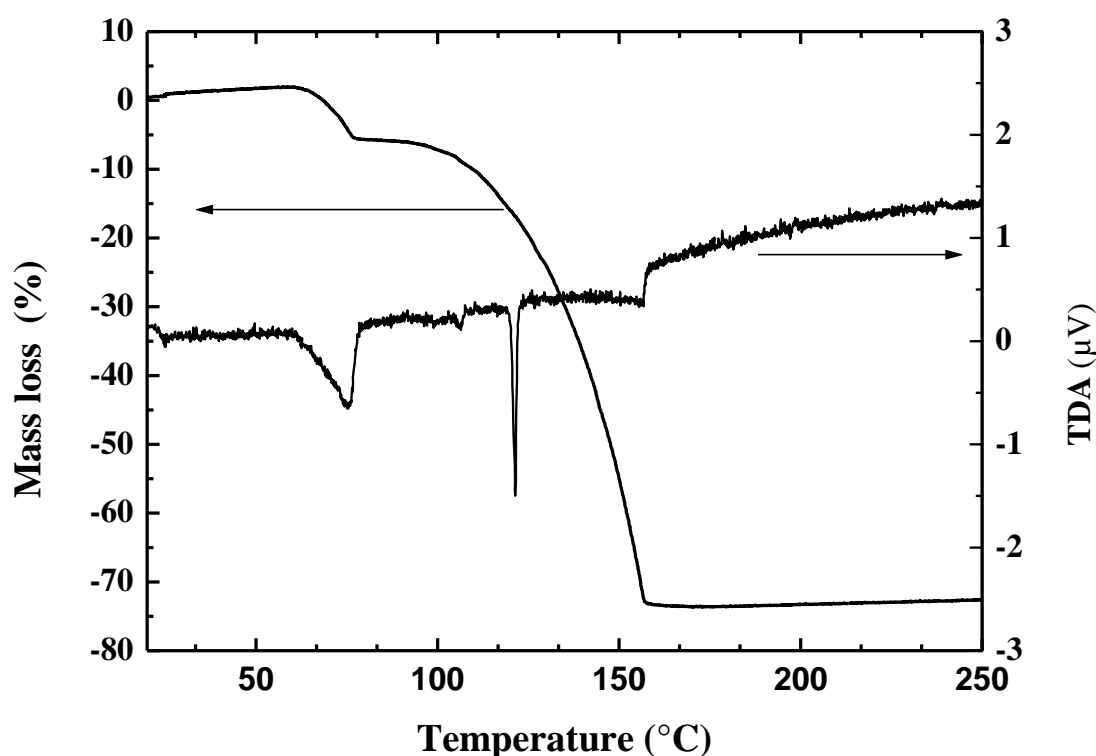


Figure III.1 Analyse thermogravimétrique (TGA) / analyse thermique différenciée (DTA) de zinc acétate

Analyse thermogravimétrique (TGA) pour zinc acétate (ordonnée sur la gauche de la Figure III 1.) montre un processus d'évaporation en deux étapes avec deux rapide pertes de masse autour de 63–75°C et de 85–140°C simultanément, deux pics endothermiques apparaissent dans l'analyse thermique différenciée (DTA) signal (ordonnée sur la droite de la Figure III 1), un entre 63 °C - 75 °C et un autre pic assez net autour de 124 °C. La perte de masse entre 63 ° C et 75 ° C est probablement due à l'évaporation de l'eau qui s'évapore

PARTIE III : RESULTS ET DISCUSSIONS

généralement à des basses températures. On constate que la température de fusion de zinc acétate est autour de 124 °C.

III.3 Analyses structurales des couches

Pour caractériser les propriétés structurales des films de non dopé et Al dopé ZnO, nous avons analysés les films par diffraction des rayons X (XRD) sous la géométrie θ - 2θ , (Bragg-Brentano), nous avons pu obtenir les diagrammes de la figure III.2 À basse température 400°C, on observe très faible intensité des pics de diffraction (très faible cristallinité du film formé).

Toutes les attendues pics de diffraction de ZnO sont observées a 450 °C et on constate une meilleurs cristallinité a partir de 500°C

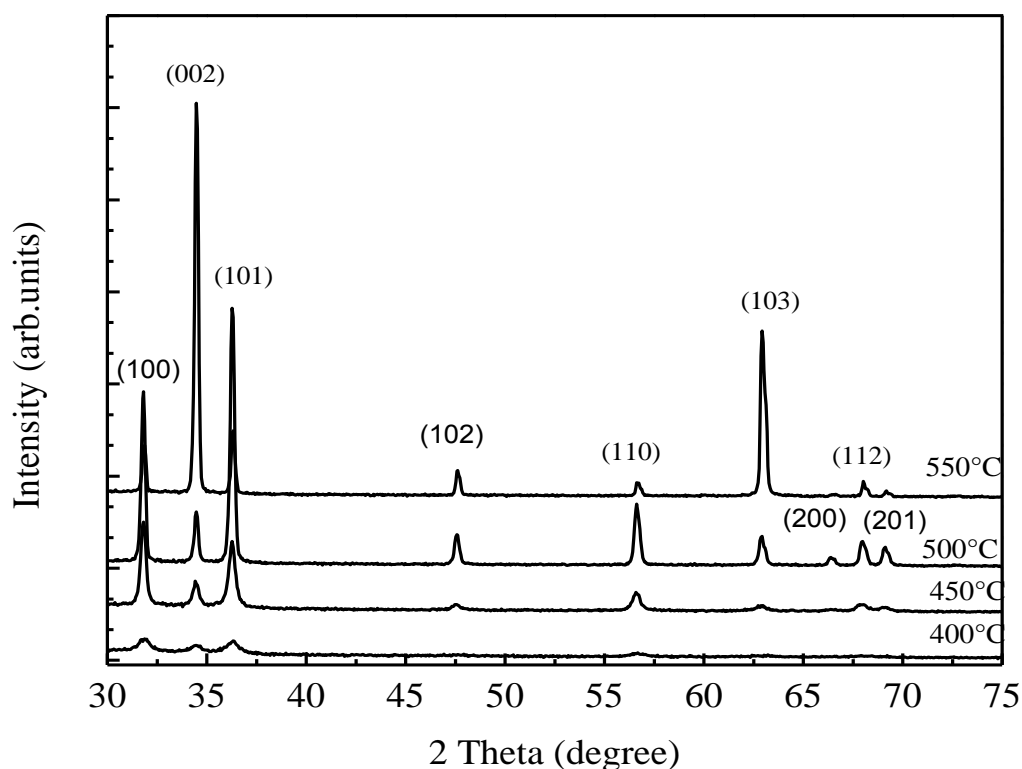


Figure III.2 Diagrammes de diffraction des rayons X du ZnO non dopé pour différents température

Les diagrammes de diffraction en symétrie θ - 2θ (Figure III.2) montrent la présence de plusieurs pics situé à environ $2\theta = 31.80, 34.48, 36.35, 47.76, 56.73, 63.02, 68.15$. Ces pics

PARTIE III : RESULTS ET DISCUSSIONS

correspondent à la réflexion des rayons X par la famille des plans réticulaires (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112) respectivement du ZnO. Le pic le plus intense correspond au plan (002). Ceci indique une croissance préférentielle des films de non dope ZnO suivant la direction [001]. Cette texturation du film de ZnO a déjà été observée par nebatti et al. [5]

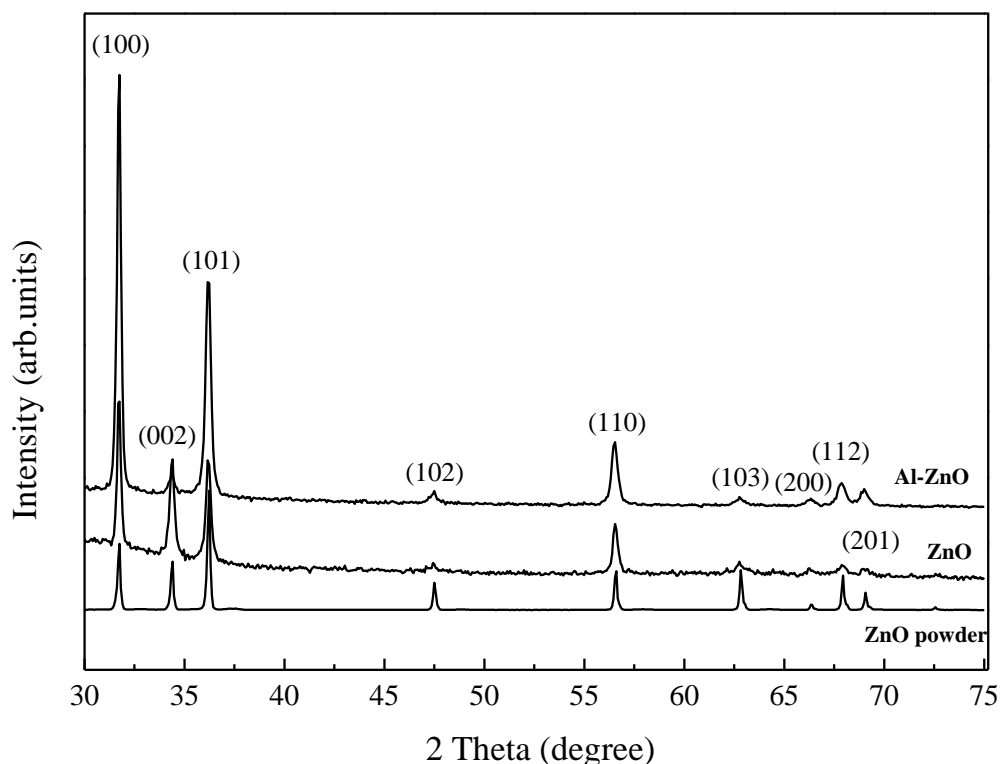


Figure III.3 Comparaison de diagrammes de diffraction des rayons X du ZnO non dopé et Al dopé ZnO

Les diagrammes de diffraction en géométrie θ - 2θ (Figure III.3) pour film Al dopé ZnO montrent la présence des mêmes pics présentés dans la figure III.2. Cependant, l'intensité du pic (002) du ZnO dopé au Al n'est pas prédominante mais apparaît d'autres textures suivant le plan (100), c'est l'effet de dopage en aluminium.

Sur la Figure III.4, nous avons consigné les variations moyennes de la taille des grains de ZnO non dopé en fonction de la température de dépôt. Pour une température de substrat de 450 °C, la taille moyenne est de ~19 nm et son évolution est croissante pour atteindre une valeur de ~38 nm à 550 °C.

Concernant la figure III.5, nous avons tracé la variation de la taille des grains en fonction de la nature de ZnO : poudre, non dopé et Al dopé ZnO. On constate, une valeur minimale de ~21 nm pour les couches dopées.

PARTIE III : RESULTS ET DISCUSSIONS

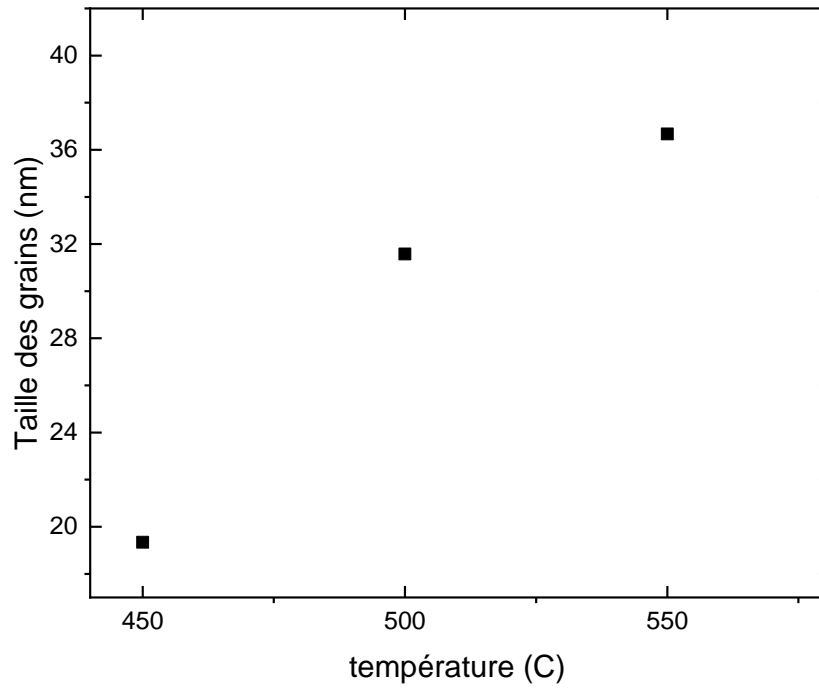


Figure III 4 : Variation de la taille des grains des couches ZnO en fonction de la température de substrat

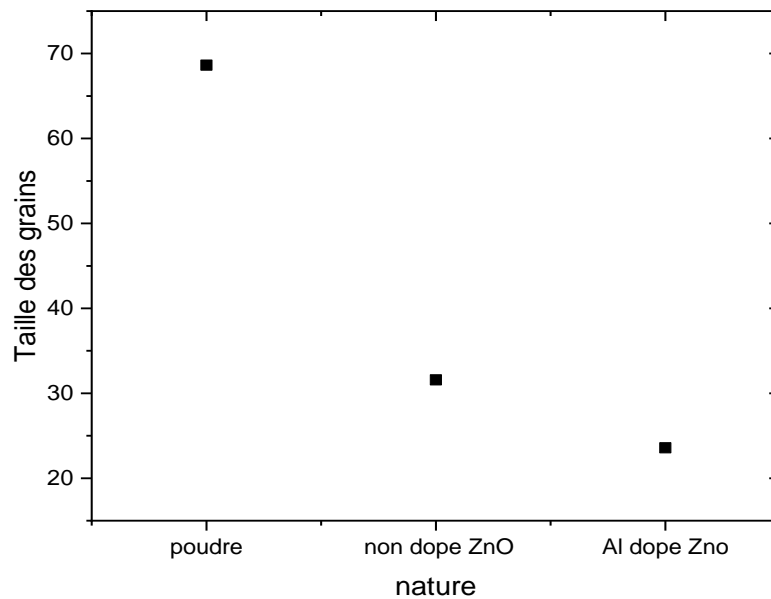


Figure III 5 : Variation de la taille des grains en fonction de la nature de ZnO

PARTIE III : RESULTS ET DISCUSSIONS

III.4 Analyse de la composition chimique

La composition chimique des films de ZnO est une donnée importante car elle nous renseigne sur la stœchiométrie et la quantité de dopants que l'on a pu introduire dans la matrice du film. Pour ces raisons, Les films non dopé et Al dopé ZnO ont été analysés chimiquement par EDX installé dans un MEB.

La présence des éléments telle que Zn, O et Al constitutifs dans les échantillons est confirmé par analyse EDX. (Voire la figue ci-dessous III.6)

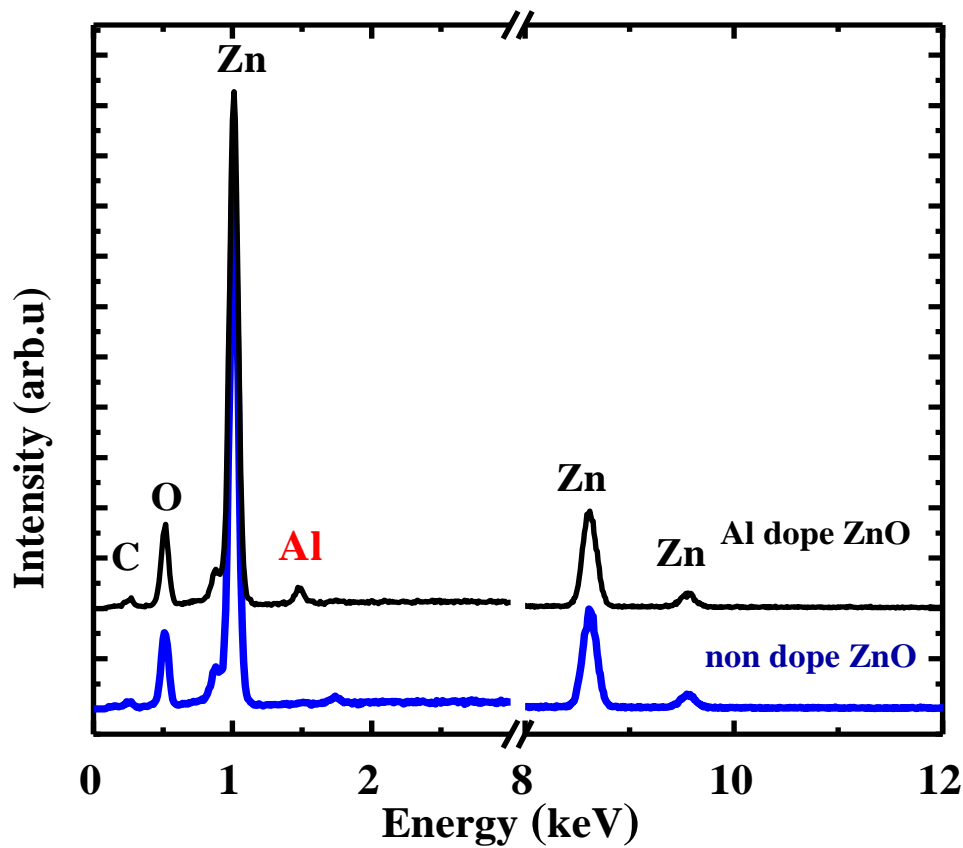


Figure III.6 EDX spectre pour non dopé et Al dopé ZnO

III.5 Analyse de la morphologie (MEB)

La figure III.7 montre une photo MEB d'un échantillon de non dopé ZnO synthétisé par spray pyrolyse sur un substrat de verre. Sachant que ce dépôt a été réalisé a une Température de depot 500 °C, pendant 8 min.

Nous observons que la morphologie de la couche est de forme hexagonal. Cependant l'épaisseur semble homogène sur toute la surface du dépôt. Cela confirme bien les résultats des DRX ou on a trouvé que les films on une structure hexagonal. En plus, l'efficacité du système de depot pour réaliser des couches homogènes.

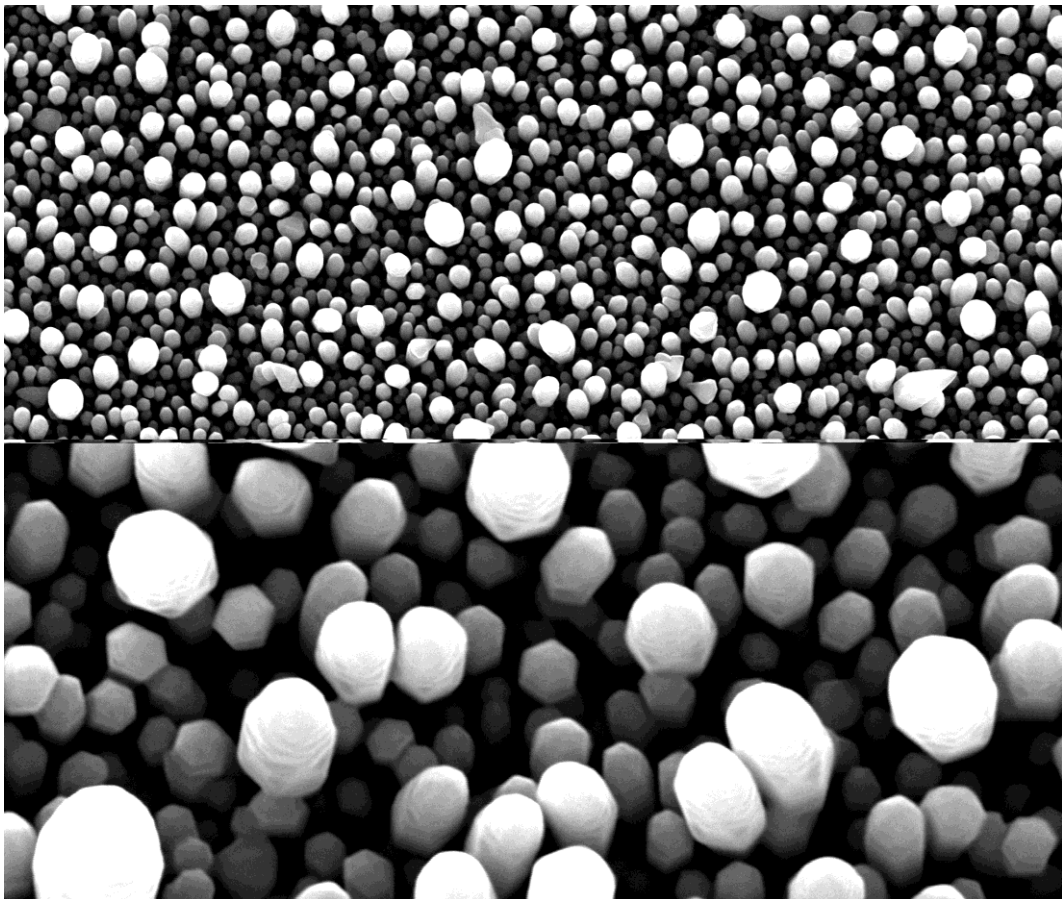


Figure III.7 : Photo MEB d'un dépôt de ZnO

III.6 Analyse optique :

i. Transmittance

Nous avons caractérisé les échantillons par spectroscopie UV-Visible en mesurant la transmittance des dépôts. Les mesures de transmittance peuvent nous assurer de la nature du film déposé. Cette mesure nous permet en effet d'avoir calculé le gap optique (E_g) de ZnO non dopé et Al dopé ZnO par le modèle de Tauc [6]. Les calculs du gap (E_g) sera présente dans la section prochaine.

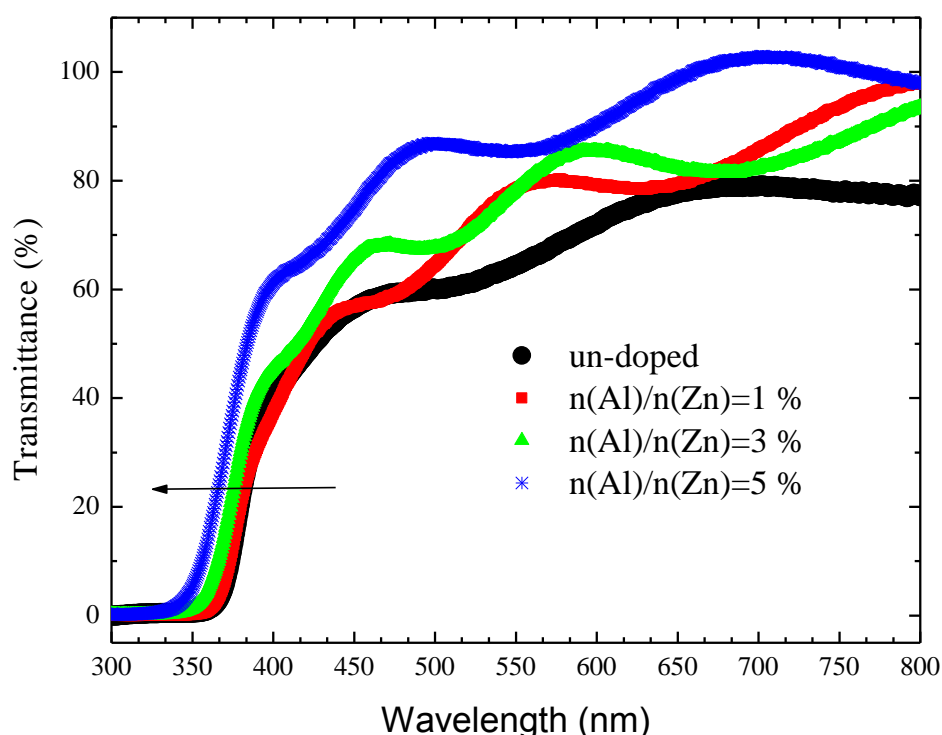


Figure III.8: Influence de la concentration de Al dopé ZnO sur la transmittance.

La Figure III.8 montre les courbes de transmittance de quatre échantillons de ZnO non dopé et Al dopé ZnO à 1, 3 et 5 %. Dans chaque cas on voit que le matériau (la couche obtenu) laisse passer entre 60 et 90 % dans le UV-visible dans la gamme (de 380 nm à 800 nm), tandis qu'il l'absorbe pour les longueurs d'ondes plus courtes dont l'énergie est supérieure à E_g l'énergie du gap.

PARTIE III : RESULTS ET DISCUSSIONS

i. Calcule de l'énergie de gap (E_g) (model de tauc) [7-9]

Le graphique des **figures III. 9, 11, 13 et 15** donnent les spectres de transmission pour un dépôt d'oxyde de zinc non dopé et dopé avec 1, 3 et 5 % d'Aluminium.

D'après les lois de l'optique, le coefficient d'absorption α (cm^{-1}) est défini par la relation ci-dessous avec e l'épaisseur, T le coefficient de transmission (%) et R celui de réflexion (%),

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln\left(\frac{1-R}{T}\right)$$

Le coefficient d'absorption est dépendant de la longueur d'onde mais dans le domaine du visible. On définit alors un coefficient moyen noté α_{moy} . Selon la théorie de l'absorption optique dans les semi-conducteurs et en considérant les bandes de valence et de conduction comme paraboliques, la formule ci-dessous relie l'énergie de la bande interdite E_g au coefficient d'absorption α voire la section **II.6.4** :

$$(\alpha \cdot h\nu)^2 = C \cdot (h\nu - E_g)$$

En extrapolant la courbe pour $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$, droite en rouge sur le graphique des **figures III.10,12,14 et 16** nous en déduisons la valeur de E_g .

ZnO non dopé :

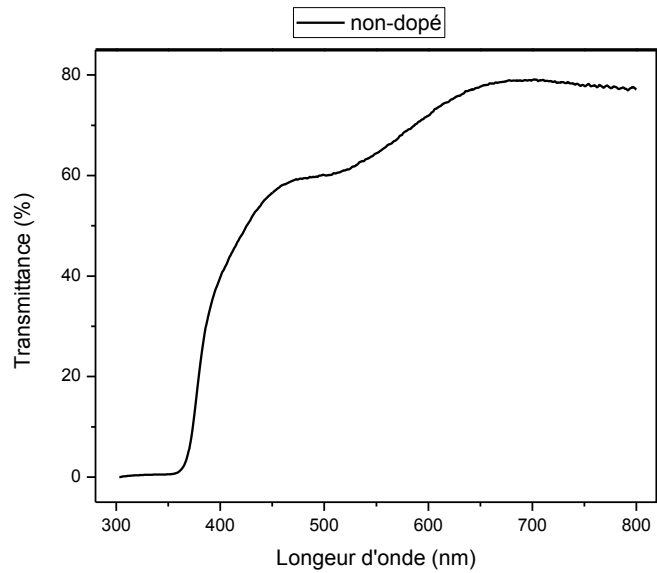


Figure III.9 : La courbe de transmittance en fonction de longueur d'onde pour ZnO non-dopé

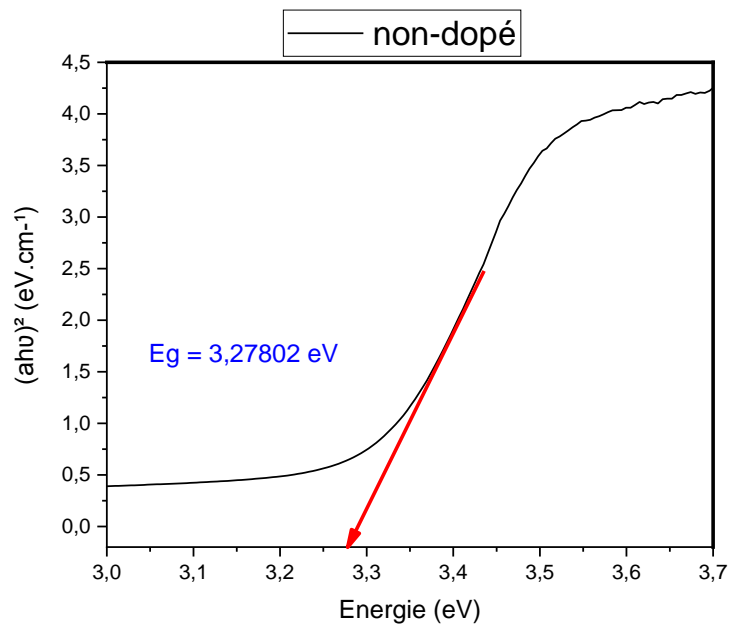


Figure III.10 : La courbe de $(\alpha.h\nu)^2$ en fonction de l'énergie et la valeur de (E_g) pour ZnO non-dopé

PARTIE III : RESULTS ET DISCUSSIONS

1% Al dopé ZnO :

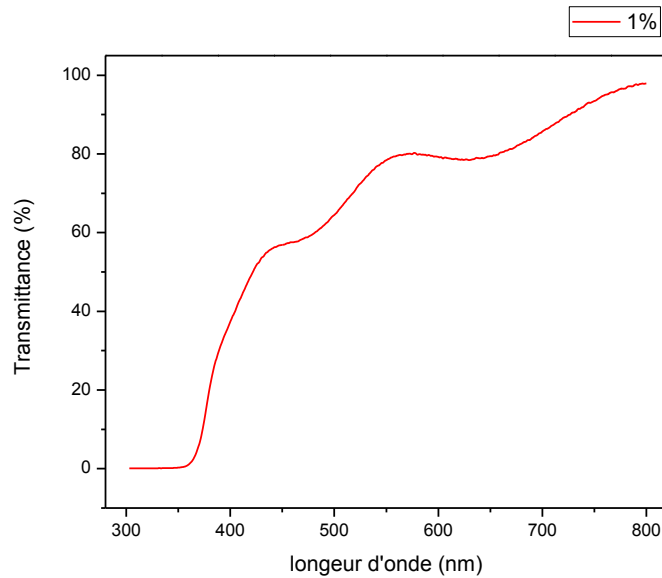


Figure III.11 : La courbe de la transmittance en fonction de longueur d'onde pour ZnO dopé Al 1%

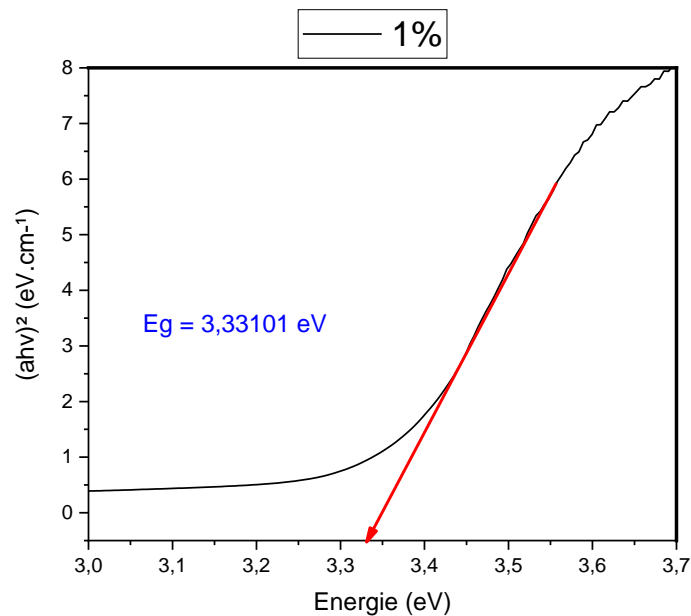


Figure III. 12 : La courbe de $(\alpha.h\nu)^2$ en fonction de l'énergie et la valeur de (E_g) pour ZnO dopé Al 1%

3% Al dopé ZnO

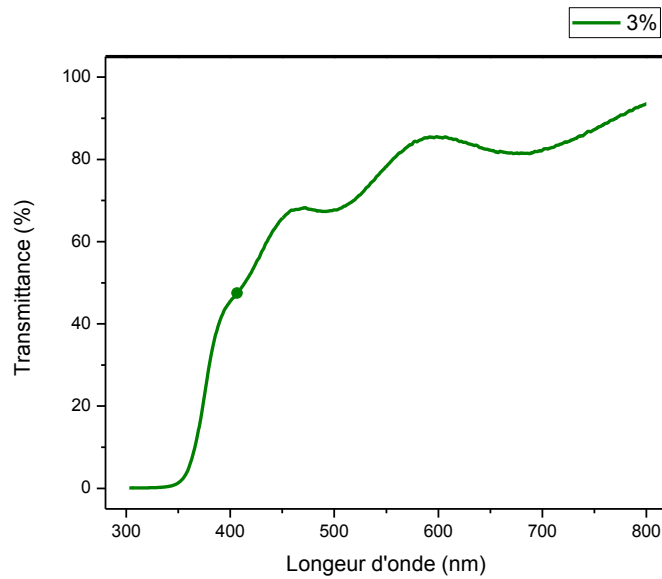


Figure III. 13: La courbe de transmittance en fonction de longueur d'onde pour ZnO dopé Al 3%

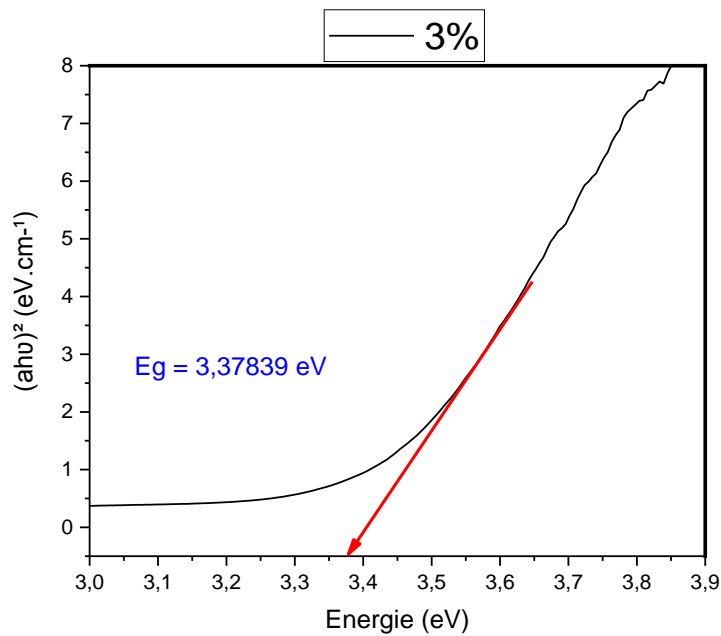


Figure III. 14 : La courbe de $(\alpha.h\nu)^2$ en fonction de l'énergie et la valeur de (E_g) pour ZnO dopé Al 3%

5% Al dopé ZnO

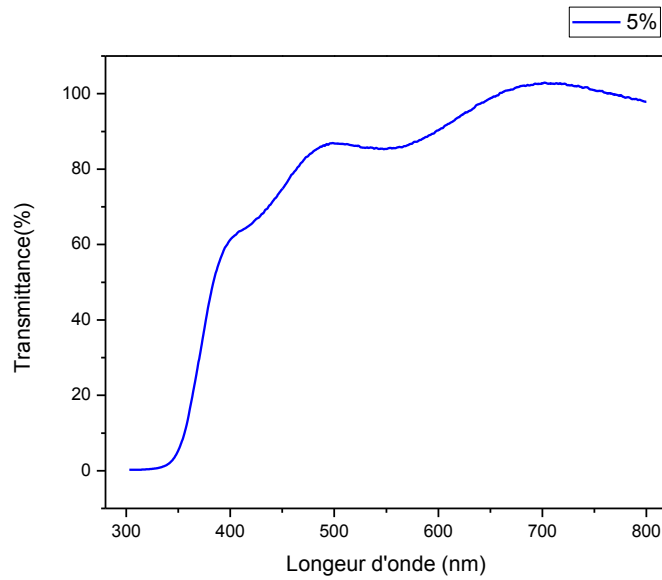


Figure III.15 : La courbe de transmittance en fonction de longueur d'onde pour ZnO dopé Al 5%

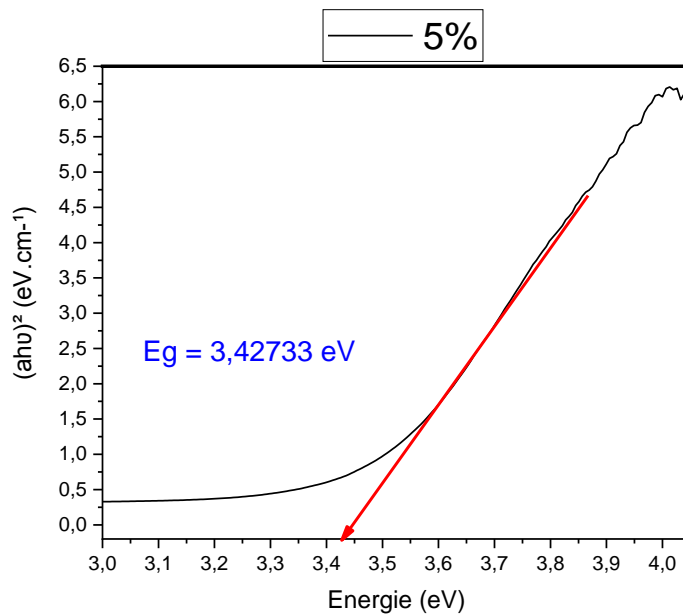


Figure III. 16 : La courbe de $(\alpha.h\nu)^2$ en fonction de l'énergie et la valeur de (E_g) pour ZnO dopé Al 5%

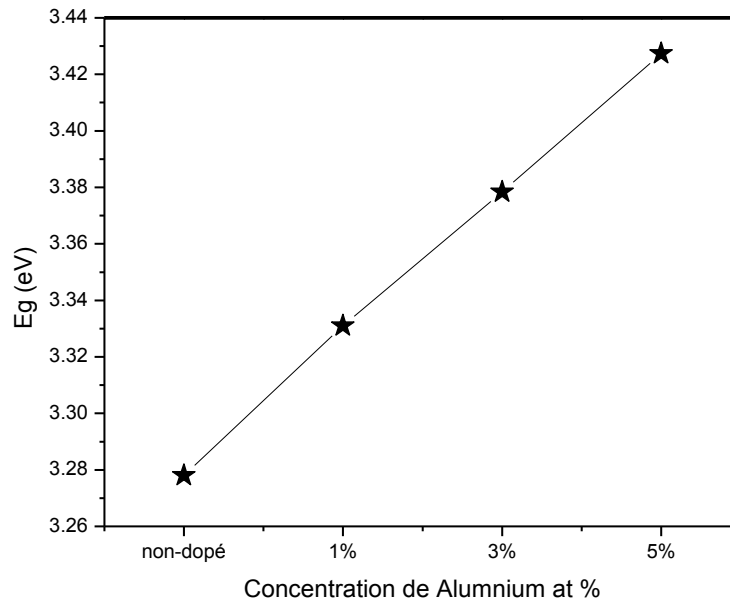


Figure III. 17 : Valeurs des énergies de gap (E_g) pour non dopé ZnO et 1, 3, 5 % Al dopé ZnO

Figure III. 17 montre que, pour les échantillons étudiés, l'énergie du gap mesurée est comprise entre 3,26 et 3,43 eV, ce qui est comparable à la valeur standard, 3,3 eV [10]

Ainsi, lorsque on augmente la concentration de Al (0, 1, 3 et 5%) dans couche de ZnO on constate que la valeur du gap augmente. Tanget al [11] et Fragalet al. [12] ont rapporté la relation entre énergie de gap (E_g) et les concentrations de dopage d'Al dans de couches minces de ZnO. Ils ont observé que dans les cas non dopés ZnO, (E_g) est apparue à 3,25eV alors qu'il a augmenté à 3,47 eV avec le dopage Al. Un comportement similaire a été observé dans nos films ou la valeur de (E_g) augmente de 3,27 eV (film non dopé) à 3,42 eV.

III. 7 Propriétés électrique

Pour calculer la résistivité de nos échantillons, nous avons utilisé la méthode de quatre pointes. Cette méthode est déjà mentionnée dans la partie II section II.6.5. La mesure des propriétés électriques nous permet de donner une idée sur la résistivité de nos échantillons.

La résistivité électrique de quelques couches de ZnO non dopé et dopé d'Al a été mesurée et les résultats montrent que la résistivité est d'ordre de 2,5 m.Ω.cm pour les couches non dopées et 1,4 m.Ω.cm pour 3 % Al dopé. On constate une amélioration de la conductivité après le dopage de 3% Al. Il faut noter que nous avons rencontré des difficultés pour mesurer nos échantillons à cause de la disponibilité de la méthode à quatre pointes dans les laboratoires.

III.8 Références partie III

- [1] K. F. Konan, B. Hartiti, B. Aka, A. Ridah, K. Dakhsi, P. Thevenin, Propriétés structurales et optiques de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) texturées (002) par voie sol-gel via spin-coating, 2010.
- [2] G. Rokicki, P.G. Parzuchowski, ROP of Cyclic Carbonates and ROP of Macrocycles – Latest Developments, in: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier, 2016.
- [3] E. Bacaksiz, M. Parlak, M. Tomakin, A. Özçelik, M. Karakız, M. Altunbaş, The effects of zinc nitrate, zinc acetate and zinc chloride precursors on investigation of structural and optical properties of ZnO thin films, Journal of Alloys and Compounds, 466 (2008) 447-450.
- [4] H. Sato, T. Minami, T. Miyata, S. Takata, M. Ishii, Transparent conducting ZnO thin films prepared on low temperature substrates by chemical vapour deposition using Zn(C₅H₇O₂)₂, Thin Solid Films, 246 (1994) 65-70.
- [5] N. Abdelkader, C. Pflitsch, B. Curdts, B. Atakan, Using the acetylacetonates of zinc and aluminium for the Metalorganic Chemical Vapour Deposition of aluminium doped zinc oxide films, 2015.
- [6] A.S. Hassanien, A. Akl, Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdSSe thin films, 2016.
- [7] T.S. Moss, Optical properties of semiconductors, Butterworth, London, 1959.
- [8] K. Weiser, Amorphous semiconductors, Progress in Solid State Chemistry, 11 (1976) 403-445.
- [9] A. El-Denglawey, M. Dongol, M.M. El-Nahass, Photoinduced absorption edge shift of As₂₀Se₆₀Te₂₀ films, Journal of Luminescence, 130 (2010) 801-804.
- [10] V. Srikant, D.R. Clarke, On the optical band gap of zinc oxide, Journal of Applied Physics, 83 (1998) 5447-5451.
- [11] M.E. Fragalà, G. Malandrino, M.M. Giangregorio, M. Losurdo, G. Bruno, S. Lettieri, L.S. Amato, P. Maddalena, Structural, Optical, and Electrical Characterization of ZnO and Al-doped ZnO Thin Films Deposited by MOCVD, Chemical Vapor Deposition, 15 (2009) 327-333.
- [12] C. Gümüş, O.M. Ozkendir, H. Kavak, Y. Ufuktepe, Structural and optical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis method, 2006.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail de mémoire, nous avons synthétisé et caractérisé des couches minces transparentes et conductrices par la technique spray pyrolyse sur des substrats de verre chauffés à des températures de 400°C-550 °C.

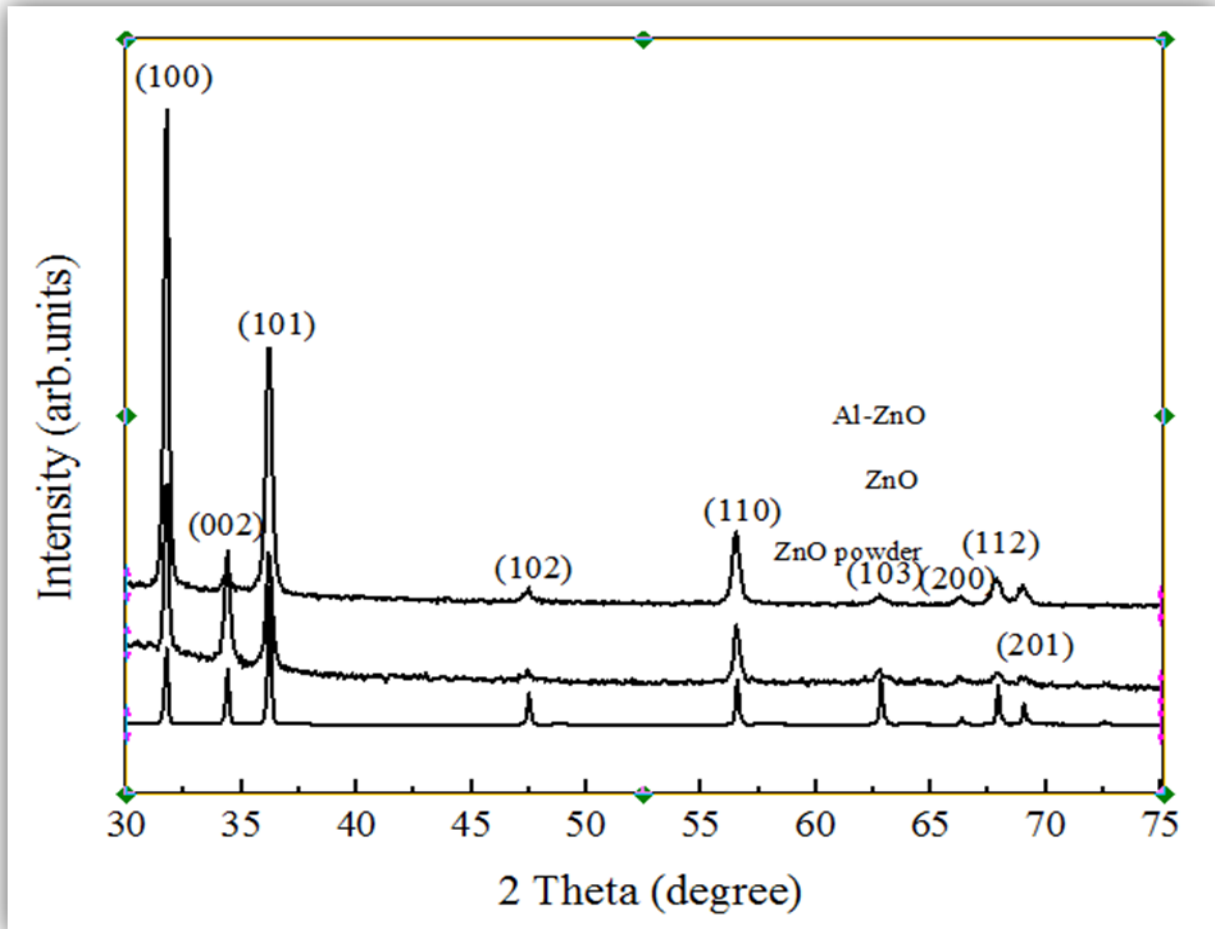
Nous avons analysé les couches minces synthétisées par plusieurs méthodes : la

Diffraction de rayons X (DRX), le microscope électronique à balayage (MEB) et l'analyse dispersive en énergie (EDX) pour l'étude structurale et la composition chimique respectivement, la spectroscopie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques tel que transmittance et énergie de gap (E_g), et enfin la méthode des quatre pointes pour déterminer la résistivité de nos échantillons. Nous avons plus particulièrement intéressé sur l'effet ou bien l'influence de température de synthèse et la concentration de dopage par Aluminium.

Au point vu des résultats obtenus, il est clair que la synthèse d'oxyde de zinc (ZnO) sur des substrats de verre se fait de la même manière suivant le procédé en maintien à un temps de synthèse fixe en fonction du température de dépôt. Au basse température à 400°C, les diagrammes de diffraction (DRX) nous indiquons une très faible intensité des pics de diffraction (très faible cristallinité du film formé) ce qui laisse penser d'augmenté la température de dépôt jusqu'à 550 °C dans ce cas la taille moyenne des grain forme devienne large. Par contre aux couches dope par aluminium, on constate une diminution de la taille moyenne des grains. En outre, les analyses du MEB et EDX confirme les résultats de DRX.

La caractérisation optique sur une gamme de 380 à 800nm a montré que nos films sont transparents avec une valeur de l'ordre de 60 à 90%. L'allure de la transmittance nous a permis de calculer l'énergie du gap (E_g) qu'il dépend de la concentration d'aluminium. La précision dopage est confirmée par EDX. Ce qui concerne les mesures électriques nos films dope sont conducteurs avec une valeur de 1.4 mΩcm. Nous sommes satisfait de la valeur de la transmittance et de la résistivité, ce la nous forçons de faire plus d'effort des expériences pour améliorer surtout la résistivité de nos échantillons pour obtenir des couches plus conductrices pour atteindre ITO. Selon ces résultats, le système de dépôt utilisé dans notre travail offrirait une possibilité de produire des couches minces transparentes et conductrices et ainsi relativement peu coûteuse.

IV.1 Comment calculer la taille des grains ?



Pour la taille des grain on utilise la relation de scherrer-debye qui s'écrit a la forme suivante :

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

Avec :

D : la taille de grain

λ : longueur d'onde de photon incident

C : constant

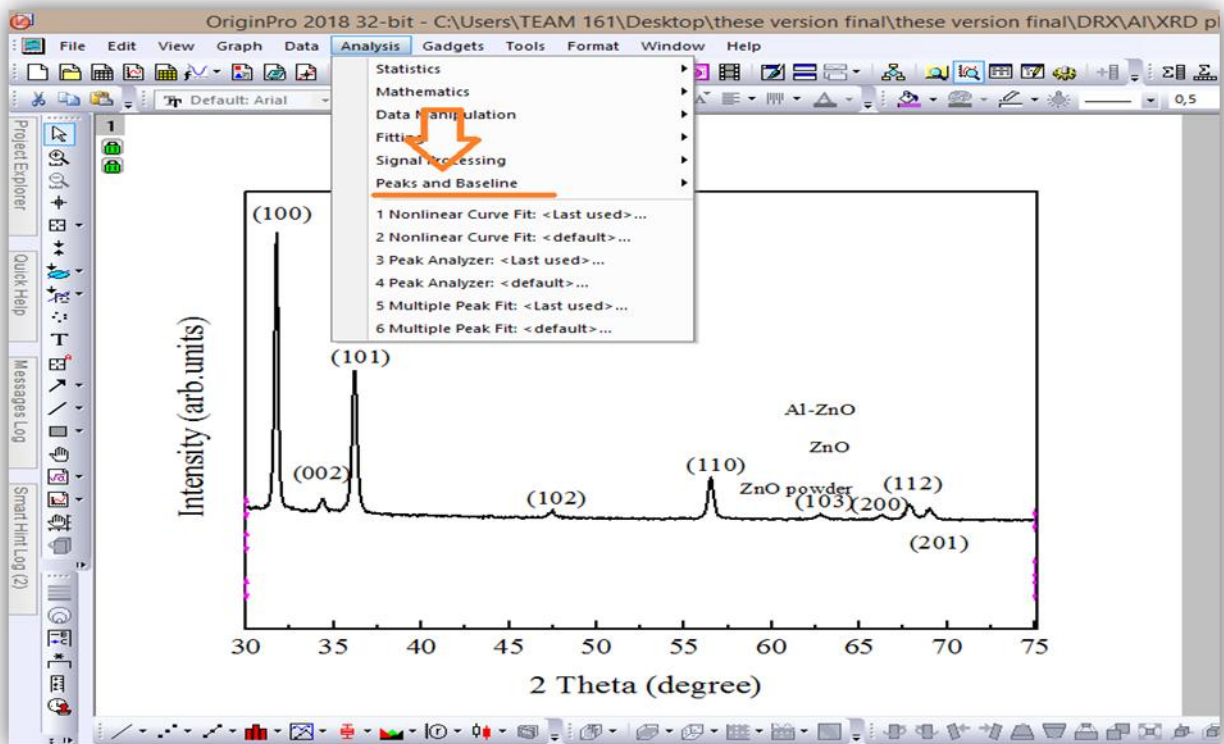
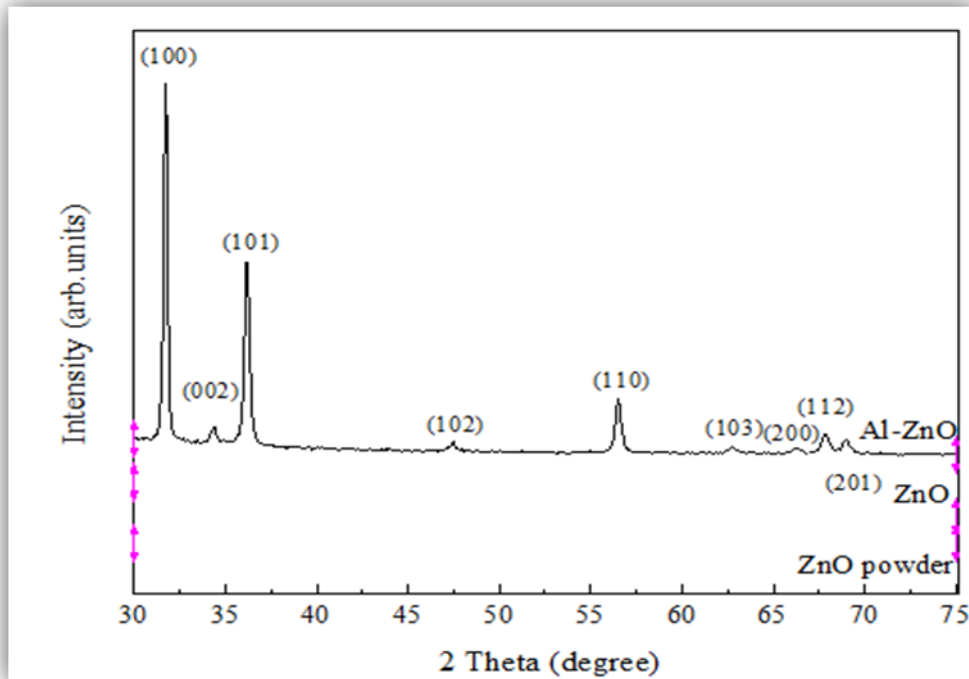
β : la largeur de demi-hauteur (FWHM)

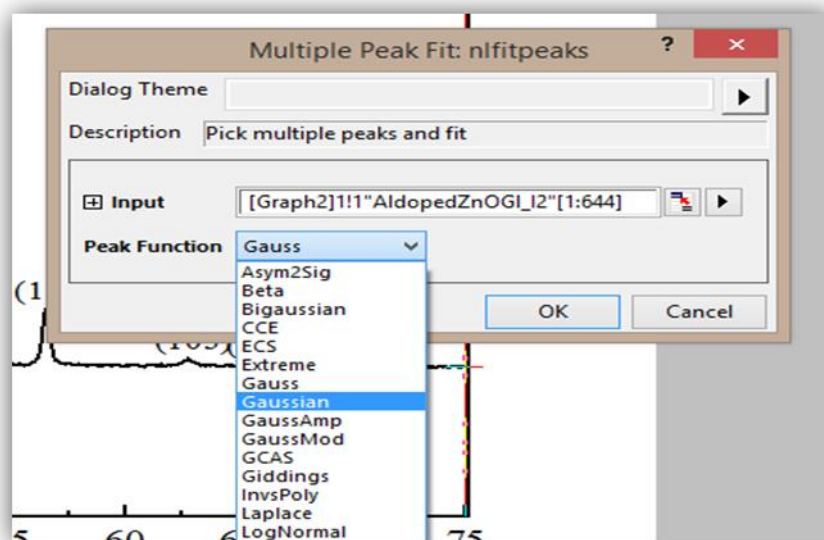
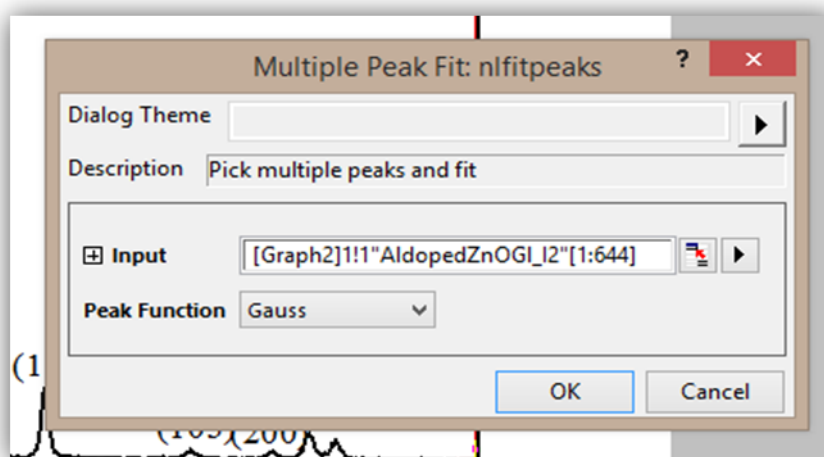
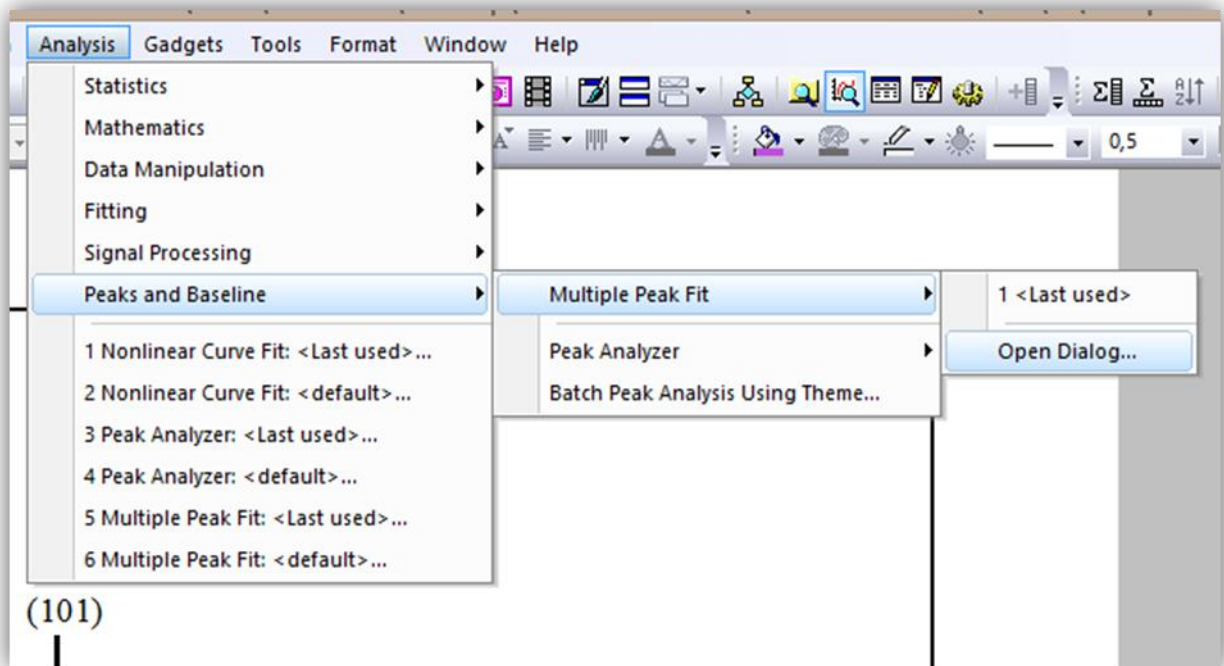
θ : angle

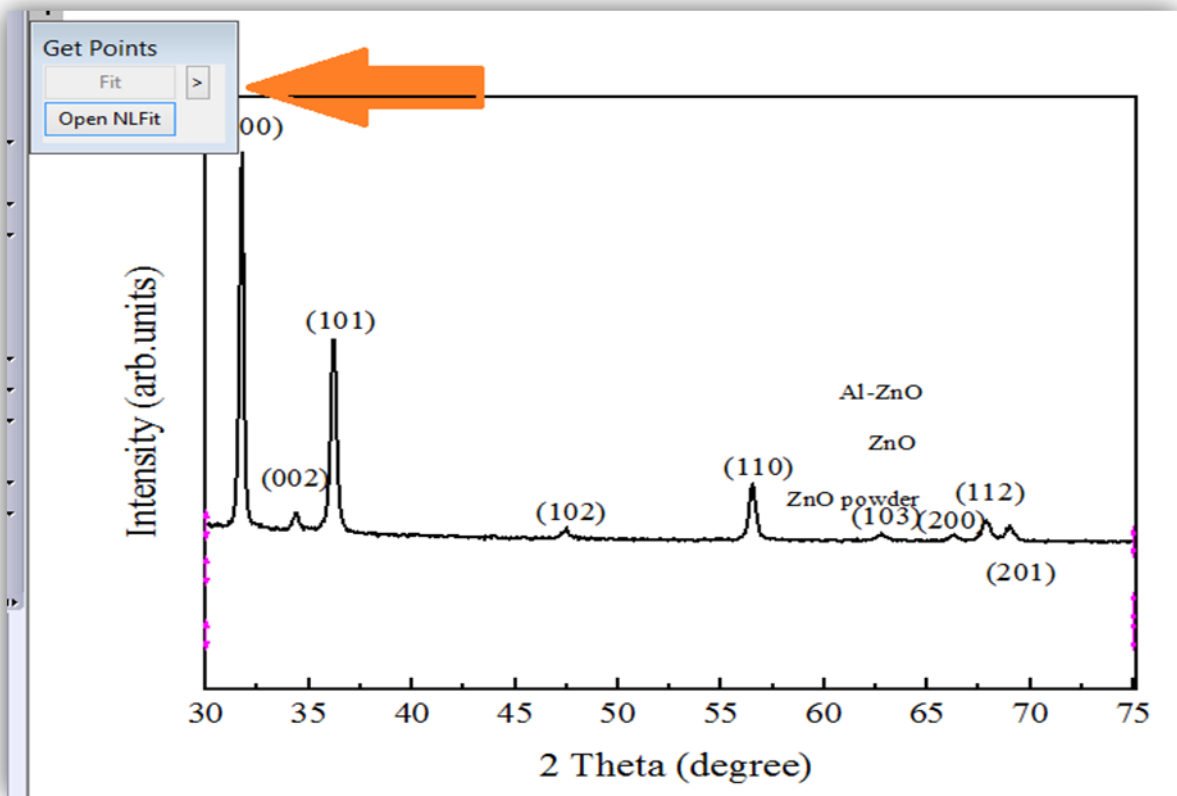
Pour trouver β on utilise logicielle Origin pro 2018 par le fitting de la courbe data XRD de notre film

IV.1.1 - Pour la courbe de ZnO dopé Al :

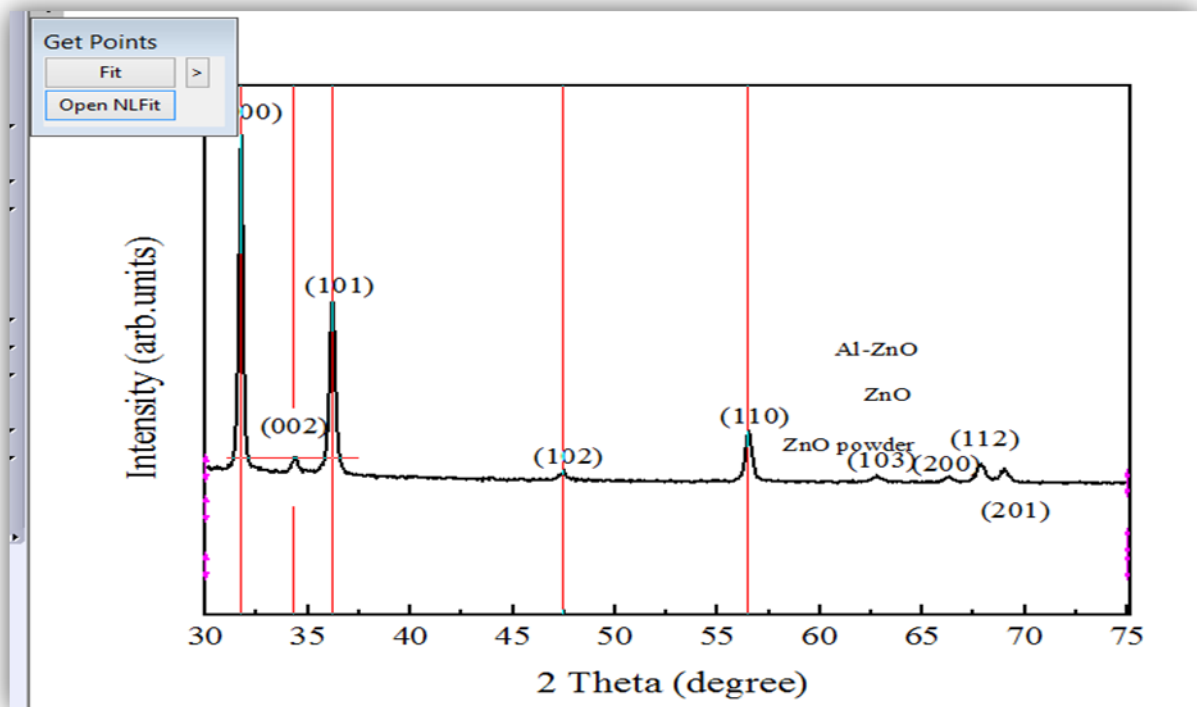
Pour déterminer les valeurs de FWHM et 2Θ il faut faire le fitting pour la courbe par les étapes suivantes avec logicielle **Origin pro 2018** :



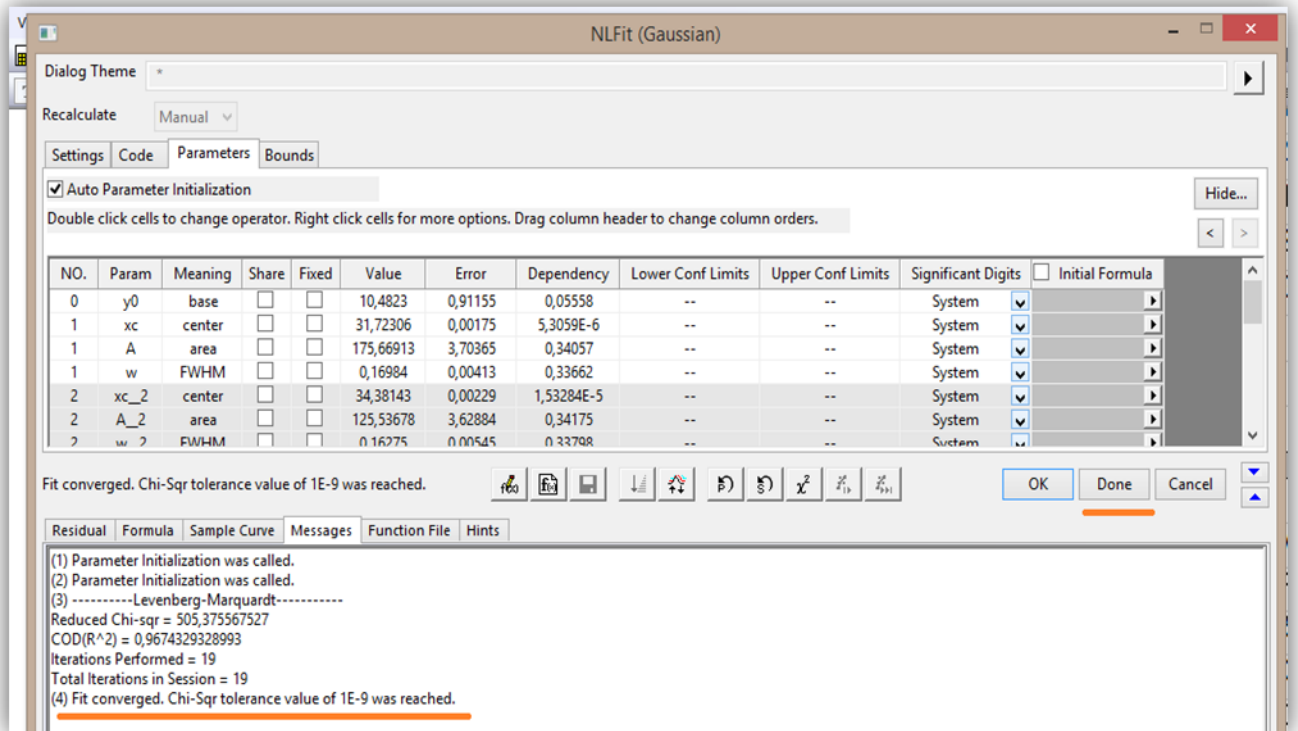
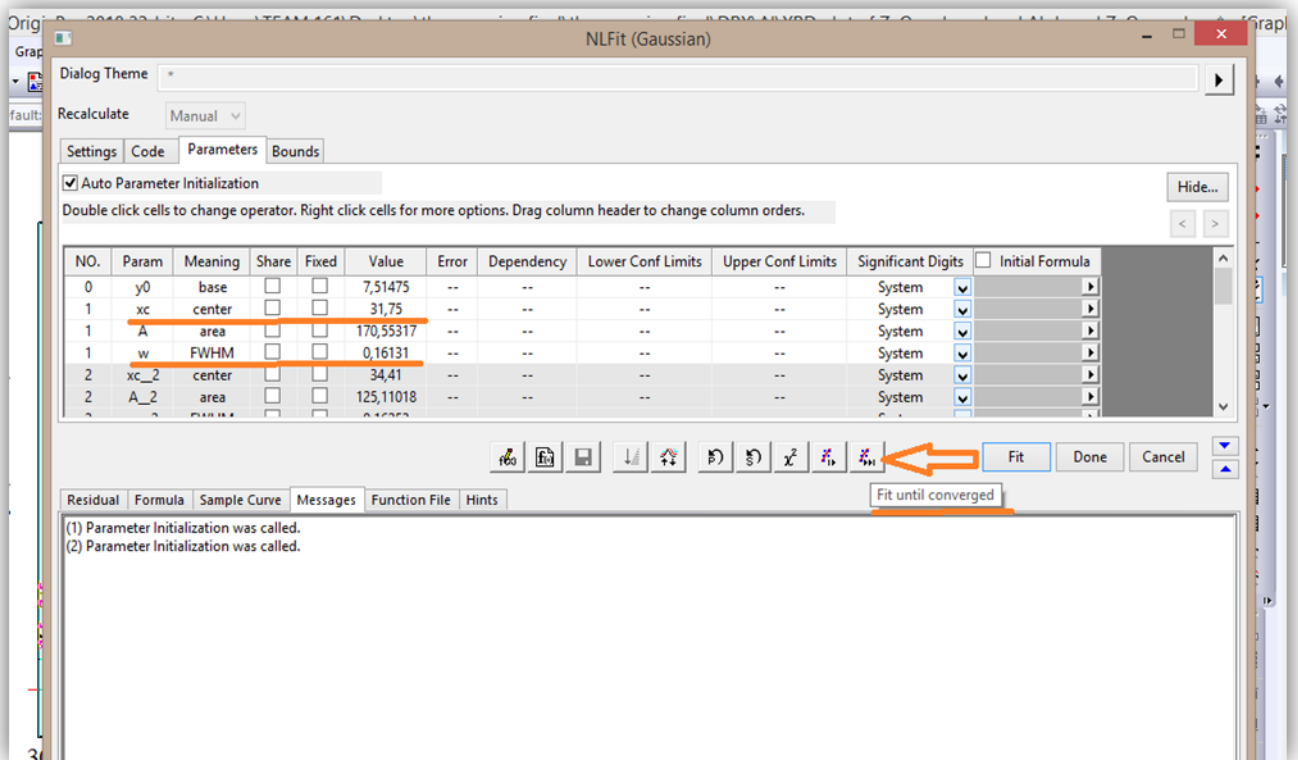




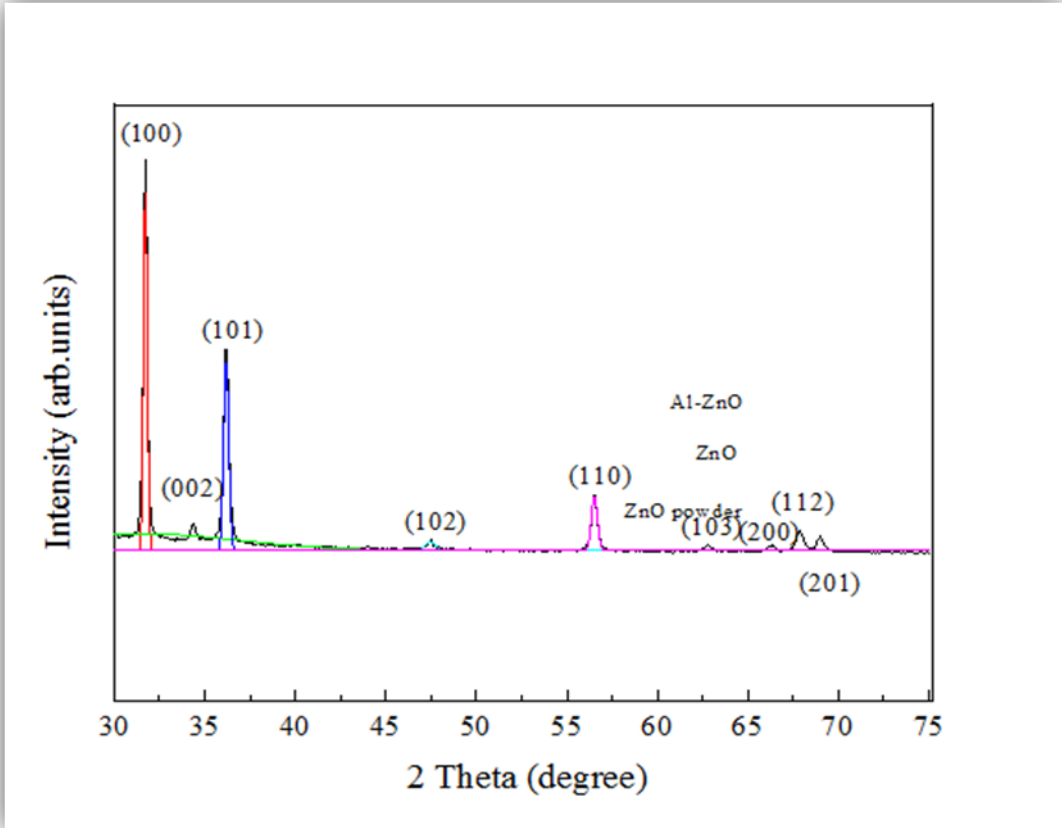
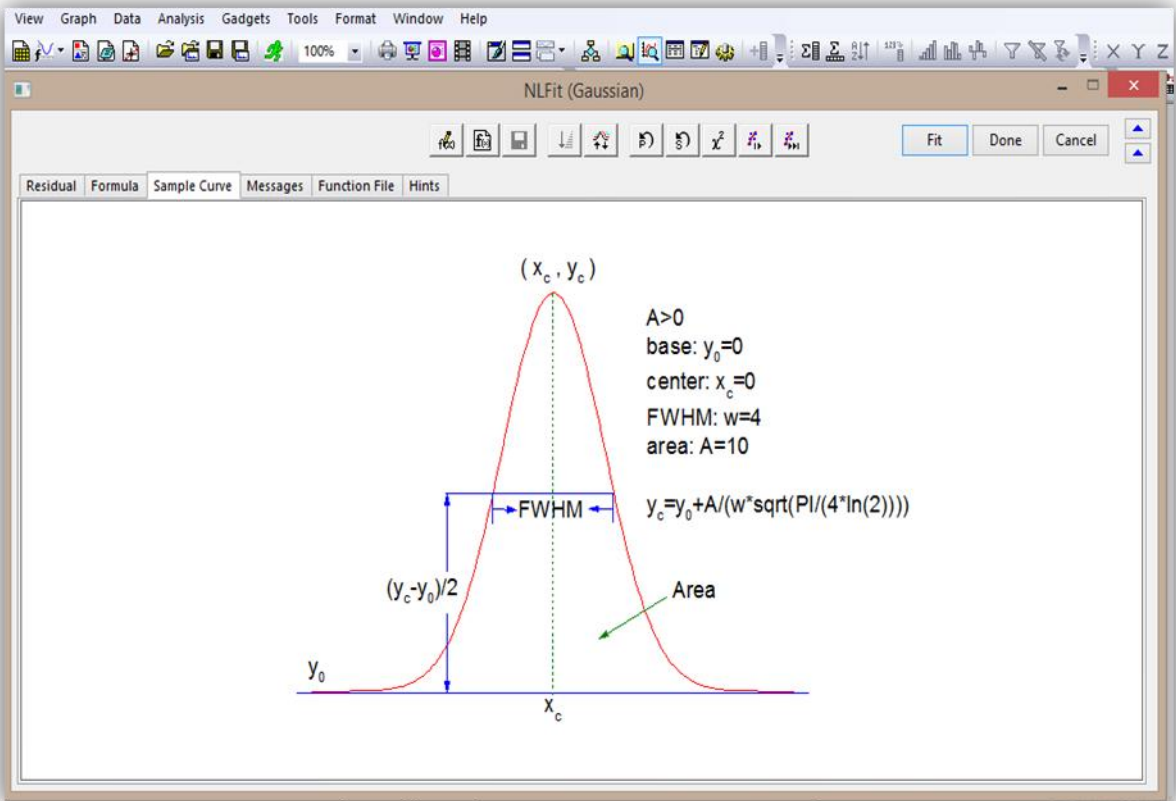
Maintenant on sélection les piques qu'on veut manuellement par un doubles click gauche au sommet de chaque pique jusqu'a l'apparition de la ligne rouge verticale au milieu de notre pique



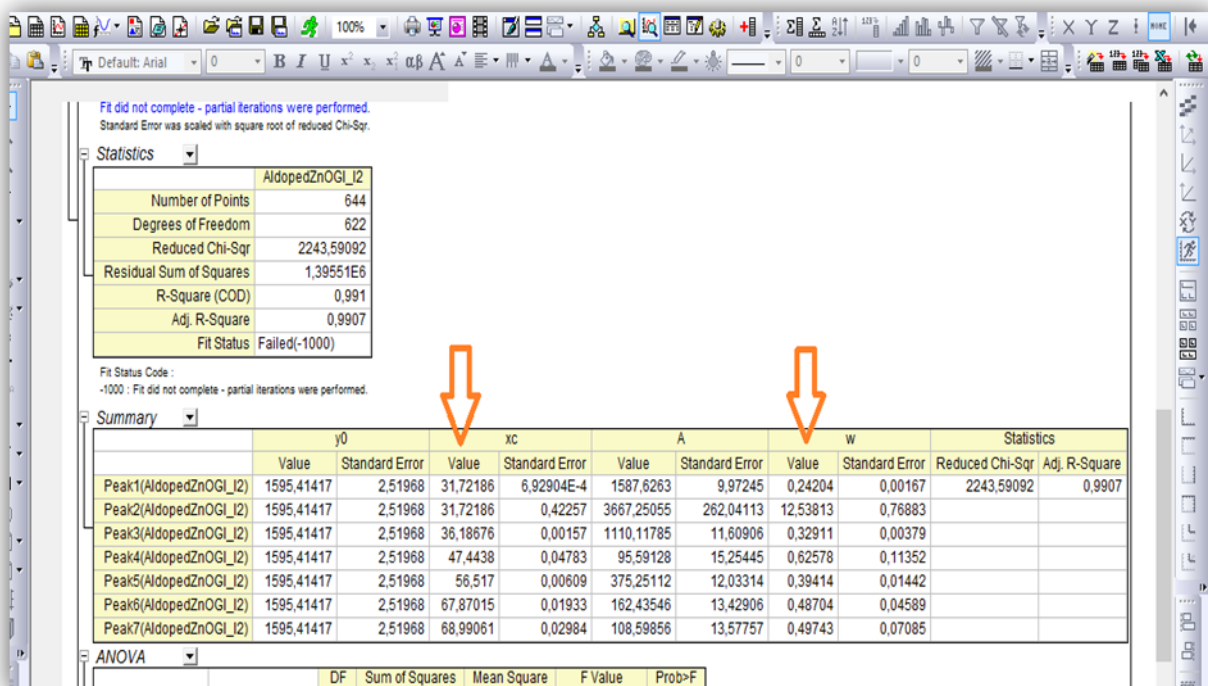
Annexe



Annexe



Annexe



Mod	Gaussian						
Equ	$y = y_0 + A/(w \cdot \sqrt{\pi/(4 \cdot \ln(2))}) \cdot \exp(-4 \cdot \ln(2) \cdot (x - x_c)^2/w^2)$						
Plot	Peak1	Peak2	Peak3	Peak4	Peak5	Peak6	Peak7
y0	1595,	1595,	1595,	1595,	1595,	1595,	1595,
xc	31,72	31,72	36,18	47,44	56,51	67,87	68,99
A	1587,	3667,	1110,	95,59	375,2	162,4	108,5
w	0,242	12,53	0,329	0,625	0,394	0,487	0,497
Red	2243,59092						
R-S	0,991						
Adj.	0,9907						

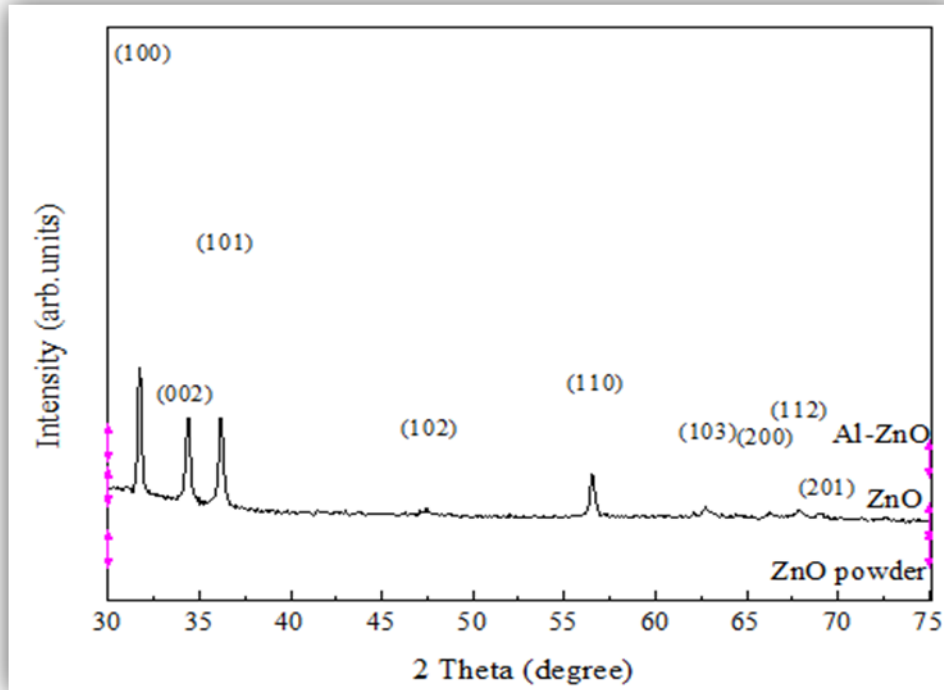
Pique 1	Pique 2	Pique 3	Pique 4	Pique 5	Pique 6	Pique 7
35.66 nm	-----	26.54 nm	14.51 nm	23.92 nm	20.55 nm	20.27 nm

$\lambda = 0.154056$

Moyenne : 23.57 nm

IV.1.2- Pour la courbe de ZnO non-dopé :

On refaire les même étapes :

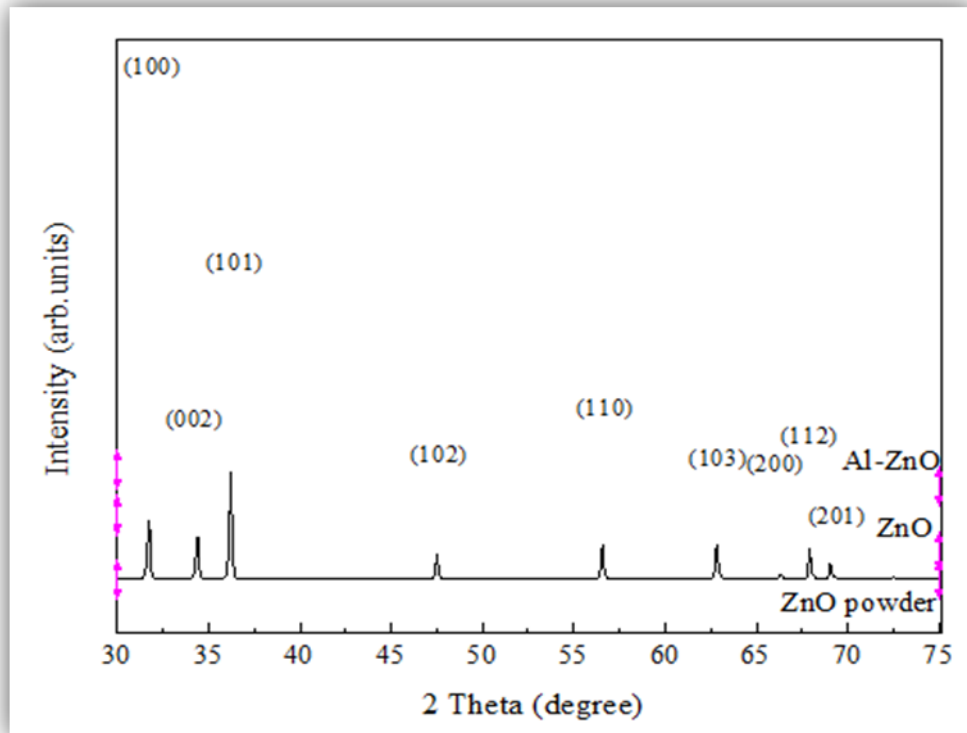


Model	Gaussian			
Equatio	$y = y_0 + A/(w \cdot \sqrt{\pi/(4 \cdot \ln(2))}) \cdot \exp(-4 \cdot \ln(2) \cdot (x-x_c)^2/w^2)$			
Plot	Peak1(Aldo	Peak2(Aldo	Peak3(Aldo	Peak4(Aldo
y0	591,82616 ±	591,82616 ±	591,82616 ±	591,82616 ±
xc	31,63565 ±	34,37599 ±	36,1912 ± 0,	56,54617 ±
A	2052,63795	688,63401 ±	654,68731 ±	854,12528 ±
w	2,19623 ± 0,	0,44693 ± 0,	0,41357 ± 0,	0,01271 ± --

Pique 1	Pique 2	Pique 3
4.61 nm	22.82 nm	24.81 nm

$\lambda = 0.154056$

Moyenne : 17.41 nm

 IV.1.3 - Pour ZnO poudre :


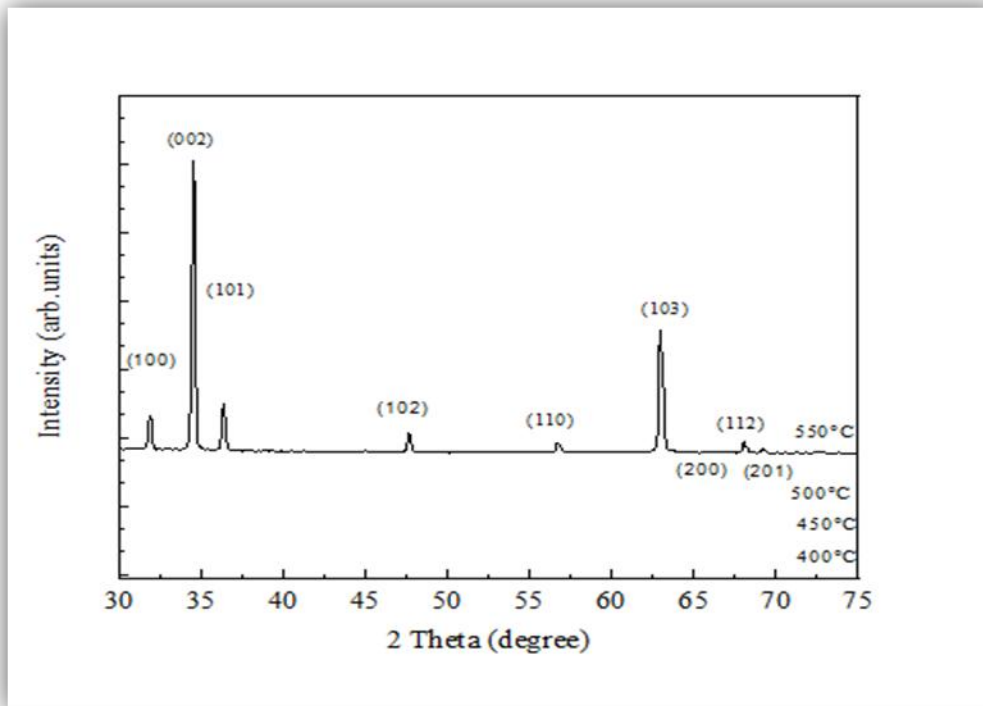
Mod	Gauss						
Equ	$y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2})) * \exp(-2*((x-x_c)/w)^2)$						
Plot	Peak1	Peak2	Peak3	Peak4	Peak5	Peak6	Peak7
y0	10,48	10,48	10,48	10,48	10,48	10,48	10,48
x _c	31,72	36,21	34,38	56,57	62,83	67,93	47,50
w	0,144	0,138	0,138	0,134	0,128	0,124	0,135
A	175,6	297,9	125,5	102,4	91,79	78,06	65,78
Red	505,37557						
R-S	0,96743						
Adj.	0,96633						

Pique 1	Pique 2	Pique 3	Pique 4	Pique 5	Pique 6	Pique 7
59.93 nm	63.28 nm	62.96 nm	70.35 nm	76.00 nm	80.72 nm	67.18 nm

$$\lambda = 0.154056$$

Moyenne : 68.63 nm

IV.1.4 - Pour une température de 550 °C :



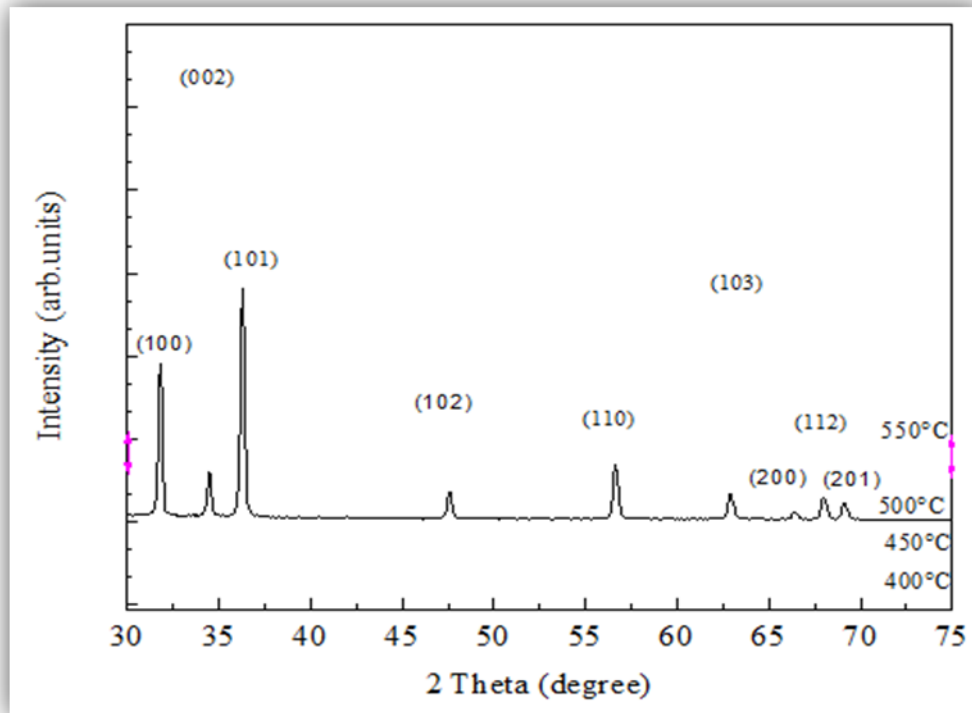
Mod	Gaussian							
Equ	$y = y_0 + A/(w*\sqrt{\pi/(4*\ln(2))}) * \exp(-4*\ln(2)*(x-xc)^2/w^2)$							
Plot	Peak1(Peak2(Peak3(Peak4(Peak5(Peak6(Peak7(Peak8(
y0	3594,2	3594,2	3594,2	3594,2	3594,2	3594,2	3594,2	3594,2
xc	31,847	34,486	36,328	47,632	56,696	62,974	68,061	69,174
A	278,75	2042,3	352,12	133,45	74,943	1092,0	65,771	13,194
w	0,2440	0,2267	0,2395	0,2359	0,2618	0,3010	0,2522	0,1385
Red	3230,61978							
R-S	0,99074							
Adj.	0,99048							

Pique 1	Pique 2	Pique 3	Pique 4	Pique 5	Pique 6	Pique 7	Pique 7
35 ,38 nm	38,34 nm	36,48 nm	38.46 nm	36.03 nm	32.34 nm	39.72 nm	72.81 nm

$$\lambda = 0.154056$$

Moyenne : 36.67 nm

IV.1.5 - Pour une température de 500 °C :



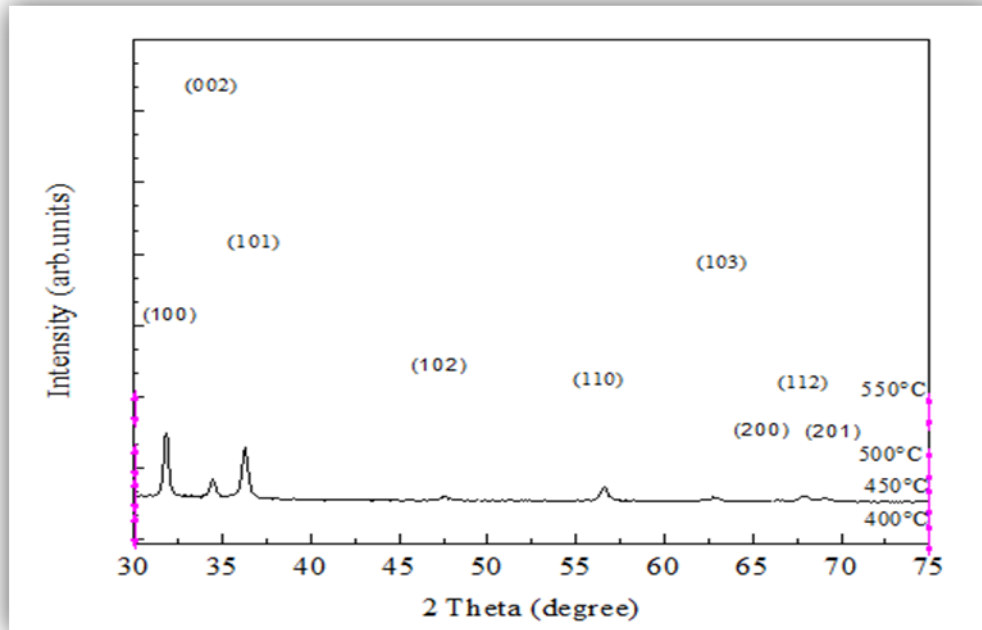
Mode	Gaussian						
Equa	$y = y_0 + A/(w*\sqrt{\pi/(4*\ln(2))}) * \exp(-4*\ln(2)*(x-xc)^2/w^2)$						
Plot	Peak1(T	Peak2(T	Peak3(T	Peak4(T	Peak5(T	Peak6(T	Peak7(T
y0	2099,42	2099,42	2099,42	2099,42	2099,42	2099,42	2099,42
xc	31,806 ±	36,2875	47,5810	34,4717	56,6393	62,9189	68,0029
A	976,268	1536,73	190,670	310,758	417,554	199,933	178,712
w	0,24577	0,26299	0,28152	0,27016	0,3127 ±	0,33137	0,34703
Redu	2761,19029						
R-Sq	0,98679						
Adj.	0,98647						

Pique 1	Pique 2	Pique 3	Pique 4	Pique 5	Pique 6	Pique 7
35.12 nm	33.21 nm	32.22 nm	32.17 nm	30.16 nm	29.38 nm	28.86 nm

$\lambda = 0.154056$

Moyenne : 31.58 nm

IV.1.6 - Pour une température de 450 °C :



Model	Gaussian			
Equation	$y = y_0 + A/(w \cdot \sqrt{\pi/(4 \cdot \ln(2))}) \cdot \exp(-4 \cdot \ln(2) \cdot (x - x_c)^2/w^2)$			
Plot	Peak1(Te)	Peak2(Te)	Peak3(Te)	Peak4(Te)
y0	1110,1369	1110,1369	1110,1369	1110,1369
xc	31,81012	34,44891	36,26909	56,60489
A	715,99133	309,1387	667,6272	164,77862
w	0,37048 ±	0,59722 ±	0,4771 ± 0	0,44427 ±
Reduc	2538,43102			
R-Squ	0,93464			
Adj. R-	0,93376			

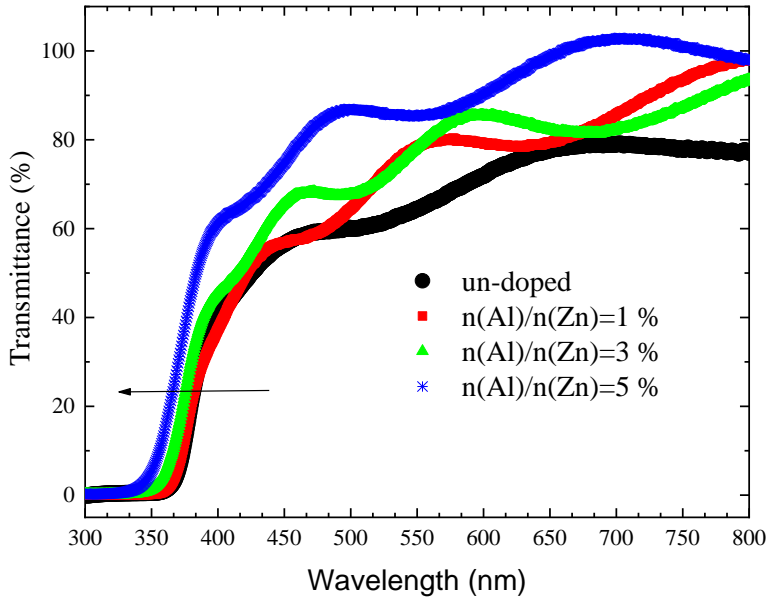
Pique 1	Pique 2	Pique 3	Pique 4
23.28 nm	14.55 nm	18.31 nm	21.22 nm

$$\lambda = 0.154056$$

Moyenne : 19.34 nm

IV.2 Comment calculer l'énergie de gap 'Eg' ?

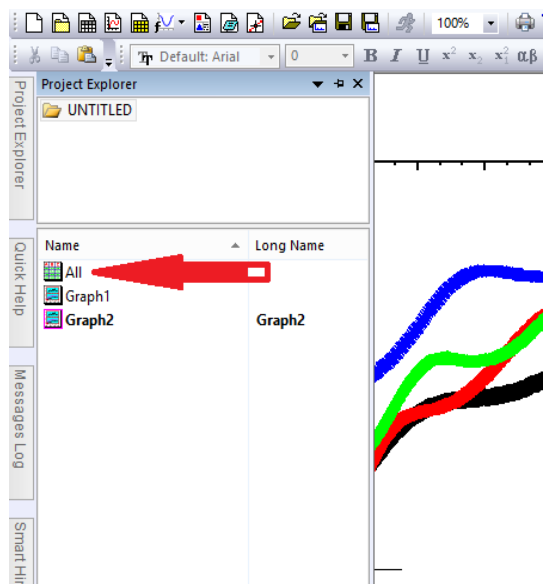
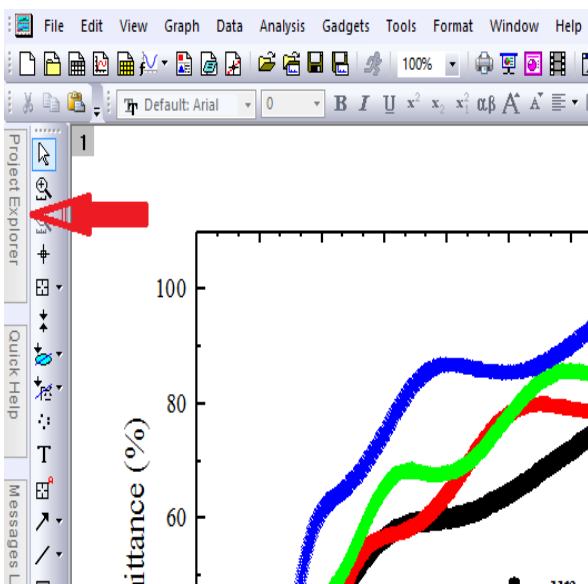
IV.2.1 Modèle de Tauc :



Pour qu'on peut utiliser le modèle de Tauc il faut convertir la courbe de transmittance en absorbance par la relation suivant a l'aide de logicielle Origine pro 2018 :

$$A = \log \frac{1}{T} \quad \text{Avec } A : \text{l'absorbance}$$

T : la transmittance



On ajoute une colonne

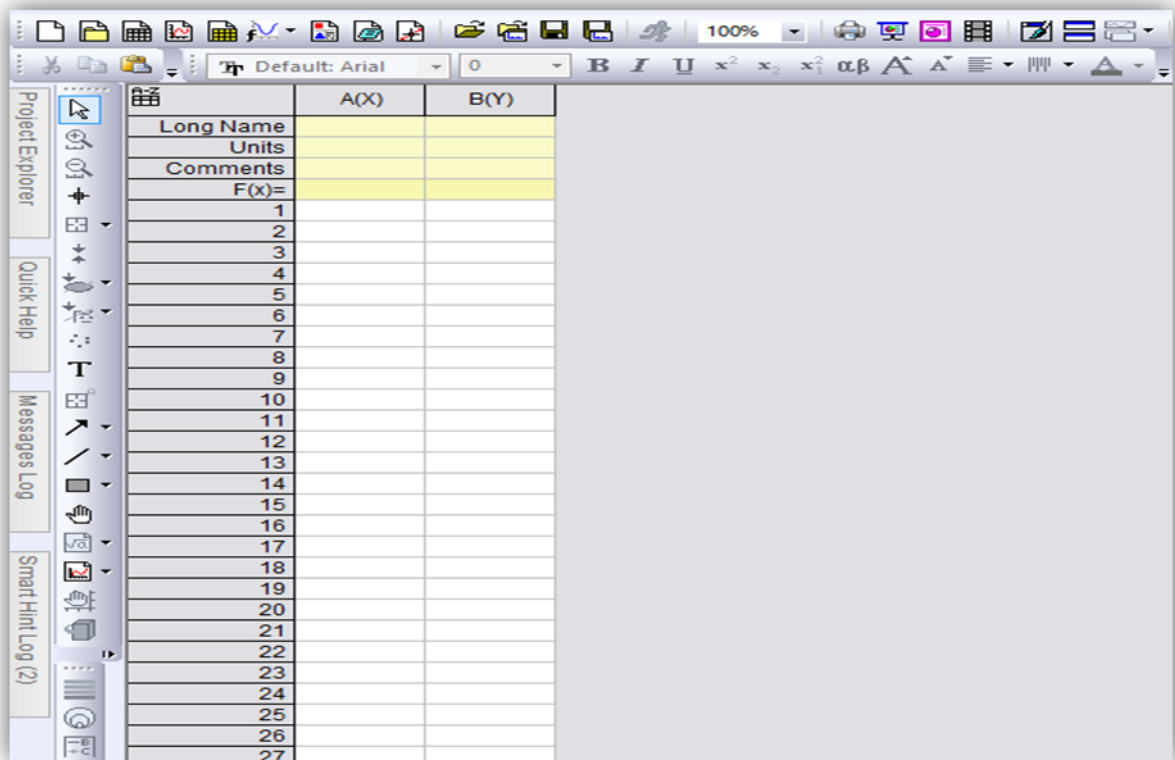
Annexe

	L(X)	T1(Y)	T2(Y)	T3(Y)	T4(Y)
1	800	77,11708	97,91282	93,49929	97,86933
2	799,5	77,17486	97,89039	93,46455	97,85776
3	799	77,30983	97,89966	93,43781	97,91055
4	798,5	77,37616	97,84431	93,32608	97,9423
5	798	77,43305	97,84455	93,28326	97,94252
6	797,5	77,54546	97,85473	93,24839	97,98541
7	797	77,54546	97,82206	93,21572	98,01808
8	796,5	77,58414	97,88694	93,17068	98,06121
9	796	77,59015	97,88648	93,12561	98,11526
10	795,5	77,46678	97,86539	93,04073	98,19212
11	795	77,39301	97,86562	92,94348	98,22498
12	794,5	77,3589	97,79908	92,97233	98,31118
13	794	77,28858	97,77681	92,9381	98,3871
14	793,5	77,23754	97,74338	92,90309	98,41927
15	793	77,12511	97,65693	92,81822	98,3544
16	792,5	76,9951	97,58302	92,66195	98,31247
17	792	76,92894	97,54054	92,57808	98,29144
18	791,5	76,99009	97,60427	92,6059	98,38833
19	791	77,1108	97,66859	92,62447	98,52925
20	790,5	77,20388	97,72257	92,62286	98,58342
21	790	77,26431	97,71117	92,59946	98,6812
22	789,5	77,25144	97,65872	92,48612	98,60612
23	789	77,26728	97,58302	92,42243	98,55199
24	788,5	77,34945	97,4627	92,38811	98,61701
25	788	77,43657	97,43003	92,26832	98,57345
26	787,5	77,50191	97,26669	92,14854	98,56256
27	787	77,5068	97,1693	91,99782	98,57376
28	786,5	77,46464	97,18172	91,84984	98,53101
29	786	77,40777	97,14876	91,83807	98,58526
30	785,5	77,34843	97,15903	91,81452	98,65027
31	785	77,33856	97,22313	91,83273	98,72591
32	784,5	77,31285	97,19952	91,90367	98,85584

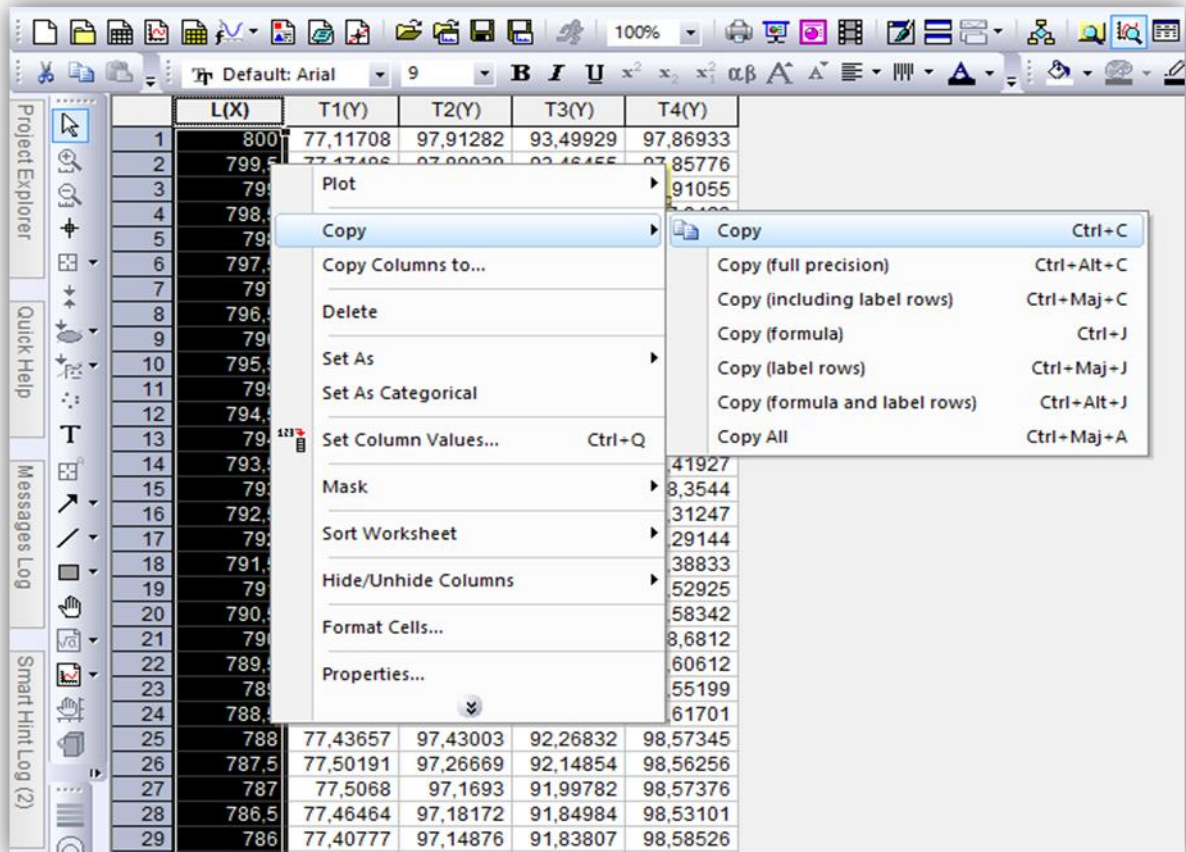
New Workbook
Create a new, empty Workbook window

	T3(Y)	T4(Y)
2	93,49929	97,86933
3	93,46455	97,85776
4	93,43781	97,91055
5	93,32608	97,9423
6	93,28326	97,94252
7	93,24839	97,98541
8	93,21572	98,01808
9	93,17068	98,06121
10	93,12561	98,11526
11	93,04073	98,19212
12	92,94348	98,22498
13	92,97233	98,31118
14	92,9381	98,3871
15	92,90309	98,41927
16	92,81822	98,3544
17	92,66195	98,31247
18	92,57808	98,29144

Annexe



On sélection tout la d'axe X colonnes puis la copier



On sélection la colonne A(X) puis coller

	A(X)	B(Y)
Long Name		
Units		
Comments		
F(x)=		
1	800	
2	799,5	
3	799	
4	798,5	
5	798	
6	797,5	
7	797	
8	796,5	
9	796	
10	795,5	
11	795	
12	794,5	
13	794	
14	793,5	
15	793	
16	792,5	
17	792	
18	791,5	
19	791	
20	790,5	
21	790	
22	789,5	
23	789	
24	788,5	
25	788	
26	787,5	
27	787	

	L(X)	T1(Y)	T2(Y)	T3(Y)	T4(Y)
1	800	77,11708	97,91282	93,49929	97,86933
2	799,5	77,17486	97,89039	93,46455	97,85776
3	799	77,30983	97,89966	93,43781	97,91055
4	798,5	77,37616	97,84431	93,32608	97,9423
5	798	77,43305	97,84455	93,28326	97,94252
6	797,5	77,54546	97,85473	93,24839	97,98541
7	797	77,54546	97,82206	93,21572	98,01808
8	796,5	77,58414	97,88694	93,17068	98,06121
9	796	77,59015	97,88648	93,12561	98,11526
10	795,5	77,46678	97,86539	93,04073	98,19212
11	795	77,39301	97,86562	92,94348	98,22498
12	794,5	77,3589	97,79908	92,97233	98,31118
13	794	77,28858	97,77681	92,9381	98,3871
14	793,5	77,23754	97,74338	92,90309	98,41927
15	793	77,12511	97,65693	92,81822	98,3544
16	792,5	76,9951	97,58302	92,66195	98,31247
17	792	76,92894	97,54054	92,57808	98,29144
18	791,5	76,99009	97,60427	92,6059	98,38833
19	791	77,1108	97,66859	92,62447	98,52925
20	790,5	77,20388	97,72257	92,62286	98,58342
21	790	77,26431	97,71117	92,59946	98,6812
22	789,5	77,25144	97,65872	92,48612	98,60612
23	789	77,26728	97,58302	92,42243	98,55199
24	788,5	77,34945	97,4627	92,38811	98,61701
25	788	77,43657	97,43003	92,26832	98,57345
26	787,5	77,50191	97,26669	92,14854	98,56256
27	787	77,5068	97,1693	91,99782	98,57376
28	786,5	77,46464	97,18172	91,84984	98,53101
29	786	77,40777	97,14876	91,83807	98,58526
30	785,5	77,34843	97,15903	91,81452	98,65027

Annexe

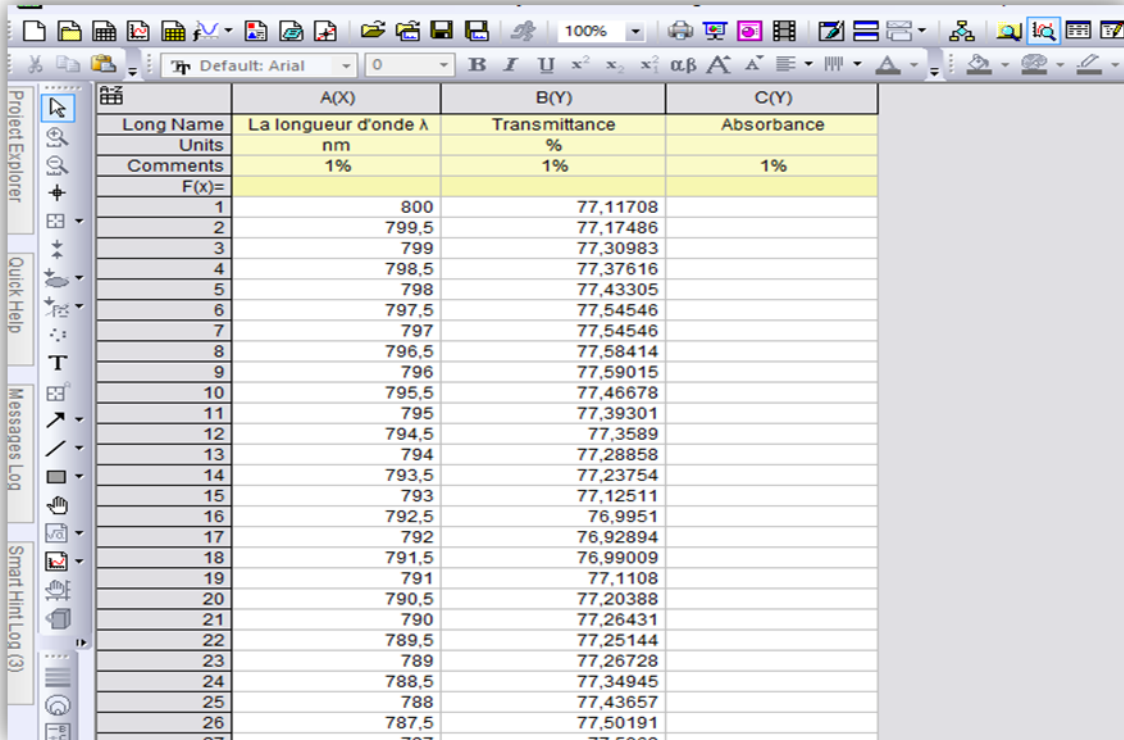
Chaque colonne de T(Y) représente une concentration de dopage

T1(Y) : pour non-dopé

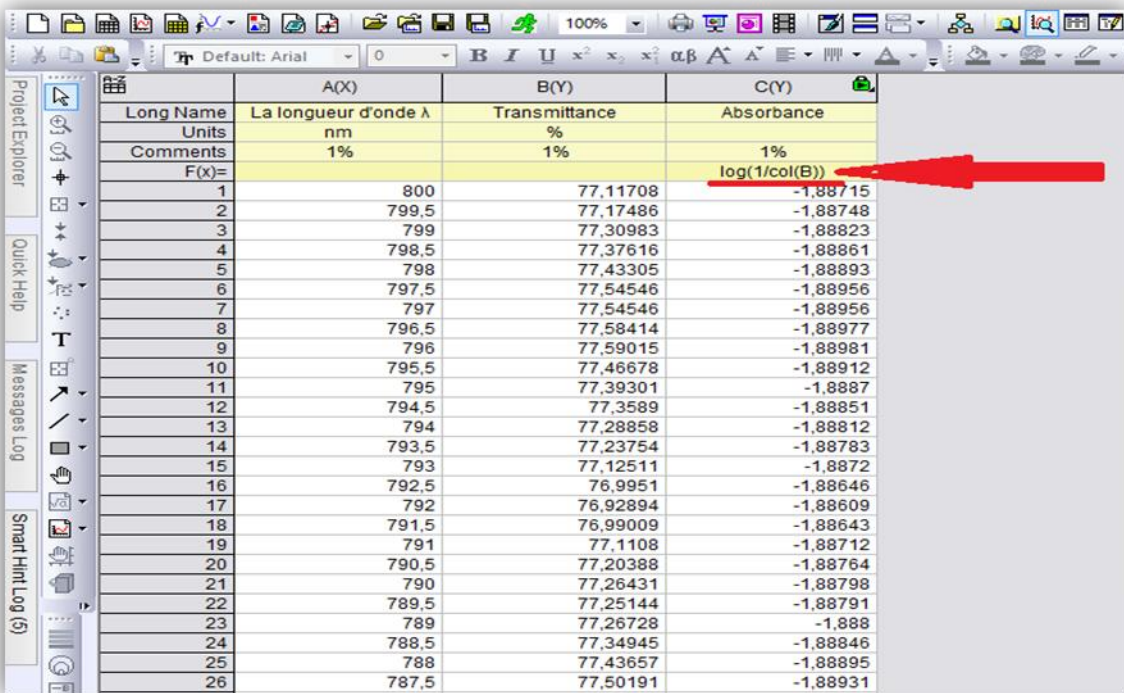
T2(Y) : pour dopé Al 1%

T3(Y) : pour dopé Al 3%

T4(Y) : pour dopé Al 5%



	A(X)	B(Y)	C(Y)
Long Name	La longueur d'onde λ	Transmittance	Absorbance
Units	nm	%	
Comments	1%	1%	1%
F(x)=			
1	800	77,11708	
2	799,5	77,17486	
3	799	77,30983	
4	798,5	77,37616	
5	798	77,43305	
6	797,5	77,54546	
7	797	77,54546	
8	796,5	77,58414	
9	796	77,59015	
10	795,5	77,46678	
11	795	77,39301	
12	794,5	77,3589	
13	794	77,28858	
14	793,5	77,23754	
15	793	77,12511	
16	792,5	76,9951	
17	792	76,92894	
18	791,5	76,99009	
19	791	77,1108	
20	790,5	77,20388	
21	790	77,26431	
22	789,5	77,25144	
23	789	77,26728	
24	788,5	77,34945	
25	788	77,43657	
26	787,5	77,50191	



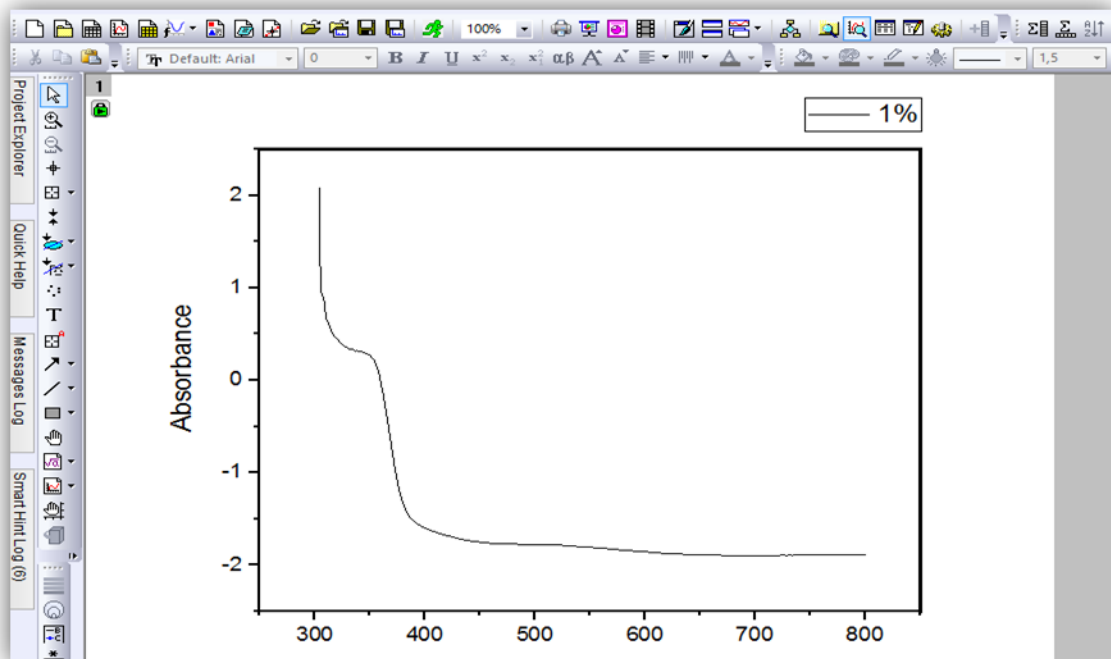
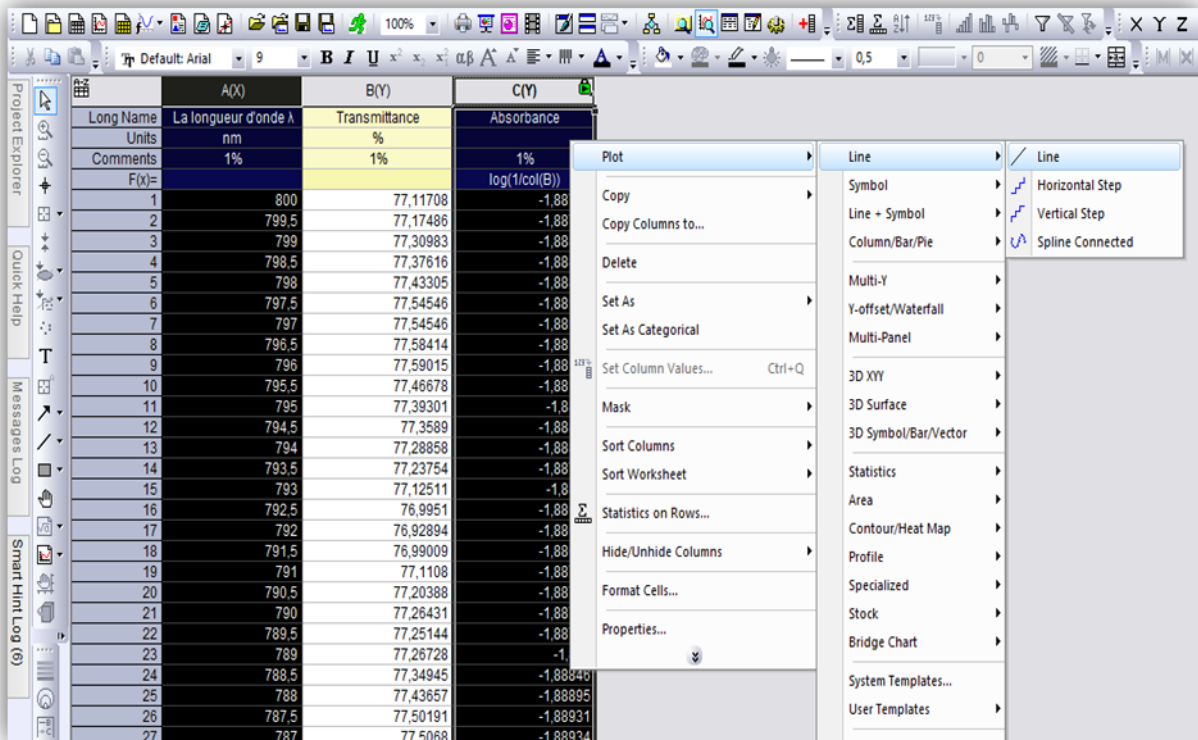
	A(X)	B(Y)	C(Y)
Long Name	La longueur d'onde λ	Transmittance	Absorbance
Units	nm	%	
Comments	1%	1%	1%
F(x)=			$\log(1/\text{col}(B))$
1	800	77,11708	-1,88715
2	799,5	77,17486	-1,88748
3	799	77,30983	-1,88823
4	798,5	77,37616	-1,88861
5	798	77,43305	-1,88893
6	797,5	77,54546	-1,88956
7	797	77,54546	-1,88956
8	796,5	77,58414	-1,88977
9	796	77,59015	-1,88981
10	795,5	77,46678	-1,88912
11	795	77,39301	-1,8887
12	794,5	77,3589	-1,88851
13	794	77,28858	-1,88812
14	793,5	77,23754	-1,88783
15	793	77,12511	-1,8872
16	792,5	76,9951	-1,88646
17	792	76,92894	-1,88609
18	791,5	76,99009	-1,88643
19	791	77,1108	-1,88712
20	790,5	77,20388	-1,88764
21	790	77,26431	-1,88798
22	789,5	77,25144	-1,88791
23	789	77,26728	-1,888
24	788,5	77,34945	-1,88846
25	788	77,43657	-1,88895
26	787,5	77,50191	-1,88931

Annexe

Après qu'on écrit l'équation les valeurs sont calculées automatiquement avec

col(B) : la transmittance (T)

Pour tracer la courbe de l'absorbance on sélection la colonne A(X) et C(Y) puis :



Même chose pour les autres courbes de : non-dopé, 3% et 5%

Annexe

La relation de Tauc est donné par :

$$(\alpha h\nu)^n = C (h\nu - E_g)$$

Avec : α : coefficient d'absorption

C : une constant

E_g : l'énergie de gap optique

n : dépend a la nature de gap :

Égale $\frac{1}{2}$ pour un gap direct et 2 pour gap indirect

La méthode de Tauc un procédé qui nous permet de calculer le coefficient d'absorption (α) et l'énergie de gap optique (E_g) depuis le courbe d'absorption en fonction de la longueur d'onde (λ) obtenue par la caractérisation de spectromètre UV-Vis par la détermination de l'énergie de photon incident ($h\nu$) et les valeurs de $(\alpha h\nu)^n$.

Les valeurs d'énergie ($h\nu$) obtenue depuis les valeurs de λ par la relation suivant :

$$E = \frac{1240}{\lambda} (eV \text{ nm})$$

	A(X1)	B(Y1)	C(X2)	D(Y2)
Long Name	longueur d'onde	Transmittance	Energie	(ahv)
Units	nm		eV	
Comments	1%	1%	1%	1%
F(x)=			1240/col(A)	
1	800	97,91282	1,55	122160,38425
2	799,5	97,89039	1,55097	122257,19507
3	799	97,89966	1,55194	122433,44076
4	798,5	97,84431	1,55291	122448,24225
5	798	97,84455	1,55388	122602,33568
6	797,5	97,85473	1,55486	122781,66227
7	797	97,82206	1,55583	122853,69186
8	796,5	97,88694	1,55681	123171,20518
9	796	97,88648	1,55779	123324,83239
10	795,5	97,86539	1,55877	123426,70652
11	795	97,86562	1,55975	123582,58993
12	794,5	97,79908	1,56073	123569,98158
13	794	97,77681	1,56171	123669,31912
14	793,5	97,74338	1,5627	123740,56369
15	793	97,65693	1,56368	123677,58788
16	792,5	97,58302	1,56467	123646,3252
17	792	97,54054	1,56566	123694,72923
18	791,5	97,60427	1,56665	124012,95131
19	791	97,66859	1,56764	124333,48743
20	790,5	97,72257	1,56863	124628,46832
21	790	97,71117	1,56962	124757,16317
22	789,5	97,65872	1,57061	124781,16414
23	789	97,58302	1,57161	124745,74726
24	788,5	97,4627	1,57261	124596,18009
25	788	97,43003	1,5736	124670,72465
26	787,5	97,26669	1,5746	124410,88956

Pour col(A) : la longueur d'onde λ

Annexe

Et pour les valeurs de $(\alpha h\nu)^n$ sont obtenue depuis les valeur de (A) l'absorption et E (Energie des photon incidents) par la relation suivant :

$$(\alpha h\nu)^n = (\text{Coefficient d'absorption} * \text{Energie})^n$$

$$(\alpha h\nu)^n = (2.303 * A * \text{Energie})^n \quad (\text{eV cm}^{-1})$$

	A(X1)	B(Y1)	C(X2)	D(Y2)	E(Y2)	F(Y2)
Long Name	longueur d'onde	Transmittance	Energie	Abs	(ahv) ²	(ahv) ^{1/2}
Units	nm		eV			(eV.cm ⁻¹)
Comments	1%	1%	1%	1%	1%	
F(x)=			1240/col(A)	1/col(B)	(2.303*col(E)*col(C))^2	
30	785,5	97,15903	1,57861	0,01029	0,0014	0,19344
31	785	97,22313	1,57962	0,01029	0,0014	0,19344
32	784,5	97,19952	1,58062	0,01029	0,0014	0,19352
33	784	97,22101	1,58163	0,01029	0,0014	0,19356
34	783,5	97,25311	1,58264	0,01028	0,0014	0,19359
35	783	97,19769	1,58365	0,01029	0,00141	0,19371
36	782,5	97,20859	1,58466	0,01029	0,00141	0,19376
37	782	97,11077	1,58568	0,0103	0,00141	0,19392
38	781,5	97,00272	1,58669	0,01031	0,00142	0,19409
39	781	96,92744	1,58771	0,01032	0,00142	0,19423
40	780,5	96,76541	1,58873	0,01033	0,00143	0,19445
41	780	96,70078	1,58974	0,01034	0,00143	0,19458
42	779,5	96,61552	1,59076	0,01035	0,00144	0,19473
43	779	96,62493	1,59178	0,01035	0,00144	0,19478
44	778,5	96,61441	1,59281	0,01035	0,00144	0,19485
45	778	96,5705	1,59383	0,01036	0,00144	0,19496
46	777,5	96,63362	1,59486	0,01035	0,00144	0,19496
47	777	96,57878	1,59588	0,01035	0,00145	0,19508
48	776,5	96,63142	1,59691	0,01035	0,00145	0,19509
49	776	96,65176	1,59794	0,01035	0,00145	0,19513
50	775,5	96,52316	1,59897	0,01036	0,00146	0,19532
51	775	96,54496	1,6	0,01036	0,00146	0,19536
52	774,5	96,48148	1,60103	0,01036	0,00146	0,19549
53	774	96,38698	1,60207	0,01037	0,00147	0,19565
54	773,5	96,41885	1,6031	0,01037	0,00147	0,19568
55	773	96,28904	1,60414	0,01039	0,00147	0,19588
56	772,5	96,17897	1,60518	0,0104	0,00148	0,19605
57	772	96,17647	1,60622	0,0104	0,00148	0,19612
58	771,5	96,03572	1,60726	0,01041	0,00149	0,19632
59	771	96,04575	1,6083	0,01041	0,00149	0,19638

Avec **col(E)** : l'Absorption

col(C) : Energie (hv)

On besoin de convertir l'axe de l'énergie verre X

	C(Y)	E(Y)	F(Y)
Transmittance	Energie	Abs	(ahv) ²
	eV		(eV.cm ⁻¹)
	1%	1%	1%
	$1240/\text{col(A)}$	$1/\text{col(B)}$	$(2.303*\text{col(E)}*\text{col(C)})^2$
97,15903	1,57861	0,01029	0,0014
97,22313	1,57962	0,01029	0,0014
97,19952	1,58062	0,01029	0,0014
97,22101	1,58163	0,01029	0,0014
97,25311	1,58264	0,01028	0,0014
97,19769	1,58365	0,01029	0,00141
97,20859	1,58466	0,01029	0,00141
97,11077	1,58568	0,0103	0,00141
97,00272	1,58669	0,01031	0,00142
96,92744	1,58771	0,01032	0,00142
96,76541	1,58873	0,01033	0,00143
96,70078	1,58974	0,01034	0,00143
96,61552	1,59076	0,01035	0,00144
96,62493	1,59178	0,01035	0,00144
96,61441	1,59281	0,01035	0,00144
96,5705	1,59383	0,01036	0,00144
96,63362	1,59486	0,01035	0,00144
96,57878	1,59588	0,01035	0,00145
96,63142	1,59691	0,01035	0,00145
96,65176	1,59794	0,01035	0,00145
96,52316	1,59897	0,01036	0,00146
96,54496	1,6	0,01036	0,00146
96,48148	1,60103	0,01036	0,00146
96,38698	1,60207	0,01037	0,00147
96,41885	1,6031	0,01037	0,00147
96,28904	1,60414	0,01039	0,00147
96,17897	1,60518	0,0104	0,00148

B(Y1)	C(X2)	D(Y2)	E(Y2)
Transmittance	Energie	Abs	(ahv) ²
	eV		(eV.cm ⁻¹)
	1%	1%	1%
	$1240/\text{col(A)}$	$1/\text{col(B)}$	$(2.303*\text{col(E)}*\text{col(C)})^2$
97,15903	1,57861	0,01029	0,0014
97,22313	1,57962	0,01029	0,0014
97,19952	1,58062	0,01029	0,0014
97,22101	1,58163	0,01029	0,0014
97,25311	1,58264	0,01028	0,0014
97,19769	1,58365	0,01029	0,00141
97,20859	1,58466	0,01029	0,00141
97,11077	1,58568	0,0103	0,00141
97,00272	1,58669	0,01031	0,00142
96,92744	1,58771	0,01032	0,00142
96,76541	1,58873	0,01033	0,00143
96,70078	1,58974	0,01034	0,00143
96,61552	1,59076	0,01035	0,00144
96,62493	1,59178	0,01035	0,00144
96,61441	1,59281	0,01035	0,00144
96,5705	1,59383	0,01036	0,00144
96,63362	1,59486	0,01035	0,00144
96,57878	1,59588	0,01035	0,00145
96,63142	1,59691	0,01035	0,00145
96,65176	1,59794	0,01035	0,00145
96,52316	1,59897	0,01036	0,00146
96,54496	1,6	0,01036	0,00146
96,48148	1,60103	0,01036	0,00146
96,38698	1,60207	0,01037	0,00147
96,41885	1,6031	0,01037	0,00147
96,28904	1,60414	0,01039	0,00147
96,17897	1,60518	0,0104	0,00148
96,17647	1,60622	0,0104	0,00148
96,03572	1,60726	0,01041	0,00149
96,04575	1,6083	0,01041	0,00149

D'où il vient les deux valeurs (1240) et (2.303) ?

IV.2.2 - le constant 1240 :

B(Y1)	C(X2)	D(Y2)
Transmittance	Energie	Abs
	eV	
1%	1%	1%
	1240/col(A)	1/col(B)
97,15903	1,57861	0,0102
97,22313	1,57962	0,0102
97,19952	1,58062	0,0102
97,22101	1,58163	0,0102
97,25311	1,58264	0,0102
97,19769	1,58365	0,0102
97,20859	1,58466	0,0102
97,11077	1,58568	0,010
97,00272	1,58669	0,0103
96,92744	1,58771	0,0103
96,76541	1,58873	0,0103
96,70078	1,58974	0,0103

On utilise l'équation de Planck :

$$E = h\nu \dots\dots (1) \quad \text{avec} \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \dots\dots(2)$$

h : constant de planck

c : vitesse de la lumière

ν : la fréquence de photon incident

λ : longueur d'onde de photon incident

On remplace (2) dans (1) :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ j s}$$

$$c = 2.999 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

$$E = \frac{6.62 \cdot 10^{-34} \text{ j s} \cdot 2.999 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{\lambda}$$

$$E = \frac{19.85 \cdot 10^{-26} \text{ j m}}{\lambda}$$

On à $1\text{eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ j}$

$$E = \frac{1293.3 \cdot 10^{-9} \text{ eV m}}{\lambda}$$

$$E = \frac{1240}{\lambda} \text{ eV nm}$$

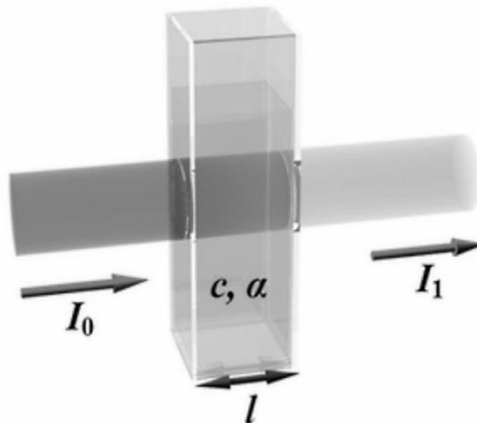
IV.2.3 Le constant (2.303) :

D(Y2)	E(Y2)
Abs	(ahv) ²
1%	1%
1/col(B)	<u>(2,303*col(E)*col(C))^2</u>
0,01029	0,0014
0,01029	0,0014
0,01029	0,0014
0,01029	0,0014
0,01028	0,0014
0,01029	0,00141
0,01029	0,00141
0,0103	0,00141
0,01031	0,00142
0,01032	0,00142
0,01033	0,00143
0,01034	0,00143
0,01035	0,00144
0,01035	0,00144
0,01035	0,00144

$$\alpha = 2.303 * A$$

on peut calculer le coefficient d'absorption α par la relation de Beer-Lambert :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha l}$$



I : l'intensité de la lumière incidente

I_0 : l'intensité de la lumière transmise

α : coefficient d'absorption

l : la largeur de la cuvette

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha l} \quad \dots\dots\dots (3)$$

Multipliant l'équation (3) par log :

$$\log \left(\frac{I}{I_0} \right) = \log (e^{-\alpha l})$$

$$\log \left(\frac{I}{I_0} \right) = -\alpha l \log (e)$$

$$-\log \left(\frac{I}{I_0} \right) = \alpha l \log (e)$$

$$A = -\log \left(\frac{I}{I_0} \right)$$

$$A = \alpha l \log (e)$$

$$\alpha = \frac{A}{l \log (e)}$$

$\log (e) = 0.4343$ et pour l généralement égale a 10 mm donc 1 cm

$$\alpha = A \frac{1}{0.4343 \text{ cm}}$$

$$\alpha = A * 2.303 \text{ cm}^{-1}$$

Maintenant on remplace α dans l'équation de Tauc :

$$(\alpha h\nu)^n = (\alpha * h\nu)^n$$

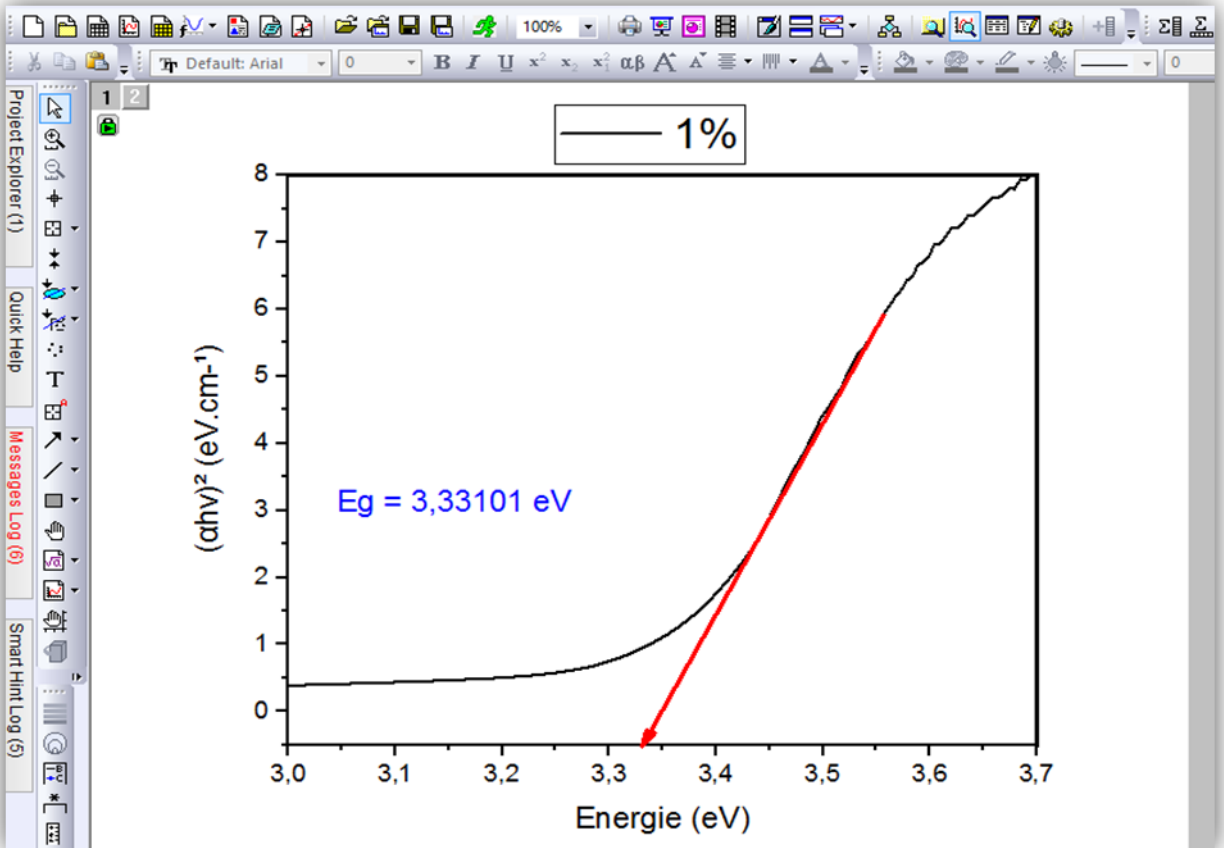
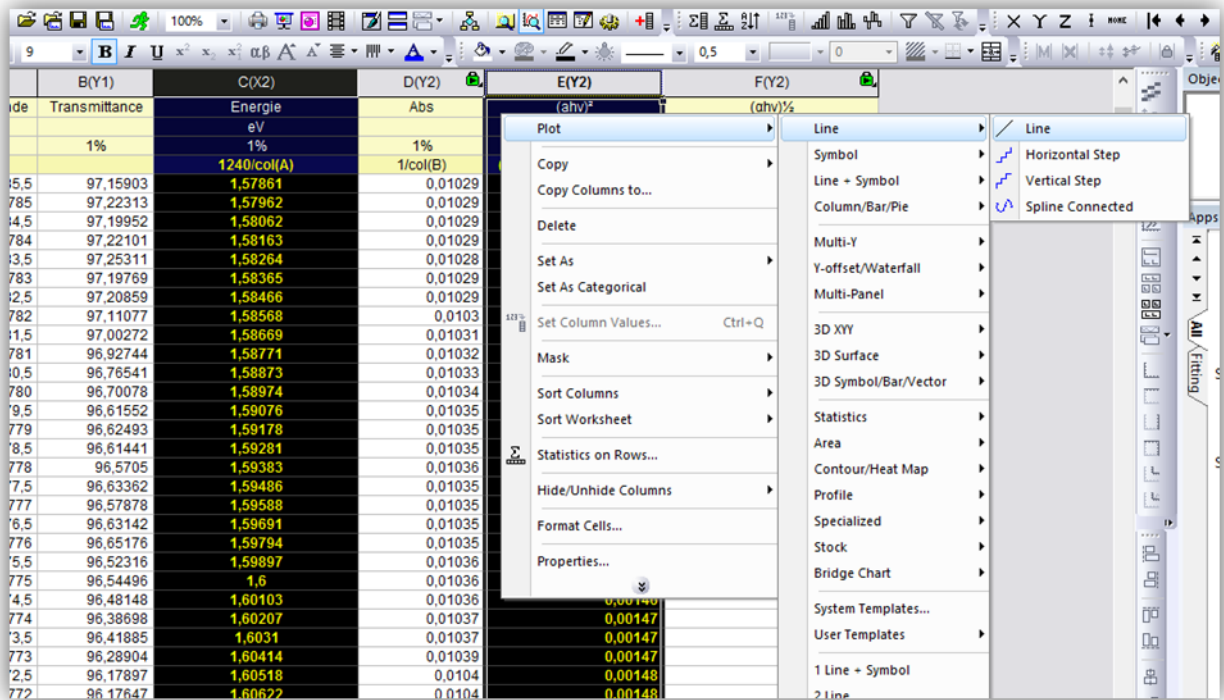
$$(\alpha h\nu)^n = (2.303 * A * h\nu)^n \text{ (eV cm}^{-1}\text{)}$$

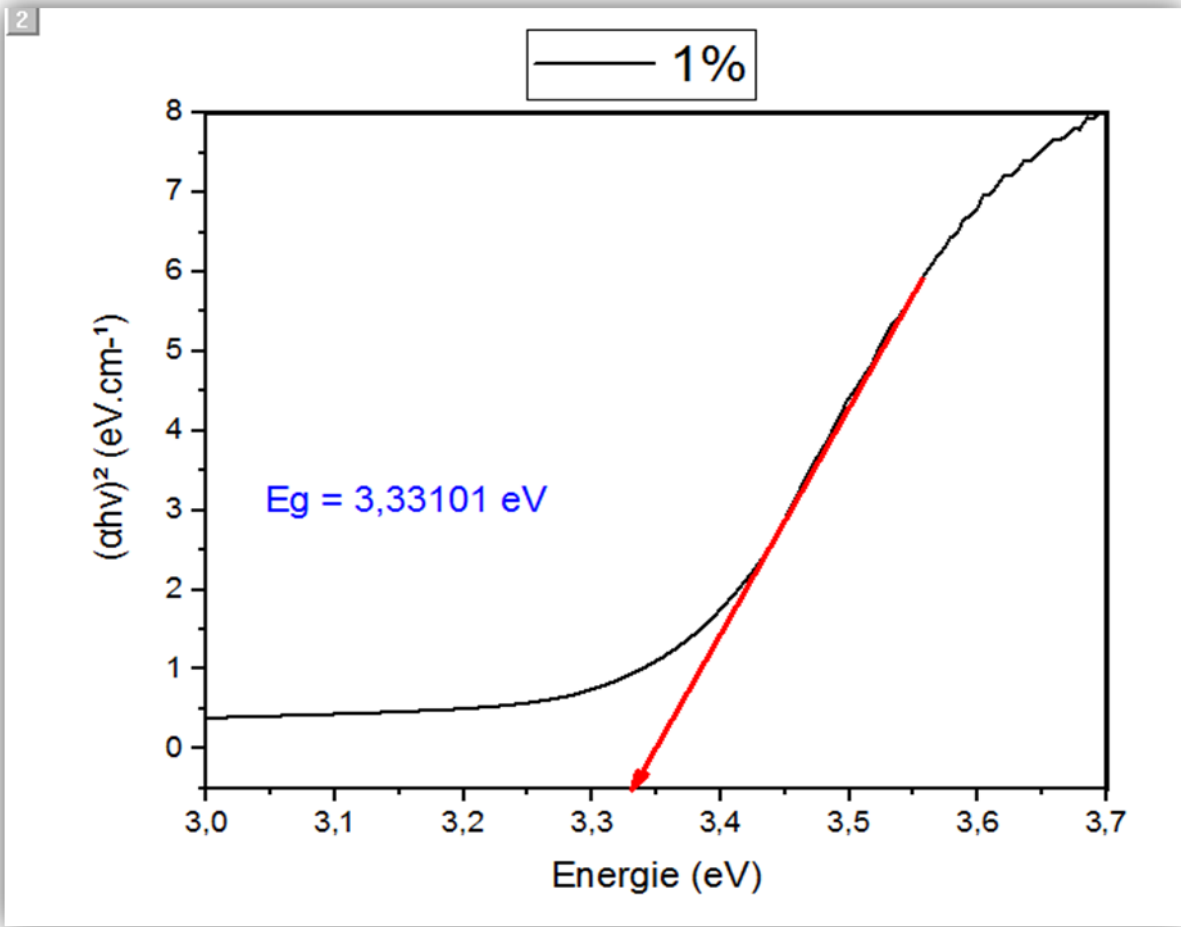
Annexe

Après que on obtient les valeurs de l'énergie (hv) et les valeurs de $(\alpha hv)^n$ on trace la courbe de $(\alpha hv)^n$ en fonction de l'énergie (hv) puis on trace la ligne tangentielle de notre courbe . Ou $\alpha = 0$ donc l'énergie associée égale a l'énergie de gap optique de notre matériau étudié .

B(Y1)	C(X2)	D(Y2)	E(Y2)
Transmittance	Energie	Abs	(ahv) ²
1%	eV	1%	1%
	1240/col(A)	1/col(B)	(2.303*col(E)*col(C))^2
97,15903	1,57861	0,01029	0,0014
97,22313	1,57962	0,01029	0,0014
97,19952	1,58062	0,01029	0,0014
97,22101	1,58163	0,01029	0,0014
97,25311	1,58264	0,01028	0,0014
97,19769	1,58365	0,01029	0,00141
97,20859	1,58466	0,01029	0,00141
97,11077	1,58568	0,0103	0,00141
97,00272	1,58669	0,01031	0,00142
96,92744	1,58771	0,01032	0,00142
96,76541	1,58873	0,01033	0,00143
96,70078	1,58974	0,01034	0,00143
96,61552	1,59076	0,01035	0,00144
96,62493	1,59178	0,01035	0,00144
96,61441	1,59281	0,01035	0,00144
96,5705	1,59383	0,01036	0,00144
96,63362	1,59486	0,01035	0,00144
96,57878	1,59588	0,01035	0,00145
96,63142	1,59691	0,01035	0,00145
96,65176	1,59794	0,01035	0,00145
96,52316	1,59897	0,01036	0,00146
96,54496	1,6	0,01036	0,00146
96,48148	1,60103	0,01036	0,00146
96,38698	1,60207	0,01037	0,00147
96,41885	1,6031	0,01037	0,00147
96,28904	1,60414	0,01039	0,00147
96,17897	1,60518	0,0104	0,00148
96,17647	1,60622	0,0104	0,00148
96,03572	1,60726	0,01041	0,00149
96,04575	1,6083	0,01041	0,00149

Annexe





Abstract:

In this contribution a spray pyrolysis technique was adopted for Un-doped and Al-doped Zinc oxide films were deposited on borosilicate glass to avoid the use of an expensive vacuum system. The chemical reagents used for this experiment are Zinc acetate (Zn(acac)) and aluminium acetate (Al (acac)) under atmospheric conditions. The obtained films are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray (EDX) and Uv-vis spectrometer, respectively. As results, it is found that The un-doped ZnO films are polycrystalline. However, a significant enhancement in the intensity of the relevant (100) reflection is observed when Zinc oxide films are doped with Al. It is also observed that the Al-doped Zinc oxide films present higher transparency in the visible region and resistivities of 2.5 ohm cm and 1.4 ohm cm for un-doped and Al doped films respectively

Keywords: Spray pyrolysis, Zinc acetate, aluminium acetate, doping, and Zinc oxide.

Dans cette contribution, la technique de pulvérisation de pyrolyse a été adoptée pour les films d'oxyde de zinc (ZnO) non-dopés et dopés à l'Al sur verre borosilicate pour éviter l'usage d'un système de vide poussé chère. Les réactifs chimiques utilisés pour cette expérience sont Zinc Acétate (Zn (acac)) et Aluminium Acétate (Al (acac)) sous les conditions atmosphère. Les films obtenus sont caractérisés par Diffraction des Rayons X (DRX), Microscope Electronique à Balayage (MEB), Rayon X à dispersion d'énergie, UV-Vis spectromètre, respectivement. Comme résultat, on trouve que le film ZnO non-dopé est polycristallin. Toutefois, une augmentation significative de l'intensité de la réflexion suivant (100) fait observé avec le dopage des films ZnO par Al. Aussi la présence d'une haute transparence des films d'oxyde de zinc dopé Al dans la région visible et une résistivité de 2.5 ohm cm et 1.4 ohm cm pour les films non-dopé et dopé Al respectivement.

Mots clés: pyrolyse par pulvérisation, acétate de zinc, acétate d'aluminium, dopage et oxyde de zinc.

في هذه المساهمة ، تم اعتماد تقنية الانحلال الحراري للرش أو ما يسمى الرش بالرذاذ لطبقات أكسيد الزنك غير المخدرة و المخدرة بالألومنيوم فوق زجاج بورسيليكات من أجل تفادي إستخدام نظام الشفط المكلف . المتفاعلات الكيميائية المستعملة هي الزنك أسيتات أو خلات الزنك والألومنيوم أسيتات أو خلات الألومنيوم في الشروط النظامية . طبقات أكسيد الزنك المحصل عليها تم تشخيصها عن طريق حيود الأشعة السينية ، المسح بالمجهر الإلكتروني ، تشتت طاقة الأشعة السينية ، مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية . كنتائج ، نجد أن بنية طبقات أكسيد الزنك الغير مخدرة عبارة عن كريستالات . مع ذلك ، نلاحظ زيادة كبيرة في شدة الانعكاس الموافق ل (100) عند تخدير طبقات أكسيد الزنك بالألومنيوم . و أيضا نلاحظ أوم سم بالنسبة 1.4 أوم سم و 2.5 أن طبقات أكسيد الزنك المخدرة تقدم شفافية عالية في المنطقة المرئية و مقاومة تقدر لأكسيد الزنك الغير مخدر و المخدر بالألومنيوم بالترتيب

الكلمات الرئيسية: رذاذ الانحلال الحراري ، خلات الزنك ، خلات الألومنيوم ، المنشطات وأكسيد الزنك.