

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR**  
**ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE**  
**FACULTE DES SCIENCES EXACTES**  
**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre:...

Série :...

**MEMOIRE**

**PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE**

**SPECIALITE : Physique Energétique**

**OPTION : Photothermique**

**THEME**

***Corrélation entre les propriétés thermophysiques  
des gouttelettes et les propriétés des couches minces  
déposées par le procédé spray***

Par :

***SAMIRA GUITOUNI***

SOUTENU LE : .././ 2010

**Devant le jury :**

**Président : T. BOUFENDI**

**M.C.A Université Mentouri Constantine**

**Rapporteur : N. ATTAF**

**Prof. Université Mentouri Constantine**

**Examineurs : L. HADJERIS**

**M.C.A Université d'Oum El-Bouaghi**

# Remerciements

*A la fin de ce modeste travail j'ai réalisé que j'ai pu l'accomplir grâce à la contribution d'un grand nombre de personnes, et que quoi que je dise, je ne pourrai jamais tous autant les remercier.*

*Mais avant ça je remercie **DIEU** le tout puissant de m'avoir accordé son infinie bonté, le courage, la force et la patience pour réaliser cet humble travail.*

*Après cela, Je tiens à remercier profondément mon directeur de mémoire Monsieur **NADHIR ATTAF**, Maître de conférence au Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri-Constantine, pour la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de ce travail, pour son soutien et ses conseils ; grâce à qui mes efforts ont pu aboutir et avec qui j'ai beaucoup appris.*

*Aussi je tiens beaucoup et avec un plaisir particulier à remercier Monsieur **M.S. AIDA**, Professeur au Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri-Constantine, pour ses conseils avisés ainsi que pour son aide.*

*J'adresse mes sincères remerciements à monsieur **T. BOUFENDI**, Maître de conférences à l'Université de Mentouri-Constantine de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.*

*Monsieur **L. HADJERIS**, Maître de conférences à l'Université d'Oum El-Bouaghi, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.*

*Encore, je tiens à remercier le Professeur **BOUELKAMH** au Laboratoire de Chimie à l'Université de Mentouri-Constantine pour m'avoir aidé.*

*Mes remerciements également à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail au niveau du laboratoire des Couches Minces et Interfaces, surtout mon binôme **Messaouda Khammar**.*

**A ma Mère et mon Père**

**A mes Frères et Soeurs ainsi que leurs Familles**

**A Samiha, Radia, Ouieme, Wafa**

# Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

## **Chapitre I : Rappel bibliographique**

### *Partie.1 : Le spray*

I. Introduction.....	3
I.1.L'atomisation et sa terminologie.....	3
I.2.Génération des gouttes.....	4
I.2.1.Tension superficielle.....	4
I.2.1.1.Variation de la tension superficielle avec la température.....	5
a. Mélanges non aqueux.....	6
b. Mélanges aqueux.....	6
I.2.2.Autres phénomènes élémentaires.....	6
I.2.3.Viscosité.....	9
a. Viscosité dynamique.....	9
b. Viscosité cinématique.....	10
I.2.3.1.Variation de la viscosité avec la température.....	10
I.3.Les propriétés thermophysiques des solutions utilisées.....	11
I.3.1.Eau.....	11
I.3.1.1.Propriétés physiques.....	11
I.3.1.2.Propriétés chimiques.....	13
I.3.2.Méthanol.....	14
I.3.2.1.Propriétés physiques et chimiques.....	14
I.3.2.2.Données thermodynamiques.....	15
I.4.Différents types des atomiseurs.....	17
I.4.1.La dispersion sous pression d'un liquide à travers une buse.....	17
I.4.2.La dispersion par excitation de la surface libre d'un liquide.....	18
I.4.3.La dispersion par un objet tournant à grande vitesse.....	18
I.5.Spray dans l'industrie.....	18

## ***Partie.2 : les couches minces ZnO***

I.1.Les couches minces.....	21
I.1.1.Définition d'une couche mince.....	21
I.1.2.Intérêt et caractérisation des couches minces.....	21
I.1.3.Applications des couches minces.....	22
I.1.4.Les étapes pour déposer une couche mince.....	23
1. La source.....	24
2. Le transport.....	24
3. Le dépôt.....	25
4. L'analyse.....	26
I.1.5.Les techniques de déposition des couches minces.....	26
I.1.5.1.Dépôt chimique en phase vapeur.....	26
I.1.5.2.Dépôt physique en phase vapeur.....	27
I.2.La méthode de dépôt par spray pyrolyse ultrasonique.....	29
I.2.1.Principe générale.....	29
I.2.1.1.Solution de dépôt (Source).....	29
I.2.1.2.Génération des gouttelettes (Transport).....	30
I.2.1.3.Réaction chimique sur le substrat (Dépôt).....	30
a. Nucléation.....	31
b. Coalescence.....	31
c. Croissance.....	32
I.3.Les oxydes transparents conducteurs (TCO).....	34
I.3.1.L'oxyde de zinc (ZnO).....	34
I.3.1.1.Introduction.....	34
I.3.1.2.Propriétés générales de l'oxyde de zinc (ZnO).....	35
A. Propriétés cristallographiques du ZnO.....	35
B. Structure électronique de bande.....	37
C. Propriétés électriques du ZnO.....	38
D. Propriétés optiques.....	39
E. Propriétés chimiques et catalytiques.....	39
I.3.2.Intérêt d'étude d'applications de ZnO.....	40
I.3.2.1.Application aux photopiles solaires.....	40

I.3.2.2. Autres applications.....	41
-----------------------------------	----

## **Chapitre II : *Elaboration et caractérisations***

### ***Partie.1: Caractérisations thermophysiques des solutions utilisées***

II.1. Propriétés des précurseurs utilisées.....	42
II.1.1. L'acétate de zinc.....	42
II.1.2. Chlorure de zinc.....	43
II.1.3. Nitrate de zinc.....	44
II.2. Viscosité.....	45
II.2.1. Viscosimètre capillaire.....	45
II.2.1.1. Viscosimètre d'Ubbelohde.....	46
1. Description.....	46
II.2.2. Mode opératoire.....	46
II.3. Tension superficielle.....	48
II.3.1. Mesures de la tension superficielle.....	48
II.3.1.1. Méthode capillaire.....	48
II.3.1.2. Méthode de l'arrachement de l'anneau (Tensiomètre de Dunouy).....	49
II.3.2. Matériels utilisés.....	49
II.3.3. Méthode de mesure.....	50
II.4. Température.....	51
II.5. Masse volumique.....	52

### ***Partie.2: Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO***

II.1. Introduction.....	
II.2. La technique spray ultrasonique.....	
II.2.1. Principe de la technique.....	54
II.2.2. Montage expérimental utilisé.....	54
II.2.3. Description du rôle des éléments du montage.....	54
II.2.3.1. Préparation des substrats.....	55
II.2.3.2. Choix du substrat de dépôt.....	55
II.2.3.3. Nettoyage des substrats.....	56
II.3. Procédure de dépôt.....	

II.3. 1.Préparation de dépôt ZnO.....	56
II.3.2.Conditions expérimentales.....	57
II.4.Les caractéristiques physiques utilisées.....	58
II.4.1.La caractérisation optique.....	58
II.4.1.1.L'Ellipsométrie.....	59
1. Le principe de la mesure.....	60
II.4.1.2.La spectroscopie UV-visible.....	60
II.4.1.3.Mesures des propriétés optiques.....	60
1. Spectre de transmission.....	61
1.1. Epaisseur de la couche.....	62
1.2. Le coefficient d'absorption.....	62
1.3. Détermination de la largeur de la bande interdite.....	63
II.4.2.Caractérisation structurale.....	64
II.4.2.1.La diffraction des rayons X.....	65
II.4.2.2.Loi de Bragg .....	66
II.4.2.3. Détermination des propriétés structurales .....	66
1. Taille des gains.....	66
	68
	68

## **Chapitre III : Résultats et discussions**

### ***Partie.1 : Résultats et discussions des propriétés thermophysiques des solutions.***

III.1.Introduction.....	70
III.2.Viscosité.....	71
III.2.1.Cas d'un solvant de la solution : Eau distillée.....	71
III.2.2.Cas d'un solvant de la solution : Méthanol.....	74
III.3.Tension superficielle.....	76
III.3.1.Cas d'un solvant de la solution : Eau distillée.....	76
III.3.2.Cas d'un solvant de la solution : Méthanol.....	78
III.4.Température.....	80

## ***Partie.2 : Résultats et discussions des propriétés des couches minces de ZnO***

III.1. Introduction .....	83
III.2.Cinétique de croissance des films.....	83
III.3.Caractérisations Optiques .....	84
III.3.1.Variation de la transmittance avec les paramètres de dépôt.....	84
III.3.2.Variation du gap d'énergie avec les conditions de dépôt.....	85
III.3.3.Variation de l'indice de réfraction en fonction des conditions de dépôt.....	91
III.4.Caractéristique structurale.....	93
III.4.1.Détermination des tailles des grains.....	94

## ***Partie.3 : Corrélations entre les propriétés des solutions et celles des couches déposées.***

III.1.Détermination du diamètre d'impact de la goutte.....	95
III.1.1.Modèle dynamique d'impact de la goutte.....	100
III.2.Cinétique de croissance des films minces ZnO.....	102
III.2.1.L'influence de la molarité.....	102
III.2.1.1.Solvant : Eau distillée.....	102
III.2.1.2.Solvant : Méthanol.....	102
III.2.2.L'influence de la température de déposition.....	103
III.3.Impact d'une goutte.....	103
III.4.Evolution des caractéristiques structurales de la couche ZnO.....	108
III.4.1.Solvant : Eau distillée.....	108
III.4.2.Solvant : Méthanol.....	110

## **Conclusion générale**

Conclusion générale.....	112
Référence.....	114

# *Introduction Générale*

# *Introduction générale*

Le progrès technologique et économique de l'être humain repose sur l'approvisionnement en énergie de sorte que la demande d'énergie dans le monde ne peut que croître. A long terme, ce progrès réside donc dans l'exploitation de sources d'énergies renouvelables comme le solaire. Pour assurer la transition des sources d'énergies fossile à des sources renouvelables ou exige, non seulement un rendement de conversion élevé mais aussi, de mettre en œuvre des procédés simples de fabrication de panneaux solaires photovoltaïques et à grande échelle. C'est dans cet objectif que se situe notre sujet de recherche et qui concerne le développement et la mise au point d'une technologie facile qui permet d'élaborer des couches minces d'oxydes comme le ZnO. En effet, les propriétés optiques et électriques de ce matériau sont très intéressantes dans un vaste champ d'application technologique en particulier, la production de cellules photovoltaïques à grande échelle tout en gardant les coûts de production aussi bas que possible.

Cependant, les propriétés de ces couches sont étroitement liées aux procédés de fabrication et aux modes opératoires. En effet, ce matériau peut se déposer en couches minces à grande vitesse et sur de grandes surfaces par des procédés technologiques peu onéreux comme le dépôt en vapeur, la technique spray pyrolyse, etc. Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude des couches minces ZnO dopées ou non dopées par la technique de pulvérisation pyrolytique. Par conséquent, il ne suffit pas de relier les propriétés des solutions utilisées et les conditions de élaboration, la microstructure, la morphologie, et les propriétés optiques et électriques qui reste ambiguë.

La finalité de ce travail repose essentiellement sur une étude paramétrique des propriétés thermophysiques des solutions ou l'on s'attache à faire une corrélation entre le résultat de l'atomisation d'une solution chimique en fines gouttelettes et celles de la structure de la couche mince obtenue par condensation sur une surface chauffée.

Pour ce faire nous avons jugé important de passer par :

- Mesure des propriétés thermo physiques de la solution précurseur (Tension superficielle, Viscosité, Masse volumique).

- Déposition et caractérisations des couches minces ZnO avec différentes conditions (Température de déposition, Molarité, type de solvant et de précurseurs...)
- Corrélation entre les propriétés thermo physiques des solutions et les propriétés des couches via les mécanismes de croissance.

Ce manuscrit est organisé de la façon suivante :

- Le premier chapitre comporte deux parties. Dans la première partie, nous présentons une étude bibliographique le spray et les propriétés thermo physiques des solutions utilisées. Dans le deuxième partie, nous passons par un rappel sur les couches minces, quelques procédures de déposition et les propriétés générales d'oxyde de zinc (ZnO).
  - Dans Le deuxième chapitre, nous présenterons dans la première partie une caractérisation thermo physique des solutions utilisées. Nous présentons les méthodes utilisées pour la mesure de ces propriétés et dans l'autre partie, la méthode de dépôt utilisé pour la réalisation des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) en l'occurrence la technique de spray et les différentes techniques expérimentales pour caractériser nos couches.
  - Dans le dernier chapitre, va être consacré aux résultats et discussions à partir de cette étude en trois parties.
1. Les résultats et discussions des propriétés thermo physiques des solutions.
  2. Les résultats obtenus à partir de la caractérisation des films de ZnO et leurs discussions.
  3. Corrélations entre les propriétés des solutions et celles des couches déposées.
    - A la fin, nous dégagerons une conclusion générale à partir des résultats obtenus dans ce travail.

## **Chapitre : I**

### ***Synthèse bibliographique***

## Partie.1 :

### Le spray

#### I. Introduction

La désintégration d'un jet liquide est le passage d'une masse importante et compacte de liquide à un ensemble de gouttes de tailles diverses. Lorsqu'elles sont suffisamment petites et donc très nombreuses, on obtient un brouillard de gouttes appelé spray **Figure.1**, on parle alors d'atomisation. Améliorer la compréhension de la formation d'un spray présente de nombreux intérêts dans des disciplines diverses telles que la combustion dans les turboréacteurs et les moteurs-fusées, l'industrie pharmaceutique ou encore l'agriculture [1].

##### I.1.L'atomisation et sa terminologie

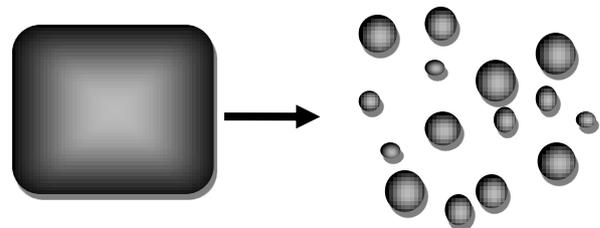
De manière générale, l'atomisation désigne l'action de séparer un corps en gouttelettes ou en particules. Ce phénomène intervient dans de nombreux domaines et procédés industriels tels que l'injection de carburant dans les chaudières industrielles, les fours, les moteurs à combustion interne ou les peintures, et présente une importance capitale. La structure des jets est essentielle pour permettre à ces systèmes d'atteindre des performances maximales.

L'atomisation d'un liquide, plus précisément, est l'opération qui correspond au passage d'un volume continu de liquide à un ensemble de gouttes caractérisé par une distribution de tailles et de vitesses.

Dans le cadre de la pulvérisation général, il s'agit de fragmenter les solutions en fines gouttelettes de manière à obtenir un nuage de gouttes qui permette une répartition et une efficacité optimales des traitements appliqués **Figure.2**.

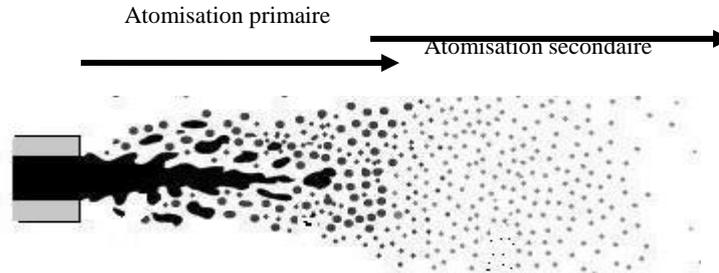


**Fig.1** : Brouillard de gouttes « spray ».



**Fig.2** : Fragmentation d'un liquide.

L'atomisation d'un jet liquide comporte classiquement deux étapes (voir **Figure.3**) : la première, l'atomisation primaire, correspondant à la formation de fragments liquides, sphériques ou non, à la surface du jet, et la seconde, l'atomisation secondaire désignant la cassure supplémentaire de ces éléments liquides en gouttelettes plus fines [2].



**Fig.3 :** L'atomisation primaire et secondaire.

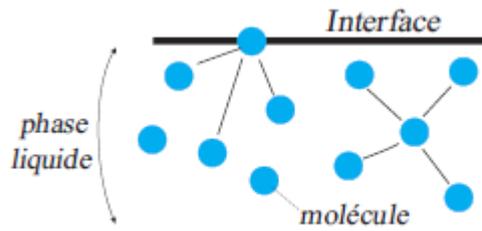
## I.2. Génération des gouttes

Les gouttes peuvent être créées principalement par condensation des vapeurs ou par la désintégration d'une masse liquide. La formation d'une goutte par condensation homogène peut se produire sous des conditions à haute supersaturation, tandis que la condensation non-homogène est observée à basse supersaturation en présence des petites particules considérées comme des germes de condensation. Les gouttes générées par la condensation jouent un rôle important dans plusieurs processus naturel et technique. La désintégration d'un volume liquide peut être observée lors de l'impact d'une goutte de pluie sur une surface solide ou la décomposition d'une grande goutte de pluie en petites gouttes. En effet la transformation d'un volume liquide en spray est d'une grande importance technique que l'on rencontre dans diverses applications pratiques. Il existe une vaste littérature sur les propriétés de spray et leurs productions [3].

La fragmentation du liquide est liée aussi bien à la géométrie de l'injecteur qu'à des propriétés thermophysiques du liquide utilisée (tension superficielle, viscosité, masse molaire,...) [2,3]. Les propriétés thermophysiques des solutions utilisées (eau, méthanol) et les dispositifs de la technique de la génération des gouttes ou spray et leurs utilisations sont décrits dans la suivante.

### I.2.1. Tension superficielle:

Au cœur d'un liquide au repos, phase condensée, les molécules sont soumises à des forces cohésives qui s'équilibrent entre elles, donnant une résultante des forces nulles. Par contre, dans le cas où le liquide est limité par une interface, comme représenté à la **Figure.4**, une partie de ces interactions n'est plus présente.



**Fig.4** : Energie d'interactions entre les molécules dans une phase liquide et celle de l'interface.

Cela engendre, d'une part, une résultante des forces non nulle sur les molécules de l'interface qui est dirigée vers l'intérieur du liquide, et, d'autre part, une augmentation de l'énergie du système. Ce surplus d'énergie entre l'énergie d'interaction des molécules à l'interface et celle des molécules dans le liquide est appelée énergie de surface ou **tension superficielle**.

Donc la tension superficielle traduit cette énergie de cohésion du liquide, et représente l'augmentation de l'énergie libre  $F$ , due à une augmentation de surface  $A$  de  $dA$  :

$$\sigma = \left. \frac{\partial F}{\partial A} \right|_{T,V,n} \quad (\text{I.1})$$

Autrement, La tension superficielle est définie comme la force par unité de longueur exercée par une interface. C'est une propriété intensive, qui représente une valeur caractéristique pour chaque liquide. Lorsque l'interface est isotherme, elle a la même valeur en tout point de l'interface, et elle s'exprime, dans le système SI, en  $\text{Nm}^{-1}$ .

En plus d'être propre à chaque liquide, la tension superficielle dépend de la température et, dans le cas de mélanges, de la concentration. Ces variations peuvent être à la base de mouvements de convection, qui sont également susceptibles d'entraîner des instabilités [5].

### ***1.2.1.1. Variation de la tension superficielle avec la température***

Si la température d'un liquide croît, l'agitation thermique des molécules augmente. Elles auront donc une plus grande facilité à quitter la surface pour se déplacer vers l'intérieur. Comme cette force qui attire les molécules vers l'intérieur est la tension superficielle, elle devrait donc décroître quand la température augmente. C'est en général ce que l'on observe. La plupart des coefficients positifs rapportés dans la littérature peuvent être attribués à des impuretés. Comme l'interface disparaît au point critique liquide-gaz, la tension superficielle est nulle.

La tension superficielle est donc d'autant plus grande que la température à laquelle on la mesure est proche de la température du point triple. La relation la plus simple admet que  $\sigma$  est une fonction linéaire décroissante de  $T$  :

$$\sigma = \sigma_a - bT \quad (I.2)$$

Avec  $T$  (K) température,  $b$  ( $10^{-3}$  N/m.K) gradient de tension superficielle :  $b = \frac{\partial \sigma}{\partial T}$  Cette

relation est satisfaisante dans un domaine de quelques dizaines de degrés autour de la température de référence prise en général égale à la température ambiante dans les tableaux de données, ou à la température de fusion si elle est supérieure.

Et pour estimer la tension superficielle des fluides purs et des mélanges, un certain nombre de méthodes ont été décrites dans un ouvrage intitulé « *The Properties of Gases and Liquids* » par Reid *et al* [4].

#### ***a/ Mélanges non aqueux***

La tension superficielle d'un mélange de liquides n'est que rarement une combinaison linéaire des fractions molaires, car dans un mélange, les concentrations en volume sont différentes des concentrations en surface. Par rapport à cette moyenne, on calcule une tension superficielle d'excès qui est en général négative. Toutes les corrélations rencontrées dans la littérature sont basées sur celles des fluides purs ou sont empiriques et ne peuvent être utilisées comme méthodes de calcul prédictives. Dans ce cas, il faut se rapporter aux valeurs expérimentales. Si l'on se contente d'une précision relative, l'estimation de la tension superficielle du mélange à partir des tensions superficielles des constituants et des fractions molaires est suffisante [4].

#### ***b/ Mélanges aqueux***

Dans le cas des solutions, le problème est encore plus complexe car le calcul en fonction des fractions molaires n'est plus possible et seul le report aux données expérimentales est conseillé. Par exemple, dans le cas de solutions aqueuses organiques, de petites concentrations du soluté peuvent modifier profondément la tension superficielle, le soluté agissant comme un composé hydrophobe [4].

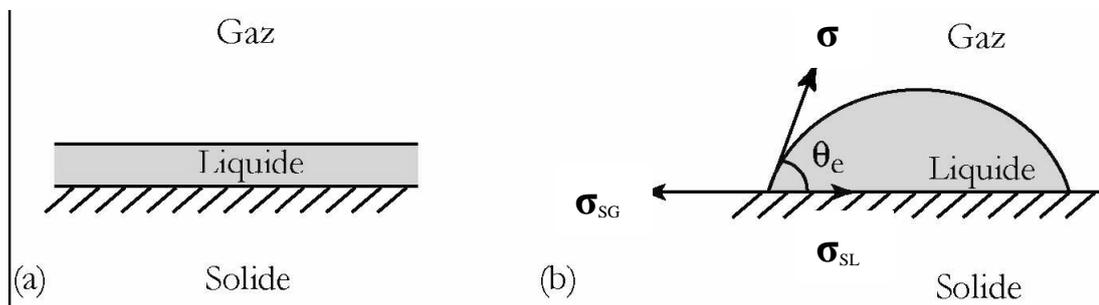
### **I.2.2. Autres phénomènes élémentaires**

L'étude de l'impact de gouttes sur paroi sèche et lisse est un sujet vaste, il est cependant nécessaire de l'aborder. Ces écoulements à surface libre sont des cas de figure fréquemment rencontrés dans l'industrie et dans la vie quotidienne : écoulements de gouttes, filets, films

liquides, ... D'un point de vue théorique, il s'agit là de phénomènes souvent complexes, mettant en jeu des interfaces liquide/gaz, mais aussi parfois solide/liquide et solide/gaz, et qui incluent généralement des effets capillaires.

Nous avons considéré l'interaction entre deux phases, mais, lorsqu'une goutte de pluie se dépose sur une vitre par exemple, (le tout est plongé dans l'atmosphère terrestre), nous sommes en présence de trois phases : liquide, solide et gazeuse.

Le phénomène d'étalement d'un liquide sur un substrat, le tout dans un gaz, s'appelle *mouillage*. Selon les affinités du liquide avec le solide et le gaz environnant, le liquide s'étalera plus ou moins **Figure .5**.



**Fig.5 : a)** Mouillage total : le liquide s'étale complètement sur le substrat sous forme de film.

**b)** Mouillage partiel : le liquide forme une goutte d'angle de contact  $\theta_e$  avec le substrat.

On distingue deux types de mouillage : mouillage total et mouillage partiel **Figure .5**. Afin de déterminer si une goutte va s'étaler sur un substrat ou non, il faut considérer le paramètre d'étalement  $S$  (de l'anglais « spreading ») qui correspond à la différence d'énergie entre substrat sec et mouillé :

$$S = \sigma_{SG} - (\sigma_{SL} + \sigma) \quad (I.3)$$

Avec  $\sigma_{SG}$  la tension superficielle solide/gaz,  $\sigma_{SL}$  la tension superficielle solide/liquide, et  $\sigma$  la tension superficielle  $\sigma_{LG}$  entre le liquide et le gaz. Si  $S$  est positif, le liquide s'étale complètement sur le substrat pour former un film nanoscopique ; on est en situation de mouillage total. Par contre, si  $S$  est négatif, alors la goutte ne s'étale pas et elle forme un angle de contact  $\theta_e$  avec le substrat. La ligne à l'interface des trois phases liquide, solide et gazeuse est appelée « ligne de contact » ou « ligne triple ». La loi de Young-Dupré donne l'expression de l'angle de contact statique d'une goutte liquide déposée sur un substrat solide, en équilibre avec une phase vapeur **Figure 5-b**.

$$\sigma \cos \theta_e = \sigma_{SG} - \sigma_{SL} \tag{I.4}$$

Notons ici que la projection des forces capillaires sur la verticale est équilibrée par une déformation élastique du solide. Si le solide est dur, cette déformation est inobservable. Par contre, si le solide est mou ou s'il s'agit d'un deuxième liquide non miscible (eau et huile par exemple), cette déformation de l'interface devient très visible.

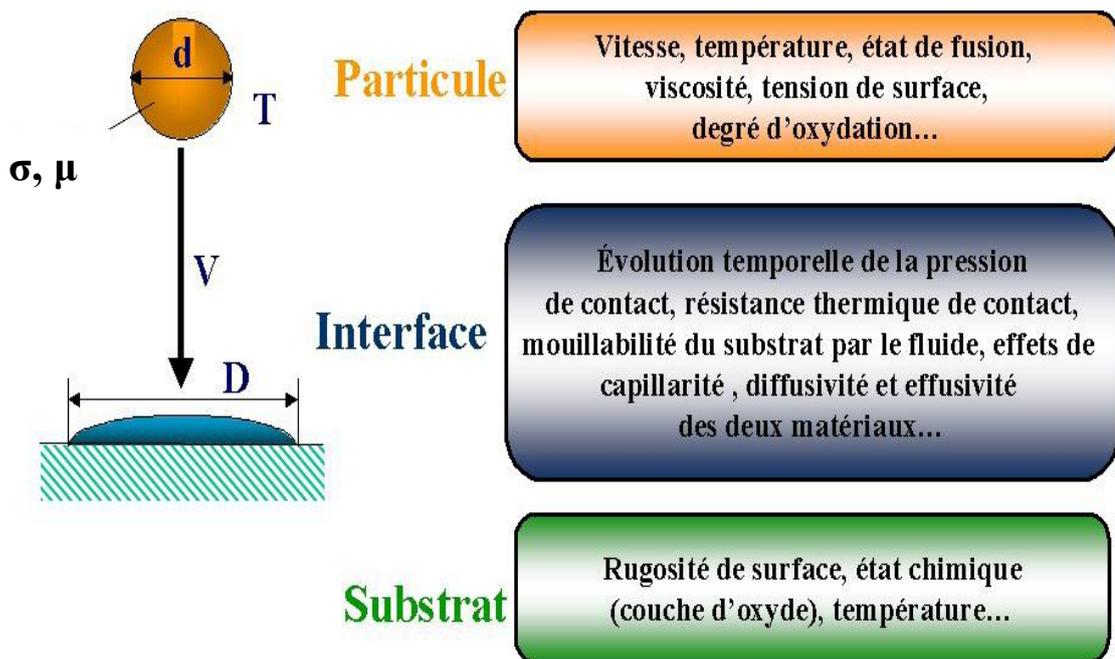
Le paramètre d'étalement  $S$  peut alors se réécrire :

$$S = \sigma(\cos \theta_e - 1) \tag{I.5}$$

Ainsi l'angle de contact  $\theta_e$  ne peut être défini que si  $S$  est négatif, on voit que l'angle de contact ne dépend que des différentes tensions superficielles entre liquide, gaz et solide :

$$\cos \theta_e = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma} \tag{I.6}$$

L'étalement des particules est un phénomène complexe notamment si la solidification de particule commence avant l'étalement complet. Les phénomènes intervenant dans cette étape sont gouvernés par plusieurs facteurs qui peuvent être classés en 2 groupes : les propriétés des particules à l'impact (le diamètre, la morphologie, la vitesse, la température, l'état physicochimique etc...) et l'état de la surface du substrat où des particules sont déjà étalées (la rugosité, la température, les propriétés thermiques, l'oxydation, etc.), **Figure.6** [5].



**Fig.6 :** Paramètres caractéristique d'une goutte impactant un substrat.

### I.2.3. Viscosité :

On utilise communément le qualificatif de visqueux pour décrire une chose de consistance pâteuse, ni liquide, ni solide. Plus qu'une simple caractéristique, la viscosité est un phénomène physique important et intéressant.

En 1713, Newton signale le rôle de la viscosité en hydrodynamique et en donne l'expression analytique fondée sur une hypothèse généralisée ensuite par Lamé : « A température et à pression données, il y a proportionnalité de la tension visqueuse à la vitesse de déformation pure, suivant une même direction ».

Ce phénomène est une caractéristique de la matière, quel qu'en soit l'état physique : gazeux, liquide ou à la limite solide, sans oublier tous les états polyphasiques. Elle intervient fréquemment dans les équations de la mécanique des fluides, et traduit, en bref, la résistance d'un fluide à l'écoulement. Tous les liquides, par exemple, sont doués de viscosité et cette propriété modifie l'allure des phénomènes : la viscosité intervient notamment dans la force avec laquelle les couches plus rapides entraînent les couches plus lentes d'un fluide en écoulement laminaire [6].

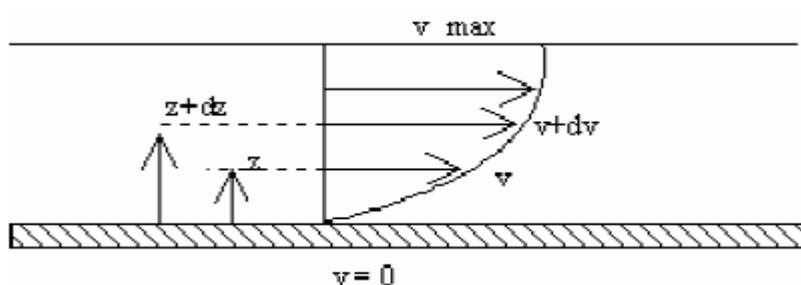
D'une manière générale, les propriétés visqueuses des fluides newtoniens sont caractérisées par les deux paramètres  $\mu$  et  $\nu$ .

#### 1. Viscosité dynamique $\mu$

La force de frottement  $F$  qui s'exerce à la surface de séparation de ces deux couches s'oppose au glissement d'une couche sur l'autre. Elle est proportionnelle à la différence de vitesse des couches soit  $dV$ , à leur surface  $S$  et inversement proportionnelle à  $dZ$  :

$$F = -\mu \cdot S \cdot \frac{dV}{dZ} \quad (\text{I.7})$$

Le facteur de proportionnalité  $\mu$  est le coefficient de *viscosité dynamique* du fluide.



## 2. Viscosité cinématique $\nu$

En dynamique des fluides, il s'introduit en général dans les calculs la quantité  $\nu = \mu/\rho$ , rapport de la viscosité dynamique  $\mu$  et de la masse volumique  $\rho$  ce rapport est appelé *viscosité cinématique* [7].

### I.2.3.1. Variation de la viscosité avec la température

L'interprétation cinétique de la viscosité dans le cas d'un gaz parfait a été établie par Maxwell en considérant le bilan d'échange de quantité de mouvement dans une position (un domaine) d'un fluide en mouvement, ceci donne l'apparition d'une force qui a tendance à entraîner le fluide le plus lent, et par suite à ralentir le fluide plus rapide. C'est frottement intérieur qui traduit la force de frottement.

En se basant sur la théorie de la statistique de Boltzmann, Andrade a formulé une théorie de la viscosité :

$$\mu = A e^{B/T_0} \quad (\text{I.8})$$

Où :  $A, B$  étant des constantes.

Cette formule justifie celle de Walther :

$$\mu = A e^{(T_0^0/T^0)^m} \log u_0 \quad (\text{I.9})$$

$T_0^0$  : Température de référence

$T^0$  : Température absolue

La viscosité est indépendante de la pression pour les liquides et décroît avec l'augmentation de la température. Mais pour les liquides impurs ou les mélanges, la viscosité est variée aussi avec la composition et sa concentration, dans ce cas Einstein donne une formule simple de la variation relative de la viscosité d'un fluide impure :

$$\frac{\Delta\mu}{\mu} = K\varphi \quad (\text{I.10})$$

Où  $\varphi$  : volume occupé par les particules dans l'unité de volume de suspension.

En ce qui concerne les mélanges de liquides, de nombreuses tentatives ont été faites depuis cinquante ans pour calculer leur viscosité en fonction de leurs constituants, mais les formules trouvées ne présentent aucune généralisation et ne peuvent établir une relation précise entre la

viscosité et la concentration des solutions, ou on constate plusieurs cas : la viscosité augmente avec la concentration ou bien passe par un maximum et dans d'autre cas elle diminue et passe par un minimum [8].

### **I.3.Les propriétés thermophysiques des solutions utilisées**

#### **I.3.1.Eau**

L'eau est le liquide le plus abondant à la surface de la terre. C'est un liquide dont les propriétés sont tout à fait surprenantes, à la fois comme liquide pur et comme solvant. En fonction de la pression et de la température l'eau peut avoir les phases suivantes : L'état solide est communément appelé glace, l'état gazeux est appelé vapeur d'eau (ou vapeur), et la phase liquide ordinaire est tout simplement appelée l'eau [9].

##### **I.3.1.1. Propriétés physiques**

L'eau a des propriétés physiques assez particulières par rapport aux autres liquides. Elle apparaît comme un liquide "structurée", et non désordonné comme les autres liquides, par le fait que ses constituants élémentaires sont associés.

Les propriétés de l'eau servent de référence à la normalisation internationale des échelles numériques: température, densité, masse, viscosité, chaleur spécifique [10].

- **Masse molaire**

La masse molaire de l'eau est de 18 g/mol, sa formule brute est  $H_2O$  [10].

- **Densité**

La densité de l'eau varie avec sa température; elle augmente lorsque la température baisse, mais la densité maximale est à 4°C (0,997 g/cm<sup>3</sup>) et non à 0° comme on pourrait s'y attendre. L'eau à l'état solide est plus légère que l'eau liquide (masse volumique de la glace:0,920g/cm<sup>3</sup>) [10].La masse volumique de l'eau liquide est présentée dans le **Tableau.1** en fonction de la température [11].

- **Point de fusion et de vaporisation**

L'état physique de l'eau dépend de la température et de la pression. Le passage liquide-gaz se fait classiquement à 100°C à la pression normale. La température de fusion de la glace décroît avec la pression: sous l'effet d'une pression la glace redevient liquide. Le point triple de l'eau est à 0,01 °C sous 6,1 mbar. L'eau peut rester liquide au dessous du point de fusion de la

glace: ce phénomène de surfusion peut se maintenir jusqu'à une température de  $-40^{\circ}\text{C}$ . On l'explique par l'absence de germes pour amorcer la cristallisation en solide [9].

- **Indice de réfraction**

L'indice de réfraction d'eau pour trois différentes températures est : 1.333 à  $15^{\circ}\text{C}$ , 1.332 à  $20^{\circ}\text{C}$  et 1.331 à  $30^{\circ}\text{C}$  [12].

- **Viscosité**

La viscosité de l'eau dépend de sa composition isotopique: l'eau lourde est 30% plus visqueuse que l'eau ordinaire. La viscosité diminue d'abord avec la pression puis elle augmente par la suite [10].la variation de la viscosité avec la température est donné le **Tableau .1** [11].

- **Tension superficielle**

La tension superficielle est élevée: l'eau est un bon mouillant ( $72 \text{ N/m}$ ), cette forte tension superficielle explique également la forme sphérique des goutte d'eau [10]. Les valeurs de la tension superficielle d'eau sont présentées dans le **Tableau.1** [12].

- **Conductivité électrique**

La conductivité électrique de l'eau pure à  $20^{\circ}\text{C}$  est très faible :  $5,5 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ . L'eau pure est donc considérée comme un isolant électrique [10].

- **Compressibilité**

Le coefficient de compressibilité isotherme de l'eau est petit ( $4,9 \cdot 10^{-5}$  par bar) et en première approximation on peut considérer l'eau comme incompressible [10].

- **Chaleur sensible ou l'enthalpie spécifique**

L'évolution de la chaleur sensible d'eau avec la température est présentée dans le **Tableau .1** [11].

- **Capacité calorifique**

La capacité calorifique d'eau à différentes températures est présentée dans le **Tableau.1** [12].

- **Chaleur spécifique**

La chaleur spécifique est exceptionnellement élevée (18 calories mole par degré), elle explique la grande inertie thermique de l'eau et son rôle régulateur de la température de la surface terrestre [10].La cohésion de l'eau se traduit aussi une chaleur spécifique énorme : il

faut 3 fois plus d'énergie pour réchauffer l'eau que pour la même masse de pentane, et 10 fois plus que pour la même masse de fer. Cette chaleur spécifique est aussi beaucoup plus élevée que celle du solide (plus de 2 fois supérieure à celle de la glace), alors que la plupart des liquides ont des chaleurs spécifiques proches de celles des solides correspondants [9].

### **I.3.1.2. Propriétés chimiques**

Les propriétés de l'eau comme solvant sont aussi très surprenantes. On comprend bien que les molécules polaires ou ioniques se dissolvent facilement dans l'eau, tandis que les molécules apolaires se dissolvent beaucoup plus difficilement. Cette préférence est à l'origine de phénomènes physico-chimiques.

L'eau est un excellent solvant qui dissout un très grand nombre de sels, de gaz, de molécules organiques. Les réactions chimiques de la vie se passent en milieu aqueux; les organismes sont très riches en eau (jusqu'à plus de 90%). Elle a longtemps été considérée comme un solvant neutre intervenant peu ou pas dans les réactions chimiques. La dilution dans l'eau permettait en particulier de ralentir l'activité des réactifs. En fait, l'eau est un agent chimique très agressif qui risque d'attaquer les parois du récipient qui la contient: dans un flacon en verre, des ions silicium passent dans l'eau.

L'eau pure peut exister du point de vue réglementaire, c'est à dire eau sans contaminants bactériens et chimiques, mais elle n'existe pratiquement pas du point de vue chimique: même l'eau distillée contient des traces d'ions ou de molécules organiques prélevées aux conduites et aux récipients.

Dans les réactions chimiques, l'eau intervient d'abord par sa dissociation en protons  $H^+$ , souvent associés à  $H_2O$  pour former des protons hydratés  $H_3O^+$ , et en ions hydroxyle  $OH^-$ . C'est le rapport entre ces 2 types d'ions qui détermine le pH de la solution (pH: logarithme de l'inverse de la concentration molaire en  $H^+$ ). De nombreux métaux peuvent décomposer l'eau en produisant un dégagement d'hydrogène et un hydroxyde métallique.

La dissolution des ions (sels, acides, bases) est une conséquence du caractère polaire de l'eau. Les concentrations des ions d'un sel caractérisent le produit de solubilité. Les sels ont des valeurs de produit de solubilité différente, ce qui explique le phénomène de cristallisation fractionnée au cours de l'évaporation d'une solution saline [10].

Température	Masse volumique	Tension superficielle	Viscosité dynamique	Chaleur spécifique	Enthalpie de vaporisation	Chaleur sensible Enthalpie spécifique
$T$ (°C)	$\rho$ (Kg/ m <sup>3</sup> )	$\sigma$ (N/m)	$\mu$ (mPa.s)	$C_p$ (J/Kg.K)	KJ/ Kg	Kcal/Kg
0	999.84	0.0756	1.793	4217.6	2500.5	00.01
10	999.70	0.0741	1.307	4192.1	2467.9	10.06
20	998.21	0.0725	1.002	4181.8	2453.4	20.07
30	995.65	0.0718	0.797	4178.4	2429.6	30.05
40	992.22	0.0709	0.653	4178.5	2405.9	40.04
50	988.03	0.0699	0.547	4180.6	2309.9	50.02
60	983.20	0.0680	0.466	4184.3	2357.7	60.00

**Tableau.1** : Propriétés thermophysiques de l'eau.

### I.3.2.Méthanol

Le méthanol, également connu sous le nom d'alcool méthylique, de carbinol, d'alcool de bois, de naphte de bois ou d'esprit de bois est un hydrocarbure composé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène ,sa formule chimique :  $CH_3OH$ . C'est le plus simple des alcools, et il se présente sous la forme d'un liquide léger, volatil, incolore, inflammable, toxique avec une odeur caractéristique un peu écœurante, plus douce et sucrée que celle de l'éthanol (alcool éthylique). A température ambiante, c'est un solvant liquide polaire utilisé comme antigel pour liquide de refroidissement, comme solvant, comme carburant, et comme dénaturant de l'alcool éthylique dont il est indissociable par simple distillation. Il est également utilisé pour la production de biodiesel par réaction de trans-estérification [13].

#### I.3.2.1. Propriétés physiques et chimiques

- Masse molaire

La masse molaire du méthanol est de 32.041905 g/mol, sa formule brute est  $CH_3OH$  [13].

- Masse volumique

La masse volumique  $\rho$  de méthanol dans l'état vapeur à la température 20°C est 0,16 Kg/ m<sup>3</sup> et un densité par rapport à l'air 1.11 [13] et pour l'état liquide est présentée dans le **Tableau.2** en fonction de la température [14].

- Point de fusion et de vaporisation

Les valeurs des points de fusion et de vaporisation du méthanol généralement admise sont :

-97.8°C et 647°C respectivement [15].

- Chaleur spécifique

Les chaleurs spécifiques ( $C_p$  en  $Kcal/Kg \cdot ^\circ C$ ) du méthanol sont données pour une gamme de température de 0°C à 60°C dans le **Tableau.2** [14].

- Indice de réfraction

L'indice de réfraction du méthanol pour trois différentes températures est : 1.33066 à 15°C , 1.32840 à 20°C et 1.32652 à 25°C [15].

- Viscosité

La viscosité de méthanol est influence par la température donc le méthanol est un comportement rhéologique Newtonien. Sa viscosité à une température donnée est constante dans le temps. Le **Tableau.2** présente les valeurs de viscosité de méthanol en fonction de la température [14].

- Tension superficielle

Les valeurs de la tension superficielle du méthanol sont présentées dans le **Tableau.2** [12].

- Conductivité électrique

La conductivité électrique de méthanol à 25°C est  $5 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [15].

### **I.3.2.2. Données thermodynamiques**

- Chaleur latente de vaporisation

La **Figure.7** montre l'évolution de la chaleur latente de vaporisation du méthanol avec la température [15].

- Capacité calorifique

La capacité calorifique du méthanol à la température 25°C et pression constante est 81.08J/mol (liquide) et 44.06J/mol (vapeur) [15].

- Coefficient de dilatation thermique cubique

À 20°C est 0.00149 per °C et 40°C est 0.00159 per °C [15].

- Point d'ébullition et de congélation

64.60°C et -97.6°C sont les points d'ébullition et de congélation du méthanol respectivement, ces propriétés ont une importance pour la fabrication des produits qui comportent une ébullition ou congélation dans leur process [15].

- Température d'auto-inflammation est 470°C [15].

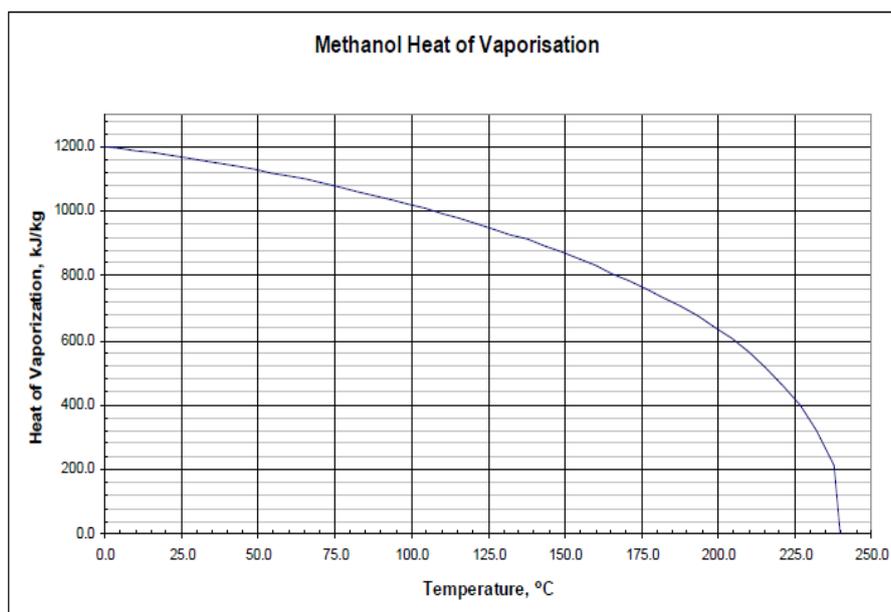
- Conductivité thermique

La phase liquide est 207mW/mK à 0°C et 200mW/mK à 25°C. La phase vapeur 14.07mW/mK à 100°C et 26.20mW/mK à 127°C [15].

- Chaleur de combustion

La chaleur libérée lors de la combustion est [15]:

- 1 Pouvoir calorifique supérieur à 25°C est 726.1KJ/mol
- 2 Pouvoir calorifique inférieur à 25°C est 638.1KJ/mol.



**Fig.7:** Chaleur latente de vaporisation du méthanol.

<i>Température</i> $T (^{\circ}C)$	<i>Masse volumique</i> $\rho (Kg/m^3)$	<i>Tension superficielle</i> $\sigma (N/m)$	<i>Viscosité dynamique</i> $\mu (mPa.s)$	<i>Chaleur spécifique</i> $C_p (Kcal/Kg.^{\circ}C)$	<i>Conductivité thermique</i> $\lambda (W/m.K)$
0	813	24.50	0.777	0.573	0.2069
5	808	23.96	0.717	0.579	0.2055
10	804	23.10	0.664	0.585	0.2041
15	799	22.99	0.617	0.591	0.2027
20	794	22.65	0.575	0.598	0.2013
25	790	22.04	0.538	0.605	0.1999
30	785	21.68	0.504	0.613	0.1985
35	780	21.15	0.474	0.621	0.1975
40	775	20.90	0.447	0.629	0.1957
45	770	20.45	0.422	0.637	0.1943
50	765	20.02	0.399	0.646	0.1929
55	760	19.89	0.379	0.656	0.1915
60	755	19.01	0.360	0.665	0.1901

**Tableau.2 :** Propriétés thermophysiques de méthanol.

#### I.4. Différents types d'atomiseurs

D'une façon tout à fait générale la formation d'une goutte provient de la dégénérescence d'un jet ou d'une nappe liquide sous l'effet d'une perturbation naturelle ou artificielle. Les trois méthodes suivantes sont actuellement utilisées dans les nébuliseurs industriels.

##### I.4.1.La dispersion sous pression d'un liquide à travers une buse

###### ➤ *Le pulvérisateur hydraulique*

Le liquide est mis sous pression par un gaz ou une pompe dans un réservoir muni d'une buse. A la sortie de la buse, le liquide se fragmente sous forme de nappe, puis de gouttelettes.

###### ➤ *Le pulvérisateur pneumatique*

L'aérosol est créé par la mise en contact d'un liquide et d'un gaz comprimé, en général de l'air, avant ou après la buse.

**I.4.2. La dispersion par excitation de la surface libre d'un liquide**

La surface libre d'un liquide au repos est excitée par une source acoustique de fréquence comprise entre quelques dizaines de Hz et quelques MHz. Il apparaît des pointes liquides d'où s'échappent des gouttelettes de diamètres compris entre quelques  $\mu\text{m}$  et quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ , dépendant du liquide et de la fréquence d'excitation.

**I.4.3. La dispersion par un objet tournant à grande vitesse**

Le générateur est un disque, bol ou autre objet tournant à grande vitesse alimenté en son centre par un jet liquide. Le liquide s'étale sur l'objet, puis se résout sur les bords de l'objet soit sous forme d'une nappe liquide qui se résout ensuite en gouttes, soit sous forme de jets qui se transforme en gouttes, soit directement sous forme de gouttes [16].

➤ **Atomiseurs ultrasoniques :** Un film liquide mince sur une surface solide vibrant à haute fréquence sera présente un motif de vagues capillaires. À grande amplitude de la vague crête deviennent instables et un brouillard de fines gouttelettes est observé au-dessus de la surface du liquide. L'atomiseur à ultrasons peut livrer les gouttelettes très fines, qui ont souvent été utilisés pour des applications médicales. Les gouttelettes dans les brouillards produits ont une vitesse très faible. Un autre concept de l'atomisation ultrason est l'atomiseur onde stationnaire. Cette technique a été proposée pour la pulvérisation de fluides visqueux et des métaux liquides [3].

➤ **Générateur électrique de goutte :** Il est bien connu qu'une surface liquide en présence d'un champ électrostatique intense devient instable et il est perturbé dans un fin spray de gouttelettes chargées. Cet effet a été utilisé pour développer des atomiseurs électrostatiques principalement pour pulvérisation de peinture, l'application des sprays agricoles et des périphériques d'impression [3].

**I.5. Spray dans l'industrie**

La connaissance du comportement dynamique des gouttelettes et des systèmes de goutte est importante dans de nombreux processus naturels et techniques. Certaines de ces applications ont été étudiées depuis de nombreuses années, d'autres sont à la base pour les nouvelles technologies, telles que l'impression à jet d'encre ou de gouttelettes destinées aux diverses applications technologiques utilisées dans l'industrie, tels que la pharmacie, la carbonate de calcium, le Kaolin, les herbicides, les fertilisants, l'agroalimentaire, les cosmétiques et les détergents.

***1.5.1.Moteurs à combustion interne***

Pour des moteurs où l'un des réactifs est injecté liquide, il faut donc aménager un dispositif facilitant la vaporisation de celui-ci dans la chambre de combustion. La chaleur nécessaire à la vaporisation du réactif liquide peut être apportée par l'autre réactif en phase gazeuse, mais souvent la flamme elle-même (après allumage) entretient cette vaporisation. Le problème rencontré dans la plupart des systèmes de combustion est que l'on recherche une combustion rapide. Le taux de vaporisation, qui limite la combustion, est directement lié à la surface d'échange entre le liquide et la source de chaleur. La solution technologique adoptée en combustion diphasique est donc de disperser la phase liquide, de créer un brouillard de gouttelettes c'est ce que l'on appelle un spray. Ce spray présente une grande quantité d'interface liquide pour un volume de liquide donné. Plus le liquide est atomisé en petites gouttes, plus la surface d'échange est grande et plus la vaporisation est efficace. Différents types d'injecteurs ont été développés afin de créer un spray de fines gouttelettes et donc faciliter la combustion [17].

***1.5.2.Refroidissement par spray***

L'évaporation des gouttelettes liquides est d'intérêt pratique pour le refroidissement par spray. Actuellement en métallurgie, les sprays hautes pressions servent essentiellement à la phase de décalaminage des brames avant que celles-ci ne soient laminées. Leur utilisation en refroidissement permettrait certainement une uniformisation du flux extrait à la paroi. On aurait donc par ce biais des gradients thermiques homogènes qui pourraient être imposés à la paroi [18].

***1.5.3.Applications dans l'agriculture***

Or la taille et la vitesse des gouttes dépendent principalement de la géométrie interne des buses de pulvérisation et de la pression d'injection, des propriétés physiques des solutions appliquées et des conditions ambiantes. Ces facteurs ont des effets significatifs sur la formation des sprays agricoles et le comportement des gouttes qui les composent.

La majorité des buses de pulvérisation se présentent sous forme d'orifices calibrés au travers desquels doit passer le liquide sous pression. Les catégories les plus communes sont les buses à fente, les buses à turbulence et les buses à miroir. Par ailleurs, les différentes buses décrites précédemment sont la plupart du temps fixées sur des pulvérisateurs. Ces appareils de traitement réalisent la fragmentation des préparations en gouttelettes plus ou moins fines sous la forme d'un jet projeté, ou d'un jet porté par un flux d'air, orientées vers les organes aériens des plantes à protéger ou vers le sol [2].

***1.5.4.Applications dans la médecine***

Pour des procédures chirurgicales et dentaires de laser, cela implique des tissus non appropriés aux méthodes de laser en raison de la basse absorption de l'énergie optique, l'utilisation du jet d'encre on a proposé des micros dispenses que liquides en combinaison avec le système optique de laser. Dans cette technique par un peu de colorant comme amortisseur d'énergie optique est déposé pour chaque impulsion de laser. Ainsi le procédé d'ablation du tissu ou de l'os va bien au indépendant des propriétés d'absorption [3].

***1.5.5.Pulvérisation thermique***

La pulvérisation thermique est une technique de traitement de surface appartenant au groupe de la projection thermique. Ces procédés sont caractérisés par le fait qu'ils produisent des revêtements de surface par dépôt de fines particules, métalliques ou non dans un état fondu ou à une température proche de leur point de fusion. La source de chaleur pour fondre la matière de base peut être fournie par une flamme ou par un arc électrique.

Les secteurs d'application de ces techniques sont très vastes : l'aéronautique, l'industrie automobile, l'électroménager [16].

***1.5.6. Dans la peinture***

La très grande simplicité d'utilisation des sprays ainsi que l'aspect fortement hygiénique de ce mode d'application font que ceux-ci sont souvent utilisés avec des générateurs portables souvent appelés «bombes aérosols ». 11 milliards de bombes sont produites dans le monde chaque année pour des applications de désodorisation, désinfection, nettoyage, peinture, etc. Et aussi dans l'industrie textile, par exemple, fabrique des vêtements qui diffusent du parfum lorsqu'ils sont portés sous l'effet de la chaleur corporelle [19].

***Partie.2 :******Les couches minces ZnO***

Dans ce chapitre nous exposons une étude bibliographique sur les couches minces et étude sur l'oxyde de zinc (ZnO). En présentant ses propriétés cristallographiques, optiques, électriques et chimiques, nous montrons que l'oxyde de zinc, en raison de ses propriétés remarquables, a une multitude d'applications.

**I.1. Les couches minces*****I.1.1. Définition d'une couche mince***

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom et que cette faible distance entre les deux interfaces, entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [20].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement, avec raison, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnelle sera important, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

***I.1.2. Intérêt et caractéristiques des couches minces***

L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Parmi eux, nous citons les métaux, alliages, composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, c'est qu'elle est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même s'il arrive parfois que l'on sépare le film mince dudit support).

En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée.

Ainsi, une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur, pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante:

Une couche mince est anisotrope par construction. En pratique, on peut distinguer deux grandes familles de méthodes d'élaboration de couches minces, celles qui font appel à un gaz porteur pour déplacer le matériau à déposer d'un récipient au substrat et qui s'apparentent aux techniques de diffusion utilisées dans la fabrication des composants actifs, et celles qui impliquent un environnement à pression très réduite et dans lesquelles le matériau à déposer sera véhiculé grâce à une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique [21].

### ***1.1.3. Applications des couches minces***

Pourquoi modifier la surface et faire des dépôts (Revêtements) ?

La modification de la surface d'un substrat permet de coupler les propriétés du matériau de cœur (ou substrat) et du matériau de surface : ce dernier peut être soit directement issu du substrat dans le cas d'un traitement de surface ou d'un matériau d'apport pour un revêtement de surface.

La modification de la surface d'un substrat apporte une ou plusieurs propriétés physico-chimiques supplémentaires à ce dernier (résistance à la corrosion, isolation électrique....) : l'utilisation d'un substrat à faible valeur ajoutée permet de réduire les coûts de fabrication tout en ayant les propriétés physico-chimiques de surface requises.

Les premières modifications de surface avaient un but esthétique (peinture, plaquage d'or, émaillage....) tandis que des applications plus techniques concernaient la métallurgie (cémentation, nitruration...) [22,23].

Au cours du XX<sup>ème</sup> siècle, les applications plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants [24,25]:

- ❖ **Microélectronique:** elle s'est développée à partir des années 1960 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les trouver sous types de couches passivantes (contact électronique), jonction PN, diode transistor, piézoélectricité, laser, lampes LED, supraconducteurs, etc....

- ❖ **Optique :** tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches antireflet dans les cellules solaires, traitement antireflet des objectifs d'appareil photo, photodetection, affichage des écrans plats, applications ophtalmiques, guides optiques (contrôles d'énergie architecture, véhicules, conversion d'énergie...).
- ❖ **Mécanique:** revêtements tribologiques (lubrification sèche, résistances à l'usure, l'érosion, l'abrasion, barrières de diffusion) microsystemes...
- ❖ **Chimie:** les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion), capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices.
- ❖ **Thermique:** l'utilisation d'une couche barrière thermique(TBC) diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne).
- ❖ **Biologie:** micro capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles...
- ❖ **Micro et nanotechnologies:** capteurs mécaniques et chimiques, micro fluidique, actionneurs, détecteurs, optique adaptative, nano photonique...
- ❖ **Magnétique:** stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs...
- ❖ **Décoration:** montres, lunettes, bijoux, équipements de maison... [26]

**1.1.4. Les étapes pour déposer une couche mince :**

Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la **Figure .1**.

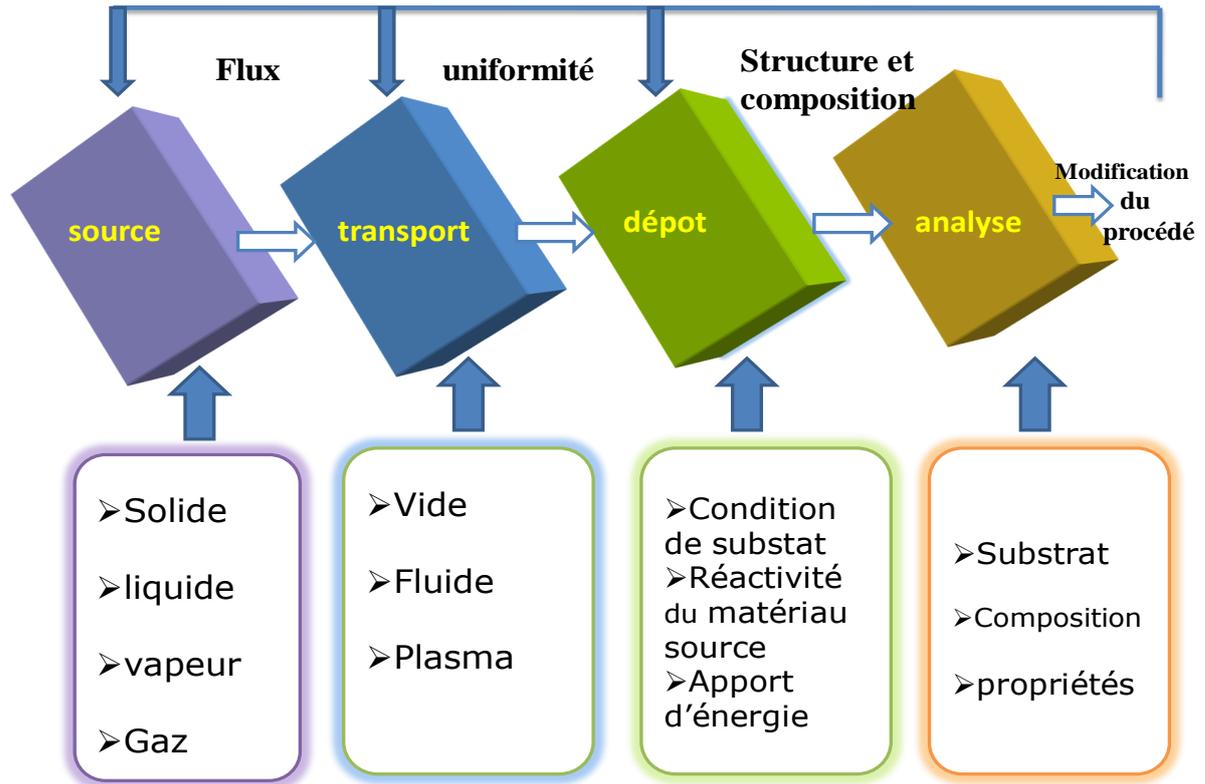


Fig.1 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces [27].

#### ***1.1.4.1. La source :***

Qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer il peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs "pulvérisation". L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de dépôt physique en phase vapeur PVD "physical vapor deposition".

La source solide est occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique. Dans d'autres cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées.

Les procédés qui utilisent, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connus sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur, CVD "Chemical vapor deposition" [28].

#### ***1.1.4.2. Le transport :***

Dans l'étape de transport, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat est un élément important, plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et

dépendent du milieu dans lequel s'effectue le transport, un vide poussé ou un fluide "principalement des gaz".

Dans le cas d'un vide poussé, les molécules, provenant de la source et allant vers le substrat, traversent le milieu selon des lignes droites, tandis que dans un milieu fluide elles subissent plusieurs collisions au cours de leurs transports. En conséquence, dans le vide, l'uniformité du flux qui arrive sur le substrat est déterminée par la géométrie du réaction, tandis que dans un fluide il est déterminé par le débit du gaz et par la diffusion des molécules de la source dans les autres gaz présents.

Souvent, les procédés qui utilisent un vide poussé sont équivalents aux procédés PVD alors que ceux qui utilisent un débit fluide sont des procédés CVD. Cette définition n'est pas toujours confirmée.

Il existe plusieurs procédés de dépôt physique en phase vapeur qui opèrent dans un vide poussé, d'autres, comme l'ablation laser et la pulvérisation opèrent souvent à des grandes pressions caractéristiques du fluide.

De la même manière on trouve que la majorité des procédés de dépôts par CVD opèrent à des pressions modérées, l'épitaxie à transmission chimique "chemical beam epitaxy", quant elle, opère dans un vide.

Dans cette phase, plusieurs procédés de dépôt de couches minces utilisent un milieu plasma. En effet, la grande quantité d'énergie contenue dans ce milieu permet, à faible température, l'activation de la formation des couches. La pression de travail d'un plasma peut être celle d'un fluide [28].

#### ***1.1.4.3. Le dépôt :***

La troisième étape dans les procédés d'élaboration des films minces est le dépôt du film sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence.

Le comportement de déposition est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les trois principales conditions de la surface du substrat.

Ces dernières sont l'état de surface "*Rugosité, niveau de contamination, potentiel chimique avec le matériau qui arrive*", la réactivité du matériau arrivant sur cette surface " Coefficient de collage" et l'énergie déposée sur la surface " Température de substrat, Photons, Ions positifs"[28].

#### ***I.1.4.4. L'analyse :***

La dernière étape dans le processus de fabrication est la nécessité de l'analyse du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes.

Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent de lever les éventuelles ambiguïtés d'un processus donné.

#### **I.1.5. Les techniques de déposition des couches minces :**

Nous citons, ci-dessous, les principales méthodes les plus connues utilisées pour élaborer des couches minces suivant des deux techniques PVD et CVD ainsi qu'en phase liquide CBD.

Les méthodes de dépôt physique sont en général en recherche, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement et la qualité des films obtenus.

##### ***I.1.5.1. Dépôt chimique en phase vapeur***

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour Chemical Vapor Deposition) utilise des précurseurs gazeux. La première utilisation de ce procédé date de 1893 (dépôt de tungstène pour la réalisation de lampe à incandescence).

Le principe consiste à mettre en contact un composé volatil du matériau à déposer (précurseur) avec la surface à recouvrir, en présence ou non d'autres gaz [Choy]. Il se produit alors une ou plusieurs réactions chimiques donnant au moins un produit solide au niveau du substrat. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur.

Le procédé de dépôt peut se résumer en 5 phases :

- transport du (ou des) espèces réactives gazeuses vers le substrat;
- adsorption des réactifs sur la surface;
- réaction en phase adsorbée et croissance du film;
- désorption des produits secondaires volatils;
- transport et évacuation des produits gazeux.

L'un des inconvénients majeurs de la CVD est la température nécessaire à l'activation de la réaction en surface, qui peut dépasser 1000°C et entraîner des modifications des propriétés du substrat. Afin de diminuer la température du substrat, plusieurs approches ont été développées telles que, l'utilisation de réactifs se décomposant à basse température (Metal Organic CVD -

MOCVD), la CVD à basse pression (Low Pressure CVD - LPCVD) ou encore le chauffage très localisé par laser (Laser assisted CVD - LCVD) [29].

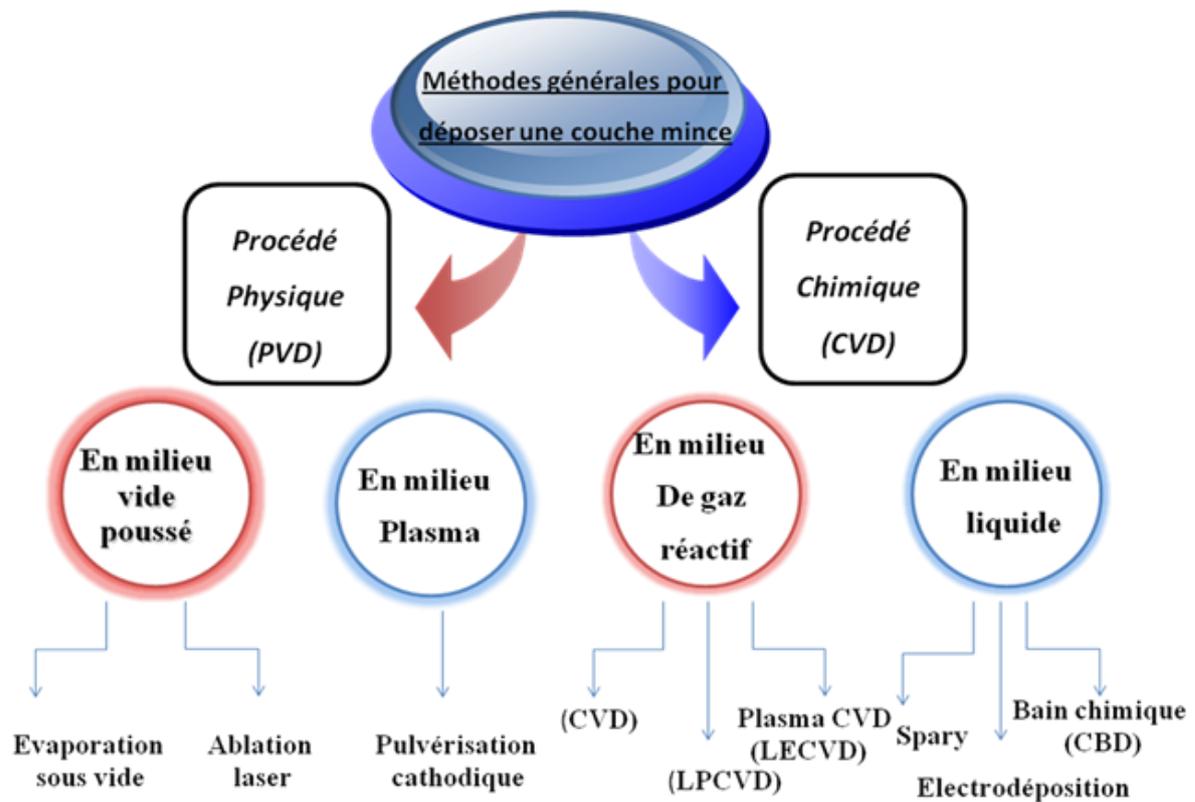
### ***1.1.5.2. Dépôts physiques en phase vapeur***

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

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

Chaque type de procédé possède des spécificités qui diffèrent de l'autre. Dans le tableau suivant on donne les principales différences entre les deux procédés [29] :

<b><i>Procède</i></b>	<b><i>Avantages</i></b>	<b><i>Inconvénients</i></b>
PVD	<ul style="list-style-type: none"> <li>-nombre élevé de matériaux a déposé y compris les matériaux diélectriques.</li> <li>-densité des films élevée.</li> <li>-moins de contamination.</li> <li>-contrôle facile du processus.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-faible vitesse de dépôt.</li> <li>-difficulté du traitement simultané des couches.</li> </ul>
CVD	<ul style="list-style-type: none"> <li>-réalisation des dépôts sélectifs.</li> <li>-bonne qualité des couches.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-faible densité</li> <li>-contamination.</li> <li>-difficulté de contrôle du processus</li> </ul>



**Fig.2** : Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces [30].

Les techniques de dépôt qui permettent de produire des matériaux en couches minces sont nombreuses. L'historique des systèmes de la technologie de dépôt de matériaux en couches minces a beaucoup évolué depuis les années soixante.

Cela peut s'expliquer par la croissance de la demande industrielle mondiale de matériaux en couches minces qui ne cesse que de se multiplier : isolant, semi-conducteurs, conducteurs, carbures, polymères, supraconducteurs.

Leurs applications s'étendant sur plusieurs disciplines : micro électronique, optique, mécanique, chimie biomédicale..... [31]. En plus, le développement récent d'un grand nombre de techniques d'analyse des surfaces, accroît le développement industriel de ces matériaux.

Parmi les divers procédés de dépôt, La technique spray ultrasonique est une alternative relativement simple qui utilise des moyens traditionnels et non coûteux [30,32]. Sa mise en œuvre est localement réalisable. Elle présente, également, l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes comme celles des cellules solaires.

A partir des avantages cités précédemment nous avons sélectionné ce procédé d'élaboration et nous avons opté pour son utilisation dans notre travail.

Pour cette raison nous avons réalisé, un banc de dépôt de couches minces par spray ultrasonique. Celui-ci sera détaillé par la suite.

## ***1.2. La méthode de dépôt par Spray pyrolyse ultrasonique***

### ***1.2.1. Principe général***

« Spray pyrolyse » est le nom le plus courant donné à cette technique. Il compose de : spray et pyrolyse.

**Spray** : est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur.

**Pyrolyse** : vient de pyrolytique et indique le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide d'environ 50torrs.

Le procédé **spray pyrolyse** est une méthode bien adaptée à la préparation de couches minces. De quelques dizaines de nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur.

Elle présente de nombreux avantages :

- La rapidité et la simplicité de sa mise œuvre.
- Elle permet bien de contrôler la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.
- On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage.
- Les couches minces préparées par cette technique sont de haute qualité.
- C'est une technique très peu coûteuse et économique. elle est industrialisable.
- On peut effectuer par cette méthode des dépôts sur des surfaces importantes dans les cas des cellules solaires ou d'écrans plats.

Puisque le dispositif Spray n'est pas mis dans une enceinte isolée, des impuretés diverses peuvent s'introduire dans la solution où se déposer à la surface du substrat, ce qui changera les mesures des propriétés des échantillons par la suite c'est l'inconvénient du Spray [33].

#### ***1.2.1.1. Solution de dépôt (source) :***

La composition de la solution finale est déterminée par les corps ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stoechiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives.

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique). La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque mole /litre. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées.

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [33].

### ***1.2.1.2. Génération des gouttelettes (transport) :***

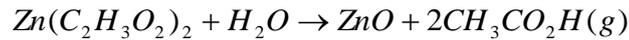
La taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être déterminées à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution, tandis que sa morphologie peut être déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produites par les atomiseurs. Concernant l'atomisation ou de manière identique à la production des gouttelettes et leur dispersion dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées. Ainsi, il y a variantes comme la méthode de spray pneumatique où l'air est utilisé comme gaz vecteur ainsi que la méthode de spray ultrasonique.

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat sous l'effet de la compression d'un gaz. La conduite de gaz à deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, tel qu'O<sub>2</sub> pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote N<sub>2</sub> ou un gaz inerte est employé pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> est employé en tant que gaz porteur.

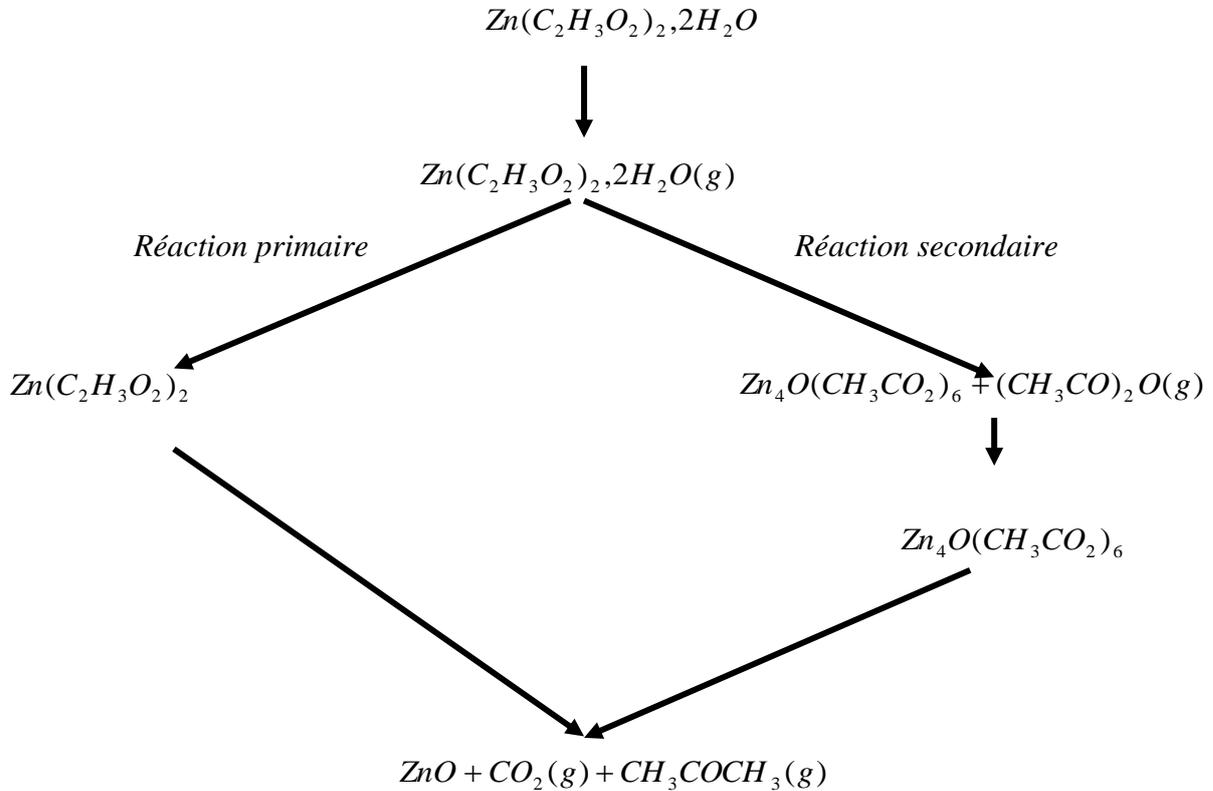
### ***1.2.1.3. Réaction chimique sur le substrat (dépôt) :***

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200-600°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents.

La décomposition thermique d'un composé volatil (par exemple l'acétate de zinc dihydrate) produisant le ZnO, se fait selon la réaction suivante:



D'autres études, dirigent vers un autre type de réaction de décomposition selon le schéma suivant :



**Fig.3 :** La réaction de décomposition d'acétate de zinc [33].

La formation de la couche passe par trois étapes successives : la nucléation, la coalescence et la croissance.

### ***a-Nucléation***

De manière générale, c'est le phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière et qui consiste en l'apparition, au sein d'un milieu donné, de points de transformation à partir desquels se développe une nouvelle structure physique ou chimique. Ainsi dans cette étape, des îlots sont formés et se développent par collisions avec des adatoms à la surface du substrat.

### ***b-Coalescence***

Une première étape de coalescence correspond à la croissance des îlots stables par l'absorption des plus petits par les plus gros. Cette étape se distingue d'une deuxième étape

plus rapide de coalescence à grande échelle ou les îlots, ayant atteint une densité critique s'aplatissent pour augmenter leur surface de couverture et se joindre les uns aux autres.

### ***c-Croissance***

Classiquement, on distingue **3** modes de croissance [34]:

**.1 La croissance bidimensionnelle** (dite de Frank Van-der-Merve) Sur une face d'un cristal, les couches atomiques croissent les unes après les autres et la surface reste atomiquement plane au cours du dépôt. En terme d'énergie superficielle, on s'attend à avoir ce type de croissance si :  $\sigma_{sv} > \sigma_{sd} + \sigma_{vd}$  , où **s**, **v** et **d** désignent respectivement le substrat, le vide et le dépôt.

**.2 La croissance tridimensionnelle** (dite de Volmer-Weber)

Cette fois-ci, il y a formation d'îlots formés de plusieurs couches atomiques (**Figure.4**). A l'équilibre thermodynamique, on peut relier les énergies superficielle et interfaciale à la forme de l'îlot à l'aide de la formule de Young (a) ou du théorème de Wulff (b), selon l'anisotropie de l'énergie superficielle.

**.3 La croissance de Stranski-Krastanov**

C'est une croissance qui débute comme celle de Frank Van-der-Merve (Croissance 2D) mais après quelques couches atomiques, la croissance devient tridimensionnelle (**Figure.5**). On peut modéliser la transition de régime de croissance à partir de la courbe donnant l'énergie de la couche déposée en fonction du nombre de couches, **n** (**Figure.6**). Si elle présente un point d'inflexion, le système sera instable vis à vis de fluctuations de hauteurs au-delà de ce point d'inflexion, ce qui tendra vers la formation d'îlots 3D quand l'épaisseur critique sera dépassée

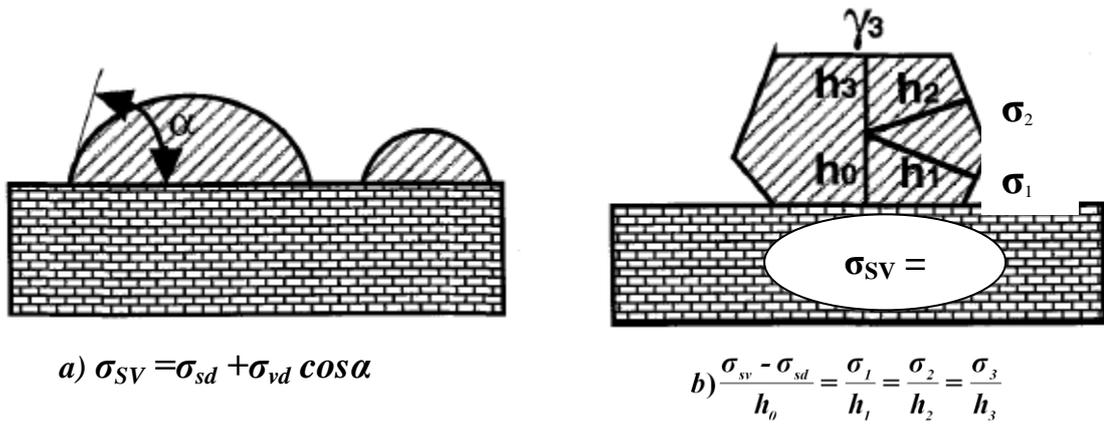


Fig.4 : Relation entre la forme de l'îlot et les L'énergies superficielle et interfaciale dans la croissance tridimensionnelle.

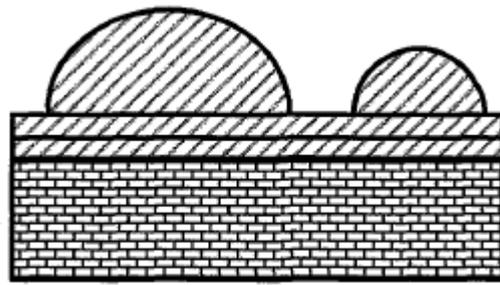


Fig. 5 : Mode de croissance de Stranski-Krastanov.

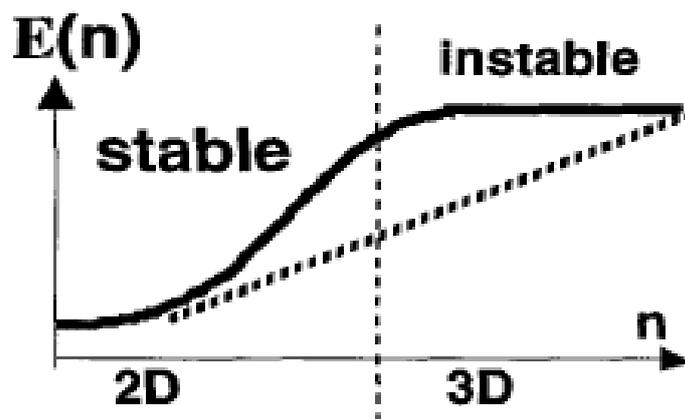


Fig. 6 : Energie en fonction du nombre de couche présentant un point d'inflexion.

### **I.3. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)**

Il existe une famille d'oxydes qui en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié.

On appelle ces oxydes des oxydes transparents conducteurs (TCO). Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voire même à l'intérieur de cette bande, pour les TCO fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO (~ 3-4 eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce du gap, et donc les rend transparents à la lumière visible.

Les principaux TCO utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps le SnO<sub>2</sub> et l'ITO. Depuis les années 80, un troisième TCO est de plus en plus utilisé pour ces applications, c'est l'oxyde de zinc (ZnO). Ce dernier TCO constitue le point central de ce travail de thèse [35].

#### ***I.3.1. L'oxyde de zinc***

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc (ZnO) se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement, de nouvelles voies de recherche en optoélectronique suscitent un vif intérêt pour ce matériau du fait de ses multiples propriétés : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyennement forte, haute résistivité, faiblement hygroscopique. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets.

##### ***I.3.1.1 Introduction***

L'activité "oxydes semi-conducteurs" est centrée sur le ZnO, et ses alliages. Comme la plupart des autres filières de semi-conducteurs à large bande interdite (gap), le ZnO a d'abord été étudié dans les années 70 avant d'être délaissé par la microélectronique.

L'étude de ce matériau a réapparue depuis une dizaine d'années en raison de ses propriétés fondamentales attractives, des progrès techniques réalisés en matière de synthèse et d'épitaxie de films minces, et des premiers résultats indiquant la possibilité de convertir la conductivité de ce semi-conducteur du type n en type p.

Le ZnO est un semi-conducteur de large gap, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications comme par exemple des varistances employées pour limiter de grandes coupures de tension (dispositifs électroniques en céramique polycristallins possédant des caractéristiques courantes tensions non linéaires). Il peut également trouver d'applications en optoélectronique, cathodoluminescence, photoluminescence électroluminescence, comme sonde de produit chimique dans les couches minces ou encore comme matériel piézoélectrique [34].

Les principaux avantages du ZnO sont :

- Un effet piézoélectrique élevé ( $e_{33} = 1,2 \text{ C/m}^2$ ) qui le situe parmi le plus élevé de tous les semi-conducteurs,
- Une conductivité thermique élevée ( $\lambda = 0,54 \text{ W.cm}^{-1}.K^{-1}$ ),
- La plus grande énergie de liaison d'excitons de tous les semi-conducteurs  $E_i = 60 \text{ MeV}$  à  $550 \text{ K}$ ,
- Une mobilité  $\mu$  de dérive qui sature à des champs plus élevés que GaN (attractant pour les dispositifs à haute fréquence),
- Un Module de cisaillement très élevé ( $\sim 45.5 \text{ GPa}$ ) ce qui indique la stabilité du cristal (par exemple :  $18,35 \text{ GPa}$  pour ZnSe,  $32,6 \text{ GPa}$  pour GaAs,  $51,37 \text{ GPa}$  pour Si) [35].

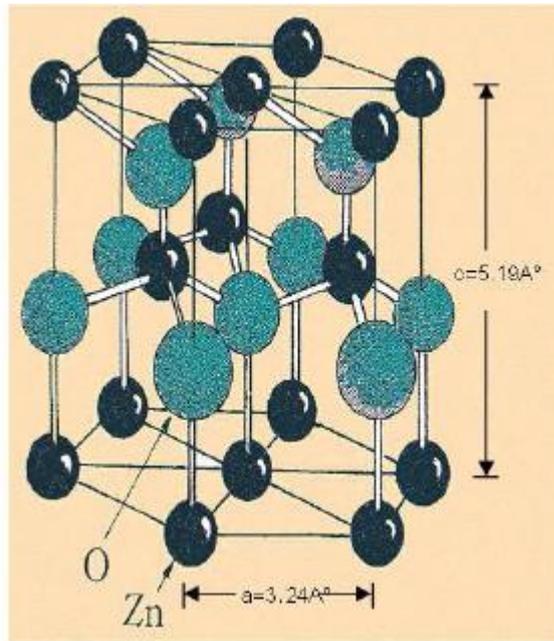
### ***1.3.1.2 Propriétés générales du ZnO***

Les propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc en font un matériau très intéressant pour des applications en optoélectronique et en microélectronique. Dans ce qui suit nous présentons les principales de ces propriétés : cristallographiques, optiques, électroniques, électriques, mécaniques et électromécaniques [33].

#### ***A. Propriétés cristallographiques du ZnO***

L'ensemble des caractéristiques présentées au dessus offre un accès à de nouvelles données dans la région transparente. L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline 6mm.

Il se cristallise en un réseau hexagonal de type Wurtzite [37,38], dans lequel les ions d'oxygènes  $O^{-2}$  sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc  $Zn^{+2}$  occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (Voir **Figure.7**).



**Fig.7** : Structure cristalline du ZnO.

En réalité, l'environnement de chaque ion ne possède pas une symétrie exactement tétraédrique. En effet, la distance entre les proches voisins dans la direction  $c$  est plus petite que pour les trois autres voisins. Ceci est à l'origine de la pyroélectricité du ZnO.

Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène et vice-versa. On dit que le nombre de coordination est de 4 : 4.

La maille hexagonale de la structure Wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau  $a$ ,  $c$  et  $u$  ;  $a$  étant le côté d'un losange constituant la base,  $c$  le côté parallèle à l'axe ( $OZ$ ) et  $u$  est une coordonnée intérieure le long de cet axe. Ces constantes déterminent la position relative des sous-réseaux de l'anion  $O^{2-}$  et du cation  $Zn^{+2}$ . La coordonnée  $u$  est définie par la relation suivante :

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

D'après cette relation, on remarque que le paramètre  $u$  est sans dimension. La distance séparant les plans réticulaires d'indices  $(h, k, l)$  est donnée par la relation :

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

Dans le **Tableau.1**, on présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte.

En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon  $0,95 \text{ \AA}$ . Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes

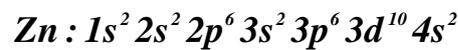
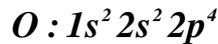
de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide [39].

**Tableau.1 :** Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO.

Réseau		Hexagonal Würtzite	
Paramètres de maille		a = 3,2499 Å	⇒ c/a = 1,6019
		c = 5,2060 Å	
Distance entre O <sup>2-</sup> et Zn <sup>2+</sup> , (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c	d = 1,96 Å
		Pour les trois autres	d = 1,98 Å
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre = 1,31 Å	O neutre = 0,66 Å
	Liaison ionique	Zn <sup>2+</sup> = 0,60 Å	O <sup>2-</sup> = 1,38 Å
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		Zn <sup>2+</sup> = 0,74 Å	O <sup>2-</sup> = 1,24 Å

**B. Structure électronique de bande**

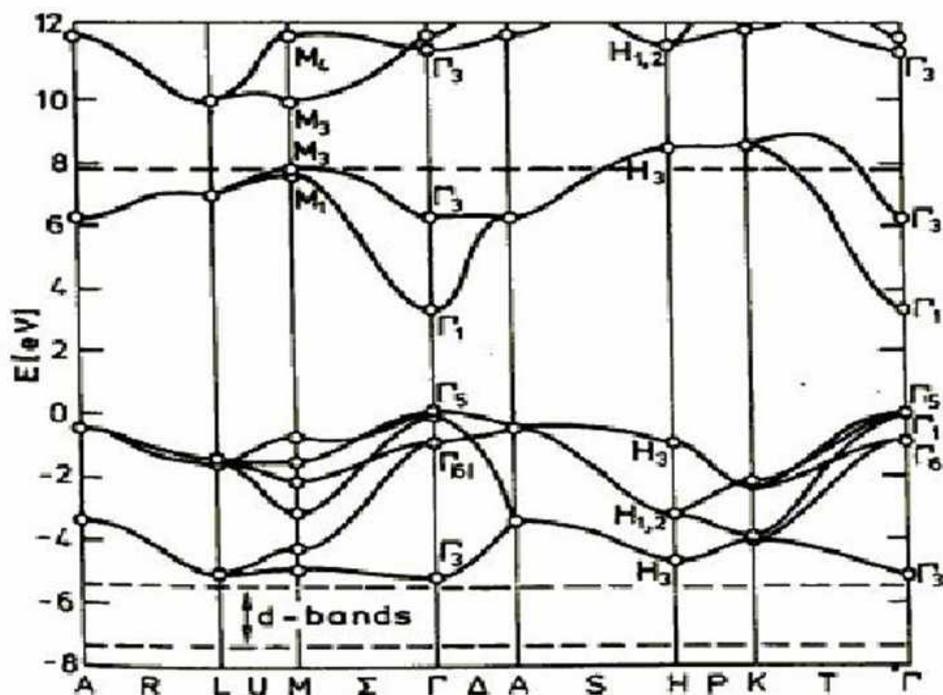
L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe A<sup>VI</sup>B<sup>II</sup>. Les configurations électroniques des atomes d'oxygène et de zinc sont les suivantes :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO.

La Figure.8, illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc.

La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,2 eV [36].



**Fig.8 :** Structure de bande du ZnO en utilisant le pseudo-potentiel de  $O^{+6}$  (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence)

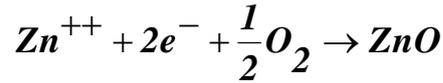
### C. Propriétés électriques du ZnO

C'est un semi-conducteur dégénéré de type n, La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stoechiométrie (ou défauts dans la structure).

Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Srikant et Clarke [40] annoncent que le gap d'énergie du ZnO à la température ambiante est de 3,3 eV, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3,15 eV explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement 3,2 eV) est souvent rapportée. Ainsi, le gap à température ambiante du ZnO est compris entre 3,2 et 3,3 eV. Une conductivité élevée ( $> 5.10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [41].

Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30  $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ . En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de  $\sim 200 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ .

La réaction de formation (stoechiométrie) est la suivante :



La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aoki et al. en 2001 [36].

#### ***D. Propriétés optiques***

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [42].

Par ailleurs sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration.

L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [43,44].

L'amélioration de la stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite.

L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO. Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence [36].

Coefficient d'absorption	$10^4 \text{ cm}^{-1}$
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Constante diélectrique	$\epsilon_{//} = 8.7$ $\epsilon_{\perp} = 7.8$
Transmittance (visible)	80%-90%

#### ***E. Propriétés chimiques et catalytiques***

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...). L'oxyde de zinc est utilisé comme piège et capteur chimique de gaz ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) en suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre. Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques. Un nouveau matériau

poreux a été obtenu a basse température dans un recteur a cavitation acoustique a partir de a Zn (OH<sub>2</sub>).Le processus est basé sur le déclenchement de la reaction entre NH<sub>3</sub> et Zn (OH<sub>2</sub>) par activation ultrasonique en milieu aqueux [33].

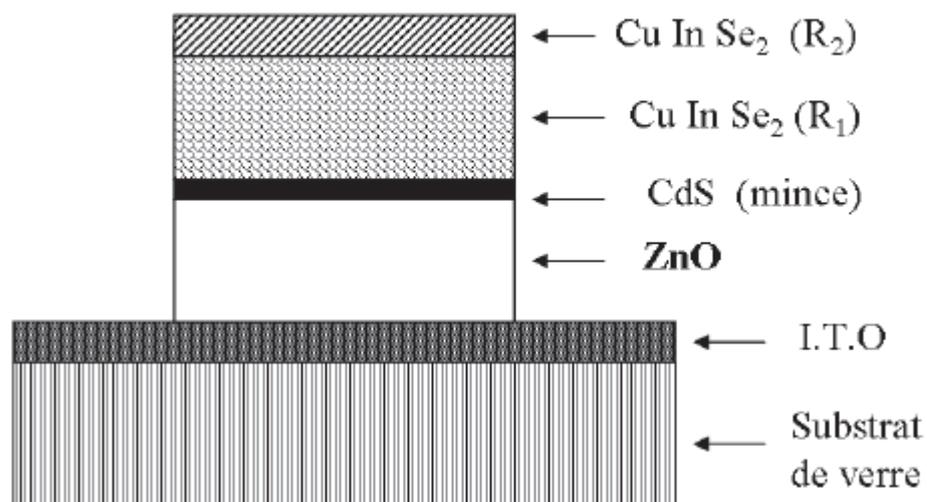
### I.3.2. Intérêts d'étude d'applications de ZnO

#### I.3.2.1. Application aux photopiles solaires

Les progrès réalisés durant ces dernières années dans la filière des photopiles solaires en couches minces à base de ZnO sont remarquables.

Le principe d'une cellule photovoltaïque réside dans la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. En effet, si un photon arrive sur le matériau semiconducteur avec une énergie inférieure à l'énergie du gap optique, celui-ci n'est pas absorbé ; donc le milieu est transparent pour ces radiations. Dans le cas inverse, l'énergie du photon est transmise à un électron de la bande de valence. Afin de pouvoir entraîner les électrons vers les électrodes collectrices, les électrons et les trous formés sont séparés par un champ électrique généré par l'hétérojonction. Dans le cas d'un oxyde semiconducteur, les photopiles sont constituées d'une couche transparente conductrice déposée sur le silicium de type n ou p .Le silicium permet la conversion des photons en électrons, et l'oxyde (zinc par exemple) joue le rôle de conducteur d'électrons vers l'électrode, afin de permettre la collecte et la transmission du signal électrique.

La structure de base d'une cellule solaire est donnée par la **Figure .9** :



**Fig.9** : Coupe d'une photopile solaire.

Elle est composée d'un empilement de couches déposées suivant l'ordre suivant :

- ✓ Une électrode transparente et conductrice d'**I.T.O** (oxyde d'indium dopé à l'étain) est déposée sur un substrat de verre utilisé comme contact arrière.
- ✓ Ensuite une couche d'oxyde de zinc non dopé ou dopé à l'aluminium ou à l'indium est déposée sur la couche d'**I.T.O**.

Pour former la jonction, on dépose le  $\text{CuInSe}_2$  en deux étapes :

- ✓ Une première couche **R1** de grande résistivité formant l'hétérojonction avec la couche mince de CdS.
- ✓ Une deuxième couche **R2** de faible résistivité permettant la prise de contact.

Par rapport à la photopile type  $\text{CdS/CuInSe}_2$ , l'introduction du **ZnO** permet un élargissement de la fenêtre de capture. Ceci va permettre un accroissement du courant de court-circuit [36].

### ***1.3.2.2. Autres applications***

Quant aux appliqueurs de ZnO, ce matériau est très recommandé pour un grand nombre d'autres d'applications, parmi les quelles on peut citer :

- La catalyse.
- Les varistances.
- La peinture.
- La détection des gaz.
- LED et LASER.
- Piézoélectricité.
- Photodétection en UV.
- Substrats pour l'épitaxie de GaN.
- Guides d'ondes.
- Diode Schottky et photodiode.
- Composants électroniques (MSM, transistors ...).
- Utilisation de poudres de ZnO (L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc).

## **Chapitre : II**

### ***Elaboration et Caractérisation***

***Partie. 1 :***

***Caractérisation thermo physique des solutions utilisées***

Dans notre travail, nous avons utilisé trois précurseurs différents ayant des propriétés variables sous l'influence de la température :

- Acétate de Zinc ( $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ )
- Chlorure de zinc ( $Zn Cl_2$ )
- Nitrate de zinc ( $Zn (NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )

Les différentes concentrations des solutions ont été préparées avec l'eau distillée ou le méthanol comme dissolvant.

Pour plus de détail, nous présentons, ci-après, les différentes propriétés physico-chimiques des éléments utilisés dans la préparation de nos échantillons.

Notre étude a été faite en utilisant les conditions résumées dans le **Tableau.1** pour effectuer les mesures de la viscosité, la tension superficielle et la masse volumique de ces solutions.

**II.1. Propriétés des précurseurs utilisées**

**II.1.1.L'acétate de zinc:**



**Fig.1 :** L'acétate de zinc [45].

***Propriétés physiques :***

Apparence : Solide cristallin, blanc à odeur d'acide acétique

La formule moléculaire :  $Zn (C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$

Formule Wt. 219.50

État physique : Solide

Masse moléculaire : 209,38 (g/mole)

Densité : 1,735 g/ml à 20°C

Point de fusion : 237°C

**II.1.2.Chlorure de zinc:**



**Fig.2 :** Chlorure de zinc [46].

***Propriétés physiques***

Apparence: solide de forme variable, hygroscopique et blanc

La formule moléculaire :  $ZnCl_2$

: 7646-85-7N° CAS

État physique : Solide

Masse moléculaire : 136,301 g/mol (Cl 52,02%, Zn 47,98%)

Densité : 2.9 g/cm<sup>3</sup>

Point de fusion : 290 °C

Point de ébullition 732°C

II.1. 3.Nitrate de zinc:

Fig.3 : Nitrate de zinc [47].

**Propriétés physiques**

Apparence: cristaux incolores inodores

La formule moléculaire :  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

: 10196-18-6N° CAS

État physique : Solide

Masse moléculaire : 297.497200g/mol

Densité : 2,065 g/cm<sup>3</sup> à 14°C

Point de fusion : déc. 36,4 °C

Point d'ébullition: déshydratation 105 à 131 °C

<i>solution</i>		<i>condition</i>	
<i>précurseur</i>	<i>dissolvant</i>	<i>Molarité (mol/l)</i>	<i>Température (°c)</i>
<i>Acétate de zinc</i>	<i>Eau distillée</i> <i>méthanol</i>	<i>0.05</i>	<i>15 à 60</i>
<i>Chlorure de zinc</i>		<i>0.10</i>	
<i>Nitrate de zinc</i>		<i>0.15</i>	

**Tableau.1** : Récapitulatif des conditions expérimentales pour les mesures thermo physique.

## II.2. Viscosité

La viscosité est une caractéristique physique importante de la majorité des liquides fabriqués et utilisés dans l'industrie. Pour cela dans les laboratoires, une panoplie d'appareils de mesure, du plus simple au plus sophistiqué, permet de mesurer la *viscosité dynamique* ou la *viscosité cinématique*, voire le comportement rhéologique des fluides.

Notre étude expérimentale de la viscosité a été réalisée par un viscosimètre capillaires. Ce choix a été adapté suite aux multiples tentatives effectuées par d'autres méthodes (chute de bille, capillaire,...) qui n'ont pas donné des résultats satisfaisants.

### II.2.1. Viscosimètre capillaire

Les viscosimètres capillaires offerts par SCHOTT-GERATE conviennent à la mesure de liquides newtoniens d'une viscosité cinématique de plus de  $0.35 \text{ mm}^2/\text{s}$  (valeur donnée par le constructeur). Le principe de mesure est le même pour tous les viscosimètres. Un volume exact de liquide défini par deux repères coule à travers un tube capillaire de dimensions définies (diamètre, longueur). Le temps nécessaire c'est-à-dire le temps d'écoulement, permet d'avoir une mesure directe de la viscosité. La viscosité dépendant fortement de la température de la matière à mesurer, il est important, lors des mesures de viscosité, de veiller à ce que la température soit maintenue constante [48].

Le principe de la mesure est basé sur la loi de Hagen-Poiseuille, l'équation simplifiée suivante s'applique à un seul et même viscosimètre capillaire :

$$v = Kt \quad (\text{II.1})$$

D'où :

$v$  : Viscosité cinématique en  $\text{mm}^2/\text{s}$

$K$  : constante d'appareil en  $\text{mm}^2/\text{s}^2$  (Dans notre cas  $K=0.010205 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ )

$t$  : temps d'écoulement mesuré en s

En pratique, la constante de proportionnalité ( $K$ ) de l'équation est égale à la constante de la viscosité. La valeur de  $K$  dépend de la longueur et du diamètre du tube capillaire ainsi que du volume de liquide et de la hauteur manométrique moyenne de ce volume au-dessus de l'extrémité inférieure du tube capillaire.

Et en suite on calcule le coefficient de la viscosité dynamique d'après la formule :

$$\mu = \rho v \quad (\text{II.2})$$

Où :  $\rho$  est la masse volumique de la solution calculée.

### ***II.2.1.1. Viscosimètre d'Ubbelohde :***

Le viscosimètre est constitué principalement par les trois parties tubulaires (1,2,3), le tube capillaire (6) avec sphère de mesure (5), la sphère des avant-coulants (4) et le vase à niveau (8). Au-dessus et au-dessous de la sphère de mesure (5), les marques annulaires  $M_1$  et  $M_2$  sont imprimées sur les tubes (3). Ces marques définissent non seulement le débit de l'échantillon, mais aussi la pression hydrostatique moyenne  $h$ . Le tube capillaire (6) se termine dans la partie supérieure, réalisée comme calotte sphérique (7), du vase à niveau (8). Par la surface intérieure de cette calotte sphérique (7), l'échantillon s'écoule du tube capillaire (6) sous forme d'un film mince (niveau sphérique suspendu) [48]. **Figure .4.**

### ***II.2.2. Mode opératoire :***

#### ***II.2.2.1. Procédure expérimentale***

Le matériel dont vous disposez est le suivant :

- un viscosimètre d'Ubbelohde,
- un chronomètre,
- un bain thermostat.

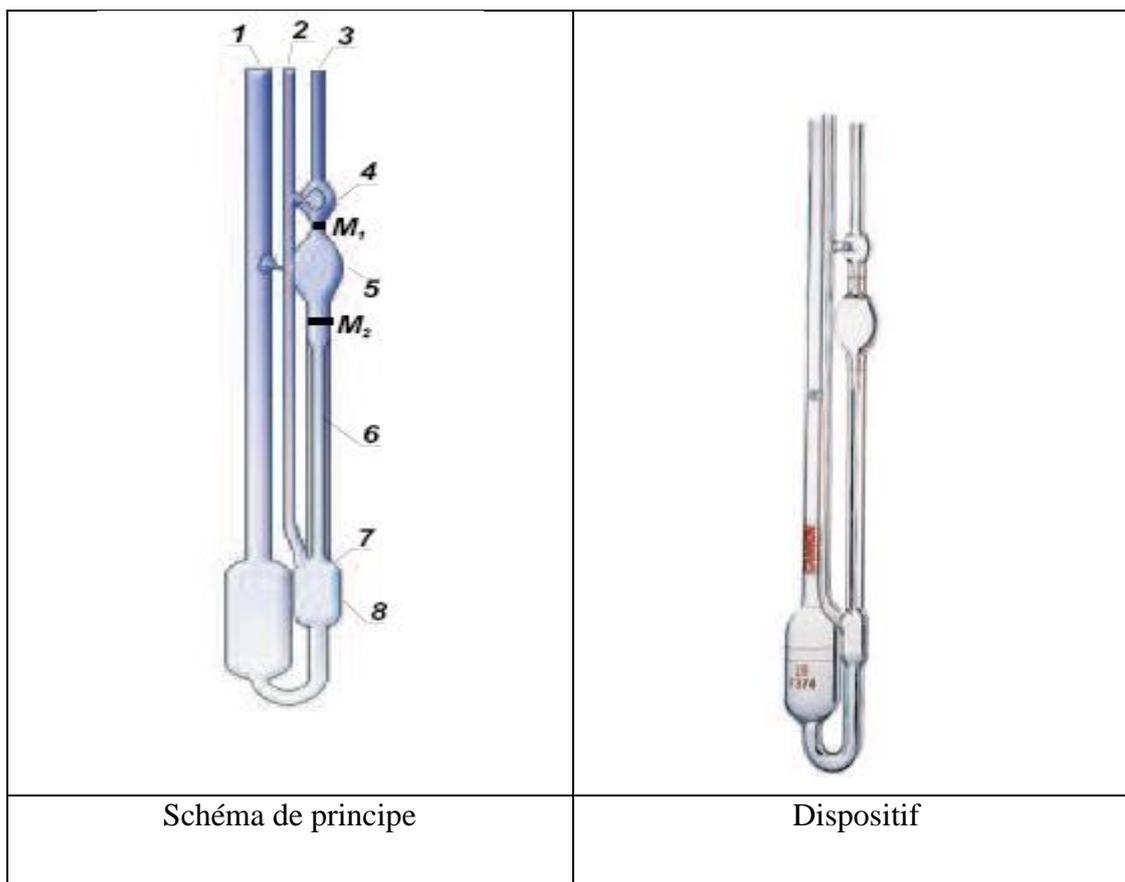


Fig.4 : Viscosimètre d'Ubbelohde.

#### II.2.2.2. Nettoyage du Viscosimètre

Avant le premier usage nettoyer à 15%  $H_2O_2$  et 15% HCl. Ensuite rincer le Viscosimètre avec un solvant approprié (méthanol). Il doit être parfaitement sec et exempt de poussière.

#### II.2.2.3. Remplissage du Viscosimètre

Environ 15 ml de la solution est induit dans le réservoir (9) par le tube large (1). Le volume de remplissage maximum est limité par les marques se trouvant sur le réservoir (9).

#### II.2.2.4. Adaptation de l'échantillon à la température du bain

Après remplissage, le viscosimètre est accroché avec support dans un thermostat transparent que l'on peut réguler sa température.

#### II.2.2.5. Exécution de la mesure

Le protocole de la manipulation est le suivant :

- Repérez le réservoir de mesure repère 5 sur le schéma de principe de la figure II.16, ainsi que les deux marques M1 et M2 au dessus et au dessous de réservoir respectivement. Le tube 2 étant ouvert à l'atmosphère peut être fermé par l'intermédiaire d'un tube souple. Nous injectons une quantité de la solution à mesurer dans le tube 1.
- Tout en gardant le petit tube 2 fermé (par exemple plié), nous actionnons délicatement l'aspiration de la solution par le tube 3 jusqu'à ce que la sphère de mesure 4 soit remplie et que le niveau de la solution a dépassé la marque M<sub>1</sub>.
- On lâche le petit tube souple (ouverture de tube 2) et on laisse la solution s'écouler par gravité dans le tube 3.
- On chronomètre le temps que met le niveau de la solution (surface libre) pour passer de la marque M<sub>1</sub> à la marque M<sub>2</sub>. ce temps mesuré est appliqué dans l'équation citée pour la détermination de la viscosité cinématique [48].

### **II.3. Tension superficielle**

#### **II.3.1. Mesures de la tension superficielle**

Comme il n'existe pas de données sur les solutions utilisées dans la littérature nous avons utilisé, parallèlement, deux techniques de mesure de la tension superficielle des solutions chimiques de départ. Les résultats présentés sont une moyenne des deux méthodes.

##### **II.3.1.1. Méthode capillaire :**

La première méthode est celle de l'élévation du niveau du liquide dans un tube capillaire. Lorsqu'on plonge un tube capillaire, ouvert aux extrémités, dans un liquide, celui-ci monte (si  $\theta < 90^\circ$ ) ou descend (si  $\theta > 90^\circ$ ) dans le tube d'une hauteur  $h$  qu'est la loi de Jurin :

$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{r\rho g} \quad \text{(II.3)}$$

Où :

$r$  : Rayon intérieur du tube

$\rho$  : Masse volumique du liquide

$g$  : Intensité de la pesanteur

$\sigma$  : Tension superficielle du liquide

$\theta$  : Angle de raccordement liquide/solide

Donc on applique cette loi et on mesure la dénivellation  $h$  et connaissant les autres paramètres, on en déduit une valeur de  $\sigma$ . On prend  $\theta \approx 0^\circ$  donc  $\cos \theta = 1$  [49].

### II.3.1.2. Méthode de l'arrachement de l'anneau (Tensiomètre de DUNOUY)

Un anneau de platine de rayon  $R$  est fixé à une balance de torsion, et on mesure la force nécessaire pour séparer cet anneau de la surface et de l'interface. La tension superficielle agit sur toute la circonférence de cet anneau, et la nouvelle surface qui se forme possède deux cotés.

On remarque que pour une certaine hauteur de l'anneau les surfaces des ménisques intérieurs et extérieurs se toucheraient le long d'un cercle dont le diamètre serait égal au diamètre moyen  $d$  de l'anneau [49].

Au moment de la rupture, le poids du liquide soulevé qui est la grandeur que l'on mesure, serait égal au produit de la tension superficielle par deux fois (la surface interne et la surface externe qui est le périmètre du cercle moyen). si  $F$  est la force mesurée on peut écrire :

$$F = 4\pi R\sigma \quad (\text{II.4})$$

Où

$F$  : Force exerce sur l'anneau en N.

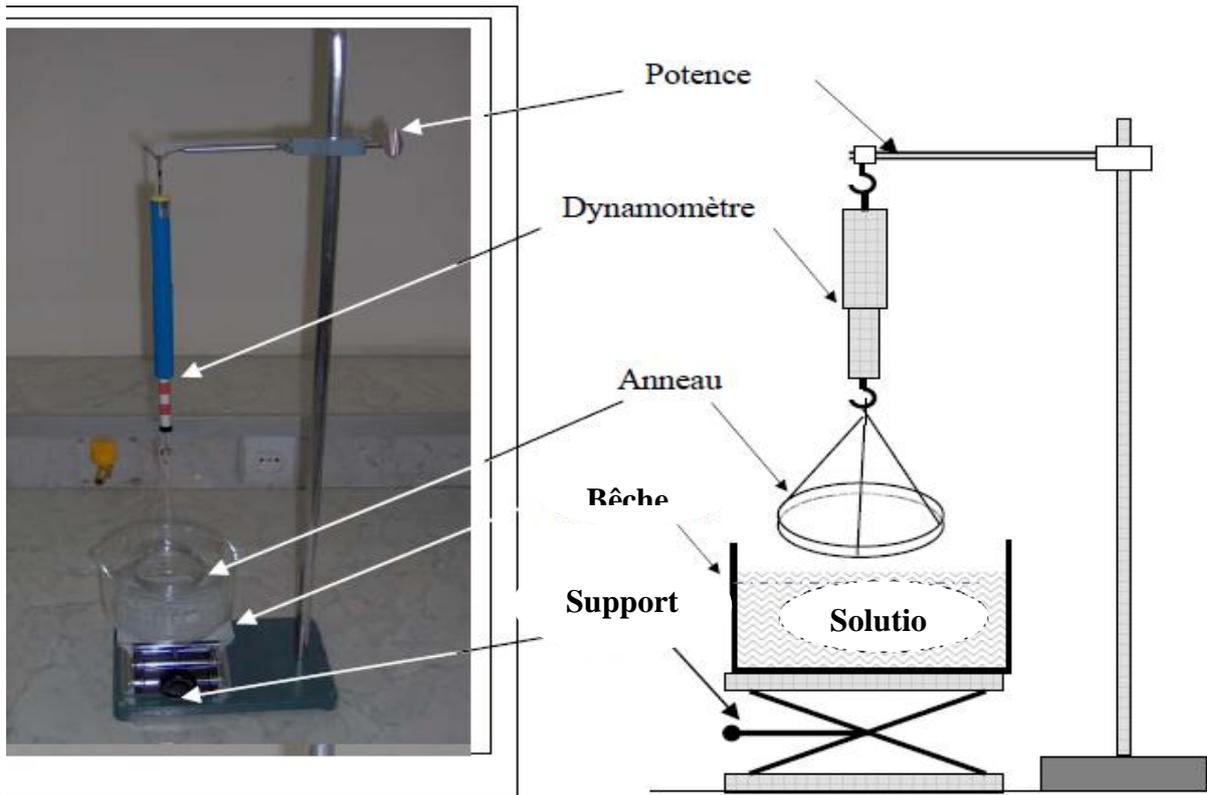
$R$  : Rayon de l'anneau en m.

$\sigma$  : Tension superficielle en Pa.s.

### II.3.2. Matériel utilisé

Le matériel utilisé est représenté sur la figure II.14 et comprend :

- un anneau en platine de rayon  $R=3\text{cm}$
- dynamomètre (balance de torsion) sensible (erreur de l'ordre de 0.5mN) avec support.
- bêcher qui sert comme réservoir de la solution.
- support à hauteur réglable.



**Fig.5** : Dispositif (a) et schéma (b) de principe de la méthode d'arrachement de l'anneau.

### ***II.3.3.Méthode de mesure***

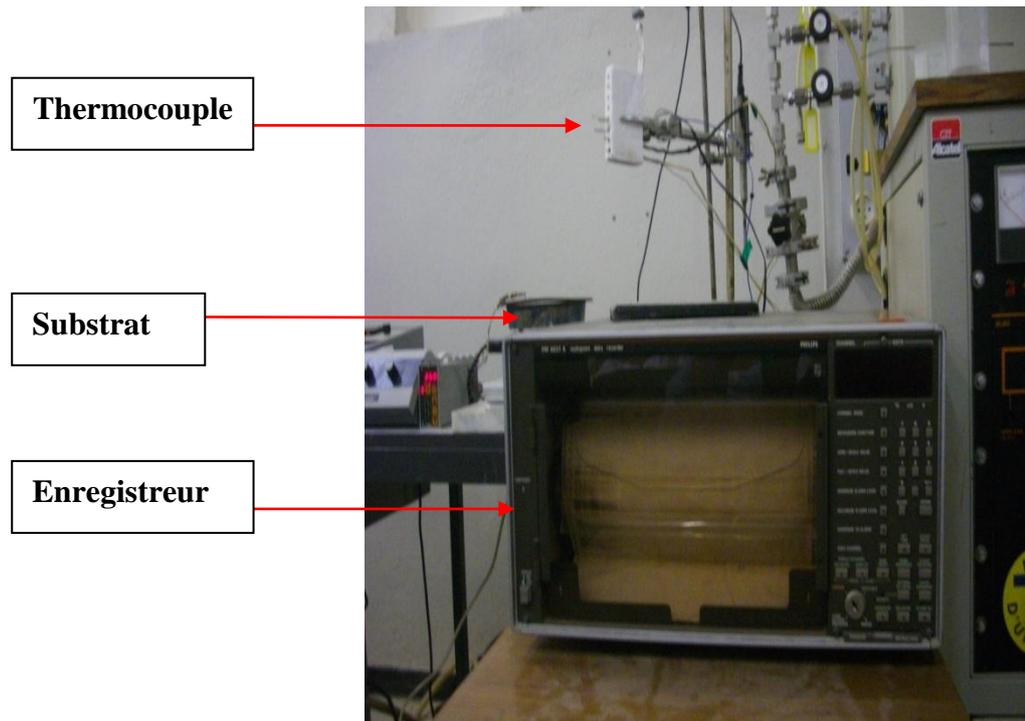
Un anneau de platine, parfaitement propre, de rayon  $R$  ( $R=3\text{cm}$ ), plongée dans un liquide de tension superficielle  $\sigma$ , est soutenue par le levier d'une balance de torsion qui permet de mesurer la force  $F$  exercée sur l'anneau (le zéro est réglé lorsque l'anneau est dans l'air). on soulève doucement l'anneau jusqu'à ce qu'elle affleure le liquide (la poussée d'Archimède est alors nulle) et on mesure alors la force. on déduit une valeur de  $\sigma$ . **Figure.5.**

### II.4. Température

La pulvérisation de la solution (spray) s'effectue par le système ultrasonique et sort par le bec. Au cours de sa chute dans l'espace bec-substrat, chaque gouttelette subit un transport thermique qui augmente sa température. Pour avoir une estimation de la température de ce milieu (air) nous avons effectué des mesures axiales de la température entre le substrat (température imposée  $200^{\circ}\text{C} \leq T_s \leq 400^{\circ}\text{C}$ ) et le bec.

Les mesures des différents températures sont effectués par une enregistreuse multivoie de type Philips (PM 82 37 A/03) dans lequel nous avons raccordée des thermocouples de types K (Chromel-Alumel).

3 thermocouples Chromel-Alumel de 0,2 mm de diamètre, positionnés comme l'indique le schéma de la **Figure.6**, permettaient de suivre l'évolution des températures sur la plaque ou le porte substrat. (Les thermocouples 1E, 2E ,2E et 4E dont les soudures étaient pincées entre l'atomiseur le porte substrat).



**Fig.6:** Dispositif de principe de mesure de la température.

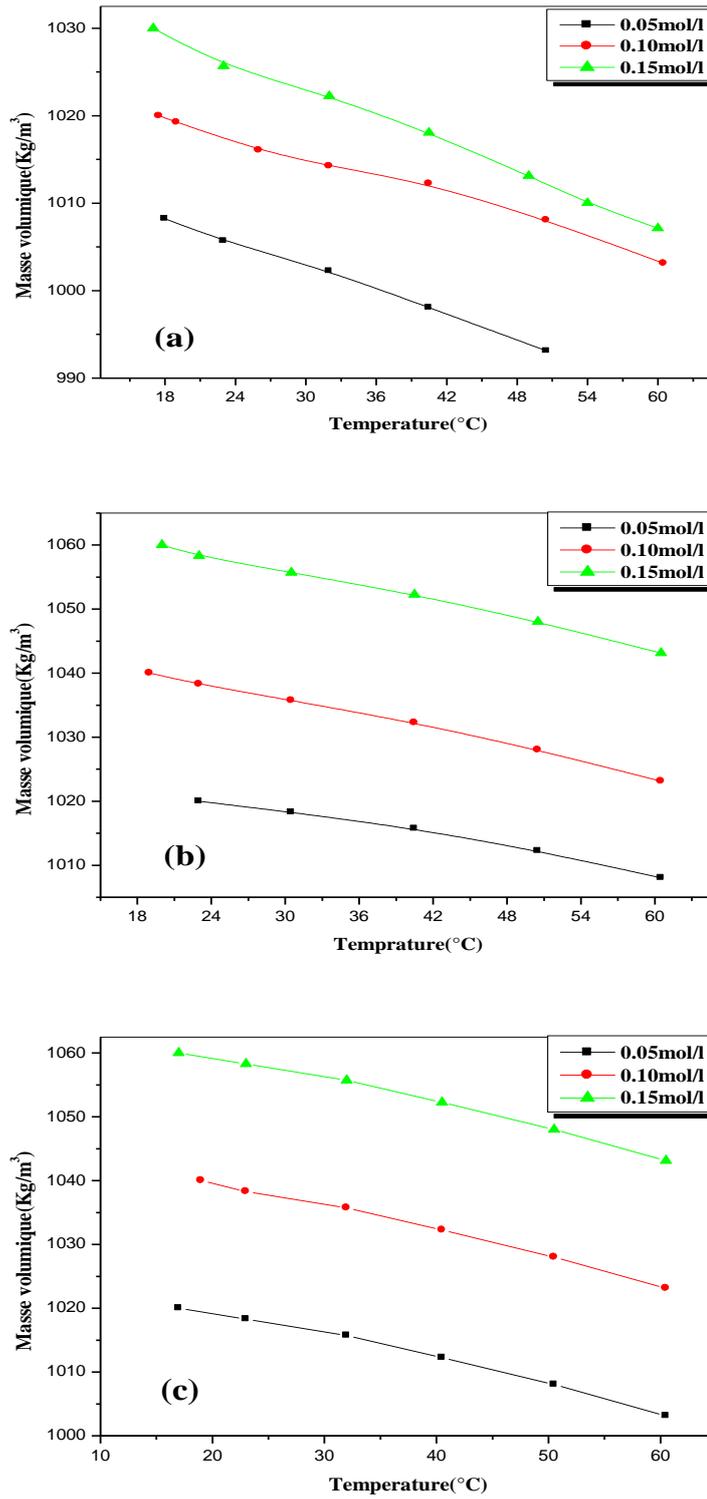
## II.5. Masse volumique

La masse volumique est une mesure comparative de la masse d'une substance par rapport du même volume d'eau à la même température. Donc on effectue cette mesure de la masse volumique pour les solutions par rapport du solvant utilisée (eau distillée ou le méthanol) à différentes températures.

Dans le **Tableau.2** et les figures (**Figure.7: a,b,c**), ont indiqués les résultats des mesures de la masse volumique des solutions d'acétate de zinc, chlorure de zinc et nitrate de zinc respectivement dissoutes dans et le méthanol et l'eau distillée.

<i>Solution</i> <i>T (°C)</i>	Acétate de zinc			Chlorure de zinc			Nitrate de zinc		
	Molarité (Mol/l)			Molarité (Mol/l)			Molarité (Mol/l)		
	0.05	0.10	0.15	0.05	0.10	0.15	0.05	0.10	0.15
25	795.6	800.6	835.6	814.0	838.0	862.0	794.0	814.0	784.0
30	790.6	795.6	820.6	809.0	833.0	857.0	789.0	809.0	849.0
35	785.6	790.6	805.6	804.0	828.0	852.0	784.0	804.0	844.0

**Tableau.2** : Les valeurs mesurées de la masse volumique ( $\text{Kg/m}^3$ ) en fonction de la température pour différentes molarités (Solvant : méthanol).



**Fig.7** : Les valeurs mesurées de la masse volumique en fonction de la température pour différentes molarités (eau distillée) :

- (a) Acétate de zinc
- (b) Chlorure de zinc
- (c) Nitrate de zinc.

***Partie.2 :******Elaboration et caractérisation des couches minces ZnO******II.1. Introduction***

Dans cette partie de ce chapitre nous décrivons le système de dépôt des couches minces de ZnO, tandis que dans la seconde partie nous présentons les techniques de caractérisations utilisées pour mesurer leurs différentes propriétés.

Dans ce chapitre nous portons un intérêt particulier à la technique de déposition des Couches minces par spray ultrasonique « pulvérisation ultrasonique ». Celle-ci est une alternative relativement simple qui utilise des moyens traditionnels et non coûteux [30,33]. Sa mise en œuvre est localement réalisable, ayant l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes comme celles des cellules solaires ou d'écrans plats. A partir des avantages cités précédemment nous avons sélectionné ce procédé d'élaboration et nous avons opté pour son utilisation dans notre travail.

***II.2. La technique spray ultrasonique :******II.2.1. Principe de la technique***

Une solution de différents réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température élevée du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés.

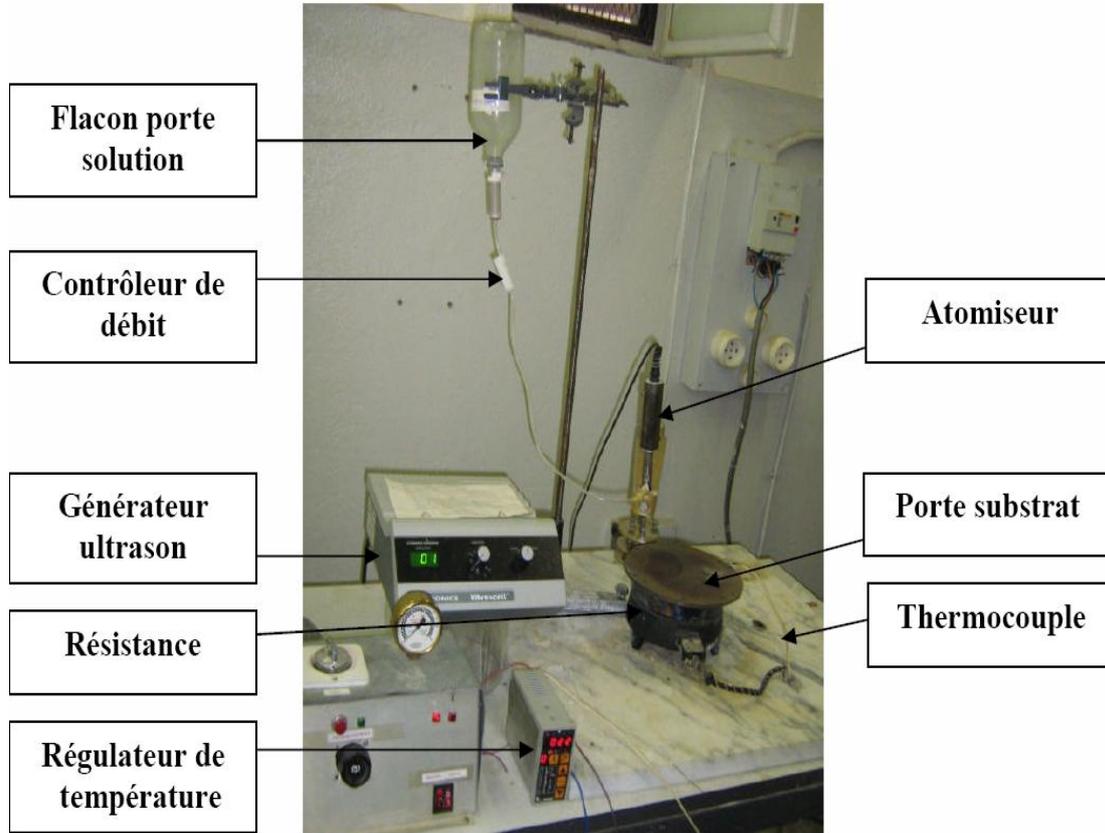
La procédure de déposition de couches minces peut être réalisée à l'air, ou dans une enceinte (Chambre de réaction) sous un vide, environ 50 Torr [50].

La description de la formation des films par la méthode de spray pyrolyse peut être résumée comme ;

- ✓ formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- ✓ décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat par réaction pyrolytique.

### II.2.2. Montage expérimental utilisé

Le dispositif de principe du système de dépôt que nous avons utilisé est illustré par la **Figure.8**.



**Fig.8** : Le dispositif complet de la technique Spray ultrasonique

### II.2.3. Description du rôle des éléments du montage :

#### II.2.3.1.préparation des substrats

Les principaux éléments du montage sont [36]:

➤ Un porte substrat :

C'est un plateau de diamètre  $25\text{cm}$ , chauffé par effet joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à une Thermocouple de type K (chromel-alumel). Cette température de régulation, dite de consigne peut être fixée de la température ambiante jusqu'à  $500^{\circ}\text{C}$ .

➤ Un flacon porte solution : alimente par l'intermédiaire d'un tuyau et par gravité un dispositif muni d'un bec.

- Un générateur d'une fréquence de 40 KHz relié au dispositif à ultrason : ce derniers permet de pulvériser la solution au niveau du Nozzle en un jet de gouttelettes très fines de 40 µm de diamètre. Il est placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.
- Dans notre travail, nous avons utilisé trois types de solution source :

Les solutions précurseur sont composées de méthanol ou l'eau distillé dans lequel on dissous dans une quantité choisie de l'une des substances chimiques suivantes :

- Acétate de Zinc ( $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ )
- Chlorure de zinc ( $Zn Cl_2$ )
- Nitrate de zinc ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )

### ***II.2.3.2. Choix du substrat de dépôt***

Les couches de ZnO étudiées sont déposées sur deux types de substrats [36] :

#### **1. Substrats en verre : (solide glass)**

Le choix du verre comme substrat de dépôt a été adopté en raison de :

- Bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ( $\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{ZnO}} = 7,2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat.
- Leur de l'effet de la température pour des raisons économiques
- Bonne transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible

#### **2. Substrats en silicium monocristallin :**

Ceux-ci sont adaptés pour la caractérisation optique dans le domaine de l'infrarouge, ou une résistivité élevée et une épaisseur relativement importante sont indispensables pour éviter, respectivement, l'absorption due aux porteurs libres et les effets d'interférence. Dans notre étude nous avons choisi ces substrats pour la détermination de l'indice de réfraction par ellipsométrie et éventuellement pour l'étude électrique de l'hétérojonction ZnO/C-Si.

### ***II.2.3.3. Nettoyage des substrats***

La qualité du dépôt et, par suite, celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat.

Son nettoyage est donc une étape très importante : 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 défauts de

planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante).

Pour effectuer une étude optoélectronique des couches minces de ZnO, nous avons utilisé des substrats en verre et en silicium monocristallin dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces de ZnO propres ; pour ce faire, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

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

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- Dégraissage dans un bain de trichloréthylène pendant 5min.
- Rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone pendant 15 min.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à Ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à l'Ultrason.
- Séchage à l'aide d'un séchoir.

Les substrats réactifs à l'air " cas de silicium" sont préalablement décapés par voie chimique dans un bain d'acide fluorhydrique, afin d'éliminer la couche d'oxyde ainsi produite. Cette opération est réalisée juste avant le dépôt afin d'éviter la formation d'oxyde durant le stockage du substrat [36].

### **II.3. Procédure de dépôt**

Juste après le nettoyage des substrats, la procédure du dépôt est effectuée selon les étapes suivantes :

On place le porte substrat au dessus d'une résistance électrique dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température. Pour éviter le choc thermique des substrats le porte substrat est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour les dépôts (250°C et 350°C). Lorsque la température préconisée atteinte, on fixe le débit de la solution, l'amplitude de l'onde sonore et le type de pulsation (dans notre travail nous avons utilisé des pulsations continues), 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.

En fin du processus de dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir lentement au dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermiques qui risquent de casser le verre, ensuite on récupère nos échantillons.

### ***II.3.1. Préparation de dépôt ZnO***

Dans ce travail, nous avons utilisé trois différents précurseurs contenant du zinc :

- Acétate de Zinc ( $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ )
- Chlorure de zinc ( $Zn Cl_2$ )
- Nitrate de zinc ( $Zn (NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )

Comme matériau source que nous avons dissous dans le méthanol et l'eau distillée (dissolvant) avec des différentes concentrations (0.05M, 0.1M, 0.15M).

Les conditions expérimentales de préparation des couches minces ZnO non dopée sont présentées dans le Tableau.3.

Les couches minces ont été déposées à deux température 250°C et 350°C pendant dix minutes.

### ***II.3.2. Conditions expérimentales***

Les conditions expérimentales d'élaboration des couches ZnO sont représentées sur le **Tableau.3**.

Nous avons utilisé six (06) séries d'échantillons. Les trois premiers (1a, 2a, 3a) se distinguent des trois dernières (1b, 2b, 3b) par la nature du dissolvant. Dans les premières, le dissolvant est du méthanol par contre dans les secondes nous avons utilisé de l'eau distillée.

Les solutions		La molarité (mol / L)	Le temps de dépôt (min)	Températures (°C)
L'acétate de zinc avec	le méthanol Série (1a)	0.05	10	250-350
		0.10		250-350
		0.15		250-350
	Eau distillée Série (1b)	0.05		250-350
		0.10		250-350
		0.15		250-350
Nitrate de zinc avec	le méthanol Série (2a)	0.05	10	250-350
		0.10		250-350
		0.15		250-350
	Eau distillée Série (2b)	0.05		250-350
		0.10		250-350
		0.15		250-350
Chlorure de zinc avec	le méthanol Série (3a)	0.05	10	250-350
		0.10		250-350
		0.15		250-350
	Eau distillée Série (3b)	0.05		250-350
		0.10		250-350
		0.15		250-350

Tableau.3 : Récapitulatif des conditions expérimentales du ZnO.

#### II.4. Les caractérisations physiques utilisées

Nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de zinc par des méthodes variées :

- L'Ellipsométrie pour les mesures des épaisseurs et de vitesse de croissance.
- La spectrophotométrie UV- VIS -NIR pour l'étude de la transmittance, le gap optique et l'indice de réfraction du film.
- La diffraction de rayons X (DRX), pour la caractérisation structurale.
- La technique de deux pointes pour les mesures électriques.

Nous présentons les différentes techniques auxquelles nous avons eu recours pour caractériser notre matériau [36].

### ***II.4.1.La caractérisation optique***

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques, d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques.

On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

- Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que photo et cathode- luminescence.
- Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que ; les mesures de transmittance et de réflectance, et les mesures ellipsométriques.

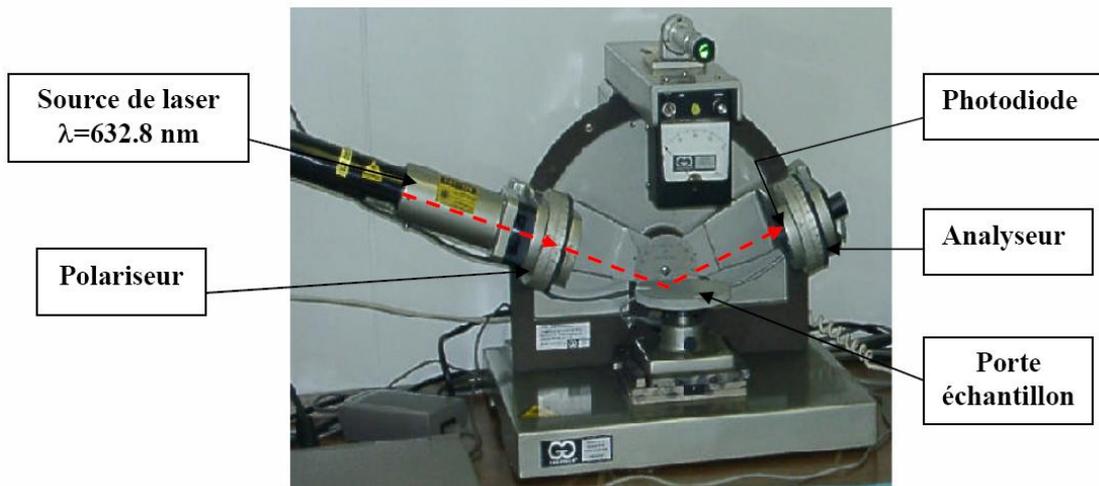
Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'indice de réfraction optique l'épaisseur du matériau et le gap optique [36,51].

#### ***II.4.1.1.L'ellipsométrie :***

Découverte au XIXe siècle avec les travaux théoriques de P. Drude [52], l'ellipsométrie s'est distinguée de la polarimétrie par Rothen depuis 1945. Vers les années 70, elle a connu un essor considérable avec l'avancée technologique des secteurs de l'informatique et de l'électronique permettant l'automatisation des mesures et l'exploitation complexe des mesures, en particulier pour l'étude, en temps réel, de la croissance d'une couche.

##### ***1. Le Principe de la mesure***

Une fois l'appareil est mis en marche, on fixe les bras du polariseur et de l'analyseur sur l'angle  $70^\circ$ , puis on déplace l'échantillon pour que le rayon réfléchi soit bien centré sur l'orifice de l'analyseur, à la fin on manœuvre les tambours du polariseur et de l'analyseur pour avoir une extinction maximale du rayon réfléchi au niveau du détecteur, et on relève les deux angles de l'analyse et de la polarisation, un logiciel est exploité pour calculer l'épaisseur de la couche et son indice de réfraction [53].



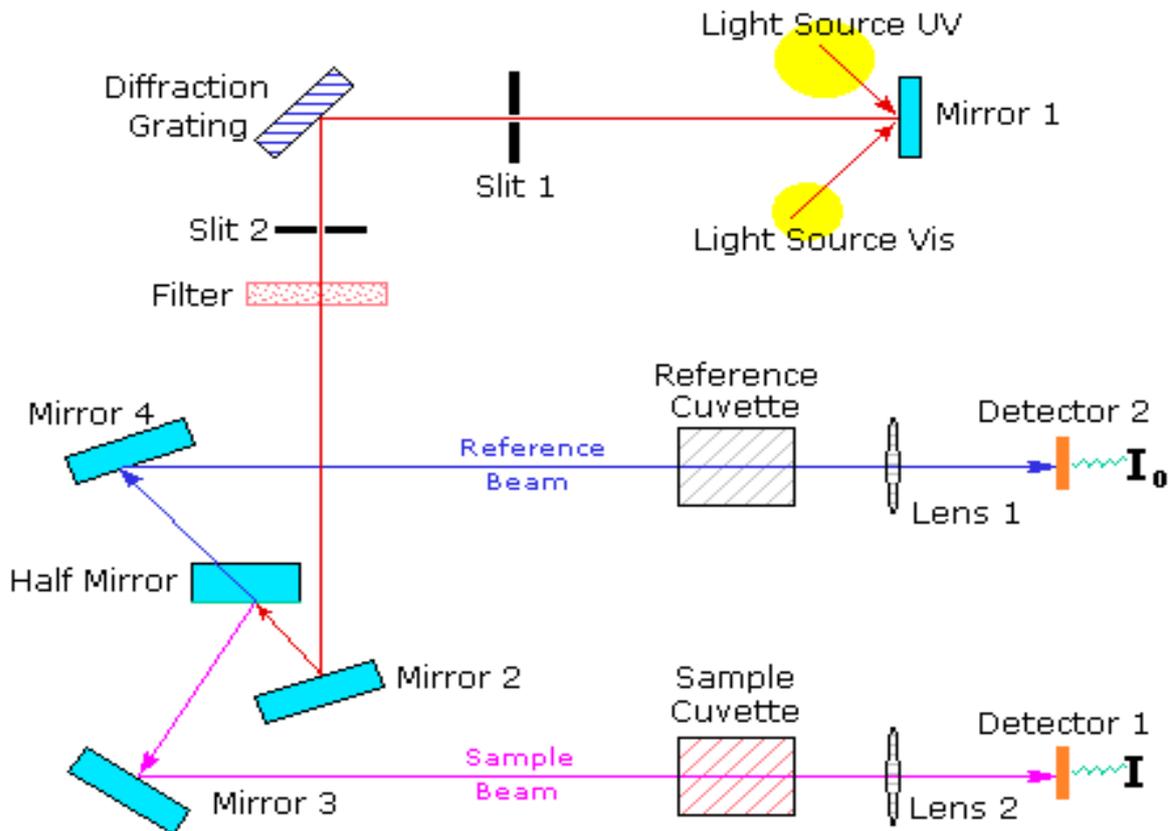
**Fig.9** : Ellipsométrie de type Controlab (He-Ne  $\lambda=6328\text{\AA}$ ).

#### **II.4.1.2. La spectroscopie UV-visible**

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées.

On peut distinguer les domaines suivants : Ultraviolet-Visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la **Figure.10**, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche de l'infrarouge (200-800nm).

En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de bande de valence et l'indice de réfraction.



**Fig.10 :** Représentation schématique du principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-Visible.

### II.4.1.3. Mesures des propriétés optiques

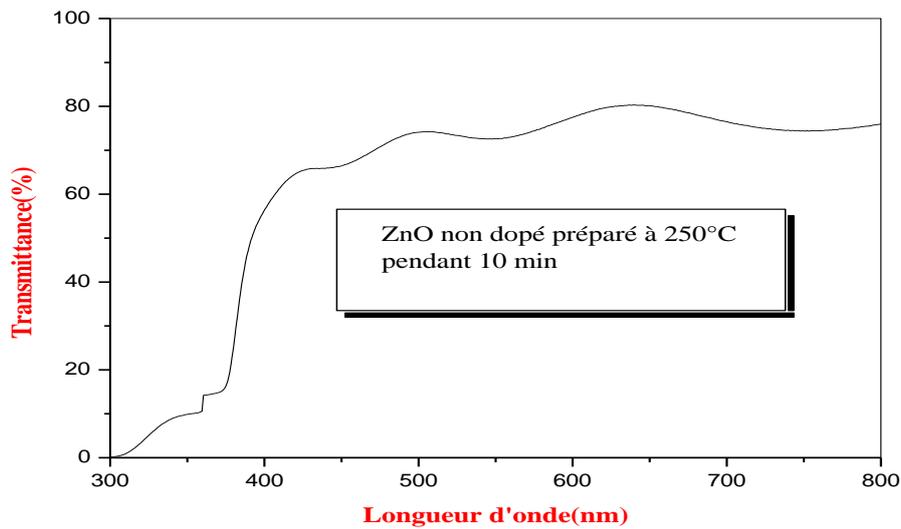
L'aspect le plus important d'une caractérisation de couche mince semi conductrice est l'étude de ses propriétés optiques (la transmittance, le gap d'énergie, l'énergie d'Urbach et l'énergie d'activation,....)

#### 1. Spectre de transmission

Pour déterminer la transmittance des couches minces de ZnO, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible de type (UV-3101 PC SHIMADZU) à double faisceau, l'un pour la référence, l'autre pour l'échantillon ; travaillant dans la gamme UV-VIS-NIR. Nous avons enregistré des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible. L'exploitation de ces courbes nous permet de déterminer l'épaisseur du film, ainsi que ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la queue de bande de valence et l'indice de réfraction [51].

Sur la **Figure.11**, nous avons rapporté une allure typique des spectres obtenus dans l'un de nos films, ou nous distinguons deux domaines :

- Un domaine des grandes longueurs d’onde, ou la transmittance présente une série de franges d’interférences dues aux réflexions multiples dans la couche. Ce domaine nous permettra de déterminer l’épaisseur de la couche et son indice de réfraction.
- Le second domaine, ou la transmittance commence à décroître rapidement, nous servira pour la détermination du seuil d’absorption optique. Notons que pour les couches (ZnO) étudiées, ce domaine se situe dans la transition Visible-UV (≈400nm).



**Fig.11 :** Spectre de transmittance d’une couche mince ZnO non dopé préparé à 250°C pendant 10min

### 1.1. Epaisseur de la couche

Dans le cas où la couche est épaisse d’une part et lisse d’autre part, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d’interférences comme on l’a déjà signalé avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d’onde.

Soit  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  les longueurs d’ondes de deux maxima consécutifs, et  $T_{M1}$  et  $T_{M2}$ , les transmissions respectives,  $T_m$  la transmission du minima qui se trouve entre les deux **Figure.12**. L’épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation (II.1) :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \tag{II.5}$$

Les indices de réfraction  $n_1$  et  $n_2$  de la couche pour les longueurs d’onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont tirés de la relation :

$$n_{12} = [N + (N^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2} \tag{II.6}$$

$S$  : indice de réfraction du substrat

Et  $N_{1,2}$  peut être calculé par la relation :

$$N = 2S \cdot \left[ \frac{(T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m} \right] + \left( \frac{S^2 + 1}{2} \right) \quad (\text{II.7})$$

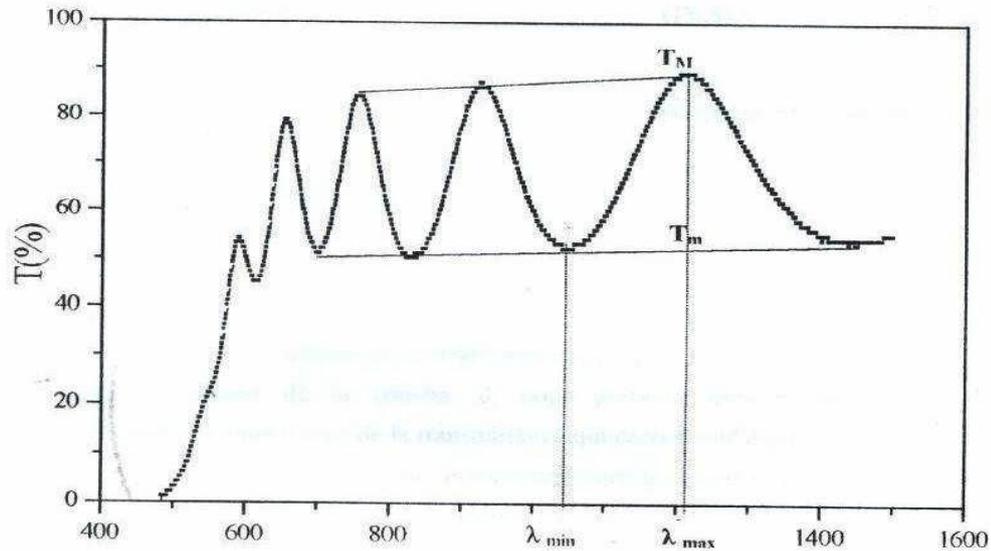


Fig.12 : Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur.

### 1.2. Le Coefficient d'absorption

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour chaque valeur de la transmission en (%) qui correspond à une énergie par la loi de Beer-Lambert. On définit par la suite le gap optique  $E_g$ .

Selon la loi de Beer-Lambert :

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (\text{II.8})$$

Où:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-ad} = \frac{T}{100} \quad (\text{II.9})$$

$d$  : épaisseur de l'échantillon.

$T$  : transmission mesurée.

$I_0$  : L'intensité de la lumière incidente.

$I$ : l'intensité lumineuse transmise.

$\alpha$  : le coefficient d'absorption de la couche. Cette relation peut s'écrire :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{I}{T} \quad (\text{II.10})$$

Et si l'on exprime  $T$  ( $\lambda$ ) en %, cette expression devient :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{100}{T} \right) \quad (\text{II.11})$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant la réflexion à toutes les interfaces ; air/couche, air/substrat et couche/substrat [54].

### ***1.3. Détermination de la largeur de la bande interdite (le gap ou le seuil d'absorption optique)***

Dans le domaine de forte absorption ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), la relation reliant le coefficient d'absorption  $\alpha$  à l'énergie des photons  $h\gamma$  est donnée par [55.56] :

$$(\alpha h\gamma)^{\frac{1}{2}} = B(h\gamma - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.12})$$

Où :

$B$  : est une constante .

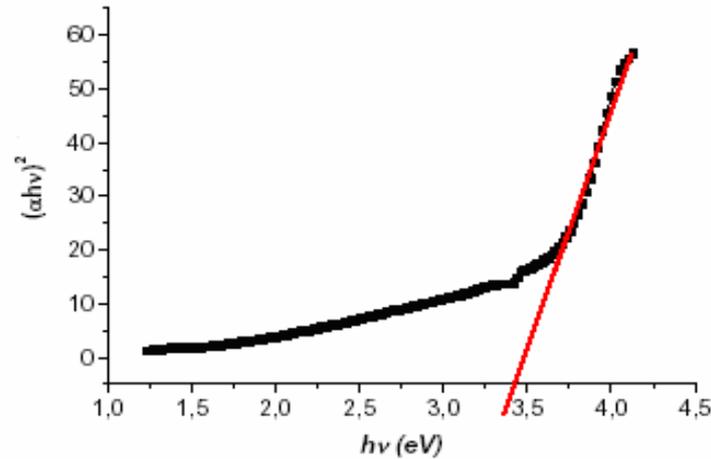
$E_g$  : définit le seuil d'absorption optique

$h\gamma$  : L'énergie d'un photon

La représentation graphique de  $(\alpha h\gamma)^{1/2}$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E = h\gamma$  (sachant que  $h\gamma(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{Å})}$ ) et que l'on prolonge la partie linéaire de  $\alpha^2$  jusqu'à

l'intersection avec l'axe des abscisses, c'est -à-dire :

Pour  $\alpha = 0$ , on obtient la valeur de  $E_g$ . **Figure.13.**



**Fig.13** : Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$  pour une couche mince de ZnO.

## II.4.2. La Caractérisation structurale

### II.4.2.1. La diffraction des rayons X :

La diffraction de rayons X (DRX) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Ce dernier lieu que sur la matière cristalline, on parle aussi de radiocristallographie.

Pour les matériaux non cristallins, on parle de diffusion. Ces mesures de (DRX) sont indispensables pour identifier les phases cristallines des matériaux synthétisés.

Les rayons X sont produits par décélération d'électrons dans une cible métallique et par excitation des électrons des niveaux profonds des atomes de la cible.

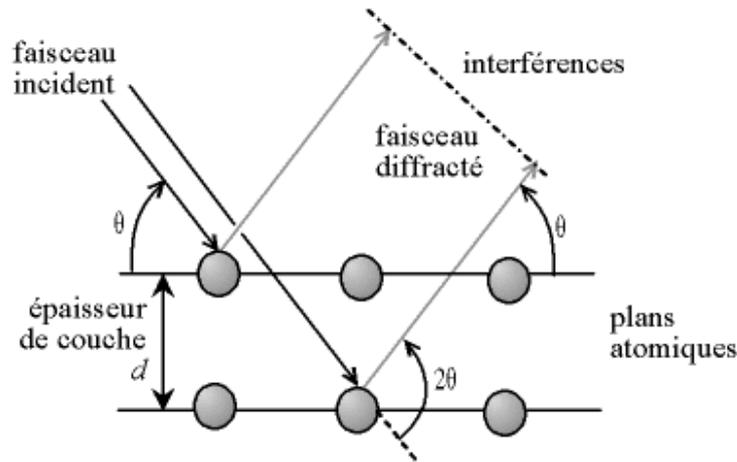
La radiation émise par une cible de cuivre bombardée par des électrons donne un pic intense ( $K_{\alpha}$ ) à  $1,5418\text{\AA}$ , c'est celui-ci qui est habituellement utilisé dans les caractérisations structurales par rayons [57].

### II.4.2.2. Loi de Bragg

Si l'on calcule les directions dans lesquelles on a du signal, **Figure.14**, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple : si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle  $d$  la distance entre ces plans, alors les interfaces sont conductrices si :

$$2d \sin(\theta) = n.\lambda \quad (\text{II.13})$$

Où :  $\theta$  est la moitié de la déviation,  $n$  est un nombre entier appelé «ordre de diffraction», et  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X.



**Fig.14** : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller ( $hkl$ ), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. Ainsi, chaque matériau sera caractérisé par une série de pics qui correspondent aux réflexions dues à ses divers plans atomiques.

Le dépouillement se fait à l'aide des fiches (ASTM) contenant la structure cristalline de chaque matériau avec l'ensemble des raies (en fonction de l'angle  $\theta$ ) et leurs intensités relatives.

Dans notre étude, nous avons utilisé un diffractomètre de type :

- BRUKER - AXS type D8 Figure.15; les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation CuK, ayant une longueur d'onde de 1.541838 Å, avec une tension d'accélération de 30kV et un courant de 40 mA [36].



**Fig.15** : diffractomètre de type (BRUKER - AXS type D8).

### *II.4.2.3. Détermination des propriétés*

#### *structurale*

#### *1. Taille des gains*

A partir du spectre donné par diffraction des rayons X et en servant de la relation de Scherrer:

$$D = \frac{(0.9\lambda)}{\beta \cos\theta_{hkl}} \quad (\text{II.14})$$

La taille des gains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir de la raie la plus intense du spectre de diffraction. Afin de s'assurer de ces valeurs de la taille des grains de nos films, nous avons utilisé la relation (II.10) [58,59].

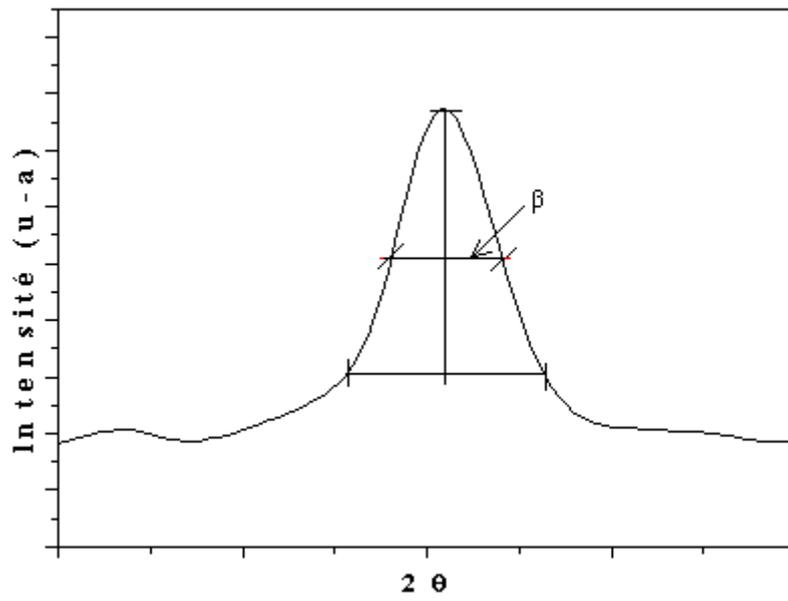
Où :

$D$ : est la taille des grains dans l'échantillon (en nm)

$\lambda$  : La longueur d'onde du faisceau de rayon X (Å)

$\theta$ : est l'angle de diffraction

$\beta$ : est la largeur à mi-hauteur de pic de diffraction exprimée en radian, **Figure.16**.



**Fig.16 :** Illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

## **Chapitre : III**

### ***Résultats et Discussions***

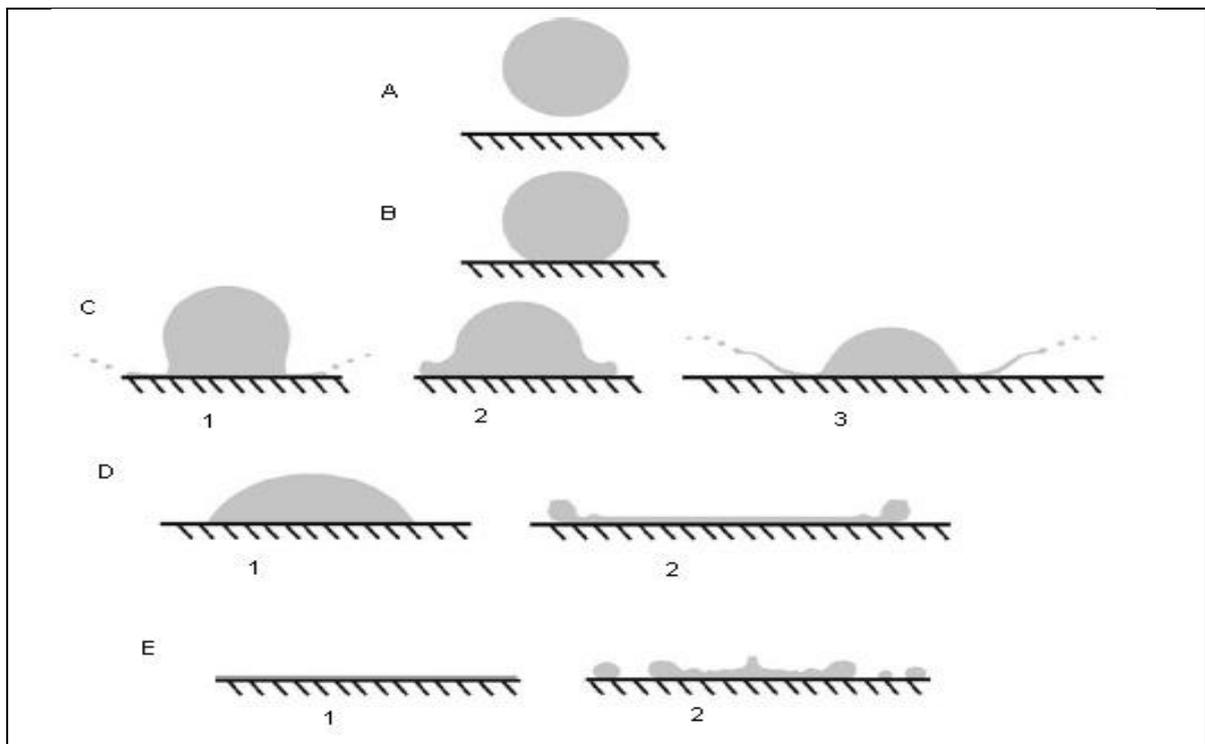
**Partie.1 :**  
**Résultats et discussions des propriétés**  
**thermophysiques des solutions**

### III.1.Introduction

Dans le cas de déposition de couche minces par la méthode spray pyrolytique, basée sur l'impact de gouttes liquides impures, de dimensions variables, sur une surface (substrat) plane et chauffée. Comme le montre la **Figure.1**, après l'impact, la goutte prend la forme d'une sphère tronquée (B) puis s'étale (C) avant d'arriver à un maximum (D). Durant la phase d'étalement la goutte peut éclater en une éclaboussure (C1, C3). La goutte s'étale jusqu'au diamètre maximum. Il est aussi possible que le système solide/liquide soit complètement mouillant et que la goutte soit constamment en train de s'étaler sur la surface (E1). Dans le cas contraire, la goutte ayant atteint le diamètre maximum (D2), va revenir en arrière, plus ou moins vite laissant des gouttes en arrière (E2) [5].

L'impact de cette goutte est influencé par plusieurs paramètres, tel que la vitesse et la taille de la goutte, la nature du liquide et en particulier sa tension superficielle ( $\sigma$ ), sa viscosité ( $\mu$ ) et les propriétés de substrat (température, nature de substrat...) donc la connaissance de la variation de la viscosité et de la tension superficielle des solutions utilisées avec les conditions expérimentales modulables, telles que, la température du substrat et la concentration du sel dans le solvant (molarité). Ces paramètres de la goutte sont aussi influencés par la température de l'air entre le bec et le substrat.

Pour pouvoir suivre les influences de ces divers paramètres sur le phénomène de déposition, nous allons étudier chaque paramètre à part.



**Fig.1 :** Évolution de l'impact de la goutte sur le substrat [5].

### III.2. Viscosité

L'influence de la viscosité sur les résultats de l'impact de la goutte et son étalement est primordiale. En changeant la viscosité du fluide, le travail des forces de frottement visqueux est modifié. Les gouttes, lors de l'impact sont donc plus ou moins freinées, et l'énergie cinétique d'impact est davantage dissipée lorsque la viscosité est plus grande. Une viscosité plus élevée donne un diamètre d'étalement de la goutte plus faible, ce qui génère une concentration de la matière plus dense tandis qu'une faible viscosité a tendance de produire une répartition de la matière plus homogène sur le substrat.

Les Figures (**Figure.2 : a, b, c**) montrent les variations de la viscosité des solutions d'acétate de zinc, de chlorure de zinc et de nitrate de zinc respectivement dissous dans l'eau distillée en fonction de la température pour différentes molarités.

#### III.2.1. Cas d'un solvant de la solution : Eau distillée

La viscosité d'une solution précurseur dépend de la concentration du sel dans le solvant (molarité) et de la température. Les résultats des mesures effectuées qui sont représentées sur les figures: 2 (a, b, c), montrent que la viscosité augmente avec la concentration pour les trois cas étudiés indépendamment de la température. Pour chacune des concentrations la viscosité diminue avec l'accroissement de la température.

Comme il n'existe pas de relation rigoureuse liant la viscosité avec la température pour les solutions, nous nous sommes référés à l'approximation d'Andrade qui est citée précédemment. Pour rendre ces évolutions plus simples à être utilisées nous avons apportés des approximations sous la forme d'une loi de puissance reliant la viscosité à la température de la forme :  $\mu = A \exp(B/T)$  [8].

Les résultats des approximations des mesures sont reportés sur le tableau (**Tableau.1**) pour une gamme de température variant de 15°C jusqu'au début de l'évaporation.

<i>Molarité (mol/l)</i> <i>Solution</i>	<b>0.05</b>	<b>0.10</b>	<b>0.15</b>
<b>Acétate de zinc</b>	0.0054exp(-1536.22/T)	0.0078exp(-1442.18/T)	0.0133exp(-1297.19/T)
<b>Chlorure de zinc</b>	0.0094exp(-1381.76/T)	0.0091exp(-1401.23/T)	0.0090exp(-1419.20/T)
<b>Nitrate de zinc</b>	0.0074exp(-1448.48/T)	0.0073exp(-1462.82/T)	0.0128exp(-1303.65/T)

**Tab .1 :** Relations des approximations de viscosité dynamique avec la température pour les trois solutions utilisées (solvant : eau distillée).

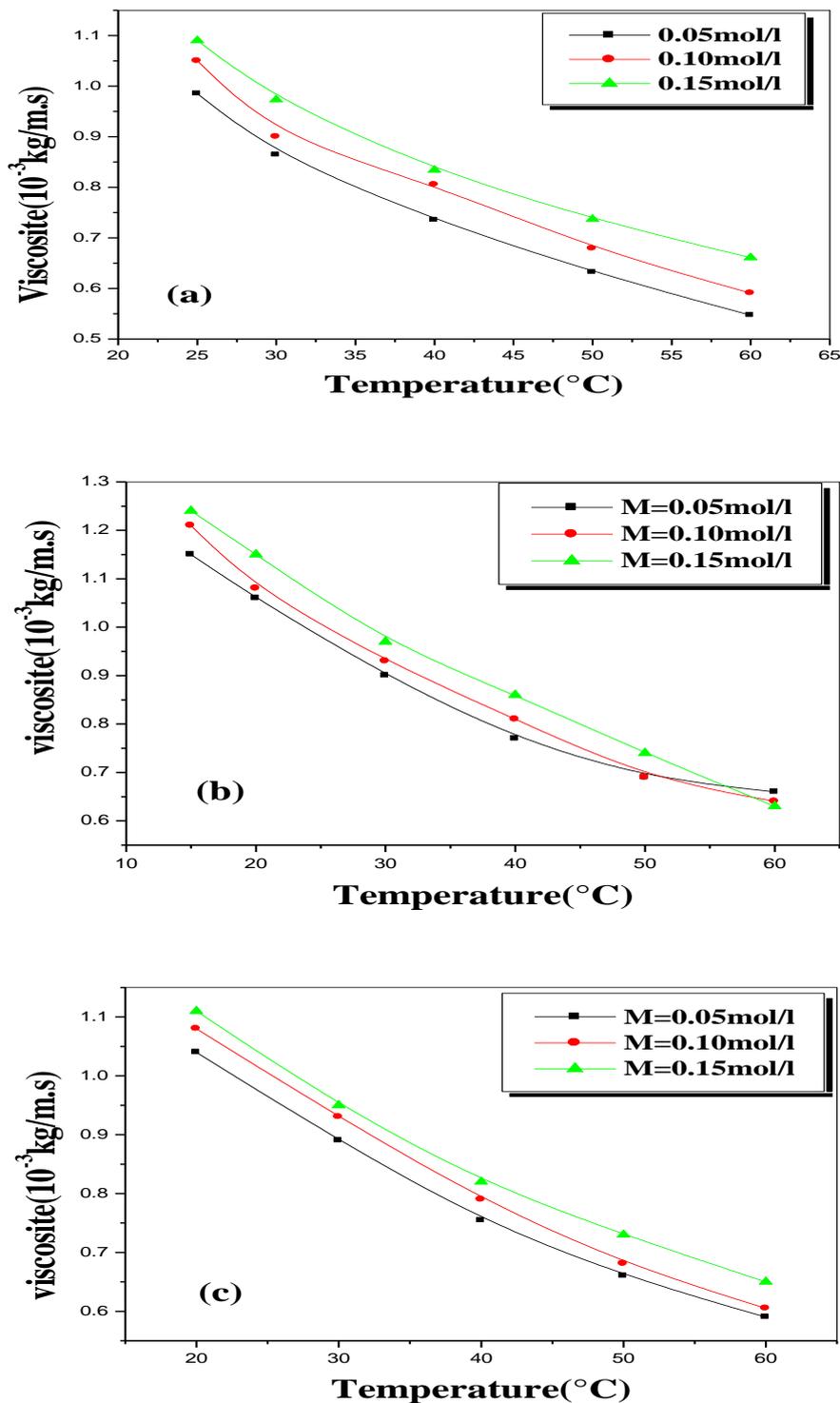


Fig.2 : Variation de la viscosité en fonction de température pour différentes molarités et différentes sources :

- (a) Acétate de zinc
- (b) Chlorure de zinc
- (c) Nitrate de zinc.

Les figures suivantes présentent les valeurs mesurées de la viscosité dynamique pour les trois concentrations en fonction de la température des solutions d'acétate de zinc, de chlorure de zinc et nitrate de zinc dans le cas d'un autre solvant, le méthanol.

### **III.2.2.cas d'un solvant de la solution : Méthanol**

Les mesures de la viscosité des solutions utilisées ou le solvant est le méthanol sont présentées dans la figure (**Figure.3 : a, b, c**). Comme la température d'évaporation du méthanol à l'air libre est faible, relativement à celle de l'eau, nous avons limité la température de chauffage à  $T_{\max}=36^{\circ}\text{C}$ . L'allure de ces courbes, est identique au premier cas, elle montre que la viscosité des solutions augmente avec la concentration mais une augmentation de la température de  $15^{\circ}\text{C}$  à  $36^{\circ}\text{C}$  provoque sa diminution pour toutes les solutions.

Dans cette gamme de température explorée, nous pouvons approximer la variation de la viscosité avec la température par une variation linéaire.

La viscosité des trois solutions étudiées ou le solvant est l'eau distillée est faible, et ces valeurs sont très proches, avec un petit écart entre eux ou la solution de chlorure de zinc avec l'eau distillée est plus visqueuse par rapport au d'autre solution (acétate de zinc et le nitrate de zinc). Par contre dans le cas ou le solvant est le méthanol, la solution de nitrate de zinc est le plus visqueuse puis le chlorure de zinc et l'acétate de zinc sont toujours les moins visqueux.

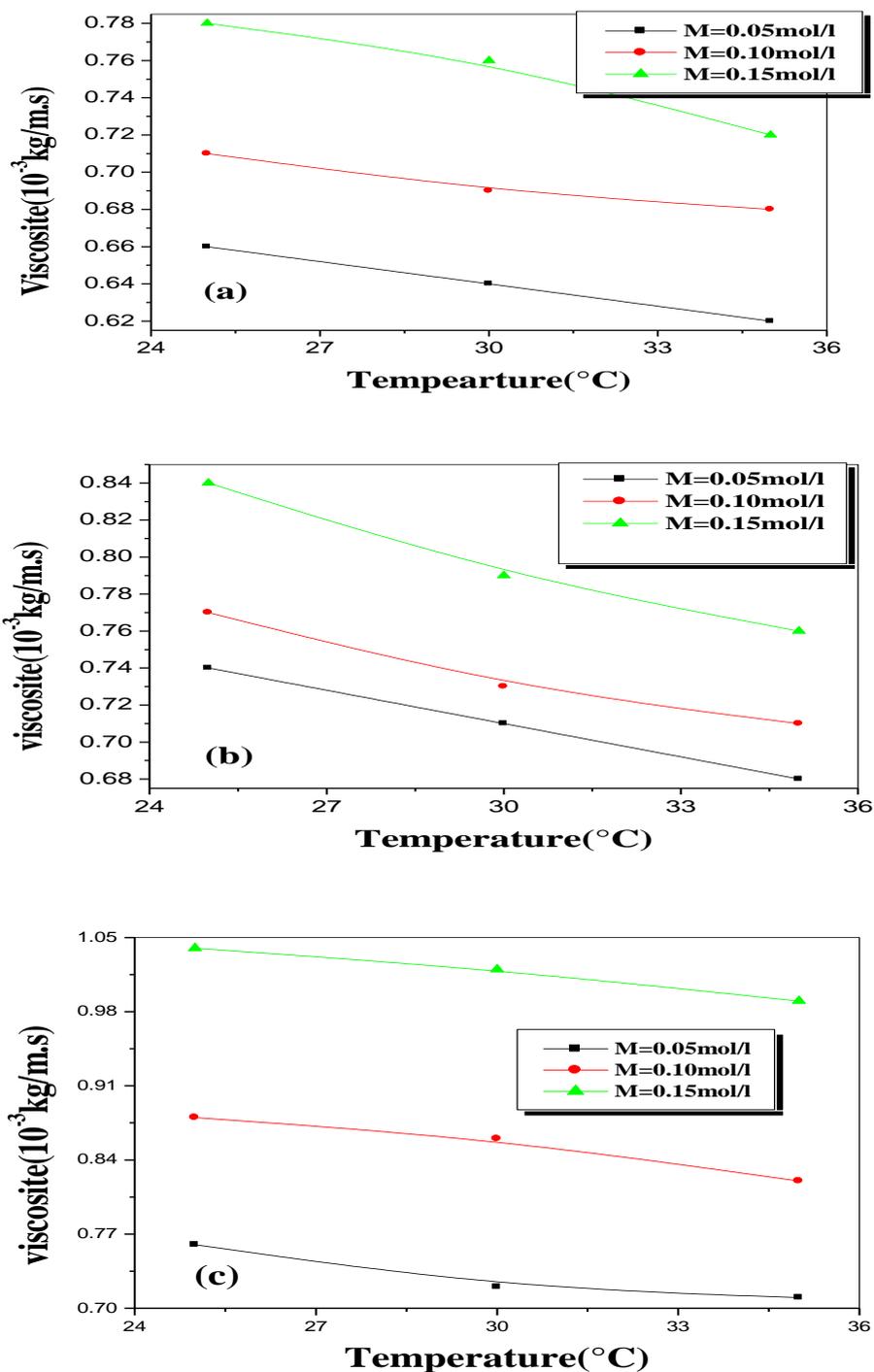


Fig.3 : Variation de la viscosité en fonction de température pour différentes molarités et différentes sources :

- (a) Acétate de zinc
- (b) Chlorure de zinc
- (c) Nitrate de zinc.

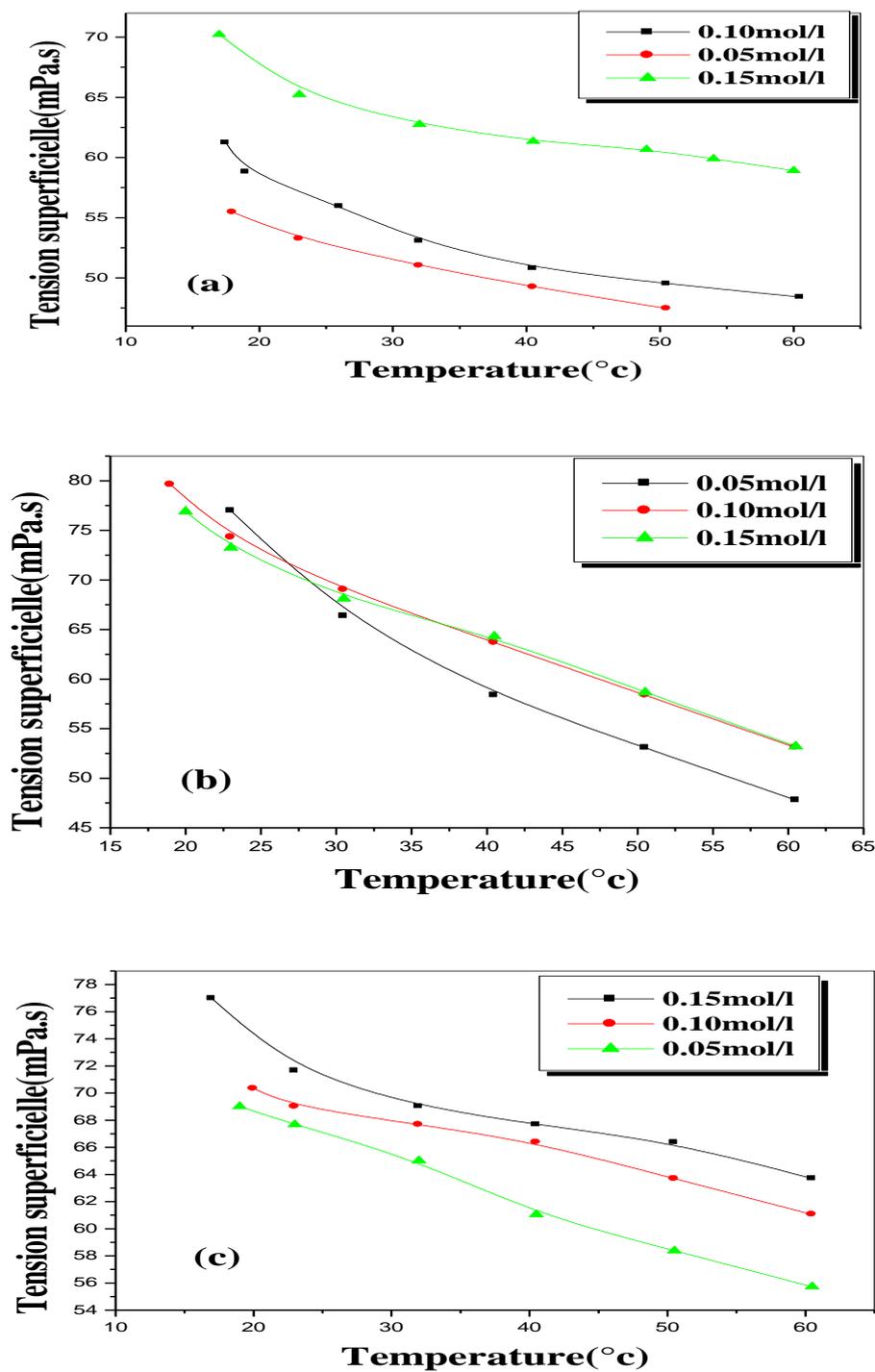
### ***III.3.Tension superficielle***

La tension de surface intervient directement sur le résultat de l'impact de la goutte sur la surface du substrat. En effet, en changeant la tension de surface on change aussi la mouillabilité du système [5]. Ce phénomène de mouillabilité peut être un des facteurs déterminant dans la cinétique de croissance des films et la taille des grains.

#### **III.3.1.cas d'un solvant de la solution : *Eau distillée***

Sur la figure (**Figure.4 : a, b, c**) nous avons rapporté, respectivement les variations de la tension superficielle des solutions d'acétate de zinc (**a**), de chlorure de zinc (**b**) et du nitrate de zinc (**c**) dissous dans l'eau distillée en fonction de la température pour différentes molarités.

La figure montre que la tension superficielle augmente avec l'augmentation de la concentration du sel et décroît avec l'augmentation de la température pour les trois solutions étudiées.



**Fig.4 :** Variation de la tension superficielle en fonction de température pour différentes molarités et différentes sources :

- (a) Acétate de zinc
- (b) Chlorure de zinc
- (c) Nitrate de zinc.

**III.3.2.Cas d'un solvant de la solution : Méthanol**

La variation de la tension superficielle des solutions d'acétate de zinc, chlorure de zinc et nitrate de zinc dissous dans le méthanol en fonction de la température et de la concentration sont présentée dans la figure (**Figure.5 : a, b, c**).

La présentation des résultats de variation de la tension superficielle avec la température et pour différentes molarités montre que la tension superficielle est très sensible à la concentration de la solution utilisée. Pour les trois solutions d'acétate de zinc, de chlorure de zinc et nitrate de zinc la tension superficielle décroît avec l'augmentation de la température et augmente avec l'augmentation de la concentration.

La comparaison entre les résultats de mesures de la tension superficielle des trois solutions utilisées avec les deux solvants montre que les valeurs de la tension superficielle de la solution chlorure de zinc avec l'eau distillée et le méthanol est plus grand par rapport au nitrate de zinc et acétate de zinc pour les différentes concentrations.

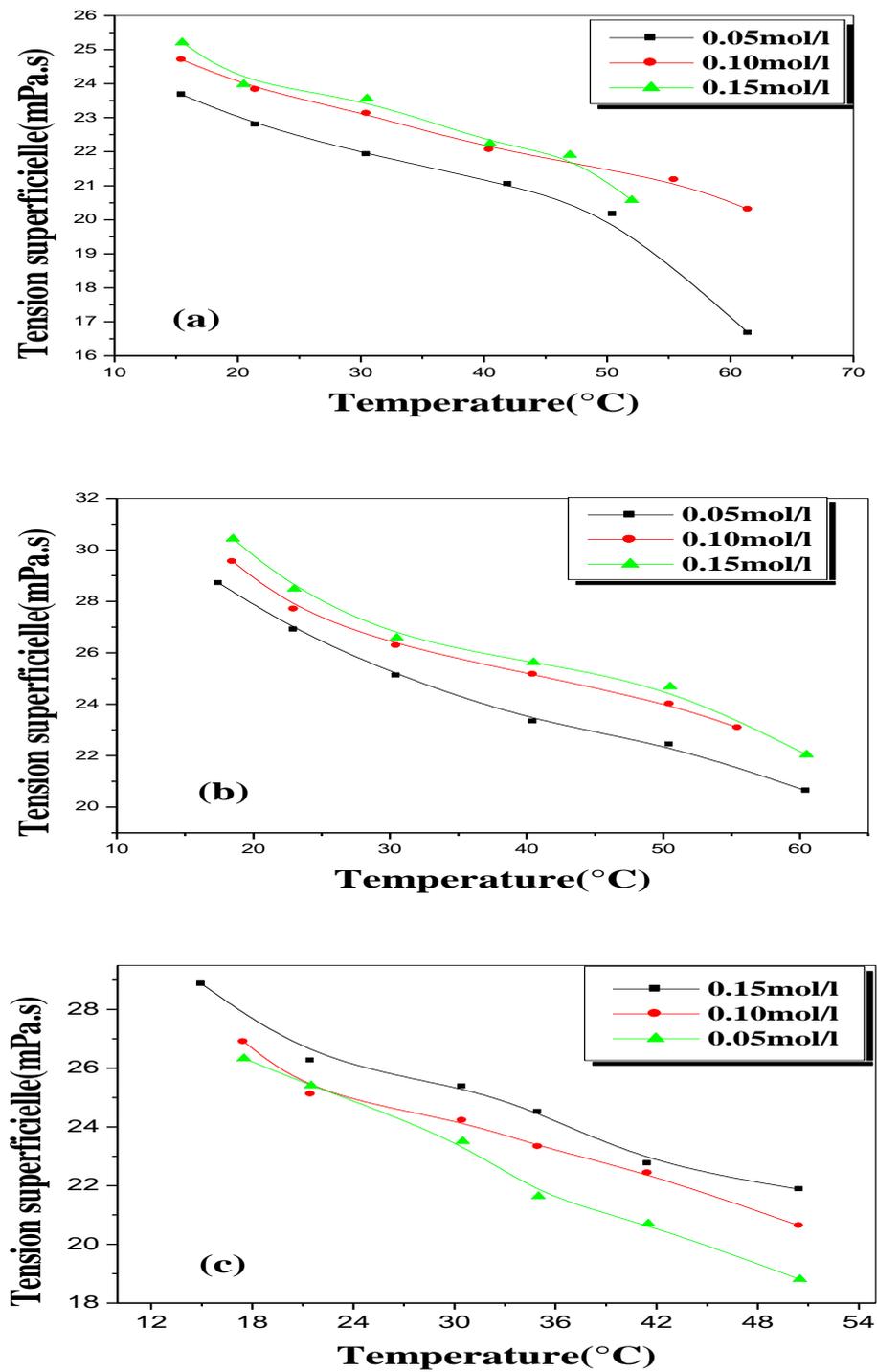
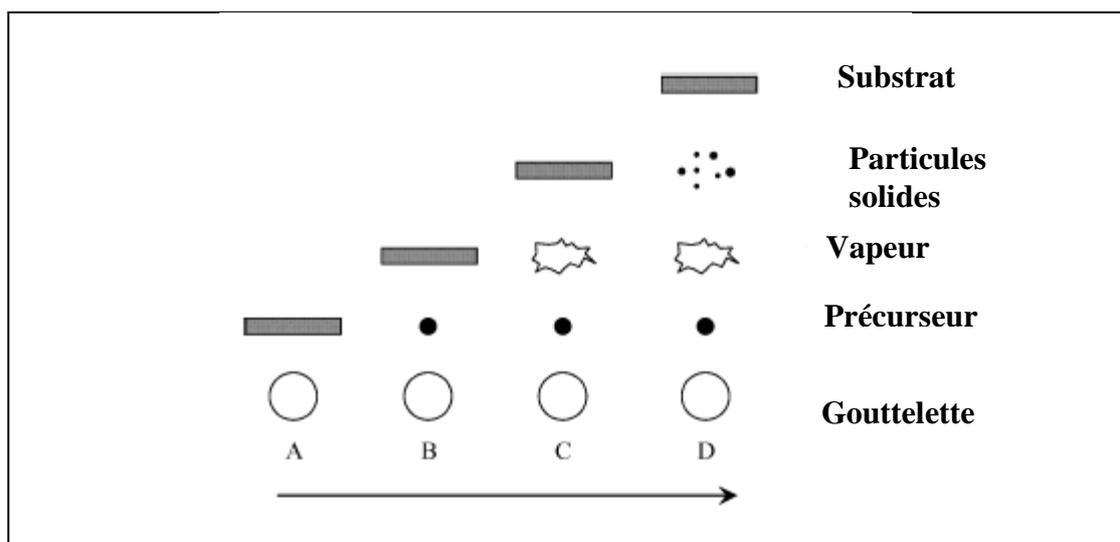


Fig.5 : Variation de la tension superficielle en fonction de température pour différentes molarités et différentes sources :

- (a) Acétate de zinc
- (b) Chlorure de zinc
- (c) Nitrate de zinc.

### III.4. Température

Le spray pyrolyse implique nombreux processus se produisant soit simultanément ou successivement, la génération des gouttelettes et le transport, l'évaporation du solvant, l'impact des gouttelettes sur la surface du substrat chauffée puis la décomposition thermique des précurseurs. La descente de température est impliquée dans tous les processus cités, sauf dans la génération des gouttelettes. En conséquence, la température de surface du substrat est le principal paramètre qui détermine la morphologie des couches et ces propriétés. En augmentant la température, la morphologie du film peut changer la structure dense à une microstructure poreuse. Dans de nombreuses études la température de dépôt est le plus important paramètre dans la pulvérisation pyrolytique. Les propriétés des films déposés peuvent être variées et contrôlée par l'évolution de la température des dépôts. Dans le régime des températures plus basses (processus A) la goutte éclaboussures sur le substrat et se décompose (**Figure. 6**). À des températures plus élevées (processus B) le solvant s'évapore complètement pendant le vol de la goutte et le précurseur impact le substrat, où la décomposition se produit. Au même des températures plus élevées (processus C) le solvant s'évapore également avant la goutte atteinte le substrat, ensuite, le sel de la solution fond et s'évapore sans décomposition et la vapeur se diffuse au substrat. Au plus haute température (cours D) le précurseur se vaporise avant d'atteindre le substrat et, par conséquent, les particules solides sont formées après la réaction chimique dans la phase gazeuse. Il est estimé que le processus A et D donne des films non adhérents [60].



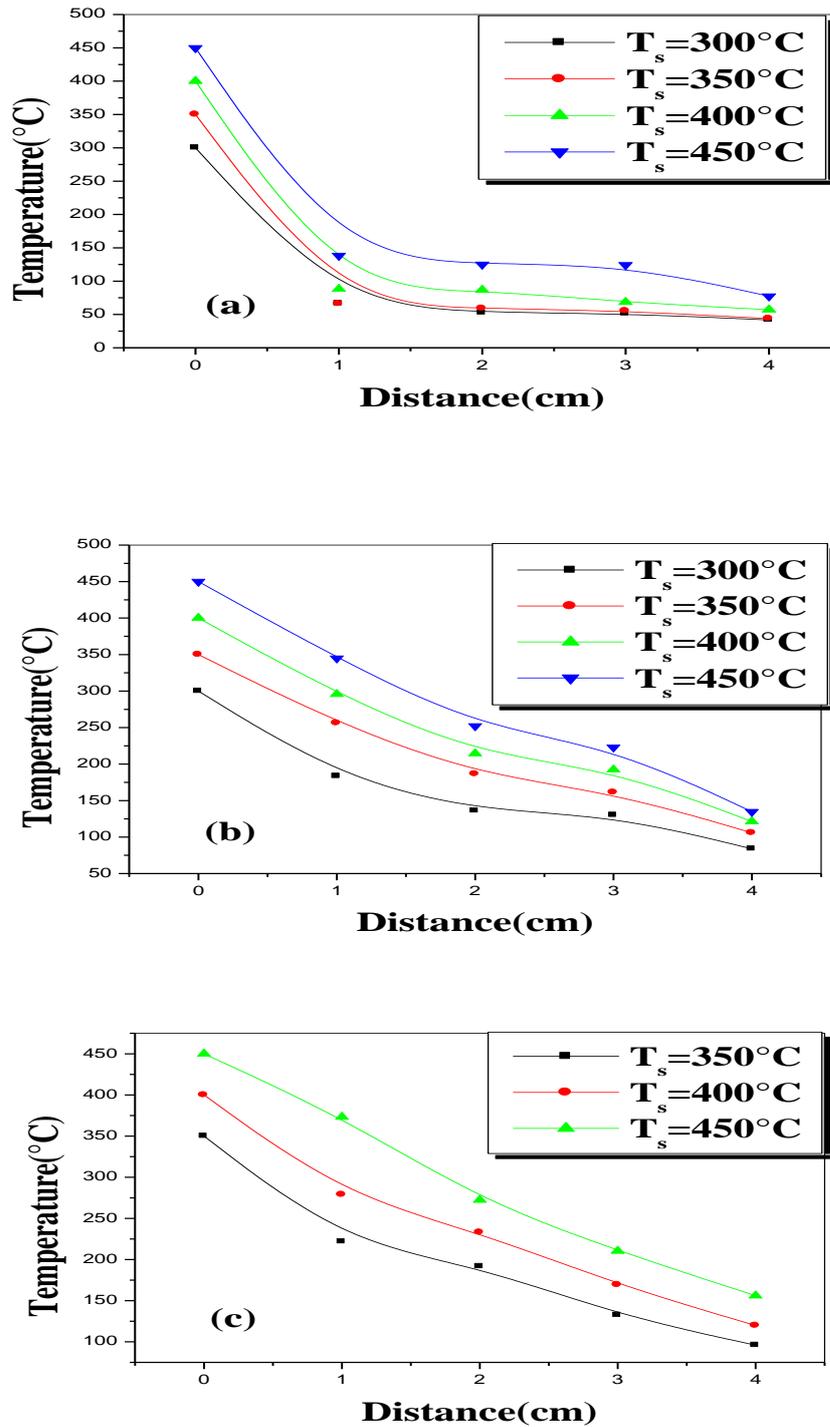
**Fig.6 :** Description des procédés de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat.

Pour cette raison nous avons effectuées des mesures axiales de la variation du température entre le bec et substrat pour différentes positions .Le rayon du porte substrat ( $R=20\text{Cm}$ ), on a porté uniquement les températures le long de l'axe vertical (la distance entre le bec et le porte substrat  $h$  ( $h=5\text{cm}$ )) dans les trois plans de mesures  $r=0$ , l'axe de symétrie du porte substrat,  $r=R/2$ ,  $r=R$  la frontière du porte substrat.

La température de la surface du porte substrat  $T_s$  a été changée dans la gamme  $300\text{-}450\text{ }^\circ\text{C}$ .

La figure (**Figure.7 : a, b, c**), montre l'évolution de la température dans la position  $r=R$  (**a**),  $r=R/2$  (**b**) et  $r = 0$  (**c**) au dessus du porte substrat. Les courbes de température pour les trois positions choisis sur le substrat, présentent une diminution de la température qu'est plus rapide pour la courbe (a).Sa valeur devient ensuite constante au bout de 50% d'hauteur ( $H=2\text{cm}$ ) à des température de  $40\text{-}80^\circ\text{C}$  et de  $90\text{-}140^\circ\text{C}$ , pour les position  $r=R$  et  $r=R/2$ .Par contre pour  $r=0$  la température décroître jusqu'à une température entre  $100\text{-}150^\circ\text{C}$  pour les différentes températures posées du porte substrat.

Donc l'étude de l'évolution de température le long de la hauteur bec-substrat, montre que cette évolution a la même allure pour les trois positions mais qu'il y a une différence significative entre les trois courbes (pour les différentes températures posées du porte substrat), que pour la position  $r=R$  ou nous avons placée les thermocouple à la frontière du substrat, on remarque que la diminution de la température est plus vite par rapport au  $r=0$  ou centre du porte substrat. Celle-ci est causée par l'effet de l'écoulement froid latéral qui provoque une diminution rapide de température dans la zone inférieure du bec et à la frontière du porte substrat ou le mouvement d'air (température ambiante) influe plus sur l'évolution de la température.



**Fig.7** : Mesure des évolutions de la température dans l'espace substrat-bec ( $Y=1-4$  cm)

pour différentes températures du substrat  $T_s$ :

- (a) Au bord du porte substrat ( $r=R$ ),
- (b) Position moyenne du porte substrat ( $r=R/2$ ),
- (c) Au centre du porte substrat ( $r=0$ ).

## Partie.2 :

## Résultats et discussions des propriétés des couches minces de ZnO

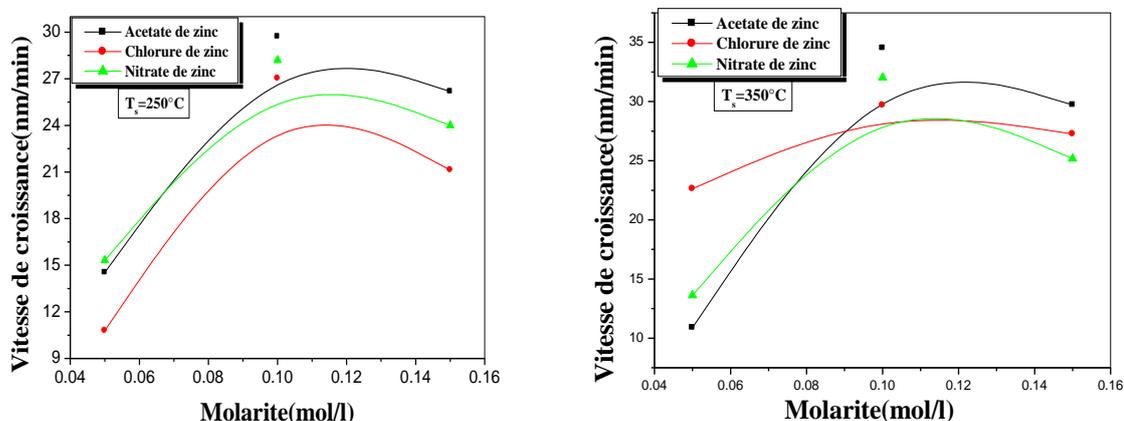
### III.1. Introduction :

L'objet de cette partie est de présenter les résultats obtenus dans ce travail concernant l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) non dopés déposées par la technique de spray ultrasonique.

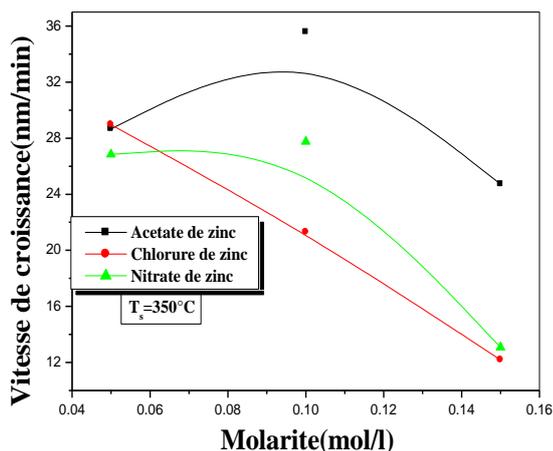
Généralement, les propriétés des couches minces, varient en fonction des paramètres de dépôt tels que, la température du substrat, l'épaisseur de la couche, la molarité et le type de la solution précurseur. L'influence de chaque paramètre de dépôt sur la cinétique de croissance, les différentes propriétés structurales et optiques ont été étudiées.

Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques. La diffraction des rayons X pour l'étude de la structure, la taille des grains. La transmission optique dans l'UV-visible pour la détermination des propriétés optiques fondamentales, en l'occurrence, le gap optique et l'indice de réfraction.

### III.2. Cinétique de croissance des films :



**Fig.8** : Variation de la vitesse de croissance des films ZnO non dopés obtenus par différents précurseurs dissous dans l'eau distillée.



**Fig.9** : Variation de la vitesse de croissance des films ZnO non dopés obtenus par différents précurseurs dissous dans du méthanol.

Sur la **Figure.8** nous avons rapportées pour trois précurseurs (acétate de zinc, chlorure de zinc et nitrate de zinc) dissous dans l'eau distillée avec deux températures du substrat (250°C et 350°C), la variation de la vitesse de croissance en fonction de la molarité. D'après la figure on constate que la vitesse est très sensible à la molarité et à la nature de précurseur. Pour l'ensemble, la vitesse de croissance varie dans une gamme très étroite située entre 35 et 10nm/min. Par contre dans la **Figure.9** les trois précurseurs sont dissous dans le méthanol pour une température du substrat  $T_s=350^\circ\text{C}$ , la vitesse de croissance varie dans la gamme de 36 et 12nm/min.

### III.3.Caractérisations Optiques :

Les mesures optiques peuvent être utilisées pour déterminer de nombreux paramètres caractérisant un matériau par exemple le degré de transparence d'une couche mince, le gap d'énergie, le type de transition (directe ou indirecte),...etc.

#### III.3.1.Variation de la transmittance avec les paramètres de dépôt :

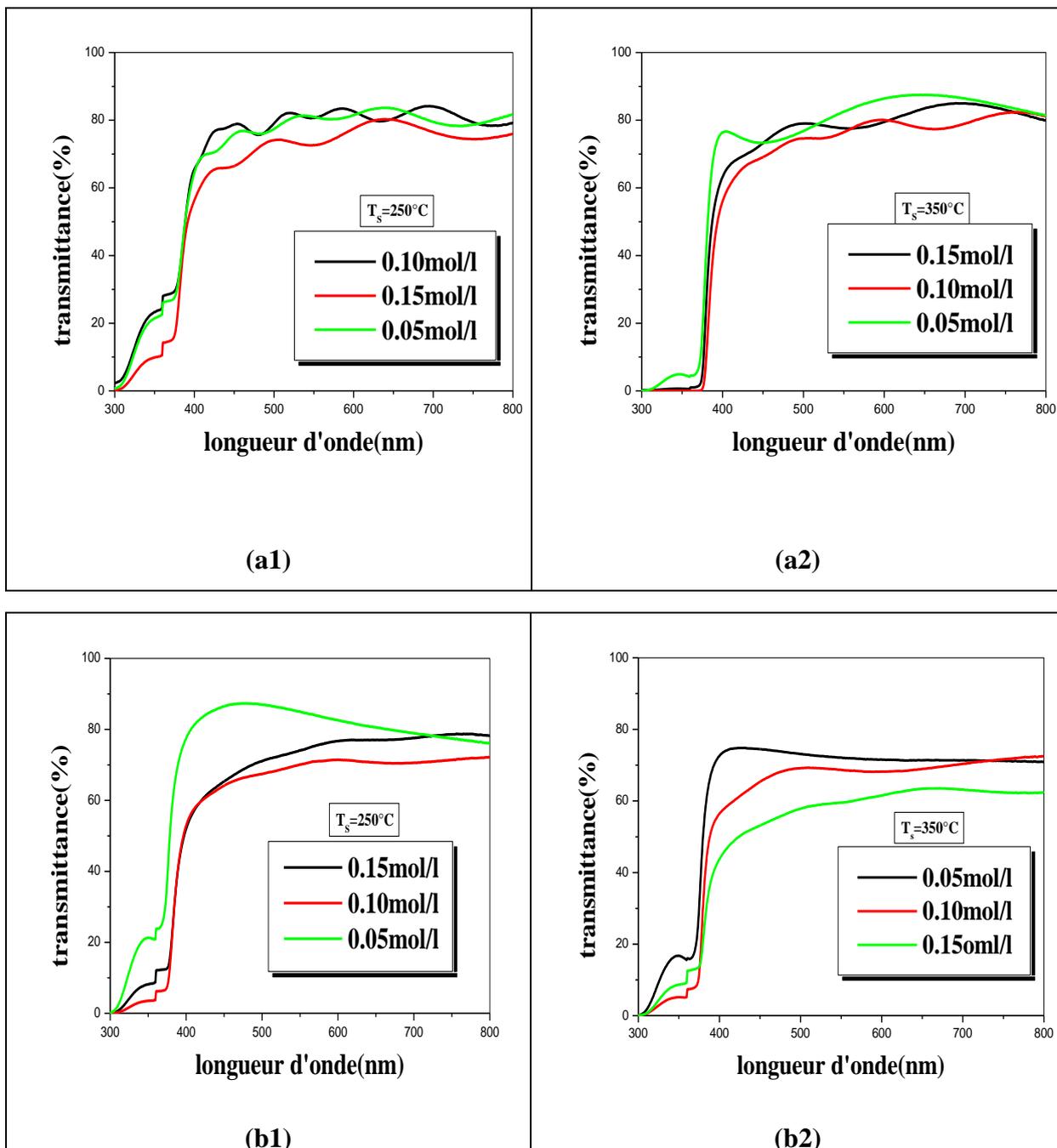
Sur Les figures suivantes sont regroupés les spectres de transmission dans la gamme de 300 à 800 nm obtenus dans différents films d'oxyde de zinc (ZnO) déposé sur un substrat en Silicium. L'allure générale des spectres se ressemble dans les figures de transmittance, ils sont composés de deux régions:

- ✚ Une première région de forte transmission située entre 400et 800 nm. La valeur trouvée pour le coefficient de transmission est de l'ordre 80 % pour les couches minces de ZnO Préparées à partir de l'acétate de zinc, cette valeur est comparable à celles

rapporté par plusieurs auteurs. Ceci confère aux couches minces de ZnO le caractère de transparence dans le visible. L'épaisseur de nos films se situe entre 1.1 et 2.9  $\mu\text{m}$ , on devrait par conséquent observer des franges d'interface dans cette région dues aux réflexions multiples entre les deux interfaces des films, ces franges seraient d'autant plus serrées que le film est plus épais. Par contre, pour les précurseurs le chlorure de zinc et le nitrate de zinc les valeurs du coefficient de transmission sont de l'ordre 40-70 % et 50-80% respectivement. Les épaisseurs des films sont situées entre 1.0-2.9  $\mu\text{m}$  pour le chlorure de zinc et entre 1.0–2.7  $\mu\text{m}$  pour le nitrate de zinc avec les deux solvants (l'eau distillé et le méthanol). On devrait observer dans cette région une absence de ces franges d'interface dans ces échantillon indique que leur épaisseur n'est pas uniforme et que leur surface libre est rugueuse comme on peut le voir sur la **Figure.11**. Cette rugosité cause, d'une part, la diffusion de la lumière et d'autre part, détruit la condition d'interface des ondes réfléchies.

- ✚ Une second région de forte absorption dans le domaine UV ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ). Cette région correspond à l'absorption fondamentale dans les films de ZnO due à la transition électronique inter bande. Elle est exploitée pour la détermination de l'énergie du gap  $E_g$  selon la méthode détaillée dans le chapitre précédent.

Acétates de zinc :

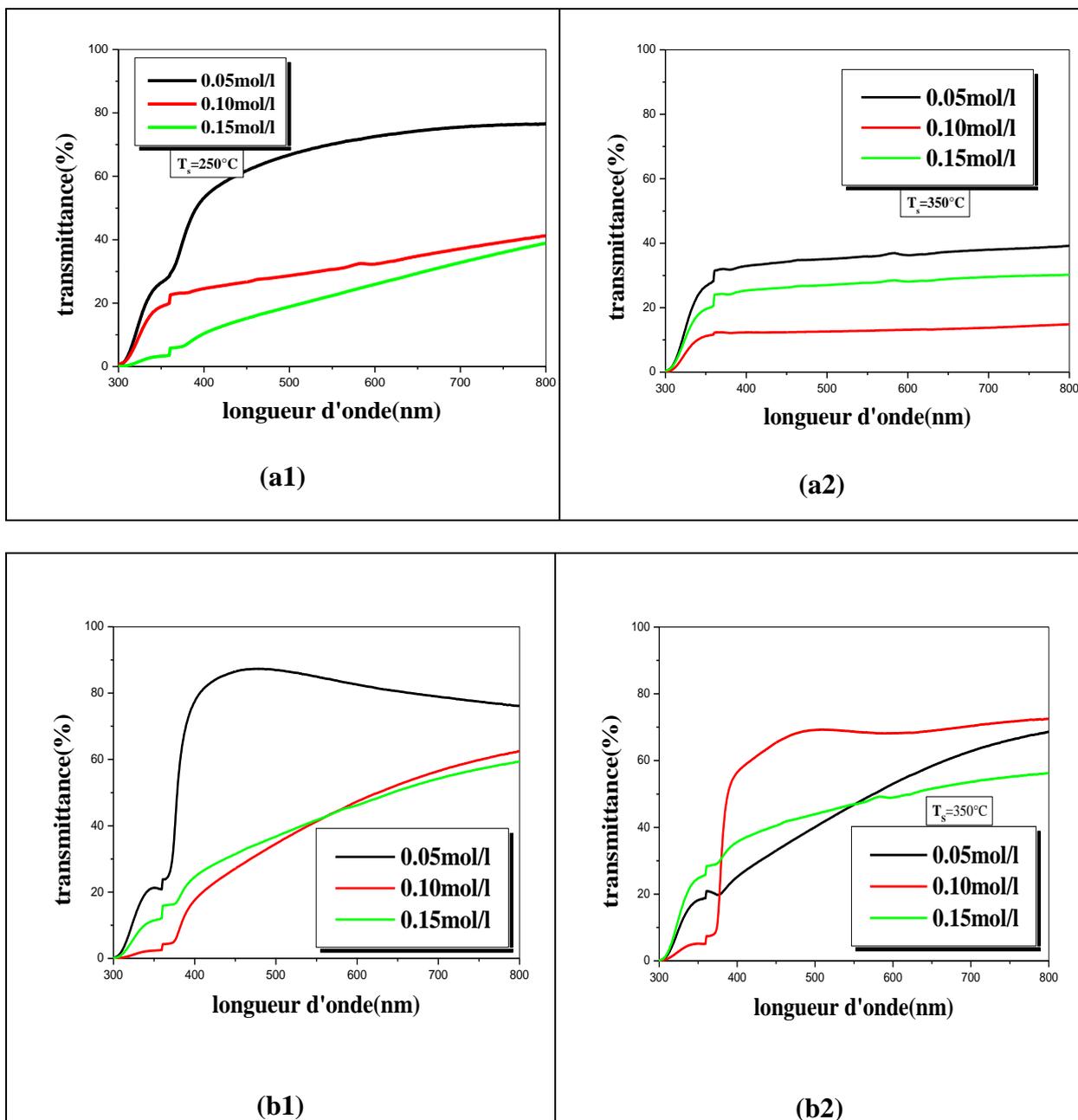


**Fig.10 :** Variation de la transmittance optique en fonction de la longueur d'onde pour différentes molarités et les deux températures du substrat pour les deux solvants.

**a1, a2)** Méthanol

**b1, b2)** Eau distillée

Chlorure de zinc:

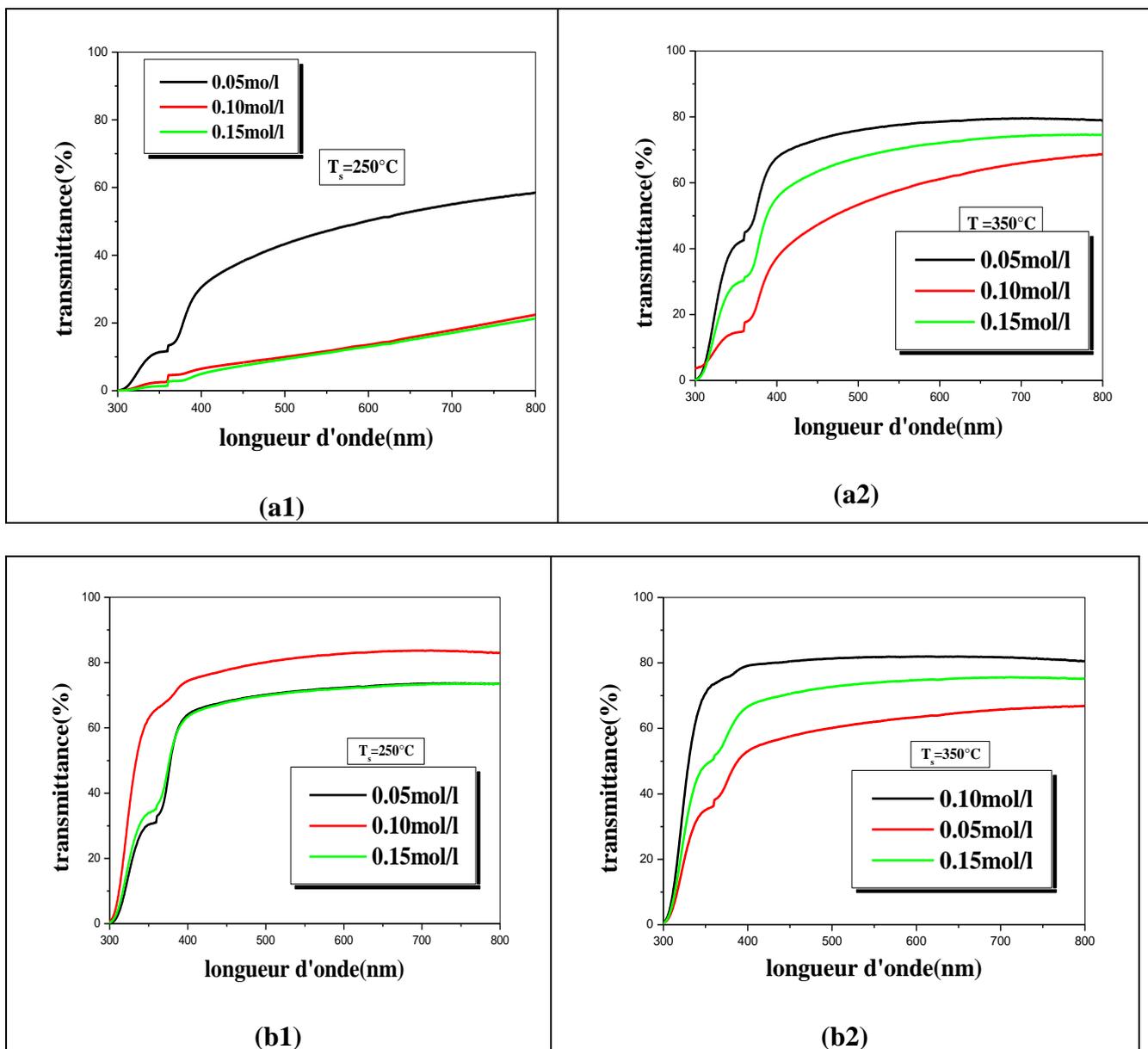


**Fig.11** : Variation de la transmittance optique en fonction de la longueur d'onde pour différentes molarités et les deux températures du substrat pour les deux solvants.

**a1, a2)** Méthanol

**b1, b2)** Eau distillée

Nitrate de zinc:



**Fig.12 :** Variation de la transmittance optique en fonction de la longueur d'onde pour différentes molarités et les deux températures du substrat pour les deux solvants (Nitrate de Zinc).

**a1, a2)** Méthanol

**b1, b2)** Eau distillée

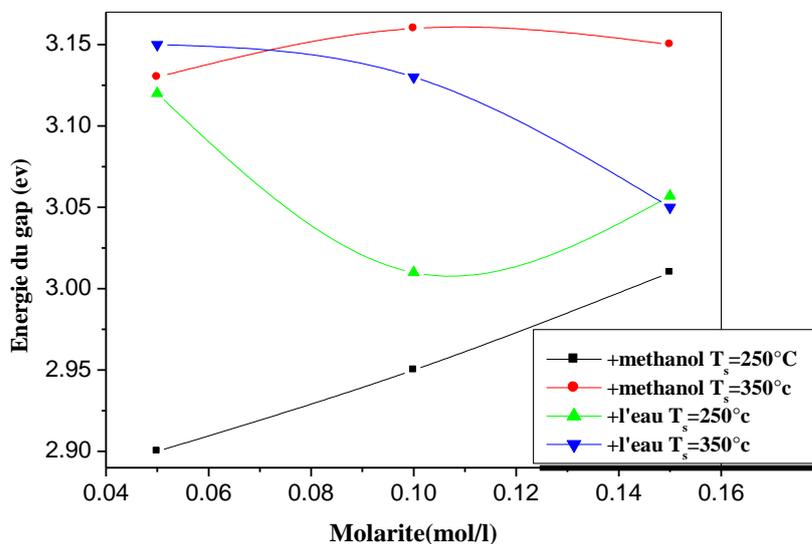
Les résultats de la transmittance montrent que les films déposés à partir l'acétate de zinc dissous dans le méthanol présentent les meilleurs résultats de la transmittance (80%). L'apparition de ces franges est due aux réflexions multiples au niveau des surfaces film/air et film/substrat. Ceci traduit que les films déposés avec l'acétate comme précurseur et le méthanol comme solvant peuvent donner des films uniformes et lisses. Contrairement aux autres précurseurs les films sont rugueux. D'autres part, le film déposé à partir le chlorure de zinc dissous dans l'eau présente les films le moins transparent ils ont une couleur blanchâtre ce qui être du à la forme de la phase  $Zn(OH)_2$  au lieu de  $ZnO$

En effet, lorsqu'on utilise le chlorure ou le nitrate de zinc comme précurseurs, la transmission décroît avec la molarité. Ceci est compréhensible car l'épaisseur du matériau déposé dans ces conditions renferme beaucoup d'impuretés et de défauts, ce qui augmentera son absorption. Celle-ci dépend de la longueur d'onde et est exprimée par le coefficient d'absorption  $\alpha(\lambda)$ . Ces effets sont conformes à la loi de beer-Lambert qui exprime les variations de la transmittance avec l'épaisseur et la longueur d'onde ( $T \propto \exp(-\alpha(\lambda) d)$ ).

### III.3.2. Variation du gap d'énergie avec les conditions de dépôt :

A partir des spectres de transmission nous avons déduit le gap optique des films de  $ZnO$  élaborés à partir de conditions différentes.

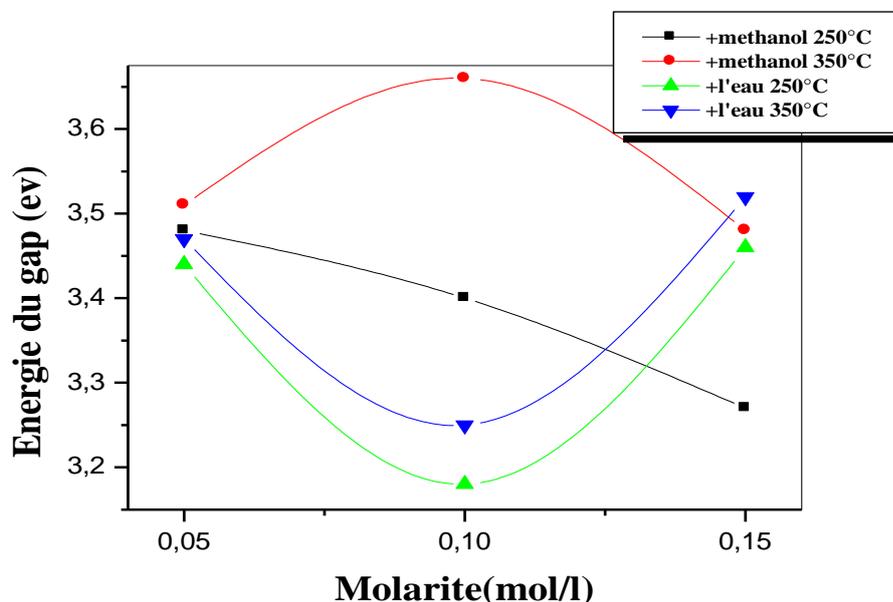
*Acétates de zinc :*



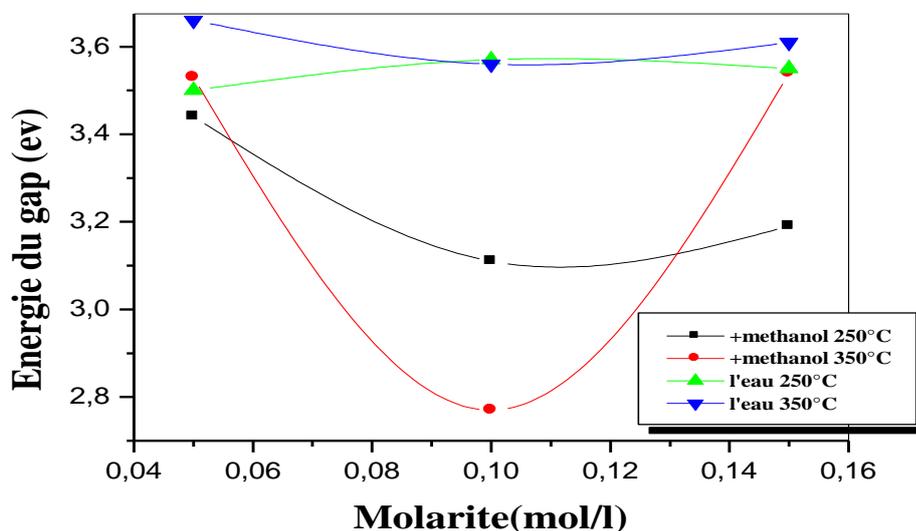
**Fig.13** : La variation de l'énergie du gap avec la variation de condition de dépôt.

On remarque que, les films déposés avec l'eau distillée comme solvant ont un gap faible (de 3.10à 2.90eV). Cependant, les films déposés avec le méthanol comme solvant présentent des gaps proche de ZnO stœchiométrie. La réduction du gap optique avec l'eau comme solvant peut être due à la présence de la phase Zn (OH)<sub>2</sub> dans les films.

**Chlorure de zinc:**



**Fig.14 :** La variation de l'énergie du gap avec la variation de condition de dépôt.  
*Nitrate de zinc:*



**Fig.15 :** La variation de l'énergie du gap avec la variation de condition de dépôt.

Comme on peut le voir sur les figures, il y a une influence des conditions de dépôt sur le gap d'énergie. La **Figure.13**, montre l'évolution de l'énergie du gap pour les différentes molarités (0.05, 0.10, 0.15 mol/l) préparées à partir de la solution d'acétate de zinc dissous dans le méthanol et l'eau distillée.

On voit que l'énergie du gap augmente avec l'augmentation de la température du substrat pour les deux solvants et en particulier l'énergie du gap de la solution acétate de zinc avec le méthanol est croit avec l'augmentation de la molarité, et par contre avec l'eau distillée, on constate des évolutions inverses.

Cependant les films déposée à partir du nitrate de zinc et le chlorure de zinc, contrairement à l'acétate de zinc, présentent un gap plus élevé une fois dissent dans l'eau distillé. D'une manière générale l'utilisation de méthanol comme solvant peut donner un film avec un gap proche de la valeur de ZnO stœchiométrie 3.27eV. D'autre part la molarité 0.10mol/l semble être la molarité optimale.

### ***III.3.3.Variation de l'indice de réfraction en fonction des conditions de dépôt :***

L'indice de réfraction a été calculé pour des échantillons d'oxyde de zinc élaborés avec différentes conditions de dépôt sur les substrats en silicium. La **Figure.16**, montre les variations de l'indice de réfraction en fonction de la molarité de la solution pour les deux températures du substrat.

Comme le gap optique, l'indice de réfraction est très sensible aux conditions de l'élaboration, l'indice varie de 1.60à 3.0. Comme on peut le voir pour l'acétate de zinc et le chlorure de zinc, l'indice de réfraction est insensible à la température et à la nature du solvant une fois la molarité est fixe à 0.10mol/l. Par contre pour le nitrate de zinc l'indice de réfraction est pratiquement constant quand la molarité est égale à 0.05.

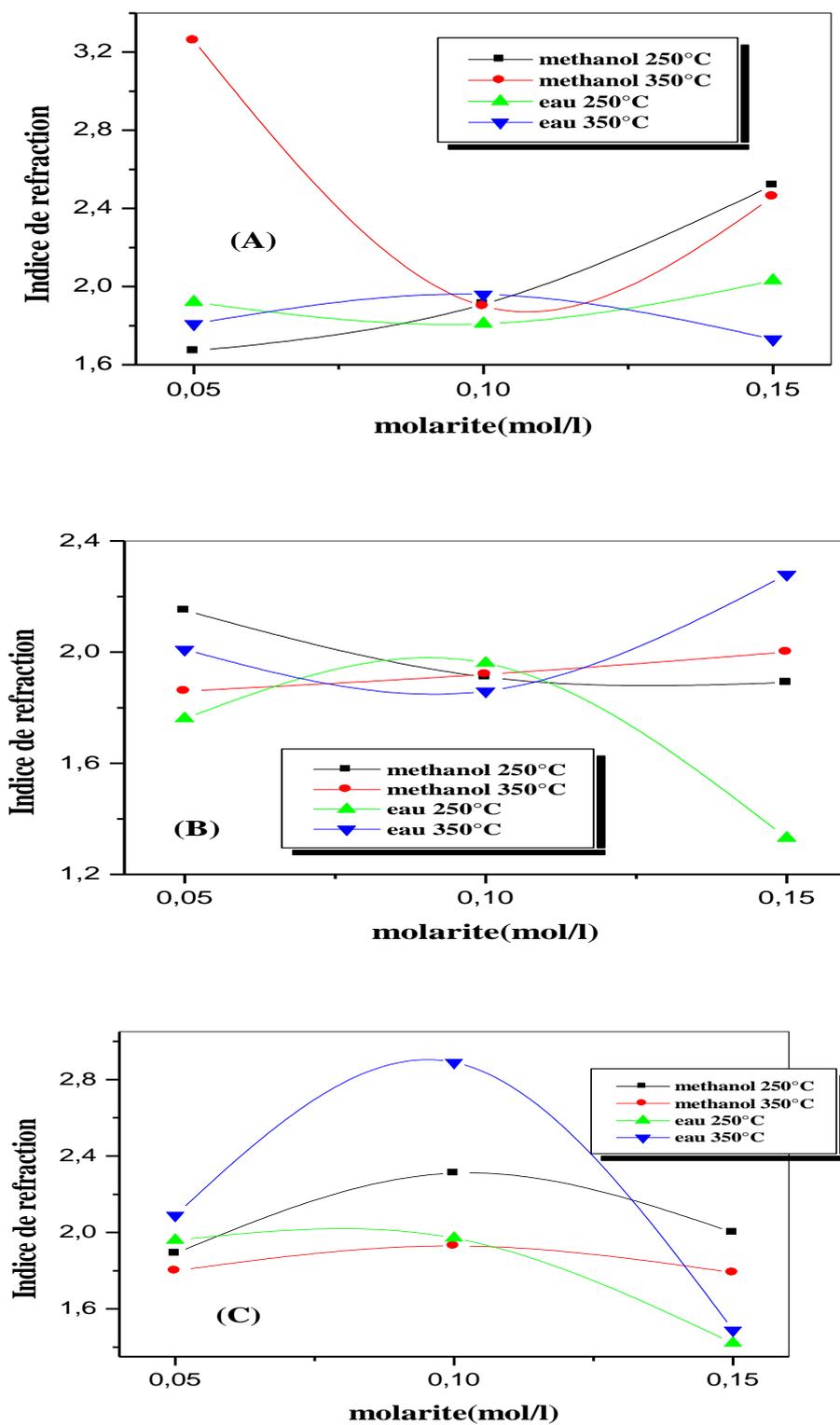


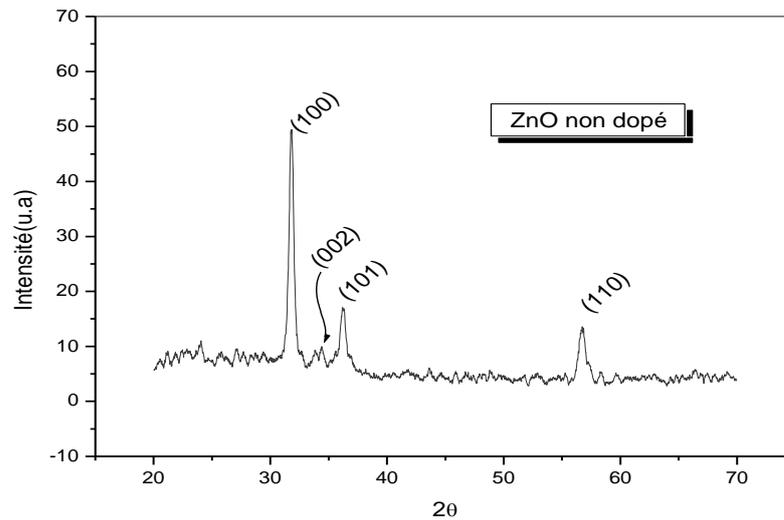
Fig.16 : Variation de l'indice de réfraction avec la variation des conditions de dépôt pour les trois solutions.

- (A) Acétate de zinc
- (B) Chlorure de zinc
- (C) Nitrate de zinc

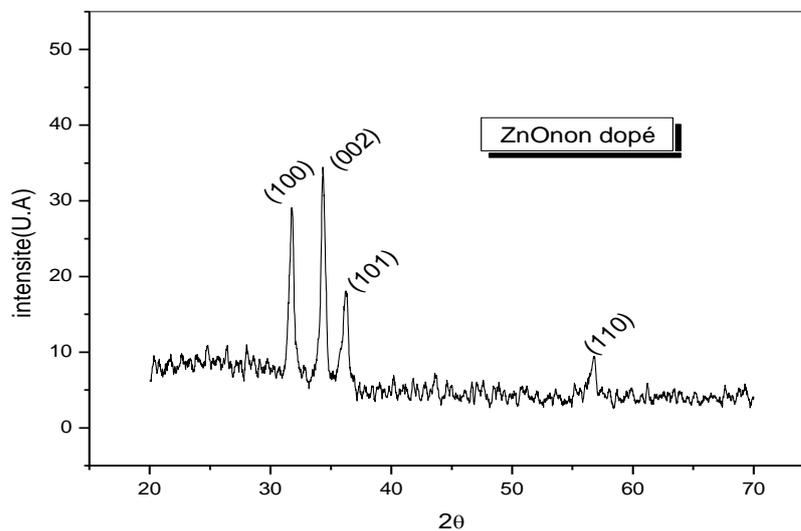
### III.4.Caractérisation structurale

Pour déterminer la cristallite et l'orientation des couches élaborées, nous avons utilisé la diffraction aux rayons X. Les mesures ont été faites sur des couches de ZnO non dopées.

Les figures suivantes, montrent les différents pics caractéristiques de la structure hexagonale d'oxyde de zinc.



**Fig.17 :** Spectres de diffraction des rayons X du ZnO obtenu par Acétate de zinc dissous dans le méthanol pour une molarité 0.10mol/l et température de dépôt 250°C.



**Fig.18 :** Spectres de diffraction des rayons X du ZnO obtenu par Acétate de zinc dissous dans le méthanol pour une molarité 0.05.M et température de dépôt 250°C

Après analyse de ces spectres, on n'observe pas l'orientation préférentielle mais plutôt quatre directions (002), (100), (101) et (110) avec des intensités variables, un pic principal à un angle  $2\theta$  proche de  $34^\circ$ . Ce pic correspond à une orientation préférentielle au plan (002) suivant l'axe c de la maille hexagonale de ZnO est le plus intense.

### **III.4.1.Détermination des tailles des grains**

La taille moyenne de grain est déterminée à partir de la largeur à mi hauteur des pics (002), (100). Les résultats sont regroupés dans le **Tableau.2**.

Les conditions		Taille des grains (nm)	(hkl)
Ts = 250°C	M=0.05mol/l	23.63	(100)
	M=0.10mol/l	23.49	(002)

**Tab.2 :** Représente les tailles des grains de la couche de ZnO obtenue par l'acétate de zinc dissout dans le méthanol.

Nous avons calculé la taille des grains en utilisant la formule de Scherrer. Nous avons utilisé le pic le plus intense de chaque échantillon. Les résultats obtenus ont montré que les films ont une taille moyenne de grains, sensiblement égale à 24 nm.

### ***Partie.3 :***

## ***Corrélations entre les propriétés des solutions et celles des couches déposées.***

Il est important de noter tous les paramètres expérimentaux aussi bien externes qui sont modulables qu'internes (propriétés des fluides) et qui peuvent influencer la cinétique de croissance, l'homogénéité des couches et leurs états de surfaces. La croissance de ces couches, générée par la procédure spray ultrasonique, est le résultat d'impacts successifs de gouttes sur une surface plane suffisamment chauffée pour provoquer la pyrolyse. Ces impacts des gouttes mettent en évidence différents régimes régis par les paramètres suivants :

1. Les caractéristiques cinématiques des gouttes impactantes (essentiellement leurs vitesses et leurs quantités de mouvement) ;
2. Les propriétés physiques du liquide (masse volumique, viscosité et particulièrement sa tension de surface) ;
3. La rugosité de la surface impactée ;
4. Les températures du liquide et de la surface de l'obstacle.

Les variations de ces conditions ont une influence sur la vitesse de croissance, l'homogénéité ainsi que les propriétés structurales, optiques et la morphologie des couches.

Dans cette partie, on étudiera avec plus de détails, les effets des conditions de dépôt de ZnO et faire une corrélation entre les propriétés thermo physique des solutions utilisées et les caractéristiques des couches post déposées.

### **III.1. Détermination du diamètre d'impact de la goutte**

La dynamique d'impact d'une goutte sur une surface dépend des propriétés du matériau de la surface. Si la surface est hydrophile, l'impact de la goutte mouille rapidement la surface. Par contre, si la surface est hydrophobe ou s'il peut se produire une couche de vapeur sous l'impact de la goutte sur la surface chaude, puis l'impact peut facilement rebondir au loin.

Pour étudier le mouvement et la dynamique d'une gouttelette impactant une surface, nous avons employé un modèle physique simple pour la détermination du diamètre d'impact. Quand une goutte impacte une surface pleine, elle s'étale jusqu'à ce que l'énergie cinétique soit absorbée par viscosité. Cependant, quand elle s'effectue sur une surface hydrophobe pleine, l'énergie cinétique est transférée à l'énergie de surface. Puis, elle rebondit au loin de la surface.

**III.1.1. Modèle dynamique d'impact de la goutte [61] :**

Ce modèle est basé sur les équations dynamiques seulement. On considère que  $V$  est le volume de la gouttelette avant son contact avec la surface,  $M$  est sa masse.

Le volume et la masse d'une goutte de la solution sont indiqués comme suit:

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3, M = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho \quad (\text{III.1})$$

Où  $r$  et  $\rho$  sont le rayon et la masse volumique de la goutte.

Le changement d'énergie cinétique entre l'état avant l'impact et l'état d'étalement est écrit :

$$\Delta K.E = \frac{1}{2} M v^2 \quad (\text{III.2})$$

Avec  $v$  la vitesse verticale d'impact. De même, le changement d'une énergie de tension superficielle est donné par :

$$\Delta S.E = \sigma(4\pi^2 R_0 R_1 - 4\pi r^2) \quad (\text{III.3})$$

Où le  $R_0$  et les  $R_1$  sont deux rayons d'un toroïdal. Puisque le changement de l'énergie de tension superficielle est proportionnel au changement de la surface.

En égalisant le changement de l'énergie cinétique et de l'énergie de tension superficielle, on obtient :

$$\frac{1}{2} \rho v^2 \left( \frac{4}{3} \pi r^3 \right) = 4\pi \sigma (\pi R_0 R_1 - r^2) \quad (\text{III.4})$$

L'information de trois rayons est superflue puisqu'on assume que le volume d'impact est conservé. Le volume de la goutte avant et après l'impact sur la surface est :

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 = (\pi R_0^2) \cdot (2\pi R_1) \quad (\text{III.5})$$

$$\Rightarrow \frac{r^3}{3} = \frac{\pi}{2} R_0^2 R_1$$

En employant l'équation (III.4), l'équation (III.5) devient :

$$\frac{1}{2} \rho v^2 = \sigma \left( \frac{2}{R_0} - \frac{3}{r} \right) \quad (\text{III.6})$$

Avec, la vitesse d'impact est calculée à partir de l'équation de conservation d'énergie :

$$\frac{1}{2}\rho v^2 = \rho gh \quad (\text{III.7})$$

Donc le diamètre d'impact en ( $\mu\text{m}$ ) est défini par l'expression:

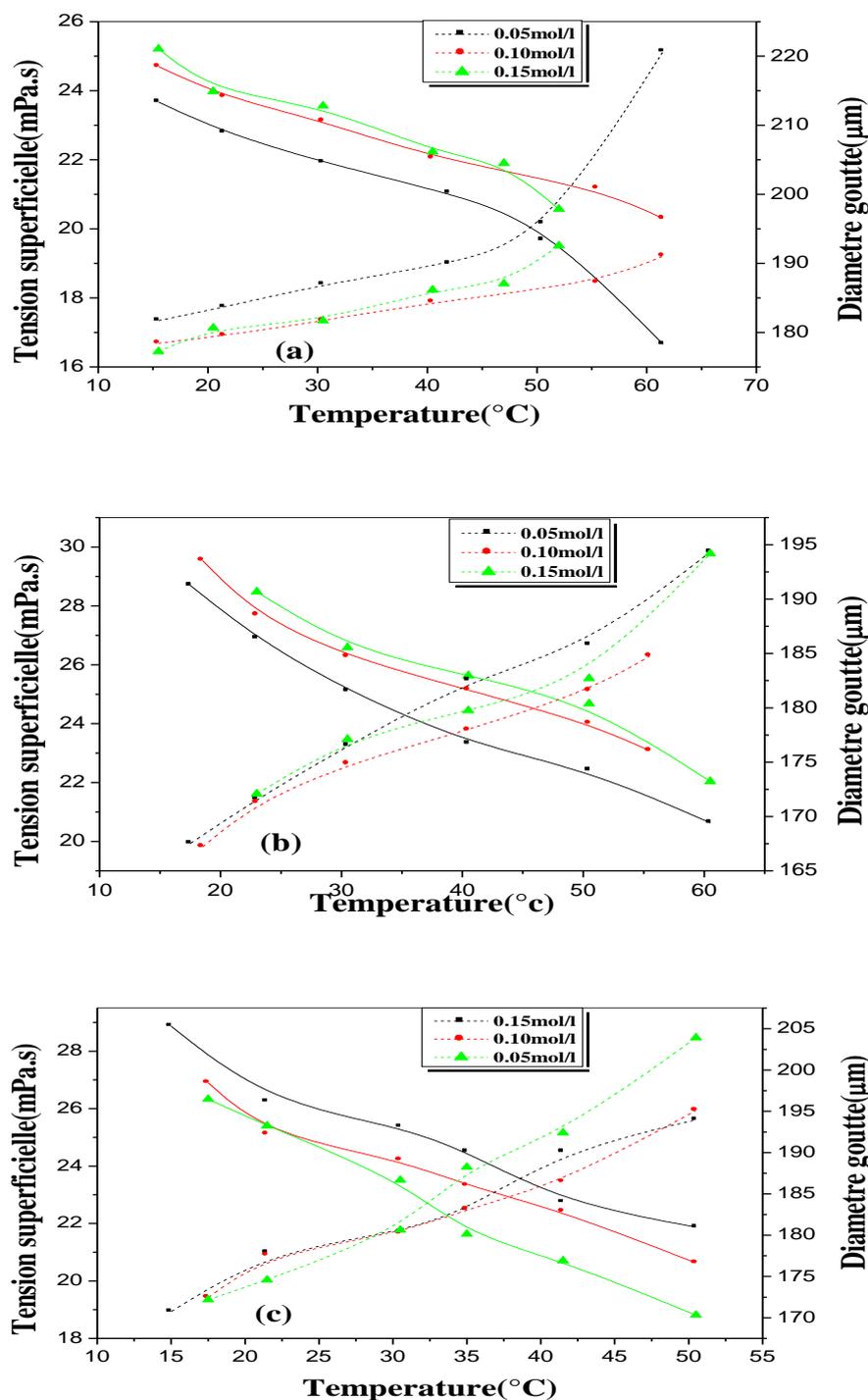
$$D = 2r = \frac{3R_0\sigma}{(\sigma - \rho R_0 gh/2)} \quad (\text{III.8})$$

Dans le cas du système expérimental de déposition des couches minces par la technique spray ultrasonique, le diamètre moyen de la goutte à la sortie du bec est de l'ordre de 40  $\mu\text{m}$ , la hauteur de chute du bec jusqu'au substrat est égale à 5 cm et pour  $g = 10 \text{ m.s}^{-2}$ , la relation est de la forme :

$$D = 2r = \frac{120\sigma}{(\sigma - 0.01\rho)} \quad (\text{III.8a})$$

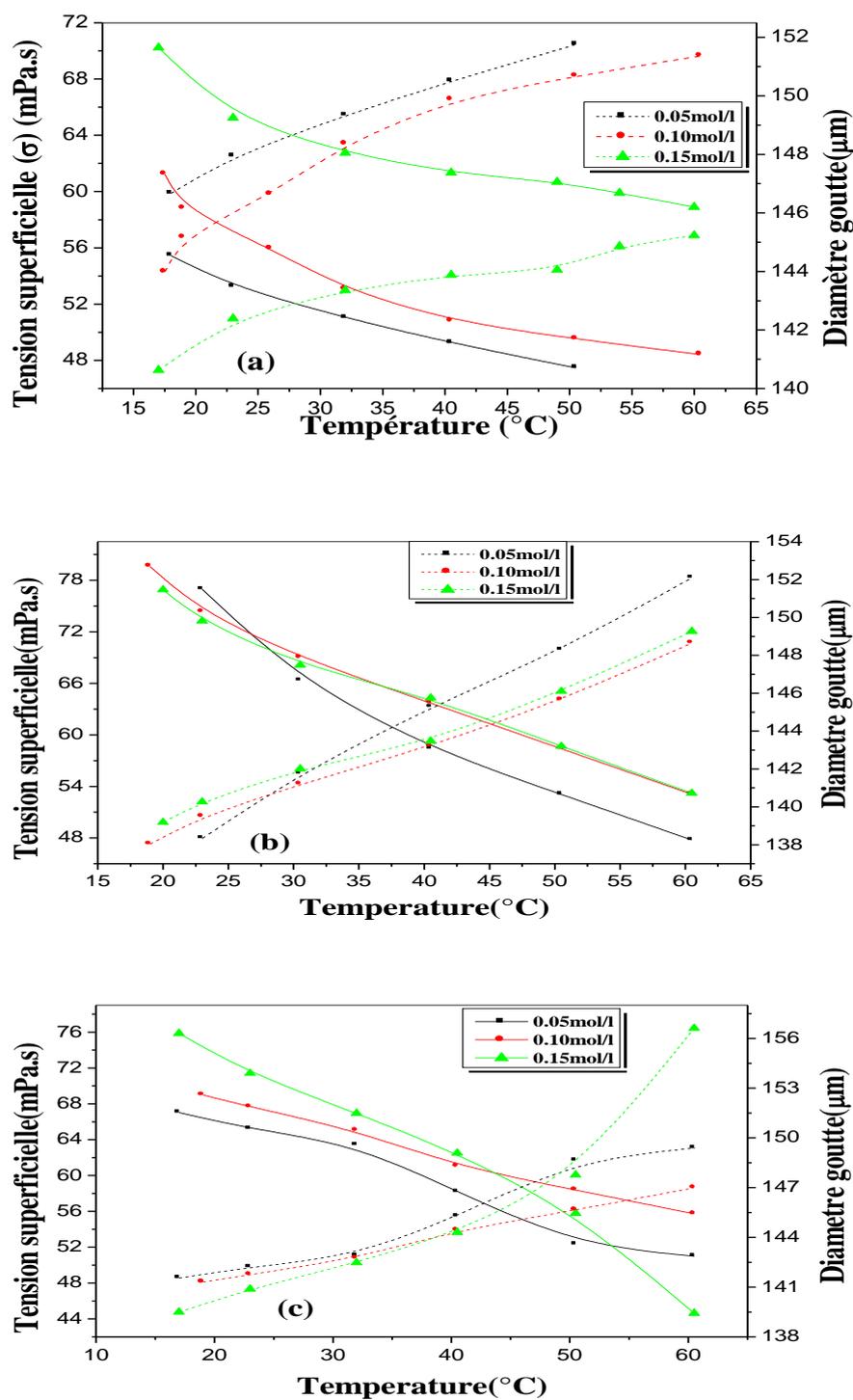
Sur les figures (**Figure.19,20**), nous avons rapporté, respectivement, les variations du diamètre d'impact de la goutte, calculé à partir de l'équation (III.8a), et la tension superficielle en fonction de la température pour les solutions d'acétate de zinc, de chlorure de zinc et du nitrate de zinc dissoutes dans le méthanol (**Figure.19 : a, b, c**) et dans l'eau distillée (**Figure.20 : a, b, c**) pour différentes molarité.

L'impact du jet de gouttes sur une surface rigide provoque une déformation de ces gouttes, donc leur forme et leur taille (diamètre d'impact). Ces dernières dépendent de la nature de la solution précurseur du jet. D'après ces figures, on remarque que le plus grand diamètre d'étalement sur la surface du verre est obtenu pour la solution d'acétate de zinc pour les deux solvants. Le méthanol a donné un diamètre d'impact variant de 190 à 220 $\mu\text{m}$  mais pour l'eau distillée il est plus faible avec des valeurs variant entre 144 à 152 $\mu\text{m}$ . Ces résultats peuvent être expliqué par la différence des tensions superficielles des deux liquides, plus la tension est grande plus faible est le diamètre. Cependant, pour le nitrate de zinc et le chlorure de zinc nous avons trouvé (195 à 205 $\mu\text{m}$ ) et (185 à 195 $\mu\text{m}$ ) dans le cas ou le solvant méthanol est (145 à 150 $\mu\text{m}$ ) et (146 à 150 $\mu\text{m}$ ) pour l'eau distillée respectivement. Et qu'en rivalisant avec la tension superficielle des solutions ou les valeurs de la tension superficielle de la solution d'acétate de zinc avec les deux solvants sont les plus faible par rapport au d'autre solutions (aussi faible valeurs de viscosité), on peut conclure qu'avec l'augmentation de la tension superficielle de la solution, le diamètre d'aplatissement de la goutte est réduit.



**Fig.19:** Variations de la tension superficielle (—) et du diamètre de la goutte (-----) en fonction de la température pour différentes molarités et différentes sources (solvant : méthanol)

- (a) Acétate de zinc
- (b) Chlorure de zinc
- (c) Nitrate de zinc



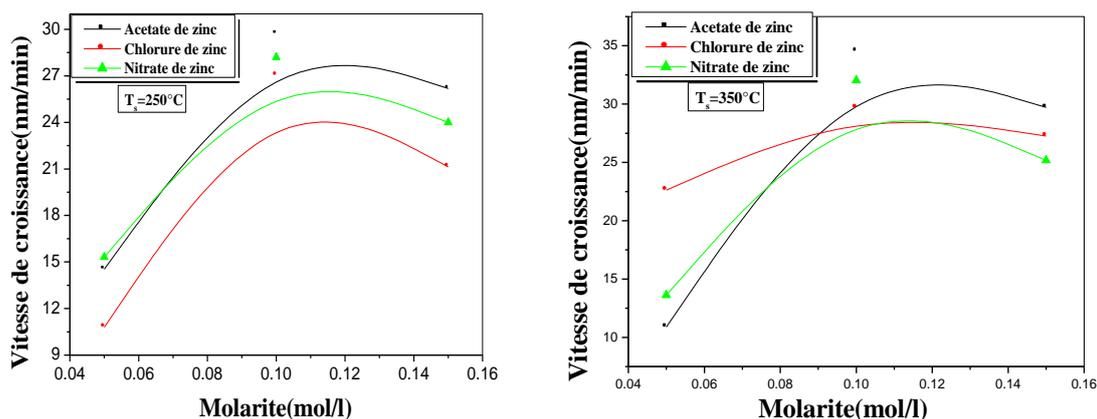
**Fig.20 :** Variations de la tension superficielle (—) et du diamètre de la goutte (-----) en fonction de la température pour différentes molarités et différentes sources (solvant : eau distillée)

- (a) Acétate de zinc
- (b) Chlorure de zinc
- (c) Nitrate de zinc

### III.2. Cinétiques de croissance des films minces ZnO

D'après les figures qui représentent la variation de la vitesse de croissance en fonction de la molarité et la température du substrat pour les trois solutions (l'acétate de zinc, le chlorure de zinc et le nitrate de zinc) avec les deux solvants (méthanol et eau distillée), on constate que la vitesse de croissance est très sensible aux propriétés thermophysiques de la solution de départ (molarité, tension superficielle, viscosité,...) et à la température du substrat.

La différence entre le comportement des solutions utilisées est due à celle de l'enthalpie de dissociation et la nature chimique de chaque précurseur. Il faut rappeler que l'enthalpie de dissociation de l'acétate de Zinc est égale à 0.1 Kcal/mol tandis que celles du nitrate de Zinc et de chlorure de zinc sont de 10 Kcal/mol et 30Kcal/mol respectivement. Ces valeurs montrent qu'en phase de dépôt, l'acétate se dissocie plus facilement que le nitrate et le chlorure. Ceci explique, la valeur élevée de la vitesse de croissance obtenue dans le cas des films déposés avec l'acétate de zinc pour les deux solvants aux différentes températures de substrat et la molarité de 0.10mol/l.



**Fig.21 :** Variation de la vitesse de croissance des films ZnO non dopés obtenus par différents précurseurs dissous dans l'eau distillée.

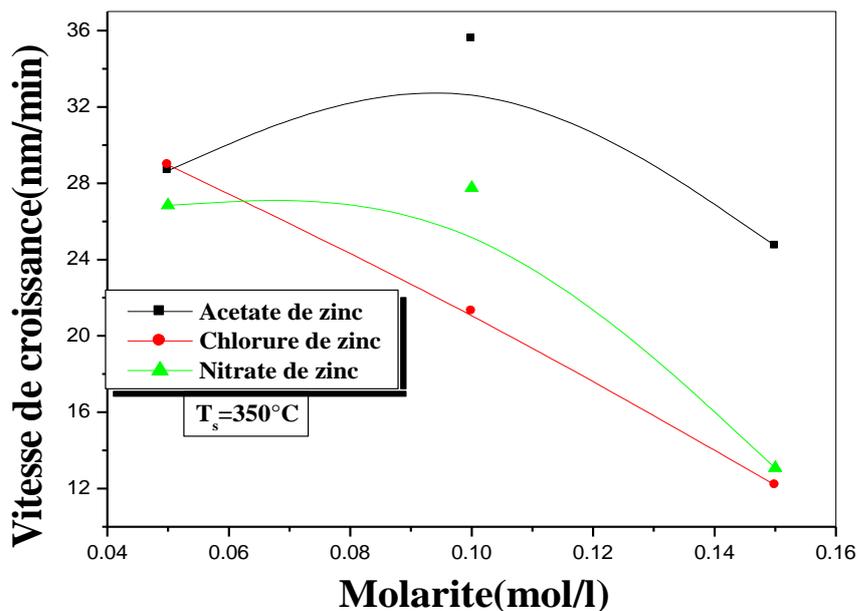


Fig.22 : Variation de la vitesse de croissance des films ZnO non dopés obtenus par différents précurseur dissous dans le méthanol.

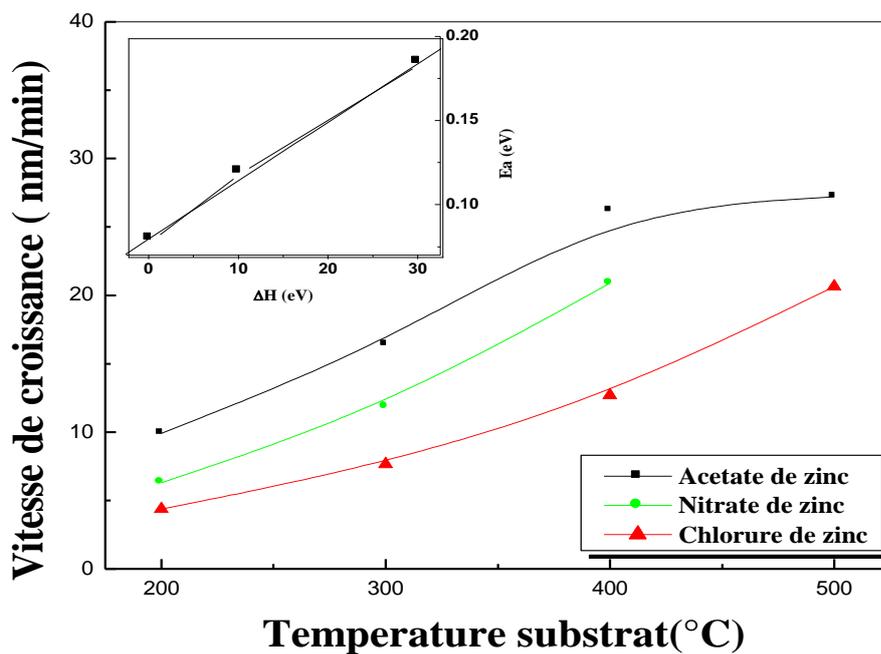


Fig.23 : Variation de la vitesse de croissance en fonction de la température substrat des films ZnO non dopés obtenus par différents précurseurs.

**III.2.1.L'influence de la molarité****III.2.1.1. Solvant : Eau distillée**

L'influence de la molarité sur la vitesse de croissance des solutions utilisées est présentée dans la **Figure.21** (solvant : eau distillée), Pour les deux températures du substrat 250°C et 350°C la vitesse de croissance est augmentée avec la molarité. La vitesse de croissance indique que la cinétique de croissance est contrôlée par la réaction en surface.

**Acétate de zinc**

A partir de la température 250°C du substrat les films deviennent parfaitement transparent et présentent des franges d'interférences dans les spectres de transmission ce indique qu'ils sont lisses et uniformes pour la solution d'acétate de zinc dissout dans le méthanol.

**Nitrate de zinc**

Dans la gamme de basse température, la solution de départ n'est pas complètement dissociée, ce qui aboutit à des films ZnO avec une proportion de la solution de départ dans leur composition. Ceci caractérise le dépôt par une couleur blanchâtre et aspect rugueux dans le film ZnO déposé à partir de la solution de nitrate de zinc.

**Chlorure de zinc**

Pour la solution du chlorure de zinc, la vitesse de croissance augmente avec la molarité. Dans la gamme de basse température, la solution de départ n'est pas complètement dissociée, ce qui aboutit à des films ZnO avec une proportion de la solution de départ dans leur composition. Ceci caractérisée le dépôt par une couleur blanchâtre et aspect rugueux. StudinKin et al [62], ont préparé des couches de ZnO à partir du nitrate de zinc par spray en variant la température du substrat sur une large gamme (de 180 à 400°C) ; en notant le déficit de masse après le recuit, ils ont conclu que les films déposés à des températures inférieures à 300°C ne sont pas stœchiométriques mais contiennent des phases de la solution de départ. Cette conclusion a été aussi rapportée dans le cas des films déposés à partir du chlorure de zinc à des températures inférieures à 300°C.

**III.2.1.2. Solvant : Méthanol**

La vitesse de croissance diminue avec la molarité (**Figure.22**). La diminution de la vitesse de croissance est due au phénomène d'évaporation qui prends lieu dans la couche limite au voisinage du substrat chauffé. Durant la croissance par spray, la couche limite au voisinage du substrat joue un rôle très important, cette couche limite influe sur la composition de la

gouttelette avant même d'atteindre le substrat. La dynamique qui s'installe dans cette région et les échanges ayant lieu est très complexe et difficile à étudier. Le gradient de température entre le substrat et le milieu environnant est d'autant plus important que la température du substrat est élevée. Ce gradient engendre une convection naturelle ce qui retarde l'atterrissage des gouttelettes provenant du bec et spécialement les plus légères (ce qui est le cas du spray ultrasonique que nous avons utilisé, la taille des gouttelettes est égale à  $40\mu\text{m}$ ), ce qui provoquent leur dissociation et évaporation avant d'atteindre le substrat. De cette évaporation résulte un gradient dans la concentration des espèces dans la région de la couche limite ce qui explique la réduction de la vitesse de croissance.

### **III.2.2.L'influence de la température de déposition**

Sur la **Figure.23**, nous avons rapporté la variation de la vitesse de croissance de la couche mince ZnO déposée par la technique spray en fonction de la température du substrat dans la gamme de  $200-500^\circ$  et une molarité  $0.10\text{mol/l}$  avec différentes solutions de départ. Dans la température du substrat variant entre  $200-400^\circ\text{C}$  la vitesse de croissance est contrôlée par l'énergie de dissociation du précurseur. La vitesse de croissance la plus élevée est obtenu pour le film déposé avec la solution d'acétate de zinc, à cause de sa faible enthalpie de dissociation. Comme on voit dans la figure insérée dans la **Figure.23**, il y a un rapport linéaire entre l'énergie d'activation et l'enthalpie de dissociation.

### **III.3. Impact d'une goutte**

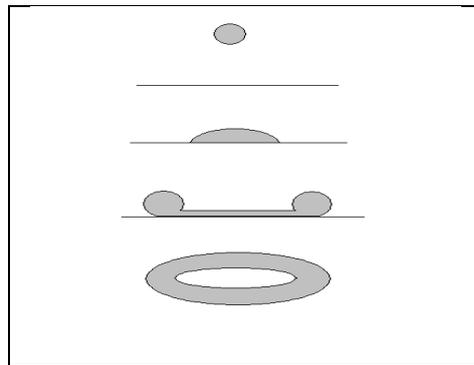
Sur les figures suivantes nous avons rapportés les micrographes des surfaces extérieurs des films déposés avec l'acétate de zinc, le chlorure de zinc et le nitrate de zinc. Comme on voit les impacts des gouttelettes sont évidents, leur forme et leur taille dépendent de la nature de la solution précurseur. La dynamique d'étalement d'une goutte impactant un substrat rapidement est un phénomène complexe. Pendant ce mouvement tout le liquide est rejeté au bord de la gouttelette.

Après l'impact, une propagation du liquide de la gouttelette dans la direction radiale, ce mouvement de propagation est arrêté par la tension superficielle et après que la gouttelette atteint une déformation maximum, le fluide commence à entrer radialement vers l'intérieur, sous une forme elliptique comme il représenté dans la **Figure.24**. On note que, tout liquide de la gouttelette est accumulé sur les bords. Ceci explique, la forme d'anneau qui prend la goutte après la décomposition sur la surface de chauffée (substrat).

La tension superficielle présente une force résistive sur la goutte, aplatie et tire le bord de la

goutte vers l'intérieur. Ceci explique la réduction du diamètre final d'impact de la goutte avec l'augmentation de la tension superficielle comme rapporté dans les figures (**Figure.19,20**) précédentes.

Une perspicacité dans les expositions du bord de la goutte, la présence d'une forme de filet dans le cas de l'acétate de zinc (**Figures. 25,26,27**) et de nitrate de zinc (**Figures.28,29**), dans le bord de l'impact indiquant que le liquide est en mouvement de propagation pendant la solidification, contrairement au chlorure de zinc (**Figure.30, 31,32**) que le bord semble lisse et le liquide est dans le repos pendant la solidification. Ceci indique que dans les solutions d'acétate de zinc et de nitrate de zinc le liquide est décomposé avant l'étalement complet de la goutte.

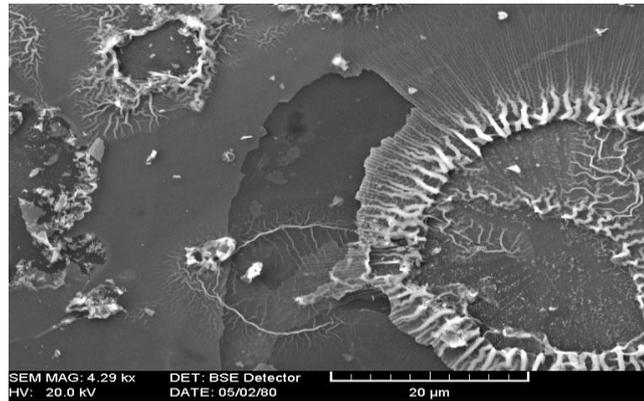


**Fig.24 :** Une illustration schématique de la forme d'une goutte avant et après l'impact sur une surface solide.

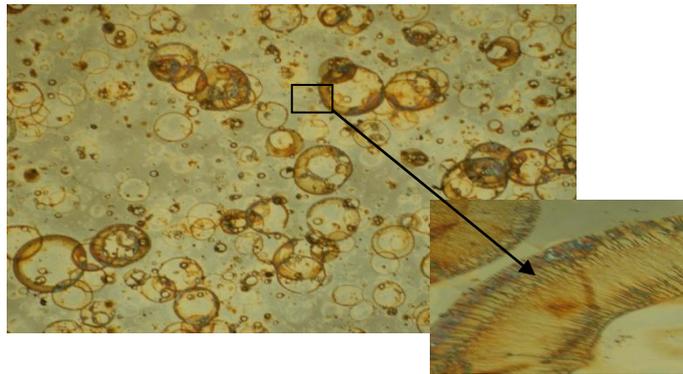
#### **Acétate de zinc :**

Les **Figure.25.26.27**, montrent quelques images prises à partir le microscope optique et micrographie MEB.

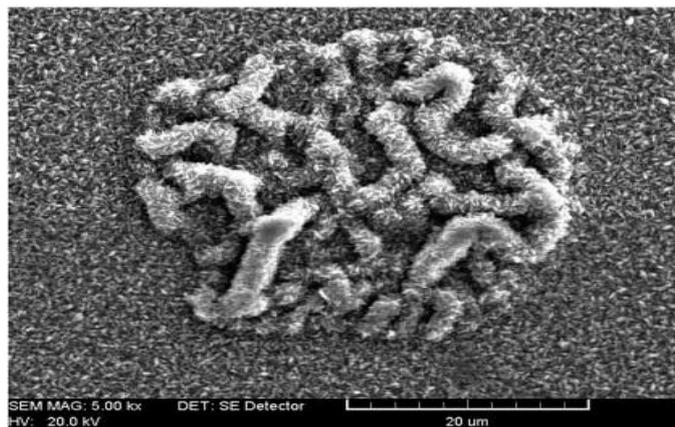
Quand une goutte impact une surface de verre à une vitesse élevée, elle devient aplatie près de la surface et maintient sa forme sphérique sur le dessus. Après l'impact, elle s'étale radialement jusqu'à ce qu'elle transfère toute son énergie cinétique à l'énergie de surface.



**Fig.25 :** Micrographie MEB des couches minces de ZnO déposées à  $T_s=250^\circ\text{C}$  et  $M=0.05\text{mol/l}$  pour une solution d'acétate de zinc avec l'eau distillée.



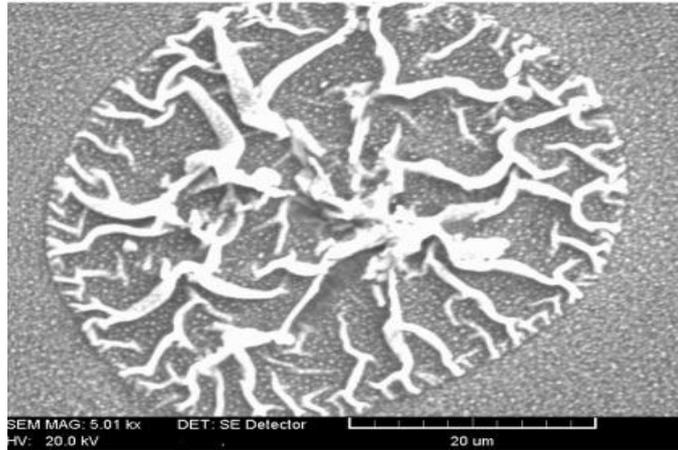
**Fig.26 :** Micrographes de la surface et du bord d'une goutte de la solution d'acétate de zinc avec l'eau distillée d'une couche ZnO déposées à  $T_s=300^\circ\text{C}$  et  $M=0.10\text{mol/l}$ . Les grandeurs sont  $\times 100$  et  $\times 500$  pour des observations de surface et de bord l'impact d'une gouttelette respectivement.



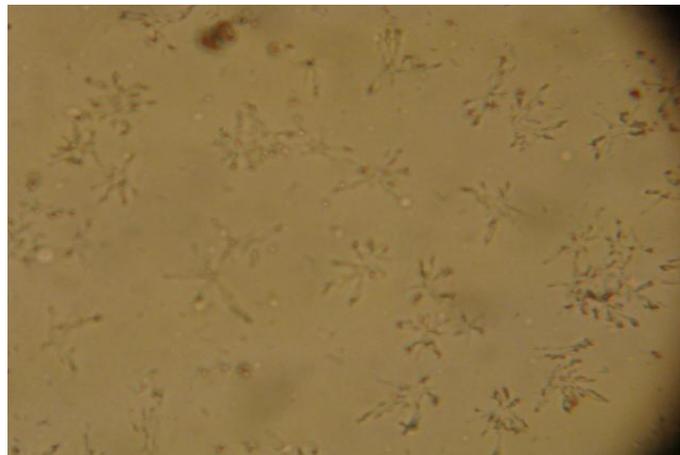
**Fig.27 :** Micrographie MEB des couches minces de ZnO déposées à  $T_s=250^\circ\text{C}$  et  $M=0.10\text{mol/l}$  pour une solution d'acétate de zinc avec le méthanol.

**Nitrate de zinc :**

Quand une goutte impact sur une surface plane chauffée à 250°C, elle prend la forme d'un disque, ceci est dû aux effets de la pesanteur et de la tension superficielle. La surface chauffée à 250°C vaporise le solvant de la gouttelette (la partie qu'est en contact avec la surface chaude). Par conséquent, le jet évaporé se comporte comme un renflement pour que la gouttelette restante rebondisse au loin.



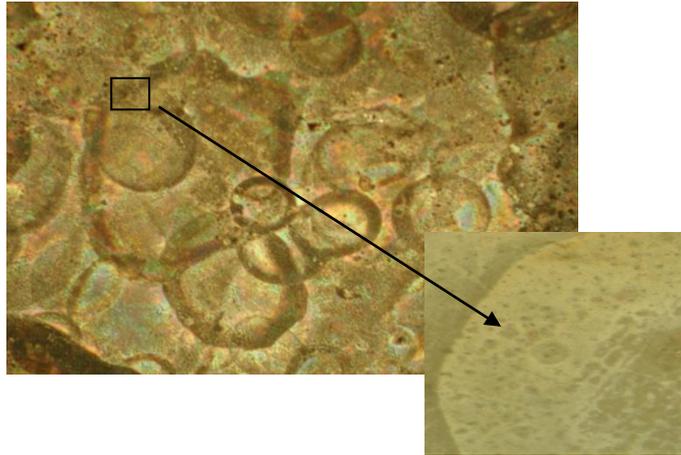
**Fig.28 :** Micrographie MEB des couches minces de ZnO déposées à  $T_s=250^\circ\text{C}$  et  $M=0.10\text{mol/l}$  pour une solution de nitrate de zinc avec le méthanol.



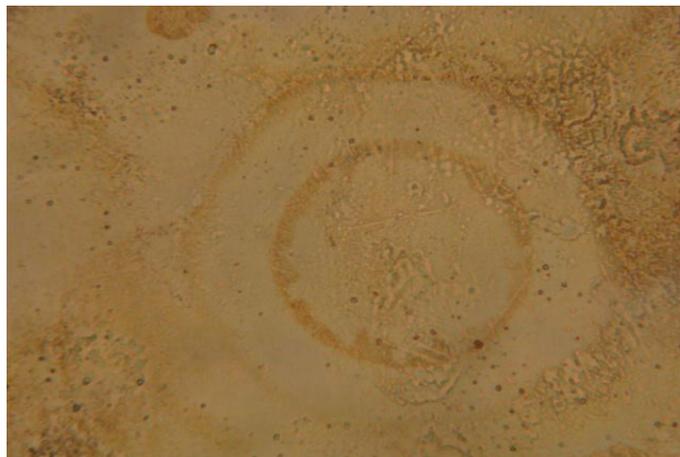
**Fig.29 :** Micrographes de la surface d'une goutte de la solution de nitrate de zinc avec l'eau distillée d'une couche ZnO déposées à  $T_s=250^\circ\text{C}$  et  $M=0.10\text{mol/l}$ . La grandeur est x 400 pour l'observation de surface.

**Chlorure de zinc :**

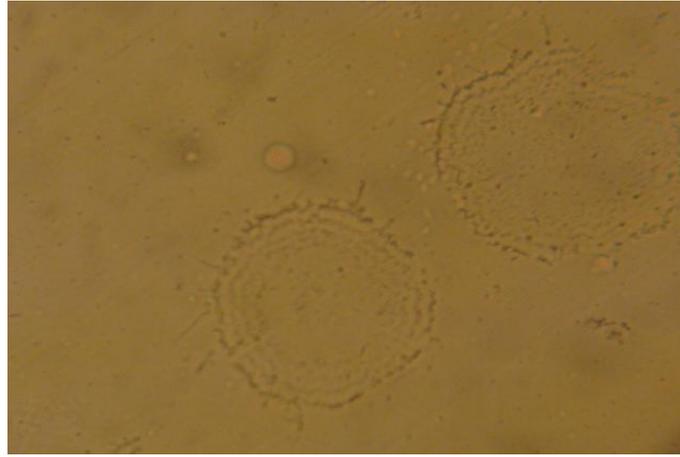
**Figure.30,31,32**, montrent l'impact d'une goutte sur une surface chauffée d'une solution de chlorure de zinc dissous dans l'eau distillée. Les trois figures sont tout à fait semblables au cas de la solution d'acétate de zinc dissoute dans l'eau distillée. Nous pouvons voir que le fluide s'accumule près du bord et est très légère au milieu en raison de la haute température de la surface



**Fig.30 :** Micrographes de la surface et du bord d'une goutte de la solution de chlorure de zinc avec l'eau distillée d'une couche ZnO déposées à  $T_s=300^\circ\text{C}$  et  $M=0.10\text{mol/l}$ . Les grandeurs sont  $\times 100$  et  $\times 500$  pour des observations de surface et de bord l'impact d'une gouttelette respectivement.



**Fig.31 :** Micrographes de la surface d'une goutte de la solution de chlorure de zinc avec l'eau distillée d'une couche ZnO déposées à  $T_s=250^\circ\text{C}$  et  $M=0.05\text{mol/l}$ . La grandeur est  $\times 400$  pour l'observation de surface.



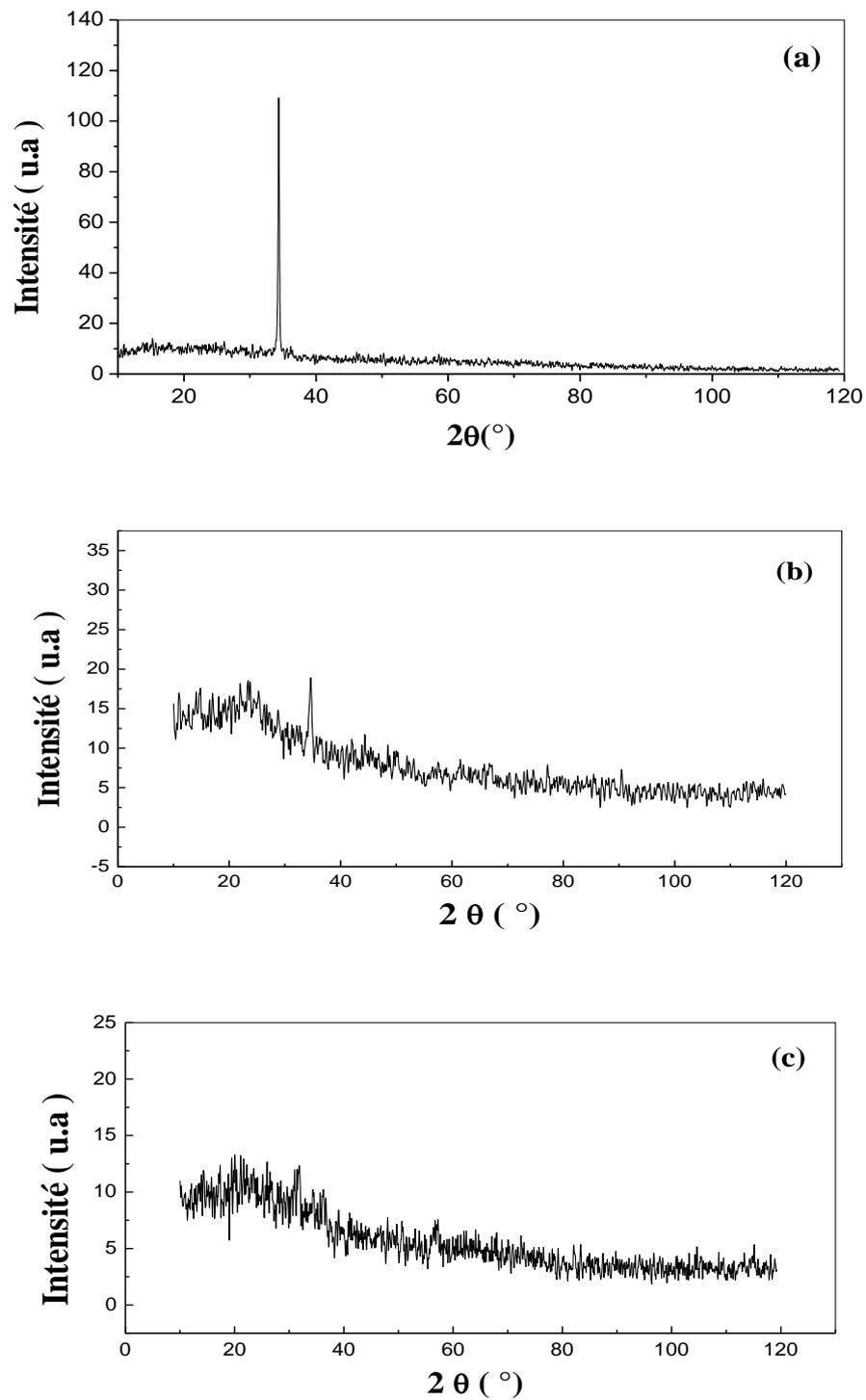
**Fig.32** : Micrographes de la surface d'une goutte de la solution de chlorure de zinc avec l'eau distillée d'une couche ZnO déposées à  $T_s=250^\circ\text{C}$  et  $M=0.10\text{mol/l}$ . La grandeur est  $\times 400$  pour l'observation de surface.

### III.4. Evolution des caractéristiques structurales de la couche ZnO

#### III.4.1. Solvant : Eau distillée

La **Figure.33**, montre les spectres de diffraction des rayons X des couches minces ZnO déposées à une température du substrat de  $300^\circ\text{C}$  avec les trois solutions étudiées. Les couches déposées avec la solution de chlorure de zinc présentent une orientation préférentielle (002) (**Figure.33a**) qui correspond à la structure de wurtzite de ZnO.

Selon la **Figure.33b**, la couche ZnO déposés avec le nitrate de zinc se compose à un petit grain (cristal) orienté dans le plan (002) et incorporé dans une phase amorphe, toutefois les films déposés avec la solution d'acétate sont amorphes (l'absence des pics dans les spectres indique le manque d'ordre) (**Figure.33c**). La différence entre la structure des couches peut provenir du mécanisme de croissance. Dans la solution d'acétate de zinc, la goutte est rapidement dissociée après son impact sur la surface du substrat. Par contre, les solutions de chlorure de zinc et de nitrate de zinc, ayant des enthalpies de dissociation plus élevées, la dissociation de gouttelettes est plus lente, ce qui offre le temps aux gouttelettes entrantes de joindre les précédentes pour permettre leurs pics de coalescence. Ensuite les films formés de ZnO sont formés avec un plus grand grain comme peut être déduit de leur diffraction des rayons X. Les tailles des grains estimées à partir de la formule de Scherrer sont 245 nm et 220 nm pour la solution de chlorure de zinc et de nitrate de zinc respectivement.

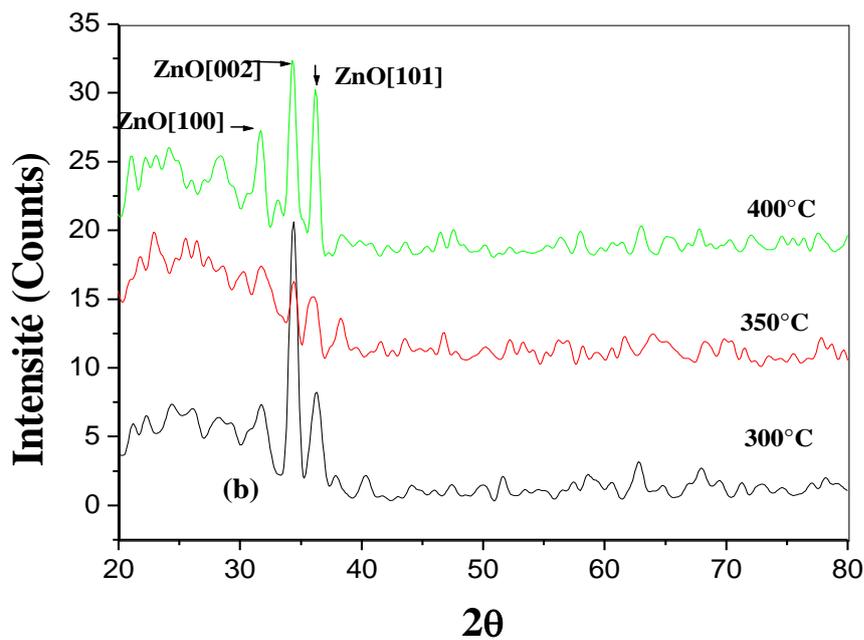
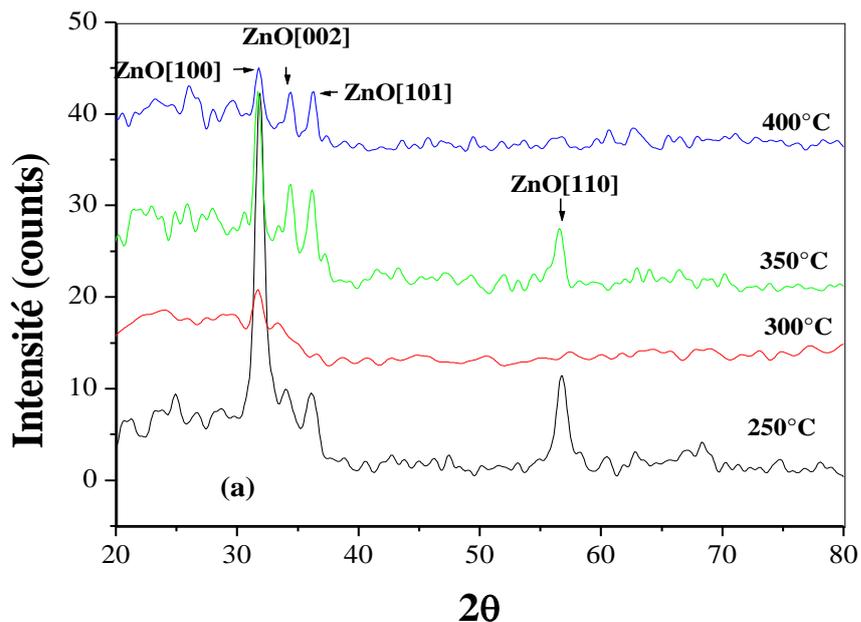


**Fig.33** : Les spectres de diffraction des rayons X des couches minces du ZnO déposées à  $T_s=300^\circ\text{C}$  avec différentes solutions.

- (a) Chlorure de zinc
- (b) Nitrate de zinc
- (c) Acétate de zinc.

**III.4.2.Solvant : Méthanol**

Sur la **Figure.34**, nous avons rapporté les spectres de diffraction des rayons X du ZnO pour différentes températures pour deux solutions (acétate de zinc et le nitrate de zinc). Pour l'ensemble des films, nous n'avons pas observé d'orientation préférentielle, mais plutôt trois directions: [002], [100] et [101] avec des intensités variables. Le pic relatif à l'orientation [002] est plus intense à faible température puis diminue progressivement pour devenir du même ordre que ceux des pics des autres orientations. Le plan (002) qui est parallèle à l'axe  $c$ , donc normal à la surface libre de l'échantillon est le plan qui exige la plus faible énergie de formation [63]. C'est pourquoi il est intense à faible température, avec l'apport d'énergie en augmentant la température du substrat, la croissance de la phase cristalline commence par se faire aussi suivant les autres plans.



**Fig.34** : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces du ZnO pour une molarité de 0.10mol/l et différentes températures.

(a) Acétate de zinc

(b) Nitrate de zinc

## *Conclusion Générale*

## *Conclusion Générale*

Le but de notre travail est la recherche des conditions optimales pour le perfectionnement du système de dépôt. L'analyse des résultats de variations des propriétés thermophysique (viscosité, tension superficielle, masse volumique...) et leur corrélation avec les propriétés de couches ont permis d'optimiser les paramètres de déposition pour conduire à des couches minces de ZnO semi-conductrices ayant une grande transparence. Ce qui fait du ZnO en couches minces un sérieux candidat pour être utilisé dans des applications optoélectroniques, en particulier, comme fenêtre optique dans les cellules solaires.

Dans la première partie de notre travail nous avons faire une étude expérimentale des propriétés thermophysique des trois solutions étudiées( acétate de zinc  $C_4H_6O_4Zn.2H_2O$ , Chlorure de zinc  $Zn Cl_2$  et Nitrate de zinc  $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ , que nous avons dissoute dans le méthanol et l'eau distillée (dissolvant) avec des différentes concentrations (0.05M ,0.1M, 0.15M) ) viscosité, tension superficielle et température réalisée par un viscosimètre capillaire, Tensiomètre de DUNOUY et enregistreuse multivoie de type Philips (PM 82 37 A/03) respectivement. Les résultats obtenus montre que la viscosité augmente avec la concentration pour les trois cas étudiées indépendamment de la température. Pour chacune des concentrations la viscosité diminue avec l'accroissement de la température pour les deux solvants, et prend la forme d'une loi de puissance reliant la viscosité à la température pour l'eau distillée. Les résultats de mesures de la tension superficielle des solutions montre que la tension superficielle augmente avec l'augmentation de la concentration du sel et décrois avec l'augmentation de la température pour les trois solutions étudiées.

L'analyse de ces résultats montre que les valeurs les plus élevée de la tension superficielle est celle de la solution de chlorure de zinc avec les deux solvants et aussi le plus visqueuse.

Dans la deuxième partie, nous avons élaboré plusieurs séries de couches minces de ZnO par spray pyrolyse avec les même conditions de l'étude thermophysique pour obtenu des couches minces ZnO non dopée, Les couches minces ont été déposées à deux température 250°C et 350°C pendant dix minutes). Les propriétés structurales et optiques de ces films ont été étudiées par diverses techniques. Les résultats ont montré que les couches ZnO obtenue sont extrêmement sensible aux conditions d'élaboration et la nature de la solution précurseur.

La vitesse de croissance est très sensible à la molarité et à la nature de précurseur, elle augmente avec la molarité quelque soit la nature de la solution quand le solvant est l'eau distillée. Par contre dans le cas de méthanol qui diminue. Et que La valeur élevée de la vitesse de croissance obtenue dans le cas des films déposés avec l'acétate de zinc pour les deux solvants aux différentes températures de substrat et la molarité de 0.10mol/l. La caractérisation optique sur une gamme de 400 à 800nm a montré que nos couches ont une forte transmittance de l'ordre de 80 % pour les couches minces de ZnO préparé à partir de l'acétate de zinc qui présentent les meilleurs résultats de la transmittance, et de l'ordre de 40-70 % et 50-80% pour les précurseurs le chlorure de zinc et le nitrate de zinc respectivement. Les diagrammes de diffraction des rayons X de 250-400°C, indique qu'à la basse température les films qui sont développés contiennent des nanocristallines avec une orientation privilégiée selon la nature de la solution précurseur . Ces orientations privilégiées correspondent (100) pour les films déposés avec l'acétate de zinc et (002) pour des films a préparé avec le précurseur nitrate de zinc.

D'après les résultats du première et deuxième partie nous avons faire une corrélation entre les propriétés thermophysique des solutions utilisées, les conditions de déposition et les propriétés des couches déposées on peut conclure :

- La différence entre le comportement des solutions utilisées est due à celle de l'enthalpie de dissociation et la nature chimique de chaque précurseur. Il faut rappeler que l'enthalpie de dissociation de l'acétate de Zinc est égale à 0.1 Kcal/mol tandis que celles du nitrate de Zinc et de chlorure de zinc sont de 10 Kcal/mol et 30Kcal/mol respectivement.
- La tension superficielle de la solution joue un rôle important sur la dynamique d'impact de la gouttelette sur le substrat et sur sa forme finale. Plus la tension superficielle est grande, plus le diamètre d'étalement de la goutte est faible.
- Une viscosité plus élevée donne un diamètre d'étalement de la goutte plus faible, ce qui génère une concentration de la matière plus dense tandis qu'une faible viscosité a tendance de produire une répartition de la matière plus homogène sur le substrat.

## *Références*

## *Références*

- [1] F.Couderc, Thèse de doctorat, Université ENSAE de Toulouse, (2007).
- [2] M.Deluca, Thèse de doctorat, Université de Méditerranée Aix-Marseille II, (2007).
- [3] A.Frohn, N.Roth, Dynamics of Droplets, Stuttgart University Germany, (2001).
- [4] B.L.Neindre, Tensions superficielles et interfaciales, Docteur des sciences CNRS, France. 10,11 (2000).
- [5] M.Khalid.Fataoui, Thèse de doctorat, Université Chouaib Doukkali, (2007).
- [6] P.Gorlier, G.Germain, La Viscosité et Sa Mesure. 3-6 (1998).
- [7] <http://membres.lycos.fr/hydrobarrage/viscosité.htm>.
- [8] R.Comolet, Mécanique Expérimentale Des Fluides. Tome II Paris, (1976).
- [9] B.Cabane, R.Vuilleumier, La physique de l'eau liquide, 1 (2005).
- [10] [www.ecologie.com](http://www.ecologie.com)
- [11] [www.thermexel.com/frensh/indix.htm](http://www.thermexel.com/frensh/indix.htm)
- [12] Handbook of chemistry and physics, 56 th edition, Ed.R.C.Weast, CRS Press, (1980-1981).
- [13] [www.Wkipidia.com](http://www.Wkipidia.com).
- [14] [www.celsius-process.com/Caractéristiques physiques des fluides thermiques](http://www.celsius-process.com/Caractéristiques_physiques_des_fluides_thermiques).
- [15] [www.Methanex.com/Le méthanol : renseignements techniques et consignes de sécurité](http://www.Methanex.com/Le_méthanol_renseignements_techniques_et_consignes_de_sécurité).
- [16] N. Zainoun, J-M. Chicheportiche et J-P. Renaudeau. Laboratoire de Mécanique des Fluides, ESCPI-CNAM, France 170 (2004).
- [17] Yves.Ladam, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I, (2000).
- [18] A.Kouachi, M.Graceck,F. Volle, D.Maillet, M.Lebouché, Université Grenoble, France 2 (2007).
- [19] J-M.Chichepotiche,J-P.Renaudeau,N.Zainoun.Laboratoire de Mécanique des Fluides, ESCPI-CNAM.France 1 (2006).
- [20] T. Ait Ahcene, Thèse de magister, Université de Constantine.
- [21] [http://fr.wikipedia.org/wiki/couche\\_mince](http://fr.wikipedia.org/wiki/couche_mince).
- [22] [http : //www.unilim.fr/thee/2003/sciences/2003limo0056/these\\_front.html](http://www.unilim.fr/thee/2003/sciences/2003limo0056/these_front.html).
- [23] [http: //www.cilas.com/cilas/defense –securite.gif](http://www.cilas.com/cilas/defense-securite.gif).
- [24] [http://www.upsud.fr/fr/les\\_ formations/les\\_formation\\_par\\_diplome/liscences/sciences\\_technologies\\_sant/liscences.mht](http://www.upsud.fr/fr/les_ formations/les_formation_par_diplome/liscences/sciences_technologies_sant/liscences.mht).

- [25] [http://www.perso.Wanadoo.fr/michel.hubin/physique/couche/chap\\_cm5.htm.#intro](http://www.perso.Wanadoo.fr/michel.hubin/physique/couche/chap_cm5.htm.#intro)
- [26] S.Hariech, Thèse de Magister, Université de Constantine, (2009).
- [27] N. Attaf, Thèse de doctorat d'état, Université de Constantine, (2003).
- [28] K. L. Chopra. S. Major, D.K. Panday, Thin Solid Films. 102-105 (1983).
- [29] M.Salhi, Thèse de Magister, universitaire M'Hamed Bougarra de Boumerdes, (2006).
- [30] G .Huertas, Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte solide Vitreux sous forme de Couches minces pour des Couches minces Microbatteries au Lithium, Thèse de doctorat.
- [31] Père Roca. Cabarrocas, Thèse de Doctorat, paris-VII, (1988).
- [32] M. Maache, Thèse de magister, Université Mohamed Khider de Biskra, (2005).
- [33] L.Herissi, Thèse de Magister, Université Larbi ben M'Hidi de Oum el Bouaghi.
- [34] A.Marty et S.Andieu. Croissance et Structure des Couches Minces. Université H. Poincaré Nancy, France, (1996).
- [35] A.Hafdallah, Thèse de Magister, université Mantouri de Constantine, (2007).
- [36] Z. Sofiani , Thèse de doctorat. Université d'Ibn Tofail de Maroc, (2007).
- [37] N. Ho kim, H. Woo kim, Materials Letters. 58, 938 (2004).
- [38] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, Semiconducting Transparent Thin Films. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, (1995).
- [39] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, Phys. Rev.B. 61, 15019
- [40] (2000).
- [41] V. Srikant, D.R. Clarke, J. App. Phys. 83, 5447 (1998).
- [42] K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, Thin solid \_lms 1, 102 (1986).
- [43] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press (1975).
- [44] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348, 165 (1999).
- [45] [img.en.china.cn/0/0.235.1417,360,360,37339a](http://img.en.china.cn/0/0.235.1417,360,360,37339a).
- [46] [fr.wikipedia.org/wiki/Chlorure\\_de\\_zinc-53k](http://fr.wikipedia.org/wiki/Chlorure_de_zinc-53k).
- [47] [fr.wikipedia.org/wiki/Nitrate\\_de\\_zinc-36k](http://fr.wikipedia.org/wiki/Nitrate_de_zinc-36k).
- [48] Catalogue, SCHOTT-GREATER, MAINZ West Germany, page3.
- [49] J.Carbonnet, M.Roques, Lycée louis Vincent METZ.
- [50] S.Abed, Thèse de Magister, Université de Constantine (2005).
- [51] H.Lekiket, Thèse de Magister, Université Mantouri de Constantine (2007).
- [52] L. A. Goodman, RCA Rev. 35:613 (1974).
- [53] L. Baghiche, Thèse de Magister, Université de Constantine (2006).

- [54] L.X.Shao § al., Journal of Physics and Chemistry of Solids. 64 1505-1509 (2003).
- [55] T.Gungor, H.Tolunay, J. Non-Cryst.Solide. 282 197-202 (2001).
- [56] T.Gungor, Ph.D.Thesis, Departement of Physics Engineering, Hacettepe University, (2001).
- [57] F.Kermiche, Thèse de Magister, Université de Batna.
- [58] C.M. Lampert.Sol.Energy Mater. 6:1 (1981).
- [59] C. M. Lampert. Sol. Energy Mater. 6-11 (1981).
- [60] D. Perednism L.J. Geucklerm, Journal of Electroceramics. 14, 109 (2005).
- [61] Erica.Kim, Applied Mathematics Lab, New York University. 7-9 (2005).
- [62] S.A.Studinkin, N.Golego and M.Cocivera,J.Appl.Phys.Lett.83 ,2104 (1998).
- [63] R.Ondo-Ndong, G.Ferblantier, M.Al Khalfaoui, A.Boyer and A.Foucaran, J.of Cryt. Growth 255 68 (2003).

---

# الربط بين الخصائص الفيزيوجحرارية لقطرات الرذاذ و خصائص شرائح الرقيقة المحضرة بطريقة الرش

---

## ملخص

من اجل دراسة تركيب الشرائح الرقيقة المتحصل عليها باستخدام تقنية الرش بالانحلال الحراري، يجب فهم الظواهر الديناميكية و الحرارية التي تؤثر على قطرات الرذاذ الساقطة على صفيحة زجاجية ساخنة. حيث ترتبط خصائص هذه الشرائح بنوعية سطح تلامس القطرة الساقطة و الصفيحة الساخنة و الذي يتغير بتأثير الخصائص الفيزيائية و الفيزيوجحرارية للمحلول (حجم، درجة الحرارة، سرعة و نوعية المحلول، اللزوجة، التوتر السطحي، الكثافة...) وكذا المتعلقة بالصفيحة (طبيعة السطح، درجة حرارته، تركيبه...).

في هذا العمل، قمنا بدراسة نمو الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك مستخدمين طريقة الرش بالانحلال الحراري و تأثير الخصائص الفيزيوجحرارية للمحاليل المستعملة لرش على معدل النمو، الخصائص البنيوية و كذا الضوئية لهذه الشرائح.

استعملنا ثلاث أنواع من المحاليل: اسيتات الزنك، كلوريد الزنك و نترات الزنك للقيام بعملية الرش للحصول على شرائح أكسيد الزنك مع تطبيق شروط تجريبية محددة (درجة حرارة، زمن الرش، تركيز المحلول). إن أحسن النتائج المتحصل عليها هي الناتجة عن الرش بمحلول اسيتات الزنك المذابة في ميثانول بنفاذية تصل إلى 80% من اجل درجات حرارة عالية و كذلك اكبر سرعة نمو.

النتائج المتحصل عليها من خلال دراسة خصائص شرائح أكسيد الزنك بان طاقة تفكك المحلول لها تأثير كبير على معدل نمو هذه الشرائح بحيث توجد علاقة خطية بين طاقة التفكك و طاقة نشاط التفاعل، و كذلك تأثير الخصائص الفيزيوجحرارية خاصة منها التوتر السطحي و اللزوجة على شكل قطرات الرذاذ الساقطة على السطح الساخن و منه على بنية الشرائح .

**الكلمات الدالة:** الرش بالانحلال الحراري، الشرائح الرقيقة، أكسيد الزنك، اللزوجة، التوتر السطحي، طاقة التفكك، قطرة

---

---

# *Correlation between the thermophysical properties of droplets and thin films deposited By the spray process*

---

---

## *Abstract*

To understand the structure of the deposits obtained by spray pyrolysis, it is crucial to study the dynamic and thermal processes at the scale of particles impact the substrate, then spread and solidify on the surface of the heated substrate. Indeed the properties of films made by spray pyrolysis technique are related to the quality of contact between the drops impacting and the substrate. This contact depends on the impact of the drop and varies in a significant according to the properties physics and thermophysical (size, temperature, velocity and nature of the solution, viscosity, surface tension, density ...) and those substrate (type, temperature, morphology ...).

Zinc oxide (ZnO) thin films growth by spray pyrolysis technique is studied. The properties of starting solutions and their influence on growth rate, films structure and electrical properties are investigated. Three starting solutions namely zinc acetate, zinc chloride and zinc nitrate are used for ZnO thin films deposition with a fixed substrate temperature, deposition time and molarity parameters. The best results of the films deposited are obtained from the zinc acetate dissolved in methanol with a transmittance (80%) for the high temperatures and a high value the speed of growth.

The analysis of films characterisation results indicates that the dissociation energy of the starting solution plays an important role on films growth rate, a linear relationship between the solution dissociation energy and the growth rate activation energy was found. However, the surface tension of the starting solution controls the shape of the droplet impact and thereafter the film microstructure.

**Key words:** Spray pyrolysis, thin films, ZnO, surface tension, viscosity, dissociation energy, droplet impact.

# *Corrélation entre les propriétés thermo physiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray*

## *Résumé*

Pour comprendre la structure des dépôts obtenus par spray pyrolyse, il est crucial d'étudier les phénomènes dynamiques et thermiques à l'échelle des particules qui impactent le substrat, puis s'étalent et se solidifient sur la surface du substrat chauffé. En effet, les propriétés des couches réalisées par la technique de spray pyrolyse sont liées à la qualité du contact entre les gouttes impactant et le substrat. Ce contact dépend de l'impact de la goutte et varie de façon importante en fonction de ses propriétés physique et thermophysique (taille, température, vitesse et nature de la solution, viscosité, tension superficielle, masse volumique...) et de celles du substrat (nature, température, morphologie...).

La croissance des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) par la technique de spray pyrolyse est étudiée. Les propriétés thermophysiques des solutions de départ et leur influence sur le taux de croissance, les propriétés structurales et les propriétés optiques sont étudiées. Trois solutions, acétate de zinc, chlorure de zinc et le nitrate de zinc sont employés pour le dépôt des couches minces de ZnO avec les conditions de déposition fixées (température de substrat, temps de dépôt et molarité). Les meilleurs résultats des couches déposées sont obtenus à partir de l'acétate de zinc dissous dans le méthanol avec une transmittance (80%) pour les hautes températures et une valeur élevée de la vitesse de croissance.

L'analyse des résultats des caractérisations des couches déposées indique que l'énergie de dissociation de la solution utilisée joue un rôle important sur le taux de croissance des films et leurs structures. Cependant, les propriétés thermophysiques (en particulier la tension superficielle et la viscosité) de la solution de départ contrôlent la forme de l'étalement des gouttelettes impactant la surface chaude et ensuite la microstructure de la couche e.

**Mots clés :** spray pyrolyse, couche mince, ZnO, tension superficielle, viscosité, énergie de dissociation, goutte impactant