

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi

**Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département de Physique**

N° d'ordre:

Série :

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique

Filière : **Physique**

Option : **Physique du solide**

THEME

*Élaboration de couches minces d'oxyde de zinc
par pulvérisation pyrolytique destinées à des
applications optoélectroniques*

Par :

ALLOUANE Dalila

Soutenu le : 07/ 07 /2010

Devant le jury :

Président :	A. MAHDJOURB	Prof.	Université Larbi Ben M'hidi	Oum El Bouaghi
Rapporteur :	L. HADJERIS	MCA	Université Larbi Ben M'hidi	Oum El Bouaghi
Examineurs :	N. ATTAF	Prof.	Université Mentouri	Constantine
	A. NOURI	Prof.	Université Larbi Ben M'hidi	Oum El Bouaghi
	R. GUEMINI	MCA	Université Larbi Ben M'hidi	Oum El Bouaghi

À Yemma,

Aziz et son épouse,

Toute ma famille,

Qui m'ont soutenu et m'encouragent sincèrement.

Remerciements

Je remercie le docteur HADJERIS Lazhar de m'avoir accueilli au sein du laboratoire LMSSEF qu'il dirigeait.

Je suis très honorée que Monsieur MAHDJOUR Abdelhakim, Professeur à l'Université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi a accepté d'être président de mon jury. Ma gratitude va de même à monsieur ATTAF Nadhir, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, monsieur NOURI Abdelkader, professeur à l'Université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi et monsieur GUEMINI Rebai, maître de conférences à l'Université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi qui ont accepté d'être membres du jury.

Je tiens à renouveler tout particulièrement mes remerciements à mon directeur de thèse, HADJERIS Lazhar pour m'avoir initié à la recherche et m'avoir encadré tout au long de cette thèse en me faisant partager toute son expérience. Encore merci pour son soutien et la confiance qu'il a manifestée tout au long de ce travail. Merci aussi pour son dynamisme et son efficacité ainsi que la bonne humeur qu'il fait régner autour de lui.

Ce travail a de plus bénéficié de l'attention de monsieur AIDA Mohamed Salah, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine qui m'a aidé sincèrement, mais surtout pour ses discussions animées et ses conseils à surmonter certaines difficultés expérimentales. Monsieur RAHMANE Saâd que je remercie aussi sincèrement pour ses analyses DRX, qui m'a aussi chaleureusement accueilli à l'Université de Biskra.

Je souhaite plus particulièrement remercier monsieur MARDJAOUI Mourad, le vice-doyen de faculté des Sciences et Ingénierat, le professeur BOUZID Boudjemaâ de l'Université de 20 août 1954 de Skikda pour leur disponibilité à la réalisation des mesures électriques.

J'exprime aussi tous mes remerciements à messieurs Salem BAGHOU et Saïd ADJMI du laboratoire de chimie de l'Université Larbi Ben M'hidi à Oum-El-Bouaghi qui m'ont aidé à faire les mesures optiques ; et Mr. Lahcen RAMOUL, responsable du magasin des laboratoires.

Sans oublier de remercier les post-doctorants de l'Université Larbi Ben M'hidi de Oum-El-Bouaghi et ceux de l'Université Mentouri de Constantine qui m'aident amicalement.

Enfin, je remercie plus spécialement monsieur DIB Djalel, maître de conférences à l'Université Cheikh L'arbi TEBESSI de Tébessa qui m'a encouragé fortement, et qui m'a aussi énormément appris.

Table des matières

Introduction	01
Chapitre I : Généralités	
Première partie : Couches minces	
1. Couches minces	03
1.1. Procédés de dépôt des couches minces	03
1.1.1. Procédés physiques	03
1.1.1.1. Dépôt par pulvérisation cathodique	03
1.1.1.1.1. La pulvérisation radiofréquences	04
1.1.1.1.2. La pulvérisation cathodique magnétron.....	05
1.1.1.1.3. La pulvérisation par faisceau d'ions	06
1.1.1.2. Dépôt par évaporation thermique (les différentes sources d'énergie)	06
1.1.1.2.1. L'ablation laser	06
1.1.1.2.2. Effet Joule	07
1.1.1.2.3. Dépôt par canon à électrons	07
1.1.2. Procédés chimiques	08
1.1.2.1. Dépôt chimique en vapeur	08
1.1.2.1.1. Le procédé PECVD	11
1.1.2.1.2. Le procédé MOCVD.....	11
1.1.2.2. Dépôt chimique en solution	12
1.1.2.2.1. L'électrochimie	12
1.1.2.2.2. Le procédé Sol-Gel	13
1.1.2.2.3. La pulvérisation réactive pyrolytique	15
2. Croissance et microstructure des couches minces obtenues par un procédé chimique	17
2.1. Les étapes de formation d'une couche mince	17
2.1.1. La condensation	17
2.1.2. La nucléation	18
2.1.3. La coalescence	18
2.2. Modes de croissance d'une couche mince	18
2.2.1. La croissance en îlots (mode de Volmer-Weber)	18
2.2.2. La croissance en couches (mode de Franck-Van der Merwe)	18

2.2.3. La croissance mixte (mode de Stranski-Krastanov)	19
3. Microstructure des couches minces	19
3.1. Structure de type nodulaire	19
3.2. Structure de type colonnaire	19
Deuxième partie II : Couches minces de ZnO	
1. Choix de l'oxyde de zinc	20
2. Caractéristiques de l'oxyde de zinc	20
3. Propriétés de ZnO	22
3.1. Propriétés structurales	22
3.2. Propriétés électromécaniques	23
3.3. Propriétés optiques et électriques	23
3.4. Propriétés chimiques et catalytiques	26
4. Défauts dans le ZnO	26
5. Dopage des couches minces de ZnO	26
6. Domaines d'applications des couches minces de ZnO	27
6.1. Optoélectronique dans les régions Visible et Ultraviolet	27
6.2. Optoélectronique dans les hétérostructures	27
6.3. Piézoélectricité	28
6.4. Photopiles solaires	28

Chapier II : Elaboration des couches minces de ZnO et méthodes d'analyse et caractérisation

Première partie: Elaboration des couches minces de ZnO

1. Dispositif expérimental	30
2. La réalisation de dépôt	31
2.1. Préparation des substrats	31
2.2. Contrôle des paramètres de dépôt	31
2.2.1. L'environnement	32
2.2.2. La nature de la solution précurseur	32
2.2.3. La concentration de la solution précurseur	32
2.2.4. La température du substrat	33
2.2.5. La distance bec-substrat	33
2.3. Mécanisme du dépôt	34

Deuxième partie II : Méthodes d'analyse et caractérisation

1. Caractérisation optiques et électriques	35
1.1. L'ellipsométrie	35
1.1.1. Dispositif expérimental	35
1.1.2. Principe	36
1.2. La spectrophotométrie UV-Visible.	37
1.2.1. Dispositif expérimental	37
1.2.2. Principe	38
1.2.3. Détermination des coefficients d'absorption et d'extinction	38
1.2.4. Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach	39
1.3. Méthode des 'Deux pointes'	40
1.3.1. Dispositif expérimental	40
1.3.2. Principe	41
1.3.3. Détermination de la conductivité électrique	41
1.3.4. Détermination de l'énergie d'activation	42
2. Caractérisation structurale	43
2.1. La diffraction des rayons X	43
2.1.1. Dispositif expérimental	43
2.1.2. Principe	44
2.1.3. Détermination des distances inter-réticulaires et des paramètres de maille	46
2.1.4. Détermination des contraintes et de la taille des grains	47
2.1.4.1. Les contraintes	47
2.1.4.2. La taille des grains	48

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Mesures d'épaisseurs et la vitesse de croissance	49
III.2. Les résultats des mesures optiques et électriques	50
III.2.1. L'indice de réfraction et la porosité	50
III.2.2. La transmittance des films de ZnO	52
III.2.3. Le coefficient d'absorption et le coefficient d'extinction	55
III.2.4. La largeur de la bande interdite et l'énergie d'Urbach	55
III.2.5. La conductivité électrique	58
III.3. Les résultats des mesures structurales	58
III.3.1. Analyse des diffractogrammes	58

III.3.2. Détermination de la distance inter-réticulaire et les paramètres des mailles	61
III.3.3. Les contraintes et la taille des grains	62
III.3.3.1. Les contraintes	62
III.3.3.2. La taille des grains	63
Conclusion générale	64
Références	65

Chapitre I:

Généralités

Première partie:

Couches minces

1. Couches minces

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'exprimera habituellement en nanomètres. Cette très faible distance entre les deux limites (cette quasi bidimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques de ce matériau.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite. 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.

On résulte cependant ces deux caractéristiques essentielles qu'une couche mince est anisotrope par construction [3].

1.1. Procédés de dépôt des couches minces:

Le processus de dépôt d'une couche mince s'effectue en trois étapes, qui peuvent être complètement séparés les uns des autres, pouvoir bien superposés:

- a) Synthèse ou création des espèces à déposer (atomes, molécules, particules solides, particules liquides),
- b) Transport de ces espèces de la source vers le substrat à travers d'un milieu du type :
 - Passif : vide ou basse pression, air à pression atmosphérique, atmosphère inerte
 - Actif : plasma, gaz réactif, liquide.....,
- c) Dépôt sur le substrat et croissance de la couche.

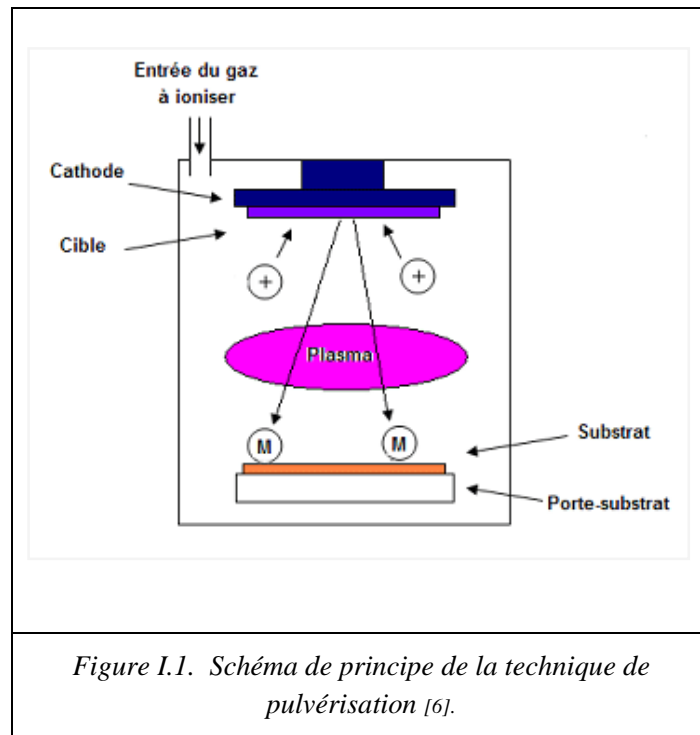
C'est pourquoi, on trouve plusieurs méthodes disponibles afin de parvenir à déposer des couches minces et surtout d'en contrôler très exactement leurs propriétés.

Le travail suivant nous fera nous familiariser avec les techniques de dépôt permettant de déposer telles couches.

1.1.1. Procédés physiques

1.1.1.1. Dépôt per la pulvérisation cathodique

Mise en évidence par Grove en 1852 [4], le principe de base de cette technique est assez simple (voir la figure I.1) : C'est une diode formée par la charge (cible) à pulvériser (cathode) et le substrat (anode), placée dans une enceinte contenant un gaz neutre tel que l'argon. Une tension de quelques kV appliquée entre l'anode et la cathode entraîne une décharge auto-entretenu si la pression de gaz neutre est appropriée (10 à 500 mTorr). Les ions du gaz neutre bombardent violemment la cible polarisée négativement, pulvérisant ainsi les atomes de surface qui vont se déposer sur le substrat [5].

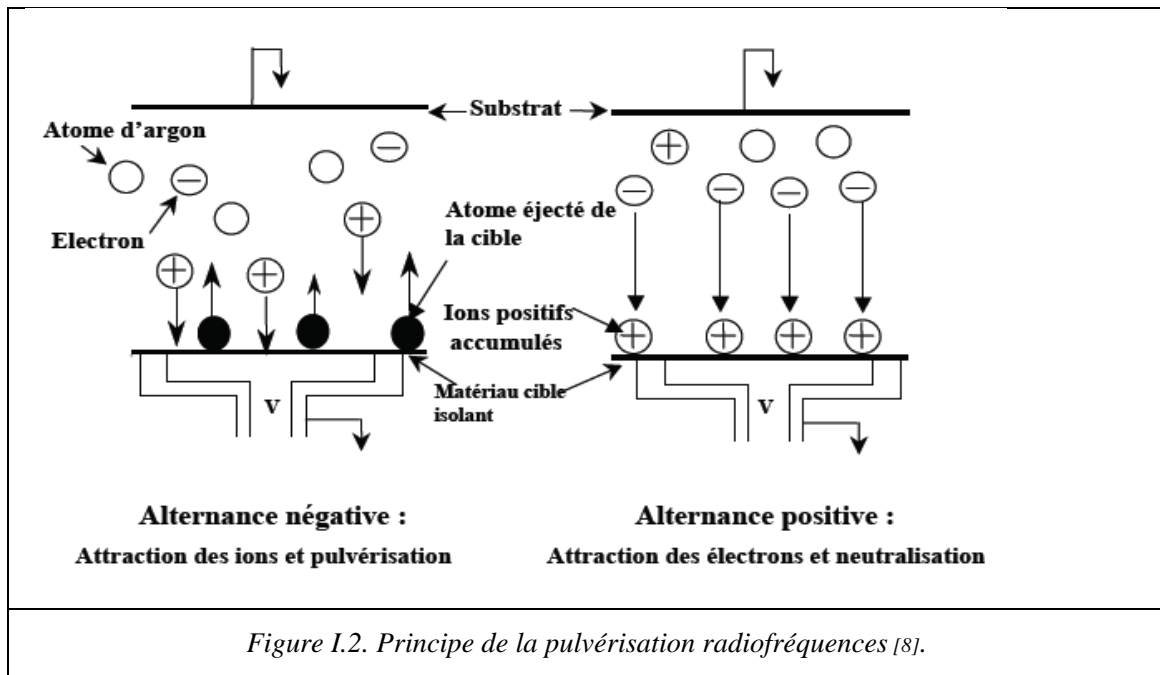


Ce dispositif de base (la pulvérisation cathodique en continu) s'applique essentiellement aux métaux [7]. Donc, on peut adjoindre des effets additionnels qui permettent d'en augmenter l'efficacité pour déposer d'autres matériaux :

1.1.1.1.1. La pulvérisation radiofréquences

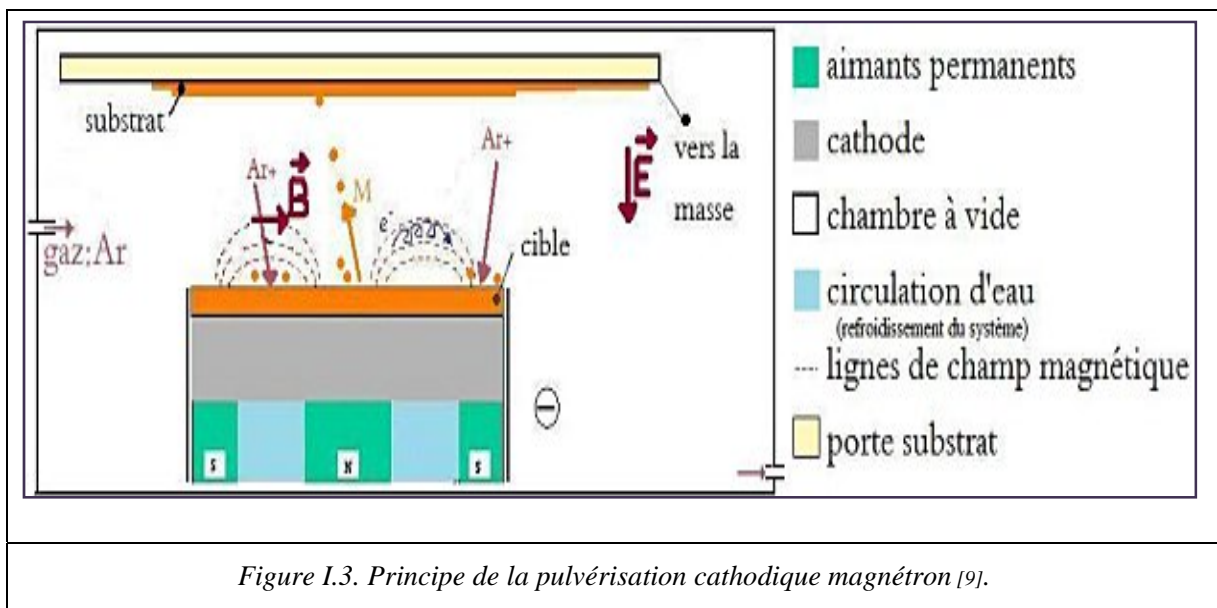
Le procédé de base de la pulvérisation cathodique ne permet pas la pulvérisation de cible faite d'un matériau isolant ou diélectrique; car ce dernier se polarise et repousse les ions qui ne peuvent plus atteindre sa surface et entraîne l'arrêt de la pulvérisation. Pour pallier cet effet, il faut appliquer une tension alternative (à une radiofréquence fixée par convention à 13, 56 MHz) permet de neutraliser les charges accumulées au cours de chaque cycle à la surface d'une cible isolante. Alors qu'à cette fréquence, les ions sont pratiquement insensibles au champ RF, les électrons oscillent dans ce champ. Ainsi, le nombre d'électrons arrivant sur la cible pendant une alternance positive est supérieur au nombre d'ions qui arrivent pendant l'alternance négative. Il y a donc apparition d'une charge négative sur la cible créant un potentiel continu négatif appelé potentiel d'auto-polarisation. Ce champ continu permet d'accélérer les ions formés dans le plasma qui ont une énergie suffisante pour pulvériser le matériau cible [7, 8]. La figure I.2 montre le principe de cette technique.

Les cibles composées d'oxydes qui sont généralement semi-conductrices ou isolantes sont donc pulvérisées en mode radiofréquence [7].



1.1.1.1.2. La pulvérisation cathodique magnétron

Dans ce dispositif, un champ magnétique (produit par les aimants) est concentré au voisinage de la cible (figure I.3) et, orienté de manière à ce que les lignes de champ soient parallèles à la surface bombardée par les ions. Les électrons secondaires, émis sous l'effet de l'impact des ions, sont piégés devant la cible et augmentent considérablement la densité ionique de la zone de plasma située devant le matériau à déposer. Il en résulte une augmentation du phénomène de pulvérisation ainsi qu'une baisse de l'échauffement du substrat lié au bombardement des électrons secondaires [7].



1.1.1.1.3. La pulvérisation par faisceau d'ions

La pulvérisation par faisceau d'ions est une technique dans laquelle les ions sont produits par une source et accélérés vers le matériau à pulvériser [10].

Avantages de la pulvérisation cathodique:

- Technique simple à mettre en œuvre,
- Homogénéité de la couche,
- Uniformité en épaisseur,
- Bonne adhérence des dépôts,
- Densité des dépôts,
- Possibilité de déposer tous types de matériaux (métaux, alliages, composés réfractaires, diélectriques...),
- Température de procédé faible,
- Faible porosité de la couche [10, 11].

1.1.1.2. Dépôt par évaporation thermique 'les différentes sources d'énergie'

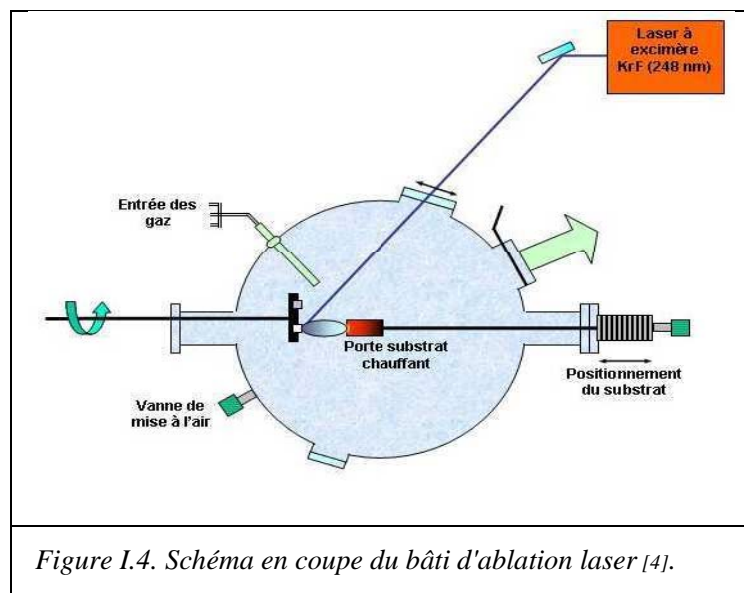
Cette technique est très simple, consiste à chauffer le matériau à déposer, sous une pression réduite, jusqu'à sa température d'évaporation.

Pour chauffer ce matériau, on peut utiliser comme source d'énergie :

- Laser de puissance,
- Effet Joule,
- Canon à électrons [12].

1.1.1.2.1. L'ablation laser

Son principe est assez simple : un laser impulsé vient irradier le matériau cible constitué du matériau que l'on veut déposer et de placer un substrat, chauffé ou non, en vis à vis de la cible irradiée comme indiqué sur la figure I.4. Lors de l'interaction, une certaine quantité de matière de la cible va brutalement passer de l'état solide à l'état vapeur, conduisant à la formation d'un nuage le plus souvent ionisé (panache plasma). Cette "bulle" de matière qui se déplace à grande vitesse (10 km.s^{-1}) dans une direction perpendiculaire à la surface de la cible, vient se déposer sur le substrat et conduit à la croissance de la couche.



Donc, tout le processus d'ablation laser peut être décrit suivant quatre grandes étapes :

1. L'interaction photon laser-cible,
2. La formation du panache plasma,
3. L'expansion du panache,
4. L'interaction panache plasma-substrat [10, 12, 13].

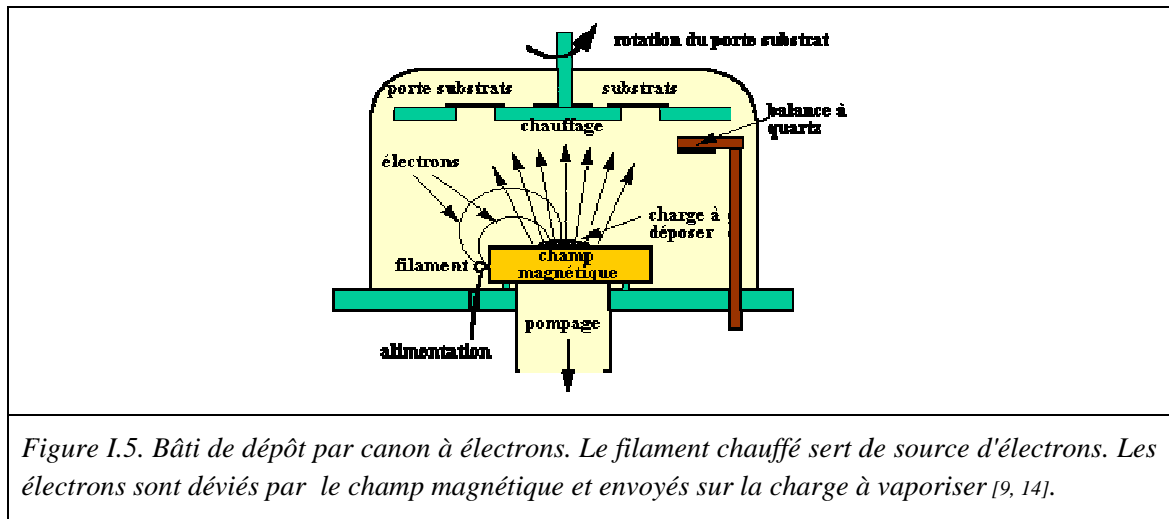
1.1.1.2.2. Effet Joule

Cette méthode d'évaporation est la plus simple à mettre en œuvre. Le matériau à évaporer est placé dans un creuset chauffé soit thermiquement (flamme) soit électriquement (passage d'un fort courant dans le creuset d'évaporation, résistance chauffante) jusqu'à obtenir la température de sublimation ou d'évaporation (passage par une phase liquide) du matériau. La phase vapeur se condense ensuite sur un substrat placé en regard [12].

1.1.1.2.3. Dépôt par canon à électrons

La technique du canon à électron consiste à apporter suffisamment d'énergie (très concentrée) sur un matériau souvent réfractaire à l'aide d'un faisceau d'électrons focalisé. Les électrons sont créés par effet thermoélectrique (chauffage d'un filament le plus souvent en tungstène) et leur trajectoire se focalisée grâce à l'action conjuguée d'une différence de potentiel électrique élevée (10 kV) et d'un champ magnétique. Ce dernier incurve la trajectoire du faisceau pour focaliser celui-ci sur la cible. La figure I.5 montre de façon simplifiée le principe de cette technique.

Notons, qu'afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées, il est souhaitable de déplacer en permanence les substrats. Sur la figure I.5, on peut remarquer que le porte substrat est tournant [9, 12].



Avantages de l'évaporation thermique :

- Permet d'évaporer des matériaux à haut point de fusion sous des pressions très faibles ($p \leq 10^{-3}$ Pa),
- Homogénéité des couches déposées,
- Permet d'effectuer des dépôts de couches isolantes, aussi des couches métalliques (aluminium, tungstène, titane, chrome, etc...),
- Très bonne adhérence (procédé énergétique),
- Vitesses de dépôt élevé (de 1 nm/min à 10 μ m/min),
- Pureté des dépôts,
- Cristallisation des dépôts,

Inconvénients :

- La difficulté d'un transfert stœchiométrique de la source vers le substrat,
- Inhomogénéité en épaisseur sur de grandes surfaces [10, 11, 12].

1.1.2. Procédés chimiques

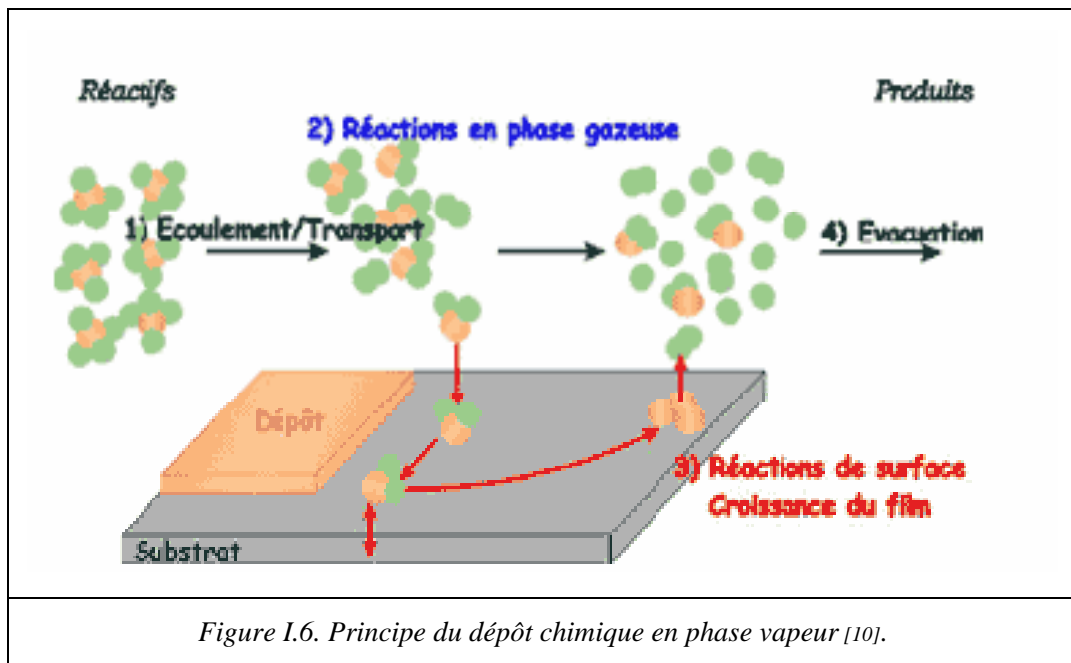
1.1.2.1: Dépôt chimique en phase vapeur

La plupart des dépôts sont réalisés en faisant intervenir une étape d'évaporation au matériau à déposer. Dans certains cas, l'évaporation conduit à faire transiter les atomes dans une enceinte à vide poussé, ce qui augmente rapidement le coût du procédé. La technique probablement la plus connue est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD - Chemical Vapor Deposition). Les atomes du matériau source à déposer sont transportés par un gaz vecteur jusqu'à la surface du substrat où il y a réaction entre le gaz et la surface. Cette technique utilise plusieurs sortes de précurseurs tels que des organo-métalliques (MOCVD - Metal-Organic CVD) ou encore un plasma (PECVD - Plasma-Enhanced CVD) [15].

Le principe consiste à mettre en contact un composé volatil du matériau à déposer avec la surface à recouvrir, en présence ou non d'autres gaz. 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 [1, 13].

Un modèle cinétique global caractérisé par les étapes élémentaires indiquées sur la figure I.6 et commentées ci-après permet de décrire un procédé CVD :

1. transport du précurseur au-dessus du substrat ;
2. diffusion du précurseur à travers la couche limite, vers la surface du substrat ;
3. adsorption du précurseur sur la surface du substrat ;
4. diffusion des espèces sur la surface du substrat ;
5. réaction de surface : formation du matériau et des espèces gazeuses ;
6. désorption des espèces produites ;
7. diffusion des résidus gazeux à travers la couche limite [16].



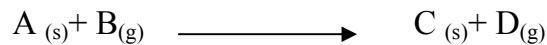
Cependant, la création du dépôt ne peut se faire que dans des conditions thermodynamiquement favorables à la réaction et, en CVD conventionnelle, l'énergie nécessaire à la réaction est apportée sous forme thermique en chauffant l'intégralité de l'enceinte (four à parois chaudes) ou seulement le porte-substrat (four à parois froides).

La réaction conduisant au dépôt peut provenir :

- de la décomposition d'un précurseur AB directement adsorbé à la surface suivant la réaction :



· de la réaction entre un précurseur A adsorbé sur un site s et un autre précurseur qui peut être soit en phase gazeuse soit adsorbé sur un autre site :



Différents régimes peuvent être observés en fonction de l'étape limitant la réaction. Si la réaction consomme l'intégralité des réactifs apportés par diffusion, c'est cette dernière étape qui limite la croissance, le régime est dit limité par la diffusion (en général hautes températures). Si l'apport de matière réactive est au contraire supérieur à sa consommation par la réaction, c'est alors cette dernière étape qui limite la croissance : le régime est dit limité par la réaction (en général basses températures) [13].

Cette technique exige un contrôle très précis de la température du substrat, de la pression totale, ainsi que des pressions partielles et des débits des différents composants de la phase gazeuse [16].

La CVD thermique classique qui vient d'être décrite a donné naissance à un grand nombre de variantes et de techniques dérivées, désignées par des acronymes :

- LPCVD (Low-Pressure CVD) par opposition à APCVD (Atmospheric Pressure CVD), suivant que l'on opère sous pression réduite ou à la pression atmosphérique.
- MOCVD (CVD from a Metal-Organic precursor) caractérise l'utilisation de composés organométalliques et plus généralement métalorganiques comme précurseurs.
- PECVD (ou PACVD), MPCVD, RPECVD, LECVD (ou LACVD) désignent des modes d'assistance énergétique au procédé de CVD, respectivement : Plasma-Enhanced (ou Assisted) CVD, Magnetron Plasma CVD, Remote-Plasma-Enhanced CVD, Laser-Enhanced CVD.
- ALCVD (Atomique Layer CVD) désigne la technique qui consiste à faire croître le dépôt par couches monoatomiques successives.
- AACVD (Aerosol-Assisted CVD), DLICVD (Direct Liquid Injection CVD) caractérisent des modes particuliers d'alimentation en précurseur, différents du simple entraînement en phase vapeur [16, 17].

Ces variantes permettent de diminuer la température de dépôt (qui dans le cas de la CVD thermique classique est dans le domaine $1000\text{ °C} \pm 400\text{ °C}$), de modifier la vitesse de croissance, ou encore de remédier à la faible volatilité d'un précurseur [16].

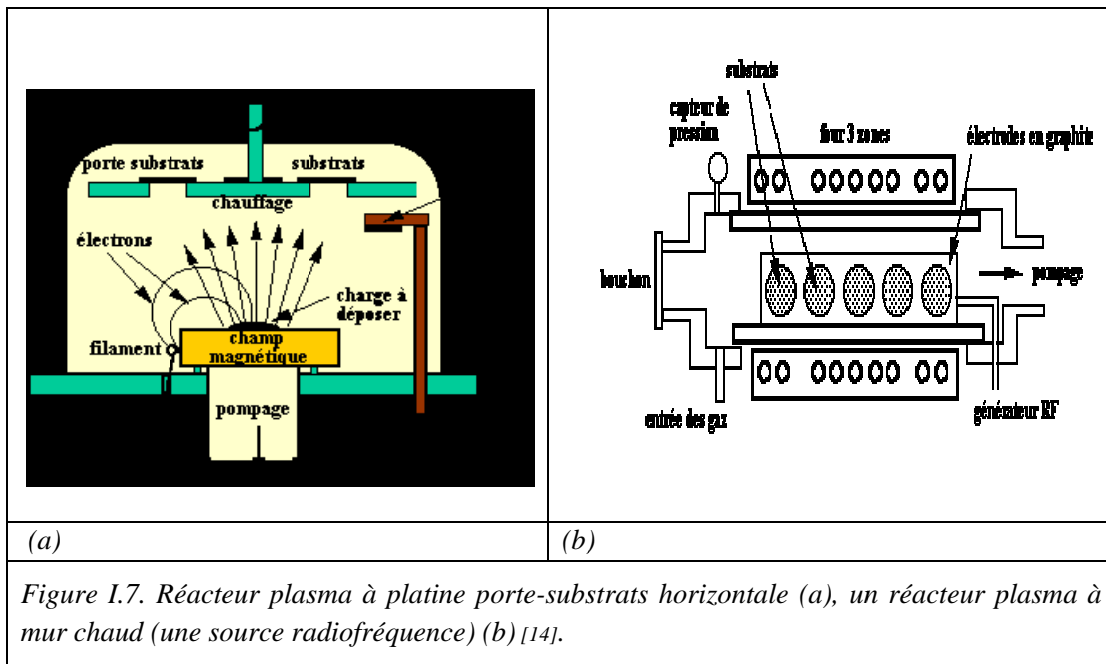
La technique CVD permet la réalisation de dépôts à pression atmosphérique et peut être pression réduite, elle permet la réalisation de dépôts conformes, c'est-à-dire ayant une épaisseur constante quel que soit l'angle que fait la surface à recouvrir par rapport à la direction d'arrivée des gaz. On peut donc recouvrir de façon homogène et continue des surfaces de forme complexe. Cette technique offre également la possibilité de traiter de grandes surfaces, de faire de la croissance de couches épitaxiales, et de réaliser des dépôts sélectifs. On obtient généralement en une seule étape des films minces cristallisés de haute

qualité, ce qui n'est pas le cas avec des techniques réputées moins chères – dip-coating, spraycoating ou spin-coating – mais qui nécessitent des opérations ultérieures de recuit à haute température pour l'obtention des films cristallins. Les principales faiblesses associées à cette technique sont la déformation du substrat due au gradient thermique et la diffusion d'impuretés provenant du substrat chauffé [1, 16].

1.1.2.1.1. Le procédé PECVD

Le dépôt PECVD est donc fondé sur la création d'espèces ou d'éléments à déposer à basse température grâce à l'apport d'énergie sous forme électromagnétique (source radiofréquence en général). Cette technique évite donc des passages à haute température qui peut entraîner une redistribution des dopants par exemple. Toutefois, afin d'améliorer la qualité du matériau des couches déposées, il est nécessaire de chauffer "légèrement" les substrats (quelques centaines de degrés éventuellement). Industriellement, deux types de four sont proposés, leurs schémas de principe étant représentés sur les figures I.7(a) et I.7(b):

- four à platine porte-substrat horizontale,
- four à "mur chaud" [14].



1.1.2.1.2. Le procédé MOCVD

La MOCVD permet l'élaboration de couches minces par la décomposition thermique des composés métal-organiques (MO). La très grande richesse de la chimie des composés MO a considérablement élargi le choix de précurseurs possibles, aux réactivités chimiques variées, pour un même matériau à déposer. Dans ce type de composé, les liaisons métal

ligand sont plus fragiles que dans les sels métalliques, par exemple les halogénures classiquement utilisés. Ils se décomposent donc à des températures relativement plus basses que les sels métalliques.

La MOCVD est donc particulièrement bien adaptée au traitement de surfaces thermiquement fragiles. La possibilité d'effectuer des dépôts à température relativement basse et d'utiliser des précurseurs originaux permet également de déposer des variétés métastables. Ces précurseurs offrent également la possibilité de contenir la globalité des éléments chimiques entrant dans la composition du film et peuvent donc être utilisés, dans certains cas, comme sources uniques pour élaborer des revêtements composés. L'inconvénient majeur des procédés MOCVD est la difficulté souvent rencontrée de la mise au point du procédé, incluant la gestion du risque d'incorporation de résidus organiques, généralement du carbone, dans le dépôt.

La MOCVD est en effet une technique complexe. Elle fait appel à des notions de chimie, de génie chimique et de science des matériaux. L'objectif pour le scientifique est de réussir à comprendre les effets des différents paramètres du procédé sur le matériau obtenu. La caractérisation du matériau et l'étude de la réaction de dépôt, permettant l'élucidation des mécanismes intervenant lors son élaboration, sont les moyens qui doivent lui permettre de proposer des solutions pour optimiser les propriétés du matériau recherché et son procédé d'élaboration [16].

1.1.2.2. Dépôt chimique en phase liquide

1.1.2.2.1. L'électrochimie

L'électrochimie s'intéresse aux interactions entre la chimie et l'électricité. Les réactions électrochimiques sont des phénomènes qui se manifestent aux interfaces entre deux matériaux conducteurs (électrique et ionique) lorsqu'on y applique un transfert de charge. Ce transfert de charge entre les deux matériaux implique des changements d'états d'oxydation et donc des changements de propriétés.

Les domaines d'applications de l'électrochimie sont nombreux : on peut citer notamment l'électro-synthèse, le traitement de surface, le stockage/conversion de l'énergie et les méthodes d'analyses.

On peut découvrir le principe de cette procédure lorsqu'un métal (M) est plongé dans une solution contenant des ions, on observe l'apparition de charges à l'interface métal-solution, celles-ci conduisent à la formation d'une zone de charges appelée double couche électrochimique. Il y a alors apparition d'une différence de potentiel (ddp) entre les deux milieux appelée tension absolue de l'électrode. Cette différence de potentiel n'est pas directement mesurable, on la mesure en la comparant à la tension absolue d'une électrode de référence. Le potentiel ainsi mesuré est appelé potentiel libre [18].

Il existe différentes méthodes d'élaboration d'oxydes par voie électrochimique :

- ***L'oxydation directe d'une électrode métallique*** : Le métal constituant l'électrode est alors oxydé, l'oxyde se formant à la surface. Cette technique est surtout utilisée dans le traitement des surfaces, par exemple pour la synthèse de couches anticorrosion sur les aciers.

- ***L'électrodéposition cathodique par variation locale du pH*** : Cette technique consiste en la réduction d'une espèce chimique conduisant à la variation locale (surface de la cathode) du pH. Cette variation locale du pH induit alors le dépôt d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques suivant les conditions d'élaboration. Cette méthode de synthèse est très utilisée dans le domaine de la recherche, car elle permet notamment de déposer différents oxydes.

- ***L'oxydation anodique d'ions métalliques solubilisés*** : Pour cela, d'une part les ions métalliques solubles dans le milieu doivent posséder au moins deux états d'oxydations différentes et d'autre part le matériau que l'on désire former doit être insoluble dans le milieu de synthèse. Dans ces conditions on peut oxyder les ions métalliques vers un plus haut degré d'oxydation et ainsi déposer une couche d'oxyde correspondant [18].

1.1.2.2.2. Le procédé Sol-gel

Le procédé sol-gel est une méthode idéale pour fabriquer des matériaux céramiques, des verres, des poudres, des fibres et des films minces [1].

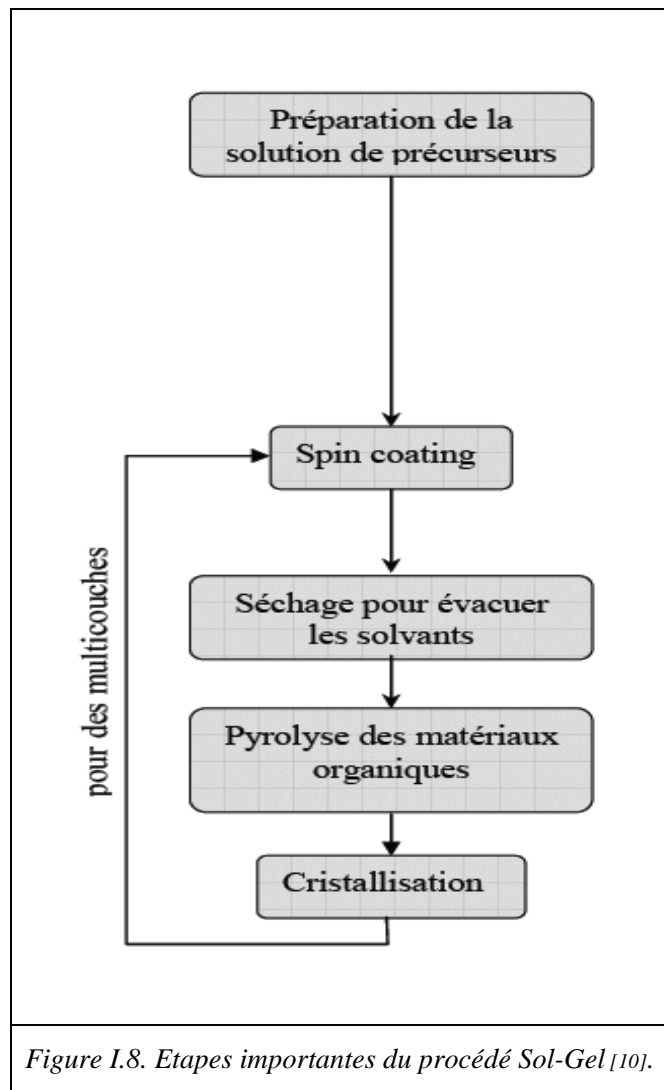
Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (Sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces « sols » vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état « gel ». Ces gels dits « humides » sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique. Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes :

- ***Le spin-coating*** ou centrifugation, consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et de la durée de dépôt.

- ***Le dip-coating*** ou trempée, moins utilisé, consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt.

Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation [10].

La Figure I.8 décrit les différentes étapes de réalisation d'un film mince par voie Sol-Gel.



Avantages :

- Faible coût,
- Facilité de procédé,
- Contrôle de la stœchiométrie et de la microstructure,

Inconvénients :

- Grande variation de volume (génération de contraintes dans les films),
- Limitation aux oxydes (élaboration dans l'air),
- Problème de pollution, rétention d'espèces carbonées,
- Multiplication des couches pouvant provoquer des fissures [10].

1.1.2.2.3. La pulvérisation réactive pyrolytique

La technique de pulvérisation chimique réactive pyrolytique (Spray pyrolysis – ‘SP’-) est une technique de traitement utilisée dans la recherche pour préparer des couches minces. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt, elle représente une méthode de transformation très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). C'est une technique extrêmement facile pour préparer des films de n'importe quelle composition. Elle n'exige pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité. Cette méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, films poreux et pour la production de poudres. Même des films multicouches peuvent être facilement préparés par cette technique souple. Enfin, la méthode ‘SP’ a été employée pendant plusieurs décennies dans l'industrie du verre et dans la production de piles solaires.

Dans la pulvérisation chimique réactive, le matériau source est utilisé sous forme liquide. De fines gouttelettes contenant les espèces à déposer sont obtenues par nébulisation ou pulvérisation, d'une solution liquide. L'aérosol formé est ensuite transporté par un gaz vecteur jusqu'à proximité du substrat. Selon la température de ce dernier, plusieurs modes de décomposition de la solution source sont possibles [19].

Cette technique de dépôt a permis l'élaboration:

- des films métalliques,
- des films isolants ou de passivation (oxyde et nitrure de silicium, Al_2O_3),
- des films polycristallins de grande surface (cellules solaires par exemple).

Le film obtenu peut être amorphe, polycristallin ou monocristallin et ses propriétés dépendent en particulier :

- de la composition, de la pression et du flux du gaz utilisé pour le dépôt,
- de la nature chimique du substrat, de la préparation de sa surface et de sa structure. Il faut en particulier tenir compte des phénomènes de reconstruction de surface car le nombre de sites d'adsorption dépend fortement de la structure cristallographique de surface et de son mode d'élaboration,
- de la température de dépôt (température du substrat) [20].

Le dépôt des couches minces se produit lorsque la température du substrat permet l'évaporation du solvant et la diffusion des vapeurs de précurseur vers le substrat pour produire à son contact une réaction en phase hétérogène. Le processus de dépôt se déroule en deux étapes: la pulvérisation et la pyrolyse.

✓ La pulvérisation

Deux méthodes sont généralement utilisées pour pulvériser la solution contenant le matériau source :

- la pulvérisation pneumatique : la production du brouillard est réalisée par un gaz comprimé qui aspire et fait éclater le liquide.

- La pulvérisation ultrasonique : l'aérosol est généré à partir des vibrations haute fréquence produites au sein de la solution, et localisées vers la surface libre du liquide. Lorsqu'un faisceau d'ultrasons est dirigé vers une interface gaz-liquide, il se forme un geysier dont la hauteur est fonction de l'intensité acoustique. Ce geysier s'accompagne de la production d'un aérosol, résultant des vibrations engendrées à la surface du liquide et de la cavitation à l'interface gaz-liquide [20].

✓ La pyrolyse

Des études [20] ont proposé différents modes de décomposition des gouttelettes de l'aérosol en fonction de la température du substrat (figure I.9).

Schéma A : la gouttelette atteint le substrat; le solvant s'évapore en laissant un précipité qui se décompose alors à l'état solide.

Schéma B : le solvant s'évapore avant que la gouttelette n'atteigne la surface à revêtir et le précipité frappe le substrat en se décomposant en phase solide.

Schéma C : le solvant s'évapore, le précipité fond et se vaporise (ou se sublime). Il y a alors diffusion des vapeurs vers le substrat et production d'une réaction en phase hétérogène lors du contact. C'est le processus classique du dépôt chimique en phase vapeur. On peut remarquer qu'il est alors possible de définir, comme en CVD, une zone d'évaporation et une zone de réaction, la zone d'évaporation présentant, ici, un profil plus complexe, puisque le solvant doit être évaporé.

Schéma D : à plus haute température, la réaction chimique n'a plus lieu en phase hétérogène, mais en phase homogène (gazeuse) avec production de fines particules de poudre qui peuvent se déposer sur le substrat.

Les meilleures couches sont obtenues avec le schéma C [20] qui correspond aux conditions de dépôt chimique en phase vapeur. Une répartition large en taille des gouttelettes conduira à un processus mixte.

La distribution homogène en taille des gouttelettes obtenues par la pulvérisation permet, en ajustant convenablement la température du substrat, de se placer uniquement dans le cas C ; les couches obtenues sont alors adhérentes et de très bonne qualité.

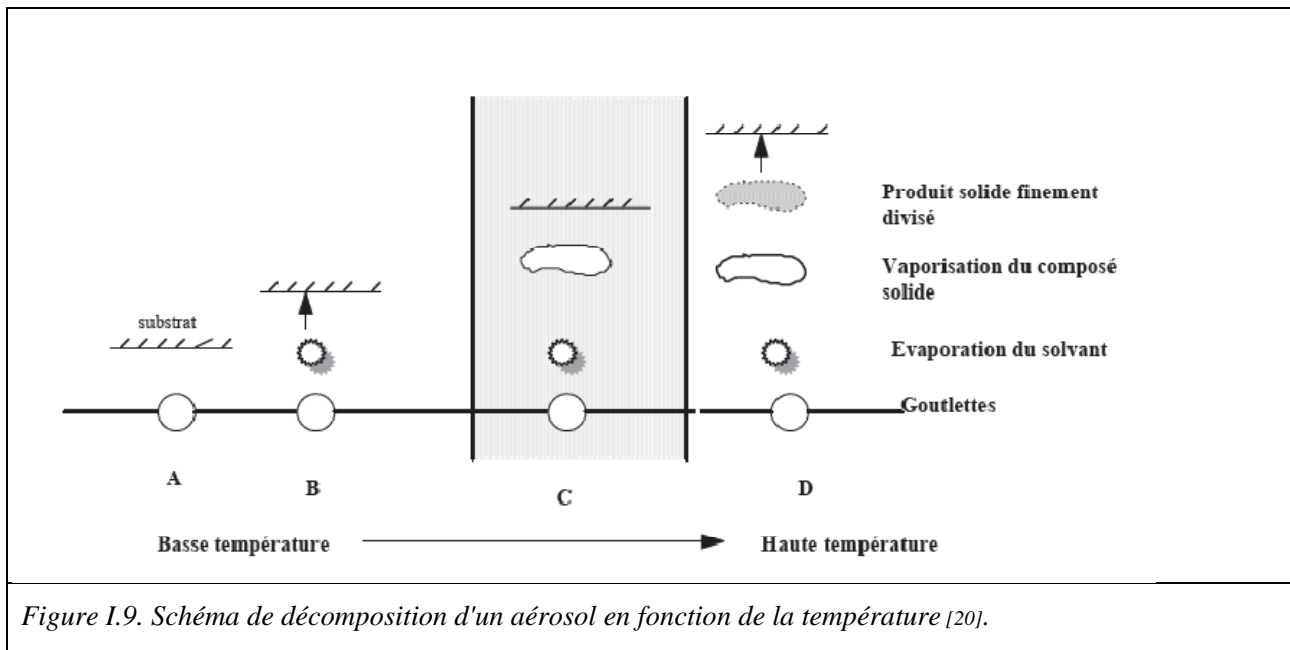


Figure I.9. Schéma de décomposition d'un aérosol en fonction de la température [20].

2. Croissance et microstructure des couches minces obtenues par un procédé chimique

La microstructure des couches minces est étroitement liée aux conditions d'élaboration (procédé utilisé, température de substrat, nature du matériau...). Les couches présentent généralement plusieurs types de défauts structuraux et chimiques : distorsion des liaisons atomiques et modification des nombres de coordination, dislocations, inhomogénéités de composition et impuretés, joints de grains... [20]

2.1: Les étapes de formation d'une couche mince

La croissance des films élaborés se décompose principalement en trois étapes : La condensation, la nucléation et la coalescence.

2.1.1. La condensation

Près de la surface du substrat, la phase gazeuse attirée par les moments dipolaires et quadripolaires des atomes de surface, se condense. Les atomes sont alors physisorbés (adatoms) et peuvent être soit désorbés et retourner à la phase gazeuse, soit interagir avec d'autres adatoms pour former un îlot stable chimisorbé.

Dans une approche purement cinématique où on ne tient pas compte de l'affinité chimique de la surface et des molécules de gaz, l'atome qui vient frapper la surface a une énergie cinétique incidente E_i (avant le choc) et E_f (après le choc). Le choc peut être élastique ($E_i = E_f$) ou inélastique ($E_f < E_i$). Si après le choc, l'énergie E_f est supérieure à l'énergie de désorption, l'atome sera réfléchi par la surface ; dans le cas contraire, on aura adsorption de l'atome sur la surface [20].

2.1.2. La nucléation

Les îlots formés se développent par collisions avec des adatoms à la surface du substrat. En atteignant leur taille critique correspondant à une énergie libre maximale, les îlots absorbent d'autres adatoms et les îlots sous-critiques. C'est la nucléation [20].

2.1.3. La coalescence

Une première étape de coalescence correspond à la croissance des îlots stables par absorption des plus petits par les plus gros. Cette étape se distingue d'une deuxième étape plus rapide de coalescence à grande échelle où les îlots, ayant atteint une densité critique s'aplatissent pour augmenter leur surface de couverture et se joindre les uns aux autres. Si la probabilité pour que tous les îlots sur le substrat soient de même orientation est faible, la coalescence produit un dépôt polycristallin, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe [20].

2.2: Modes de croissance d'une couche mince

Une fois la coalescence des îlots terminée, l'apport de matière permet aux couches de se développer en épaisseur après un lent remplissage des canaux vides. La croissance peut être bidimensionnelle ou tridimensionnelle suivant les valeurs relatives des énergies d'interaction atome-atome du film et atome du film-atome du substrat.

Dans une approche simple, on classe la croissance des films minces sur un substrat en trois catégories schématiquement illustrées sur la figure I.10 :

2.2.1. La croissance en îlots (mode Volmer-Weber)

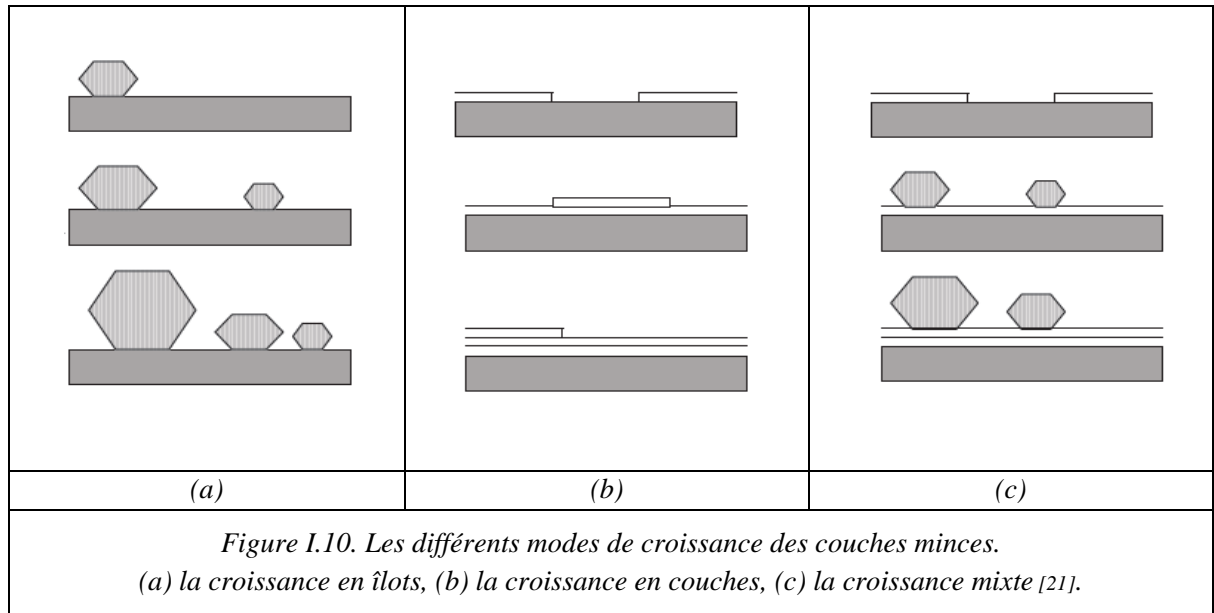
Dans ce mode de croissance, de petits amas nucléent directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci (figure I.10(a)). Cette croissance aura lieu lorsque les atomes ou molécules qui arrivent sur la surface du substrat ont plus tendance à se lier entre eux qu'avec le substrat. C'est donc une croissance tridimensionnelle ; un cas typique de cette croissance est celle des films métalliques sur des substrats isolants [5, 13, 20].

2.2.2. La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe)

Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction adatome-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface (figure I.10(b)) : on a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche [5, 13, 20].

2.2.3. La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov)

Ce mode de croissance est un cas intermédiaire : la croissance est d'abord bidimensionnelle pour former le ou les premières couches ; cependant, comme l'énergie d'interaction adatome-substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation d'îlots (figure I.10(c)) [5, 13, 20].



3. Microstructure des couches minces

La mobilité des adatoms, la nature du substrat, les conditions d'élaboration..., sont des paramètres déterminants pour la croissance et le type de structure d'une couche. Suivant ces facteurs, généralement pour les dépôts par procédés chimiques deux types de structures sont observés :

3.1. Structure de type nodulaire

Ce type de structure est généralement observé pour les composés ayant un point de fusion faible. Ce dernier permet une meilleure autodiffusion de surface et une relaxation structurale importante. Il en résulte une microstructure de type nodulaire formée par un empilement d'amas de grains monocristallins plus ou moins sphériques [20].

3.2. Structure de type colonnaire

Dans ce cas, la faible mobilité des adatoms ne permet pas la diffusion vers des sites de nucléation favorables. Les particules incidentes se fixent là où elles arrivent et sont incorporées à la couche croissante. Cette structure très fréquemment observée dans les matériaux en couches minces, se caractérise par une croissance en épaisseur plus importante qu'en surface, ce qui conduit à la formation d'un arrangement désordonné et instable de colonnes de matière dense entourées de zones moins denses. Les colonnes sont cylindriques, coniques ou paraboliques et leur longueur augmente avec la température du substrat et l'épaisseur de la couche [20].

Deuxième partie:

Couches minces de ZnO

1. Choix de l'oxyde de zinc?

L'oxyde de zinc possède de nombreuses propriétés dont les applications s'étendent des compléments alimentaires jusqu'aux cellules solaires. Il est également intéressant en tant que semi-conducteur pour la fabrication de transistors pour l'électronique jetable. Le ZnO trouve également des applications dans les piles à couche mince [22, 23].

Le ZnO a plusieurs avantages sur ses concurrents dont le principal est sa non toxicité, sa très grande abondance sur Terre et sa stabilité chimique.

Un autre avantage de ZnO est qu'il peut être traité en utilisant différents procédés de fabrication. Cela se compare à ITO, dont le mode de production est généralement très coûteux.

Ce sont là des atouts indéniables car ils permettent de réduire le coût de production [17, 23].

2. Caractéristiques de l'oxyde de zinc

L'**oxyde de zinc** est un composé chimique de formule « ZnO ». Il est presque insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides et alcalis. Il se forme en cristaux hexagonaux blanc ou une poudre blanche communément appelée « blanc de zinc ».

L'oxyde de zinc se trouve dans la nature sous la forme du minéral zincite. L'oxyde de zinc cristallin a un effet piézoélectrique et est thermo-chromique, changeant du blanc au jaune lorsqu'il est chauffé [24].

Le tableau I.1 nous présente une récapitulation concernant quelques paramètres qui caractérisent ce matériau.


Oxyde de zinc	
 <p>poudre d'oxyde de zinc</p>	
Général	
Apparence	poudre blanche à jaune inodore, cristaux hexagonaux
Propriétés chimiques	
Formule brute	ZnO
Masse molaire	81,39497 g·mol ⁻¹
Propriétés physiques	
T° fusion	1975 °C
Solubilité	Insoluble dans l'eau. Sol dans l'acide acétique dilué, les acides minéraux, l'ammoniac (H ₃ O ⁺ , NH ₄ ⁻), le carbonate d'ammonium
Masse volumique	5.606 g/cm ³ à 20°C
Thermochimie	
S⁰_{solide}	43.9 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
Δ_fH⁰_{solide}	-348.0 kJ/mol

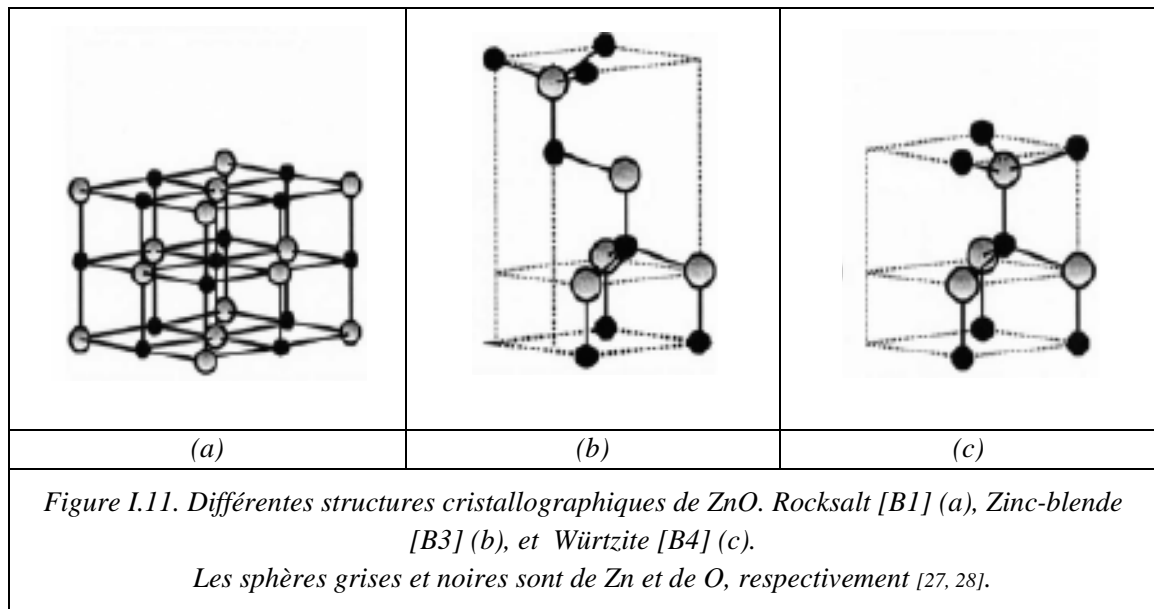
Tableau I.1. Récapitulatif des propriétés générales de ZnO sous la forme Würtzite [24].

3. Propriétés de ZnO

3.1. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc est semi-conducteurs binaire appartient à la famille II-VI, le ZnO se cristallise dans l'une des structures suivantes:

- *Rocksalt*: cette phase est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (10-15 GPa) est appliquée sur la structure Würtzite (voir la figure I.11(a)).
- *Zinc-blende (cubique)*: une structure instable nécessite une pression élevée; observée lorsque le ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubiques (voir la figure I.11(b)).
- *Würtzite (hexagonale)*: c'est une structure stable thermodynamiquement, importante pour le domaine des couches minces (voir la figure I.11(c)) [18, 26, 27].



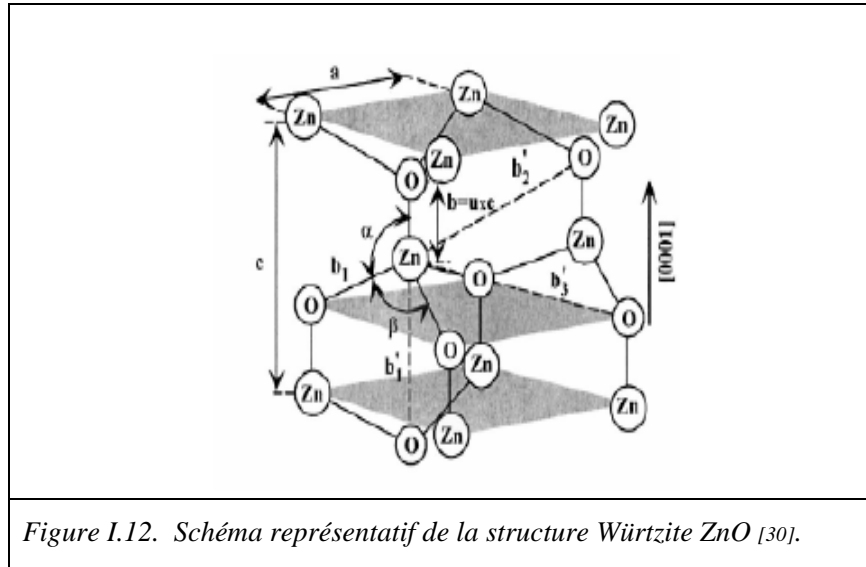
Selon les conditions de notre travail, nous nous intéresserons uniquement à la structure de type Würtzite qui appartient au groupe de symétrie $C_{6v}^4 (P_{63mc})$ [18, 26, 29].

La maille hexagonale de la structure Würtzite 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 donnée par : $u = (1/4) + (c^2 / 3a^2)$

Il en résulte que la structure est un empilement de tétraèdres $Zn[O]_4$ imbriqués les uns dans les autres [18, 19, 27, 29].

La figure I.12 représente la maille primitive de la structure Würtzite ZnO, les paramètres de maille élémentaire à T= 300 K sont [18, 26] :

$$a = (3.2492 \pm 0.0442) \text{ \AA} \quad c = (5.2053 \pm 0.031) \text{ \AA} \quad \text{et } \beta = 120^\circ$$



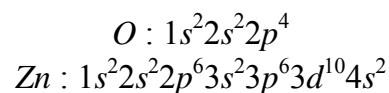
3.2. Propriétés électromécaniques

Le cristal de ZnO présente des propriétés de piézoélectricité, c'est-à-dire que sous l'effet d'une tension mécanique le cristal se polarise (effet direct) et que à l'inverse, l'application d'un champ électrique conduit à une déformation du cristal (effet inverse). Le cristal de ZnO étant anisotrope, ses constantes piézoélectriques sont différentes selon son orientation. Les coefficients piézoélectriques e_{31} et e_{33} varient respectivement autour de $-0,52 \text{ C/m}^2$ et de $+1,20 \text{ C/m}^2$ [18, 31].

3.3. Propriétés optiques et électriques

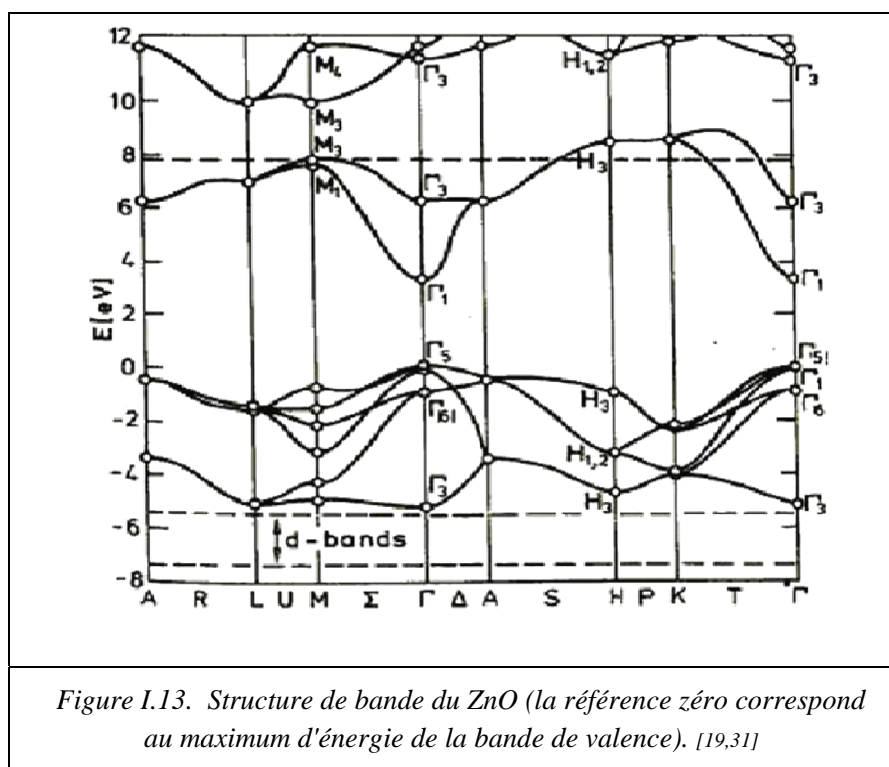
L'oxyde de zinc possède des propriétés électroniques très intéressantes du point de vue de la microélectronique.

Pour cela, on rappelle que les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



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 I.13 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. Il est naturellement de type 'n' en raison du dopage électronique introduit par le zinc en position interstitielle et les lacunes d'oxygènes dans la matrice du ZnO [4, 17, 18].

La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,37 eV à température ambiante [18, 19, 23] supérieure aux semi-conducteurs classiques (voir le tableau I.2). Cette large bande interdite est un paramètre important pour les applications de type émission de lumière (diodes laser) [18].

Composé	Si	AsGa	ZnO	GaN
Energie du Band-gap (eV)	1.12	1.43	3.37	3.5
Energie de l'exciton (meV)	15	4.2	60	25

Tableau I.2. Comparaison de différents semi-conducteurs couramment utilisés dans l'industrie de la microélectronique [18].

L'énergie du premier exciton de ZnO est de 60 meV et celle du second exciton de 15 meV. Ces énergies sont à comparer à l'énergie due à l'agitation thermique: $kT=25\text{meV}$ (à température ambiante), cette énergie caractérise la stabilité de l'exciton donc de l'état excité.

L'énergie du premier exciton de ZnO est bien supérieure à celle des matériaux semi-conducteurs classiques (tableau I.2), ce qui en fait un matériau prometteur pour de possibles applications dans le domaine du laser [16,18].

Il est important de mentionner que parmi ces propriétés intéressantes de ZnO, la grande valeur de la conductivité thermique ' σ ' atteint $0,54 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ comparés à $0.5 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour la GaAs) [19,31].

Aussi, l'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction de sa forme massive est égal à 2. 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 [32].

Dans le tableau I.3, on regroupe quelques propriétés électriques et optiques de l'oxyde de zinc.

Nature de la bande interdite	directe
Largeur de la bande interdite à 300 K	$3.34 \pm 0.02 \text{ eV}$
Largeur de la bande interdite à 4.2 K	3.4 eV
Largeur de la bande de premier exciton	60 meV
Type de conductivité	n et (p)
Mobilité Hall de l'électron à 300K pour une conductivité de type 'n' fiable	$200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$
Mobilité Hall de l'électron à 300K pour une conductivité de type 'p' fiable	$5-50 \text{ cm}^2/\text{V.s}$
Masse effective des électrons	$0.28 m_e$
Masse effective des trous	$0.60 m_e$
Densité d'états dans BC	$3.71 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Densité d'états dans BV	$1.16 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
Vitesse thermique des électrons	$2.2 \cdot 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$
Vitesse thermique des trous	$1.5 \cdot 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$
Résistivité maximale	$10^6 \Omega.\text{cm}$
Résistivité minimale	$10^{-1} \Omega.\text{cm}$
Coefficient d'absorption	10^4 cm^{-1}
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Transmittance	90%

Tableau I.3. Récapitulatif des propriétés électriques et optiques de ZnO sous la forme Würtzite. [19, 27, 28, 29,31]

3.4. Propriétés chimiques et catalytiques

Les semi-conducteurs comme le ZnO sont d'excellents catalyseurs de réactions d'oxydation, de déshydrogénation et de désulfuration. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation.

L'oxyde de zinc en suspension dans l'eau, est un catalyseur photochimique d'un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniac en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène ou encore l'oxydation des phénols [29].

4. Défauts dans le ZnO :

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

- défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers),
- défauts linéaires (dislocations et sous-joints de grains),
- défauts plans (macles, joints de grains).

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (Phonon) ou électrique (électrons, trous, excitons,.....) [31].

5. Dopage des couches minces d'oxyde de zinc

La valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [32]. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage :

- soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons);
- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, groupe V) [17, 32].

Il est intéressant de noter ici que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'adsorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent [32].

En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/cm³), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10^{-4} Ω.cm) [32].

6. Domaines d'application des couches minces de ZnO

La plupart des applications actuelles utilise le ZnO comme un film conducteur. La recherche continue d'affiner les processus de fabrication de ZnO comme un film mince en raison de sa stabilité chimique, sa faible résistivité et de la transparence, sans parler de son faible coût et l'abondance [23].

La rubrique suivante nous représente certaines applications de films minces de ZnO.

6.1. Optoélectronique dans les régions Visible et Ultraviolet

Dans le domaine des diodes électroluminescentes (LED) qui fait une grande partie des applications optoélectroniques dans les régions visible et ultraviolet, l'oxyde de zinc est un candidat intéressant à cause de sa valeur de gap 3.3 eV qui correspond à 367 nm situé dans l'UV et permettrait l'obtention de diodes émettant dans le spectre UV. Grâce à l'énergie de son premier exciton de 60 meV, valeur bien supérieure à l'agitation thermique à 25°C qui est de 20 meV, il est possible d'envisager la fabrication d'un laser solide émettant dans l'UV et fonctionnant à température ambiante. La possibilité de générer de la lumière laser à partir de nanofils de ZnO permet également d'envisager la réalisation de nano-laser. La possibilité de doper le ZnO par d'autres éléments tels que Mg permet de moduler la valeur du band-gap et ainsi obtenir des lasers ou des diodes avec des valeurs de band-gap prédéfinies [18].

6.2. Optoélectronique dans les hétérostructures

Un aspect très intéressant dans la microélectronique et l'optoélectronique repose sur une seule propriété de l'électron : sa charge électrique. L'autre caractéristique de l'électron, son spin, est utilisée pour le stockage d'information par des matériaux magnétiques, mais elle a été jusqu'à présent complètement ignorée dans les semiconducteurs.

Donc, l'intérêt extrême pour le ZnO réside dans la possibilité de le doper par des éléments du groupe 3d. En effet, le dopage par de tels ions qui permet d'observer des transitions ferromagnétiques montre que les alliages semi-magnétiques à base de ZnO pourraient être ferromagnétiques à température ambiante. Si la possibilité de fabriquer des structures ferromagnétiques à température ambiante était concrétisée, cela pourrait ouvrir la voie à de nouveaux systèmes électroniques basés sur le spin magnétique avec, comme possibles applications des transistors à effet de champs magnétiques [18, 19].

6.3. Piézoélectricité

Le ZnO a été utilisé comme un matériau piézoélectrique dans des divers appareils tels que : la sonde mécanique, le microscope acoustique, dispositifs acoustiques optiques et dispositifs d'onde de surface (SAW). Ces derniers présentent une application intéressante des couches minces de ZnO, dont leur principe est basé sur la propagation des ondes acoustiques de surface grâce à la variété de leurs utilisations comme filtres et résonateurs pour les systèmes de télécommunication, capteurs sans fils pour la mesure à distances, etc..

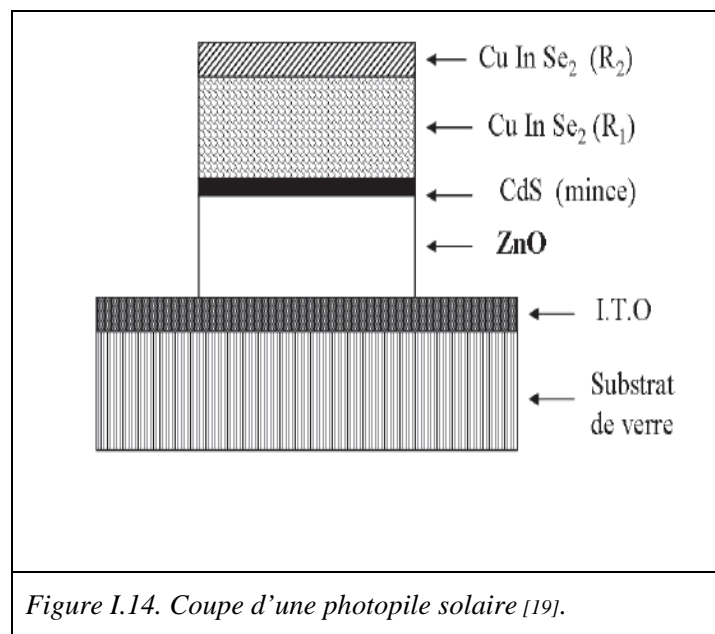
Le choix de ZnO dans ce domaine lié aux propriétés suivantes:

- Une structure cristalline hexagonale qui fait partie du groupe symétrique 6_{mm} . L'orientation de son axe 'c' doit être perpendiculaire au substrat pour que l'on puisse utiliser l'effet piézoélectrique,
- Une grande vitesse de propagation des ondes acoustiques,
- Un coefficient de couplage électromécanique élevé ' $K^2=7.3\%$ ' [13, 21, 27].

6.4. Photopiles solaires

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

La structure de base d'une cellule solaire est donnée sur la figure I.14 :



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 utilisée comme contact arrière.

· Ensuite une couche d'oxyde de zinc non dopée ou dopée à l'aluminium ou à l'indium est déposée sur la couche d'I.T.O.

Pour former la jonction, on dépose le CuInSe_2 en deux étapes :

· Une première couche R_1 de grande résistivité ($\rho = 10 \Omega.cm$; $e = 1$ à $1,5 \mu m$) formant l'hétérojonction avec la couche mince de CdS.

· Une deuxième couche R_2 de faible résistivité ($\rho = 10^{-1} \Omega.cm$; $e = 0,8$ à $1 \mu m$) permettant la prise de contact.

Par rapport à la photopile type $\text{CdS}/\text{CuInSe}_2$, l'introduction du ZnO permet un élargissement de la fenêtre de capture. Ceci va permettre un accroissement du courant de court-circuit. L'augmentation du photocourant provient du fait que :

- Le ZnO transmet des photons dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 380 nm et 520 nm jusqu'au CuInSe_2 alors que normalement ils sont absorbés dans le CdS plus épais.
- Il réduit les pertes par réflexion au-delà du spectre visible. Plusieurs facteurs limitent le photo-courant comme :
 - les réflexions optiques,
 - l'absorption optique non désirée dans la couche frontale,
 - l'absorption optique incomplète dans la couche absorbante,
 - la collecte incomplète des porteurs minoritaires.

Pour y remédier, il faudrait :

- améliorer la structure et la conductivité de la couche frontale transparente de ZnO afin de réduire les pertes par réflexions et par absorption plasma,
- réduire l'épaisseur de la couche absorbante de CuInSe_2 ,
- utiliser un réflecteur arrière qui susciterait l'absorption de photons dans la région active du composant,
- améliorer la durée de vie des porteurs minoritaires et/ou utiliser des miroirs (par exemple : BSF : champ de surface arrière) pour les porteurs minoritaires.

Ce qui devrait augmenter la réponse vers les grandes longueurs d'ondes [19, 27].

Chapitre II:

Elaboration des couches minces de ZnO
et méthodes d'analyse et caractérisation

Première partie:

Elaboration des couches minces de ZnO

Au laboratoire des matériaux et structure des systèmes électriques et leur fiabilité (LMSSEF) de l'Université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi, nous avons réalisé le dépôt de nombreuses séries d'échantillons par la **pulvérisation réactive pyrolytique** (Spray pyrolyses) pour étudier et caractériser des couches minces d'oxydes de zinc.

1. Dispositif expérimental

L'équipement typique de dépôt par spray pyrolyse illustré sur la figure II.1, se compose d'un atomiseur (ou pulvérisateur), d'un réchauffeur de substrat, d'un contrôleur de température et d'un générateur (alimentation électrique).

1. Le pulvérisateur (Pistolet électrique).
2. Enceinte en verre.
3. Supports de la résistance et du pistolet.
4. Substrats.
5. Porte-substrats sur résistance de chauffage.
6. Alimentation électrique.
7. Thermocouple digital.

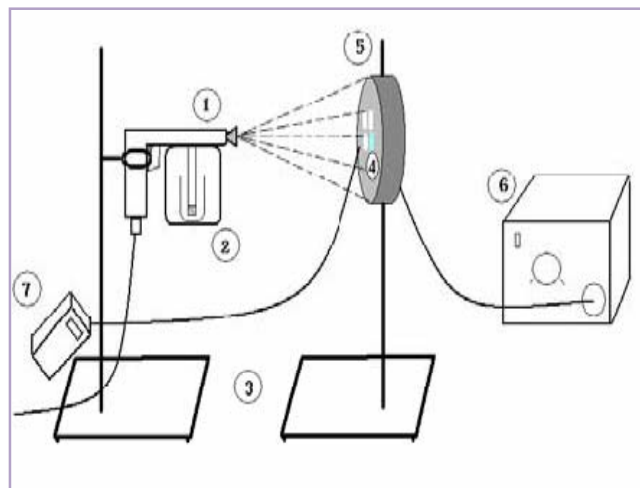


Figure II.1. Montage expérimental du système de dépôt de couches minces de ZnO par spray pyrolyses.

✓ Pistolet électrique (Pulvérisateur): Comprenant une buse canal, une enceinte en verre qui contient de la solution, assure la pulvérisation de la solution sur les substrats.

✓ Système de chauffage : Une plaque chauffante munie d'un système de régulation (le générateur) qui minimise les différences de température à l'équilibre provoquées par la solution pulvérisée et le flux du gaz porteur a le rôle de chauffer le substrat jusqu'à la température de formation du composé. Le porte-substrat est une plaque en acier inoxydable, qui est un matériau résistant aux changements brusques de température et aux produits chimiques,

✓ Thermocouple de contrôle: Le contrôle de la température de dépôt est assuré par un thermocouple Nickel/Chrome-Nickel (type K), placé sur la plaque chauffante et relié à un afficheur numérique permettant la lecture directe de la température.

2. la réalisation du dépôt

La réalisation du dépôt prend le chemin suivant:

- ✓ Préparation des substrats
- ✓ Contrôle des paramètres du dépôt
- ✓ Mécanisme de dépôt.

2.1. Préparation des substrats

Les substrats choisis pour notre étude sont des lames en **verre** (15 mm x 25 mm x 1 mm), d'autres en **silicium monocristallin**. Le choix de ces substrats s'est fait en fonction du type de caractérisation souhaitée.

Les échantillons sur verre sont destinés aux caractérisations optiques de spectrophotométrie à transmission et de diffraction des rayons X. Le silicium est le substrat de référence utilisé pour la majorité des croissances. Comme il est conducteur, il sert donc à réaliser toutes les caractérisations mettant en jeu des particules chargées (XRS, MEB, SIMS...). Donc, les dépôts sur silicium sont également utilisés pour les caractérisations électriques et ellipsométriques.

La préparation de ces substrats est une étape très importante parce qu'elle assure les qualités d'adhérence et d'homogénéité des couches déposées. Les substrats doivent être dépourvus de graisses, de poussières et de rayures.

Le mode opératoire du nettoyage des substrats est le suivant :

- ✓ Un bain de l'eau bi-distillée, pour un pré-rinçage,
- ✓ Un bain de l'éthanol, nettoyage et dégraissage (pendant 5 mn),
- ✓ Un bain de l'eau bi-distillée, pour éviter la contamination des bains les uns par les autres.
- ✓ Un bain à l'acétone, un nettoyage et dégraissage (pendant 5 mn),
- ✓ Un bain de l'eau bi-distillée.

Du chaque bain, on remonte la lame sans toucher sa surface en évitant toute contamination puis on la sèche à l'aide d'un papier doux non pluchant. Les substrats sont ensuite conservés à l'abri de la poussière.

2.2. Contrôle des paramètres du dépôt

Les conditions expérimentales de dépôt peuvent influencer très fortement la cinétique de croissance et l'homogénéité, toutes les propriétés des couches élaborées.

Il s'agit de l'environnement, la nature et la concentration de la solution précurseur, la température du substrat, la distance bec-substrat et l'épaisseur de la couche.

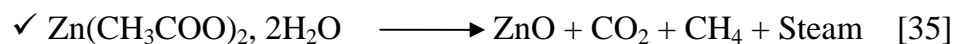
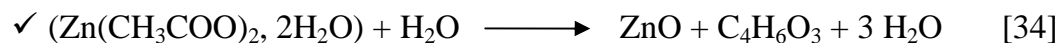
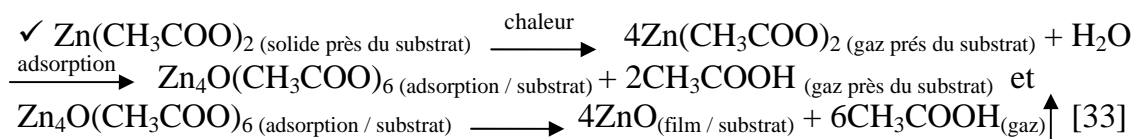
2.2.1. L'environnement

On a réalisé nos échantillons dans des conditions atmosphériques (la température de la chambre, le gaz vecteur est l'air atmosphère).

2.2.2. La nature de la solution précurseur

On a préparé une solution d'acétate de zinc dihydrate $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2, 2\text{H}_2\text{O}]$ dissout dans de l'eau bi-distillée.

La déposition des films de ZnO par le procédé Spray en utilisant une solution aqueuse de l'acétate de zinc peut s'effectuer selon l'une de réactions suivantes :



2.2.3. La concentration de la solution précurseur

On a réalisé des solutions précurseurs de différentes concentrations molaires (0.025, 0.05 à 0.1 mol.l⁻¹).

La molarité de la solution aqueuse s'exprime par la relation suivante:

$$C = \frac{n}{V}$$

C : La concentration molaire (mol.l⁻¹),

n : La quantité de matière soluté (mol),

V : Le volume de solvant (l).

Pour atteindre une concentration molaire bien déterminée, il faut déterminer la masse de soluté à peser en prenant:

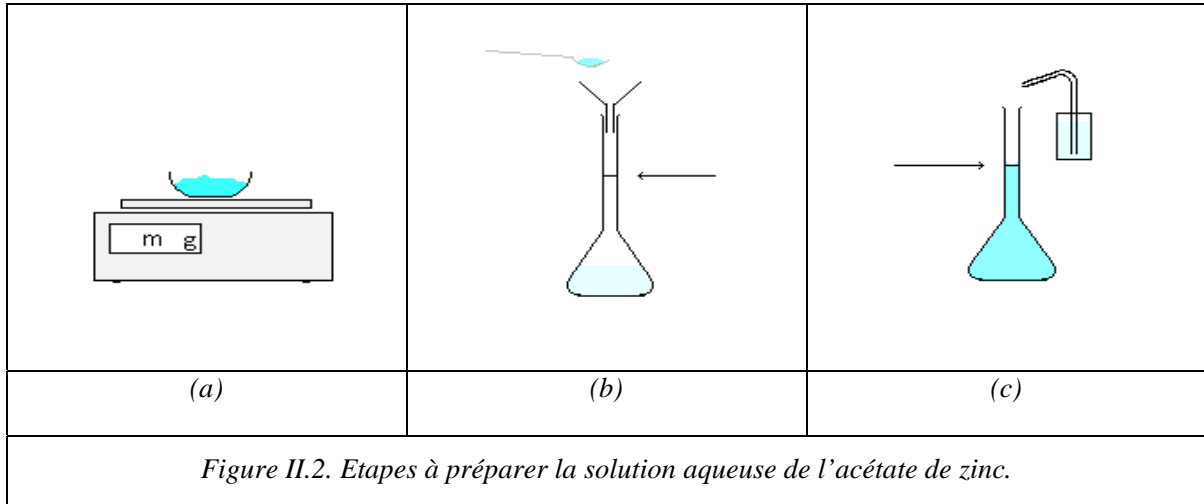
$$n = \frac{m}{M}$$

m : La masse de soluté (g),

M : La masse molaire de soluté (g.mol⁻¹),

$$\text{Donc} \quad C = \frac{m}{M \cdot V} \quad \text{et} \quad m = C \cdot M \cdot V$$

L'opération effectuée en préparant ces solutions est décrite :



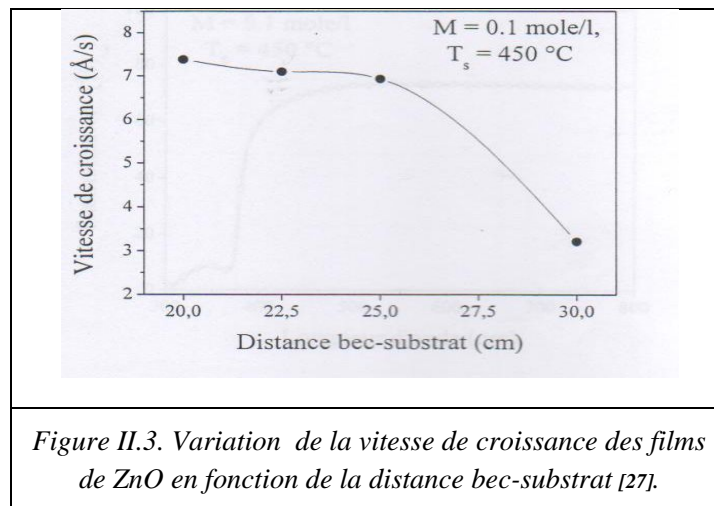
- (a) - peser la masse de soluté (l'acétate de zinc),
- (b) - introduire le soluté dans la fiole jaugée contenant un peu d'eau bi-distillée (le solvant),
- (c) - compléter jusqu'au trait de jauge qui correspond le volume souhaité de solvant avec de l'eau bi-distillée, agiter jusqu'à dissolution complète et ajuster à nouveau au trait de jauge [36]

2.2.4. La température du substrat ' T_s '

Les échantillons sont déposés à différentes températures du substrat. Cette température était contrôlée en utilisant un thermocouple pour arriver à $T_s = 150, 250, 350$ et 450°C .

2.2.5. La distance bec-substrat ' $D_{\text{bec-sub.}}$ '

A partir d'une étude précédente [27], on a choisi 25 cm comme une distance fixée entre le bec (buse du pistolet) et le substrat durant le dépôt de tous les échantillons. La figure suivante nous montre comment-elle la distance bec-substrat peut influencer le dépôt des films minces de ZnO.



La décroissance monotone de la courbe trouve une interprétation simple en termes d'angle solide entraînant une diminution du transport de masse au substrat lorsqu'il est placé à une distance plus grande. De plus, comme ce qui a été dit précédemment, la diminution de l'épaisseur du film peut être attribuée à une augmentation du temps pendant lequel se produit la réaction chimique avant d'atteindre le substrat.

2.3. Mécanisme de dépôt

On obtient des couches de différentes épaisseurs en variant le nombre de jet de la solution vers le substrat. Dont, on a pulvérisé la solution de manière discontinue sous forme d'impulsions de 1s séparées par des intervalles de 10 s, cela nous permet de contrôler le développement de dépôt, d'éviter le refroidissement du substrat et obtenir des films très adhérents.

Sur la plaque chauffante on a mis deux substrats, le premier est en verre et le deuxième est en silicium. Ce² qui nous permet de déposer des films semblables pour pouvoir faire les différentes caractérisations

Deuxième partie:

Méthodes d'analyse et caractérisation

Dans cette partie, nous allons procéder à la description des principaux outils que nous avons utilisés pour déterminer les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc déposées par la pulvérisation réactive pyrolytique.

1. Caractérisations optiques et électriques

1.1. L'ellipsométrie

Pour nos films de ZnO, on a fait les mesures des épaisseurs 'd' et de l'indice de réfraction ' n_{film} ' à l'aide d'un ellipsomètre.

L'ellipsométrie est une méthode indirecte, elle ne donne pas accès directement à des paramètres physiques de l'échantillon : l'épaisseur, indices de réfraction et la porosité [27, 37].

1.1.1. Dispositif expérimental

La figure II.4 présente un schéma explicatif des constituants d'un ellipsomètre à annulation. Cet appareil se constitue d'une source monochromatique (*laser*, $\lambda_{\text{He-Ne}} = 6328 \text{ \AA}$), un polariseur, un analyseur, un compensateur, un filtre et un photodétecteur.

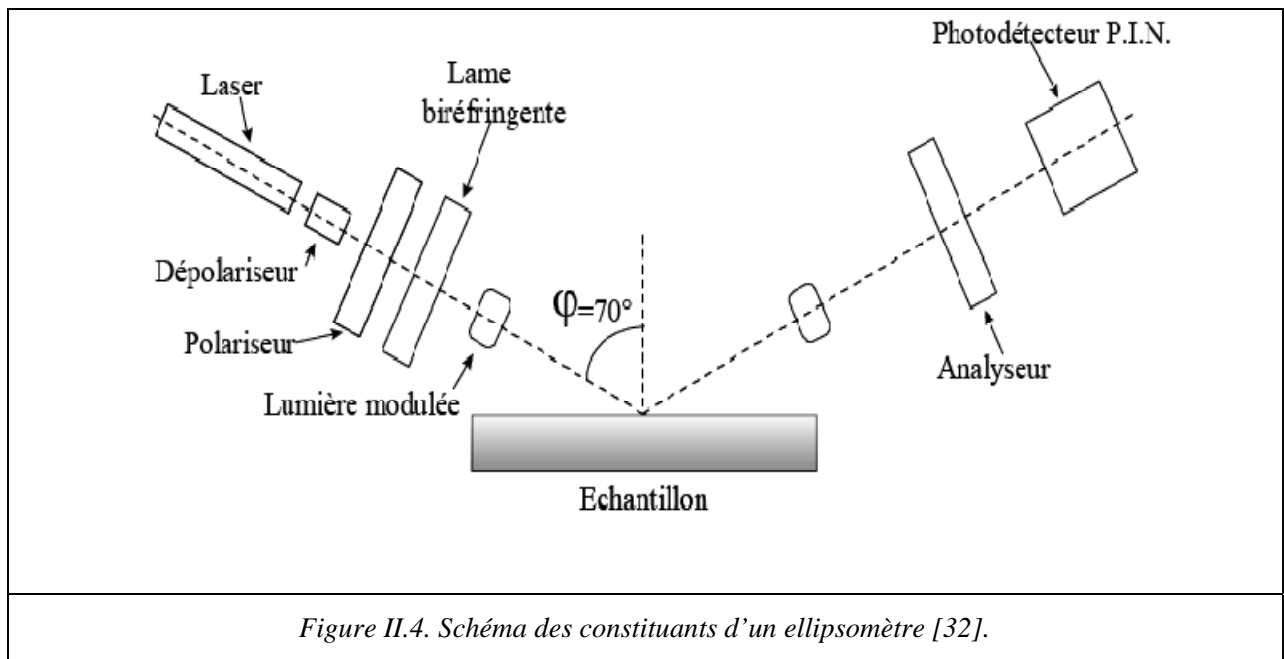
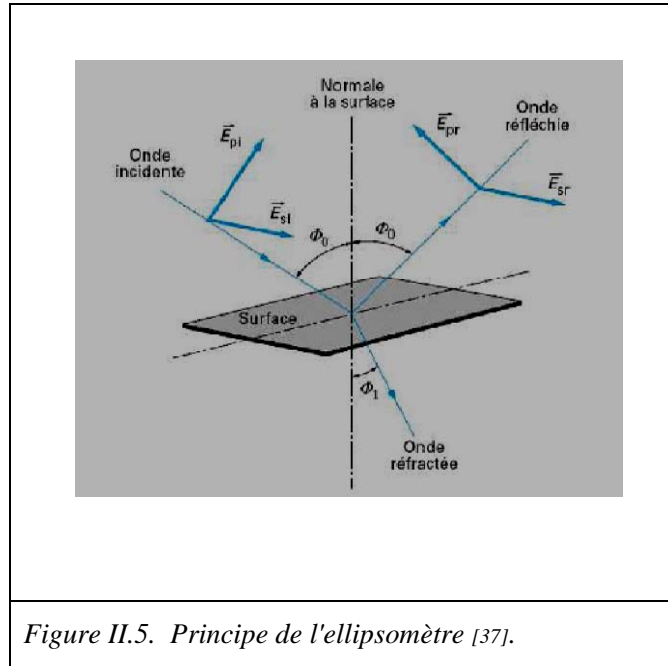


Figure II.4. Schéma des constituants d'un ellipsomètre [32].

Le faisceau source monochromatique (*laser*, $\lambda_{\text{He-Ne}} = 6328 \text{ \AA}$) étant partiellement polarisé, commence par le dépolariser en le faisant passer à travers un polariseur circulaire puis un polariseur qui permet définir un plan de polarisation. Ce faisceau traverse ensuite une lame biréfringente en rotation ce qui permet d'obtenir une lumière modulée en phase. Le faisceau réfléchi par l'échantillon passe à travers un analyseur son intensité est ensuite mesurée à l'aide d'un photo-détecteur (voir la figure II.4) [32, 37].

1.1.2. Principe



Les ellipsomètres fonctionnant avec une seule longueur d'onde, permettent de déterminer seulement deux paramètres ' ψ ' et ' Δ ' qui caractérisent la différence entre les états de polarisation des faisceaux incidents et réfléchis. Pour une couche transparentes, ils permettent de calculer l'épaisseur ' d ' et l'indice réfraction ' n ' si les constantes optiques du substrat sont connues.

Le champ électrique du faisceau monochromatique incident peut être décomposé en deux composantes, l'une parallèle au plan d'incidence ' E_p ' et l'autre perpendiculaire à ce plan ' E_s '. La réflexion produit un changement dans la phase et l'amplitude des composantes du champ électrique. Les composantes R_p et R_s du champ électrique du faisceau réfléchi peuvent être décrites en fonction des composantes du champ électrique incident E_p et E_s . La relation entre R_p , R_s , E_p , E_s dépend des coefficients de réflexion de Fresnel. Elle est généralement appelée "équation de base de l'ellipsométrie".

$$\frac{\left(R_p/R_s\right)e^{j\delta_r}}{\left(E_p/E_s\right)e^{j\delta_i}} = \tan \psi e^{j\Delta}$$

Où $\Delta = \delta_r - \delta_i$ et $\tan \psi = \left(R_p/R_s\right) / \left(E_p/E_s\right)$

- l'angle ' ψ ' peut prendre des valeurs comprises entre 0 et 90°, ' $\tan \psi$ ' exprime le changement du rapport d'amplitude après réflexion,
- l'angle ' Δ ' comprise entre 0° et 360°, représente le changement de la différence de phase entre les composants parallèles et perpendiculaires causé par la réflexion.

L'angle d'incidence ' ϕ ' et l'angle de réflexion doivent être fixés à une valeur spécifique (70° en général), très précise qui demeure constante. Le signal du photodétecteur est analysé par un développement en série de Fourier et les coefficients obtenus à deux et deux quatre fois la fréquence de rotation de lame biréfringente sont utilisés pour calculer ' ψ ' et ' Δ '.

Pour un angle d'incidence de 70°, ' ψ ' et ' Δ ' dépendent fortement de l'indice de réfraction du film quand ' ψ ' est supérieur à 20°. Dans ce cas, le calculateur incorporé au dispositif fourni l'épaisseur et l'indice réfraction du film déposé. Quand ' ψ ' est inférieur à 20°, il est faiblement dépendant de l'indice de réfraction. On doit alors considérer l'indice de réfraction du film comme une constante optique connue si on désire en calculer l'épaisseur.

Pour des dépôts sur silicium d'épaisseur décroissante, les paramètres ' ψ ' et ' Δ ' convergent respectivement vers 178° et 10°, valeurs pour le silicium nu. En fait, l'ellipsomètre donne des valeurs de l'épaisseur à une valeur périodique près : 'D'. Cette 'D' est fonction de l'indice de réfraction de la couche 'n', de la longueur d'onde ' λ ' et de l'angle d'incidence ' ϕ '.

$$D = \frac{\lambda}{2\sqrt{n^2 - \sin^2 \phi}}$$

Si ' d_0 ' est l'épaisseur indiquée par l'ellipsomètre, l'épaisseur réelle de la couche est de la forme :

$$d = d_0 + kD \quad \text{avec } k=0, 1, 2, \dots$$

Pour des mesures précises, l'angle d'incidence doit être connu avec une précision de 0,01°. Supposons que nous ayons affaire à des échantillons optiquement plans, spéculaires et hautement réfléchissants, dont l'indice de réfraction est uniforme (homogène et isotrope) et pour lesquels il y a une grande différence entre l'indice du substrat et celui du film. Dans ce cas idéal, une épaisseur comprise entre 0 et 3000 nm est mesurée avec une précision de 0,1 à 0,3 nm. L'indice de réfraction est obtenu simultanément avec une résolution de quelques millièmes [32].

1.2. La spectrophotométrie UV-Visible

1.2.1. Dispositif expérimental

Les mesures de la transmission des couches minces furent déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible-IR à double faisceau sur la gamme de longueurs d'onde 190 à 900 nm avec une résolution de 1nm.

1.2.2. Principe

Le principe de cette technique de caractérisation est représenté sur la figure II.6(a). Il consiste à mesurer l'intensité (I) transmise à travers la couche mince pour toute une gamme de longueurs d'onde λ (190 nm – 900 nm). Plusieurs lampes spectrales émettant dans l'UV, le visible et le proche IR sont placées successivement à l'entrée d'un monochromateur dont le but est de sélectionner une longueur d'onde. La sortie du monochromateur, l'échantillon est éclairé par cette longueur d'onde et $I(\lambda)$ est mesuré après l'échantillon.

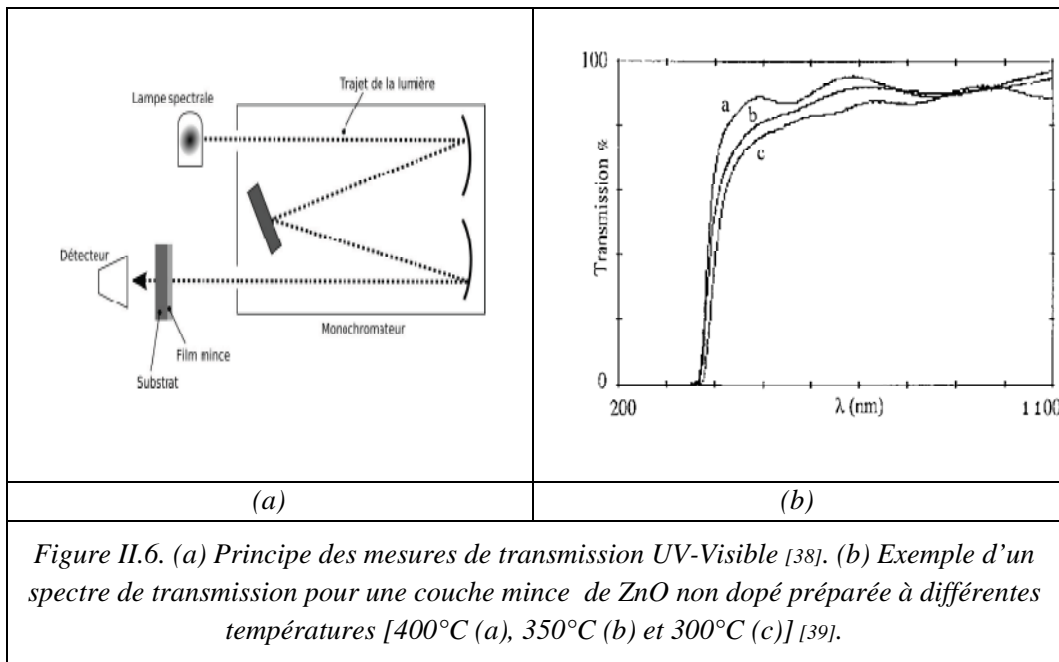


Figure II.6. (a) Principe des mesures de transmission UV-Visible [38]. (b) Exemple d'un spectre de transmission pour une couche mince de ZnO non dopé préparée à différentes températures [400°C (a), 350°C (b) et 300°C (c)] [39].

Un exemple de ce genre de mesure est reporté sur la figure II.6(b). Les valeurs sont corrigées de l'absorption du substrat. La technique permet de quantifier la transparence des échantillons dans le visible et la forte décroissance de la transmission aux courtes longueurs d'onde est associée aux transitions entre la bande de valence et la bande de conduction dans les semi-conducteurs.

Les informations essentielles qu'il est possible d'obtenir sont d'une part la valeur du gap pour un semi-conducteur et d'autre part de savoir si le bas de la bande de conduction est en coïncidence avec le haut de la bande de valence (gap direct) ou non (gap indirect). Par ailleurs, les oscillations présentes dans le visible et proche IR sont liées à l'épaisseur du film, mais ne se voient que lorsque le film est relativement épais (plusieurs centaines de nanomètres) [38, 40].

1.2.3. Détermination des coefficients d'absorption et d'extinction

A partir des valeurs du coefficient de transmission d'une couche on peut déduire le coefficient d'absorption ' α ' et le coefficient d'extinction ' k ' du matériau qui la constitue, en utilisant les deux relations II.1 et II.2 [32, 34, 35, 41, 42]:

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

et

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \dots \dots \dots (II.2)$$

Où :

- d : L'épaisseur du film (cm),
- T : La transmittance du film (%) ,
- λ : La longueur d'onde (cm).

1.2.4. Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach

La formule de Tauc II.3 [32, 42, 34] détermine la valeur de l'énergie du gap optique ' E_g ' d'un matériau en utilisant les valeurs des coefficients d'absorption ' α ' :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \dots \dots \dots (II.3)$$

Où :

- A : Une constant de proportionnalité,
- E_g : Le gap optique exprimé (eV),
- $h\nu$: L'énergie photonique (eV).

La valeur du gap est estimée en extrapolant sur l'axe des ' $h\nu$ ' la partie linéaire de la courbe représentant la variation $(\alpha h\nu)^2$. ' E_g ' obtenue lorsque $(\alpha h\nu)^2 = 0$ [30, 32,33 42,43, 44].

La formule II.4 permet la détermination d'un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme suivante (II.4) [32, 34, 42]:

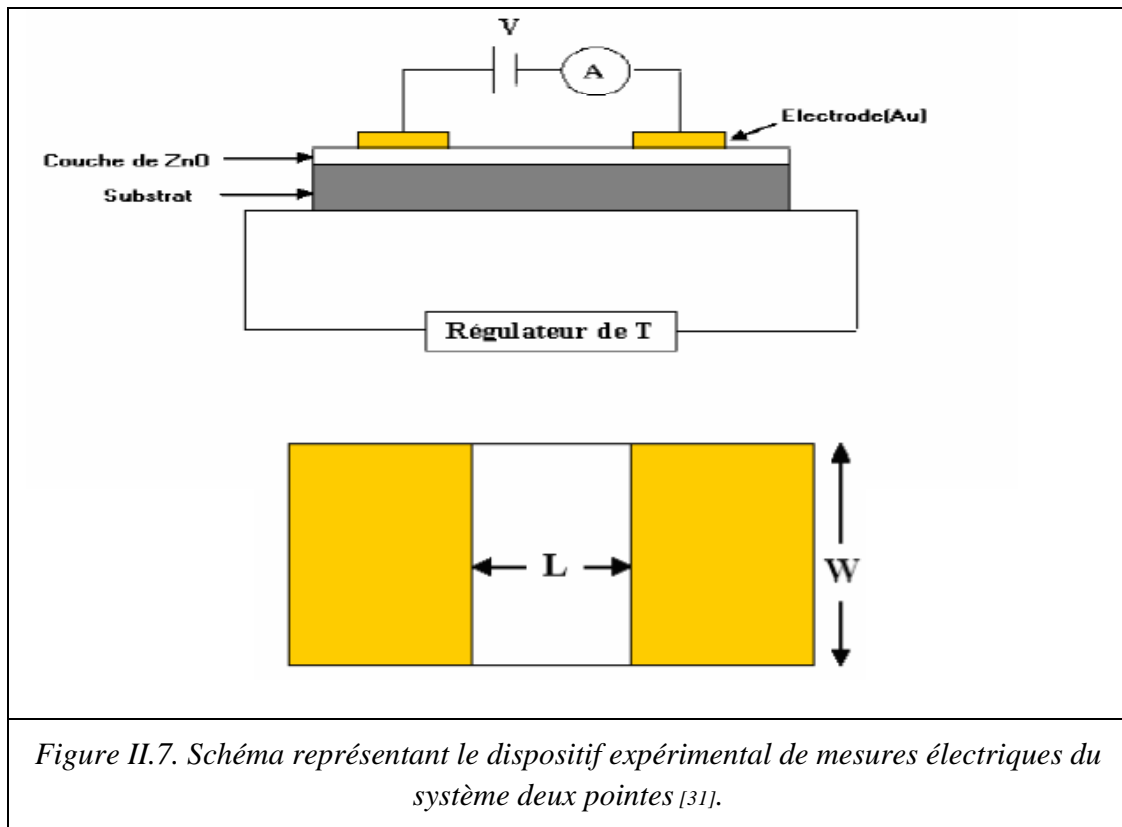
$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \ln \left(\frac{h\nu}{E_{Ur}} \right) \dots \dots \dots (II.4)$$

La valeur de ' E_{Ur} ' est estimée par la variation du logarithme ' $\alpha(h\nu)$ ' avec ' $h\nu$ ' [42].

1.3. Méthode des ‘Deux pointes’

1.3.1. Dispositif expérimental

La caractérisation électrique de la couche intrinsèque, nécessite dans le cas le plus simple, deux électrodes métalliques entre lesquelles un champ électrique externe oriente les porteurs vers une direction bien déterminée. Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. On peut utiliser une structure appelée coplanaire, lorsque les électrodes sont dans un même plan, ou bien une structure en *sandwich*, si les couches sont intercalées entre les électrodes. Dans notre caractérisation, nous avons utilisé la structure coplanaire. Sur un substrat en verre, nous avons déposé par pulvérisation deux électrodes métalliques en or séparées par une distance inter-électrodes valant 2mm (figure II.7) [27,31].



1.3.2. Principe

Cette technique de mesure permet de déterminer la valeur de la résistance ‘R’ du film mince à partir de la pente de la courbe linéaire I(V) en utilisant la formule suivante (II.5):

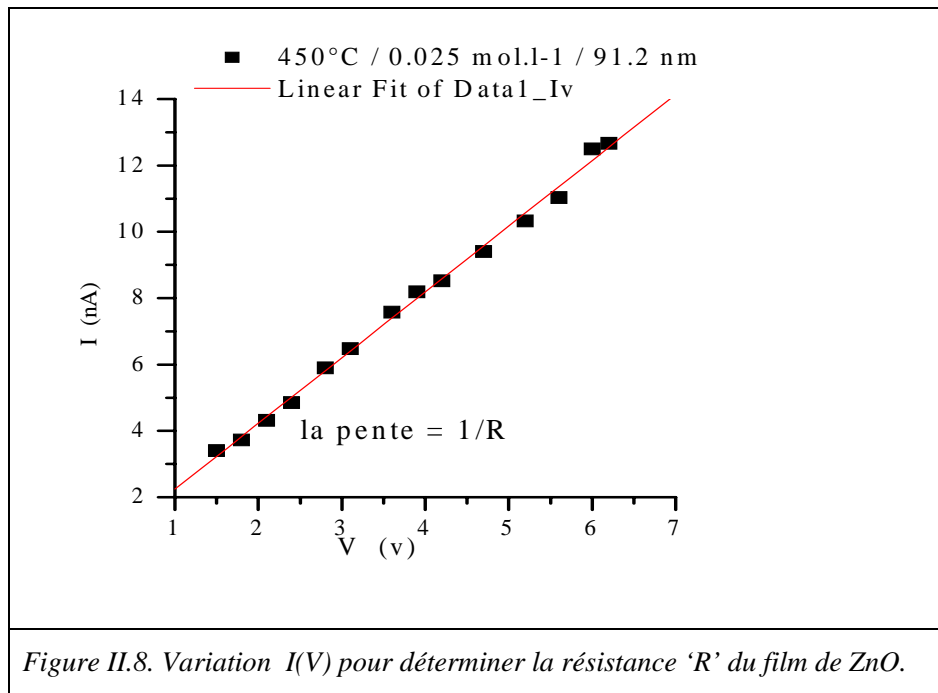
$$V = R \cdot I \dots \dots \dots (II.5)$$

Où :

V : La différence de potentiel appliquée entre les deux pointes variant de 0-40 V,

I : Le courant qui circule entre les deux pointes mesuré à l'aide d'un pico-ampèremètre (KEITHLEY 617) qui peut mesurer des courants jusqu'à 10^{-12} A [31].

La figure II.8 présente un exemple de mesure qui permet la détermination de valeur de la résistance 'R' pour un film de ZnO élaboré à 450°C – 0.025 mol.l^{-1} .



1.3.3. Détermination de la conductivité électrique

Les mesures électriques permettent la détermination de la conductivité électrique ' σ_e ' des films. Les valeurs de la conductivité électrique dépendent de la résistance électrique 'R' de la couche, ainsi que des paramètres géométriques tels que la distance inter-électrodes 'L', l'épaisseur 'd' et la section de la couche conductrice 'W', voir la figure II.7. La conductivité ' σ_e ' est reliée à ces paramètres par la relation II.6 [27,31].

$$\sigma_e = \left(\frac{L}{W \cdot d} \right) \left(\frac{1}{R} \right) \dots\dots\dots (II.6)$$

1.3.4. Détermination de l'énergie d'activation

Lorsque la température du semi-conducteur augmente, les densités de porteurs libres augmentent progressivement et la conductivité croît suivant la relation II.7 [27, 31].

$$\sigma_e = \sigma_{eo} \exp\left(\frac{-E_a}{k_b T}\right) \dots\dots\dots (II.7)$$

Où :

E_a : L'énergie d'activation,

k_b : La constante de Boltzmann,

T : La température.

La formule II.7 peut s'écrire encore [27, 31].

$$\ln \sigma_e = \ln \sigma_{eo} - \left(\frac{1}{k_b T}\right) \cdot E_a \dots\dots\dots (II.8)$$

La variation de la température de l'échantillon d'un pas de 10°C, dans un intervalle de 20°C à 80°C [27] permet de calculer la conductivité électrique pour chaque température, à partir de la relation II.8. Le logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température est une droite dont la pente est proportionnelle à l'énergie d'activation. Comme le montre la figure II.9.

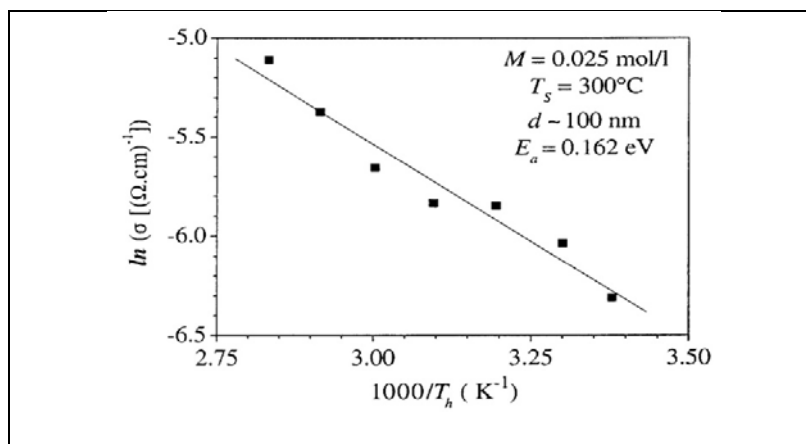


Figure II.9. Variations du logarithme de la conductivité électrique des couches minces de ZnO en fonction de l'inverse de la température de chauffage [45].

2. Caractérisation structurale

2.1. La diffraction des rayons X

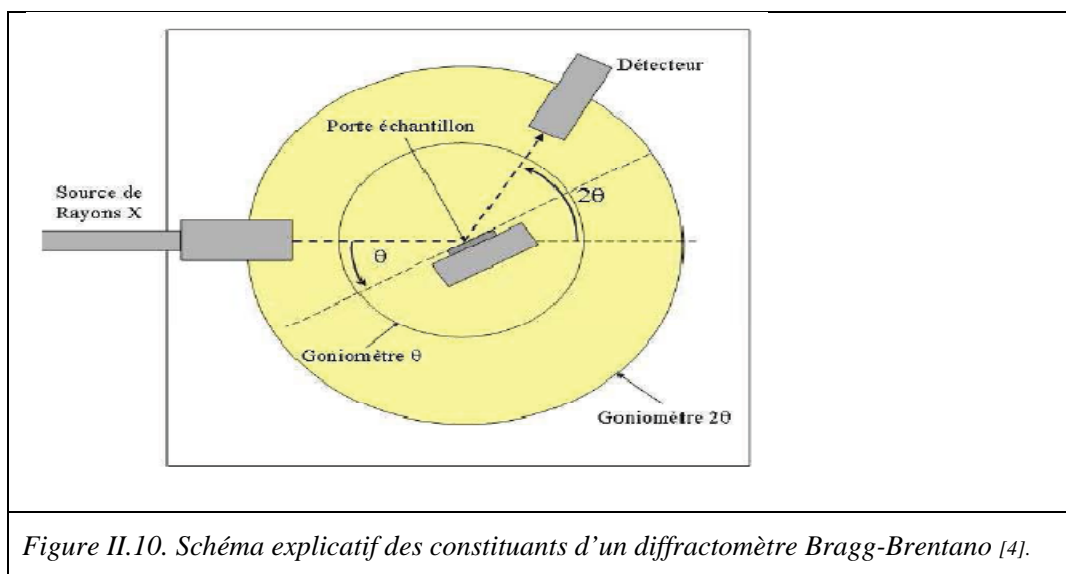
La diffraction des rayons X est l'outil le plus utilisé pour analyser la structure cristalline des films minces. Elle peut être utilisée pour caractériser les phases en présence dans les poudres [13, 46].

2.1.1. Dispositif expérimental

Le diffractomètre classique utilise la géométrie de Bragg-Brentano (θ - 2θ). Comme on peut voir sur la figure II.10. Cet appareil comprend :

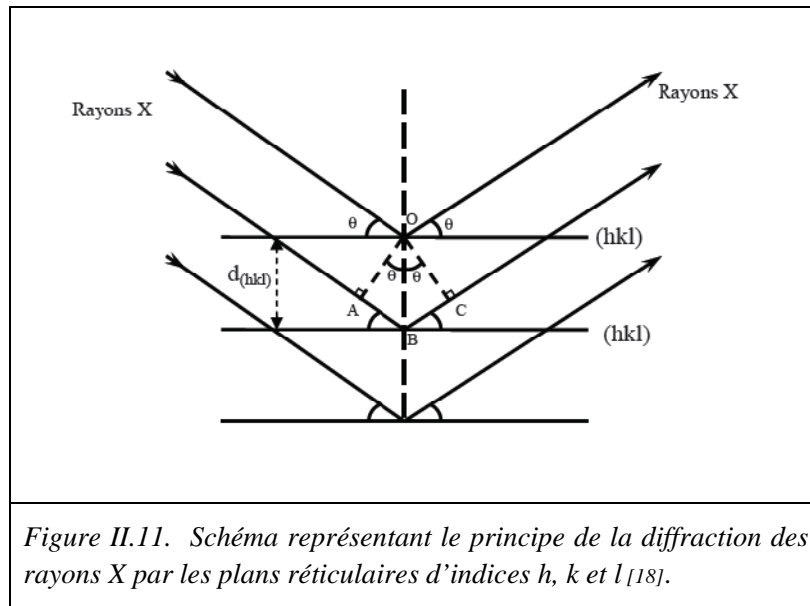
- une source de radiation CuK_{α} ayant une longueur d'onde de 1.5406 Å, le porte-échantillon et le détecteur de rayons X,
- un cercle goniométrique sur lequel se déplace le détecteur de photons X et un cercle de focalisation sur lequel le rayonnement diffusé est concentré avant la détection. Lorsque le détecteur se déplace d'un angle 2θ , le porte-échantillon se déplace d'un angle θ . Par convention, le programme d'acquisition enregistre l'intensité en fonction de l'angle 2θ .

Le balayage (θ - 2θ) nécessite que le substrat soit parfaitement orienté par rapport au faisceau des rayons X incidents. Une légère désorientation entraîne un décalage des pics de diffraction ainsi qu'une importante diminution de leur intensité. Une erreur peut alors être commise lors de la détermination des paramètres de maille. Pour orienter le substrat dans la configuration la plus favorable, chaque analyse commence par un balayage en 2θ autour de la réflexion la plus intense du substrat, puis une fois calé sur le maximum, une rotation de 360° autour de ce maximum est réalisée afin d'obtenir la diffraction la plus intense de cette réflexion du substrat. L'orientation du substrat ainsi réalisée permet de l'utiliser comme étalonnage interne des diagrammes de diffraction. Ainsi, le film sera aligné par rapport aux réflexions du substrat dont le paramètre de maille est parfaitement connu [4, 18, 28].



2.1.2. Principe

Le principe de cette technique illustré sur la figure II.10 repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié. Comme le montre la figure II.11.



La diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg (II.9) est vérifiée [27, 46].

Où :

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl) ,

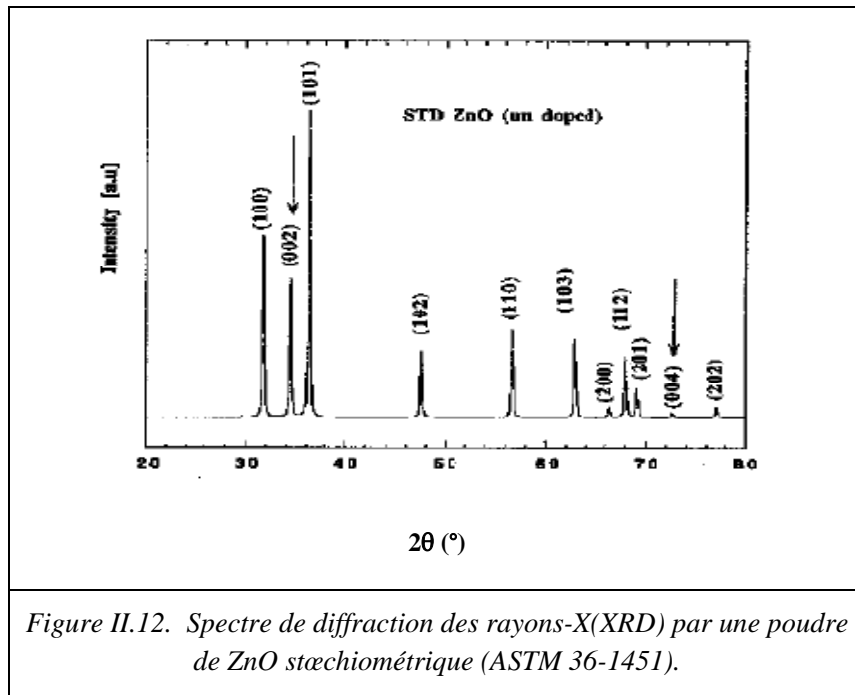
θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié,

n : Ordre de la réflexion,

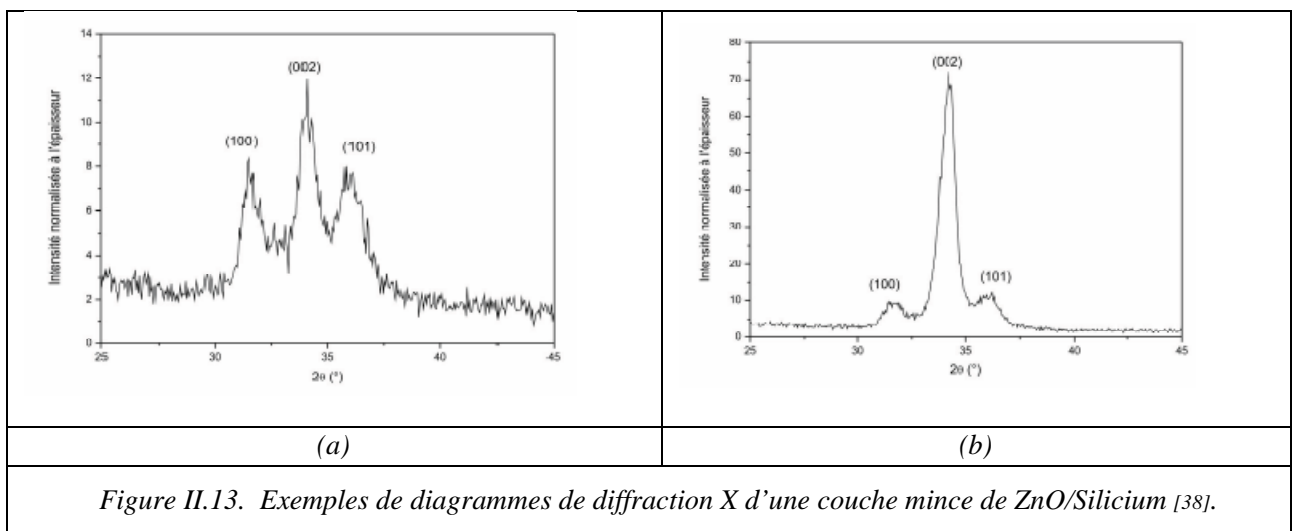
λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Les expériences de diffractions des rayons X fournissent une liste de pics (ou raies) de diffractions ; chaque pic correspond à une famille de plans réticulaires d'indices (hkl) . L'identification de la phase et de ses paramètres de maille est ensuite réalisée par comparaison avec les bases de données existantes sur les matériaux (fiches ASTM - American Society for Testing Materials) [18].

La figure II.12 présente un diagramme de diffraction des RX pour la poudre de ZnO, qui correspond à la fiche ASTM 36-1451.



Un tel diagramme est présenté à titre d'exemple sur la figure II.13 pour une couche mince de ZnO/Silicium dans deux conditions de croissance différentes II.13(a) et II.13(b). En normalisant l'intensité des rayons X diffractés à l'épaisseur du film il est possible de comparer directement les deux diagrammes.



Les conditions de croissance II.13(b) donnent des intensités plus importantes que dans le cas II.13(a) signe d'une meilleure qualité cristalline. De plus, le pic (002) du ZnO est beaucoup plus intense que les deux autres orientations [38].

2.1.3. Détermination des distances inter-réticulaires et des paramètres de maille

Un matériau cristallin est composé d'un empilement tri-périodique de mailles élémentaires, répétées par le réseau cristallin. Le solide idéal décrit sur la figure II.14 comporte des plans réticulaires notés (hkl) [13].

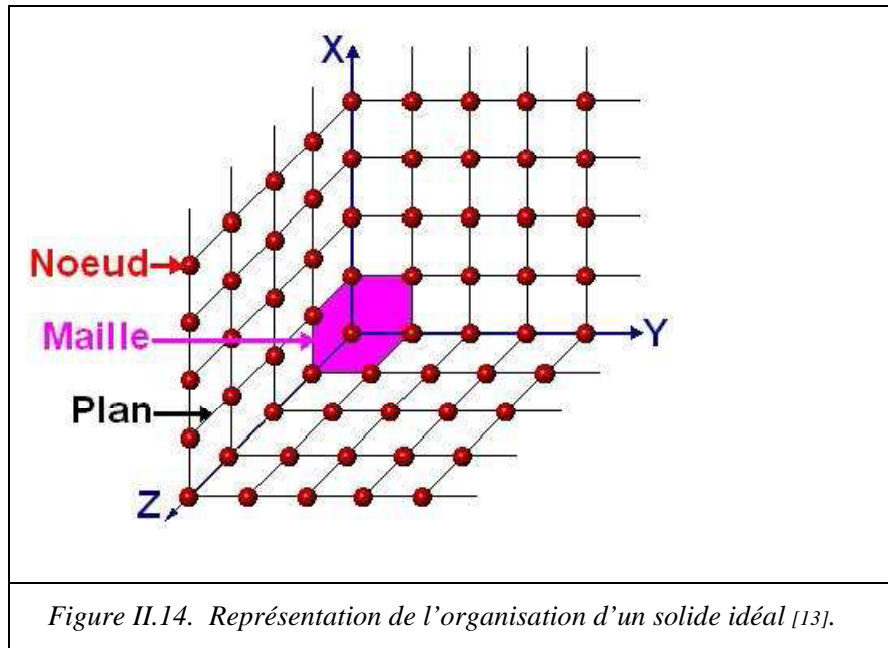


Figure II.14. Représentation de l'organisation d'un solide idéal [13].

Les distances inter-réticulaires des différentes familles de plan ' d_{hkl} ' sont calculées au moyen de la relation de Bragg (II.10) [13, 27, 47].

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \dots \dots \dots (II.10)$$

La comparaison d'un diffractogramme avec les fiches ASTM permet la détermination des paramètres de maille. Dans le cas de ZnO (maille hexagonale), la relation reliant les distances inter-réticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante (II.11) [27, 47] :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \dots \dots \dots (II.11)$$

2.1.4. Détermination des contraintes et de la taille des grains

Il est possible, à partir des diagrammes de diffraction, de calculer plusieurs paramètres. Parmi ces paramètres on peut citer :

2.1.4.1. Les contraintes

Les contraintes sont les forces internes à la matière qui induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), entraînant des variations des distances inter-réticulaires 'd_{hkl}', et donc le décalage de la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections.

Pour les films de ZnO, on peut déterminer la contrainte 'σ' (en Gpa) en utilisant les expressions (II.12), (II.13) et (II.14) [27, 48] :

$$\sigma = \left(2C_{13} \frac{(C_{11} + C_{12}) \cdot C_{33}^{film}}{C_{13}} \right) \cdot e_{zz} \dots \dots \dots (II.12)$$

Où :

$$C_{33}^{film} = \frac{0.99C_{33}^{cristal}}{(1 - e_{zz})^4} \dots \dots \dots (II.13)$$

et

$$e_{zz} = \frac{C_0 - C}{C_0} \dots \dots \dots (II.14)$$

C₀ est le paramètre de maille de ZnO extrait de la fiche standard ASTM 05-664, c₀= 5.205 Å.

Le tableau II.1 donne les valeurs des constantes élastiques C₁₁, C₁₂, C₁₃ et C₃₃^{cristal}.

Constant	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₃₃ ^{cristal}
Valeurs (Gpa)	209.7	121.1	105.1	210.9

Tableau II.1. Valeurs des constantes élastiques de ZnO [27, 48].

2.1.4.2. La taille des grains

La mesure de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction permet de déterminer la taille des grains 'D' (en Å) de films de ZnO. En utilisant la formule de Scherrer [32, 44, 47, 49]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\Delta(2\theta_{hkl}) \cos \theta_{hkl}} \dots\dots\dots(II .15)$$

On peut extraire ces paramètres de diffractogrammes des RX, où :

λ : Longueur d'onde des RX utilisés,

$\Delta(2\theta_{hkl})$: La largeur à mi-hauteur (radian),

$2\theta_{hkl}$: La position du pic de diffraction considéré.

Chapitre III:

Résultats et discussions

III.1. Mesures des épaisseurs de films et la vitesse de croissance

Pour des séries des films du ZnO déposés sur des substrats du silicium par le spray réactif pyrolytique avec différentes conditions. Les mesures des épaisseurs sont obtenues en utilisant un ellipsomètre à annulation (laser, $\lambda_{He-Ne} = 6328 \text{ \AA}$) du laboratoire LCMI de l'Université Mentouri de Constantine.

Le tableau III.1 présente les résultats de ces mesures.

Paramètres de dépôt					
La solution	$D_{\text{bec-sub.}}$ (cm)	T_s (°C)	La molarité (mol.l ⁻¹)	Temps de dépôt 't' (s)	L'épaisseur 'd' (nm)
[Zn(CH ₃ COO) ₂ , 2H ₂ O] + H ₂ O	25	150	0.1	171	173.9
			0.05	343	91.3
			0.025	514	112.9
		250	0.1	286	102.4
			0.05	571	125.2
			0.025	750	125
		350	0.1	400	102.4
			0.05	650	102.4
			0.025	950	168.6
		450	0.1	514	87.9
			0.05	650	90.3
			0.025	950	91.2

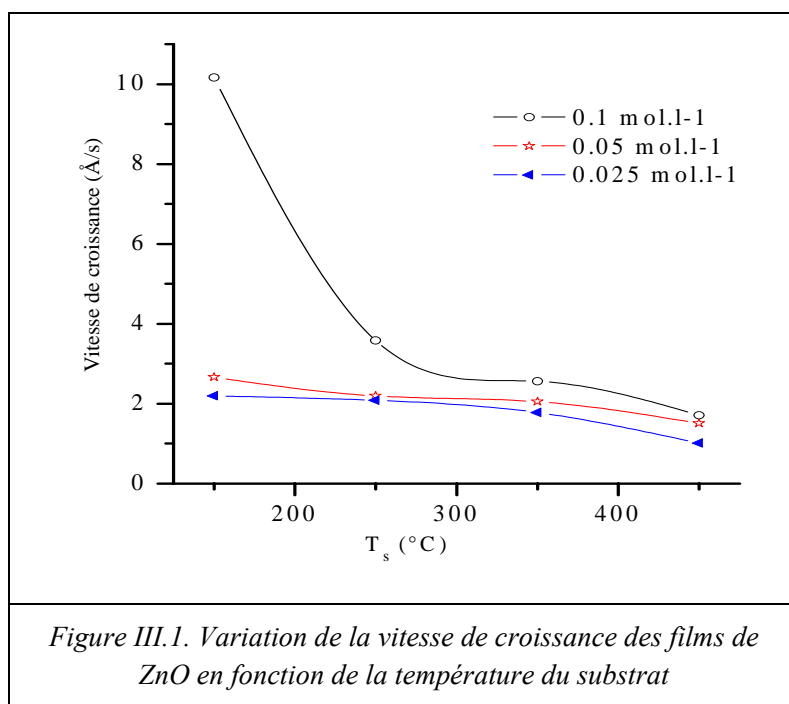
Tableau III.1 : Récapitulatifs des paramètres de dépôt et les épaisseurs des films minces de ZnO élaborés par le spray réactif pyrolytique.

Ces résultats de calculs nous montrent que nous avons élaboré, par cette technique une série des films minces de ZnO d'épaisseurs variant de 90 à 170 nm.

En se basant de ces résultats, on peut déterminer la vitesse de croissance de nos films de ZnO 'V' qui dépend de l'épaisseur du film 'd' et de temps de dépôt 't' correspondant.

$$V = \frac{d}{t} \dots \dots \dots (III.1)$$

Sur la figure III.1, on observe que la vitesse de croissance dépend à la fois de la température du substrat et la molarité de la solution.



Ces résultats sont similaires à ceux déjà obtenus dans un travail précédent [27]. L'interprétation de l'augmentation de la vitesse de croissance avec la molarité est évidente puisque par une concentration plus grande il y a plus de matière qui se dépose.

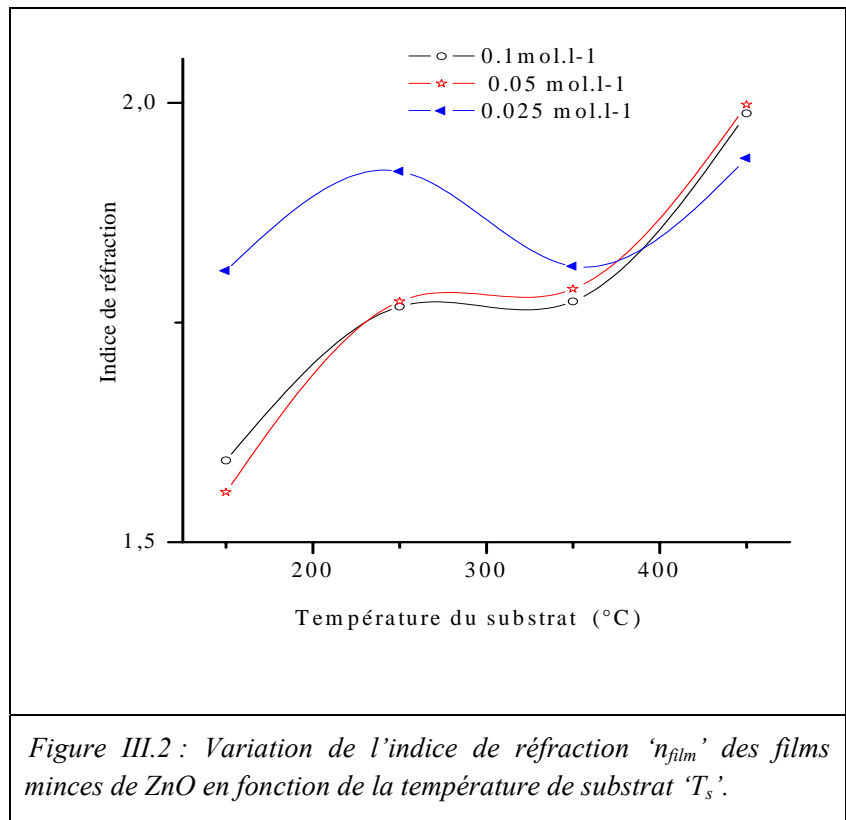
La décroissance du taux de dépôt avec la température indique que les films déposés à haute température ont une bonne structure proche de stœchiométrie [27, 34, 42], une conséquence de la décomposition complète des gouttelettes et la volatilisation des produits de réaction secondaires entraînant une réduction de leurs épaisseurs. En revanche, à basse température l'épaisseur des films déposés croît plus rapidement. En effet, le substrat n'étant pas suffisamment chauffé la réaction est incomplète et certaines impuretés s'incorporent dans le matériau. Par conséquent, la masse déposée sera d'autant plus grande que la molarité est plus élevée.

III.2. Les résultats des mesures optiques et électriques

Ces mesures ont été effectuées en utilisant la méthode spectrophotométrie UV-Visible, l'ellipsométrie et la méthode de 'Deux pointes'.

III.2.1. L'indice de réfraction et la porosité

D'après les mesures d'ellipsomètre qui ont été faites pour les films déposés sur les substrats de silicium, la figure III.2 traduit la variation des valeurs de l'indice de réfraction des films déposés avec des molarités 0.1, 0.05 et 0.025 mol.l⁻¹ en fonction de la température du substrat.



On peut voir, de manière générale, que la variation de l'indice de réfraction des films déposés pour les molarités élevées (0.05 et 0.1 mol.l⁻¹) croît en fonction de la température du substrat. Ce comportement peut être expliqué par une présence de porosité dans les films déposés à basse température qui disparaît lorsque celle-ci augmente. Cependant, les films déposés avec une faible molarité (0.025mol.l⁻¹) possèdent des valeurs d'indice situées dans un intervalle raisonnable de 1.8-2 en comparaison avec la littérature [44, 50].

La Figure III.3 montre les variations de la porosité 'P' des films de ZnO déposés à différentes molarités en fonction de la température du substrat 'T_s', la formule Lorentz-Lorenz III.2 [44, 30] détermine les valeurs de la porosité en fonction de l'indice de réfraction du film.

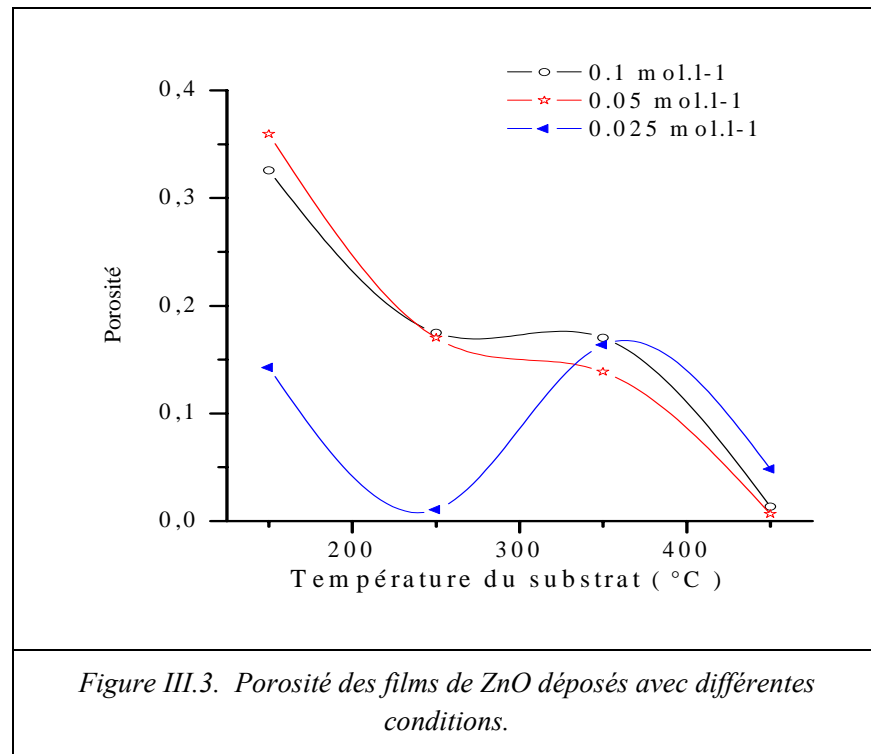
$$P = 1 - \frac{(n_{film}^2 - 1) * (n_{cristal}^2 + 2)}{(n_{film}^2 + 2) * (n_{cristal}^2 - 1)} \dots\dots\dots(III.2)$$

Où :

$n_{cristal}$: La valeur théorique de l'indice de réfraction du cristal de ZnO donnée 2.008 ;

n_{film} : La valeur de l'indice de réfraction du film déposé.

On voit clairement que 'P' diminue rapidement avec la température du substrat 'T_s' quelque soit la molarité. Ceci confirme qu'on obtient une faible porosité pour les films déposés à haute température due à une bonne qualité de ces films. En revanche, les films déposés à basse température sont plus poreux et donc plus épais que les autres.



III.2.2. La transmittance des films de ZnO

Les mesures optiques des différents films de ZnO déposés sur des substrats en verre ont été réalisées avec un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau (Shimadzu 1650 PC). Ces mesures nous permettent de déterminer de nombreux paramètres du matériau par exemple le degré de transparence, le gap optique, etc.

La figure III.4 représente l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans un intervalle UV – Visible (350 – 900 nm), pour différentes molarités et températures du substrat.

Conclusion générale

Ce travail concerne l'étude de l'oxyde de zinc, un matériau semi-conducteur binaire $A^{II}B^{VI}$ à large bande interdite. Notre objectif principal est d'optimiser les paramètres expérimentaux de préparation des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) par la technique de pulvérisation réactive pyrolytique (Spray pyrolysis) en variant les paramètres à influence directe sur les propriétés des films à savoir : la température de dépôt et la concentration molaire de la solution.

Cette optimisation des paramètres permet l'obtention des films minces de ZnO avec des propriétés structurales, optiques et électriques souhaitables pour des applications optoélectroniques.

Des séries d'échantillons ont été déposées à différentes températures (150, 250, 350 et 450 °C) avec des molarités 0.025, 0.05 et 0.1 mol.l⁻¹, puis caractérisées par différentes méthodes telle que la diffraction des rayons X, la spectrophotométrie UV-Visible, l'ellipsométrie et la technique des 'Deux pointes'.

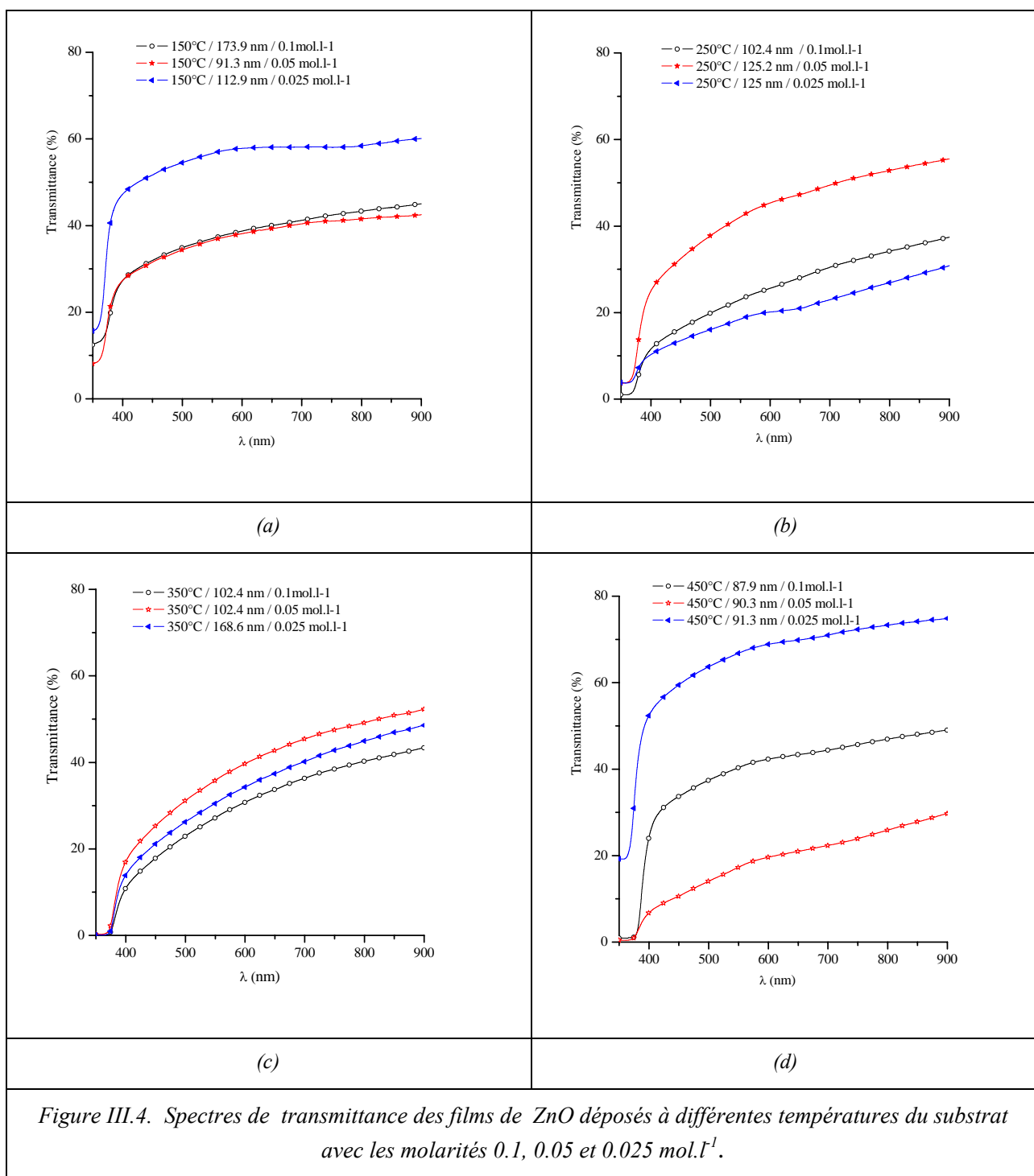
La caractérisation structurale a montré que nos films minces ont une structure polycristalline de phase hexagonale et de type Würtzite. La cristallisation selon les orientations (100), (101) et (002) s'améliore lorsque la température de dépôt augmente et la concentration molaire de la solution diminue. La taille des grains des films de ZnO élaborés varie de 18 à 22 nm pour une molarité de 0.025 mol.l⁻¹.

La transmittance optique dans le visible croît avec la température et l'on obtient une transparence maximale qui peut atteindre les 80% pour les films déposés avec une molarité de 0.025 mol.l⁻¹. L'énergie du gap reste située entre 3.19 et 3.25 eV. L'énergie d'Urbach 'E_{Ur}' liée au désordre du matériau diminue de 900 à 250 meV si la température de dépôt augmente de 150 à 350 °C indiquant que le matériau déposé à haute température est mieux organisé et contient moins de défauts.

De manière générale, la variation de l'indice de réfraction des films déposés croît en fonction de la température du substrat. Les films déposés avec une faible molarité (0.025 mol.l⁻¹) possèdent des valeurs d'indice situées dans un intervalle raisonnable situé entre 1.8 et 2. Ce comportement peut être expliqué par une présence de porosité dans les films déposés lorsque la molarité augmente et la température diminue entraînant l'augmentation du taux de dépôt dans de pareilles conditions.

Les mesures électriques indiquent que ces films de ZnO élaborés par cette technique souple possédant une conductivité électrique de l'ordre de 10⁻⁵ (Ω.cm)⁻¹ pour une molarité de 0.025 mol.l⁻¹.

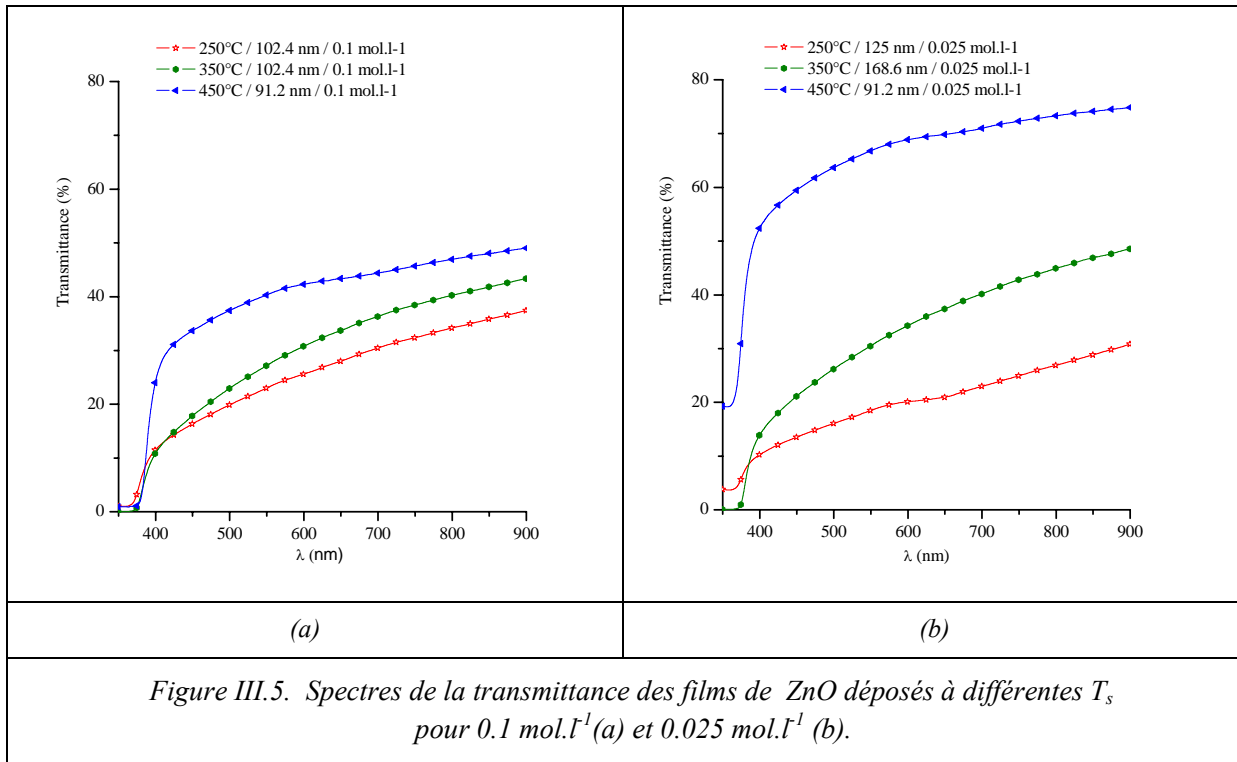
Finalement, les résultats de toutes les caractérisations convergent et confirment que le matériau avec des performances optimales est obtenu à 450 °C et 0.025 mol.l⁻¹.



Dans cette gamme de longueur d'onde, on observe une chute brutale de la transmittance, en dessous de la longueur d'onde 380 nm correspondant au gap 'E_g' de ZnO. Ce comportement est dû à l'absorption caractéristique des photons d'énergie supérieure à la valeur de la largeur de bande interdite. D'autre part, la valeur de la transmittance est relativement importante dans la région du visible pouvant atteindre les 80%.

D'après ces spectres, il y a une influence des conditions de dépôt sur la transmittance des films déposés. D'une part, la transmittance augmente lorsque la température du substrat augmente, les films déposés à hautes températures du substrat (350°C et 450°C) sont trouvés avoir une maximale transparence dans la région visible qui peut atteindre 80% (voir les figures III.4(c) et III.4(d)). Contrairement à ceux déposés à basse température où la valeur de la transmittance est faible (voir les figures III.4(a) et III.4(b)).

Cela peut s'expliquer par une décomposition incomplète de la solution sur le substrat et une incorporation des impuretés dans le matériau pour les films déposés à basse température. Par conséquent, la masse déposée sera plus importante et, en plus l'absorption sera plus forte ce qui explique le faible coefficient de transmittance et sa dépendance avec la longueur d'onde dans la région visible.



La figure III.5 traduit l'influence de la molarité sur la transmittance. Cette dernière est trouvée avoir une valeur maximale dans la région visible pour les films de ZnO déposés avec une faible molarité (0.025 mol.l^{-1}) en comparaison à ceux déposés avec la molarité élevée 0.1 mol.l^{-1} .

La valeur trouvée pour le coefficient de transmittance est de l'ordre de 60 à 80%, ce qui confère aux couches minces de ZnO le caractère de transparence dans le visible [27].

III.2.3. Le coefficient d'absorption et le coefficient d'extinction

Pour nos couches de ZnO, la variation de coefficient d'absorption ' α ' et coefficient d'extinction ' k ', calculés à partir des formules II.1 et II.2 respectivement, en fonction de la température du substrat est présentée sur la figure III.6.

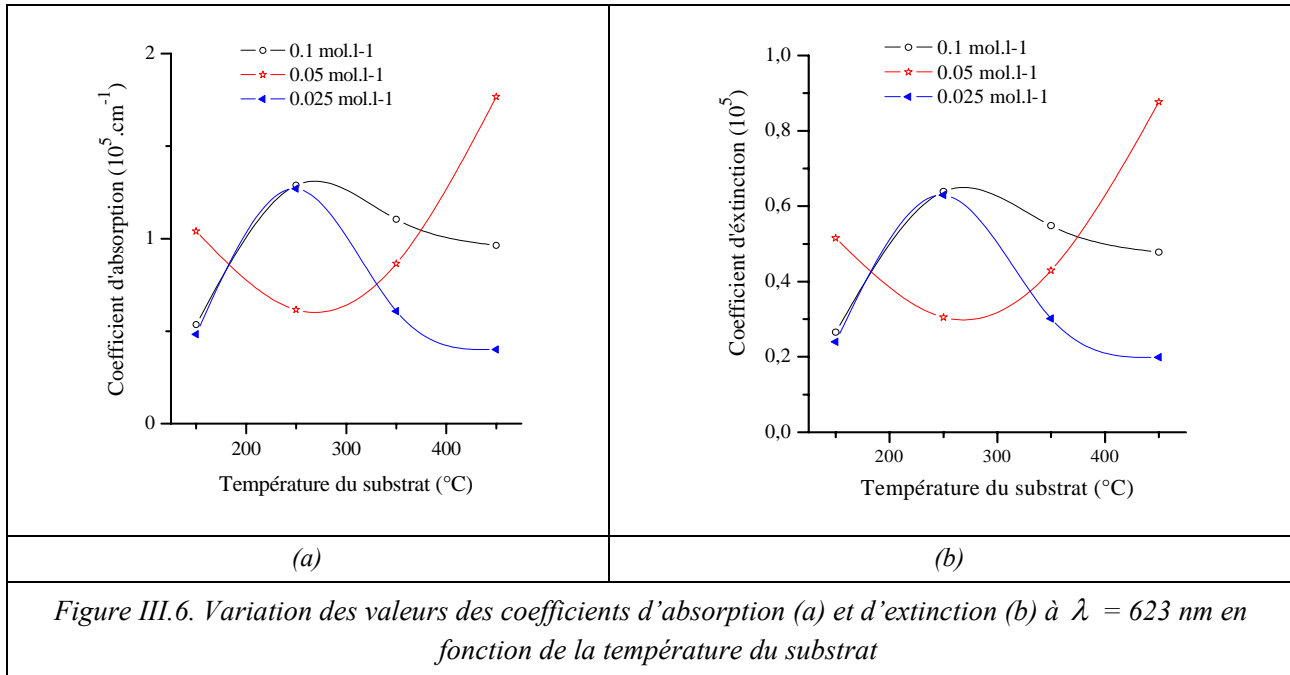


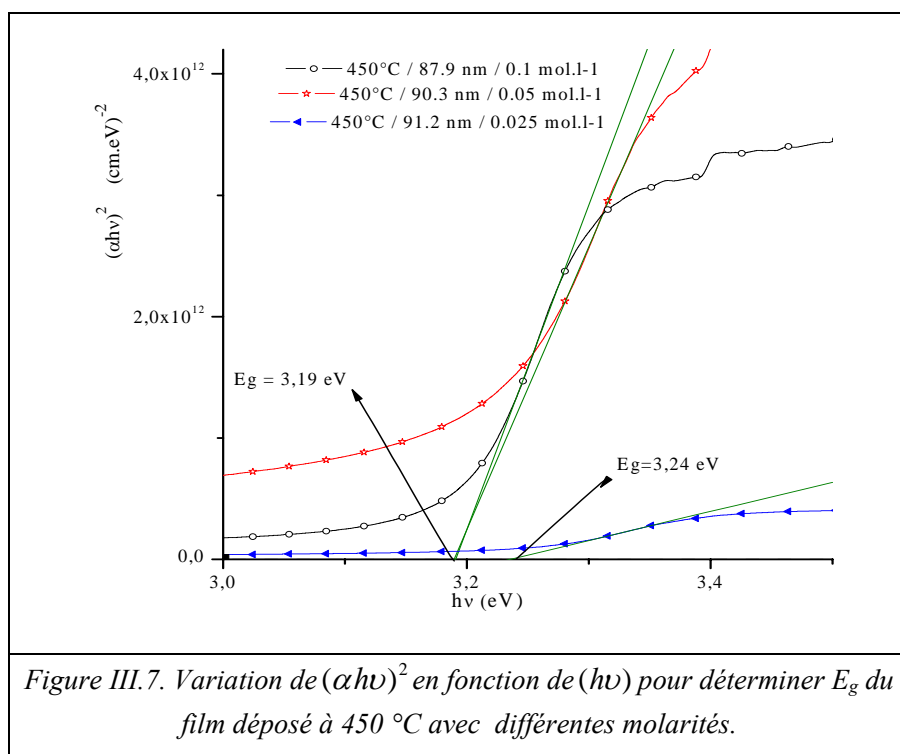
Figure III.6. Variation des valeurs des coefficients d'absorption (a) et d'extinction (b) à $\lambda = 623 \text{ nm}$ en fonction de la température du substrat

Les résultats des calculs montrent que le coefficient d'absorption est de l'ordre de $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ et le coefficient d'extinction est de l'ordre de 10^{-5} , ces résultats sont proches de celles édités par des autres auteurs [25, 32]. Les échantillons déposés à basses températures, soit 150 ou 250°C possédaient les grandes valeurs des coefficients ' α ' et ' k ' qui dépend de leur structure non compacte qui permet l'incorporation d'impuretés présentes à leur surface ou dans les joints de grains [32]. En suite, les faibles valeurs de ces deux coefficients enregistrés pour les films de ZnO déposés à haute température expliquent leurs transparences élevées.

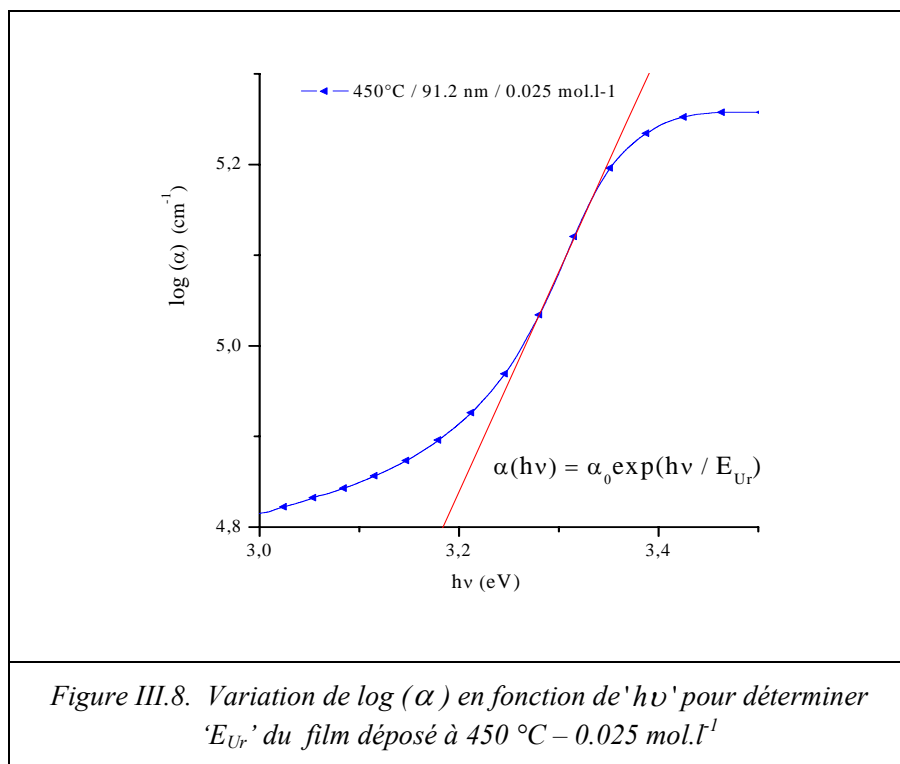
III.2.4. La largeur de la bande interdite et l'énergie d'Urbach

En se basant des valeurs de la transmittance, on peut déterminer les valeurs de l'énergie du gap optique et l'énergie d'Urbach de nos films de ZnO déposés avec différentes conditions expérimentales, en utilisant les deux formules II.3 et II.4 respectivement.

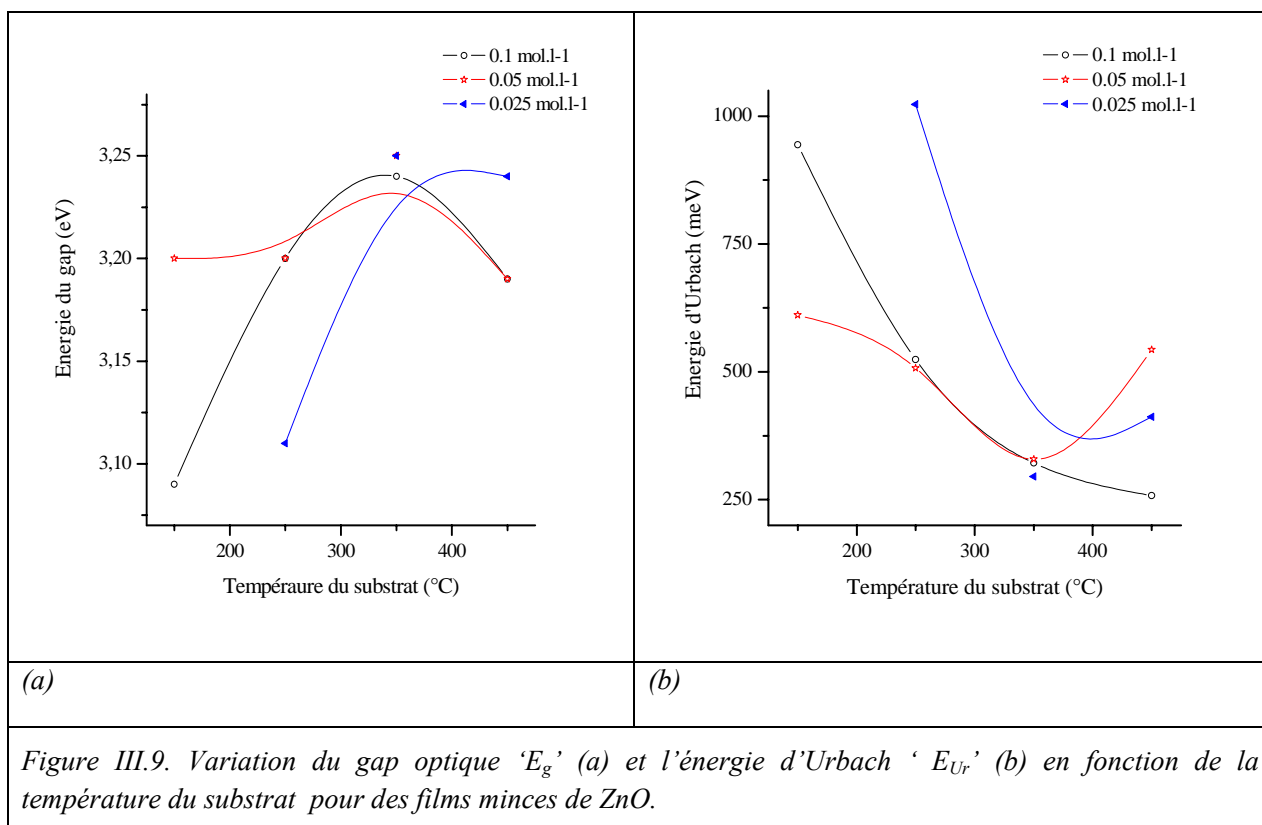
La figure III.7 montre les graphes utilisés à déterminer l'énergie du gap des films minces de ZnO élaborés 450°C avec les molarités 0.1, 0.05 et 0.025 mol.l⁻¹. On a tracé la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique ' $h\nu$ ', puis on a fait une extrapolation de la partie linéaire de la courbe sur l'axe des ' $h\nu$ ', ' E_g ' obtenue lorsque $(\alpha h\nu)^2 = 0$ [31, 30, 43, 42, 33, 39].



La figure III.8 présente un graph nous permet de déterminer la valeur de l'énergie d'Urbach pour un film de ZnO élaboré à 450 °C avec la molarité 0.025 mol.l⁻¹. En traçant la variation du logarithme de coefficient d'absorption en fonction d'énergie photonique dont, la pente de la courbe représentée est l'inverse de 'E_{Ur}' [34].



La figure III.9 montre la variation des valeurs de l'énergie du gap ' E_g ' et celles de l'énergie d'Urbach ' E_{Ur} ' en fonction de la température du substrat:



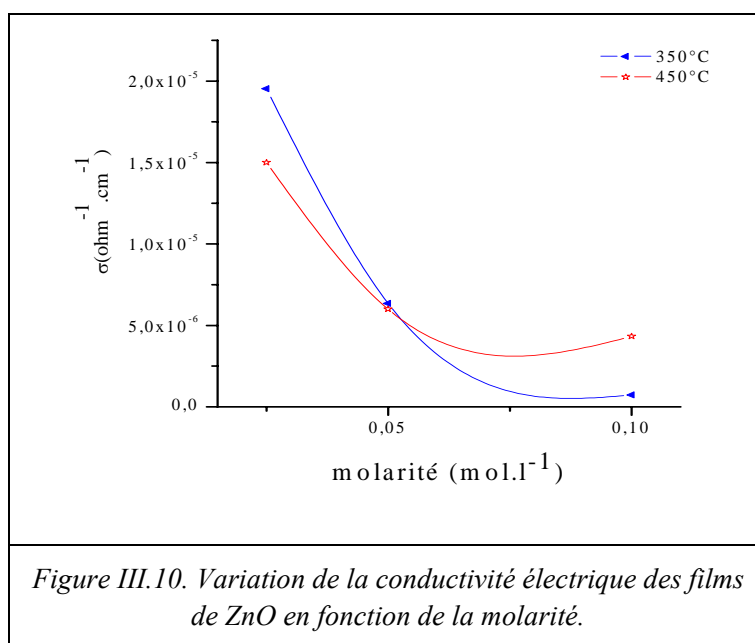
De manière générale, les valeurs de la bande interdite se situent autour de 3,2 eV. Ces résultats sont en accord avec les valeurs annoncées par d'autres auteurs [4, 34, 42, 44, 51] et restent proches de celle de ZnO massif: 3,3 eV.

Les grandes valeurs de ' E_{Ur} ' (environ 900 meV) obtenus pour les films déposés à basses températures indiquent qu'il existe beaucoup de défauts et de désordre dans les films déposés dans ces conditions. En revanche, les films déposés à hautes températures (350 °C et 450 °C) ont des valeurs de ' E_{Ur} ' un peu plus faibles en comparaison avec les précédentes, qui peuvent atteindre 250 meV, cela peut traduire une réduction des défauts et des impuretés entraînant une tendance vers la stœchiométrie dans ces films.

III.2.5. La conductivité électrique

Nous avons effectué les mesures électriques en utilisant la technique des '2 pointes'. Lors de ces mesures, on a fait la caractérisation électrique de films de ZnO déposés sur des substrats en verre, en calculant tout d'abord la résistance de ces films à partir de la pente de la courbe linéaire I(V) comme le montre la figure II.7, puis on a déterminé leurs conductivités électriques selon les deux formules II.5 et II.6.

La figure III.10 représente la variation de la conductivité électrique des films déposés à 350°C et 450°C en fonction de la molarité. Les valeurs trouvées pour ' σ_e ' sont de l'ordre de $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et sont comparables à celles trouvées par Studenikin et autres [2, 18, 52].



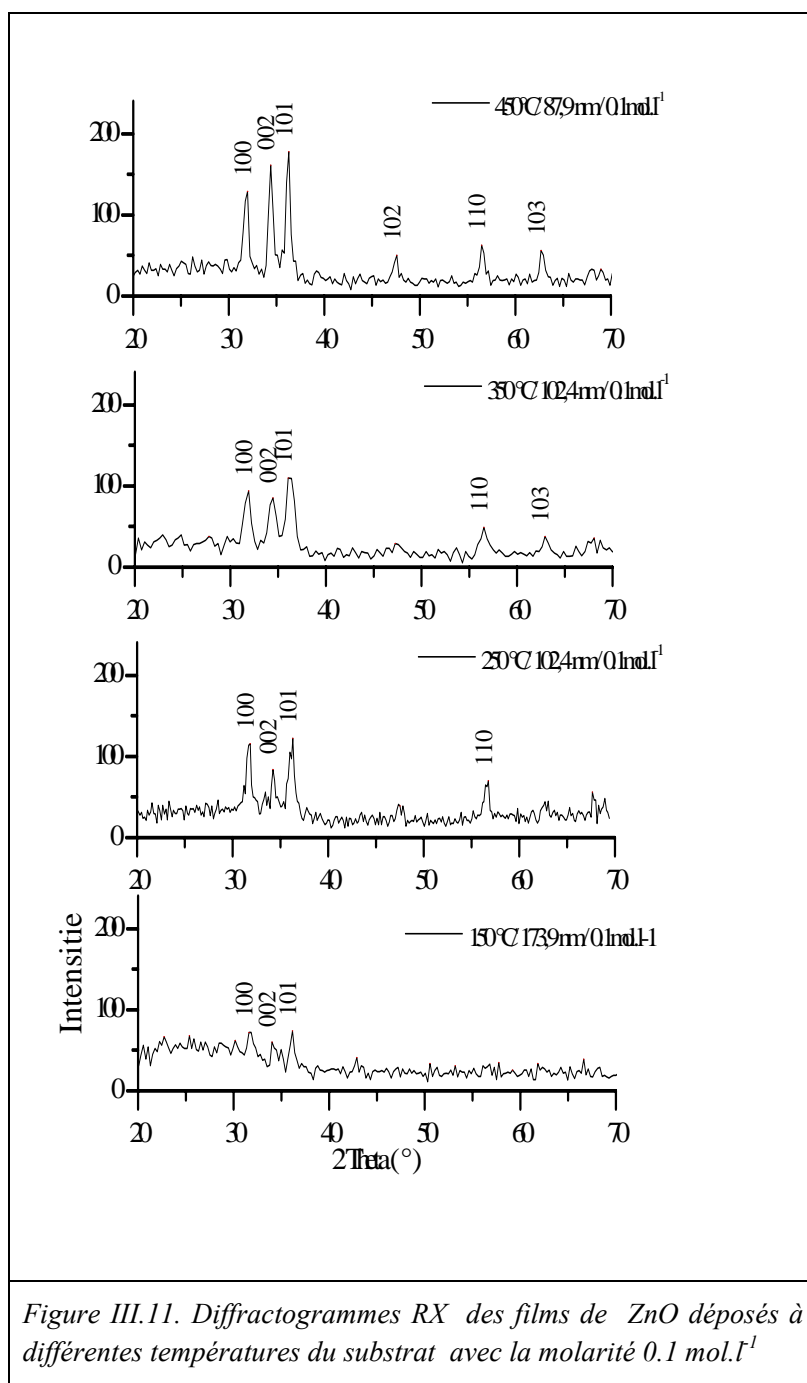
III.3. Les résultats des mesures structurales

III.3.1. Analyse des diffractogrammes

Ces mesures ont été effectuées au laboratoire 'Rayons X' de l'Université Mohamed Khider de Biskra en utilisant la raie ' k_α ' du Cuivre de longueur d'onde 1,5406 Å.

On peut déterminer les propriétés structurales de nos films de ZnO déposés sur verre avec différentes conditions à partir des diffractogrammes des rayons X. Les indices de Miller concernant la position des pics sont indiqués pour chaque diffractogramme.

La figure III.11 présente les diagrammes des RX des films déposés à différentes température de dépôt avec la concentration 0.1 mol.l⁻¹.



La figure III.11 représente les diffractogrammes des films déposés avec la molarité 0.1 mol.l⁻¹, pour des températures variant entre 150°C et 450°C. On voit clairement que la structure dépend de la température de dépôt. A 150°C très peu de pics émergent et la structure est presque amorphe. A partir de 250°C, il y a apparition d'un certain nombre de pics caractéristiques de la structure hexagonale du ZnO indiquant une nature polycristalline de nos couches, ces résultats sont en bon accord avec les résultats de la littérature [39, 43, 44, 53]. On peut voir en particulier que l'intensité du pic (002) augmente avec la température.

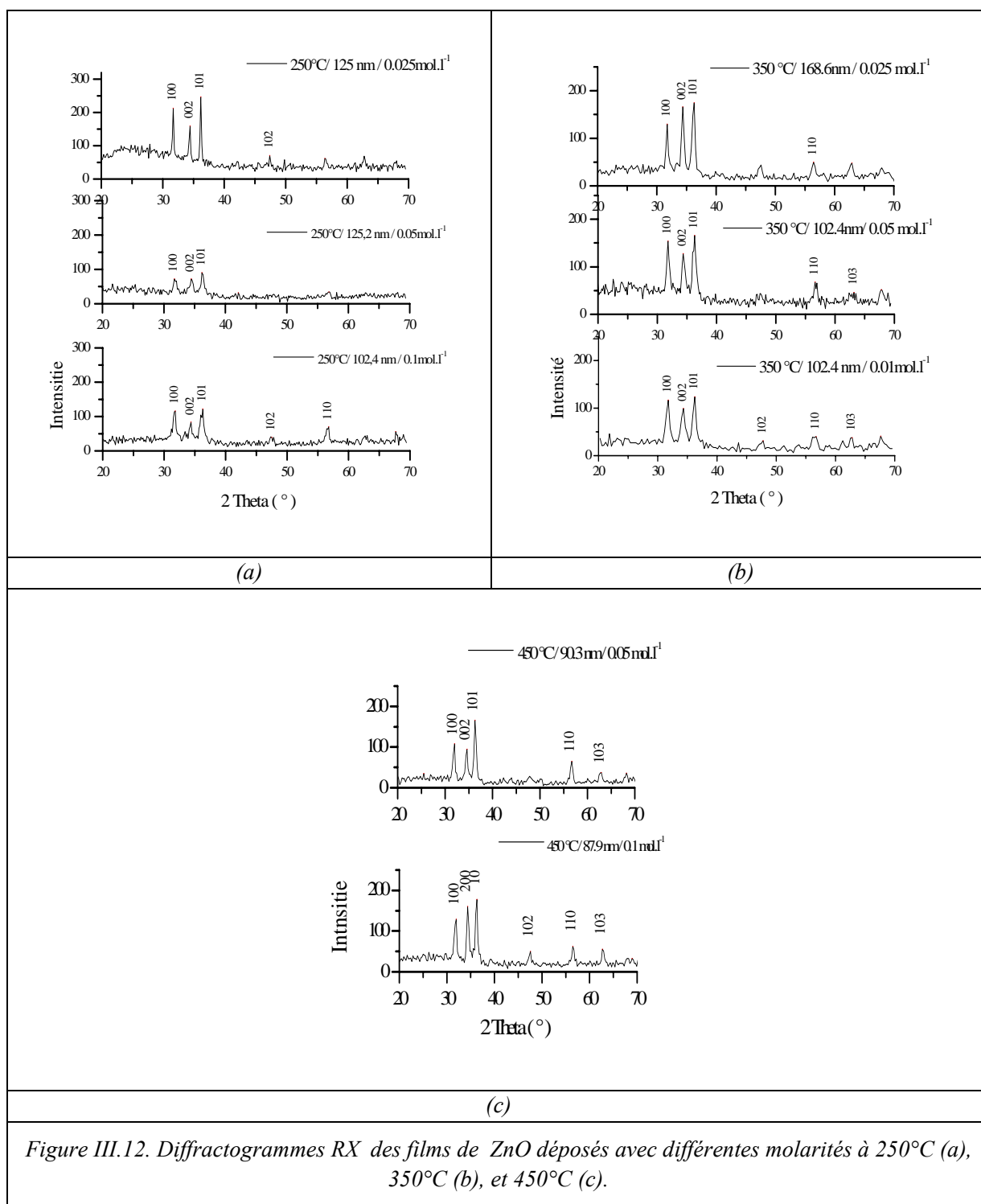


Figure III.12. Diffractogrammes RX des films de ZnO déposés avec différentes molarités à 250°C (a), 350°C (b), et 450°C (c).

La figure III.12 montre l'influence de la molarité sur la cristallisation. En effet, l'intensité des pics est plus importante pour les échantillons déposés avec une molarité de 0.025 mol.l⁻¹. Ceci indique une meilleure cristallisation de ces dépôts due au fait qu'à faible molarité la croissance des films est très lente ce qui donne le temps à la couche de se cristalliser.

III.3.2. Détermination de la distance inter-réticulaire et les paramètres de maille

Le tableau III.2 représente les valeurs des distances inter-réticulaires 'd₁₀₀' et 'd₀₀₂' ainsi que celles des paramètres de maille 'a' et 'c' obtenues en utilisant les formules II.10 et II.11.

Du pic (100) on a déduit la valeur du paramètre de maille 'a'. à partir la relation suivante (III.4) :

$$a = \sqrt{\frac{4}{3}} \cdot d_{100} \dots \dots \dots (III.4)$$

La valeur du paramètre 'c' est obtenue en utilisant le pic (002) qui conduit à la formule III.5 :

$$d_{002} = \frac{c}{2} \dots \dots \dots (III.5)$$

Ces pics (100) et (002) apparaissent dans tous les diffractogrammes présentés précédemment.

Molarité (mol.l ⁻¹)	T (°C)	hkl	2θ ₀₀₂ (°)	d ₀₀₂ (Å)	c (Å)	hkl	2θ ₁₀₀ (°)	d ₁₀₀ (Å)	a= b (Å)
0.1	150	002	34.00	2.634	5.263	100	31.76	2.815	3.248
	250		34.38	2.606	5.212		31.82	2.810	3.242
	350		34.34	2.609	5.218		31.78	2.813	3.246
	450		34.38	2.606	5.212		31.98	2.796	3.226
0.05	250		34.40	2.604	5.208		31.72	2.818	3.252
	350		34.38	2.606	5.212		31.82	2.810	3.242
	450		34.62	2.588	5.177		31.98	2.796	3.226
0.025	250		34.40	2.604	5.208		31.72	2.818	3.252
	350		34.38	2.606	5.212		31.74	2.816	3.250

Tableau III.2. Récapitulatifs des valeurs de la distance inter-réticulaire 'd₀₀₂', 'd₁₀₀' et les paramètres des maille 'a, b et c' pour des films minces de ZnO déposés à différentes conditions.

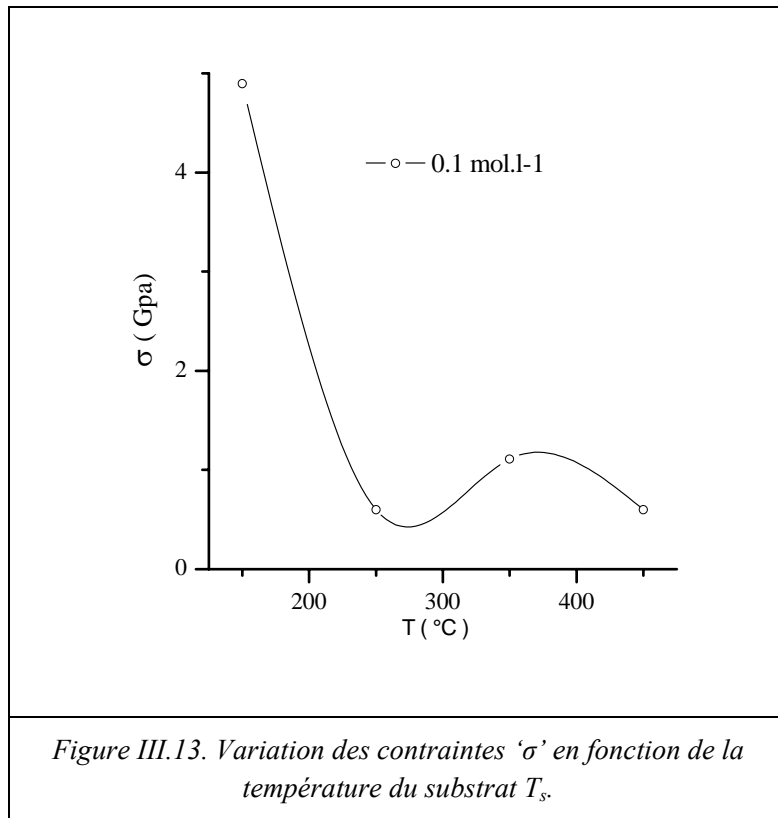
Les valeurs des paramètres de maille indiquées au tableau III.3 sont très proches des données théoriques $a_0 = b_0 = 3.249 \text{ \AA}$, $c_0 = 5.205 \text{ \AA}$ tirées de la fiche ASTM 05-0664 et des autres résultats [18, 25].

III.3.3. Les contraintes et la taille des grains

III.3.3.1. Les contraintes

À partir des diffractogrammes et en utilisant les formules II.12, II.13 et II.14 nous avons déterminé les valeurs des contraintes dans nos films.

La figure III.13 représente la variation des contraintes ' σ ' en fonction de la température du substrat pour de film de ZnO déposé avec la molarité 0.1 mol.l^{-1} .

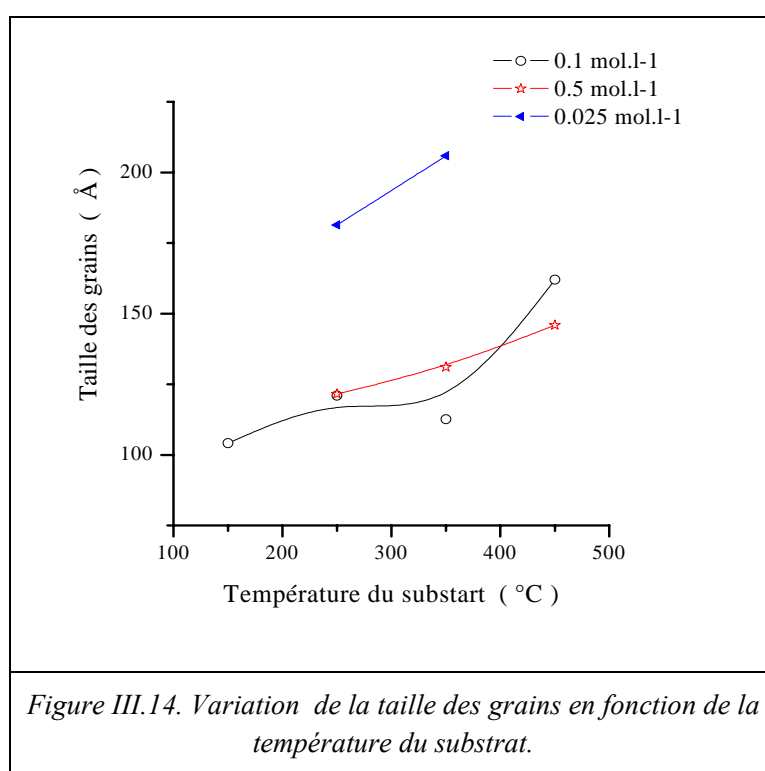


L'existence des contraintes s'explique par la présence de défauts cristallins. Pour le ZnO, ces défauts peuvent se présenter sous forme d'atomes manquants ou d'atomes en position interstitielle, mais également sous forme d'impuretés métalliques (atomes de zinc), etc. [27]. La figure III.13 montre que les contraintes calculées pour une molarité de 0.1 M diminuent avec la température. Ce qui explique que le matériau déposé à 450°C contient moins de défauts.

III.3.3.2. La taille des grains

La formule de Scherrer II.15 donnée au chapitre précédent nous permet de déterminer la taille des grains 'D' présents dans nos films. Cette formule n'est pas liée à une orientation préférentielle [44]. Cela signifie qu'on peut calculer 'D' selon l'orientation du pic le plus intense pour chaque film.

La figure III.14 présente la variation de la taille des grains en fonction de la température du substrat pour des films de ZnO déposés avec différentes molarités.



Ces résultats nous montrent que la technique de spray pyrolyse donne des films polycristallins formés de cristallites pouvant atteindre les 25 nm. Ces résultats sont comparables à ceux d'autres auteurs [54]. Sur cette figure (III.14) on remarque que les conditions expérimentales de dépôt influent sur l'évolution de la taille des grains des films. En effet, la taille des grains augmente avec la température et aussi la molarité de la solution joue un rôle important sur la cristallisation des films. Comme nous l'avons mentionné au paragraphe III.3.1, la cristallisation est meilleure pour les films déposés avec une faible molarité.

Conclusion générale

Ce travail concerne l'étude de l'oxyde de zinc, un matériau semi-conducteur binaire $A^{II}B^{VI}$ à large bande interdite. Notre objectif principal est d'optimiser les paramètres expérimentaux de préparation des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) par la technique de pulvérisation réactive pyrolytique (Spray pyrolysis) en variant les paramètres à influence directe sur les propriétés des films à savoir : la température de dépôt et la concentration molaire de la solution.

Cette optimisation des paramètres permet l'obtention des films minces de ZnO avec des propriétés structurales, optiques et électriques souhaitables pour des applications optoélectroniques.

Des séries d'échantillons ont été déposées à différentes températures (150, 250, 350 et 450 °C) avec des molarités 0.025, 0.05 et 0.1 mol.l⁻¹, puis caractérisées par différentes méthodes telle que la diffraction des rayons X, la spectrophotométrie UV-Visible, l'ellipsométrie et la technique des 'Deux pointes'.

La caractérisation structurale a montré que nos films minces ont une structure polycristalline de phase hexagonale et de type Würtzite. La cristallisation selon les orientations (100), (101) et (002) s'améliore lorsque la température de dépôt augmente et la concentration molaire de la solution diminue. La taille des grains des films de ZnO élaborés varie de 18 à 22 nm pour une molarité de 0.025 mol.l⁻¹.

La transmittance optique dans le visible croît avec la température et l'on obtient une transparence maximale qui peut atteindre les 80% pour les films déposés avec une molarité de 0.025 mol.l⁻¹. L'énergie du gap reste située entre 3.19 et 3.25 eV. L'énergie d'Urbach 'E_{Ur}' liée au désordre du matériau diminue de 900 à 250 meV si la température de dépôt augmente de 150 à 350 °C indiquant que le matériau déposé à haute température est mieux organisé et contient moins de défauts.

De manière générale, la variation de l'indice de réfraction des films déposés croît en fonction de la température du substrat. Les films déposés avec une faible molarité (0.025 mol.l⁻¹) possèdent des valeurs d'indice situées dans un intervalle raisonnable situé entre 1.8 et 2. Ce comportement peut être expliqué par une présence de porosité dans les films déposés lorsque la molarité augmente et la température diminue entraînant l'augmentation du taux de dépôt dans de pareilles conditions.

Les mesures électriques indiquent que ces films de ZnO élaborés par cette technique souple possédant une conductivité électrique de l'ordre de 10⁻⁵ (Ω.cm)⁻¹ pour une molarité de 0.025 mol.l⁻¹.

Finalement, les résultats de toutes les caractérisations convergent et confirment que le matériau avec des performances optimales est obtenu à 450 °C et 0.025 mol.l⁻¹.

Références

[1] Kaïs DAOUDI- Thèse de doctorat. Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dope a l'étain obtenus par voie sol-gel. Potentialité pour la réalisation d'électrodes sur silicium poreux. UNIVERSITE L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD – LYON 1 2003

[2] S. Goldsmith. Filtered vacuum arc deposition of undoped and doped ZnO thin films: Electrical, optical, and structural properties. SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY 201 (2006) 3993–3999

[3] http://www.perso.wanadoo.fr/michel.hubin/physique/couche/chap_cm

[4] Arnaud FOUCHET - Thèse de doctorat. Croissance et caractérisations de films minces de ZnO et ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé. UNIVERSITE DE CAEN / BASSE-NORMANDIE 2006

[5] Marty et S. Andrieu - Croissance et structure des couches minces. JOURNAL DE PHYSIQUE IV. COLLOQUE C7, SUPPLEMENT AU JOURNAL DE PHYSIQUE III, VOLUME 6, NOVEMBRE 1996

[6] <http://www.mtb-solutions.fr/151-pulverisation-cathodique.html>

[07] Stéphanie CAPDEVILLE - Thèse de doctorat. Couches minces de ferrites spinelles a propriétés semi-conductrices destinées à la réalisation de micro-bolomètres. UNIVERSITE PAUL SABATIER – TOULOUSE III 2005

[8] M. V. Venkatasamy REDDY- Thèse de doctorat. Etude de couches minces de type LiNiVO_4 utilisables en tant qu'électrode négative dans des micro-batteries au lithium. UNIVERSITE BORDEAUX I 2003

[9] <http://rapports-physique.over-blog.com/article-33403363.html>

[10] Julie GUILLAN - Thèse de doctorat. Etude de capacités en couches minces à base d'oxydes métalliques à très forte constante diélectrique, BaTiO_3 , SrTiO_3 et $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ déposées par pulvérisation par faisceau d'ions. UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER – GRENOBLE I 2005

[11] <http://www.mtb-solutions.fr/152-evaporation-thermique.html>

[12] Pierre AUBRETON - Thèse de doctorat. Simulation par la méthode de MONTE CARLO des phénomènes physiques intervenant dans l'élaboration de films réalisés par co-évaporation par faisceau d'électrons. UNIVERSITE DE LIMOGES 2005

[13] Christophe CIBERT - Thèse de doctorat. Films minces d'oxyde et de nitrure d'aluminium pour applications hyperfréquences ; synthèse par PLD et PECVD et caractérisations. UNIVERSITE DE LIMOGES 2007

[14] <http://www.microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/chap8a.htm>

[15] Romain BACHELET - Thèse de doctorat. Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt. UNIVERSITE DE LIMOGES 2006

- [16] Maria Magdalena ŞOVAR - Thèse de doctorat. Du tri-isopropoxyde aux oxydes d'aluminium par dépôt chimique en phase vapeur : procédé, composition et propriétés des revêtements obtenus. UNIVERSITE POLYTECHNIQUE DE BUCAREST 2006
- [17] Sylvie FAÏ - Thèse de doctorat. L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires. ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE 2003
- [18] Kevin LAURENT - Thèse de doctorat. Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques (d-Bi₂O₃ et ZnO) synthétisés par voie électrochimique. UNIVERSITÉ PARIS-EST 2008
- [19] Zouhair SOFIANI - Thèse de doctorat. Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO. UNIVERSITE D'ANGERS - UNIVERSITE D'IBN TOFAIL 2007
- [20] Mounir GAIDI - Thèse de doctorat. Films minces de SnO₂ dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques. INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE 1999
- [21] Abd Elhakim ZAIER – Thèse de magister. Etude des propriétés des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) obtenus par la méthode Spray Pyrolyse. UNIVERSITE 20 AOÛT 1956 – SKIKDA 2006
- [22] <http://www.bulletins-electroniques.com/actualites/56948.htm>
- [23] <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=4522#1>
- [24] http://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde_de_zinc
- [25] M.T. Mohammad, A.A. Hashimb, M.H. Al-Maamory - Highly conductive and transparent ZnO thin films prepared by spray pyrolysis technique. MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS 99 (2006) 382–387
- [26] A. DJELLOUL. Photoluminescence et cathodoluminescence de l'oxyde de zinc. COMMUNICATION, SCIENCE ET TECHNOLOGIE. N°1. JUIN 2002.
- [27] Laibidi HERISSI - Thèse de magister. Elaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semi-conductrices et transparentes d'oxyde de zinc : Perfectionnement du système de dépôt. C.U. L'ARBI BEN MHIDI OUM EL BOUAGUI 2008
- [28] Nour Eddine BOUNOUIOUA - Thèse de magister. Etude des propriétés électriques des couches minces préparées par Pulvérisation Assistée Par Plasma Micro-ondes. UNIVERSITE 20 AOÛT 1956 – SKIKDA
- [29] Chantal BADRE. - Thèse de doctorat. Étude de la réactivité de surface par mesure d'angle de contact: Influence de la fonctionnalisation et de la structure. Applications aux films d'oxyde de zinc électro-déposés. UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE 2007
- [30] Djamel Eddine GUITOUME- Thèse de magister. Elaboration et étude des couches minces Photo-Catalytiques à base de TiO₂-Fe₂O₃. UNIVERSITE MENTOURI - CONSTANTINE 2008

- [31] Abdelkader HAFDALLAH - Thèse de doctorat. Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO élaborées par Spray Ultrasonique. UNIVERSITE MENTOURI - CONSTANTINE 2007
- [32] Abdellah MOUSTAGHFIR - Thèse de doctorat. Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photo-protection du polycarbonate. UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL 2004
- [33] B. J. Lokande, M. D. Uplane. Structural, optical and electrical studies on spray deposited highly oriented ZnO films. APPLIED SURFACE SCIENCE 164 (2000) 243-246
- [34] L. HADJERIS, A. Djalloul, M.S. Aida and N. Attaf. Preparation and characterization of transparent semiconducting thin films of ZnO by spray pyrolysis. SECOND INTERNATIONAL CONFERENCE ON ELECTRICAL SYSTEMS – 2nd ICES'06: 8-10 MAY 2006 – OUM EL BOUAGUI (ALGERIA)
- [35] M. R. Islam and J. Podder - Optical properties of ZnO nano fiber thin films grown by spray pyrolysis of zinc acetate precursor. CRYST. RES. TECHNOL. 44, NO. 3, 286 – 292 (2009)
- [36] http://fr.wikipedia.org/wiki/Concentration_molaire
- [37] J.M. Frigerio. Ellipsometrie spectroscopiques ‘ Principes et limitations’. UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE. PARIS – France
- [38] Sylvain TRICOT – Thèse de doctorat. Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces. UNIVERSITÉ D'ORLÉANS 2008
- [39] C. Messaoudi¹, S. Abd-lefdil, D. Sayah, et M. Cadene - ZnO layers prepared by spray pyrolysis. EUR. PHYS. J. AP 1, 181 {184 (1998)
- [40] G. Srinivasan, J. Kumar - Optical and structural characterization of zinc oxide thin films prepared by sol-gel process. CRYST. RES. TECHNOL. 41, NO. 9, 893 – 896 (2006)
- [41] P. Prathap, Y.P.V. Subbaiah, M. Devika, et K.T. Ramakrishna Reddy - Optical properties of In₂O₃ films prepared by spray pyrolysis. MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS 100 (2006) 375–379
- [42] L.Hadjeris, T.Easwarakhanthan, B.Assouar, A. Djalloul. N,Attaf, J.Bougdira et M.S. Aida. Propriétés structurales, optiques, et de luminescences de couches minces transparentes et semiconductrices de ZnO préparées par spray pyrolyse.xxxxxxxxxxxxxxxxxx
- [43] S.H. Jeong, J. W. Lee et J.H. BOO. Deposition of aluminium-doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties. Thin solid films 435 (2003) 78-82
- [44] Khedija Bouzid, Abdelkader Djalloul, Nourddine Bouzid, and Jamal Bougdira. Electrical resistivity and photoluminescence of zinc oxide films prepared by ultrasonic spray pyrolysis. PHYS. STAUS SOLIDI A 206, No. 1, 106-115 (2009)

- [45] Lazhar Hadjeris, Libidi Herissi, Badreddine Assouar, Thomas Easwarakhanthan, Jamal Bougdira, Nadhir Attaf and M.S. Aida. Transparent and conducting ZnO films grown by spray pyrolysis. SEMICONDUCTOR SCIENCE AND TECHNOLOGY 24(2009)035006(6PP)
- [46] Julien TRANCHANT - Thèse de doctorat. Étude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron post-ionisée pour l'ingénierie de contraintes – cas du MoCr et de nano-canaux de carbone. UNIVERSITÉ DE NANTES 2007
- [47] Samira SALI – Thèse de magister. Optimisation des conditions expérimentales pour l'obtention de films minces transparents et conducteurs de ZnO faiblement résistifs par la technique Spray. UNIVERSITE HOUARI BOUMEDIENE - ALGER 2004
- [48] A. Mosbah, A. Moustaghfir, S. Abed, N. Bouhrissa, M. S. Aida, E. Tomasella, M. Jacquet. Comparison of the structural and optical properties of zinc oxide thin films deposited by d.c. and r.f. sputtering and spray pyrolysis. SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY 200 (2005) 293-296
- [49] Chanipat Euvananont, Supattra Pakdeesathaporn, Pawilas Pratoomwan, Visittapong Yodsri1, Yot Boontongkong, Chanchana Thanachayanont, et Chris Boothroyd - A Microstructural Investigation of Al-doped ZnO Films Prepared by Spray Pyrolysis. JOURNAL OF MICROSCOPY SOCIETY OF THAILAND 2008, 22: 26-29
- [50] A. Tiburcio-Silver, J. C. Joubert et M. Labeau - Propriétés électriques et optiques de couches minces de ZnO et ZnO dopé de l'indium, obtenues par le procédé Pyrosol. . PHYS. ILLFRANCE 2 (1992) 1287-1303***102
- [51] D. Zaouk, Y. Zaatar, R. Asmar, J. Jabbour. Piezoelectric zinc oxide by electrostatic spray pyrolysis. MICROELECTRONICS JOURNAL 37 (2006) 1276-1279
- [52] S. A. Studenikin, Nicholay Golego, and Michael Cocivera. Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS. VOLUME 83, NUMBER 4. 15 FEBRUARY 1998
- [53] C.H. Lee, L.Y. Lin - Characteristics of spray pyrolytic ZnO thin films. APPLIED SURFACE SCIENCE 92 (1996) 163-166
- [54] A. Mosbah, S. Abed, N. Bouhrissa, M. S. Aida, E. Tomasella. Preparation of highly textured surface ZnO thin films. MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B 129 (2006) 144-149

Élaboration de couches minces d'oxyde de zinc par pulvérisation pyrolytique destinées à des applications optoélectroniques.

RESUME :

Le but de notre travail est l'étude de l'oxyde de zinc, matériau semiconducteur binaire $A^{II}B^{VI}$ à large bande interdite. Notre objectif principal est d'optimiser les paramètres expérimentaux de préparation des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) par la technique de pulvérisation réactive pyrolytique (Spray pyrolysis) en variant les paramètres à influence directe sur les propriétés des films à savoir : la température de dépôt et la concentration molaire de la solution.

La caractérisation structurale a montré que nos films minces ont une structure polycristalline de phase hexagonale et de type Würtzite. La cristallisation selon les orientations (100), (101) et (002) s'améliore lorsque la température de dépôt augmente et la concentration molaire de la solution diminue. La taille des grains des films de ZnO élaborés varie de 18 à 22 nm pour une molarité de 0.025 mol.l⁻¹.

La transmittance optique dans le visible croît avec la température et l'on obtient une transparence maximale qui peut atteindre les 80% pour les films déposés avec une molarité de 0.025 mol.l⁻¹. L'énergie du gap reste située entre 3.19 et 3.25 eV. L'énergie d'Urbach 'E_{Ur}' liée au désordre du matériau diminue de 900 à 250 meV si la température de dépôt augmente de 150 à 450 °C indiquant que le matériau déposé à haute température est mieux organisé et contient moins de défauts.

De manière générale, la variation de l'indice de réfraction des films déposés croît en fonction de la température du substrat. Les films déposés avec une faible molarité (0.025 mol.l⁻¹) possèdent des valeurs d'indice situées dans un intervalle raisonnable situé entre 1.8 et 2. Ce comportement peut être expliqué par une présence de porosité dans les films déposés lorsque la molarité augmente et la température diminue entraînant l'augmentation du taux de dépôt dans de pareilles conditions.

Les mesures électriques indiquent que ces films de ZnO élaborés par cette technique souple possèdent une conductivité électrique de l'ordre de 10⁻⁵ (Ω.cm)⁻¹ pour une molarité de 0.025 mol.l⁻¹.

Finalement, les résultats de toutes les caractérisations convergent et confirment que le matériau avec des performances optimales est obtenu à 450°C et 0.025 mol.l⁻¹.

Mots-clés: Couches minces, ZnO, Spray pyrolyse, indice de réfraction, gap optique, énergie d'Urbach, conductivité électrique.

Preparation of thin films of zinc oxide by spray pyrolysis for optoelectronic applications

SUMMARY:

The aim of this work is to study the zinc oxide (ZnO), a wide band gap semiconductor $A^{II}B^{VI}$ binary material. Our main objective is to optimize the experimental parameters of preparation of ZnO thin films using the pyrolytic reactive sputtering (spray pyrolysis) technique by varying the parameters which directly influence the film properties, namely: deposition temperature and molar concentration of the solution.

Structural characterization has shown that our thin films have a polycrystalline structure of wurtzite type hexagonal phase. The crystallization along the lines (100) (101) (002) improves when the deposition temperature increases and the molar concentration of the solution decreases. The grain size of ZnO films prepared varies from 18 to 22 nm for a molarity of 0.025 mol.l^{-1} . The optical transmittance in the visible increases with temperature and the maximum transparency can reach 80% for films deposited with a molarity of 0.025 mol.l^{-1} . The energy gap remains between 3.19 and 3.25 eV. The Urbach energy E_{Ur} linked to the disorder in the material decreases from 900 to 250 meV if the deposition temperature increases from 150 to 450°C indicating that the material deposited at high temperature is better organized and contains fewer defects.

Generally, the variation of the refractive index of films deposited increases according to the temperature of the substrate. Films deposited with low molarity (0.025 mol.l^{-1}) have index values within a reasonable range situated between 1.8 and 2. This behavior can be explained by the presence of porosity in the films deposited when the molarity increases and temperature decreases causing the increase of the deposition rate in such conditions. Electrical measurements indicate that ZnO films prepared by this flexible technique have an electrical conductivity of the order of $10^{-5} (\Omega.\text{cm})^{-1}$ for a molarity of 0.025 mol.l^{-1} .

Finally, the results of all the characterizations converge and confirm that the material with optimal performance is obtained at 450°C and 0.025 mol.l^{-1} .

Keywords: Thin films, ZnO, spray pyrolysis, refractive index, optical gap, Urbach energy, electrical conductivity.

$A^{II}B^{VI}$

(ZnO)

(acétate de zinc)

450°C 350 250 150

.0.1 mol.l⁻¹ 0.05 0.025

' Diffraction des RX '

.(002) (101) (100)

würtzite

. 22 18

.0.025 mol.l⁻¹

80

Urbach

.3.25 eV 3.19

450°C 150

250 meV 900 meV

0.025 mol.l⁻¹

.2

.2 1.8

$10^{-5} (\Omega.cm)^{-1}$

. 0.025 mol.l⁻¹

.0.025 mol.l⁻¹

450°C

⋮

Urbach