



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

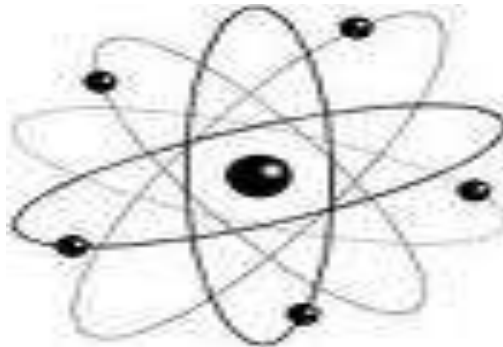
Université Med Khider Biskra

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences de la Matière      Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique des Matériaux



*Mémoire de fin d'étude en Master*

*Intitulé :*

*L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique.*

*Présenté par :*

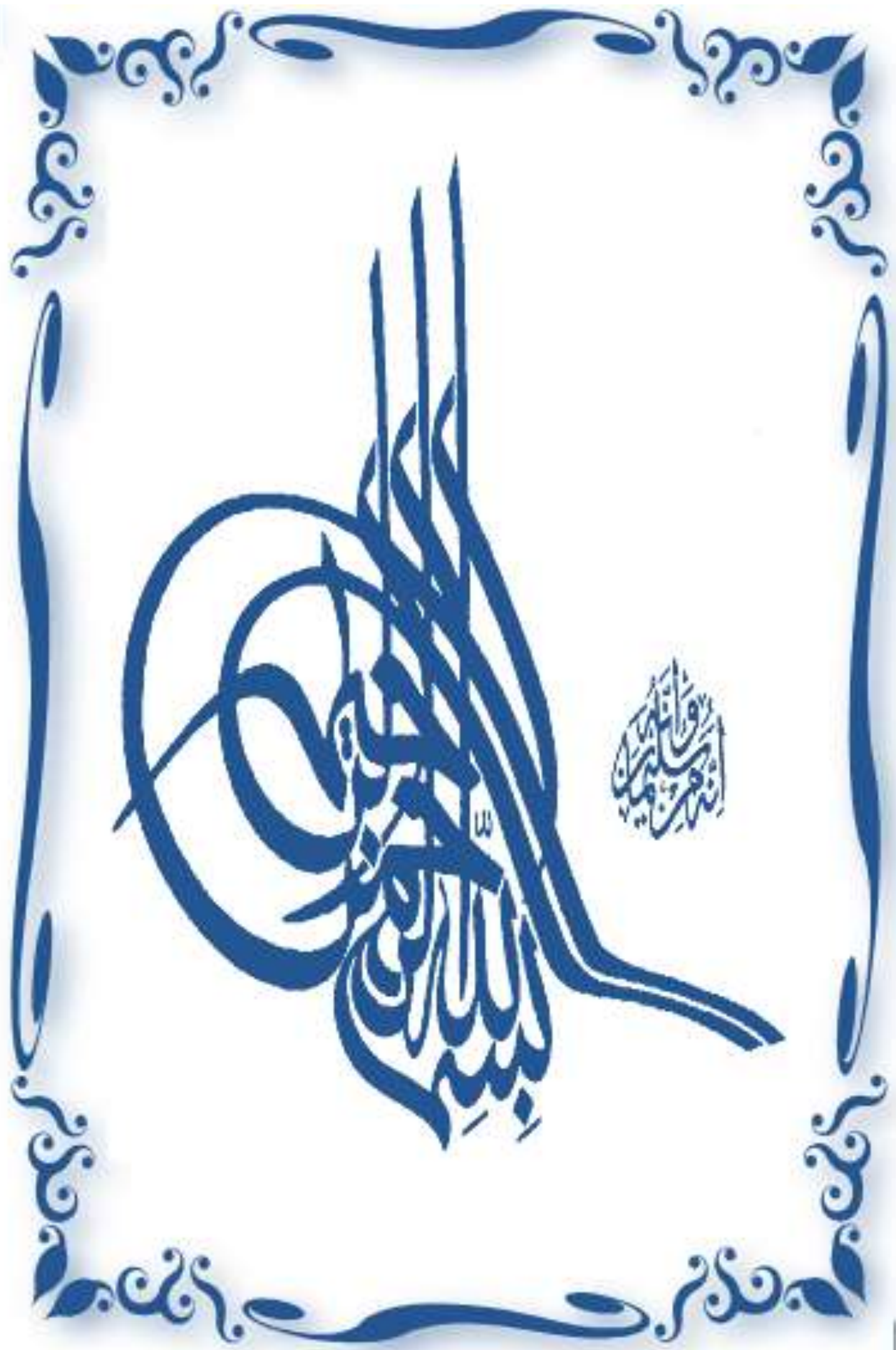
***-Benkhetta Youcef***

*Devant le Jury Composé par :*

<i>A. Zerarka</i>	<i>Professeur</i>	<i>Université Med Khider- Biskra</i>	<i>Président</i>
<i>A. Attaf</i>	<i>Professeur</i>	<i>Université Med Khider- Biskra</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>N. Lehraki</i>	<i>M.C. « A »</i>	<i>Université Med Khider - Biskra</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. Nouadji</i>	<i>M.C. « A »</i>	<i>Université Med Khider- Biskra</i>	<i>Examineur</i>

Année Universitaire

2012-2013



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ  
الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي  
خَلَقَ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضَ  
وَالَّذِي يُضَوِّبُ الْمَوْتَى  
إِنَّ رَبَّهُ لَسَدِيدٌ  
إِلَىٰ عَرْشِهِ الرَّحِيمُ  
الَّذِي يُخْرِجُ الْمَوْتَىٰ  
وَيُدْخِلُهُمْ فِي الْأَرْوَاقِ  
الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي  
خَلَقَ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضَ  
وَالَّذِي يُضَوِّبُ الْمَوْتَى  
إِنَّ رَبَّهُ لَسَدِيدٌ  
إِلَىٰ عَرْشِهِ الرَّحِيمُ  
الَّذِي يُخْرِجُ الْمَوْتَىٰ  
وَيُدْخِلُهُمْ فِي الْأَرْوَاقِ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ  
الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي  
خَلَقَ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضَ  
وَالَّذِي يُضَوِّبُ الْمَوْتَى  
إِنَّ رَبَّهُ لَسَدِيدٌ  
إِلَىٰ عَرْشِهِ الرَّحِيمُ  
الَّذِي يُخْرِجُ الْمَوْتَىٰ  
وَيُدْخِلُهُمْ فِي الْأَرْوَاقِ

# Remerciements

*Je remercie ALLAH tout puissant de m'avoir accorder la volonté et le courage pour réaliser ma mémoire.*

*Je remercie vivement Monsieur **Attaf. Abdallah**, Professeur à l'université de Biskra pour m'avoir dirigé au cours de ce travail et pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques, ses qualités humaines et sa constante disponibilité.*

*Il m'est aussi très agréable de remercier Monsieur **A. Zerarka**, Professeur à l'université de Biskra, qui me fait l'honneur de présider le jury de mémoire.*

*Mes remerciements les plus élogieux à madame **N. Lehraki**, Maître de conférences à l'université de Biskra, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.*

*Mes remerciements les plus élogieux à madame **M. Noaudji**, Maître de conférences à l'université de Biskra, il m'a principalement encouragé à travers ses orientations, ses conseils et d'avoir accepté de faire partie du jury.*

*Mes remerciements les plus élogieux à Mademoiselle **K. Kamli**, pour l'aide précieuse dans la réalisation de ce travail.*

*Je tiens vivement à exprimer mes remerciements à mes collègues **R. Azizi** et **K. Allege** qui m'ont aidé dans la réalisation de ce travail.*

*Je tiens à remercier tous (tes) mes amis (es) qui m'ont aidé de loin ou de près dans la réalisation de ce travail.*

# *Dédicaces*

*Je dédie ce travail :*

*À ma mère et mon père pour leurs affections et amours*

*À mes frères et mes sœurs*

*À toute ma famille*

*À mes collègues (Djamel. Khalifa. Amer. Walid)*

*À mes amis*

*À tous les étudiants de science de la matière.*

*À tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin.*

*Et à tous ceux qui m'ont soutenu.*

# Table des matières

Remercîments.....	i
Dédicaces.....	ii
Table de matière.....	iii
Introduction générale.....	1
<b>Chapitre I Etude et contexte bibliographique sur les OTC</b>	
I.1 Les oxydes transparents conducteurs (OTC).....	2
I.1.1. Définition d'un matériau OTC.....	2
I.1.2 Les propriétés optiques des OTC.....	2
I.1.3 Applications des Oxydes transparent conducteurs(OTC).....	5
I.1.3.1Capteurs à gaz.....	5
I.1.3.2Cellules solaires.....	6
I.1.3.3Couches protectrices ou intelligentes.....	8
I.2.3.4Systèmes optoélectroniques.....	9
I.2Présentation de l'oxyde de zinc (ZnO).....	10
I.2.1Propriétés de l'oxyde de zinc(ZnO).....	11
I.2.1.1Propriétés cristallographiques.....	11
I.2.1.2 Propriétés optiques et luminescence.....	14
I.2.1.3 Structure électronique de bande.....	15
I.2.1.4 Propriétés électriques du ZnO.....	16
I.2.1.5 Propriétés chimiques et catalytiques.....	16
I.2.2Applications de l'oxyde de zinc.....	17
I.2.2.1Applications de ZnO en poudre.....	17
I.2.2.2Applications de ZnO en couche mince.....	17
<b>Chapitre II Technique de dépôt et caractérisation des couches minces</b>	
II.1 Couche mince.....	19
II.1.1 Définition d'une couche mince.....	19
II.1.2 Mécanisme de formation d'une couche mince.....	19
II.1.3 Les étapes pour déposer une couche mince.....	21
II.1.3.1La source.....	22
II.1.3.2Le transport.....	22
II.1.3.3Le dépôt.....	23
II.1.3.4L'analyse.....	23
II.2 Techniques de dépôt des couches minces.....	24
II.2.1Dépôts physiques en phase vapeur (PVD).....	25

II.2.1.1	Evaporation thermique.....	25
II.2.1.2	La pulvérisation cathodique.....	26
II.2.1.3	Ablation laser.....	27
II.2.2	Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD).....	28
II.2.3	Technique de sol gel.....	29
II.2.4	Dépôt par spray pyrolytique.....	30
II.2.4.1	Principe général du procédé spray.....	31
a.	Solutions de départ (source).....	32
b.	Génération des gouttelettes (transport).....	32
c.	Réaction chimique sur le substrat (dépôt).....	33
II.2.4.2	Principe du procédé Spray pyrolytique par ultrason.....	33
II.3.	Techniques de Caractérisation des couches minces.....	33
II.3.1	Mesure structurale.....	34
II.3.1.1	Diffraction de rayon X.....	34
II.3.1.2	Taille des grains.....	36
II.3.1.3	Les contraintes.....	36
II.3.2	La microscopie électronique à balayage (MEB).....	37
II.3.2.1	Le principe.....	37
II.3.2.2.	Mesure d'épaisseur par MEB.....	38
II.3.3.	Mesure optique.....	39
II.3.3.1	La spectroscopie (UV-VISIBLE).....	39
II.3.3.2	Gap optique.....	40
II.3.3.3	Désordre (l'énergie d'Urbach).....	41
II.3.3.4	L'indice de réfraction.....	42
	<b>Chapitre III</b> <b>Préparation et caractérisation des couches minces de ZnO</b>	
III.1	Montage expérimental utilisé.....	43
III.2.	Conditions expérimentales.....	44
III.3.	Procédure expérimentale.....	44
III.3.1.	Choix du substrat de dépôt.....	44
III.3.2.	Préparation des substrats.....	44
III.3.3.	Préparation de la solution.....	45
III.3.4.	Procédure de dépôt de couche mince.....	46
III.4	Caractérisation de dépôt.....	47
III.4.1	Taux de croissance.....	47
III.4.2	Caractérisations structurales par DRX (Diffraction de rayons X).....	47

III.4.2.1 Détermination de la taille moyenne des grains.....	48
III.4.2.2 la variation des contraintes.....	49
III.4.2.3 La variation des paramètres de la maille (a, c).....	50
III.4.3Caractérisations morphologique par MEB.....	51
III.4.4Caractérisations par spectroscopie en dispersion (EDS).....	53
III.4.5Caractérisations optiques par spectroscopie UV-VISIBLE.....	54
III.4.5.1 Spectres de transmittance.....	54
III.4.5.2 La variation de l'énergie de gap ( $E_g$ ) et le désordre ( $E_{00}$ ).....	55
III.4.5.3 La variation de l'indice de réfraction.....	55
Conclusion générale.....	57
Bibliographies.....	58



# Introduction général

Les oxydes transparents et conducteurs (OTC) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque ou encore en fenêtres électrochromiques.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (OTC). La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ses composants font de lui un candidat idéal comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin.

Ce travail de mémoire étudie en détails les couches minces d'oxyde de zinc déposé par la technique spray pyrolyse ultrasonique; l'objectif de cette mémoire est de développer les outils nécessaires pour réaliser des couches minces de ZnO à partir de cette technique

Nous avons étudié l'influence du débit de solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc, avec l'utilisation de l'acétate de zinc comme source. Nous avons réalisé une série d'échantillons que nous avons caractérisés sur le niveau structural, morphologique et optique.

Ce travail est partagé selon trois chapitres différents :

- Dans le premier chapitre, nous présenterons une étude bibliographique consacrée aux oxydes transparents conducteurs. Nous précisons ensuite les propriétés générales du l'oxyde de zinc (cristallographiques, optiques et électriques) et ses applications selon les formes poudre et couche mince.
- Le deuxième chapitre est consacré à la définition de couche mince et technique de dépôt selon le processus physique (PVD) et chimique (CVD). On parle aussi dans ce chapitre sur les techniques de caractérisation comme : la diffraction de rayons X, le microscopie électronique à balayage et la spectroscopie UV-Visible-Nir.
- Le troisième chapitre étudie en détail la croissance des couches de ZnO sur des substrats de verre et aussi nous avons étudié l'effet des variations du débit de la solution sur les propriétés structurales (Spectre de DRX), morphologiques (Images MEB), et optiques (transparence) des couches de ZnO.

Enfin nous terminons ce travail par une conclusion générale dans laquelle nous regroupons les différents résultats obtenus.



*Chapitre I:*  
*Chapitre I:*

*Etude et contexte bibliographique sur les OTC.*  
*Etude et contexte bibliographique sur les OTC.*

Ce chapitre est consacré sur quelques propriétés et applications des oxydes transparents et conducteurs (OTC), puis quelques propriétés de l'oxyde de zinc (cristallographiques, optiques,...) et les applications de l'oxyde de zinc en poudre et en couche mince.

## I.1 Les oxydes transparents conducteurs (OTC)

### I.1.1. Définition d'un matériau OTC

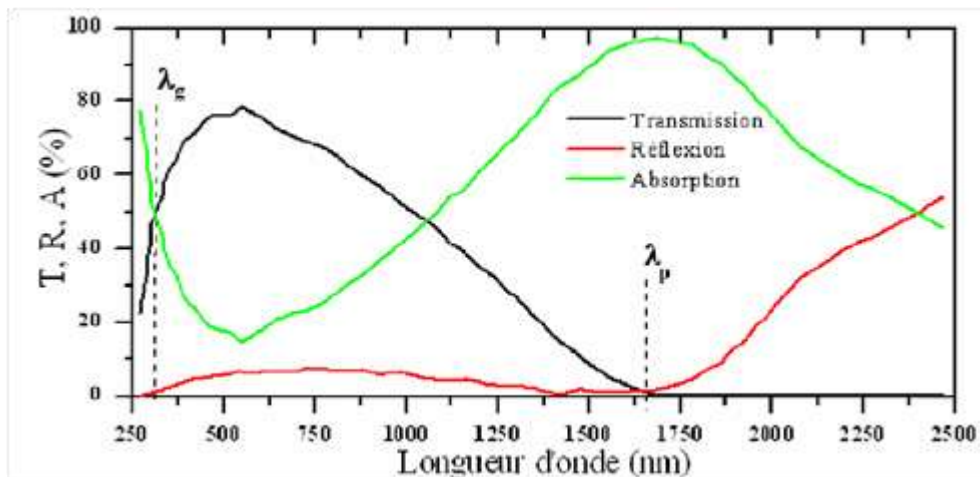
Un excellent OTC est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Par exemple, elles dépendent de la taille des grains, qui, usuellement croît avec l'épaisseur du film. Les OTC les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium [1]. Couramment, les oxydes sont dopés par un métal. Cependant ce dopant métallique n'est actif que lorsqu'il se substitue au métal primaire. La bande de conduction est alors, fortement perturbée par chaque atome dopant, la diffusion des électrons de conduction est alors accrue, et la mobilité et en conséquence la conduction chute. C'est pourquoi certains oxydes sont dopés avec du fluor, qui, lorsqu'il se substitue à l'oxygène, engendre une perturbation de la bande de valence, ce qui minimise la diffusion des électrons de conduction [1].

### I.1.2 Les propriétés optiques des OTC

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est une caractéristique des OTC. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré.

Un exemple de spectre de transmission d'un OTC, ici une couche de  $\text{SnO}_2:\text{F}$ , est représenté sur la figure I.1 par une courbe noire. Ces courbes sont tirées des travaux d'Elangovan et al. [2]. Le spectre d'absorption a été déduit des spectres de transmission et de réflexion se trouvant dans les travaux d'Elangovan. Cependant, les phénomènes tels que la diffusion de la lumière si l'échantillon est rugueux (au-delà de 20 nm) où des défauts présents dans le matériau déposé comme des niveaux d'impuretés dans le gap, ne sont pas pris en compte ici. Ce phénomène réduirait énormément la

partie d'absorption du spectre dans le domaine du visible. Il y aurait néanmoins peu de changement pour le pic situé à  $\lambda_p$ , qui est due à l'absorption des électrons libres [1].



**Figure 1.1** Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  de  $1.14 \mu\text{m}$  d'épaisseur [2]

La fenêtre optique est centrée entre deux longueurs d'onde caractéristiques où la lumière n'est plus transmise avec pour chaque zone un phénomène différent. À faible longueur d'onde dans le domaine de l'UV proche ( $\lambda < \lambda_g$ ), l'absorption est dominée par les transitions bande à bande. Les photons incidents avec une énergie égale à celle du gap ou supérieure seront absorbés par des électrons de la bande de valence ce qui leur permettront d'aller dans la bande de conduction. À haute longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge proche ( $\lambda > \lambda_p$ ), la lumière incidente est réfléchiée par le matériau.  $\lambda_p$ , qui est appelée longueur d'onde de plasma, Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [3].

Dans le modèle des électrons libres, les électrons peuvent être vus comme un plasma où la mise en mouvement est réalisée par la composante électrique du champ électromagnétique incident. Le plasma oscille à une fréquence naturelle de résonance  $\omega_p$ , correspondant à la longueur d'onde  $\lambda_p$  selon la relation (I.1):

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p} \quad (\text{I.1})$$

Où :  $c$  : la célérité de la lumière

A cette longueur d'onde caractéristique, la couche mince absorbe une partie du rayonnement incident. Ce pic d'absorption dû à la présence d'électrons libres dans le matériau dépend de leur concentration et de leur mobilité [1].

L'interaction des électrons libres avec le champ électromagnétique influe sur la permittivité relative  $\varepsilon$  du matériau qui est exprimée comme un nombre complexe selon l'équation (I.2) :

$$\varepsilon = (\mathbf{n} - i\mathbf{k})^2 \quad (\text{I.2})$$

Les parties réelle et imaginaire sont respectivement l'indice de réfraction  $\mathbf{n}$  et le coefficient d'extinction  $\mathbf{k}$ . Ces paramètres déterminent la réflexion et l'absorption du matériau. Près de la fréquence de plasma, les propriétés changent radicalement. Dans la partie infrarouge au-dessus de la valeur critique ( $\omega < \omega_p$  ou  $\lambda > \lambda_p$ ), la partie imaginaire est grande et la partie réelle devient négative, donnant lieu à un coefficient de réflexion très élevé, proche de 1 pour  $\omega \ll \omega_p$ . Pour  $\omega > \omega_p$  ou  $\lambda < \lambda_p$ , la partie imaginaire tend vers zéro et l'absorption est petite. L'indice de réflexion est positif et presque constant. Il est défini selon la formule (I.3):

$$\mathbf{n} = \sqrt{\varepsilon_\infty} \sqrt{1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2} \approx \sqrt{\varepsilon_\infty} \quad (\text{I.3})$$

Où :  $\varepsilon_\infty$  : la permittivité à haute fréquence.

Les OTC ont un comportement similaire aux diélectriques dans cette région et sont transparents pour  $\omega > \omega_p$ . Dans cette fenêtre optique, le film est très peu absorbant ( $k^2 \ll n^2$ ) et la transmission peut s'exprimer selon l'équation (I.4) :

$$\mathbf{T} = (\mathbf{1} - \mathbf{R})e^{-\alpha e} \quad (\text{I.4})$$

Où :  $\mathbf{T}$  : le coefficient de transmission.

$\mathbf{R}$  : le coefficient de réflexion.

$e$  : l'épaisseur du film considéré.

$\alpha$  : le coefficient d'absorption dépendant de la longueur d'onde  $\lambda$ .

Ce dernier est défini suivant la relation (I.5) :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (I.5)$$

Près de  $\lambda_g$ , la réflexion est nulle et le coefficient d'absorption fonction de la longueur d'onde dépend de la transition bande à bande. Après les considérations quantiques des transitions permises, le coefficient d'absorption  $\alpha$  s'exprime selon la relation(I.6) :

$$\alpha \propto \sqrt{\hbar\omega - E_g} \quad (I.6)$$

Où :  $\hbar$  : constante réduite de Planck

### I.1.3 Applications des Oxydes transparent conducteurs(OTC)

Les propriétés des OTC démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans cette partie, nous allons présenter les principales utilisations de ces matériaux.

#### I.1.3.1 Capteurs à gaz

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des OTC peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-ci. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité. Un exemple de capteur à gaz à base de  $SnO_2$  est présenté à la figure I.2 pour la détection du monoxyde de carbone  $CO$ . Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité, ...), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis [1].

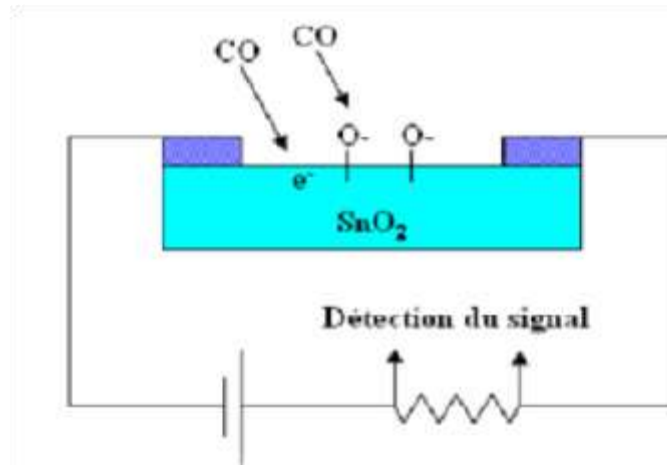


Figure I.2: Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de  $\text{SnO}_2$  [1].

Les OTC ont démontré une grande réactivité en présence de nombreux gaz. Des capteurs à éthanol et à humidité peuvent être ainsi réalisés grâce à des couches minces de  $\text{SnO}_2$  et  $\text{ZnO}$  [4]. Leur sensibilité est accrue grâce au dopage au lanthane. Des capteurs à  $\text{NO}_2$  sont aussi réalisés avec du  $\text{ZnO}$  dopé à l'étain. Le dopage joue également un rôle important et Shishiyanu et al. montrent que le dopage étain détient la plus grande sensibilité comparé aux dopages Al, Cu ou Pd [5]. D'autres études optimisent la concentration du dopant pour augmenter la sensibilité comme, par exemple, le dopage à l'indium de couche de  $\text{SnO}_2$  pour détecter du CO [6]. En associant des OTC à multiéléments tels que  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ –  $\text{MgIn}_2\text{O}_4$ , l'équipe de T. Minami a obtenu un capteur à  $\text{Cl}_2$  d'une très grande sensibilité : 7ppm [7].

Les capteurs à gaz sont plus sensibles en augmentant leur surface active. Plusieurs solutions existent comme, par exemple, l'augmentation de la porosité du  $\text{SnO}_2$  [7] ou l'utilisation de nanostructures telles que des nanofils de  $\text{ZnO}$  [8].

### 1.1.3.2 Cellules solaires

Les OTC dans les cellules solaires sont employés comme électrodes transparentes. Ils doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photogénérées. Ces deux propriétés sont liées à la concentration  $n_V$ : la transmission est inversement proportionnelle et la conductivité est proportionnelle. Une concentration élevée, par exemple, augmente la conductivité électrique mais diminue

aussi la transmission dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Ceci est dû à une absorption et une réflexion des charges libres. La valeur optimale de  $n_V$  dépend du rendement quantique de la couche active. La tenue du matériau est aussi un élément clé pour une cellule performante. Concernant les cellules en silicium amorphe, par exemple, le OTC doit être inerte au flux d'hydrogène présent dans la phase de dépôt du silicium. En sa présence, l'**ITO** peut se brunir et perdre de sa transparence sous de telle condition, contrairement à une couche mince de **ZnO** qui reste stable [9]. De plus, la couche doit être stable dans le but de maintenir ces propriétés optico-électriques pendant au moins quinze ans.

Les OTC se trouvent dans différents types de cellules solaires. Ils peuvent être utilisés dans tous les types de cellules telles qu'a-Si:H, **poly-Si:H**, **CIGS**, polymères, etc. Avec leurs propriétés qui diffèrent d'un OTC à l'autre, chacun sera plus ou moins efficace dans un type de cellule précis. Fortunado et al. dressent un panorama des différentes utilisations des OTC pour les cellules solaires transparentes [10]. Principalement deux types de structures sont déposés :

- L'homojunction : deux couches distinctes en contact.
- L'hétérojunction : un réseau interpénétré de donneurs et d'accepteurs.

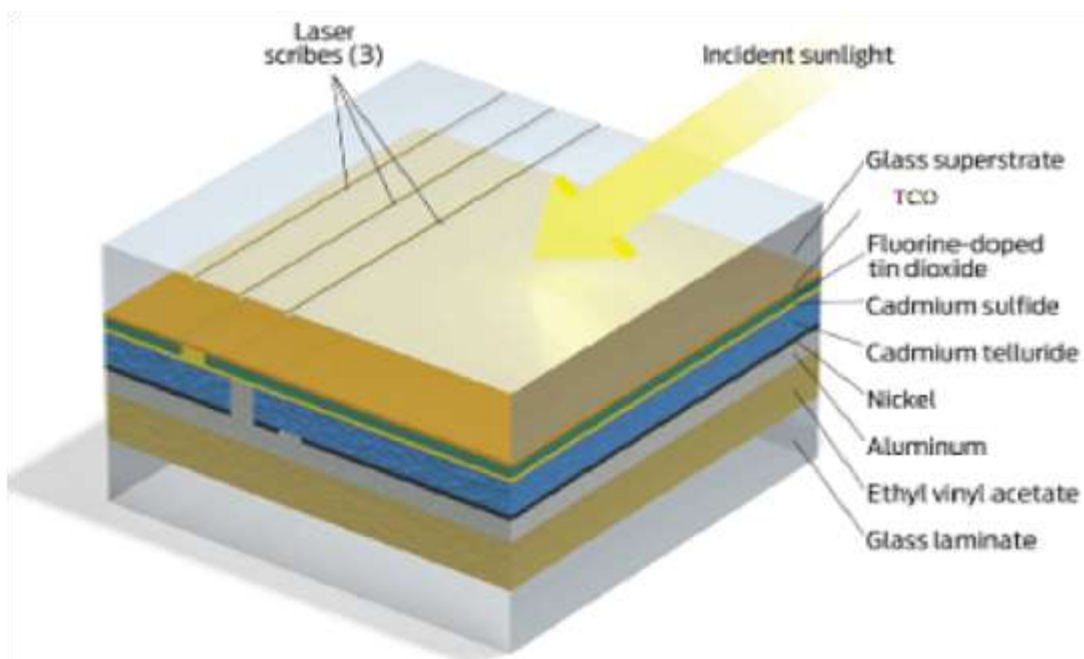


Figure I.3 : Exemple d'une cellule solaire [11].



### *1.1.3.3 Couches protectrices ou intelligentes*

Les OTC sont aussi utilisés en tant que revêtements de surface. La plus simple des applications est l'application directe d'une de leurs caractéristiques. En effet, les OTC réfléchissent les proches et lointains infrarouges à cause des charges libres. Cette réflexion peut être mise à profit pour réaliser des couches laissant passer la lumière visible mais réfléchissant les infrarouges. Ces matériaux sont utilisables pour réaliser des dispositifs tels que des miroirs chauffants (Heat Mirror films (*HMF*)). Chen Jie et Ge *Xin-shi* présentent leurs travaux sur une application de HMF avec des couches minces d'*ITO* [12]. Des multicouches à base de  $\text{TiO}_2$  sont aussi étudiées pour réaliser la même fonction [13]. Le dioxyde de vanadium, quant à lui, est un matériau présentant une transition métal semi-conducteur à  $68^\circ\text{C}$ . Cette propriété est utilisée afin de créer des couches thermiquement actives. À basse température, la couche est un semi-conducteur avec une fenêtre optique s'étalant du visible aux infrarouges. Lorsque la température du film dépasse la température de transition, la couche a un comportement métallique et réfléchit les infrarouges. Des études sur le dopage comme pour le dopage au tungstène de cet oxyde permettraient de diminuer la température de transition pour atteindre la température ambiante [14].

Des couches de revêtements à faible émissivité peuvent également être réalisées. Différentes associations de couches permettent de réaliser des couches anti-réflexion qui augmentent le nombre de photons atteignant la couche active d'une cellule solaire. Les applications décrites ci-dessus sont des couches dites passives car elles utilisent les propriétés intrinsèques des couches minces de OTC. Les applications dites actives sont enclenchées principalement par un courant électrique. Par exemple, l'*ITO* est aussi utilisé dans le monde de l'automobile comme revêtement chauffant de rétroviseurs extérieurs par l'effet joule. Les oxydes métalliques sont utilisés dans le domaine des fenêtres électrochromiques.

Ces films peuvent être de plusieurs types. Une fenêtre électrochromique est constituée de la superposition de plusieurs couches comprises entre deux plaques de verre. Deux couches d'OTC y assurent les contacts électriques. Au centre, une solution d'électrolyte permet le passage des ions d'une électrode électrochromique à l'autre. Avec le passage d'un courant, la première couche électrochromique libère un ion qui se dirige vers l'autre couche par l'intermédiaire de l'électrolyte. Cet ion réagit avec la

seconde couche électrochromique et le produit devient alors absorbant dans le domaine du visible. L'équipe de Granqvist a étudié l'ensemble oxyde de nickel NiO et trioxyde de tungstène WO<sub>3</sub> [15]. Un exemple de cellule est donné à la figure I.17. D'autres chercheurs étudient ce domaine d'application [16].

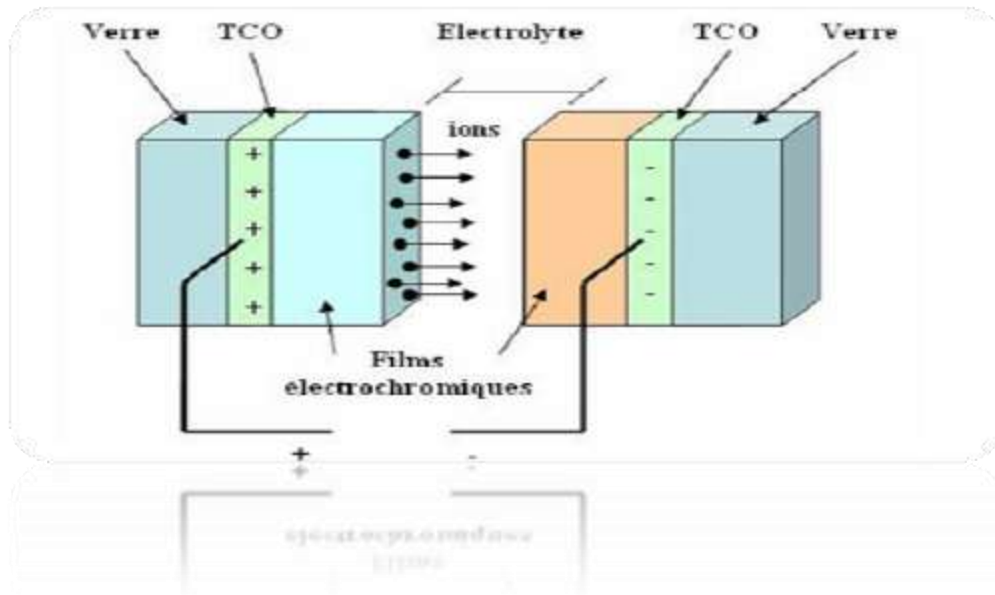


Figure I.4 : Fenêtre électrochromique avec les différentes couches la composant [21].

#### I.2.3.4 Systèmes optoélectroniques

Des diodes électroluminescentes sont réalisées avec, entre autres, des couches de OTC. Par exemple, des LED sont fabriquées avec la jonction  $n\text{-ZnO}/p\text{-GaN}$  [17]. Grâce à l'émergence d'OTC de type p, des systèmes basés sur des jonctions PN réalisées tout en OTC ont vu le jour. Ils ne sont qu'au stade expérimental mais la porte est ouverte pour l'électronique transparente.

Des jonctions PN ont été réalisées avec les TCO de type n communs tels que la jonction  $p\text{-SrCu}_2\text{O}_2/n\text{-ZnO}$  pour construire une LED [18]. L'oxyde de zinc, comme montré ci-dessus, peut être un semi-conducteur de type p, par conséquent, des jonctions PN transparentes réalisées tout en  $\text{ZnO}$  sont envisageables. Avec un dopage à l'antimoine, le  $\text{ZnO}$  déposé par l'équipe de J.M. Bian montre un caractère de type p qui a permis de réaliser une jonction PN et d'avoir une émission du proche UV et du visible [19]. De nombreuses recherches sont menées sur  $p\text{-ZnO}$  pour des applications en tant que LED [20].



Figure 1.5 : Quelques Applications des OTC [1]

Pour chacune de ces applications, un OTC particulier est choisi, en fonction des exigences de fabrication et des autres propriétés (stabilité contre certains éléments particuliers, ...) demandées par l'application.

Parmi les oxydes transparents conducteurs, nous présentons les propriétés fondamentales de l'oxyde de zinc ( $ZnO$ ) étudiés dans ce travail.

## I.2. Présentation de l'oxyde de zinc ( $ZnO$ )

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets [1].

Le  $ZnO$  est un semi-conducteur de large gap, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications comme par exemple des varistances employées pour

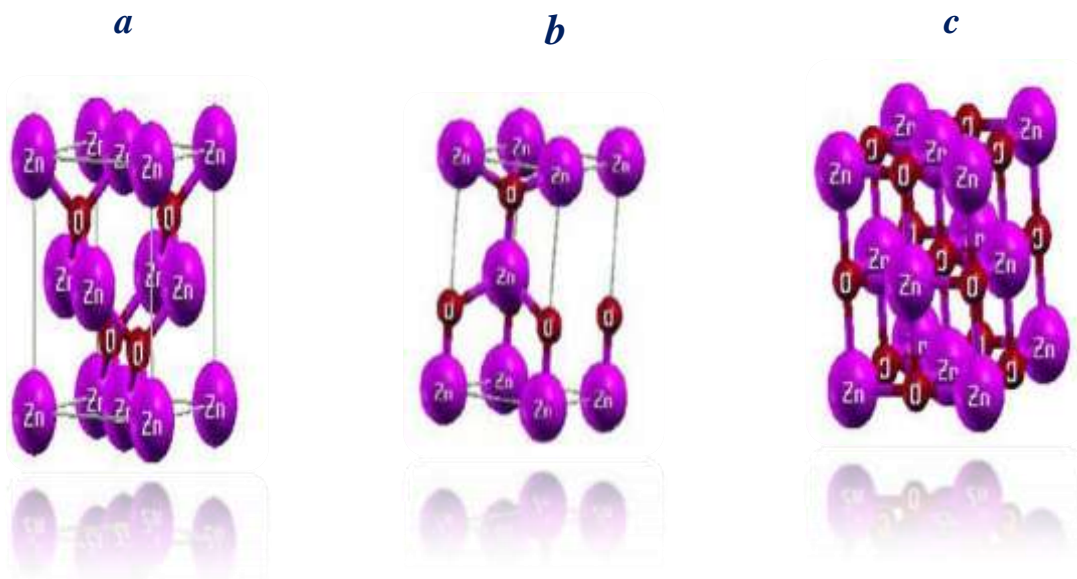
limiter de grandes coupures de tension (dispositifs électroniques en céramique polycristallins possédant des caractéristiques courant-tension non linéaires). Il peut également trouver des applications en optoélectronique, cathodoluminescence, photoluminescence, électroluminescence, comme capteur de produit chimique dans les couches minces [1]. Il possède aussi des propriétés électromécaniques très intéressantes, ce qui lui permet d'être utilisé, à grande échelle, comme conducteur transparent dans les dispositifs acoustiques et dans les lignes à retard micro-ondes ou encore comme matériel piézoélectrique. [1].

## I.2.1 Propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO)

### 1.2.1.1 Propriétés cristallographiques

Du point de vue cristallographique le **ZnO** peut exister selon les conditions d'élaboration, sous trois types de structures différentes. La première est la structure hexagonale stable dans les conditions normales, la seconde est la structure cubique, qui est instable et qui apparaît sous des pressions élevées, la troisième c'est la structure Rock – Salt.

**ZnO** cristallise selon la structure la plus stable; c'est-à-dire la structure wurtzite; dans laquelle les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les atomes de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (figure I.6). En fait l'environnement de chaque ion n'est pas une symétrie exactement tétraédrique [21].



**Figure I.6 :** les trois structures possibles d'oxyde de Zinc :a)-Rocksalt ;b)-Hexagonale (wurtzite) ;c)-Zinc blende[22].

En réalité, l'environnement de chaque ion ne possède pas une symétrie exactement tétraédrique. En effet, la distance entre les proches voisins dans la direction  $c$  est plus petite que pour les trois autres voisins. Ceci est à l'origine de la piézoélectricité du  $ZnO$ . Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène et vice-versa. On dit que le nombre de coordination est de 4 : 4. La maille hexagonale de la structure *Wurtzite* se caractérise par trois constantes de réseau  $a$ ,  $c$  et  $u$  ;  $a$  étant le côté d'un losange constituant la base,  $c$  le côté parallèle à l'axe ( $OZ$ ) et  $u$  est une coordonnée intérieure le long de cet axe [1]. Ces constantes déterminent la position relative des sous-réseaux de l'anion  $O^{2-}$  et du cation  $Zn^{2+}$ . La coordonnée  $u$  est définie par la relation (I.7):

$$u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2} \quad (I.7)$$

D'après cette relation, on remarque que le paramètre  $u$  est sans dimension. La distance séparant les plans réticulaires d'indices  $(h,k,l)$  est donnée par la relation (I.8) :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (I.8)$$

La condition de stabilité de cette structure est donnée par la relation (I.9):

$$0,225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0,414 \quad (I.9)$$

Où  $R_a$  et  $R_c$  désignent respectivement le rayon de l'anion et celui du cation.

L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

- Pour une structure hexagonale compacte (H.C.), on a :

$$R_a + R_c = \frac{3c}{8} \quad (I.10)$$

Avec

$$\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \quad (I.11)$$

Et

$$2R_a < a \quad (I.12)$$

Comme la structure H.C dérive de la structure cubique à face centré (C.F.C.) de la blende, on a aussi :

$$\frac{R_a}{R_c} \leq 0,414 \quad (\text{I.13})$$

Dans le tableau I.1, on présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [89], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide.

Tableau I.1. Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [1].

Réseau		Hexagonal Wurtzite
Paramètres de maille		a = 3,2499 Å c/a = 1,6019 c = 5,2060 Å
Distance entre O <sup>2-</sup> et Zn <sup>2+</sup> , (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c d = 1,96 Å Pour les trois autres d = 1,98 Å
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre = 1,31 Å O neutre = 0,66 Å
	Liaison ionique	Zn <sup>2+</sup> = 0,06 Å O <sup>2-</sup> = 1,38 Å
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		Zn <sup>2+</sup> = 0,74 Å O <sup>2-</sup> = 1,24 Å

### 1.2.1.2 Propriétés optiques et luminescence

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à **2** [23]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [24,25]. L'amélioration de la stœchiométrie de **ZnO** conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits OTC (transparent conductive oxide (TCO)). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ( $E > 3,4 \text{ eV}$ ) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons ; ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm). Dans les couches minces stœchiométriques de **ZnO**, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène. Fons et al. ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau.

Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des films de **ZnO** a été étudiée intensivement en raison de son efficacité luminescente élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV).

Celle-ci est plus grande que celle de **ZnS** (20 meV) et de **GaN** (21 meV) et de plus, **ZnO** peut être préparée à une plus basse température que ces deux autres matériaux. Les films de **ZnO** peuvent être déposés par plusieurs techniques : épitaxie par jet moléculaire, pulvérisation RF. Magnétron [38], dépôt par ablation laser (PLD) [26].

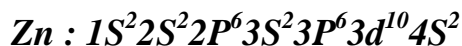
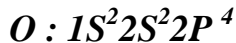
Le but des recherches en photoluminescence est d'obtenir un matériau pouvant émettre dans l'ultraviolet par suite de transitions entre la bande de conduction et la bande



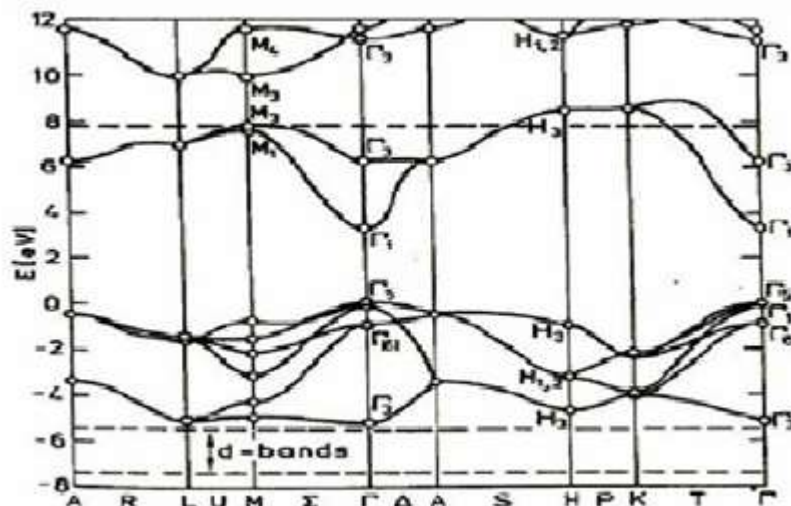
de valence. La plupart des auteurs ont indiqué que le centre d'émission UV pourrait être une transition d'excitation. D'autres auteurs ont supposé que l'émission verte est provoquée par différents défauts intrinsèques dans le film de **ZnO** tels que les lacunes d'oxygène ou le zinc interstitiel [26].

### I.2.1.3 Structure électronique de bande

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.7 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes  $\Gamma$  résultantes des états 2P de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4S du Zinc [1]. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point  $\Gamma$ . La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,2 eV.

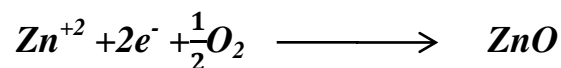


**Figure I.7 :** Structure de bande du ZnO en utilisant le pseudo-potential de  $O^{6+}$  (La référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) [1].

#### ***1.2.1.4 Propriétés électriques du ZnO***

C'est un semi-conducteur dégénéré de type n, La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs libres (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure). Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Srikant et Clarke [27] annoncent que le gap d'énergie du ZnO à la température ambiante est de 3,3 eV, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3,15 eV explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement 3,2 eV) est souvent rapportée. Ainsi, le gap à température ambiante du ZnO est compris entre 3,2 et 3,3 eV.

Une conductivité élevée ( $> 5.103 \Omega^{-1}.cm^{-1}$ ) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30  $cm^2/V.S$ . En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de  $\sim 200 cm^2/V.S$ . La réaction de formation (stœchiométrie) est la suivante :



Nous notons que ce matériau peut être comme semi-conducteur dont les porteurs majoritaires sont des trous (type p). La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois en 2001 par Aoki et al [28].

#### ***1.2.1.5 Propriétés chimiques et catalytiques :***

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...).

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ). En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de

l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre. Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre  $\text{NH}_3$  et  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  par activation ultrasonique en milieu aqueux [26].

## **I.2.2 Applications de l'oxyde de zinc**

### ***I.2.2.1 Applications de ZnO en poudre***

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension. Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

### ***I.2.2.2 Applications de ZnO en couche mince***

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques, l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les

communications radio et dans les traitements d'image. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits. Nanto *et al.* montrent que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles. D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen *et al.* ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques. Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications

Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité. Les travaux réalisés dans notre laboratoire montrent la grande efficacité des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation cathodique pour protéger le poly(éthylène-téréphtalate) (PET) ou le poly(éther éther cétone) (PEEK) contre la photo dégradation.

Le polycarbonate utilisé pour le vitrage plastique des automobiles peut aussi être protégé par des couches minces de ZnO déposées par PECVD. D'autres polymères, comme le polyester et le poly (éthylène-naphthalate) (PEN), revêtus de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires.

Après avoir montré les nombreuses propriétés et applications de l'oxyde de zinc, nous allons maintenant décrire quelques méthodes de préparation qui permettent d'élaborer des couches minces de cet oxyde [26].



## Chapitre II:

# Techniques de dépôt et caractérisation des couches minces.

Dans ce chapitre, premièrement nous donne une définition et le mécanisme de formation de la couche mince. Puis nous présentons quelques méthodes de dépôt de la couche mince selon la voie physique et chimique et nous présentons aussi quelques méthodes de caractérisation de la couche mince comme (diffraction de rayon x, spectroscopie UV-Visible-Nir, microscopie électronique à balayage).

## II.1 Couche mince :

### II.1.1 Définition d'une couche mince :

Par principe ,une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé 'substrat' dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du  $\mu\text{m}$ , ce qui confère à la couche la quasi bidimensionnalité, ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques[1]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [1].

### II.1.2 Mécanisme de formation d'une couche mince :

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance. On décomposer comme suit :

Les espèces, au moment de l'impact sur le substrat, perdent leur composante de vitesse de déplacement et sont absorbées physiquement sur la surface du substrat.

Initialement, les espèces absorbées ne sont pas en équilibre thermique avec le substrat, et se déplacent donc sur sa surface. Pendant ces déplacements, elles vont interagir entre elles; créant des amas (clusters) qui iront en se développant.

Ces amas, que l'on appelle îlots ou noyaux, sont thermodynamiquement instables et tendent naturellement à désorber. Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les uns avec les autres, il se développent dimensionnellement. Lorsqu'ils



atteignent une certaine taille, les îlots deviennent thermodynamiquement stables. On dit que le seuil de nucléation a été franchi. Cette étape, qui voit la formation d'îlots stables, chimisorbés, et d'une dimension suffisante, s'appelle la nucléation.

-Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation dite la saturation. La densité de nucléation et la dimension moyenne des îlots dépendent de plusieurs paramètres tels que l'énergie des espèces incidentes, leur quantité par unité de temps et de surface, les énergies d'activation, d'absorption, de désorption, la diffusion thermique, la température, la topologie et la nature chimique du substrat. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces adsorbées ou perpendiculaire par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.

-L'étape suivante du processus de formation de la couche mince s'appelle la coalescence.

Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. On peut, pendant cette étape, observer la formation de nouveaux îlots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlot plus anciens.

Les îlots deviennent des îles qui continuent à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions entre elles. La structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent.

On peut donc résumer le processus de croissance d'une couche mince en disant que c'est une suite statistique de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'îlots, puis une formation d'îles de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une couche continue par remplissage de espèces entre ces îles. Selon les paramètres thermodynamiques du dépôts et de la surface du substrat, les étapes de nucléation et de croissance d'îlots peuvent être décrites comme étant :

- ✓ Du type îles (appelé **Volmer-Weber**).
- ✓ Du type couche (appelé **Frank-van der Merwe**).
- ✓ Du type mixte (appelé **Stranski-Krastanov**).

En fait, dans la quasi-totalité des cas pratiques, la croissance de la couche se fait par formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue. Sauf dans les cas de conditions spéciales de dépôts (température du substrat, nature et énergie des espèces incidentes, nature chimique du substrat, caractéristiques du gaz ambiant,...), les orientations cristallographiques et les détails topographiques des îlots sont distribués d'une façon aléatoire. Ceci signifie que, lorsque ces îlots vont se rencontrer au cours du processus de croissance, des joints de grains et des défauts et dislocations diverses vont être inclus dans la couche à la suite des désaccords de configuration géométrique et d'orientation cristallographique [29].

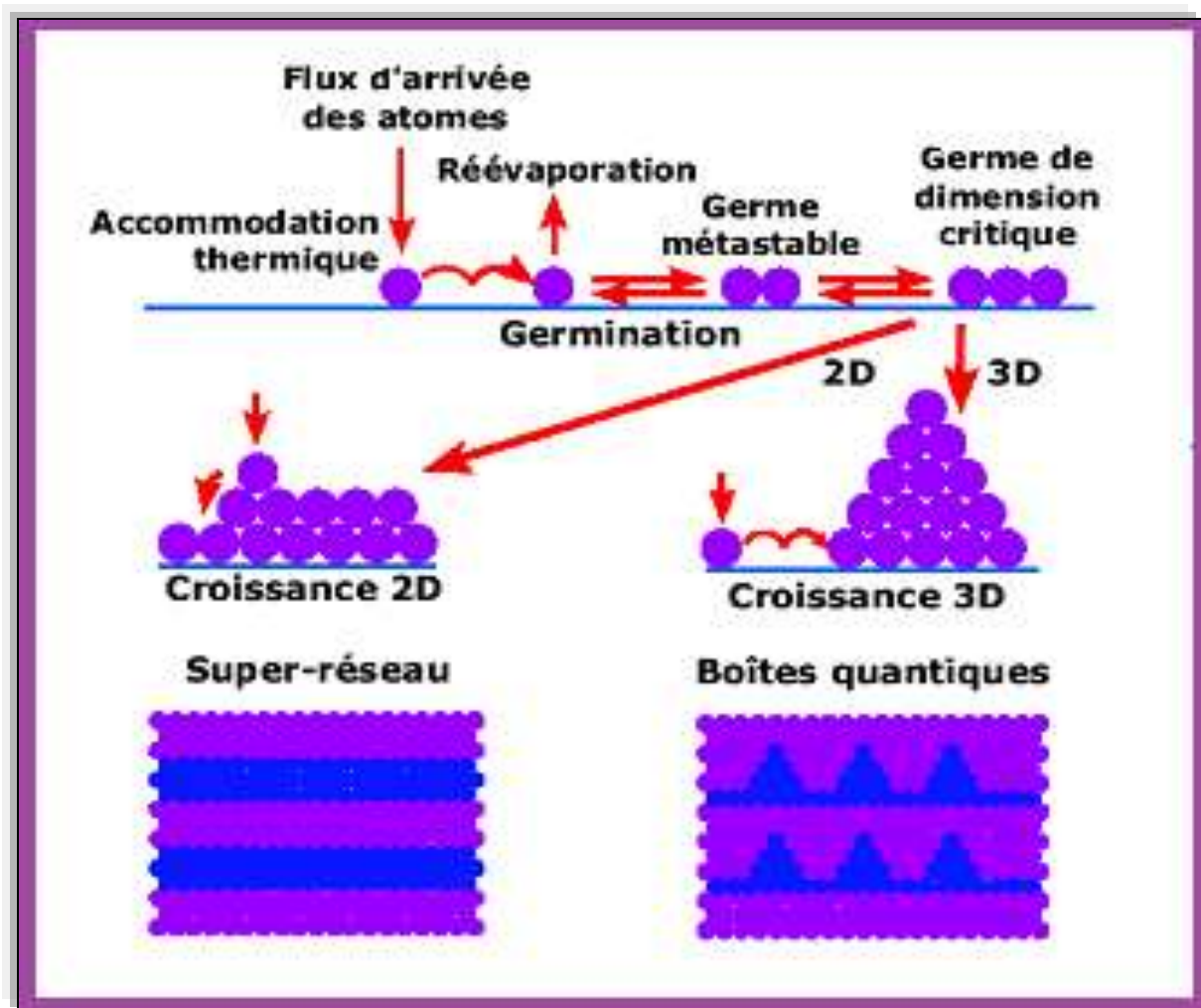


Figure.II.1 : les trois modes de croissance d'une couche mince [30].

### II.1.3 Les étapes pour déposer une couche mince

Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la figure II.2

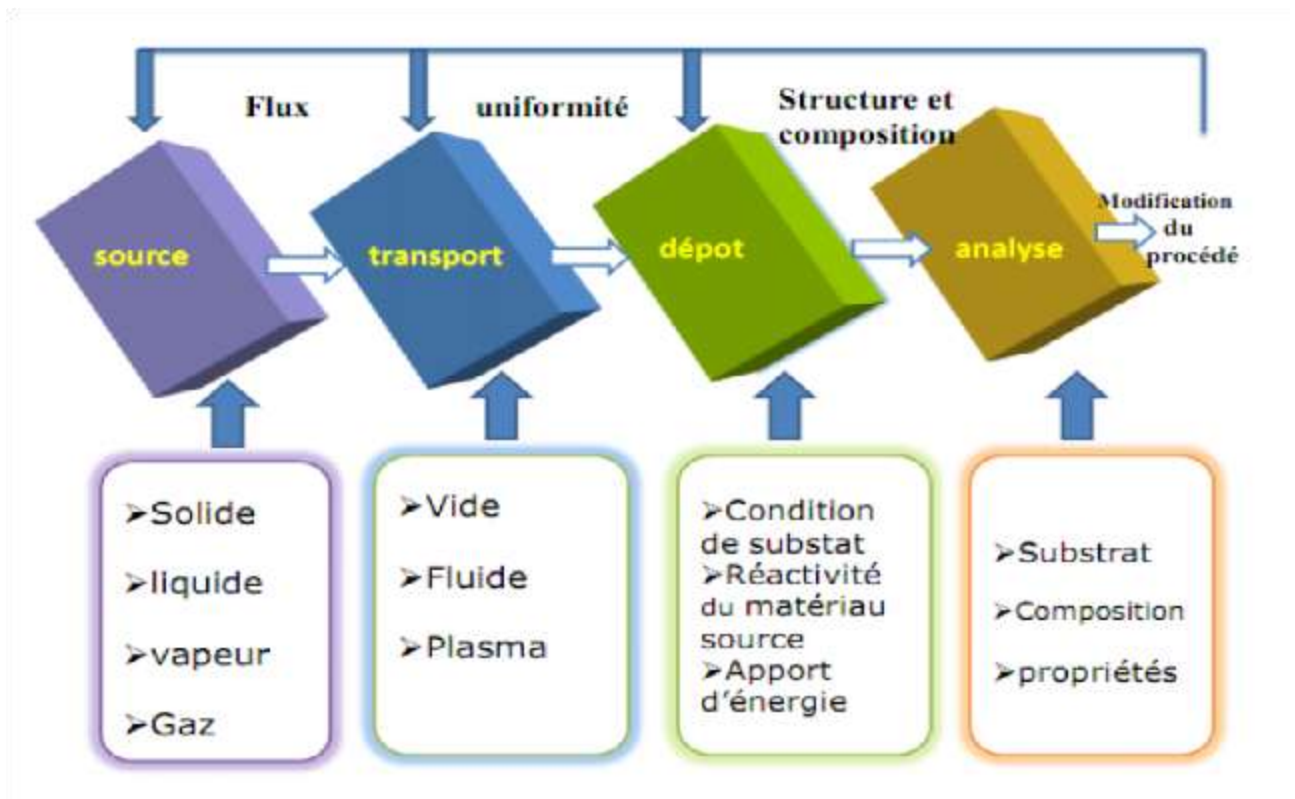


Figure. II.2 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces [30].

### II.1.3.1. La source

Qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer il peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs "pulvérisation". L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de dépôt physique en phase vapeur PVD "physical vapor deposition". La source solide est occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique. Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées. Les procédés qui utilisent, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connues sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur, CVD "Chemical vapor deposition".

### II.1.3.2. Le transport

Dans l'étape de transport, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat est un élément important, plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et dépendent du milieu dans lequel s'effectue le transport, un vide poussé ou un fluide

"principalement des gaz ". Dans le cas d'un vide poussé, les molécules, provenant de la source et allant vers le substrat, traversent le milieu selon des lignes droites, tandis que dans un milieu fluide elles subissent plusieurs collisions au cours de leurs transports. En conséquence, dans le vide, l'uniformité du flux qui arrive sur le substrat est déterminée par la géométrie du réaction, tandis que dans un fluide il est déterminé par le débit du gaz et par la diffusion des molécules de la source dans les autres gaz présents. Souvent, les procédés qui utilisent un vide poussé sont équivalents aux procédés PVD alors que ceux qui utilisent un débit fluide sont des procédés CVD. Cette définition n'est pas toujours confirmée. Il existe plusieurs procédés de dépôt physique en phase vapeur qui opèrent dans un vide poussé, d'autres, comme l'ablation laser et la pulvérisation opèrent souvent à des grandes pressions caractéristiques du fluide.

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

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

### *II.1.3.3. Le dépôt*

La troisième étape dans les procédés d'élaboration des films minces est le dépôt du film sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence. Le comportement de déposition est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les trois principales conditions de la surface du substrat. Ces dernières sont l'état de surface "Rugosité, niveau de contamination, potentiel chimique avec le matériau qui arrive", la réactivité du matériau arrivant sur cette surface " Coefficient de collage" et l'énergie déposée sur la surface " Température de substrat, Photons, Ions positifs".

### *I.1.3.4. L'analyse*

La dernière étape dans le processus de fabrication est la nécessité de l'analyse du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes. Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent de lever les éventuelles ambiguïtés d'un processus donné [29].

## II.2 Techniques de dépôt des couches minces :

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (Figure II.1). Les méthodes physiques incluent le dépôt physique en phase vapeur dite "PVD" (Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, l'évaporation thermique, et la pulvérisation Cathodique "Sputtering". Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en phase liquide. Les méthodes en phase gazeuse sont : le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE), tandis que les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel, spin-coating et dip-coating emploient des solutions comme précurseurs [1].

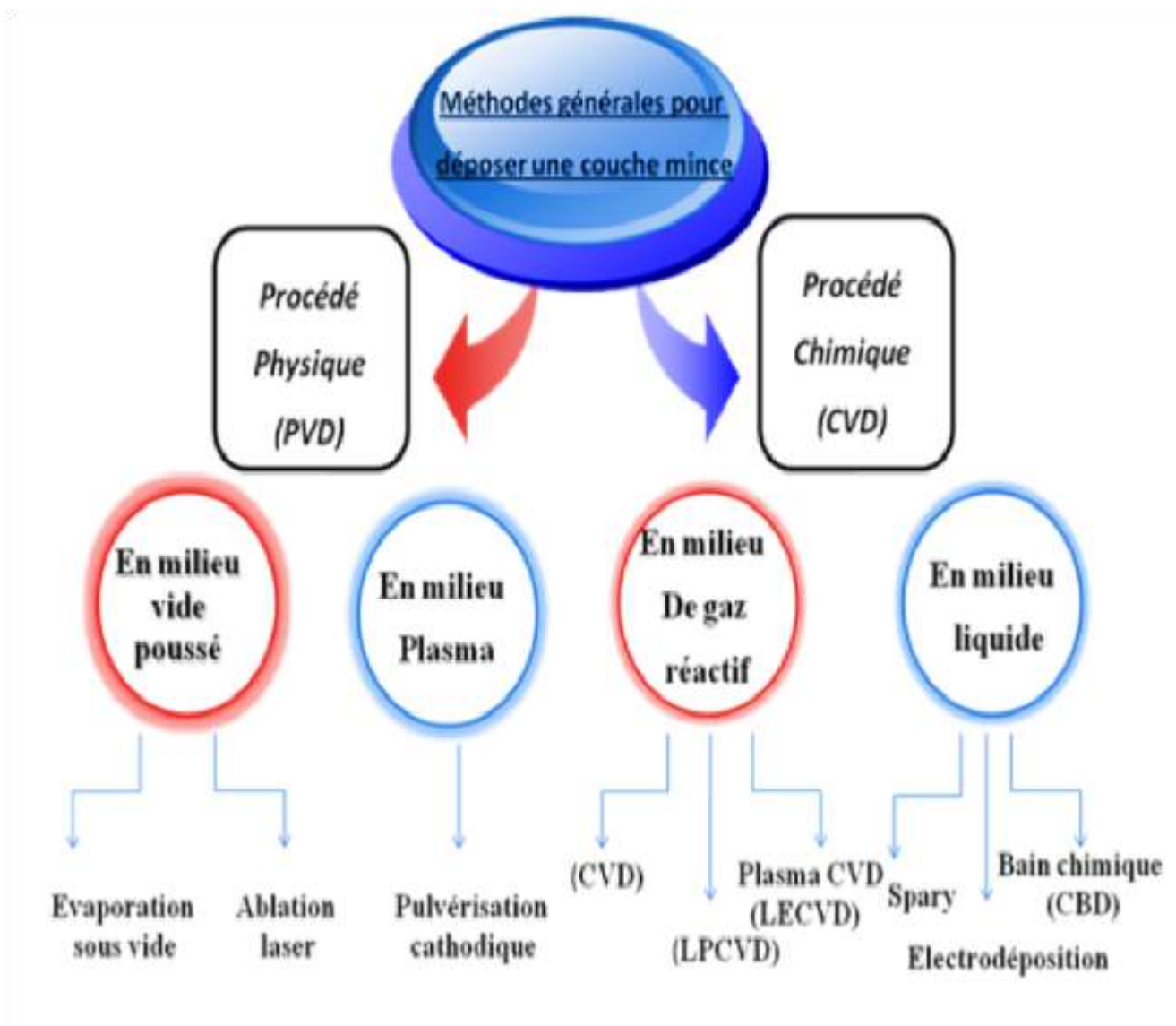


Figure II.3 : Classification des procédés de dépôt de couches minces [31].

## II.2.1 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD) :

### II.2.1.1 Evaporation thermique :

L'évaporation est une technique d'obtention des films sous vide qui consiste à évaporer ou sublimer un matériau (figure II.4). Le dépôt se fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat. La vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état source [18]. Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples, on trouve: le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet Joule), par induction d'un champ magnétique, par bombardement électronique et par laser.

Cette méthode est la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin d'un milieu plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent: il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet de distillation du composant le plus volatil. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. L'évaporation permet l'obtention de film à une vitesse de dépôt élevée. En revanche, les inconvénients que présente cette technique sont l'élaboration de film souvent sous-stœchiométriques, une faible adhésion des couches et la nécessité d'une densité de puissance assez importante pour produire la phase gazeuse des matériaux ayant un point de fusion très élevé.

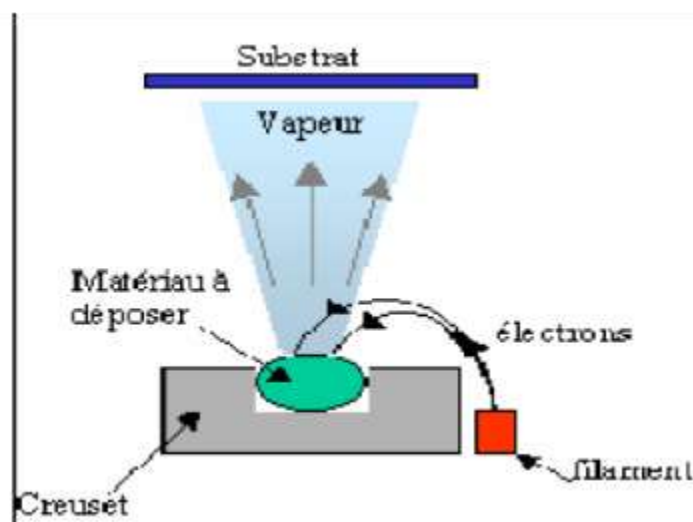


Figure II.4: Schéma conventionnel d'une évaporation thermique [1].



### II.2.1.2 La pulvérisation cathodique :

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et rôle viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible) .

Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible.

L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de production fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites.

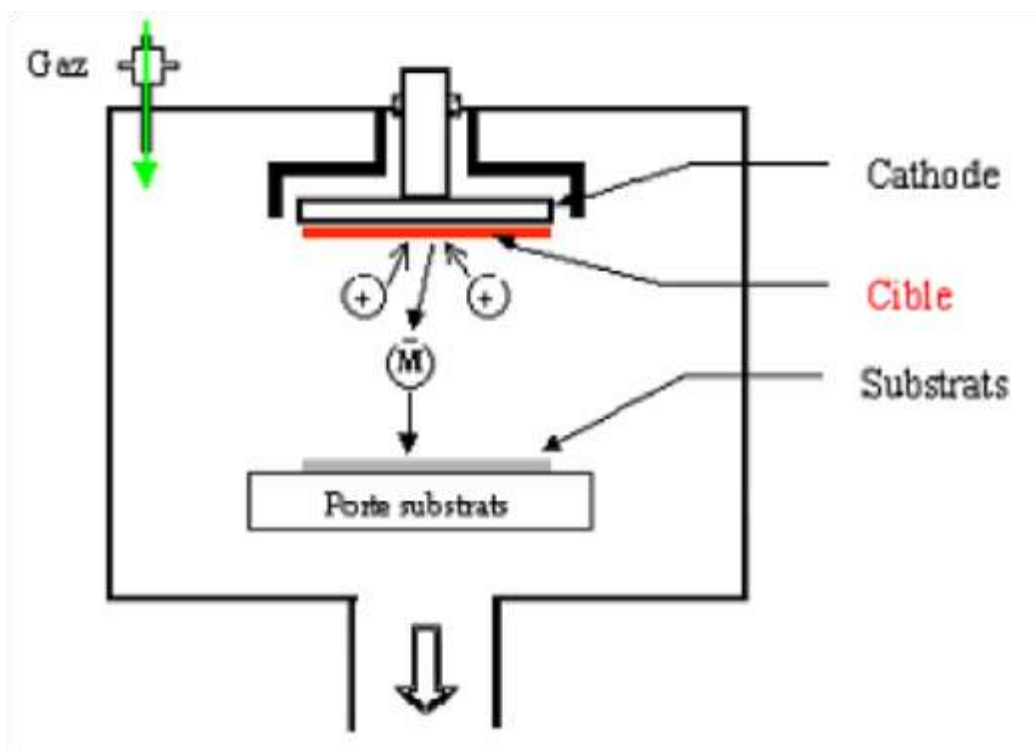


Figure .II.5 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique.

### II.2.1.3 Ablation laser :

L'ablation laser (PLD Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts). Le dépôt de couches minces de ZnO par PLD a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température [69]. La microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des couches de ZnO sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante. L'élévation de pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène. Dans ce contexte Tomasini et al ont montré que la conductivité et la transmission optique croissent avec la pression partielle d'oxygène. Ils ont expliqué ceci par l'augmentation de la réactivité de l'oxygène moléculaire incorporé dans les couches de ZnO. L'amélioration de la qualité des dépôts par cette technique est due à la diminution des défauts et à l'augmentation de la taille des grains.

L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et de élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique [26].

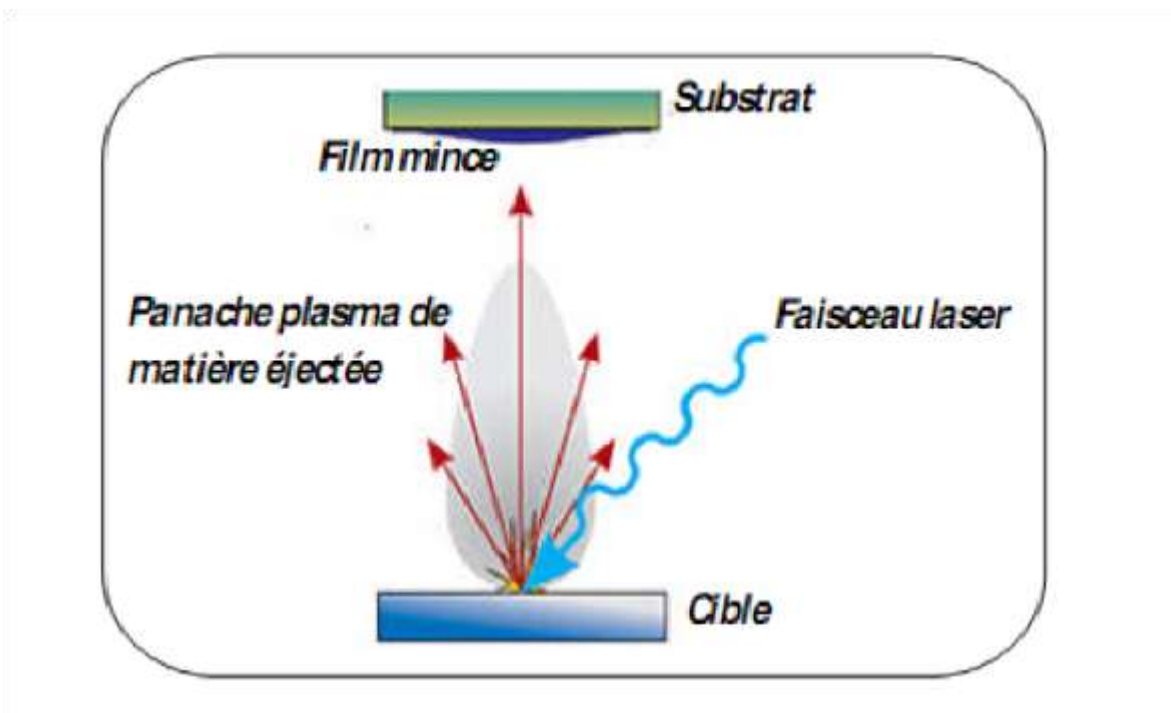


Figure II.6 : Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [32].



## II.2.2 Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) :

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour Chemical Vapor Deposition) utilise des précurseurs gazeux. La première utilisation de ce procédé date de 1893 (dépôt de tungstène pour la réalisation de lampe à incandescence). Le principe consiste à mettre en contact un composé volatil du matériau à déposer (précurseur) avec la surface à recouvrir, en présence ou non d'autres gaz [Choy]. Il se produit alors une ou plusieurs réactions chimiques donnant au moins un produit solide au niveau du substrat. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur.

Le procédé de dépôt peut se résumer en 5 phases :

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

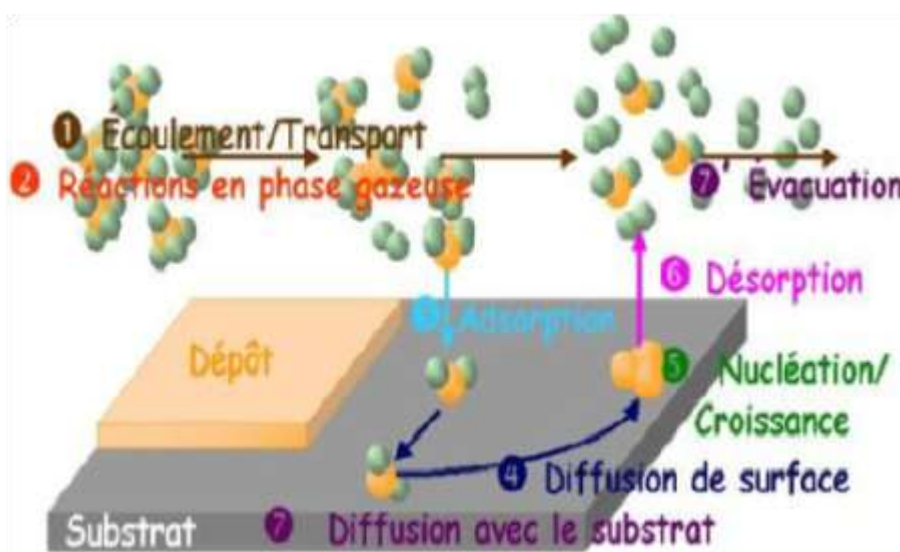


Figure II.7 : Les étapes d'une opération de CVD activée thermiquement [33].

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

MOCVD), la CVD à basse pression (Low Pressure CVD - LPCVD) ou encore le chauffage très localisé par laser (Laser assisted CVD - LACVD) [31].

### II.2.3 Technique de sol gel :

Le procédé sol gel est l'une des voies chimiques de préparation des couches minces. 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 suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au 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 (xérogel). Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes:

**a.** Le spin-coating ou centrifugation: consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette.

**b.** Le dip-coating ou trempé : moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer.

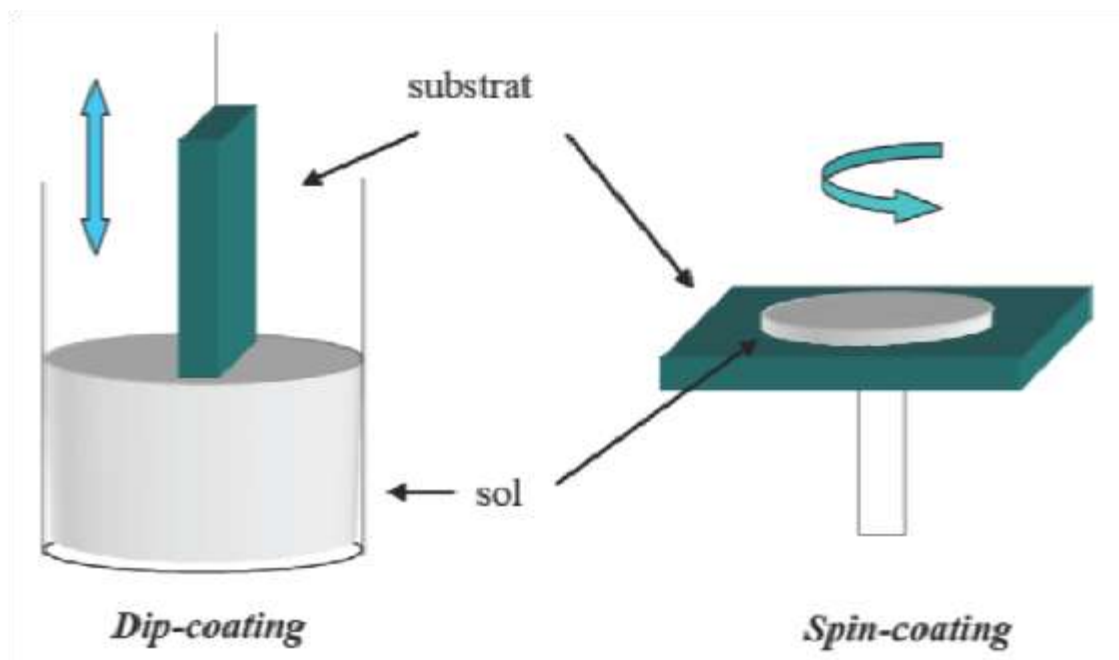


Figure.II.8 : Schéma conventionnel de dip et spin-coating [34].

Du point de vue industriel, cette technique souffre de deux inconvénients majeurs, à savoir la faible épaisseur obtenue après une seule étape de dépôt et la courte durée de vie des solutions

préparées. Nous citons qu'il y a aussi d'autres techniques de déposition utilisées telles que : Dépôt par bain chimique, LPCVD, PECVD, spray pyrolytique ou pneumatique...etc.

#### **II.2.4 Dépôt par spray pyrolytique :**

Le choix de cette technique pour notre travail a été motivé au regard de nombreux avantages :

\*Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.

\*Possibilité de déposer un large choix de matériaux.

\*Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray.

\* Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé.

\* Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.

\* Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.

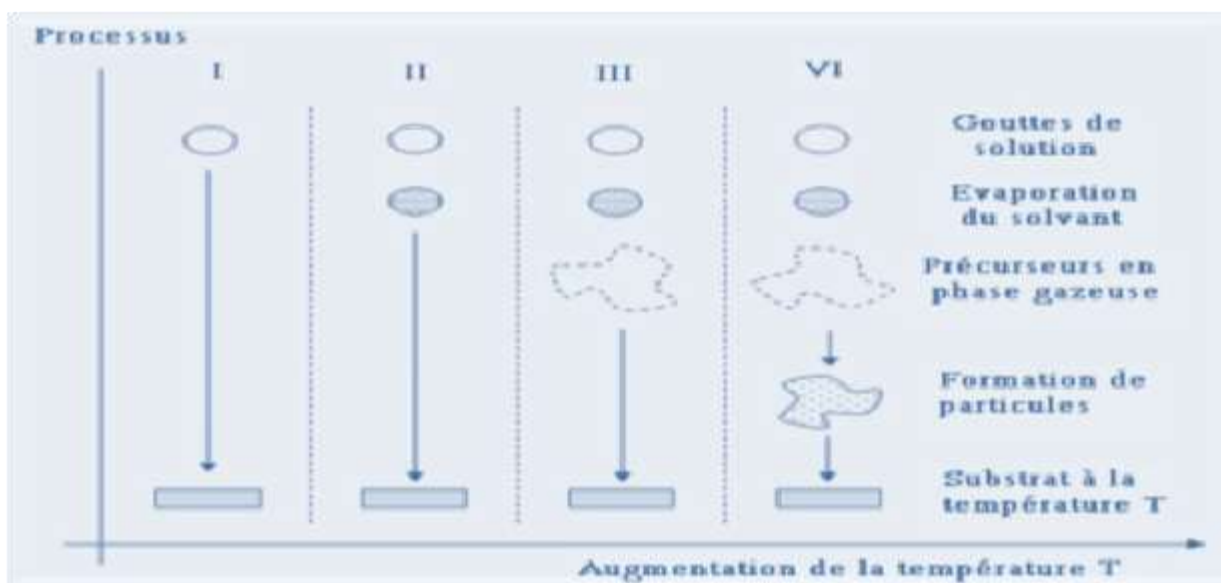
L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation des gouttelettes générées [1]. De fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. En d'autres termes, si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction de spray pyrolyse prend la place du mécanisme de Spray attendu. En effet, selon la zone où l'évaporation arrive, quatre processus différents peuvent avoir lieu, la figure II.9 illustre les différentes configurations possibles. Ces processus dépendent de la température, de dépôt et de la diffusion des précurseurs dans ce gradient.

**Processus I :** Les gouttes de la solution sont directement projetées sur le substrat chaud. Le solvant s'évapore et la décomposition du précurseur prend place pour donner la couche de produit. Pour des films épais, le procédé nécessite un dépôt séquentiel pour obtenir des films denses ( $<1 \mu\text{m}$ ). Evidemment, ce processus nécessite du temps. Ce processus correspond au principe de spray pyrolyse.

**Processus II :** Le solvant est évaporé avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précurseur réagit à la surface et se décompose ou subit les réactions chimiques pour former la couche du matériau désiré. Il ne passe pas par la phase gazeuse.

**Processus III :** Le solvant est aussi évaporé pendant l'approche de la surface du substrat. Le précurseur passe en phase gazeuse au voisinage de la surface chaude. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former le produit en se décomposant et / ou suivant les réactions chimiques. Ce mécanisme est similaire au dépôt hétérogène des procédés de CVD.

**Processus IV:** Si la température de dépôt est très élevée, la décomposition et / ou les réactions chimiques ont lieu en phase vapeur, donnant lieu à une nucléation homogène (similaire à une réaction homogène de CVD). La formation de fines particules de produits se déroule en phase gazeuse. Elles se déposent ensuite sur le substrat. Le film ainsi formé présente un caractère poreux et une très faible adhésion au substrat. La poudre peut être directement collectée dans la phase gazeuse pour la production de particules ultrafines.



**Figure II.9 :** Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray pyrolytique selon la température de dépôt [1].

#### 1.2.4.1 Principe général du procédé spray

Une solution de différents composés réactifs est défragmentée par un atomiseur en fines gouttelettes, puis projetée sur un substrat chauffé. La haute température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [35]. L'expérience peut être réalisée à

l'air libre si les constituants ne sont pas nocifs, et peut être préparée dans une enceinte sous un vide, environ, de 50 Torr dans le cas inverse . La description de la formation des films par la méthode pulvérisation pyrolytique « Spray pyrolysis » peut être résumée comme suit:

- ✓ Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- ✓ Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

### *a. Solutions de départ (source)*

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

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

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat.

Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants .

### *b. Génération des gouttelettes (transport)*

L'homogénéité du matériau déposé peut être déterminée à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut-être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs. Concernant l'atomiseur, dispositif de la production des gouttelettes et leurs dispersions dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples : pneumatique (l'air sous pression est le gaz vecteur), ultrasonique, par gravitation ...etc.

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat sous l'effet de la compression d'un gaz. La conduite de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés

peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, tel que l'oxygène pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote N<sub>2</sub> ou un gaz inerte est employé pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> est employé en tant que gaz porteur [36].

### *c. Réaction chimique sur le substrat (dépôt)*

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200-600°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents. On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer la décomposition des gouttelettes, et activent la croissance de la couche.

#### *1.2.4.2 Principe du procédé Spray pyrolytique par ultrason :*

Une solution contenant les différents constituants du composé est pulvérisée, en fines gouttes par un générateur à ultrasons de 40 KHz. Il permet la transformation de la solution au niveau du bec en un nuage homogène de gouttelettes très fines dépendent du diamètre de l'atomiseur. Le jet arrive par gravité sur la surface des substrats qui sont chauffé, à une température comprise entre 250 et 400°C, qui permet l'activation de la réaction chimique. À ces températures, certains produits de la réaction seront immédiatement éliminés (des éléments volatiles), il ne reste que le composé à former (*ZnO*, *SnO<sub>2</sub>*, *In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*...) qui se dépose sur le substrat [21].

## **II.3. Techniques de Caractérisation des couches minces :**

Dans ce paragraphe nous allons rappeler brièvement le fonctionnement des différents moyens de caractérisation mis en œuvre, à savoir, la diffraction des rayons X (**DRX**), pour la caractérisation structurale, l'orientation cristallographique et la détermination de la taille moyenne des grains. Pour l'étude des états de surface, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (**MEB**), et la spectrophotométrie (**UV-VIS**), pour la détermination de la transmittance, l'énergie de gap, l'épaisseur...

Nous détaillerons les montages des techniques auxquelles nous avons eu recours pour caractériser notre matériau.

II.3.1. Mesure structurale :

II.3.1.1. Diffraction de rayon X :

La diffraction de rayons X permet d’avoir des informations sur les directions de croissance cristallographiques des couches minces de ZnO [37].

Lorsqu’un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction du photon X soit mesurée, l’incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à l’interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré à la Figure (II.10).

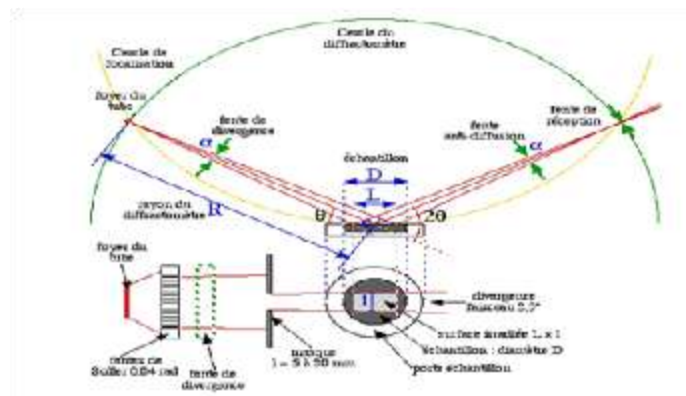


Figure.II.10 : Schéma de principe du diffractomètre.

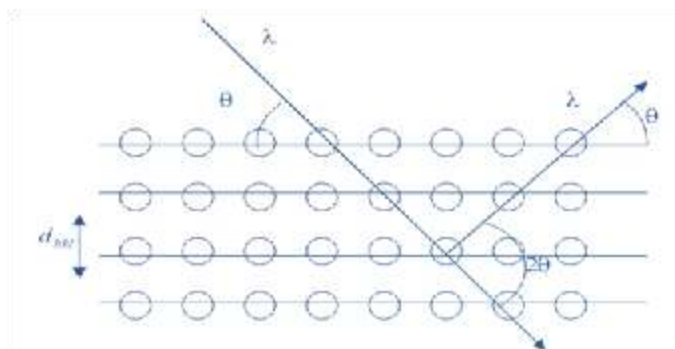


Figure.II.11 famille de plans cristallins en condition de Bragg.

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

$$2 \cdot d_{hkl} \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (II.1)$$

Où

$d_{hkl}$ : la distance inter-réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l) exprimé en (Å°).



$\theta$  : l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à les plans (hkl) exprimé en degrés.

$\lambda$  : la longueur d'onde des photons X exprimé en ( $\text{Å}$ °).

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les macros et micro contraintes et la présence d'une texture.

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances inter réticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de mailles.

Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon [37].

Les études de l'état cristallin et des phases présentes ont été faite de manière systématique sur toutes les couches. Ces études ont été réalisées par diffraction de rayon X à l'aide d'un diffractomètre D8 ADVANCE (université de Med Khaidar Biskra); les rayons ont été produits à partir d'une source de radiation  $\alpha$   $\text{CuK}$  à anode en cuivre ayant une longueur d'onde de  $\lambda = 1.54183 \text{ Å}$ ° (figure II.12).



Figure II.12 : Diffractomètre D8 ADVANCE.



### II.3.1.2. Taille des gains :

La taille de gains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des images MEB prises sur ces films. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Sherrer [52,53].

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

Où

$D$  : la taille des grains exprimé en (nm).

$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau de rayon X en ( $^{\circ}$ ),

$\theta_{hkl}$  : l'angle de diffraction en degrés

$\Delta\theta_{hkl}$  : la largeur à mi-hauteur (FWHM).

### II.3.1.3. Les contraintes :

Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances inter-réticulaires  $d$ , et donc décaler 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 [38].

L'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de mailles. En effet à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire ( $h, k, l$ ) et une distance  $d$  par la formule de Bragg. Or nous savons que pour une maille, il existe une relation reliant les plans ( $h, k, l$ ) et la distance inter-réticulaires  $d_{hkl}$  intervenir des paramètres de maille de l'échantillon.

Dans notre cas il s'agit de la maille hexagonale du ZnO dont l'expression est donnée sous la forme suivant :

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

$a$  et  $c$  étant les paramètres de maille en ( $^{\circ}$ ).

Par cette formule, on peut déterminer le paramètre  $C$  en prenant dans la mesure du possible les plans pour lesquels  $h=k=0, l=2$ .

La mesure des paramètres de maille donnera une indication sur l'état de contraintes des couches déposées si les comparaisons aux valeurs théoriques  $C_0=5.205 \text{ \AA}$  paramètre de maille de ZnO [37].

Les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes :

$$\sigma = \left[ 2 \cdot c_{13} - \frac{(c_{11} + c_{12}) \cdot c_{33}^{couche}}{c_{13}} \right] \cdot e_{zz} \quad (II.4)$$

Avec :

$$c_{33}^{couche} = \frac{0.99 c_{33}^{cristal}}{(1 - e_{zz})^4} \quad (II.5)$$

$$e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c} \quad (II.6)$$

Pour les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  et  $C_{33}$  apparaissant dans ces formules, nous avons utilisé respectivement les valeurs 209,7, 121,1, 105,1 et 210,9 GPa[27].

### II.3.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) (scanning electronmicroscopy-SEM en anglais) a été imaginé pour la première fois en Allemagne, dans les années 1930, par Knoll et Von Ardenne et développé par Zworykin, Hillier et Snyder dans les laboratoires RCA aux Etats-Unis (1940). Mais La microscopie électronique à balayage a connu son véritable essor entre 1948 et 1965, grâce aux progrès techniques de la télévision et des détecteurs d'électrons et grâce aux recherches d'Oatley et de ses condisciples à Cambridge. Cette nouvelle technologie a permis, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs.

#### II.3.2.1. Le principe :

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteur approprié : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons transmis, émission de rayons X (figure III.13). Captée de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon, l'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité d'écran de télévision donnant des images noir et blanc que l'on peut mixer entre elles.



Figure II.13: Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage ayant un filament de tungstène comme source d'extraction des électrons est décrit dans le schéma ci-dessous (figure II.14) [32].

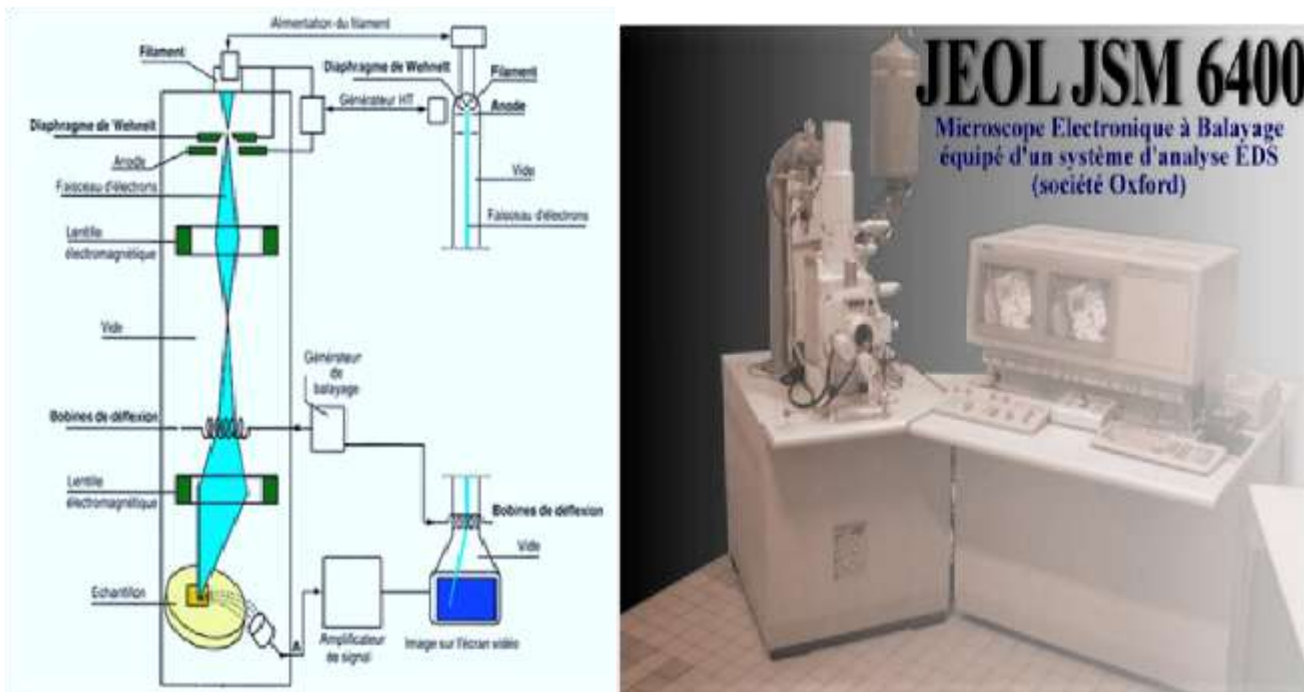


Figure II.14 : Représentation schématique du principe de fonctionnement du MEB à gauche[32], MEB de type JEOL JSM 6400 équipé d'un système d'analyse EDS à droite[11].

II.3.2.2. Mesure d'épaisseur par MEB :

On peut mesurer l'épaisseur des couches minces directement à partir la micrographie MEB (Jeol, modèle JSM 6301F scanning microscopy), à l'aide d'un logiciel qui s'appelle Visiomètre

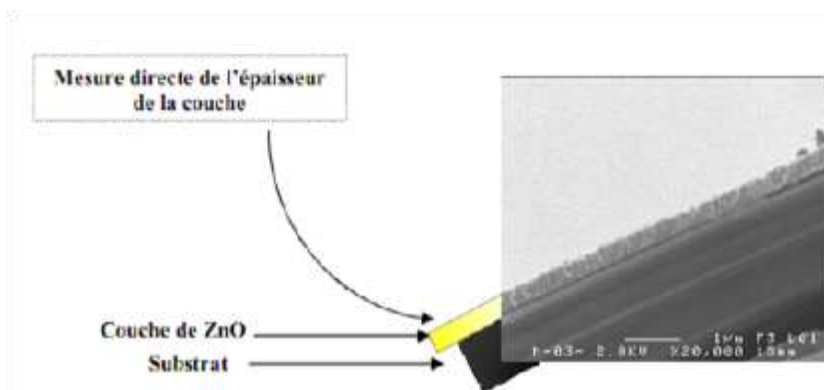


Figure II.15 : Mesure directe de l'épaisseur de la couche de ZnO à partir l'image obtenue par MEB [37].

### II.3.3. Mesure optique :

#### II.3.3.1. la spectroscopie (UV-VISIBLE) :

On peut aussi mesurer l'épaisseur d'un échantillon par la méthode des franges d'interférences qui sera décrite dans le paragraphe suivant. Cette technique repose sur la connaissance des interfranges dans les spectres de transmission dans le visible et proche infrarouge.

Nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure (II.16).

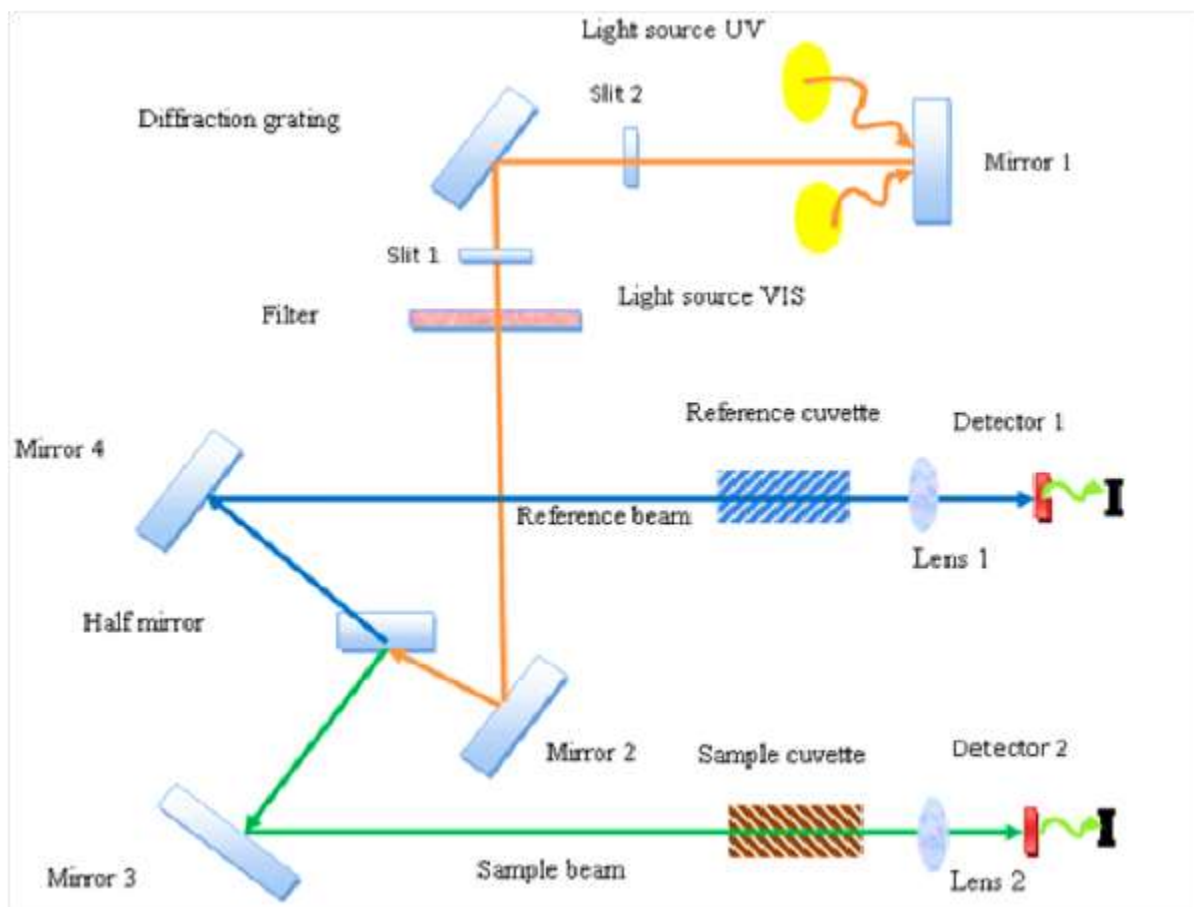


Figure.II.16 : le principe de fonctionnement d'UV-visible [11].

A l'aide d'un spectromètre on peut mesurer les propriétés optiques (la transmittance, le gap d'énergie, l'énergie d'activation...), le spectromètre de transmission est un spectrophotomètre UV-VIS-NIR (UVI-3101 PC SHIMADZU) à double faisceau l'un pour la référence (le verre) l'autre à l'échantillon (le verre – la couche), ce dernier est indispensable, car il n'absorbe pas la lumière dans la domaine spectrale et l'autre pour verre- couche; la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde  $\lambda = 200$  nm à 800 nm. Les spectres obtenus donnent la variation de la transmittance en pourcentage en fonction de la longueur d'onde (la figure(II.17)).

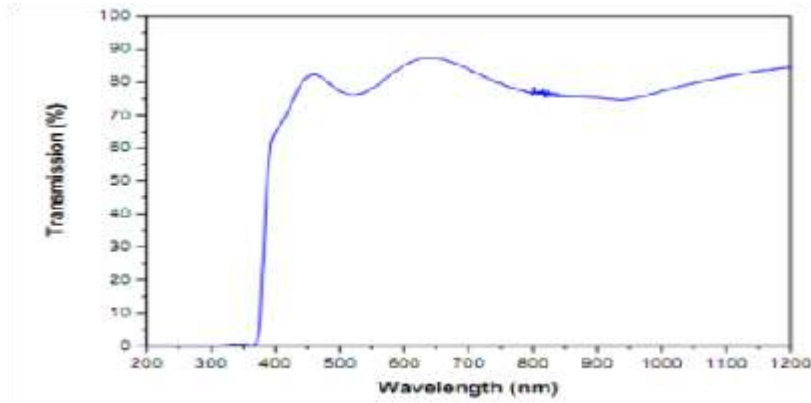


Figure.II.17 : Spectre typique de transmittance d'une couche mince de ZnO préparé à partir de la solution acétate de zinc; M: 0.15 mol/l, T=350°C

### II.3.3.2 Gap optique :

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad \text{II.7}$$

Où

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} = \frac{T}{100} = e^{-\alpha d} \quad \text{II.8}$$

$I_0$  est l'intensité de la lumière incidente,  $I$  l'intensité lumineuse transmise,  $\alpha$  le coefficient d'absorption et  $d$  l'épaisseur de la couche. Cette relation peut s'écrire :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad \text{II.9}$$

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{100}{T} \right) \quad \text{II.10}$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions à toutes les interfaces; air/couche, air/substrat.

Dans le domaine de forte absorption ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) pour un gap direct tel que celui du ZnO,  $\alpha$  s'exprime en fonction du gap ( $E_g$ ) selon l'équation (II.11) :

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{II.11}$$

$A$ : constant.

$E_g$  [eV]: gap optique.

$h\nu$ [eV]: L'énergie d'un photon.

On balayant tout le domaine d'énergie on a tracé  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E = h\nu$  et que l'on extrapole la partie linéaire de  $\alpha$  jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour  $\alpha = 0$ ), on obtient la valeur de  $E_g$ , figure (II.18):

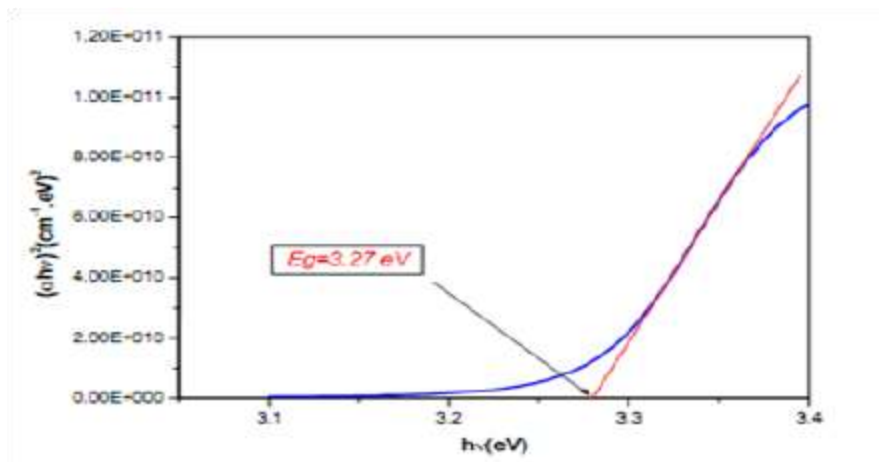


Figure.II.18 : détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  pour une couche mince de ZnO.

### II.3.3.3 Désordre (l'énergie d'Urbach)

Spray pyrolyse ultrasonique est une méthode de dépôt dans laquelle la croissance du film se fait par condensation. Dans cette situation les atomes arrivant sur le substrat peuvent se coller au point de leur atterrissage. Par conséquent, les atomes dans le réseau du film ne sont pas généralement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la largeur de la liaison Zn-O. Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par  $E_v$  et  $E_c$  peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à  $E_c$  et inférieures à  $E_v$ , se trouvent les états étendus (figure (II.19)), cet écart est connu sous le nom de désordre [37].

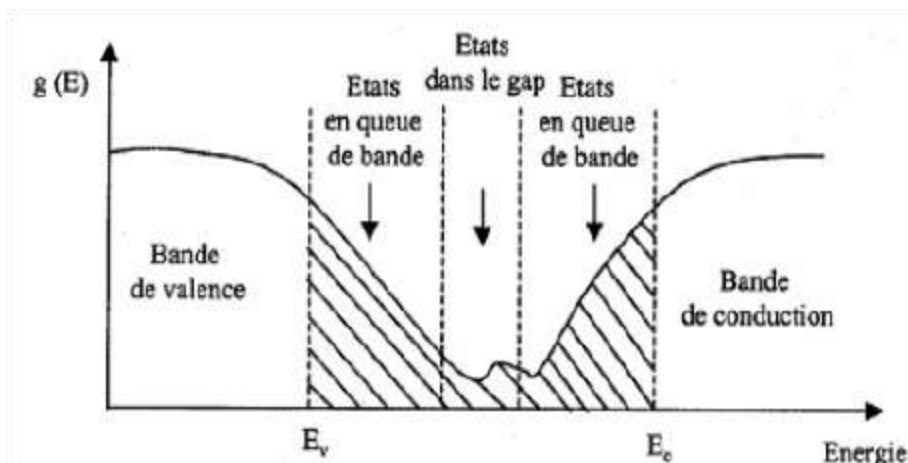


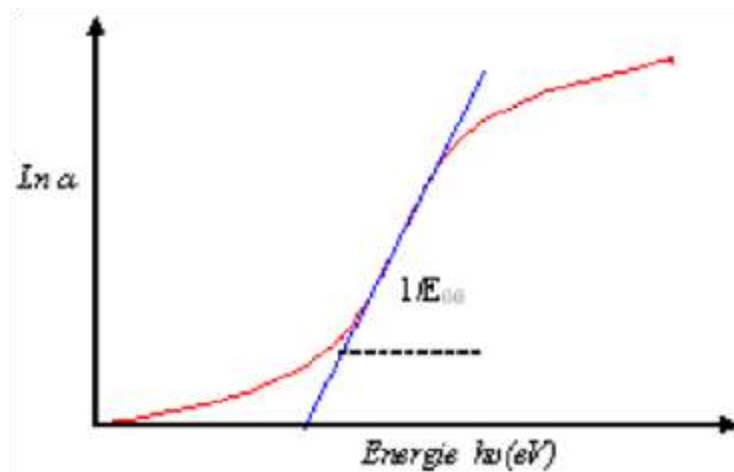
Figure.II.19: Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.

D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad \text{II.12}$$

En traçant  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$  (figure. II.20), on peut accéder à la détermination de la valeur de  $E_{00}$  [37,39].

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \quad \text{II.13}$$



**Figure. II.20:** Détermination d'énergie d'Urbach.

#### II.3.3.4 L'indice de réfraction

Ravindra et al a été proposé une relation linéaire entre l'énergie de gap et l'indice de réfraction d'un matériau semi-conducteur est exprimer selon la relation II.14 [40,41].

$$n = 4.08 - 0.62 * E_g \quad \text{II.14}$$

*Chapitre III:*  
*Chapitre III:*

*Préparation et caractérisation des couches minces de ZnO.*  
*Préparation et caractérisation des couches minces de ZnO.*



Dans ce chapitre nous avons déposée des couches minces au niveau de notre laboratoire par la méthode de spray pyrolyse ultrasonique, et caractérisé nos films par différentes méthodes tel que le diffractomètre, UV visible, MEB, ces derniers pour connue les propriétés générales de d'oxyde de Zinc tel que les propriétés cristallographiques, optiques et morphologiques.

### III.1. Montage expérimental utilisé

Il s'agit d'utiliser un bâti au laboratoire des couches mince de l'université de Biskra, de dépôt de couche mince par « spray pyrolyse ultrasonique ». Ce dernier est construit à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications. Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point est montré sur la figure (III.1) :

- 1) un générateur ultrason de 40kHz avec d'une amplitude 50%.
- 2) une résistance chauffante.
- 3) porte substrat.
- 4) régulateur de température.
- 5) appareille pour contrôler le débit (pousse seringue).
- 6) un atomiseur.
- 7) une seringue (récipient de solution)
- 8) thermocouple.



*Figure III.1 : schéma du banc de dépôt de couche mince par la technique spray pyrolyse ultrasonique.*

### III.2. Conditions expérimentales :

Dans notre travail, la solution utilisée, est l'acétate de zinc ( $ZnC_4H_6O_4 \cdot 2H_2O$ ) plus le méthanol ( $CH_3OH$ ). Le paramètre a été varié pour l'étude du dépôt des couches d'oxyde de Zinc « ZnO », est le débit de la solution de 50 ml/h jusqu'à 150 ml/h.

Les paramètres fixés sont les suivants :

- ✓ le temps de dépôt : **7** min.
- ✓ la quantité de la solution : **30** ml.
- ✓ la molarité de la solution : **0.1** mol/l.
- ✓ la température de substrat : **350** °C.
- ✓ Distance Bec-substrat : **5** cm

Les conditions expérimentales d'élaboration des couches de ZnO sont représentées sur le tableau III.1:

Tableau III.1 : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales de la série de dépôt.

Débit de la solution (ml/h)	Molarité (mol/l)	Volume de la solution (ml)	Température de substrat (°C)	Temps de dépôt (min)	Distance Bec-substrat (cm)
50	0.1	30	350	7	5
75	0.1	30	350	7	5
100	0.1	30	350	7	5
125	0.1	30	350	7	5
150	0.1	30	350	7	5

### III.3. Procédure expérimentale

#### III.3.1. Choix du substrat de dépôt

Les couches de ZnO étudiés sont déposées sur un type de substrats:

\* *Substrats en verre (solide glass) :*

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

#### III.3.2. Préparation des substrats

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, même à l'œil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni

défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante). Pour effectuer une étude opto-électrique des couches minces des TCO, nous avons utilisé des substrats en verre et en silicium monocristallin dans le but d'obtenir un dépôt de couches minces TCO propres ; pour ce faire, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

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

- ✚ Papiers génériques.
- ✚ un bain d'eau distillée pendant 15min.
- ✚ un bain d'alcool (acétone) pendant 10min.
- ✚ un bain d'eau distillée pondant 15min.
- ✚ un bain d'éthanol pendant 10min

### III.3.3. Préparation de la solution

Pour déposer une couche mince de l'oxyde de zinc (ZnO), sur un substrat de verre nettoyé en utilise la solution de pulvérisation qui contient l'acétate de zinc dihydraté ( $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ ), avec une concentration molaire de (**0.1M**) dans un méthanol,

#### \*Propriété physique de l'acétate de zinc:

- ✓ Apparence : Solide cristallin, blanc à odeur d'acide acétique
- ✓ La formule moléculaire :  $ZnC_4H_6O_4 \cdot 2H_2O$
- ✓ Formule Wt : **219.50**
- ✓ État physique : Solide
- ✓ Masse moléculaire : **209,38** (g/mole)
- ✓ Densité : **1,735** g/ml à 20°C
- ✓ Point de fusion : **237°C**



**Figure III.2.** : L'acétate de zinc.

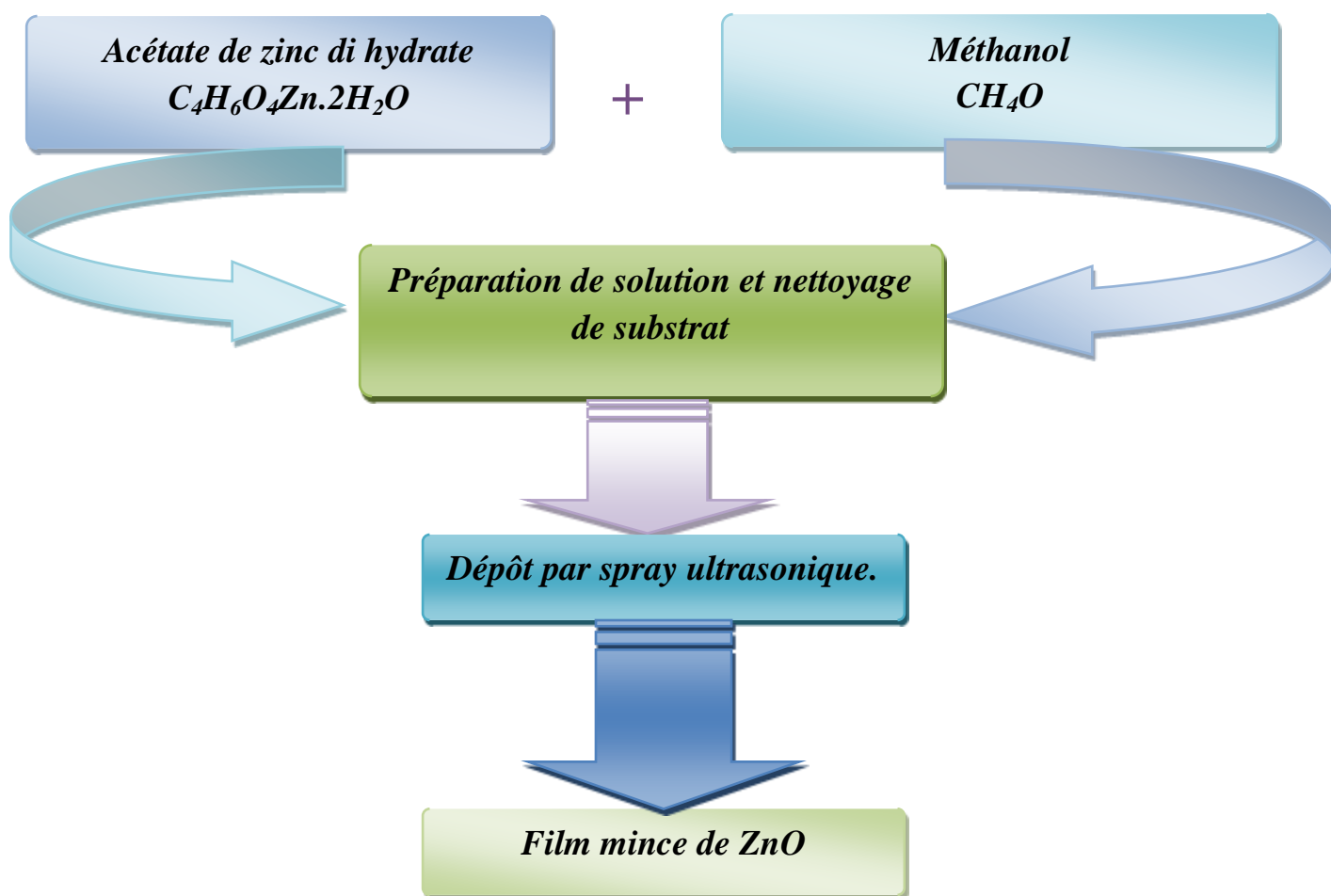
### III.3.3. Procédure de dépôt de couche mince

Après la préparation des substrats et la solution; la procédure de dépôt des couches minces viennent tout selon les étapes suivantes :

On met la solution dans la seringue, et cette dernière placée dans l'appareille puis on place le porte substrat au-dessus d'une résistance dont l'alimentation, cette dernière est reliée à un régulateur pour contrôler la température, le porte substrat est chauffé à partir de la température ambiante progressivement jusqu'à la température choisi. Lors que le chauffage est réalisé, on fixé le débit de la solution et l'onde ultrasonique sur une valeur choisi; des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé. Ce qui permet l'activation de la réaction chimique entre les composés, les dissolvants évaporent en raison de la réaction endothermique des deux composés formant le dépôt.

A la fin du dépôt, on laisse les substrats se refroidir au-dessus de porte substrat jusqu'à la température ambiante.

La procédure de dépôt de couche mince est illustrée dans le schéma suivant :

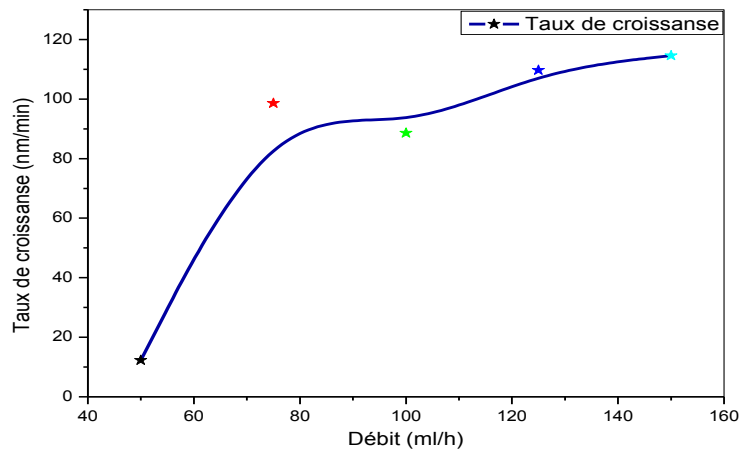


**Figure III.3 :** schéma de la procédure de dépôt de couche mince spray pyrolyse ultrasonique.

### III.4. Caractérisation de dépôt

#### III.4.1 Taux de croissance

Le taux de croissance de couche minces a été faite à partir la division de l'épaisseur sur le temps de dépôt. Le taux de croissance de nos échantillons de ZnO est illustré dans la figure III.4

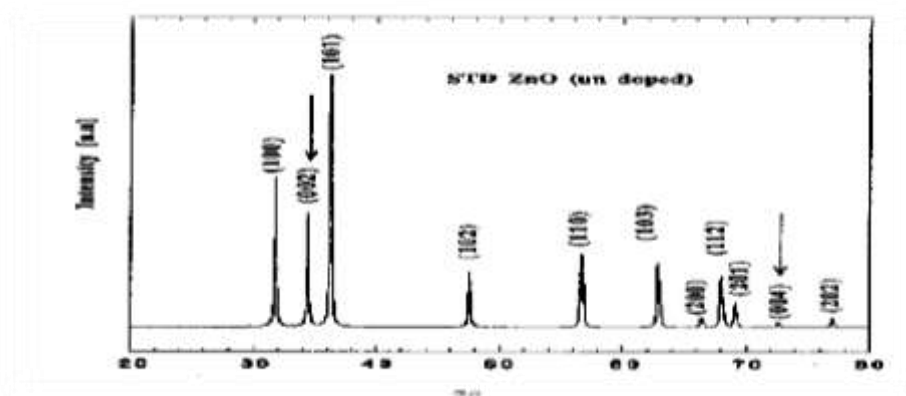


**Figure III.4:** Taux de croissance de nos films de ZnO en fonction du débit de la solution.

On constate qu'il y a une augmentation de taux de croissance avec l'augmentation du débit de la solution. Il peut interpréter cette augmentation à partir l'augmentation de quantité de matière déposé.

#### III.4.2 Caractérisations structurales par DRX (Diffraction de rayons X)

La caractérisation structurale des films minces de ZnO a été faite à l'aide d'un diffractomètre (mentionnée dans le chapitre II). Les résultats obtenus à l'aide de ce dernier sont illustrés dans la figure III.6 :



**Figure III.5:** spectre de diffraction de rayons X de ZnO pur non dopée.

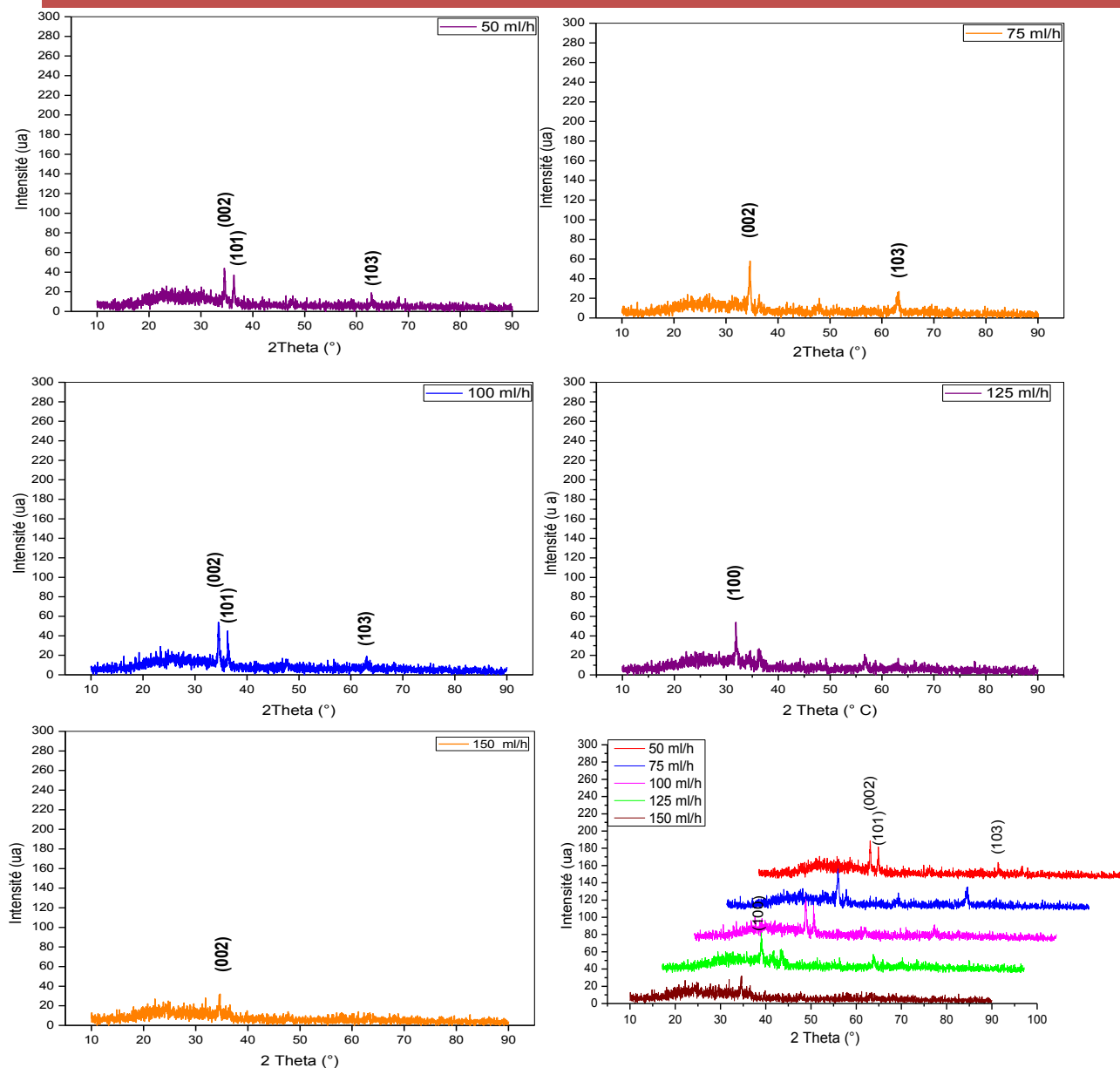


Figure III.6: les spectres de diffraction de rayons X de notre couches minces de ZnO

A partir de la comparaison entre les résultats obtenus (figure III.6) et la fiche ASTM de ZnO non dopée (figure III.5). On peut déduire que nos films minces de ZnO à une structure hexagonale de type (wurtzite). De plus on remarque que les films minces élaborées avec des valeurs du débit dans l'intervalle [50 ml/h, 100 ml/h] à une structure poly-cristalline. Tant que les deux films avec du débit de 125 ml/h et 150 ml/h sont orientés préférentiellement selon les deux plans (100) et (002) avec les angles  $2\theta \approx 31.9^\circ$  et  $2\theta \approx 34.5^\circ$  respectivement.

#### III.4.2.1 Détermination de la taille moyenne des grains

L'exploitation des diffractogrammes (figure III.6), nous a permis de déduire la taille moyenne des grains [42]. Les différentes tailles calculées et leurs moyennes pour nos échantillons de ZnO sont regroupées dans le tableau III.2

Tableau III.2 : Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour de la taille des grains ( $D$ ).

Echantillons	Débit (ml/h)	$2\theta$ (°)	Plan (hkl)	$D$ (nm)	$\langle D \rangle$ (nm)
<b>B01</b>	<b>50</b>	<b>34.5853</b>	<b>(002)</b>	<b>36.792</b>	<b>32.456</b>
		<b>36.3844</b>	<b>(101)</b>	<b>49.316</b>	
		<b>62.9704</b>	<b>(103)</b>	<b>11.261</b>	
<b>B02</b>	<b>75</b>	<b>34.5903</b>	<b>(002)</b>	<b>29.439</b>	<b>21.478</b>
		<b>63.0165</b>	<b>(103)</b>	<b>13.517</b>	
<b>B03</b>	<b>100</b>	<b>34.5595</b>	<b>(002)</b>	<b>36.789</b>	<b>24.238</b>
		<b>36.3821</b>	<b>(101)</b>	<b>24.658</b>	
		<b>63.0843</b>	<b>(103)</b>	<b>11.268</b>	
<b>B04</b>	<b>125</b>	<b>31.9119</b>	<b>(100)</b>	<b>19.976</b>	<b>19.976</b>
<b>B05</b>	<b>150</b>	<b>34.5790</b>	<b>(002)</b>	<b>20.116</b>	<b>20.116</b>

La variation de la taille moyenne des grains en fonction du débit de la solution est illustrée dans la figure III.7.

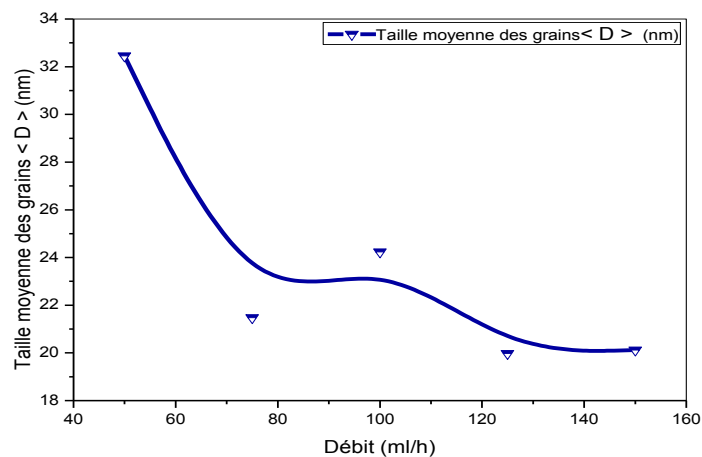


Figure III.7: Taille moyenne des grains  $\langle D \rangle$  en fonction du débit de la solution.

On constate qu'il y a une diminution de la taille moyenne des grains  $\langle D \rangle$  en fonction du débit de la solution (figure.III.6). On peut interpréter cette diminution à l'augmentation des nombres des gouttelettes de solution qui provoquent la déposition aléatoire des molécules de ZnO et on remarque aussi que le premier échantillon de ZnO dont la meilleur cristallinité.

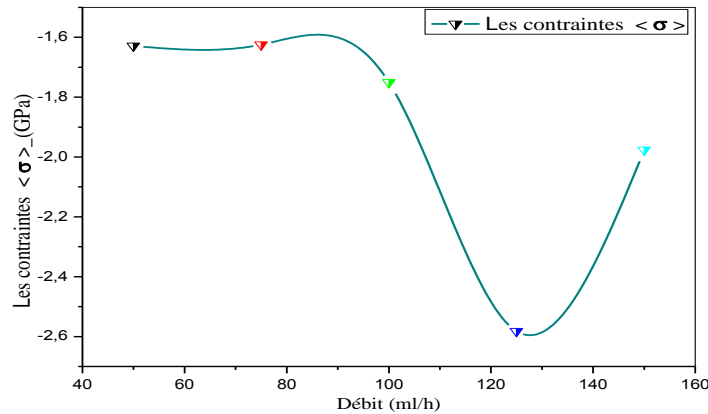
#### III.4.2.2 la variation des contraintes

A partir la relation de contraintes  $\sigma$  (mentionnée dans le chapitre II). En utilisant tous les rais qui apparaitre pour les valeurs des contraintes. Puis on calcule la moyenne. . Les différentes valeurs des contraintes pour nos échantillons de ZnO sont regroupées dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour les contraintes ( $\sigma$ ).

<i>Echantillons</i>	<i>Débit (ml/h)</i>	<i><math>\sigma</math> (GPa)</i>	<i><math>\langle \sigma \rangle</math> (GPa)</i>
<b>B01</b>	<b>50</b>	<b>-2.05</b>	<b>-1.628</b>
		<b>-2.01</b>	
		<b>-0.83</b>	
<b>B02</b>	<b>75</b>	<b>-2.108</b>	<b>-1.624</b>
		<b>-1.14</b>	
<b>B03</b>	<b>100</b>	<b>-1.702</b>	<b>-1.7506</b>
		<b>-1.972</b>	
		<b>-1.578</b>	
<b>B04</b>	<b>125</b>	<b>-2.5818</b>	<b>-2.5818</b>
<b>B05</b>	<b>150</b>	<b>-1.976</b>	<b>-1.976</b>

La variation des contraintes en fonction du débit de la solution est illustrée dans la figure III.8.



**Figure III.8 :** La variation des contraintes en fonction du débit de la solution.

On constate qu'il y a une augmentation de la valeur moyenne des contraintes (contraintes compressives) en fonction du débit de la solution (Figure III.7). On peut interpréter cette augmentation à partir de la diminution de la taille moyenne des cristallites. Cette dernière engendre l'augmentation des joints des grains qui vont créer des défauts dans le réseau cristallin, ces derniers provoquent l'augmentation des contraintes et l'inverse.

#### III.4.2.3 La variation des paramètres de la maille ( $a$ , $c$ )

Les paramètres de maille ( $a$ ,  $c$ ) est calculée à partir de la formule de la distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  (mentionnée au chapitre II), en utilisant toutes les raies qui apparaît dans chaque échantillon de ZnO. Les différentes valeurs du paramètre de maille et leur moyenne de nos échantillons de ZnO sont regroupés dans le tableau III.4



Tableau III.4 : Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour Les paramètres de maille ( $a$ ,  $c$ ).

Echantillon	Débit (ml/h)	$d_{hkl}$ (Å $^\circ$ )	$a$ (Å $^\circ$ )	$\langle a \rangle$ (Å $^\circ$ )	$c$ (Å $^\circ$ )	$\langle c \rangle$ (Å $^\circ$ )	$c/a$
<b>B01</b>	50	2.5914	3.2393	3.2421	5.1828	5.1874	1.60
		2.4672	3.2395		5.1832		1.60
		1.4748	3.2477		5.1964		1.60
<b>B02</b>	75	2.5910	3.2388	3.2422	5.1821	5.1875	1.60
		1.4739	3.2455		5.1929		1.60
<b>B03</b>	100	2.5933	3.2416	3.2412	5.1866	5.1860	1.60
		2.4674	3.2397		5.1836		1.60
		1.4725	3.2425		5.1880		1.60
<b>B04</b>	125	2.8021	3.2355	3.2355	5.1769	5.1769	1.60
<b>B05</b>	150	2.5919	3.2398	3.2398	5.1838	5.1838	1.60

La variation du paramètre moyen des mailles en fonction du débit est illustrée dans la figure III.9

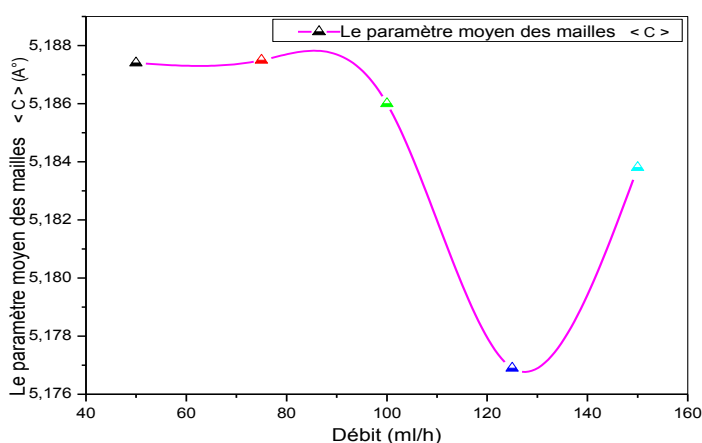


Figure III.9: Le paramètre moyen des mailles  $\langle C \rangle$  en fonction du débit de la solution.

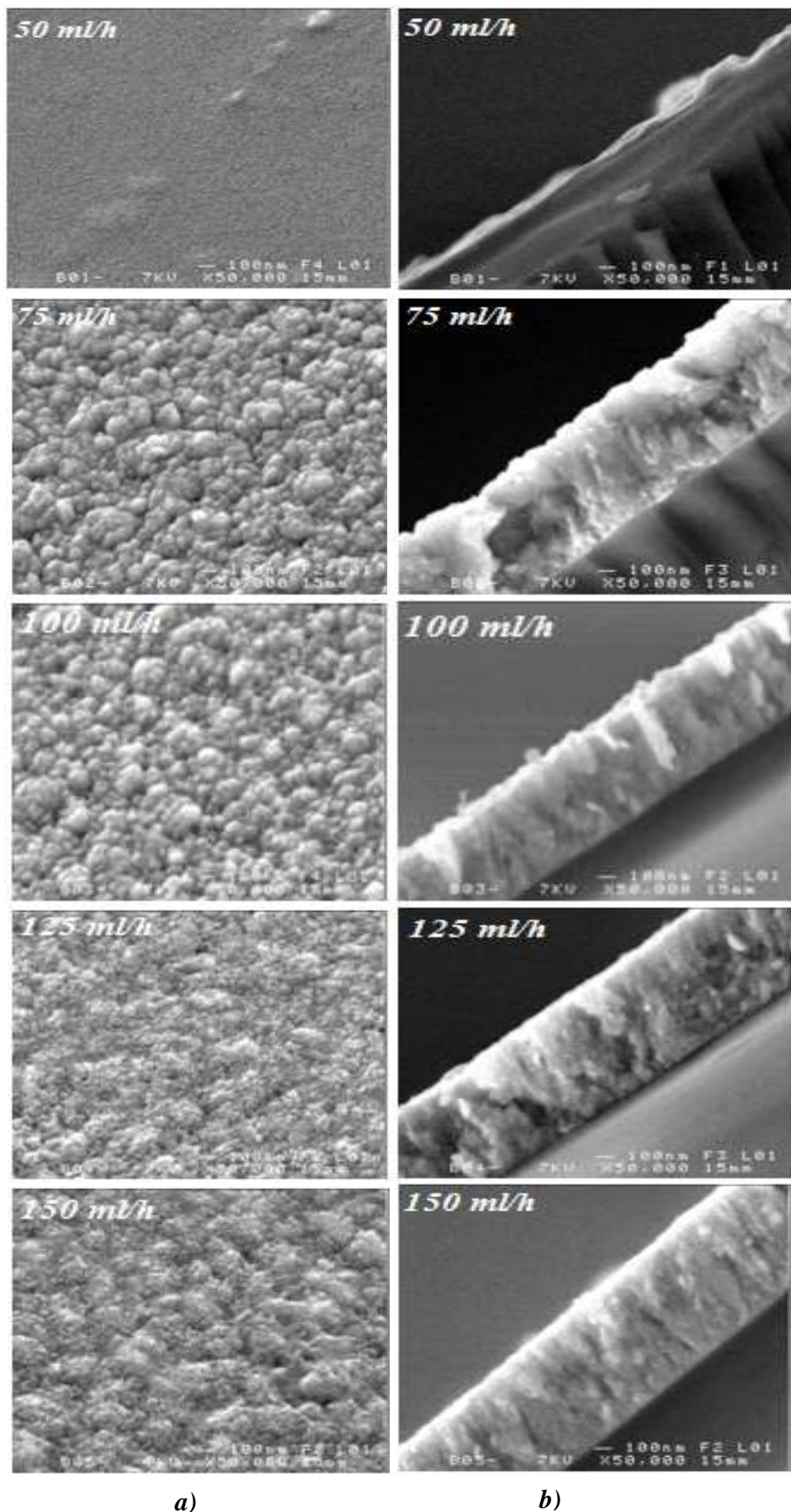
A partir de cette courbe on observe que le paramètre moyen des mailles  $\langle C \rangle$  est diminué avec l'augmentation du débit de la solution. Cette diminution est due probablement à l'augmentation des contraintes compressive.

### III.4.3 Caractérisations morphologique par MEB

A partir le microscope électronique à balayage (université de Renne1), on distingue deux images :

- ✚ Image 1 : pour la morphologie de surface.
- ✚ Image 2 : pour calculer l'épaisseur de la couche mince.

Les images de MEB de nos films minces de ZnO sont illustrées dans la figure III.10.



a)

b)

Figure III.10: Images MEB des échantillons de ZnO ; a) La morphologie de surface ; b) Calcul de l'épaisseur.

La Figure III.10 montre que la surface de nos échantillons est homogène, compacte et non poreuse mais le premier échantillon à une surface lisse. Tant que la surface des autres échantillons est granulaire. De plus on remarque une diminution de la taille moyenne des grains avec l'augmentation du débit de la solution, et ce qui coïncide bien avec les résultats de DRX (variation de la taille moyenne des cristallites).

**III.4.4 Caractérisations par spectroscopie en dispersion (EDS)**

En utilisant la spectroscopie en dispersion (EDS) pour vérifier la composition chimique des films minces de ZnO. Les spectres EDS des échantillons de ZnO sont illustrés dans la figure III.11.

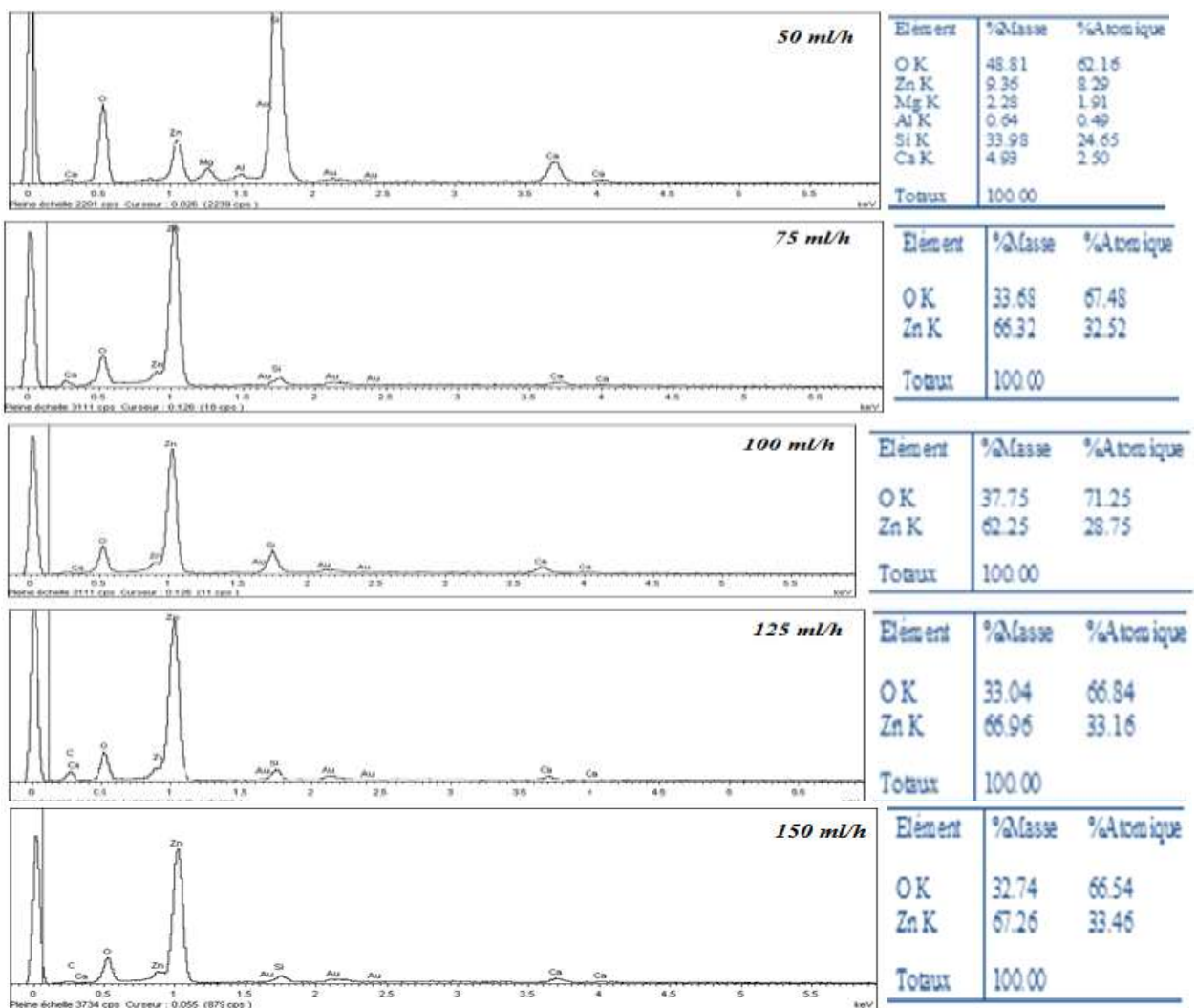


Figure III.11 : Analyse d'EDS de nos films de ZnO.

A partir les spectres d'EDS (université de Renne 1), nous avons vérifié que nos films minces sont des films de ZnO. On remarque aussi l'augmentation de pourcentage atomique de zinc de 8.29 à 33.46%.

### III.4.5 Caractérisations optiques par spectroscopie UV-VISIBLE

#### III.4.5.1 Spectres de transmittance

La caractérisation optique de nos films minces de ZnO a été faite par spectroscopie UV-VIS-NIR (université de Renne 1) dont la gamme spectrale de longueur d'onde de 200 nm jusqu'à 2200 nm. Cette spectroscopie qui donne la transmittance en fonction de longueur d'onde. Les courbes de transmittance de nos échantillons de ZnO sont illustrées dans la figure III.12.

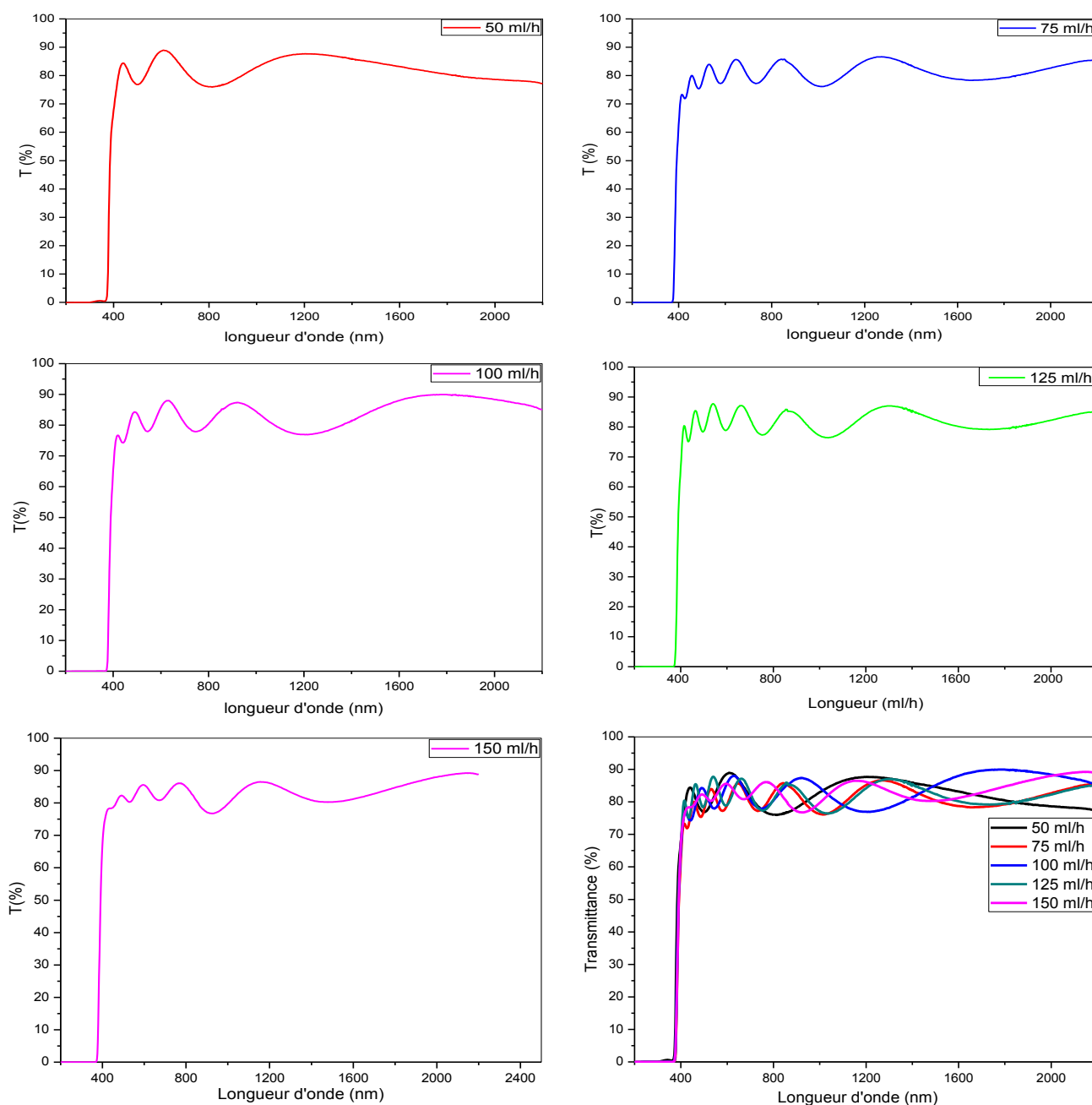
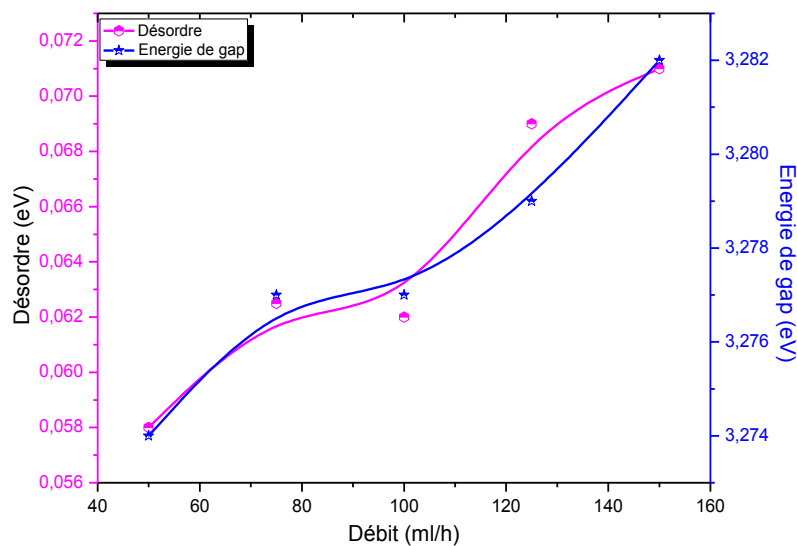


Figure III.12: Spectres de transmittance de nos films de ZnO.

On remarque que les valeurs de transmittance de nos films minces de ZnO sont dans l'intervalle [80% , 90%]. On observe aussi que la transmittance est diminuée avec l'augmentation de l'épaisseur des films mince de ZnO dans le domaine Visible et on remarque aussi une augmentation du nombre des franges d'interférence.

#### III.4.5.2 La variation de l'énergie de gap ( $E_g$ ) et le désordre ( $E_{00}$ )

On a calculé les valeurs de l'énergie de gap et le désordre (Energie d'urbach) à partir des relations précédents (mentionné dans le chapitre II). La figure III.13 montre la variation en fonction du débit de la solution de l'énergie de gap et le désordre.

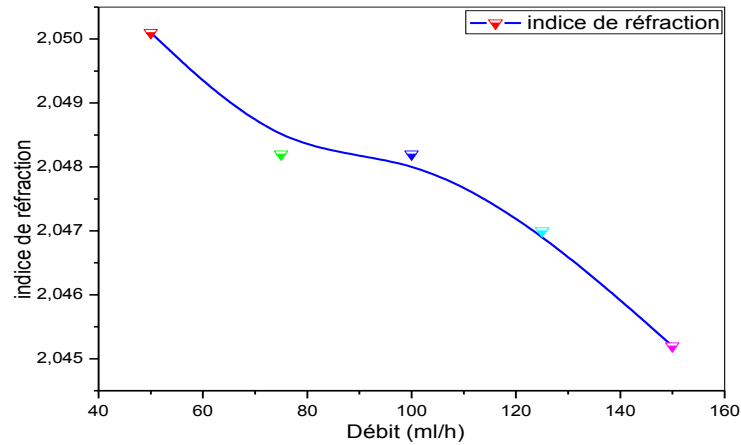


**Figure III.13:** Variation de l'énergie de gap et le désordre en fonction du débit de la solution de nos films de ZnO.

On constate qu'il y a une augmentation de l'énergie de gap avec l'augmentation du débit de la solution. On peut interpréter cette augmentation avec la diminution de la taille moyenne des grains [43,44] et l'augmentation de l'épaisseur comme il a été expliqué par l'effet « Burstein-Moss », ce phénomène est lié à l'augmentation du nombre de porteurs majoritaires (électrons libres) qui caractérisent le type n du semi-conducteur à base de ZnO [45]. On remarque aussi que le désordre croît avec l'augmentation de débit de la solution.

#### III.4.5.3 La variation de l'indice de réfraction

Les valeurs de l'indice de réfraction sont calculées à partir la relation de Ravindra et al[40,41], (mentionné dans le chapitre II). La variation de l'indice de réfraction en fonction du débit de la solution est illustrée dans la figure III.14.



**Figure III.14:** l'indice de réfraction en fonction du débit de la solution de nos films de ZnO.

On observe que les valeurs de l'indice de réfraction sont diminuées avec l'augmentation du débit de la solution. On peut interpréter cette diminution à l'augmentation de l'épaisseur de nos films minces de ZnO [46].

On remarque aussi que les valeurs de l'indice de réfraction de nos films sont de l'ordre de la valeur de l'indice de réfraction de ZnO [23, 24,25].

# Conclusion générale

Notre étude a porté sur la déposition et la caractérisation des couches minces de l'oxyde de zinc élaborées par la technique spray pyrolyse ultrasonique.

Dans ce travail nous avons élaboré une série de couches minces de ZnO. Et nous avons étudié l'influence du débit de la solution sur la cinétique de croissance, les propriétés structurales, morphologiques et optiques.

Les résultats obtenus ont montré que :

- Le taux de croissance augmente avec l'augmentation du débit de la solution de 12.3 jusqu'à 114.5 nm/min.
- Pour les valeurs de débit dans l'intervalle [50 ml/h, 100 ml/h], les films minces de ZnO ont une structure poly-cristalline de type hexagonale (wurtzite). Tant que les deux films de débit de solution 125 ml/h et 150 ml/h sont orientés préférentiellement selon les deux plans (100) et (002) parallèle et perpendiculaire au substrat respectivement.
- La taille moyenne des grains est variée avec le débit de la solution entre 20.11 et 32.45 nm.
- Le paramètre moyen des mailles  $c$  est varié entre 5.17 et 5.18 Å proche de ZnO massif.
- La surface des couches minces est homogène, compacte et non poreuse. Mais la surface de films de débit de 50 ml/h est lisse tant que les autres films est granulaire.
- A partir des spectres d'EDS, nous avons vérifié que les couches minces sont des couches de ZnO. On a également observé l'augmentation de pourcentage atomique de zinc dans les films de 8.29 % jusqu'à 33.46 %.
- Les valeurs de transmittance des couches minces de ZnO entre 80% à 90 % dans le domaine visible. On a également observé l'augmentation du nombre des franges d'interférences avec l'augmentation du débit de la solution.
- La largeur de la bande interdite est variée avec le débit entre 3.274 et 3.282 eV.
- L'énergie d'Urbach est variée avec le débit de la solution entre 0.058 et 0.071 eV.
- Les valeurs de l'indice de réfraction de nos films sont situées entre 2.045 et 2.050.

Finalement, on peut déduire que la meilleure valeur de débit de la solution est 50 ml/h selon les meilleurs propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (la cristallinité, la transmittance ...) que nous donne.



- [1] F.Ynineb, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », mémoire de Magister en physique, univ-Mentouri- Constantine, (2010).
- [2] E. Elangovan, K. Ramamurthi, *Applied Surface Science*, 249 (2005) 183–196.
- [3] P. Drude, *Ann. Phys.* 3 (1900) 369.
- [4] I. Stambolova, K. Konstantinov, *Materials Chemistry and Physics*, 63 (2000) 104-108.
- [5] S.T. Shishiyanu, T.S. Shishiyanu., *Sensors and Actuators B*, 107 (2005) 379-386.
- [6] A. Salehi, M. Gholizade, *Sensors and Actuators B*, 89 (2003) 173-179.
- [7] T. Miyata, T. Hikosaka, T. Minami, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 69(1) (2000) 16-21.
- [8] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 3(2) (1991) 147-155.
- [9] A.F. Aktaruzzaman, G.L. Sharma, L.K. Malhotra, *Thin Solid Films* 198 (1-2) (1991) 67-74.
- [10] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, D. C.Paine, *Conducting Oxides for Photovoltaics*, MRS Bulletin, vol. 32, (2007).
- [11] M. Boubeche, «Molarity effect on the properties of indium oxide thin films deposited by ultrasonic spray technique »,mémoire de master en physique, univ- Med Khaider Biskra, (2010).
- [12] C. Jie, G. Xin-shi., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 55 (1998) 323-329.
- [13] P. Jin, L. Miao, *Applied Surface Science*, 212-213 (2003) 775-781.
- [14] Z. Peng, Y. Wang, Y. Du, D. Lu, and D. Sun, *Journal of Alloys and Compounds*, 480(2) (2009) 537-540.
- [15] G.A. Niklasson and C.G. Granqvist, *Journal of Materials Chemistry*, 17(2) (2007) 127-156.
- [16] D.R. Rosseinsky and R.J. Mortimer, *Advanced Materials*, 13(11) (2001) 783-793.
- [17] J.Y. Lee, J.H. Lee, H. Seung Kim, C.-H. Lee, H.-S. Ahn, H.K. Cho, Y.Y. Kim, B.H. Kong, and H.S. Lee, *Thin Solid Films*, 517(17) (2009) 5157-5160.
- [18] H. Ohta, K.-I. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura, and H. Hosono, *Applied Physics Letters*, 77(4) (2000). 475-477.
- [19] J.Z. Zhao, H.W. Liang, J.C. Sun, J.M. Bian, Q.J. Feng, L.Z. Hu, H.Q. Zhang, X.P. Liang, Y.M. Luo, and G.T. Du, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(19), (2008).
- [20] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S.F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Nature Materials*, 4(1) (2005) 42-45.
- [21] A. Hafdallah, «Étude du Dodage des couches minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique», Mémoire de magister, Université de Constantine, (2007).
- [22] S.MENAKH «Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO » mémoire de magister en physique de Semi-conducteurs univ -Mentouri-Constantine (2011).
- [23] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press
- [24] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 348 (1999)165.
- [25] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol.*, 35 (2000) 1193.



- [26] A. Moustaghfir, «Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate», Thèse de Doctorat, (2004).
- [27] V. Srikant, D.R. Clarke, *J. App. Phys.*, 83 (1998) 5447.
- [28] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, *physica status solidi b*, 229, 2, 911 (2001).
- [29] K. L. Chopra. S. Major, D. K. Panday, *Thin Solid Films*. (1983) 102-105.
- [30] C.M. Lampert. *Energy Mater*, (1981) 6-11.
- [31] S.Guitouni, « Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray », mémoire de magister univ-Mentouri- Constantine, (2010).
- [32] M. KHECHBA, « Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et une substrat d'acier » , mémoire de magister en physique ,univ-Mentouri-Constantine, (2008).
- [33] S.Hariech, « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », mémoire de magister en physique, univ-Mentouri- Constantine, (2009).
- [34] D. Meyerhofer, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 3993.
- [35] J. Hirunlabh, S. Suthateeranet, K. Kirtikara and Ralph D. Pynn, *Thammasat Int. J. Sc.Tech.*, Vol.3, No.2, July, (1998).
- [36] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, *Materials Letters* 57(2002) 573-579.
- [37] M. Othmane, « Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse ultrasonique», Mémoire de Magister, univ – Med Khaider -Biskra, (2010).
- [38] Z. Sofiani, « Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nano particules en couches minces à base de ZnO »,Thèse doctorat,(2007).
- [39] McCarthy, G. Welton, *J. Powder Diffraction*, 4 (1989) 156.
- [40] N.M. Ravindra, V.K. Srivastava, *Infrared Phys.* 19 (1979) 603.
- [41] V.P. Gupta, N.M. Ravindra, *Phys. Stat. Sol. B* 100 (1980) 715.
- [42] A.Tiburcio-Silver, J.C.Joubert et M. Labeau, *Thin Solid Films*, 197 (1991) 195-214.
- [43] Pesika N S, Stebe K J, Searson P C (2003) Determination of the particle size distribution of quantum nanocrystals from absorbance spectra. *Adv. Mater.* 15:1289–1291.
- [44] A. Mosbaha, S. Abeda, N. Bouhssira , M.S. Aida , E. Tomasella , *Materials Science and Engineering B* 129 (2006) 144–149.
- [45] M. krunks, Enn Mellikov, *Thin solid films* 270 (1995) 33-36.
- [46] S.Ilican, M.Caglar, Y. Caglar, *Materials Science-Poland*, Vol. 25, No. 3, 2007

## Résumé

### L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique.

Dans ce travail, nous avons utilisé un système de dépôt basé sur la technique de spray pyrolyse ultrasonique. A partir de ce dernier on a déposé des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) avec la variation de débit de la solution de 50 ml/h jusqu'à 125 ml/h, et on fixe les autres paramètres tel que la concentration de la solution, le temps de dépôt, température de substrat et la distance bec-substrat.

Afin d'étudier l'influence du débit de la solution sur les propriétés des films élaborés, on a utilisé plusieurs techniques de caractérisation, tel que la diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer la structure des films, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'étude de la morphologie des surfaces, la spectroscopie (EDS) pour l'étude de la composition chimique des films, la spectroscopie UV-Visible-Nir pour déterminer les propriétés optiques des films minces. Les résultats expérimentaux ont montrés que : La structure des films déposés est hexagonale de type wurtzite, la taille moyenne des grains varie de 20.11 à 32.45 nm, la transmittance des films entre 80% et 90% dans le domaine visible et l'énergie de gap varie de 3.274 à 3.282 eV quand le débit de la solution croit de 50 à 150 ml/h.

**Mots clés** : l'oxyde de zinc, spray pyrolyse ultrasonique, films minces, débit de la solution.

## ملخص

تأثير معدل تدفق المحلول على خصائص الشرائح الرقيقة لأ أكسيد الزنك (ZnO) الموضوعة بالرش فوق الصوتي.

قمنا في هذا العمل استعمالنا جهاز يعتمد على الرش البيروليزي بالأمواف فوق الصوتية ، و الذي من خلاله وضعنا شرائح رقيقة لأ أكسيد الزنك (ZnO) مع تغيير في معدل تدفق المحلول من 50 مل/سا الى 150 مل/سا و تثبيت باقي الوسائط مثل تركيز المحلول و مدة التوضع و درجة حرارة المسند والمسافة التي تفصل بين المرذاذ والمسند.

من أجل دراسة تأثير معدل تدفق المحلول على خصائص الشرائح الرقيقة المحضرة، استعمالنا عدة تقنيات للتشخيص مثل انعراج الأشعة x لتحديد بنية الشرائح و المجهر الالكتروني الماسح (MEB) لدراسة مورفولوجية السطح و مطيافية EDS لدراسة التركيبية الكيميائية و مطيافية UV-Visible-Nir من أجل تحديد الخواص الضوئية للشرائح الرقيقة.

بينت النتائج التجريبية أن : بنية الشرائح الموضوعة هي سداسية من نوع wurtzite. المقاس المتوسط للحبيبات يتغير من 20.11 الى 32.45 nm. نفاذية الشرائح في المجال المرئي بين 80% و 90% و الفاصل الطاقى يتغير من 3.274 الى 3.282 eV عندما يتزايد معدل تدفق المحلول من 50 الى 150 مل/سا.

## كلمات مفتاحية:

أكسيد الزنك. الرش البيروليزي بالأمواف فوق الصوتية. الشرائح الرقيقة. معدل تدفق المحلول.

## Abstract

### The effect of the solution flow rate on the properties of zinc oxide (ZnO) thin films deposited by ultrasonic spray.

In this work, we used a system based on ultrasonic spray pyrolysis technique. From the latter we have deposited thin films of zinc oxide (ZnO) with the variation of solution flow rate from 50 ml / h to 125 ml / h, and set other parameters such as the concentration of the solution, the deposition time, substrate temperature and the nozzle -substrate distance.

In order to study the influence of the solution flow rate on the properties of the films produced, we used several characterization techniques such as X-ray diffraction for determination of the films structure, the scanning electron microscopy SEM for the morphology of the surfaces, EDS spectroscopy for the chemical composition, UV-Visible-Nir spectroscopy for determination the optical properties of thin films. The experimental results show that: the films have hexagonal structure at the type (wurtzite), the average size of grains varies from 20.11 to 32.45 nm, the transmittance of the films is between 80% and 90% in visible range and the band gap varies between 3.274 and 3.282 eV, when the solution flow rate increases from 50 to 150 ml/h.

**Keywords**: zinc oxide, ultrasonic spray pyrolysis, thin films, the solution flow rate.