



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED KHEIDER-BISKRA

FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE

DEPARTEMENT SCIENCES DE LA MATIERE

N° d'ordre :

Série :

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique

Option

Physique des semi-conducteurs et des couches minces

Par

Benchiha kheira

THEME

Optimisation des conditions d'élaboration (molarité et pression) des films minces de ZnO par spray.

Soutenu le :12/12/2013

Jury :

Président :	A. Zerarka	. Professeur	Univ. Mohamed Khider- Biskra
Rapporteur :	Saad Rahmane.	Maître de conférences	Univ. Mohamed Khider- Biskra
Examineurs :	A. Chala	. Professeur	Univ. Mohamed Khider- Biskra
	A. Attaf	.Professeur	Univ. Mohamed Khider- Biskra

2013 / 2014



Dédicace

Grâce à dieu le tout puissant, qui m'a donné la volonté, et qui m'a éclairé vers le bon chemin, que nul ne peut se faire sans son désir. Je dédie ce travail :

A mes chers parents

A toute ma famille

A tous mes amis

Vous resterez toujours dans mon cœur

À Tous ceux et celles qui m'ont aidé et encouragé

*Pour tous les bons moments passés ensemble qui ont rendu
ce mémoire tellement plus agréable*

Kheira

Remerciements

Je remercie ALLAH tout puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser mon mémoire.

Je remercie vivement Monsieur **S. RAHMANE**, Maître de Conférences 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 **A.CHALLA**, Professeur 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 **ATTAF. ABDALLAH**, Maître de conférences à l'université de Biskra, d'avoir accepté de faire partie du jury.

Il m'est aussi très agréable de remercier Monsieur **M.S. AIDA**, Professeur en Physique et Monsieur **N.ATTaf**, Maîtres de conférences au Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri-Constantine.

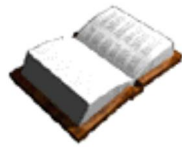
J'exprime mes sincères remerciements à tous les professeurs qui m'ont enseigné à l'université de Biskra.

Je tiens vivement à exprimer mes remerciements à mes camarades qui m'ont aidé de près dans la réalisation de ce travail : **MADANI, SOUAD** et **MERIEM, T.ABD AL AZIZ, K.KENZA** et **B.HABIBA, A . ABD AL KARIM**, pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apporté tout le long de ce travail à travers leurs conseils et leur soutien.

Je tiens aussi à remercier toutes les personnes qui ont collaboré pour caractériser nos matériaux.

Je tiens à remercier aussi tous (tes) mes amis (es) qui m'ont aidé de loin ou de près dans la réalisation de ce travail: **B.WAHIBA , B.NAJAT, M.FOUZIA, Z.KHELDI, S.SAMAH, Y.SALEH .**

Sommaire



Sommaire

Dédicace.....	i
Remerciement.....	ii
Sommaire.....	iii
Introduction générale.....	1
Chapitre I: Etude bibliographique sur les films minces de TCO et les techniques de dépôt.....	4
I.1 Couche mince.....	5
I.1.1 Définition d'une couche mince.....	5
I.1.2 Etapes de formation et croissance d'une couche mince.....	5
I.2 Techniques de dépôt des couches minces.....	6
I.3 Les oxydes transparents conducteurs (TCO)	7
I.3.a) Définition d'un matériau TCO.....	8
I.3.b) Les propriétés des TCO.....	8
I.3.b.1 Les propriétés optiques.....	8
I.3.b.2 Les propriétés électriques.....	9
I.3.b.3 Corrélation des propriétés optiques et électriques.....	11
I.4 Oxyde de Zinc (ZnO)	12
I.4.a. Propriétés générales du ZnO.....	13
I.4.a.1 propriétés cristallographiques.....	13
I.4.a.2 propriétés optiques.....	16
I.4.a.3 Structure électronique de bande.....	17
I.4.a.4 propriétés électriques.....	18
I.4.a.5 Domaines d'application des couches minces de ZnO.....	19
I.4.a.5.1 Cellules photovoltaïques	19
I.4.a.5.2 Photodétection.....	20
I.4.a.5.3 Diodes électroluminescentes.....	20
I.4.a.5.4 Oxyde transparent conducteur	21
I.4.a.5.5 Capteur de gaz	21
I.4.a.5.6 Photoprotecteur (polycarbonate).....	22
I.4.a.5.7 Capteur piézoélectrique.....	22
I.4.a.5.8 Photocatalyseur.....	23
I.5 Influence du procédé de dépôt sur les propriétés des couches ZnO.....	24

Chapitre II : Elaboration des couches minces de ZnO par spray pyrolytique et techniques de caractérisation	26
II.A Elaboration des couches minces de ZnO par spray pyrolytique.....	27
II.A.1 Spray pyrolytique.....	27
II.A.2 Montages expérimentaux utilisés.....	30
II.A.2.1 Eléments du montage.....	31
II.A.2.2 Procédure expérimentale	32
II.A.2.3 Paramètres modulables.....	32
II.A.3 Expérimentation.....	33
II.A.3.1 Préparation des substrats.....	33
II.A.3.2 Préparation des solutions.....	33
II.A.3.3 Dépôt des couches.....	34
II.B Techniques de caractérisation des couches minces de ZnO.....	35
II.B.1 Introduction.....	35
II.B.2 Caractérisations optiques.....	35
II.B.2.1 Spectroscopie UV-visible.....	35
II.B.2.2 Mesure de l'épaisseur.....	36
II.B.2.3 Mesure des propriétés optiques.....	38
II.B.3 Microscopie électronique à balayage.....	41
II.B.4 Mesure des propriétés structurales par diffraction de rayons X.....	43
II.B.4.1 Principe.....	43
II.B.4.2 Détermination des contraintes et des tailles des grains.....	45
II.B.4.2.a Détermination des tailles des grains.....	45
II.B.4.2.b Détermination des contraintes.....	46
II.B.5 Mesure des propriétés électriques	47
Chapitre III : Résultats et discussions	50
III.1 Effet de pression	51
III.1.1 L'épaisseurs des films	51
III.1.2 Caractérisation morphologique.....	51
III.1.3 Propriétés structurales.....	52
III.1.3.a Taille des grains.....	54
III.1.3.b Contraintes.....	54

III.1.4 Propriétés Optiques.....	55
III.1.4.a Gap optique	56
III.1.4.b Désordre (Energie d'urbach)	57
III.1.5 Les propriétés électriques.....	58
III.2 Effet de la molarité.....	59
III.2.1 L'épaisseurs des films	60
III.2.2 Caractérisation morphologique.....	60
III.2.3 Propriétés structurales.....	61
III.2.3.a Taille des grains.....	62
III.2.3.b Contraintes.....	62
III.2.4 Propriétés Optiques.....	63
III.2.4.a Gap optique.....	64
III.2.4.b Désordre (Energie d'urbach).....	65
III.2.5 Les propriétés électriques.....	66
III.3 Conclusion.....	68
Conclusion générale.....	69
Références bibliographiques	72

Introduction

générale



Introduction générale

La nature est pleine d'intérêt que nous voudrions découvrir pour laisser les ressources artificielles et utiliser les ressources naturelles comme les cellules solaires et les matériaux.

Dans ce but, de nombreuses activités de recherches visent à développer de nouveaux matériaux de bon marché permettant d'optimiser la structure des cellules solaires pour améliorer leur efficacité et diminuer leur prix de revient. Ces dernières années, les cellules solaires au silicium mono et polycristallin sont remplacées par des cellules multijonctions qui sont fabriquées à base de deux ou trois matériaux semi-conducteurs. Ces matériaux dont fait parti les oxydes transparents conducteurs (TCO) sont à faible prix de revient.

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, font d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque ou encore en fenêtres électrochromiques. Ces matériaux, ont été déposés en couches minces à l'aide d'une technique de Spray pyrolyse, méthode simple et économique.

Les couches minces sont de plus en plus utilisées dans des applications innovantes, d'une part, dans l'industrie du verre et des céramiques et d'autre part, dans l'industrie des polymères.

C'est dans ce contexte stimulant qu'entre notre travail. Il s'agit d'optimiser des conditions d'élaboration (molarité et pression) des films minces de ZnO par spray pyrolyse, afin d'étudier et d'optimiser les concentrations qui permettent d'avoir une conductivité élevée et une forte transmittance.

La technique de dépôt spray pyrolyse ultrasonique permet d'obtenir des couches de ZnO rugueuses et donc diffusant de façon efficace la lumière qui les traverse. Ce haut pouvoir diffusant des couches de ZnO permet de rallonger le chemin que la lumière parcourt dans la cellule solaire, et donc d'augmenter l'absorption optique et le courant photogénéré dans la cellule.

L'oxyde de Zinc est un semi-conducteur de structure cristalline wurtzite, présentant un gap direct de 3,37 eV à température ambiante, ainsi qu'une forte énergie de liaison excitonique de 60 meV. Ces caractéristiques lui procurent des propriétés physicochimiques intéressantes à l'échelle nanométrique et en font un candidat idéal pour des applications dans

divers domaines, comme la catalyse, mais surtout l'optoélectronique de courte longueur d'onde, grâce à son énergie de liaison excitonique importante à température ambiante ainsi qu'à sa haute stabilité mécanique et thermique.

Le choix de cet oxyde TCO utilisé dans notre travail est basé sur les avantages suivants :

- ❖ Il n'est pas toxique.
- ❖ Il est très abondant sur la terre.
- ❖ Il est à un faible prix de revient.

Ce manuscrit est organisé de la façon suivante :

Le premier chapitre expose, en premier lieu, quelques techniques de dépôts qui permettent à ce jour d'obtenir des couches d'oxydes transparentes conducteurs, une définition des TCO puis une revue sur les propriétés essentielles d'oxyde TCO utilisé (ZnO). En dernier lieu, nous présentons quelques données sur les applications potentielles de cet oxyde dans la technologie.

Le deuxième chapitre, décrit les différentes étapes expérimentales suivies pour l'élaboration des couches minces ZnO. En premier lieu, nous décrivons les conditions et la technique utilisée pour les dépôts des couches ZnO. Dans une seconde partie nous citons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos couches.

Dans le troisième chapitre, nous exposons et discutons, en détail, les résultats de tous nos films. De cette étude, il en résulte un résumé récapitulatif qui met en exergue la figure de mérite de tous les échantillons.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale dans laquelle nous dégageons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenus durant ce parcours de travail.

Chapitre I

*Etude bibliographique sur les
films minces de TCO et les
techniques de dépôt.*

Nous rappelons dans ce chapitre les principales propriétés des oxydes transparents conducteurs (TCO) et nous présentons les critères de choix d'oxyde de zinc : ZnO . Nous décrivons également quelques notions sur les techniques de déposition des couches minces, et quelques applications de ZnO.

I.1 Couches minces

I.1.1 Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du μm , 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].

I.1.2 Etapes de formation et croissance d'une couche mince

Il y a toujours trois étapes dans la formation d'un dépôt en couche mince :

- 1) Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer.
- 2) Transport de ces espèces de la source vers le substrat.
- 3) Dépôt et croissance de la couche sur le substrat.

Ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou être superposées selon le processus suivi [2].

Dans le cas de dépôt en phase vapeur, la formation et la croissance des films élaborés par condensation à partir d'une phase gazeuse ou liquide, se décompose principalement en quatre étapes :

I.1.2.a La condensation

Près de la surface du substrat, la phase gazeuse attirée par les moments dipolaires et quadripolaires des atomes de surface, se condense. Les atomes sont alors physisorbés

(adatoms) et peuvent être soit désorbés et retourner à la phase gazeuse, soit interagir avec d'autres adatoms pour former un îlot stable chimisorbé.

Dans une approche purement cinématique où on ne tient pas compte de l'affinité chimique de la surface et des molécules de gaz, l'atome qui vient frapper la surface a une énergie cinétique incidente E_i (avant le choc) et E_{ac} (après le choc). Le choc peut être élastique ($E_i = E_{ac}$) ou inélastique ($E_{ac} < E_i$).

Si après le choc, l'énergie E_{ac} est supérieure à l'énergie de désorption, l'atome sera réfléchi par la surface ; dans le cas contraire, on aura adsorption de l'atome sur la surface.

I.1.2.b La nucléation

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

I.1.2.c La coalescence

Une première étape de coalescence correspond à la croissance des îlots stables par absorption des plus petits par les plus gros. Cette étape se distingue d'une deuxième étape plus rapide de coalescence à grande échelle où les îlots, ayant atteint une densité critique s'aplatissent pour augmenter leur surface de couverture et se joindre les uns aux autres.

Si la probabilité pour que tous les îlots sur le substrat soient de même orientation est faible, la coalescence produit un dépôt polycristallin, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe [3].

I.1.2.d La croissance

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

I.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 I.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) [4] et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE) [5],

tandis que les méthodes de spray pyrolyse [6-7], sol-gel [8-9], spin-coating [10] et dipcoating [11] emploient des solutions comme précurseurs.

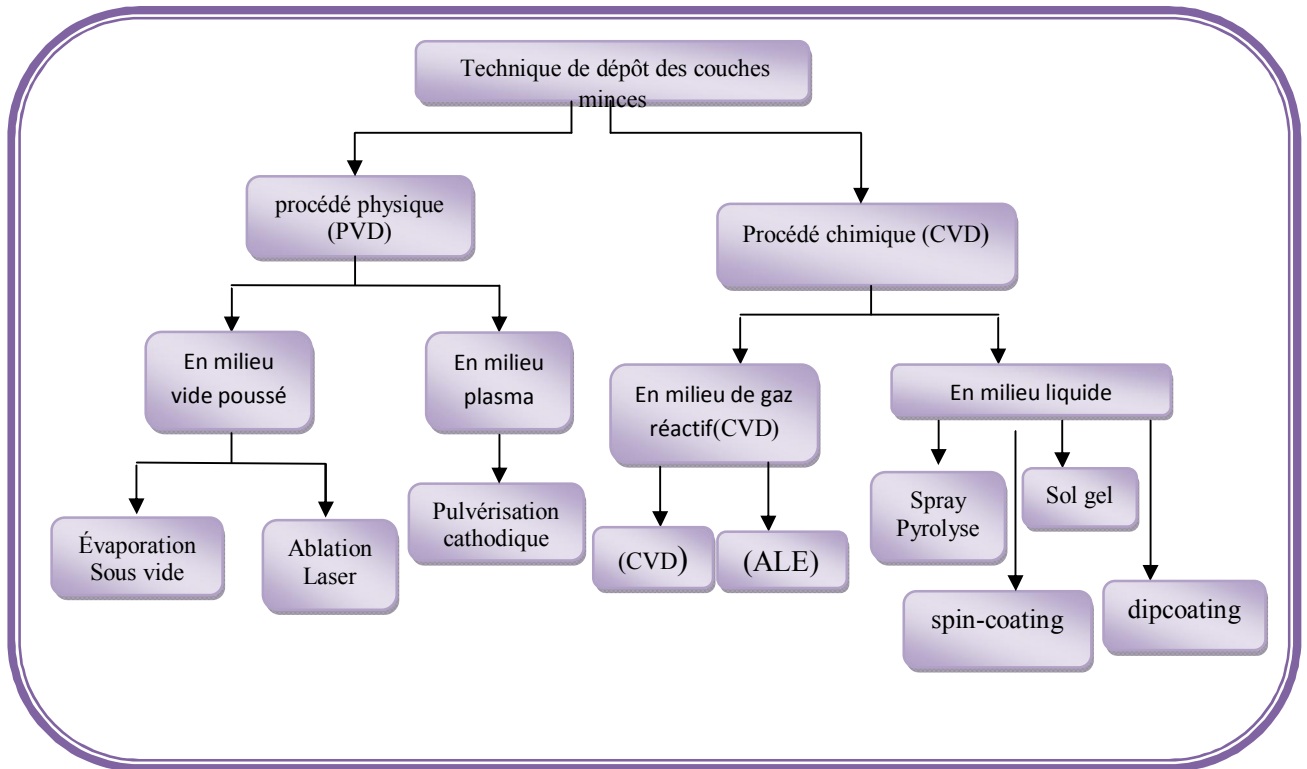


Figure I.1. Classification des procédés de dépôt de couches minces [12].

I.3 Les Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)

La découverte des TCO remonte au début du vingtième siècle, quand Bädeker [13] a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge luminescente étaient à la fois conductrices et transparentes. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure après un siècle un sujet d'actualité. De nombreux matériaux TCO sont apparus ensuite, citons-en Particulier: In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Cd_2SnO_4 , CdSnO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), $\text{ZnO}:\text{Al}$, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{SnO}_2:\text{Cd}$, $\text{SnO}_2:\text{F}$, CdInO_x , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$...etc. L'obtention de tels matériaux, présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important [14].

Un des facteurs illustrant l'activité liée à une recherche spécifique est le nombre de publications éditées par année portant sur ces matériaux. La figure (I.2) montre l'évolution des publications concernant l'oxyde de zinc, depuis les années 97 jusqu'en 2008 [15]. Cet oxyde métallique est le plus étudié car il a démontré les meilleures propriétés. L'explication peut venir du fait que l'oxyde de zinc est aussi utilisé dans de nombreuses applications

optoélectroniques telles que les diodes électroluminescentes (LED) émettant dans les UV. Les deux autres oxydes sont principalement étudiés comme électrodes transparentes. Néanmoins, de nombreux autres oxydes métalliques existent avec des propriétés plus ou moins similaires.

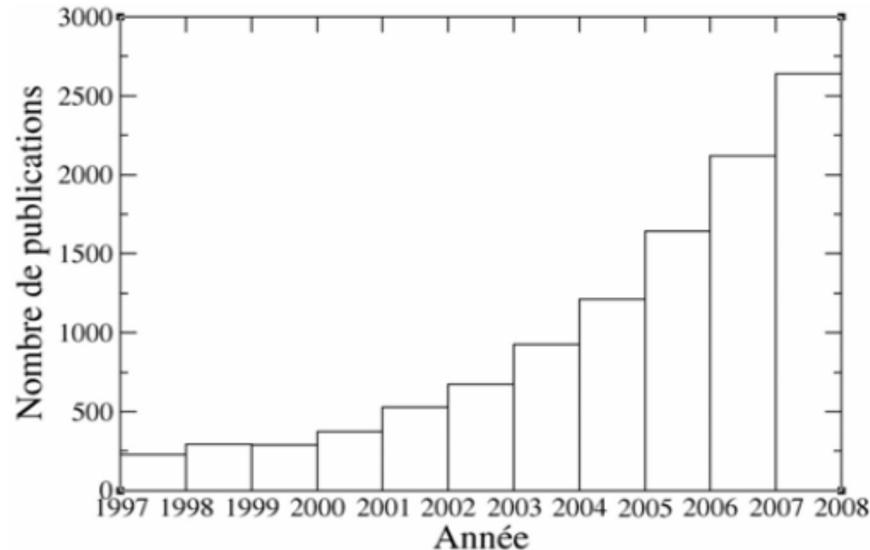


Figure I.2. Publications comportant « ZnO » dans leur titre et référencées par l'ISI Web of Knowledge[16].

I.3.a Définition d'un matériau TCO

Un excellent TCO 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 TCO les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium [17]. 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 [17].

I.3.b Les propriétés des TCO

I.3.b.1 Les propriétés optiques

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des TCO. 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.

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. λ_p , qui est appelée longueur d'onde de plasma, nous donne la fréquence de plasma ω_p :

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

où : c : la célérité de la lumière

Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [18].

I.3.b.2 Les propriétés électriques

- **Conductivité :**

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCO. La conductivité σ s'exprimant en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ est le produit de la densité de porteurs de charges n_v en cm^{-3} , de la mobilité μ de ces charges en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et de la charge électrique élémentaire de l'électron q (formule I.2). La résistivité ρ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en $\Omega \cdot \text{cm}$.

$$\sigma = q \cdot n_v \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \quad (I.2)$$

Une propriété électrique de surface importante dans le domaine des TCO est la résistance surfacique R_s définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche suivant la relation :

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (I.3)$$

Les propriétés intrinsèques de certains TCO en font des conducteurs de type n. L'oxyde d'étain et l'oxyde d'indium déposés en couche mince présentent une structure substoechiométrique. Des vacances d'oxygène notées V_O apparaissent pendant la croissance

de la couche. L'oxyde d'étain intrinsèque se note parfois SnO_{2-x} pour symboliser cet effet. Les vacances d'oxygène créent des niveaux situés juste sous la bande de conduction. L'ionisation de ces niveaux libère des électrons dans la bande de conduction et augmente alors la conduction. Pour l'oxyde d'étain, la première ionisation a une énergie de 30 meV sous BC et de 140 meV pour la double ionisation de la valence [19-20]. Ce phénomène se produit même à température ambiante et donne des couches non dopées avec des résistivités assez faibles : $\rho_{\text{SnO}_2} \approx 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ [21] et $\rho_{\text{In}_2\text{O}_3} = 2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ [22]. De plus, des études menées par l'équipe d'A. Zunger [23] ont permis de mettre en évidence la participation d'atomes d'étain interstitiels Sn_i à la conduction de SnO_2 . Pour l'oxyde de zinc, la conduction intrinsèque est engendrée par le zinc interstitiel Zn_i . Son niveau est plus proche de BC que le niveau de V_o [24].

- **Dopage type n :**

Afin d'améliorer la conductivité des matériaux, le nombre de porteurs de charges est augmenté par le dopage. Selon le matériau ou le type de dopant, le dopage peut être de substitution, de vacances ou d'implantations interstitielles. Dépendant de la valence des dopants ou des sites d'implantations, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type *n* ou *p*.

Le dopage par substitution peut se faire sur le cation (le métal) ou l'anion (l'oxygène). Des paramètres tels que la solubilité solide du dopant dans le réseau du matériau hôte ou la taille du dopant, influenceront également la possibilité d'un dopage. Il existe de nombreux dopages par substitution du cation. L'oxyde d'indium peut être dopé par du molybdène [25] pour améliorer ses caractéristiques ou bien par des éléments comme le titane [26]. Cependant, énormément de travaux se tournent vers la recherche et la compréhension du dopage qui a donné les meilleurs résultats. Notons ainsi le dopage à l'étain donnant l'oxyde d'indium dopé étain : ITO [27]. La littérature relate peu de travaux concernant des études de dopage autre qu'avec l'étain. Le dopage de l'oxyde de zinc ZnO est possible avec de nombreux éléments tels que : Al [28], Ga [29], In [30], etc. Il en est de même pour le SnO_2 avec des éléments tels que Sb [31], Nb, Ta [32], ou des métaux de transitions Cu, Fe, Co et Ni [33], etc.

La liste des éléments n'est pas exhaustive et ils existent de nombreux travaux sur beaucoup de sortes de dopage. Des exemples d'étude sur le co-dopage se trouvent dans la littérature comme par exemple le co-dopage Al-Ti du ZnO [34].

Les dopages par substitution de l'anion oxygène sont plus rares. Or, le dopage au fluor est l'un des meilleurs dopants pour SnO_2 [35]. Pour ZnO, des recherches sont menées sur des dopages au fluor mais aussi au bore [36] ou encore au lithium [37].

En effet, un niveau de dopant est créé sous BC et l'augmentation de dopage développe une bande d'énergie chevauchant la bande de conduction. Ainsi, un grand nombre d'électrons participent à la conduction, d'où l'augmentation de la conduction par dopage.

- **Dopage type p :**

Le dopage de type *p* reste, quant à lui, encore controversé. Comme vu précédemment, les TCO tels que le SnO₂ ou le ZnO sont intrinsèquement de type *n*. Un calcul théorique réalisé par Zhang et al. Confirme cette tendance [38]. Néanmoins, depuis quelques années, de plus en plus de travaux expérimentaux portent sur les couches minces de TCO de type *p* grâce à différents dopages : ZnO:N [39], ZnO:Al-N [40], SnO₂:Sb [41] etc. L'avènement de TCO de type *p* ouvrira la porte à une électronique transparente. Une des voies possibles sera peut être celle des TCO à structure delafossite [42] comme CuAlO₂, une découverte de l'équipe d'Hosono [43].

I.3.b.3 Corrélations des propriétés optiques et électriques

Les paramètres optiques des TCO sont affectés par les propriétés électriques du matériau. En effet, la fréquence de plasma présentée ci-dessus n'a pas une valeur fixe mais peut varier en fonction de la concentration des porteurs. Elle est définie suivant la relation :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_p \cdot q^2}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r m^*}} \quad (I.4)$$

À cette fréquence, les valeurs du coefficient de transmission et de réflexion sont égales. Ainsi, la réflexion infrarouge peut être ajustée selon la demande de l'application.

Pour un TCO typique tel que l'oxyde d'étain, la fréquence de plasma a été calculée avec une concentration de porteurs moyenne de $n_p = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. La masse effective de l'électron m^* vaut $m^* = 0.3m_0$ avec m_0 la masse de l'électron au repos où ϵ_r la permittivité, relative de SnO₂ vaut $\epsilon_r = 9.6$ d'après Batzill [44]. Le calcul donne une longueur d'onde de plasma correspondante du SnO₂ de $\lambda_p = 5.67 \mu\text{m}$.

De même l'indice de réfraction est lié aux propriétés électriques et plus précisément à la concentration de porteurs. En combinant la relation de la fréquence de plasma et celle de l'indice de réfraction, nous avons la relation reliant les deux paramètres optiques et électriques soit $n^2 \propto (n_p / \omega^2)$. En général, l'indice de réfraction des TCO est compris entre 1.7 et 2.2 pour les longueurs d'onde du visible. Par exemple, $n = 2.1$ (à 500 nm) pour du SnO₂ non dopé déposé à 450°C [45].

Pour des TCO dopés, un changement apparaît dans la valeur de λ_g . En effet, pour de fortes concentrations de dopage, les spectres de transmission sont décalés vers les énergies les plus hautes du spectre électromagnétique, soit vers des longueurs d'onde plus basses. Ce décalage se traduit par une augmentation de la valeur du gap. Cette différence est exprimée par la valeur de ΔE_g et s'exprime suivant la relation :

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8m^*} (3n/\pi)^{\frac{2}{3}} \quad (I.5)$$

Ce décalage vers les hautes longueurs d'onde est connu sous le nom d'**effet Moss-Burstein**.

I.4 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 puisque l'avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques, et très abondants sur Terre.

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 [47], le tableau suivant présente les propriétés fondamentales d'oxyde de zinc :

Paramètre	Unité	ZnO
Minérale	–	Zincite
E _g	ev	3,4 (direct)
Réseau	–	Hexagonal
Structure	–	Wurtzite
Espace de groupe	–	P6 ₃ mc
a, c	nm	0,325 ; 0,5207
Densité	g cm ⁻³	5,67
Mohs Hardness	[50]	4
T _{vp} (à 10 ⁻³ Pa)	°C	208
ΔH _f	ev	3,6
Dopants extrinsèque commun type-N	–	B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Y, Sc, Ti, Zr, Hf, F, Cl

Tableau I.1 propriétés fondamentales d'oxyde de zinc [46].

I.4.a Propriétés générales du ZnO

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 [48].

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. [49-50].

I.4.a.1 Propriétés cristallographiques

L'oxyde de zinc peut cristalliser selon trois formes: la structure wurtzite hexagonale, la structure zinc blende et la structure rocksalt cubique (NaCl), figure (I.3.a).

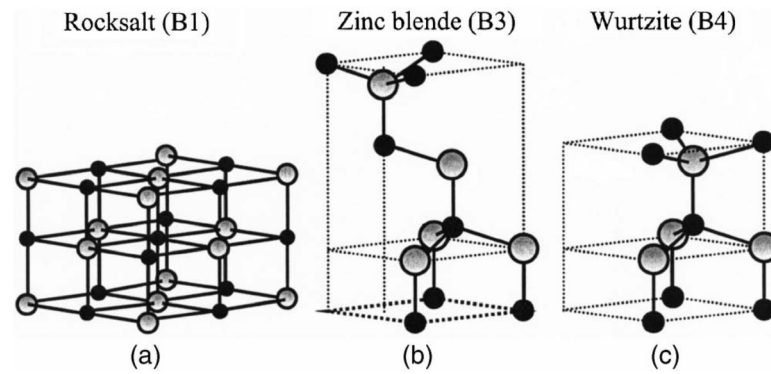


Figure I.3.a. Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) rocksalt cubique, (b) zinc blende, (c) hexagonale wurtzite. Atomes de zinc en gris et oxygène en noir.

Le ZnO dans la structure zinc-blende ne peut être stable que si la croissance du film est sur des substrats cubiques, la structure rocksalt peut être synthétisée à haute pression (au-dessus de 10 Gpa à température ambiante). Dans les conditions ambiantes Wurtzite hexagonale est la structure la plus stable thermodynamiquement [51].

L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline $P6_3mc$. Il se cristallise en un réseau hexagonal de type Wurtzite [52-53] ; La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont [87] : O^{2-} : (0; 0; 0); (2/3; 1/3; 1/2) ; et Zn^{2+} : (0; 0; 3/8); (2/3; 1/3; 7/8)] ,dans lequel les ions d'oxygènes O^{2-} sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc Zn^{2+} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (Voir Figure I.3.b).

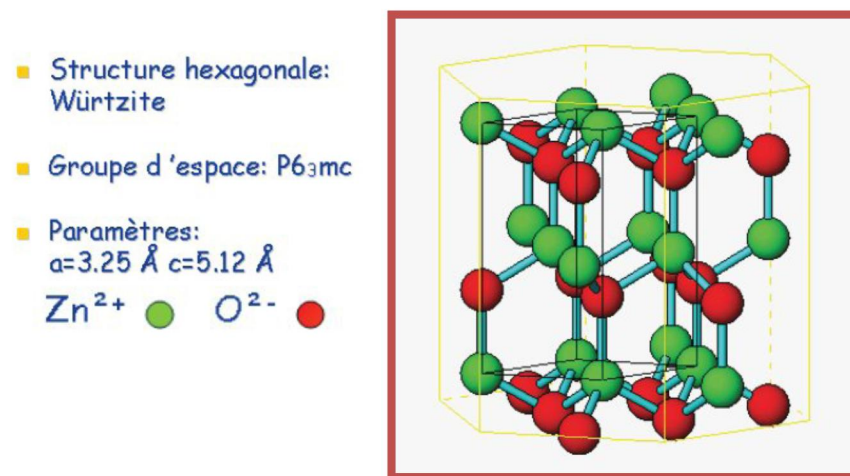


Figure I.3.b. Structure cristalline du ZnO [54].

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 [55]. Ces constantes déterminent la position relative des sous-réseaux de l'anion O^{2-} et du cation Zn^{2+} . La coordonnée u est définie par la relation suivante :

$$U = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2} \quad (I.6)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (I.7)$$

La condition de stabilité de cette structure est donnée par la relation suivante :

$$0,225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0,414 \quad (I.8)$$

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 :

$$R_a + R_c = \frac{3c}{8} \quad (I.9)$$

Avec
$$\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \quad (I.10)$$

Et
$$2R_a < a \quad (I.11)$$

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

$$\frac{R_a}{R_c} \leq 0,414 \quad (I.12)$$

Dans le tableau (I.2), 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 [56], 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 [57].

Réseau		Hexagonal Wurtzite	
Paramètres de maille		a = 3,2499 Å c = 5,2060 Å	
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} , (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 Zn^{2+} = 0,06 Å	O neutre = 0,66 Å O^{2-} = 1,38 Å
	Liaison ionique	Zn^{2+} : 0,70 Å Zn^{2+} : 0,78 Å Zn^{2+} : 0,60 Å	O^{2-} : 1,32 Å (Pauling) [58] O^{2-} : 1,24 Å (Goldsmith)[59] O^{2-} : 1,38 Å (Shannon) [60]
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		Zn^{2+} = 0,74 Å O^{2-} = 1,24 Å	

Tableau I.2 Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [55].

I.4.a.2 Propriétés optiques

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau.

Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau a la qualité d'un diélectrique. Le cas échéant, le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption interbandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la

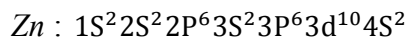
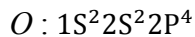
réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction.

Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite.

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2,0 [61]. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1,7 et 2,2 suivant les auteurs [62-63]. L'amélioration de la stoechiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [64-65].

I.4.a.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.4) illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états $2P$ de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états $4S$ du Zinc [66].

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

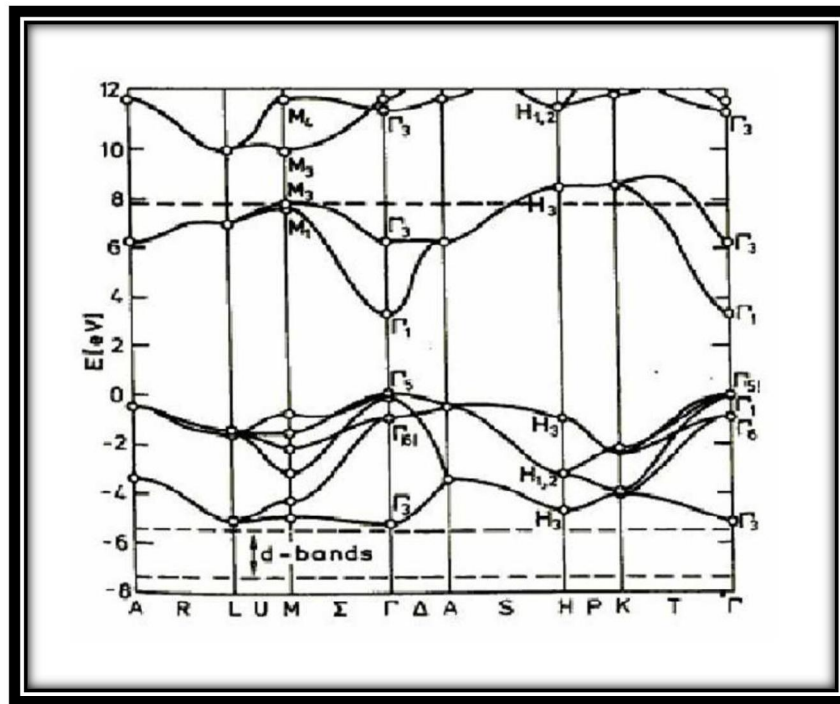


Figure I.4. Structure de bande du ZnO en utilisant le pseudo-potential de O^{6+} . (La référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) [66].

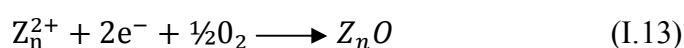
I.4.a.4 Propriétés électriques

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 stoechiométrie (ou défauts dans la structure).

Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Srikant et Clarke [67] annoncent que le gap d'énergie du ZnO à la température ambiante est de $3,3 \text{ eV}$, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à $3,15 \text{ eV}$ explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement $3,2 \text{ eV}$) est souvent rapportée. Ainsi, le gap à température ambiante du ZnO est compris entre $3,2$ et $3,3 \text{ eV}$.

Une conductivité élevée ($>5.10^3 \Omega^{-1}.cm^{-1}$) est possible dans le ZnO de type n , en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [68]. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à $30 \text{ cm}^2 / V.S$. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de $\sim 200 \text{ cm}^2 / V.S$.

La réaction de formation (stoechiométrie) 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 [69].

I.4.a.5 Domaines d'application des couches minces de ZnO

De nos jours, l'utilisation des couches minces de ZnO est devenue fréquente, ses propriétés sont très intéressantes ce qui laisse entrevoir un grand champ d'applications. Que ce soit en électronique, en optique, en chimie, ou en mécanique, le ZnO en couche mince occupe désormais une place de choix. Dans ce qui suit, nous citons quelques unes de ses principales applications

I.4.a.5.1 Cellules photovoltaïques

Dans une cellule photovoltaïque une couche mince de ZnO sert de contact transparent ou de couche réfléchrice ou encore sert à éviter tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact de la cellule comme le montre l'exemple suivant d'une photopile de CIGS (Figure I.5).

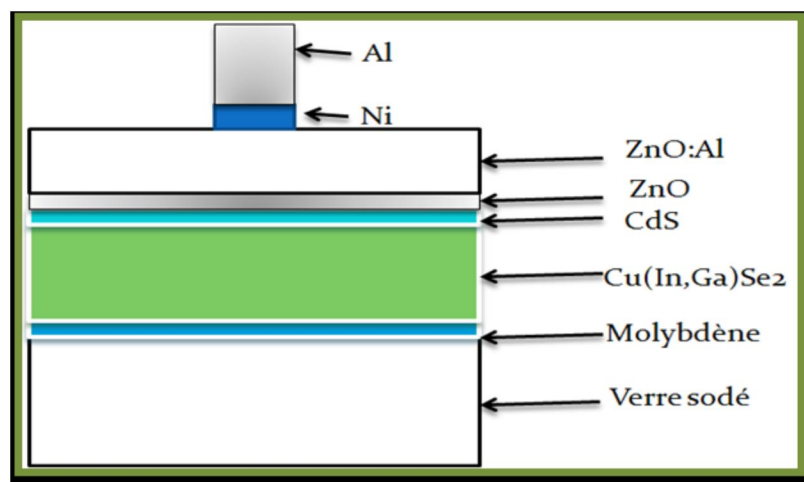


Figure I.5. Schéma d'une cellule à base de CIGS utilisant le ZnO [12]

Cette figure nous permet de constater que deux couches de ZnO sont utilisées, une pure et l'autre dopée à l'aluminium. La couche de ZnO intrinsèque, donc non-conductrice, évite tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact supérieur. Cette couche pourrait être évitée si on dépose une couche tampon (CdS par exemple) plus épaisse. Quant à la couche dopée, elle sert de contact transparent, car pour qu'elle soit utilisable dans une telle structure, la couche de ZnO doit être simultanément transparente et conductrice c'est-à-dire un TCO (transparent conductive oxide).

I.4.a.5.2 Photodétection

Les détecteurs de rayonnement sont des convertisseurs d'information. Un photodétecteur absorbe un signal optique et le transforme en signal thermique, mécanique ou dans la majorité des cas en signal électrique.

Une cellule photoconductrice est constituée d'un semi-conducteur photosensible placé entre deux électrodes sur lesquelles une différence de potentiel est appliquée. Quand la surface du photoconducteur est éclairée par des photons d'énergie suffisante, la densité des charges libres augmente par effet photoélectrique.

Les technologies d'imagerie électronique sont basées sur la détection photonique.

Ziqiang Xu et al [70], ont réalisés un photodétecteur UV basé sur le ZnO en couche mince déposé sur silicium et élaboré par sol-gel, en utilisant l'Or (Au) comme contact métallique. Sous illumination un photocourant de 44.89 μA est généré à 6V [71].

I.4.a.5.3 Diodes électroluminescentes

Une diode électroluminescente (LED: Light Emitting Diode) est un composant optoélectronique transformant l'électricité en lumière.

Selon Chen et al.[98], le ZnO est capable de générer de la lumière mieux que le GaN, le tableau (I.3) montre que pour la même structure, des constantes de mailles et un gap optique proches, le ZnO et le GaN diffèrent considérablement dans l'énergie de liaison des excitons, de ce fait majeur le ZnO possède intrinsèquement un potentiel d'émission lumineuse plus importante que le GaN.

Matériau	Structure cristalline	Constante de maille a (\AA) c (\AA)	Gap (eV)	Energie excitonique (eV)
ZnO	Wurtzite	3.249 5.207	3.37	60
GaN	Wurtzite	3.189 5.185	3.39	21

Tableau I.3 Propriétés du ZnO et du GaN [71].

Afin d'améliorer l'extraction de la lumière, deux approches sont actuellement utilisées sur les couches de ZnO. L'approche cristaux photoniques, permet de moduler périodiquement l'indice de réfraction par l'expulsion de certaines longueurs d'ondes. L'approche texturation de surface en créant des nano-colonnes sur la surface, ce qui donne une extraction estimée à 70%.

I.4.a.5.4 Oxyde transparent conducteur

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau qui fait partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). La non-toxicité et l'abondance sur 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.

Enfin, le ZnO est devenu un concurrent redoutable pour l'ITO, il est désormais utilisé comme substrat dans beaucoup de dispositifs comme les OLEDs (organic light emitting diodes), les cellules solaires,... etc [71].

I.4.a.5.5 Capteur de gaz

La détection de gaz est basée sur l'effet de l'interaction gaz-solide et plus particulièrement sur l'adsorption des molécules de gaz (adsorbat) par la surface de la couche (adsorbant), suite à cette interaction des réactions d'oxydoréduction se produisent à la surface du matériau et font varier la conductivité électrique du détecteur. Alors, on peut définir un capteur de gaz comme étant un composant dont au moins une de ses propriétés physiques (généralement la conductivité électrique) change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux [72].

La détection de gaz est devenue un outil très important aussi bien dans l'industrie que dans la vie quotidienne. La figure (I.6) présente des exemples d'utilisations de détecteurs de gaz dans le quotidien.

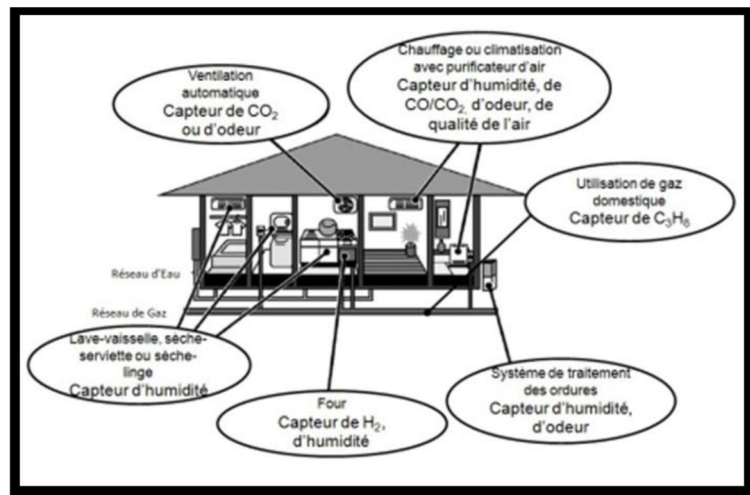


Figure I.6. Utilisation de détecteurs de gaz au quotidien [72].

I.4.a.5.6 Photoprotecteur (polycarbonate)

A. Moustaghfir [47], a étudié le polycarbonate de bisphénol-A (PC). Ce dernier lorsqu'il est exposé à la lumière solaire, subit une importante dégradation de ses propriétés et jaunit. Afin de remédier à ce problème un filtre ultraviolet doit être utilisé. Des revêtements d'oxyde de zinc ont été réalisés par pulvérisation cathodique, car ce matériau possède des propriétés qui permettent de protéger photochimiquement le PC tout en maintenant sa transparence. De plus, le ZnO est transparent dans le visible et absorbe les radiations ultraviolettes au-dessous de 380 nm.

I.4.a.5.7 Capteur piézoélectrique

En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les couches minces de ZnO sont utilisées comme détecteur de pression.

La piézoélectricité est un processus physique réversible et on distingue : L'effet piézoélectrique direct où, sous l'action d'une déformation mécanique le matériau voit sa polarisation électrique variée. Ainsi, en appliquant une force sur les faces d'une lame piézoélectrique, il apparaît une d.d.p proportionnelle à la force appliquée. Ceci, permet de mesurer des grandeurs physiques telles que : l'accélération, la pression...etc. On a alors un capteur piézoélectrique. L'effet piézoélectrique inverse est obtenu lorsqu'on applique un champ électrique sur le solide celui-ci se déforme.

La figure (I.7) présente un dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO.

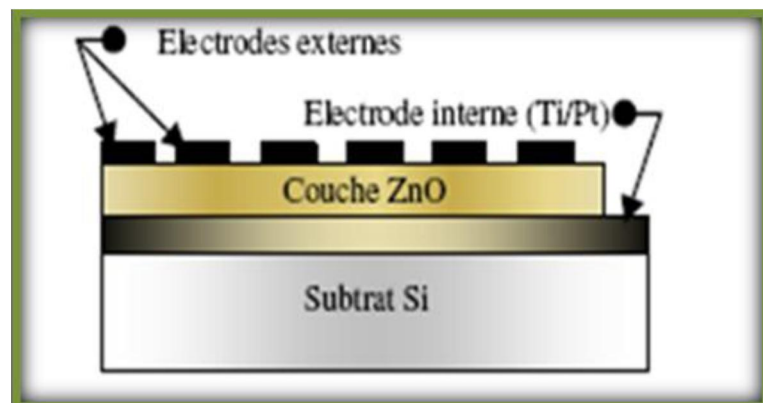


Figure I.7. Dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO [51]

Pour que le ZnO soit performant comme capteur piézoélectrique, il est nécessaire que les cristallites formant la couche de ZnO soient orientées suivant l'axe (c), pour cela les conditions expérimentales et particulièrement le traitement thermique doivent être optimale.

I.4.a.5.8 Photocatalyseur

Un catalyseur, est une substance généralement un semi-conducteur qui augmente la vitesse d'une réaction chimique. La photocatalyse se produit au niveau du catalyseur suite à l'absorption de photons d'énergie supérieure au gap, des paires électrons-trous sont créées dans le semi-conducteur, respectivement des photoélectrons dans la bande de conduction et des photo-trous dans la bande de valence. Ces porteurs de charges ont une durée de vie limitée. Ils peuvent soit se recombiner suivant divers mécanismes soit diffuser en surface du semi-conducteur du fait du gradient de potentiel provoqué par la courbure des bandes.

L'énergie la plus basse de la bande de conduction définit le potentiel de réduction des photoélectrons tandis que l'énergie la plus haute de la bande de valence détermine la capacité oxydante des photo-trous. Simultanément, se produit le transfert de molécules vers la zone interfaciale, puis la diffusion de celles-ci et enfin leur chimisorption sur un site actif de la surface du catalyseur. Des réactions d'oxydoréductions sont alors possibles. La particule adsorbée est photo-réduite si elle présente un potentiel supérieur à celui des photo-électrons. Dans le cas contraire, elle peut-être photo-oxydée si son potentiel est inférieur à celui des photo-trous [71].

Les matériaux catalyseurs les plus employés sont des semi-conducteurs à large bande interdite, bien souvent des oxydes ou des sulfures (TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CdS , ZnS , ...) [73,74]. De ce fait, l'énergie potentielle des porteurs de charges photogénérés dans la bande de conduction et de valence est en accord avec les potentiels électrochimiques de couples redox (O_2 , H_2O , OH et composés organiques) et peuvent réagir via des réactions d'oxydo-réduction.

I.5 Influence du procédé de dépôt sur les propriétés des couches ZnO

Sur le tableau ci-dessous, nous résumons les caractéristiques de ZnO obtenues selon différentes méthodes d'élaboration.

Technique utilisée	Dopage (%wt)	Gap Eg(eV)	Energie d'urbach EU (meV)	Indice de réfraction Nf	Conductivité (Ωcm) ⁻¹	Année
Spray Ultrasonique [41]	ZnO:Al	3,31 – 2,8	/	/	0,01 – 0,17	2004
Sol-Gel [42]	ZnO:Al	/	/	1,94 – 1,71	7,1. 10 ⁻⁵ - 4.10 ⁻⁴	2005
Sol-Gel [43]	ZnO :Zr	3,3 – 3,27	143 - 167	/	2,94 – 13,88	2003
Sol-Gel [44]	ZnO :Ga	/	/	/	10 – 140	2002
Ablation Laser [45]	ZnO:Al	3,4 – 3,3	50 - 110	/	10 – 140	2003
Spray ultrasonique [75]	/	3,224 - 3,27	0,07 - 0,221	1,449	2,3	2010
Spray Pyrolyse. [76]	/	3,32 – 3,45	0,184 – 0,228	/	0,0775 - 0,4608	2008
Procédé Pyrosol [46]	ZnO:In	~ 3,3	/	1,9 - 2,1	0,033 - 100	1992
Spray ultrasonique [66]	ZnO (0%)	3,4	294	1,46	0,2	2007

Tableau I.4 Tableau récapitulatif des propriétés des couches ZnO élaborées par différentes techniques.

Nous avons vu dans ce chapitre que la réalisation de dépôt de ZnO peut se faire par différentes techniques, mais la qualité n'est pas toujours la même. Il faut donc se rendre à l'évidence qu'il n'existe pas un ZnO unique, mais une famille ; dont les propriétés varient entre les limites plus ou moins définies. Les résultats les plus variés ont été rapportés, selon la technique utilisée et l'auteur [77]. Même pour une méthode de dépôt donnée, les écarts entre

les propriétés mesurés dans différents laboratoires sont souvent considérables. Ceci peut être causé soit par les différences dans les géométries du banc de dépôt soit par les paramètres de contrôle. C'est dans ce contexte que se situe notre travail de recherche et qui consiste à mettre au point un banc d'élaboration de couches minces utilisant la procédure de spray pyrolyse et à effectuer des dépôts de couches de ZnO pour montrer la fiabilité du banc expérimental et établir ses caractéristiques importantes en vue de l'optimiser. Pour valider tout cela, il est donc nécessaire de caractériser les couches obtenues et de comparer les résultats à ceux d'autres auteurs.

Chapitre II

Elaboration des couches minces de

ZnO par spray pyrolytique et

techniques de caractérisation

Dans ce chapitre nous portons un intérêt particulier à la technique de déposition que nous avons utilisé pour élaborer les films de ZnO , en l'occurrence celle d'un spray pyrolytique . Nous décrivons aussi les diverses méthodes adoptées pour les caractérisations de leurs propriétés : Structurales, optiques, et électriques.

II.A Elaboration des couches minces de ZnO par spray pyrolytique

II.A.1 Spray pyrolytique

II.A.1.1 Définition

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

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

Pour la **pyrolyse**, on note qu'elle a diverses définitions. Celle qui intègre les différentes descriptions est: "la pyrolyse est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tout autres oxydants, une dégradation de ses produits chimiques à des plus petites molécules volatiles" [78]. Définition identique à la décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé.

II.A.1.2 La pyrolyse

En fonction de la température du substrat, Spitz et Viguier [79] ont proposé différents modes de décomposition des gouttelettes de l'aérosol (figure II.1).

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

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

Schéma C : le solvant s'évapore, le précipité fond et se vaporise (ou se sublime). Il y a alors diffusion des vapeurs vers le substrat et production d'une réaction en phase hétérogène lors du contact [76]. C'est le processus classique du dépôt chimique en phase vapeur. On peut remarquer qu'il est alors possible de définir, comme en CVD, une zone d'évaporation et une zone de réaction, la zone d'évaporation présentant, ici, un profil plus complexe, puisque le solvant doit être évaporé.

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

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

La distribution homogène en taille des gouttelettes obtenues par la pulvérisation ultrasonore permet, en ajustant convenablement la température du substrat, de se placer uniquement dans le cas C ; les couches obtenues sont alors adhérentes et de très bonne qualité [80].

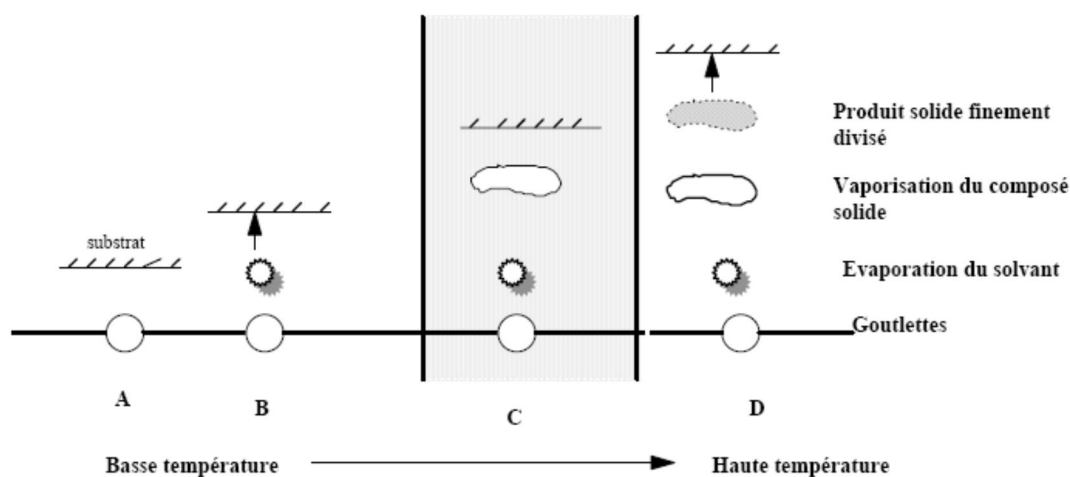


Figure II.1. Schéma de décomposition d'un aérosol en fonction de la température [76].

II.A.1.3 Principe général du procédé spray

Une solution de différents composés réactifs est déframmentée 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 [81]. L'expérience peut être réalisée à l'air libre si les constituants ne sont pas nocifs [82], et peut être préparée dans une enceinte sous un vide, environ, de 50 Torr dans le cas inverse [83]. Les étapes de la formation des films par la méthode pulvérisation pyrolytique « Spray pyrolysis » sont :

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 stoechiométrique 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 [84].

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) [85-86]. 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 [84].

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 [83].

b. Pulvérisation

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

- la pulvérisation pneumatique : la production du brouillard est réalisée par un gaz comprimé qui aspire et fait éclater le liquide.
- La pulvérisation ultrasonore : l'aérosol est généré à partir des vibrations haute fréquence produites au sein de la solution, et localisées vers la surface libre du liquide. Lorsqu'un faisceau d'ultrasons est dirigé vers une interface gaz liquide, il se forme un geyser dont la hauteur est fonction de l'intensité acoustique. Ce geyser s'accompagne de la production d'un aérosol, résultant des vibrations engendrées à la surface du liquide et de la cavitation à l'interface gaz liquide. C'est le procédé pyrosol [76].

Le choix de notre travail est la pulvérisation pneumatique.

c. 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 [81,84].

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) [87-88], ultrasonique [86], par gravitation [83]... etc.

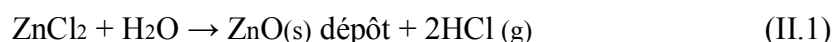
Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat sous l'effet de la compression d'un gaz. La conduite de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du

matériau à déposer, tel que l'oxygène pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semiconducteurs composés, de l'azote N_2 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_2 et H_2 est employé en tant que gaz porteur [88].

d. Réaction chimique sur le substrat (dépôt)

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (400°C), dans des conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface de substrat. Ce phénomène se produit au-dessus d'une certaine température, appelée la température de Leidenfrost [89]. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de film fortement adhérent [89].

On note que la réaction de la décomposition, en phase gazeuse, de $ZnCl_2$ se produisant sur la surface de substrat est une réaction endothermique qui exige des températures relativement élevées pour la réalisation de la décomposition (pyrolyse) des solutions utilisées (gouttelettes) arrivant sur des substrats chauffés:



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.

II.A.2 Montages expérimentaux utilisés

Il s'agit d'un banc expérimental, réalisé au laboratoire d'électrodéposition de l'université de Biskra, un banc de dépôt de couches minces par pulvérisation pyrolytique « spray pyrolyse ». Ce dernier est constitué 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 dans un premier temps est montré sur la figure (II.2.a) :

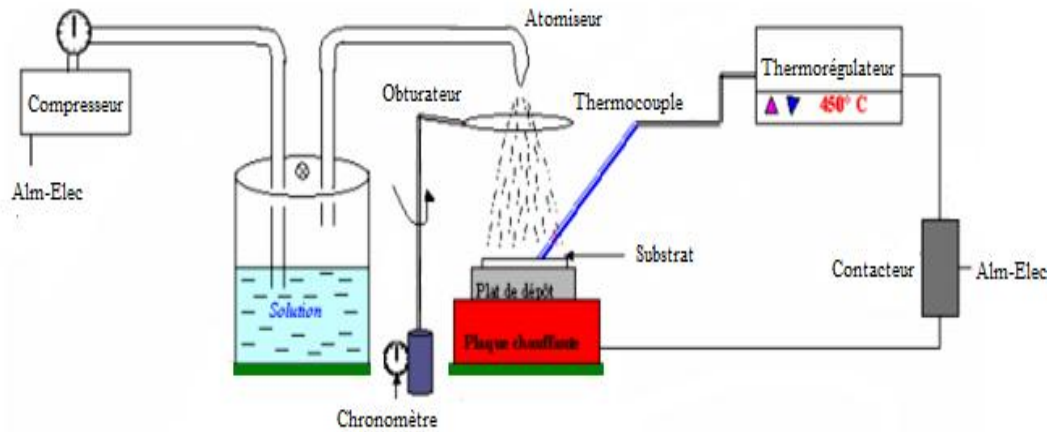


Figure II.2.a Montage expérimental du système de spray pyrolyse.

II.A.2.1 Eléments du montage

Les principaux éléments du montage sont :

- * **Un compresseur** qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable. Celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.

- * **Une enceinte** étanche et calorifugée qui constitue le porte solution. Elle est formée d'un cylindre (d'une capacité de 250 ml) ayant deux trous. L'un, relié au compresseur, assure l'arrivée de l'air et l'autre c'est un collecteur qui est relié au bec d'éjection des gouttelettes. L'ensemble est placé sur un élévateur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.

Pour éviter l'augmentation de la pression interne, ce qui risque d'empêcher la volatilisation des gouttelettes, un petit trou fermé par une vis, joue le rôle d'une valve.

- * **Un atomiseur** ou un nébuliseur (bec), qui, sous l'effet de la pression, permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelettes très fines.

- * **Un chronomètre** ou une minuterie qui permet de vérifier la durée du dépôt.

- * **Une porte substrat** qui est formé par une plaque chauffante (résistance électrique) dont la température peut être réglée à l'aide d'**un thermostat** et **un thermocouple**.

Dans d'autres systèmes; les substrats sont placés sur un bain liquide d'étain dont la température est commandée électroniquement [90].

- * **Les autres éléments sont:** matériels (équipement) de contrôle et de mesures, obturateur, transformateur (12V), contacteur et un circuit électrique pour l'alimentation du système.

Dans un deuxième temps on a essayé d'améliorer le dispositif mis aux point, où on a évité l'utilisation de l'enceinte, pour éviter les problèmes d'étanchéité et l'augmentation de la pression interne de l'enceinte, en utilisant le schéma de principe figure (II.2.b).

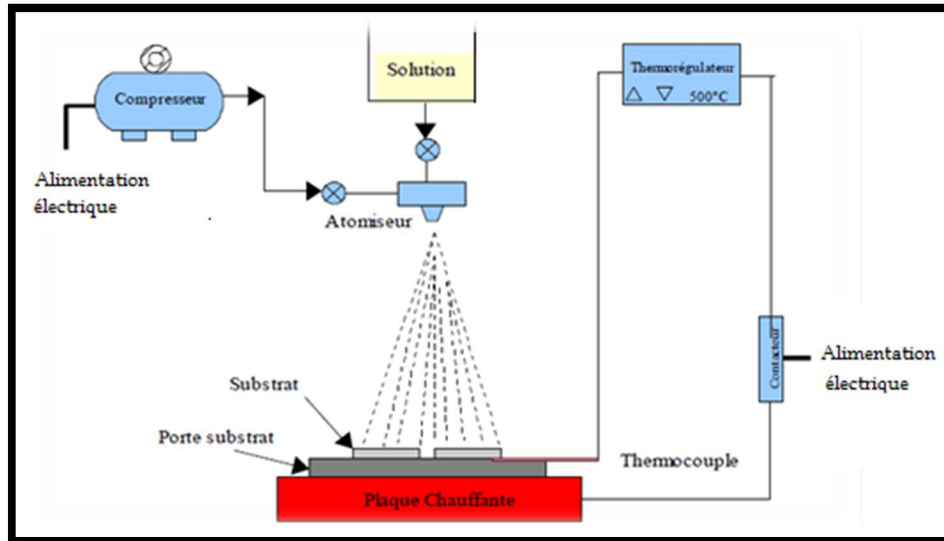


Figure II.2.b Montage expérimental du système de spray pyrolyse.

II.A.2.2 Procédure expérimentale

Avant de procéder aux dépôts des couches minces, nous avons commencé par une mise au point du banc de dépôt, figure (II.2) Celle-ci consiste à effectuer, pour chaque dispositif du système, un essai de fonctionnement et parfois son étalonnage. Le but de ce travail préliminaire est l'optimisation de notre système.

Après sa préparation, selon la composition souhaitée, la solution de précurseur est véhiculée jusqu'au bec à l'aide d'un compresseur (*JUN- AIR* de type 6-S). L'air (propre et déshuilé), en tant que gaz porteur, est injecté au fond de récipient porte solution. Le gradient de pression entre ce dernier et l'atmosphère provoque un mouvement de la solution jusqu'au bec. Ce dernier pulvérise, mécaniquement, le liquide en fines gouttelettes et donne au jet la forme et l'angle optimums pour l'application souhaitée. Les gouttelettes sont pulvérisées sur un substrat de verre chauffé sur lequel le dissolvant (volatil) s'évapore et ne reste que le composé formant la couche mince. La température de substrat est mesurée par un thermocouple Fer-Constantan de type J, pour une température de 400°C, la précision est de $\pm 3^\circ\text{C}$. Ce thermocouple est maintenu grâce au plateau qui forme le porte substrat.

L'ensemble est posé sur une plaque chauffante (résistance 1000 watts). La régulation de la température du substrat est réalisée par un équipement de mesure ; Un thermostat numérique (**EC 3-133 ; EVERY CONTROL**) et un contacteur (**LC1 D09 SIEMENS** $I_{th}=25\text{A}$, **AC3 4KW**). Pour s'approcher du régime thermique permanent lors des dépôts, le plateau doit avoir une inertie thermique importante ce qui permet de conserver la même

température. Pour ce point, nous avons effectué des dépôts sur différents plateaux est ce pour choisir le meilleur matériau qui ne réagit pas avec les solutions utilisées, nous notons, d'après la littérature et nos expériences, que les plats de cuivre revêtis par le nickel sont les meilleurs.

II.A.2.3 Paramètres modulables

Il est important de citer les paramètres expérimentaux qui sont modulables et qui peuvent influencer la cinétique de croissance des couches, donc leurs propriétés.

La méthode spray pyrolyse est un processus empirique, les propriétés du précurseur, le débit ou pression du gaz porteur, les concentrations de la solution, la distance entre le bec et le substrat, le temps de dépôts et la température du substrat sont les paramètres de dépôt. Pour tout dépôt, la température et la molarité de la solution sont les deux principaux paramètres.

Dans cette technique, le changement dans les concentrations de la solution peut être employé pour contrôler, facilement, la taille moyenne des gouttelettes pulvérisées. Le contrôle du flux de la matière, relativement peu précis et difficile, permet d'uniformiser le flux de matière qui arrive sur la surface du substrat.

Dans ce travail d'optimisation de notre système; nous avons fait varier la pression de compresseur et la molarité de solution les paramètres cités ci-dessus (tableau II.1). Sauf que, d'après les références [91, 92, 93,94], le variable le plus important dans ce travail qui commande la résistivité (conductivité) des matériaux c'est la molarité de la solution et de la température du substrat.

On a varié la molarité de solution dans une large gamme de valeurs, pour abaisser suffisamment la résistivité (conductivité) des films de ZnO.

II.A.3 Expérimentation

II.A.3.1 Préparation des substrats

Les substrats utilisés sont des lames de verre de surface carrée $1,5 \times 2 \text{ cm}^2$ et d'épaisseur égale à 2mm, découpés par un stylo à pointe en diamant après elles subissent un nettoyage comme suit :

- Papiers hygiéniques.
- un bain d'eau distillée.
- un bain d'alcool (acétone).
- un bain d'eau distillée.
- un bain d'éthanol.
- Four.

Le dégraissage dans chaque bain duré dix minutes et il est suivi par un rinçage dans de l'eau distillée. On sèche la lame en la remontant très doucement du bain. On évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toutes contaminations, ce choix de verre est dû à deux raisons :

- a) Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films.
- b) Après le dépôt, l'échantillon (substrat + couche) va subir un refroidissement de la température de dépôt supérieur à 300 0C jusqu'à la température ambiante (~20 0C) ce qui causer à une compressibilité des deux matériaux constituant l'échantillon. Dans ce cas, ils ont des coefficients de dilatations très proches, d'où une minimisation des contraintes.

II.A.3.2 Préparation des solutions

Les précurseurs (par exemple, nitrates, acétates ou chlorures en métal) sont dissous dans l'eau distillée (dissolvant) pour donner le rapport molaire désiré. Dans notre travail, nous avons utilisé le précurseur suivant :

Le chlorure de zinc (**ZnCl₂**), sa masse moléculaire est **M=136,29** (g/mole).

Dans ce travail, nous avons préparé des solutions avec différentes concentrations en utilisant les moyens du laboratoire de chimie de l'université de Biskra, à savoir des tubes essais, pipettes, béchers, flacons, fiole Jauge, entonnoir, étuve, ... et une balance de type **PHYWE Sartorlub 1219 MP** avec une précision de $\pm 10^{-3}$ g.

II.A.3.3 Dépôt des couches

Le schéma du banc expérimental du procédé par spray pyrolyse est représenté dans la figure (II.2). L'air sec est employé en tant que gaz porteur, le volume de la solution utilisé est de 100 cm^3 . A la fin du dépôt; nous récupérons l'échantillon après un certain temps pour éviter sa trempe (refroidissement rapide).

Dans le but d'étudier l'influence des paramètres de dépôt sur les caractéristiques des couches ZnO nous avons réalisé une variété de séries d'échantillons. Les échantillons étudiés numérotés, correspondant aux paramètres de dépôt qui sont variés :

- Solution de base, nous avons utilisé la solution du chlorure de zinc (**ZnCl₂**) .
- Molarité de la solution du précurseur de 0,05 - 0,5 mole/l (tableau II.1).
- Pression de compresseur de 0,5 – 3 bar (tableau II.1).
- Température du substrat : 400°C.
- Temps de dépôt : 120 seconds.

Les autres paramètres sont gardés constantes (tableau II.1), la plupart de ces paramètres sont interdépendants entre eux. Les résultats relatifs à ces variations sont présentés par la suite :

La solution	échantillons		Température du substrat (°C)	Pression (Bar)	La molarité (mol/l)	La quantité de la solution (ml)	La pression (bar)
Le chlorure de zinc ($ZnCl_2$)	La série de molarité	M ₁	400	2	0,05	100	2
		M ₂	400	2	0,1	100	2
		M ₃	400	2	0,2	100	2
		M ₄	400	2	0,3	100	2
		M ₅	400	2	0,4	100	2
		M ₆	400	2	0,5	100	2
	La série de pression	Pr ₁	400	0,5	0,1	100	0,5
		Pr ₂	400	1	0,1	100	1
		Pr ₃	400	1,5	0,1	100	1,5
		Pr ₄	400	2	0,1	100	2
		Pr ₅	400	2,5	0,1	100	2,5
		Pr ₆	400	3	0,1	100	3

Tableau II.1 tableau récapitulatif des conditions expérimentales des 2 séries de dépôt réalisées.

II.B Techniques de caractérisation des couches minces de ZnO

II.B.1 Introduction

ZnO est un matériau très sensible aux conditions de préparation. Par conséquent il ne suffit pas de réaliser un banc de dépôt, aussi sophistiquée soit-elle, pour être certain d'obtenir un matériau ayant de bonnes propriétés optoélectroniques. Un réel travail d'optimisation est nécessaire pour définir les meilleures conditions de préparation, ce qui exige une analyse systématique (statistique) des propriétés optiques et électriques du matériau élaboré.

Donc pour l'étude de ZnO, il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, pour réaliser les buts de nos travail. C'est dans ces buts que ces couches ont été analysées par différentes techniques de caractérisations des matériaux.

La caractérisation des couches ZnO s'appuie sur des méthodes fortes variées :

- La diffraction de rayons X (DRX), pour la caractérisation structurale.
- La spectrophotométrie UV- VIS -NIR pour l'étude de la transmittance.
- La technique de quatre pointes pour les mesures électriques.
- La microscopie électronique à balayage (MEB) pour la morphologie des films.

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

II.B.2 Caractérisations optiques

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètre.

II.B.2.1 Spectroscopie UV-visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure (II.3), par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche de l'infrarouge (200-800nm). En exploitant ces courbes. Il est possible d'estimer l'épaisseur du film [95,96].

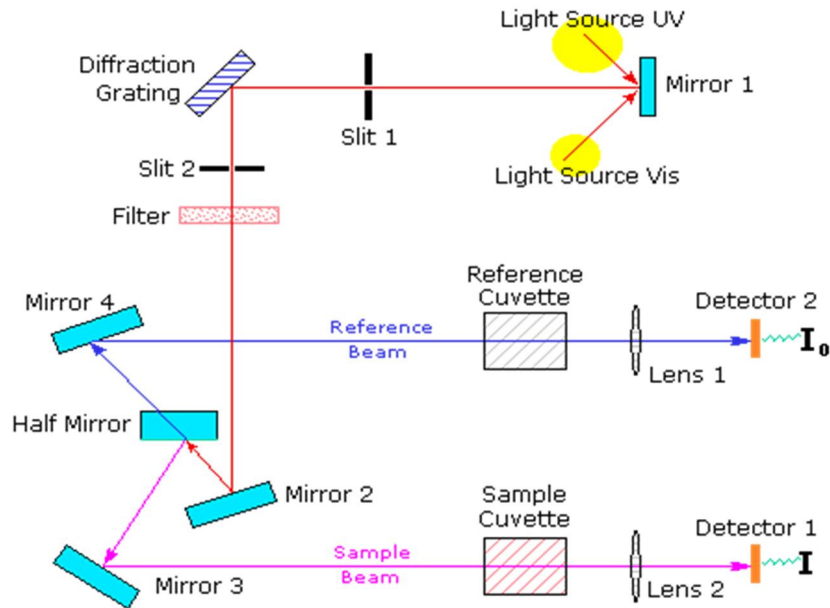


Figure II.3. Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [96].

II.B.2.2 Mesure de l'épaisseur

On mesure l'épaisseur d'un échantillon aussi par la Spectroscopie de transmission dans l'intervalle UV-visible. Etant donné que cette méthode permet d'obtenir d'autres informations que l'épaisseur, elle est décrite dans le paragraphe qui se rapporte à la mesure des propriétés optiques.

II.B.2.2.1 Les franges d'interférence

Une région de forte transparence, ou on a observé des franges d'interférence qui sont caractérisés, comme montré sur la figure (II.5), par les ondulations de la transmission, mais dans nos courbes de transmittance non pas des franges d'interférences c'est pour ça que nous avons utilisés le model ([Swanepoel-1983] par le programme OriginPro 8.5.1) pour estimer l'épaisseur de nos films.

Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la figure (II.4) .Les mesures et les techniques d'analyse sont comme suit :

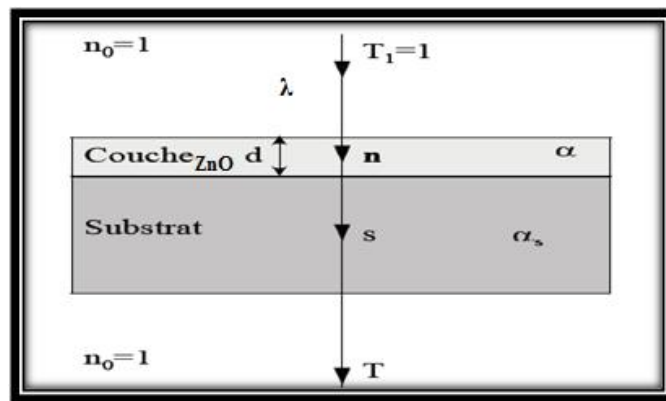


Figure II.4. Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais [66].

T est le coefficient de transmission, α est le coefficient d'absorption du film, λ est la longueur de la lumière incidente, n et s sont les indices de réfraction du film et de substrat respectivement et d représente l'épaisseur du film.

En utilisant les paramètres physiques définis dans la figure (II.5) et le spectre de transmission obtenu, nous pouvons déterminer l'épaisseur de la couche comme suit:

Dans le cas où la couche est épaisse d'une part et lisse d'autre part, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences comme on l'a déjà signalé avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde. Soit λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs, et $TM1$ et $TM2$, Les transmissions respectives, T_m la transmission du minima qui se trouve entre les deux (figure II.5). L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation [95,96] :

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

Les indices de réfraction n_1 et n_2 de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 sont tirés de la relation :

$$n = \left[N + (N^2 - S^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (\text{II.3})$$

S : indice de réfraction du substrat et $N_{1,2}$ peut être calculé par la relation

$$N = 2S \cdot \left[\frac{T_M - T_m}{T_M \cdot T_m} \right] + \left(\frac{S^2 + 1}{2} \right) \quad (\text{II.4})$$

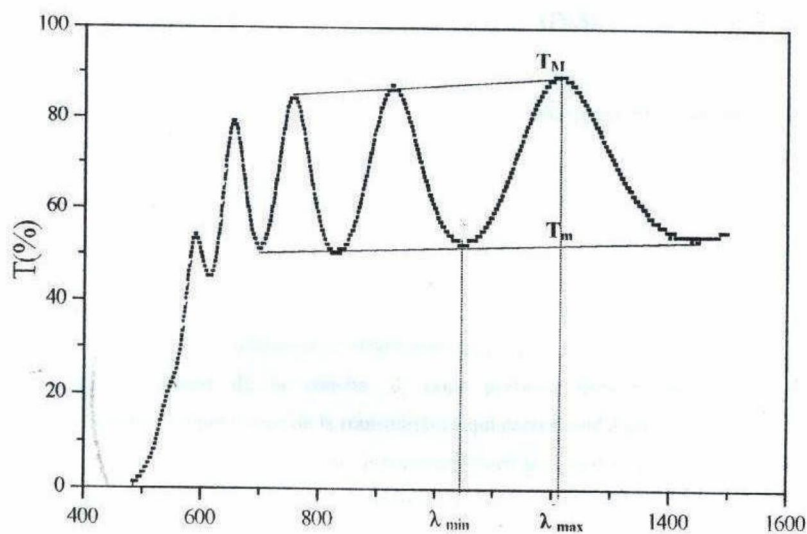


Figure II.5. Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur.

II.B.2.3 Mesure des propriétés optiques



Figure II.6. Image de la spectroscopie (UV-VIS) (UV-3101PC SHIMADZU) de l'université de Constantine

Les propriétés optiques du ZnO ont été mesurées à l'aide d'un spectromètre de transmission :

- La transmission des nos couches minces de ZnO a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis (UV-3101 PC –SHIMADZU) à double faisceau l'un pour la référence (le verre) l'autre à l'échantillon (le verre + la couche) ; la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde $\lambda=200$ à 800nm avec une résolution de 5nm .
- Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm).
- A partir d'un spectre de transmission obtenu dans ce domaine où les franges d'interférences sont dues aux réflexions multiples à l'intérieur de la couche analysée, on peut extraire l'épaisseur de l'échantillon.
- Par ailleurs, grâce aux interférences, nous pouvons déterminer l'indice optique dans le visible. Les mesures et les techniques d'analyse sont comme suit.

Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la figure (II.4).

Vu la fonction de transmission T, en utilisant les paramètres physiques définis dans la figure, l'indice de réfraction n de film est déterminé par les relations (II.3) et (II.4) [66]:

$$n = \left[N + (N^2 - S^2)^{1/2} \right]^{1/2}$$

$$N = 2S \cdot \left[\frac{T_M - T_{m_{12}}}{T_M \cdot T_{m_{12}}} \right] + \left(\frac{S^2 + 1}{2} \right)$$

Ou n : est l'indice de réfraction de la couche.

T_M : la transmittance maximale.

T_m : la transmittance minimale.

Dans notre cas, nous avons utilisé un substrat en verre qui a un indice de réfraction $S=1.45$. L'épaisseur du film est déduite à partir de la relation (II.2) :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)}$$

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption on fonction de la longueur d'onde.

On définit par la suite le gap optique E_g [66].

Selon la loi de Beer-Lamert :

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.5})$$

Ou

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad (\text{II.6})$$

d : épaisseur de l'échantillon.

T : transmission mesurée.

On constate qu'à partir d'un spectre de transmission dans le visible, on peut rapidement déterminer l'épaisseur du matériau n, λ et le gap optique [66].

II.B.2.3.a) Détermination de gap optique

Pour un gap direct tel que celui du ZnO, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{II.7})$$

A : constant.

E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$: L'énergie d'un photon

Ainsi, si l'on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ (sachant que $h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$) et que l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$) [66], on obtient la valeur de E_g (figure II.7).

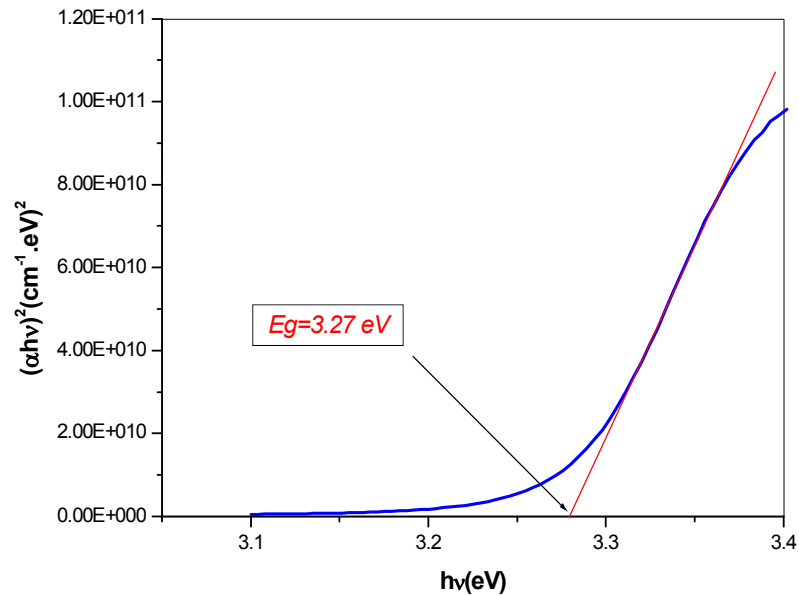


Figure II.7. Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ pour une couche mince de ZnO.

II.B.2.3.b) Détermination de l'énergie d'Urbach

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [15] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{II.8})$$

En traçant $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$, on peut accéder à la détermination de la valeur de E_{00} .

$$\ln\alpha = \ln\alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \quad (\text{II.9})$$

II.B.3 Microscope électronique à balayage



Figure II.8. Microscope électronique à balayage

(MEB) de type « JEOL, model JSM 6390LV Scanning Electron Microscope »

Cette technique est maintenant bien connue et utilisée dans beaucoup de laboratoires. Pour notre étude, les images MEB ont été obtenues dans un appareil « JEOL, model JSM 6390LV Scanning Electron Microscope » (Figure II.8) de Biskra et un autre MEB et de France. Le principe de fonctionnement est le suivant :

Dans une enceinte sous vide, un faisceau d'électrons focalisés balaie la surface de l'échantillon. En fonction de la nature physico-chimique de la surface, des électrons secondaires, rétro diffusés ou Auger sont émis, certains électrons sont transmis et d'autres encore donnent lieu à de la cathodo-luminescence et des rayons X (figure II.9).

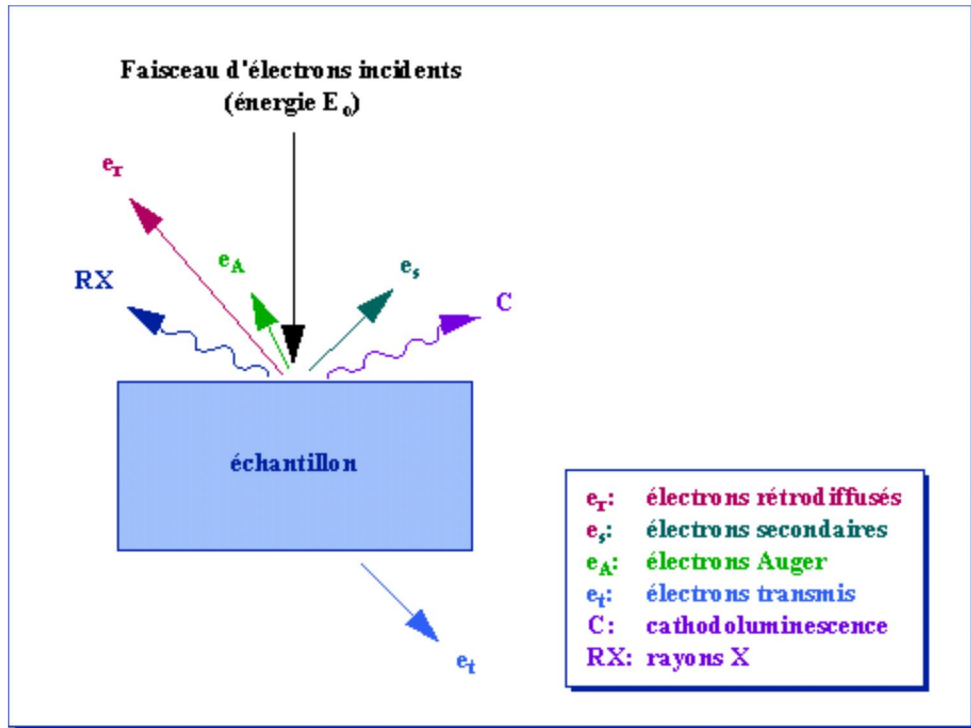


Figure II.9. Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon [75].

Suivant le type de détecteur utilisé, les électrons rétro diffusés fournissent une image topographique (contraste fonction du relief) ou une image de composition (contraste fonction du numéro atomique). Pour l'observation du PZT, une légère métallisation est nécessaire afin d'évacuer les charges description du microscope:

- Une colonne contient le canon à électron à effet de champ (FEG Field Effect Gun). La colonne sous vide poussé proche de l'ultravide au niveau du canon.
- La chambre d'analyse, maintenue sous vide secondaire, contient d'objectif focalisant le faisceau sur l'échantillon.
- Système de pompage: 3 pompes ioniques (vide de la colonne), une pompe à diffusion équipée d'une pompe à palettes (vide de la chambre) et une pompe à palette pour le sas.
- Une console regroupe l'électronique de gestion et de commande du microscope.
- Une chambre d'environnement à double couche de métal protège la chambre colonne contre les rayonnements magnétiques.

Tensions d'accélération : entre 5 et 30 KV.

Taille de spot moyenne : 12 nm.

Distance de travail : entre 5 et 8 mm

Courant d'émission : 10 μ A

II.B.4 Mesure des propriétés structurales par diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X permet d'avoir des informations sur les directions de croissance cristallographique des couches de ZnO.

II.B.4.1 Principe

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 des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Comme il est illustré à la figure (II.10) 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.

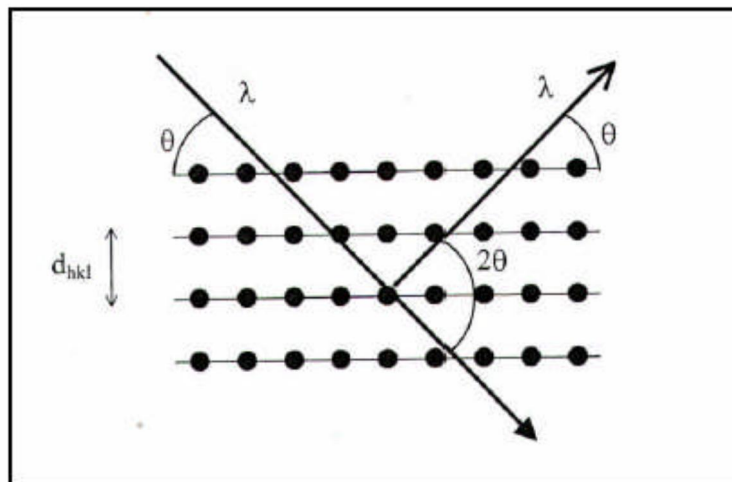


Figure II.10. Famille de plans cristallins en condition de Bragg [54].

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

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

Où d_{hkl} est la distance interréticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k et l), θ l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans et, enfin, λ la longueur d'onde des photons X.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ 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 macro et micro-contraintes et la présence d'une texture [97].

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 interréticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de maille. 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.

Dans le cadre de notre étude, ont été utilisés :

- Le diffractomètre : BRUKER - AXS type D8 ; les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation $\text{Cu}(K\alpha)$, ayant une longueur d'onde de 1.541838 \AA , avec un tension d'accélération de 30kV et un courant de 40 mA et un monochromateur en graphite.

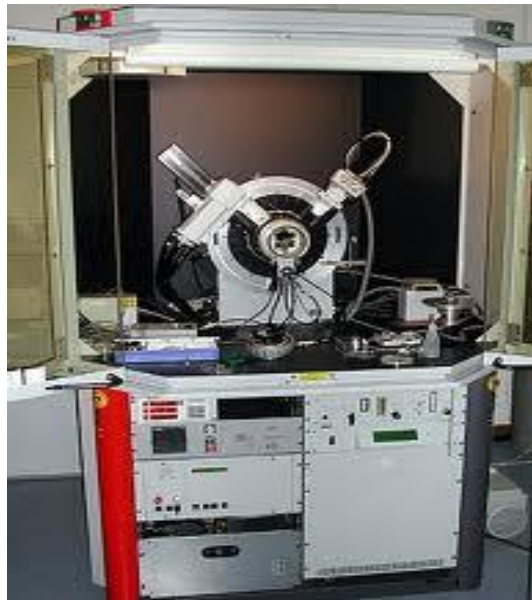


Figure II.11. Diffractomètre de type (BRUKER - AXS type D8).

Le spectre de diffraction des rayons-X (XRD) d'une poudre de ZnO stochiométrique standard, selon la table ASTM 36-1451, est présenté sur la figure II.12 [76]. C'est sur ce

spectre de diffraction, propre au ZnO, que nous nous sommes basés pour identifier les différents pics de diffraction mesurés sur nos échantillons de ZnO.

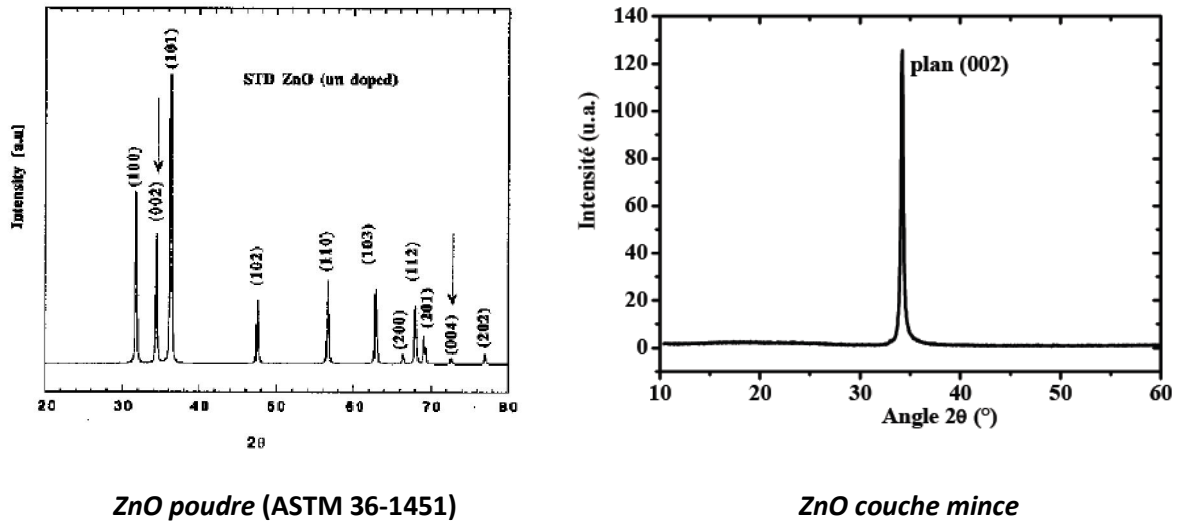


Figure II.12. Diffractogramme X de ZnO [76].

II.B.4.2 Détermination des contraintes et des tailles des grains

II.B.4.2.a Détermination des tailles des gains

La taille des gains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer [98,99] :

$$D = \frac{(0,94.\lambda)}{\Delta\theta_{hkl} \cdot \cos \theta_{hkl}} \tag{II.11}$$

Où :

D est la taille des grains ([D] = nm), λ est la longueur d'onde du faisceau de rayon X, θ est l'angle de diffraction et β est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian (Figure II.13).

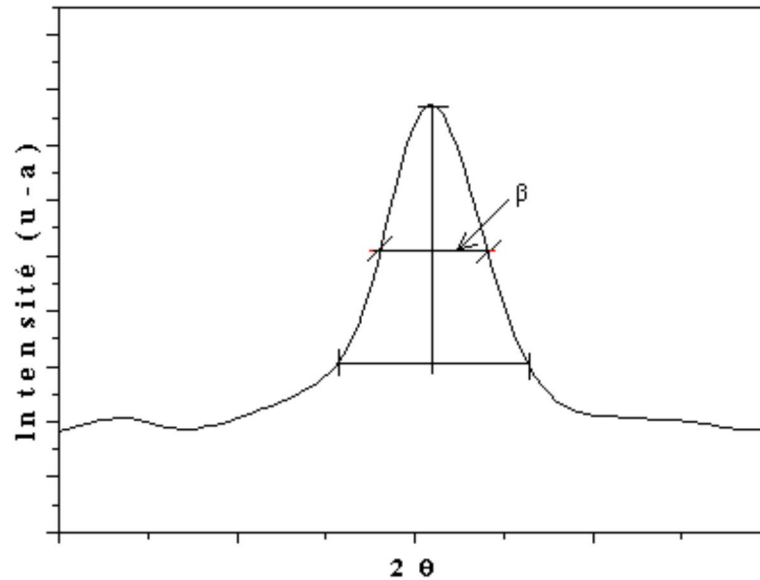


Figure II.13. Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X

II.B.4.2.b Détermination des contraintes

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. La comparaison entre les fiches J.C.P.D.S. 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 réticulaire d intervenir les 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 suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad (\text{II.12})$$

Ou : a et c étant les paramètres de maille.

De 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 théorique $c_0 = 5.205 \text{ \AA}$ paramètre de maille de ZnO. Les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [100] :

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

$$\text{avec: } c_{33}^{couverte} = \frac{0,99c_{33}^{cristal}}{(1 - e_{zz})^4} \text{ et: } e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c}$$

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.

II.B.5 Mesure des propriétés électriques

Pour calculer la résistivité (conductivité) de nos échantillons nous avons utilisé la méthode de quatre pointes.

❖ La méthode des quatre pointes

➤ Equipements/logiciels utilisés

- Testeur à quatre pointes en lignes Jandel
- Source de courant Keithley 224 (courant compris entre $\pm 10\text{nA}$ et $\pm 100\text{ mA}$) connecté aux deux pointes externes.
- Voltmètre numérique Hewlett-Packard 3478A connecté aux deux pointes internes.



Figure II.14.a) Méthode de quatre pointes.

La méthode des quatre pointes est utilisable soit pour un matériau épais, soit pour une couche mince déposée sur un substrat isolant ou isolé par une jonction. On applique les quatre pointes alignées sur le film déposé sur le substrat isolant (verre), l'écart s entre les pointes étant de 1 mm (figure II.14.b). Les deux pointes externes (1,4) servent à l'injection d'un courant i , les deux autres pointes (3,2) servent à la prise de la chute de potentiel ΔV .

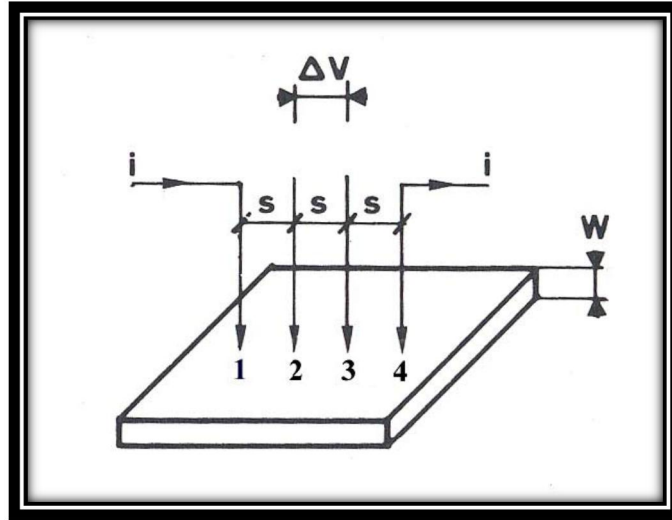


Figure II.14.b) Méthode des quatre pointes.

On mesure le rapport $\Delta V/i$. Nos échantillons étant bidimensionnels (l'épaisseur w est petite devant s), les équipotentiels du courant injecté en (1) sont cylindriques [101]. La densité de courant à une distance r de la pointe vaut :

$$J = i/2\pi r w \quad (\text{II.14})$$

La chute de potentiel entre r et $r+dr$ vaut : $dV = -(\rho i)/(2\pi w r) dr$, ρ étant la résistivité.

Il en résulte que la différence de potentiel (ddp) entre les pointes 3 et 2 due à la circulation du courant injecté en (1) vaut :

$$v'_{32} = -\int_s^{2s} (\rho i)/(2\pi w r) dr = -(\rho i) \ln 2 / (2\pi w) \quad (\text{II.15})$$

De même la ddp entre 3 et 2 résultant du courant i extrait en 4 vaut:

$$v''_{32} = -(\rho i) \ln 2 / (2\pi w) \quad (\text{II.16})$$

Et finalement d'après le théorème de superposition :

$$\rho = (\pi / \ln 2) w (\Delta V/i) = 4,53 w (\Delta V/i) (\Omega cm) \quad (\text{II.17})$$

La relation de conductivité σ est suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \left(\frac{1}{\Omega cm} \right) \quad (\text{II.18})$$

Chapitre III

Résultats et discussions

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail portant sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par la technique de spray pyrolytique.

Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques. La diffraction des rayons X pour l'étude de la structure, la taille des grains et les contraintes. La transmission optique par l'UV-visible pour la détermination des propriétés optiques fondamentales, en l'occurrence, le gap optique, enfin la technique des quatre pointes pour déterminer la conductivité électrique. Notons que ces différentes méthodes de caractérisation ont été développées dans le chapitre II.

III.1 Effet de pression

Pour cette étude, six échantillons ont été préparés avec différentes pressions de départ, variant de 0,5 à 3 bar avec un pas de 0.5 bar.

III.1.1 L'épaisseurs des films

On a estimées l'épaisseur de nos films à partir des spectres de transmission dans UV-VIS en utilisant le model ([Swanepoel-1983] par le programme Origine 8.5.1) qui donne des valeurs très convergents où elles passent de 350 nm à 450 nm d'épaisseurs.

III.1.2 Caractérisation morphologique (*Microscopie électronique à balayage*) :

L'état de surface d'un échantillon est une donnée importante dans la compréhension de quelques propriétés telle que la morphologie, la rugosité et la taille des grains. C'est dans ce contexte que nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB).

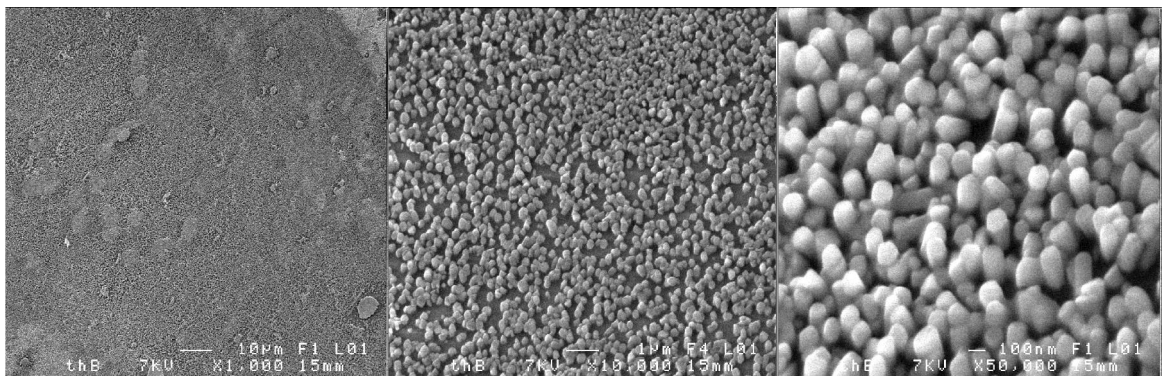


Figure III.1.a. Micrographies par le MEB d'un échantillon de pression 2 bar à différents agrandissements.

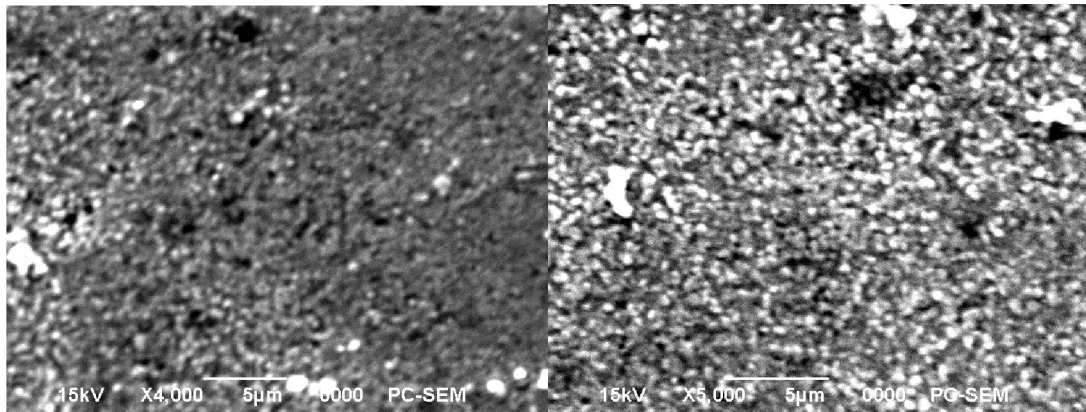


Figure III.1.b. Micrographies par le MEB d'un échantillon de pression 1 bar à différents agrandissements.

La figure (III.1.a) et (III.1.b) montrent les images MEB prises sur les échantillons de ZnO avec différents pression. Ces images indiquent une rugosité élevée de toutes les surfaces de ces couches de ZnO et qui ne présentent aucune anomalie structurale en surface. Les morphologies extérieures indiquent aussi une distribution uniforme (homogène) du matériau déposé [71,103].

III.1.3 Propriétés structurales

A partir des spectres du rayon X, on peut déterminer l'état des couches de ZnO. Ces dernières, et selon les conditions expérimentales utilisées dans chaque dépôt, peuvent être cristallines, ou bien amorphe. Dans l'état cristallin, les films présentent une orientation préférentielle selon l'axe c de direction (002), ce qui confirme la structure Wurtzite des films.

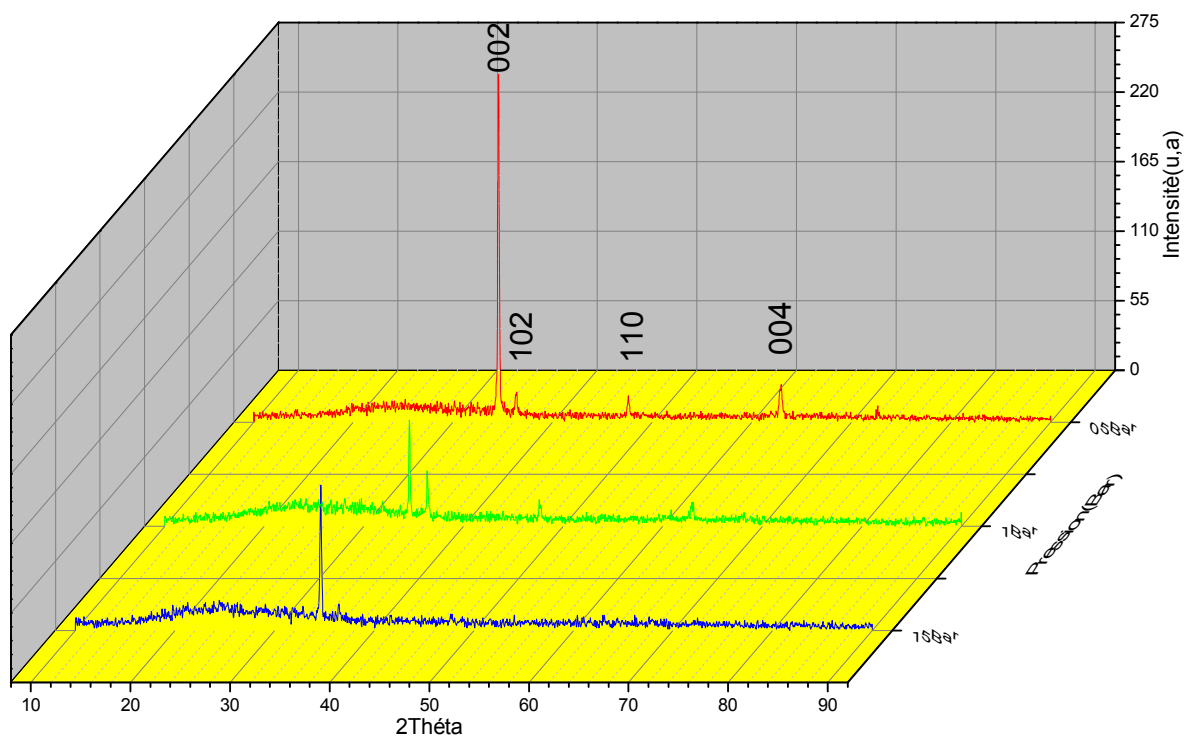


Figure III.2.a. Diffractogrammes X des films de ZnO pour différentes pressions.

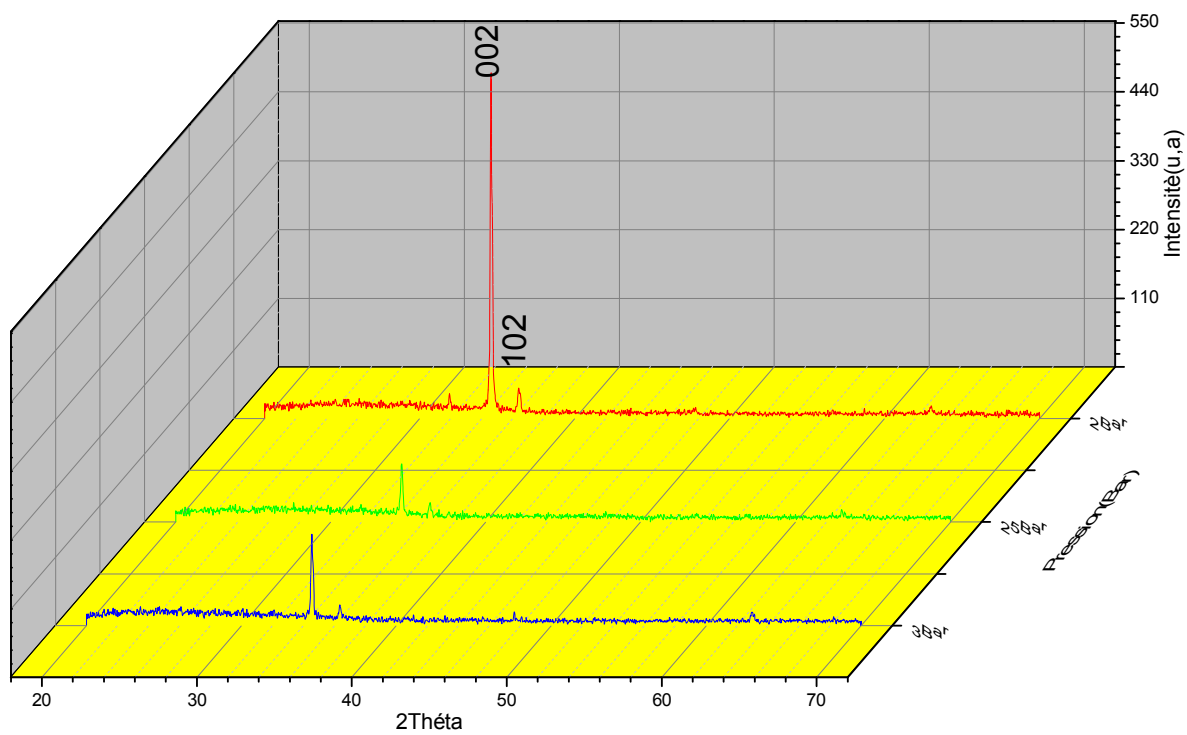


Figure III.2.b. Diffractogrammes X des films de ZnO pour différentes pressions.

Nous avons rapporté, sur la figure (III.2), les spectres de diffraction des rayons X du ZnO pour différents pressions de nos films.

Dans l'ensemble des films, nous avons observé une orientation préférentielle selon la direction [002] avec des intensités variables. On remarque qu'en plus de cette direction normale observé autour de 34° , il y'a d'autres pics secondaires apparaissent aussi [102], [110] et [004], ayant différentes orientations. Donc tous les films de ZnO obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite et une orientation préférentielle selon l'axe (002) [76,102].

Même si l'effet de la pression sur l'intensité du pic (002) est pratiquement négligeable, il reste que pour la pression 2 bar l'intensité du pic est remarquable ce qui peut être considéré comme pression optimale, On peut interpréter ceci par le schéma de la figure (II.1) où le solvant s'évapore avant que la gouttelette n'atteigne la surface à revêtir et la précipité frappe le substrat en se décomposant en phase solide.

III.1.3.a Taille des grains

La taille des grains des diverses couches ZnO a été calculé à partir de la largeur à mi hauteur du pic [002]. La figure (III.3) présente la variation de la taille des grains en fonction de la pression :

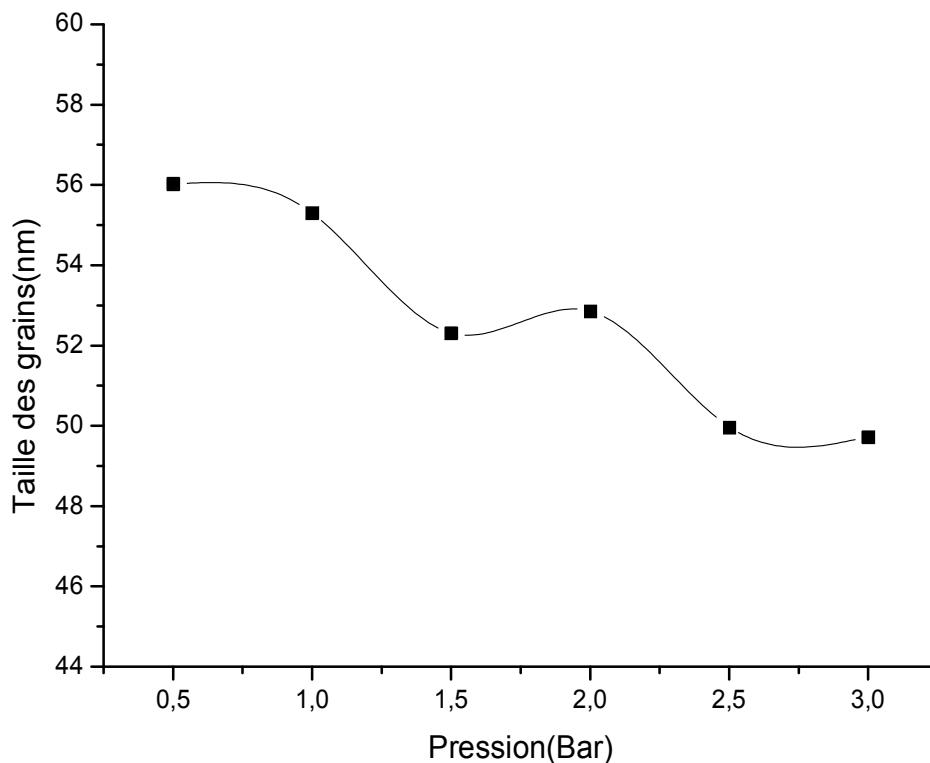


Figure III.3. Variation de la taille des grains en fonction de la pression

La variation des tailles des grains de nos films élaborés est de 49 jusqu'à 56 nm et elles sont dans la moyenne dans le même ordre de grandeur avec une faible diminution qui indique que l'effet de la pression n'est pas remarquable, ce qui est due probablement à l'augmentation des centres de nucléations, ces résultats sont comparables avec ceux d'autres auteurs [76, 104, 105].

III.1.3.b Contraintes

L'augmentation de la cristallinité et de la taille des grains dans une couche mince de ZnO est à l'origine de la diminution des contraintes.

La figure (III.4) présente la variation des contraintes en fonction de la pression.

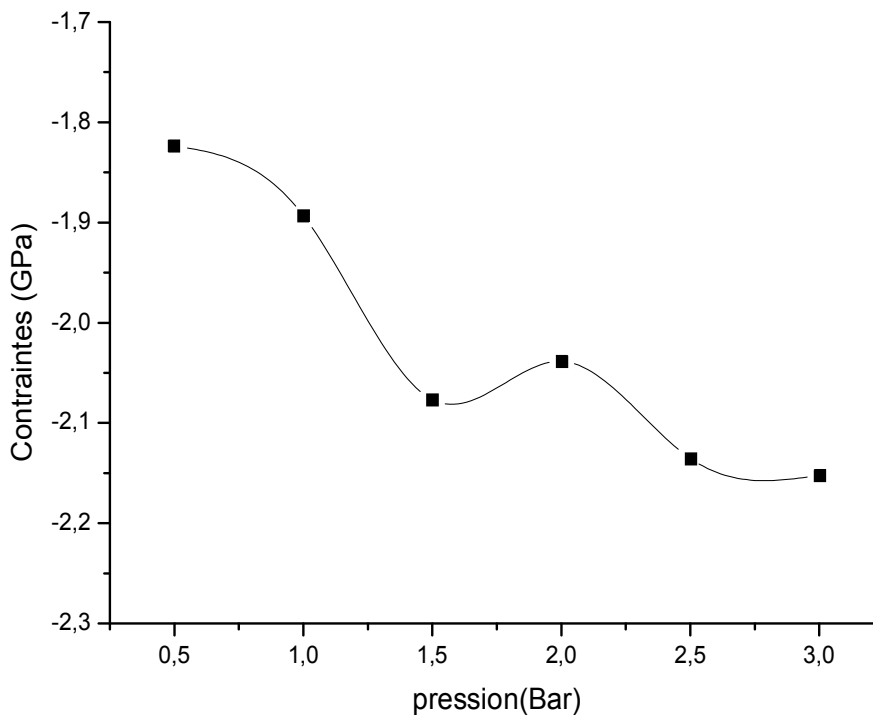


Figure III.4. Variation des contraintes en fonction de la pression.

Les contraintes dans nos films ZnO ont été calculées à partir de l'exploitation du décalage de la position du pic (002) des spectres de diffraction X par rapport à la position de ce dernier de la référence. Les valeurs des contraintes trouvées dans nos couches sont situées entre 1,82 GPa et 2,15 GPa (valeurs absolues).

Dans la moyenne les valeurs des contraintes calculées sont de l'ordre 2 GPa. Il est clair que la variation de la taille des grains est proportion inversement avec les valeurs des

contraintes est sa due probablement a l'augmentation des joins des grains, notons que les valeurs des contraintes obtenues sont comparables avec ceux d'autres auteurs [76, 104,105].

III.1.4 Propriétés Optiques

Les caractérisations optiques ont été basées sur la spectroscopie de transmission dans l'UV-Visible. En effet, comme il a été détaillé dans le chapitre précédent, l'exploitation des spectres nous permet de calculer le gap optique.

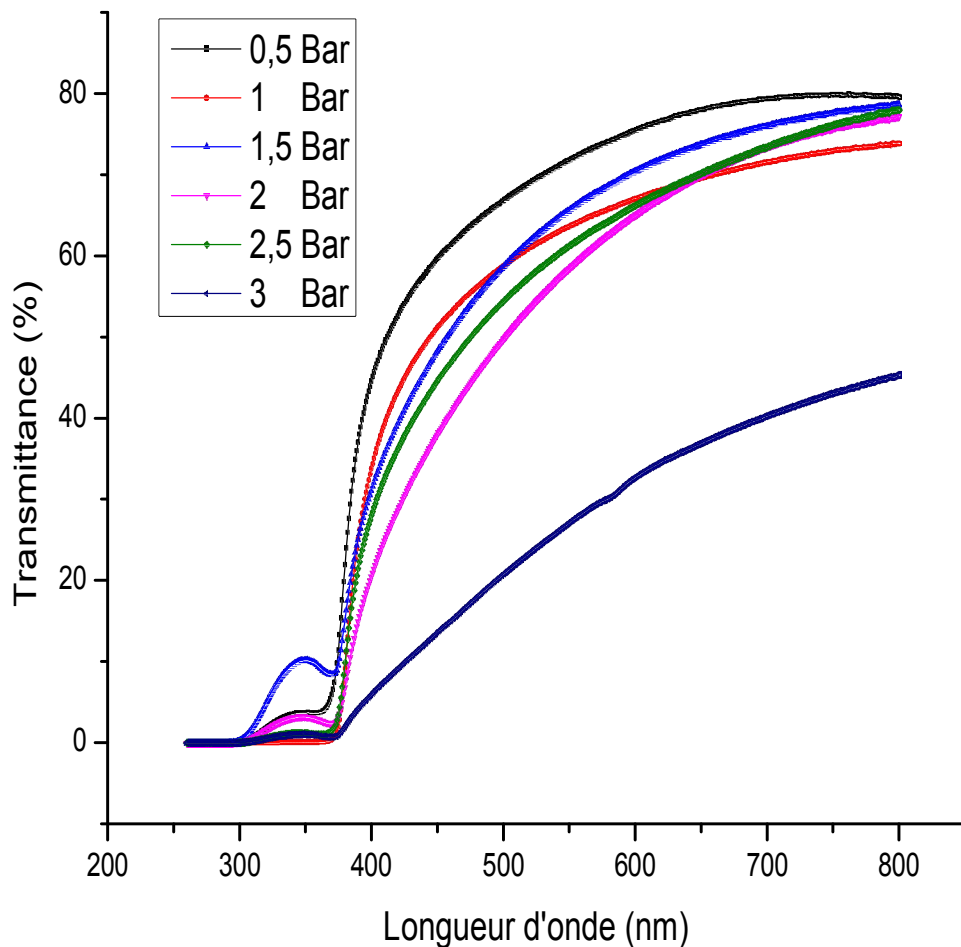


Figure III.5. Spectres de transmission optique des couches déposées en fonction de la longueur d'onde pour différentes pressions

Sur la figure (III.5) sont regroupés les spectres de transmission, dans la gamme de 200 à 800 nm, des films élaborés avec différentes pressions: de 0,5 a 3 bar. Bien que l'allure générale des spectres soit identique, ceux-ci sont composés de deux régions: Une région de

forte transparence située entre 400 et 800nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 40 à 80%. Cette valeur rapportée par plusieurs auteurs [76], confère aux couches minces de ZnO et le caractère de transparence dans le visible. La deuxième région correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400\text{nm}$) dans les films de ZnO, cette absorption est due à la transition électronique inter bande. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap.

III.1.4.a Gap optique

Sur la figure (III.6), nous avons rapporté la variation du gap optique des films ZnO en fonction de la pression.

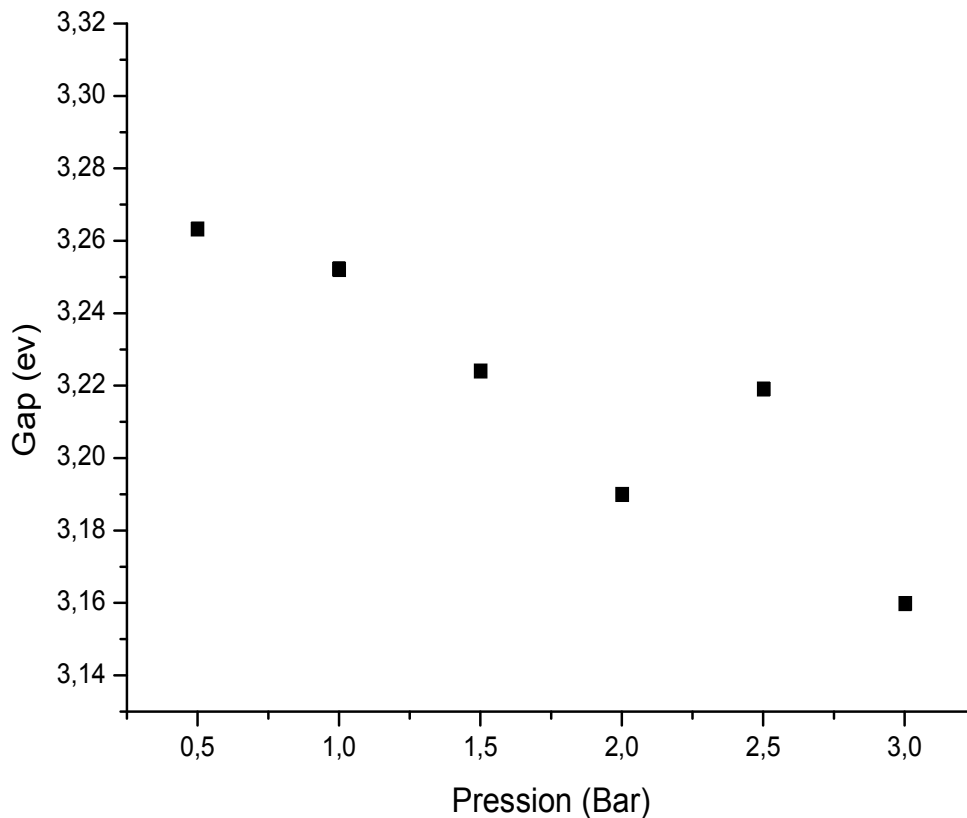


Figure III.6. Variation de gap optique en fonction de la pression.

Comme on peut le voir une diminution de gap optique en fonction de l'augmentation de pression, on explique cette diminution par la diminution des tailles des grains, et dans l'ensemble les valeurs de gap optique de nos couches sont dans l'ordre de $3,2\text{ eV}$, ces résultats sont comparables avec ceux d'autres auteurs [106, 107, 76].

III.1.4.b Désordre (Energie d'urbach)

La figure(III.7) représente la variation de l'énergie d'Urbach en fonction de la pression où elle varie de 0,13 et 0,43 eV.

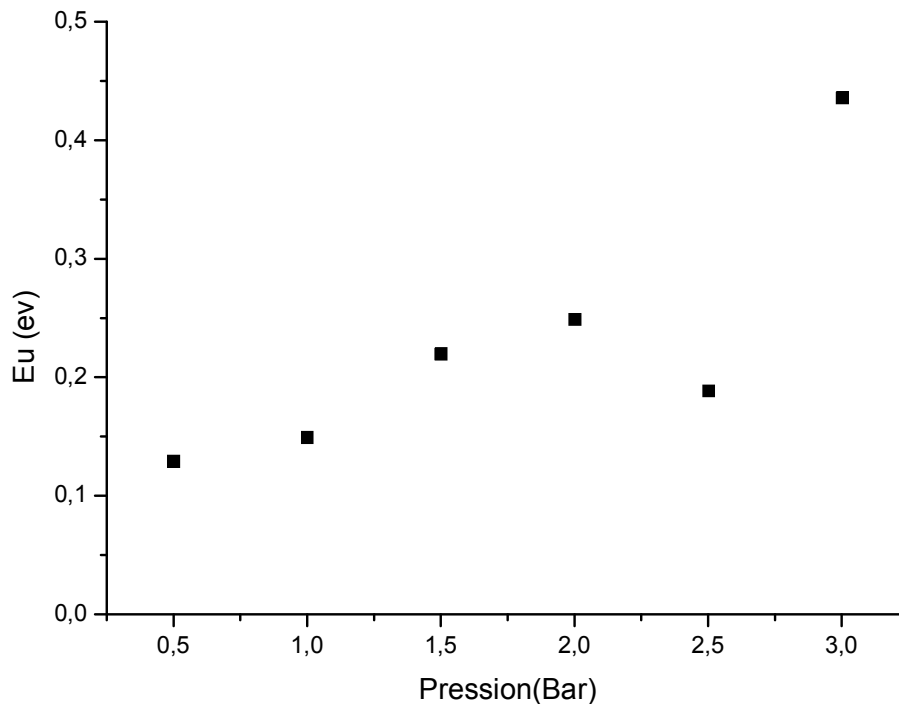


Figure III.7. Variation de l'énergie d'Urbach en fonction de la pression.

On remarque l'existence d'une variation inverse entre le gap optique et l'énergie d'Urbach et cette variation inverse est logique parce que, le désordre est caractérisé par la largeur de queue de bande de valence ou de conduction, le gap optique est l'écart énergétique entre les queues de bandes. Donc, une augmentation de désordre, lorsque la la pression augmentent, est accompagnée par une diminution du gap optique. Les valeurs d'énergie d'Urbach sont comparables avec les valeurs d'autres [108,109].

III.1.5 Les propriétés électriques

Propriétés électriques des couches minces de ZnO sont d'un intérêt considérable dans plusieurs applications industrielles telles que les cellules solaires et les écrans plats. Parmi ces propriétés on cite la conductivité électrique comme étant le paramètre le plus important.

➤ **Conductivité électrique**

L'influence de l'augmentation de pression sur la conductivité est représentée sur la figure (III.8) :

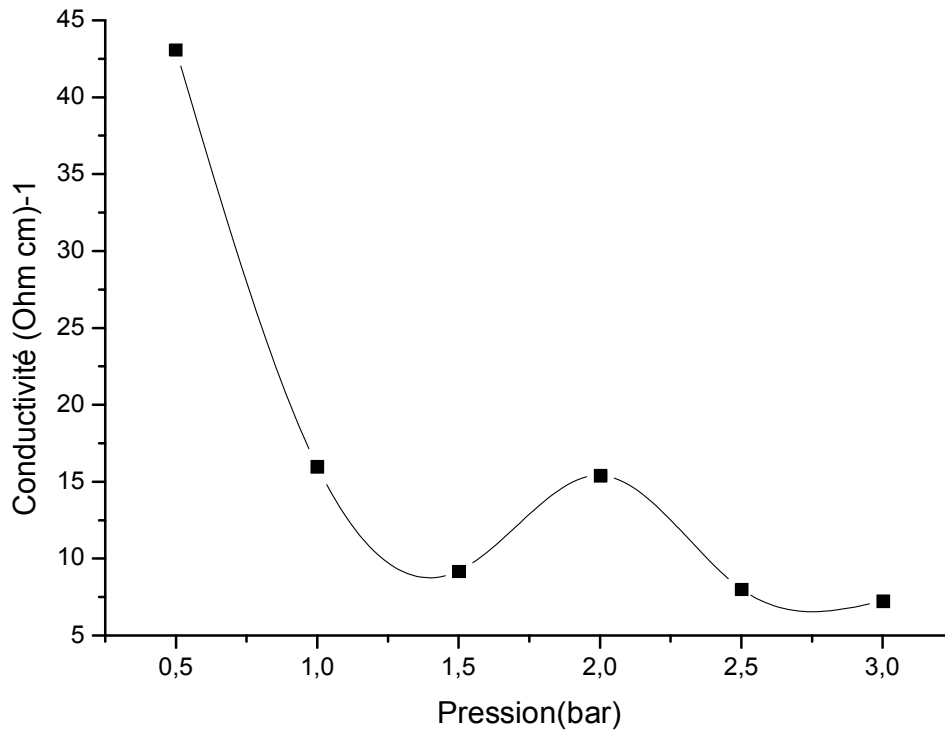


Figure III.8. Variation de conductivité en fonction de la pression.

On remarque que la conductivité diminue avec l'augmentation de la pression et aussi les valeurs sont de l'ordre 10 et les bonnes valeurs de conductivité sont $(43,086 (\Omega \text{cm})^{-1})$; $16,01 (\Omega \text{cm})^{-1}$ et $15,40 (\Omega \text{cm})^{-1}$ qui correspondent respectivement aux valeurs (0,5 bar ; 1 bar et 2 bar) de pression. La diminution de conductivité est due probablement à la diminution des nombres porteurs libres, comme on peut corréliser cette diminution de conductivité à un décretement de mobilité μ_e des porteurs de charges qui est expliquée par la diminution de la taille des grains, par conséquent l'augmentation de pression peut être identiquement donnée à diminuer de la cristallisation de nos films. Notons que ces valeurs obtenues sont comparables avec ceux d'autres auteurs [76, 102, 106].

III.2 Effet de la molarité

Pour cette étude, six échantillons ont été préparés avec différentes concentrations de $ZnCl_2$ dans la solution de départ, variant de 0,05 à 0,5 mol/l avec un pas de 0.1 mol/l sauf 0,05 mol/l.

III.2.1 L'épaisseurs des films

On a estimées l'épaisseur de nos films à partir des spectres de transmission dans UV-VIS en utilisant le model ([Swanepoel-1983] par le programme Origin 8.5.1) qui donne des valeurs passe de 350 nm à 550 nm d'épaisseurs.

III.2.2 Caractérisation morphologique (*Microscopie électronique à balayage*) :

L'état de surface d'un échantillon est une donnée importante dans la compréhension de quelques propriétés telle que la morphologie, la rugosité et la taille des grains. C'est dans ce contexte que nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB).

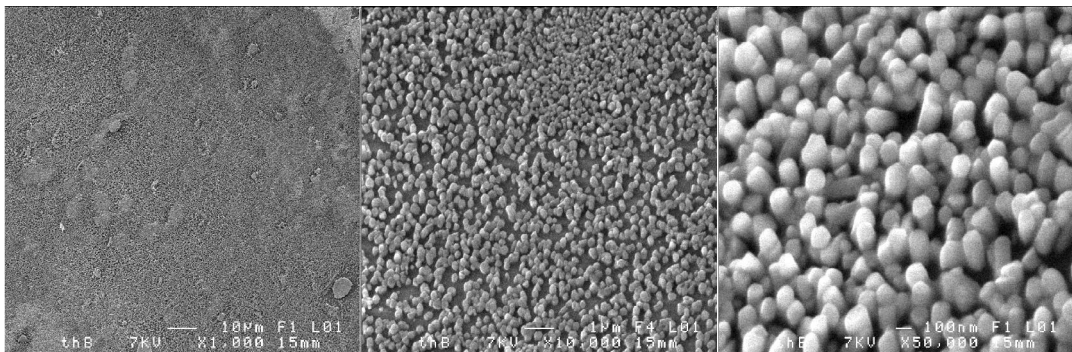


Figure III.9.a. Micrographies MEB d'un échantillon de molarité 0,1 mol à différents agrandissements.

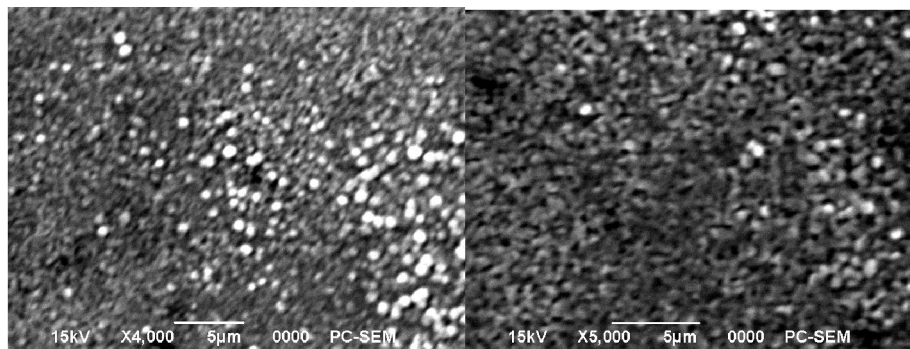


Figure III.9.b. Micrographies MEB d'un échantillon de molarité 0,3 mol à différents agrandissements.

La figure (III.9.a) et (III.9.b) montrent les images MEB prises sur les échantillons de ZnO avec différents molarité de solution. Ces images indiquent que les couches sont de structure uniforme, granulaire et qui présente une rugosité élevée de toutes les surfaces de ces couches de ZnO et qui ne présentent aucune anomalie structurale en surface. Les morphologies extérieures indiquent aussi une distribution uniforme (homogène) du matériau déposé [76 ,110].

III.2.3 Propriétés structurales

Nous avons rapporté, sur la figure (III.10), les spectres de diffraction des rayons X du ZnO pour différents molarités de nos films.

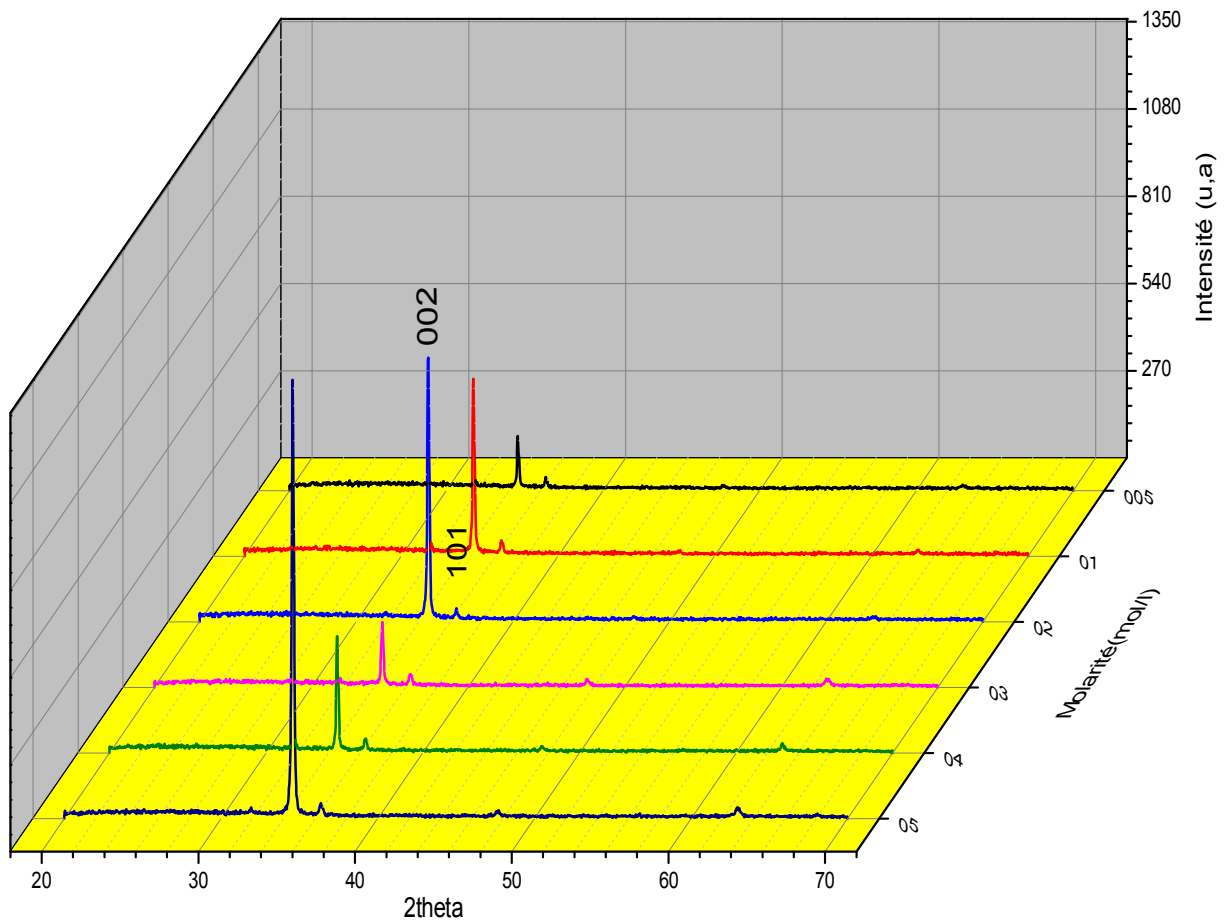


Figure III.10. Diffractogramme X des films de ZnO pour différentes molarités.

Les spectres de diffraction sur la figure montrent que tous les films de ZnO obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite et une orientation préférentielle selon

l'axe (002). En croissance verticale les diagrammes relèvent la présence d'un pic relatif à l'orientation [002], observé autour de 34° , il y'a petite émergence de pic [101] qui correspondent à une croissance parallèle à la surface de substrat [111,112].

On observe une augmentation de l'intensité dans les 3 premiers spectres et dans les 3 derniers spectres, donc l'épaisseur dans la même direction, cette variation est interprétée par l'augmentation de la concentration de Zinc, donc la molarité est un paramètre fondamental qui commande la vitesse de croissance [75,76].

III.2.3.a Taille des grains

La figure (III.11) présente la variation de la taille des grains en fonction de molarité de la solution.

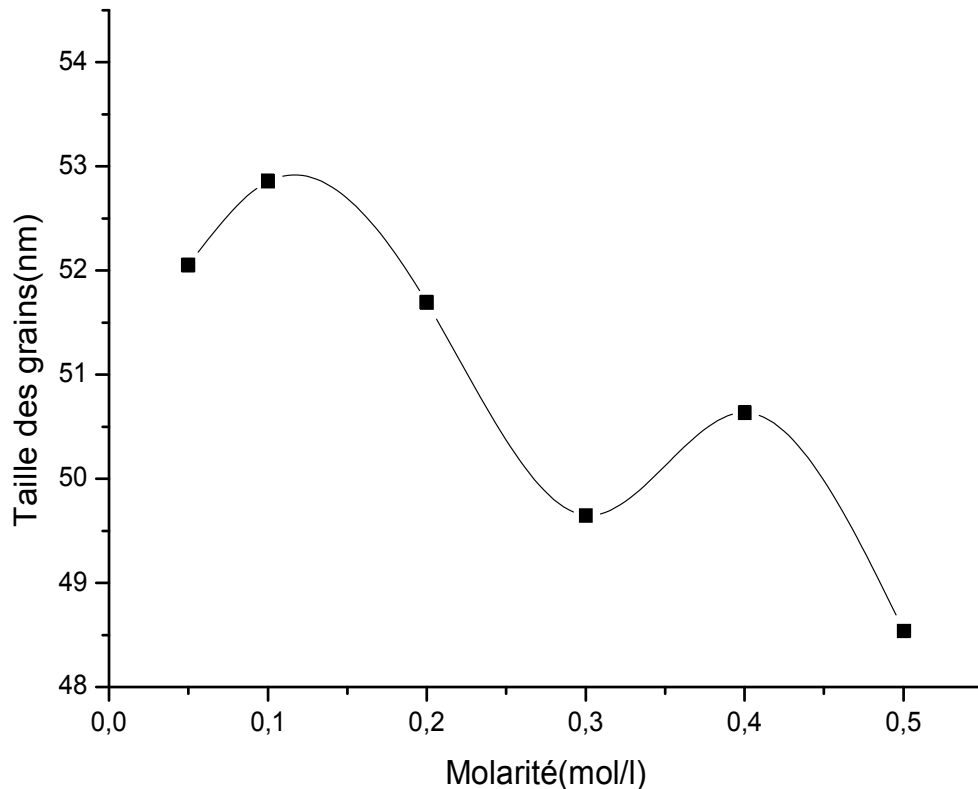


Figure III.11. Variation de la taille des grains en fonction de la molarité de la solution.

La variation des tailles des grains de nos films élaborés est de 48,5 jusqu'à 53 nm. On remarque que les valeurs des tailles des grains diminuent avec l'augmentation de molarité de solution, cette diminution est due probablement à l'augmentation de centres de nucléations avec l'augmentation de la molarité, ces résultats sont comparables avec ceux d'autres auteurs [75,76].

III.2.3.b Contraintes

La figure (III.12) présente la variation des contraintes en fonction de la molarité de solution.

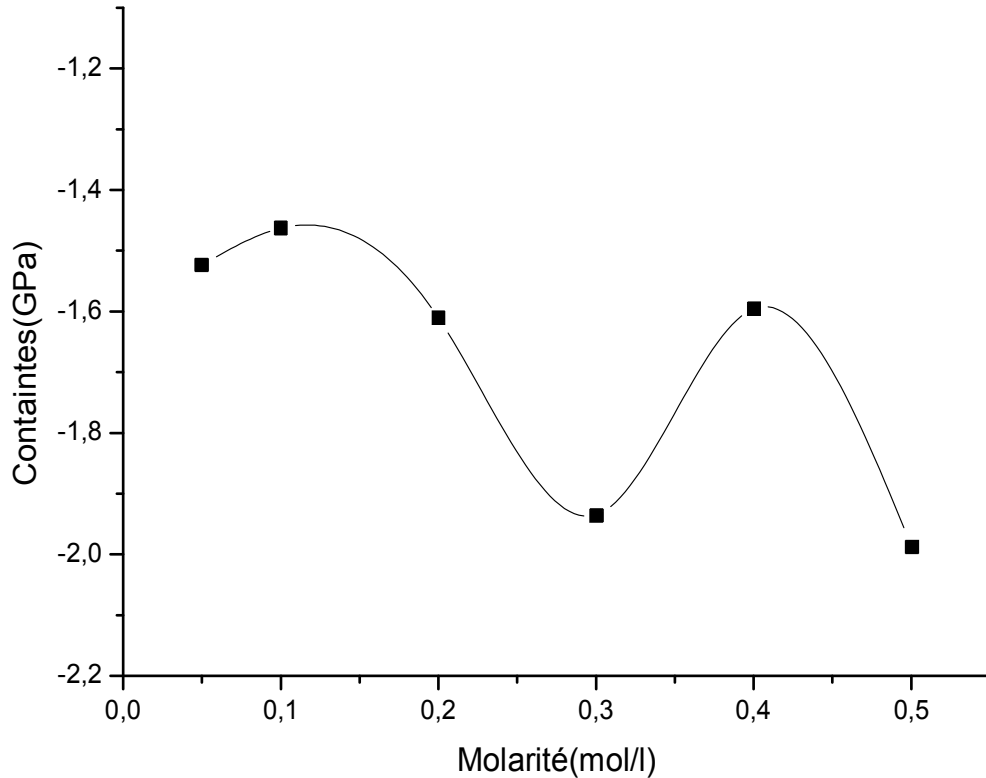


Figure III.12. Variation des contraintes en fonction de la molarité de la solution.

Les contraintes dans nos films ZnO ont été calculées à partir de l'exploitation du décalage de la position du pic (002) des spectres de diffraction X par rapport à sa position de dans la référence. Les valeurs des contraintes trouvées dans nos couches sont situées entre 1,5 et 2 GPa (valeurs absolues). Notons que les valeurs des contraintes obtenues sont comparables avec ceux d'autres auteurs [75, 76].

Il est claire que la variation de la taille des grains est inversement proportionnelle avec la variation des contraintes ce qui est logique, car si la taille des grains augmente, les joints de grains diminuent, donc moins de défauts, ceci minimise les contraintes dans les couches.

III.2.4 Propriétés Optiques

Pour étudier et déduire les caractéristiques optiques de nos couches nous avons analysé les échantillons au spectre photomètre dans la gamme ultra violet jusqu'au visible et on a obtenu les spectres de transmission reportés sur la figure (III.13) :

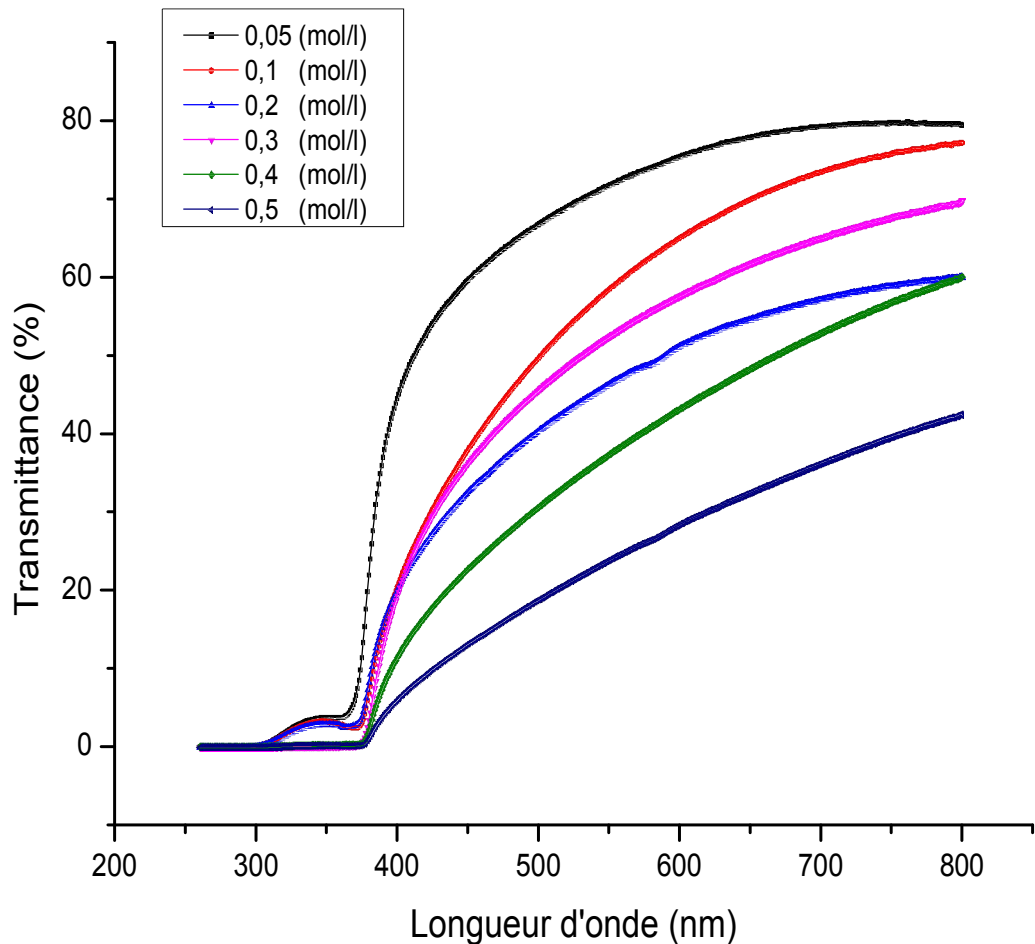


Figure III.13. Spectres de transmittance optique des couches déposées avec différentes molarités de solution.

Sur la figure (III.13) sont regroupés les spectres de transmission, dans la gamme de 200 à 800 nm, des films élaborés avec les différentes molarités de solution de 0,05 à 0,5 mol/l. Bien que l'allure générale des spectres soit identique, ceux-ci sont composés de deux régions: une région de forte transparence située entre 400 et 800 nm, où la valeur de la transmission est de l'ordre de 40 à 80%. Cette valeur rapportée par plusieurs auteurs [76], confère aux couches minces de ZnO et le caractère de transparence dans le visible. La deuxième région correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400$ nm) dans les films de ZnO, cette absorption est due à la transition électronique inter bande. La variation de la

transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap. On générales, on observe une diminution de transmission en fonction de la molarité de solution, ce qui est interprété par l'augmentation de l'épaisseur avec l'augmentation de la molarité.

III.2.4.a Gap optique

Sur la figure (III.14) nous avons rapporté la variation du gap optique des films ZnO en fonction de la molarité de solution.

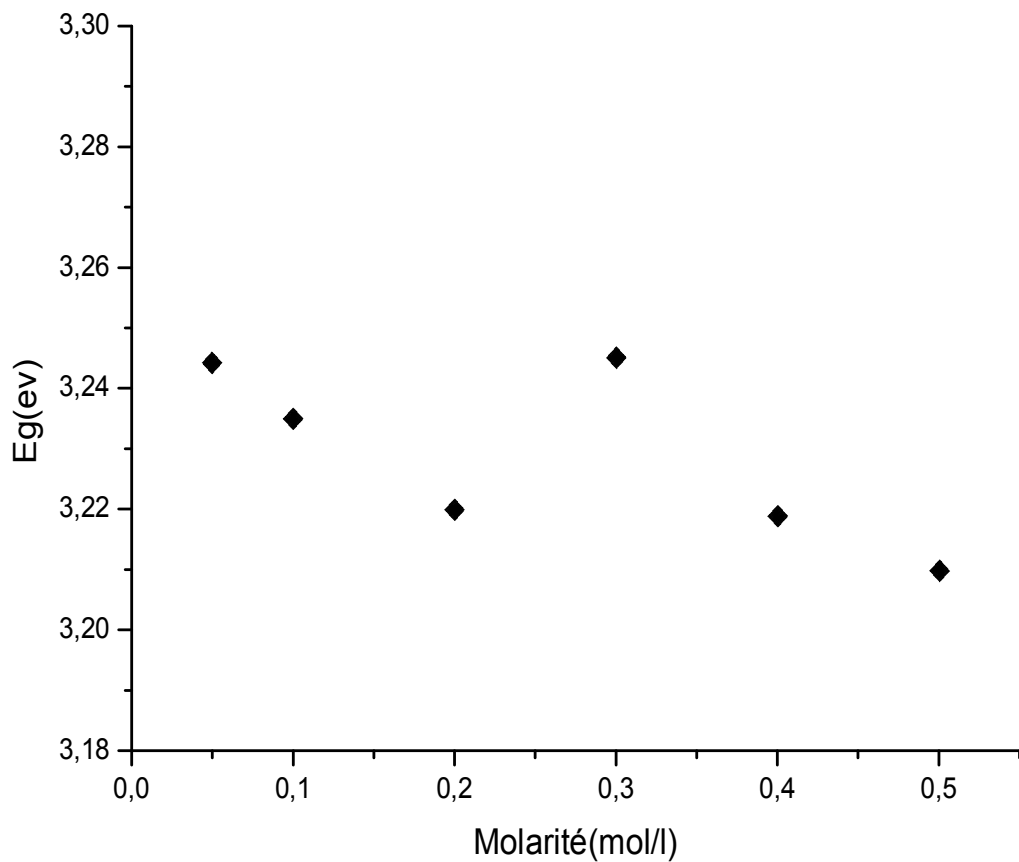


Figure III.14. Variation de gap optique en fonction de la molarité de la solution.

On remarque une légère diminution de gap optique en fonction de l'augmentation de molarité de solution, ceci est peut être expliqué par la diminution de la taille des grains.

Les valeurs de gap optique sont dans l'ordre de 3,24 eV où elles sont comparables avec ceux d'autre auteur [75,76].

III.2.4.b Désordre (Energie d'urbach)

La figure (III.15) représente la variation de l'énergie d'Urbach en fonction de la molarité de solution où elle varie de 0,12 et 0,35 eV. Ces valeurs sont comparables avec les valeurs d'autres [75,76].

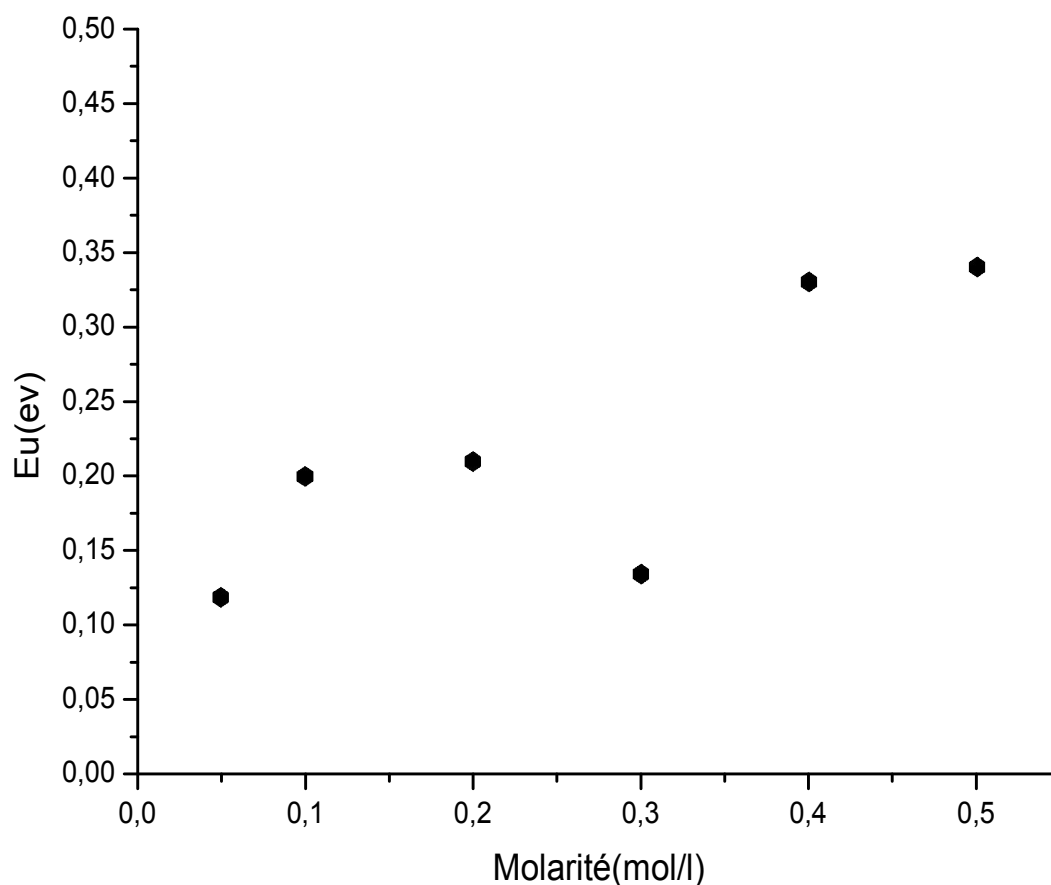


Figure III.15. Variation de l'énergie d'Urbach en fonction de la molarité de la solution.

L'augmentation de l'énergie d'Urbach avec l'augmentation de molarité est en bon accord avec la variation de gap optique en fonction de cette dernière.

III.2.5 Propriétés électriques

Les propriétés électriques des couches minces de ZnO sont d'un intérêt considérable dans plusieurs applications industrielles telles que les cellules solaires et les écrans plats.

Parmi ces propriétés on cite la conductivité électrique comme étant le paramètre le plus important.

➤ **Conductivité électrique**

L'influence de la molarité de solution sur la conductivité est représentée sur la figure (III.16).

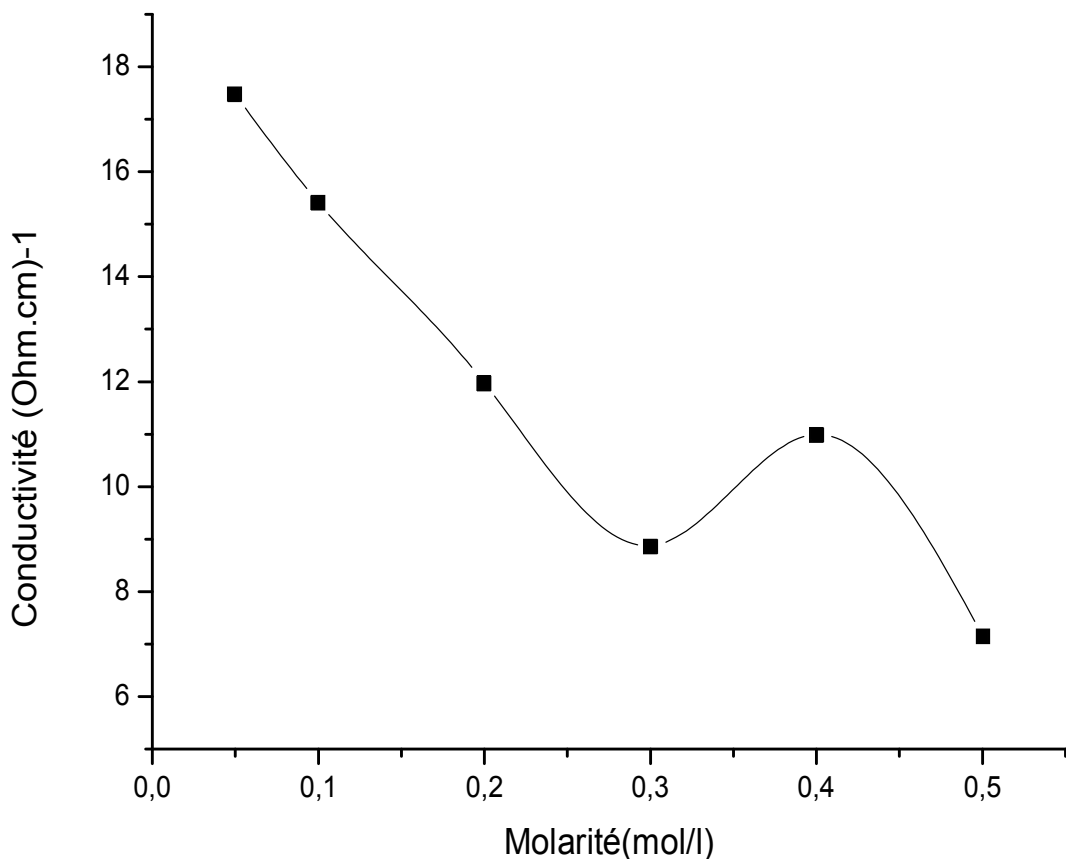


Figure III.16. Variation de conductivité en fonction de la molarité de la solution.

On remarque que la conductivité diminue avec l'augmentation de la molarité, les valeurs sont de l'ordre $10(\Omega cm)^{-1}$, ces valeurs sont comparables avec les valeurs d'autres [75, 76, 110]. La diminution de la conductivité est due probablement à la diminution de nombre de porteurs libres, comme on peut corrélérer cette diminution de la conductivité à la diminution de la mobilité μ_{\pm} des porteurs de charges, ce qui est expliquée par la diminution de la taille des grains, par conséquent l'augmentation des joints de grains, donc une dégradation de la qualité cristalline avec l'augmentation de la molarité de solution.

III.3 Conclusion

Notre objectif de travail dans ce mémoire où nous étudions l'effet de la concentration du précurseur (molarité) et la pression sur les propriétés des couches minces de ZnO, était l'obtention des films homogènes et de bonne qualité par notre système de spray. Pour cela plusieurs caractérisations ont été utilisées pour déterminer les propriétés structural, optique et électrique de nos couches.

À partir des résultats obtenus lors des caractérisations menées on peut conclure que pour la pression de 1 bar et la molarité 0,1 mol/l on obtient les propriétés qui paraît optimale (tableau III.1) :

	Pression 1 bar	Molarité de solution 0,1 mol/l
Taille de grains (nm)	55,3	52,8
Contrainte (GPa)	-1,89	-1,46
Tansmittance (%)	75	77
Gap (eV)	3,25	3,23
Conductivité (Ωcm)⁻¹	16,01	15,41

Tableau III.1 Tableau récapitulatif des propriétés optimales de nos couches.

Conclusion Générale



Conclusion générale

Dans ce travail de mémoire nous avons élaboré et caractérisé des couches minces de ZnO par la technique spray pyrolyse (pneumatique) sur des substrats de verre, afin d'étudier l'effet des paramètres de déposition sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches.

Dans la première partie, nous avons montré qu'il est possible de réaliser et de mettre au point un système (banc expérimental) de dépôt de couches minces d'oxydes de zinc par la technique spray pyrolyse. Avec ce dispositif et en jouant sur les paramètres de déposition qui sont : la molarité de la solution du départ et la pression des couches de ZnO ont été optimisées. A partir des résultats obtenus lors des différentes caractérisations menées et les discussions correspondantes, on peut conclure que :

Pour l'effet de pression, on a varié la pression de 0,5 bar jusqu'à 3bar, la température de substrat et 400°C, la molarité de précurseur et 0,1 (mol/litre). Dans ces conditions, la caractérisation structurale des films par analyse des spectres de diffraction des RX a montré que les films de ZnO présentent une direction préférentielle suivant le plan (002) et les tailles des grains varient de 49 jusqu'à 56 nm donc L'analyse par DRX indique que les couches minces ZnO déposées ont une structure cristalline de haute qualité avec une orientation préférentielle suivant l'axe c.

La caractérisation optique sur une gamme de 400 à 800 nm a montré que les films sont transparents avec des valeurs de 45 à 80% dans la région visible .Les valeurs du gap optique sont déterminées à partir des spectres de transmittance, elles sont de l'ordre de 3,2 eV .En fin les mesures de la conductivité électrique par la méthode de quatre points ont montré une conductivité élevée de l'ordre $10 (\Omega\text{cm})^{-1}$.

Pour l'effet de molarité, on a varié la molarité de précurseur de 0,05 jusqu'à 0,5 (mol/l), la température de substrat 400°C et la pression 2 bar. Dans ces conditions, la caractérisation structurale des films par analyse des spectres de diffraction des RX a montré

que les films de ZnO présentent une direction préférentielle suivant le plan (002) et les tailles des grains ont varié de 48,5 jusqu'à 53 nm donc L'analyse par DRX indique que les couches minces ZnO déposées ont une structure cristalline de haute qualité avec une orientation préférentielle suivant l'axe c.

La caractérisation optique sur une gamme de 400 à 800 nm a montré que les films sont transparents avec des valeurs de 40 à 80% dans la région visible, Les valeurs du gap optique sont déterminées à partir des spectres de transmittance, elles sont de L'ordre de 3,24 eV .En fin Les mesures de la conductivité électrique par la méthode de quatre points ont montré une conductivité élevée de l'ordre $10 (\Omega\text{cm})^{-1}$

Enfinement, on peut dire que nous avons réussi à réaliser notre but (Optimisation des conditions d'élaboration (molarité et pression) des films minces de ZnO par spray pyrolyse pneumatique) par l'élaboration et caractérisation des couches minces de ZnO qui ont montré des intervalles et de meilleurs valeurs que nous pouvons utiliser dans d'autres recherches.

*Références
bibliographiques*



Références Bibliographiques

- [1] T. Ait Ahcene « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc Diffusion de l'argent et de Manganèse », mémoire de magister, Université de Constantine, (1992).
- [2] H. Hidalgo, « Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde », thèse de doctorat, Université de Limoges, (2003).
- [3] W.A. Bryant, J. Mater. Sci, 12, 1285, (1977).
- [4] Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama and H.J. Yanagita, Phys. Status Solidi a,148, 485 (1995).
- [5] T. Suntola, Thin Solid Films 1, 216, 84 (1992).
- [6] J. Aronovich, A. Ortiz, and R.H. Bube and J. Vac. Sci. Technol., 16, 994 (1979).
- [7] D. Perednis, and L.J. Gauckler, J. of Electroceramics, 14, 103 (2005).
- [8] C.J. Brinker, G.C. Frye, K.J. Ward, and C.S. Ashley, J. Non-Cryst. Solids, 121, 1- 3, 294 (1994).
- [9] D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, K. Ip, S.J. Pearton, MF, materials today, (2004).
- [10] C.C. Chen, M.M. Nasrallah, and H.U. Anderson, J. Electrochem. Soc., 12, 140, 3555 (2003).
- [11] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, and C.S. Ashley, Thin Solid Films, 1, 201, 97, (1991).
- [12] S. Hariech « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », mémoire de magister, université Constantine, (2009).
- [13] P.F. Gerhardinger and R.J. McCurdy, Thin Films for Photovoltaic and Related Device Applications, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 426, Pittsburg, page 399, (1996).
- [14] K. Daoudi « Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel », Thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon 1, (2002).
- [15] J. Garnier « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2009).
- [16] S.MENAKH. « Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO ». Mémoire magister, université Mentouri-Constantine (2010).

- [17] D. Vaufrey, « Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques », Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, (2003).
- [18] P. Drude, Ann. Phys. 3, p. 369, (1900).
- [19] C.G. Fonstad, R.H. Rediker, Journal of Applied Physics, 42(7), p. 2911-2918, (1971).
- [20] S. Samson, C.G. Fonstad, Journal of Applied Physics, 44(10), p. 4618-4621, (1973).
- [21] D. Raviendra and J.K. Sharma, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 46(8), p. 945-950, (1985).
- [22] E. Savarimuthu, K.C. Lalithambika, A. Moses Ezhil Raj, L.C. Nehru, S. Ramamurthy, A. Thayumanavan, C. Sanjeeviraja, and M. Jayachandran, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 68(7), p. 1380-1389, (2007).
- [23] C. Kiliç and A. Zunger, Physical Review Letters, 88(9), p. 955011-955014, (2002).
- [24] A. Janotti and C.G. Van De Walle, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 76(16), (2007).
- [25] S. Parthiban, V. Gokulakrishnan, K. Ramamurthi, E. Elangovan, R. Martins, E. Fortunato, and R. Ganesan, Solar Energy Materials and Solar Cells, 93(1), p. 92-97, (2009).
- [26] M.F.A.M. Van Hest, M.S. Dabney, J.D. Perkins, D.S. Ginley, and M.P. Taylor, Applied Physics Letters, 87(3), p. 1-3, (2005).
- [27] R. Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya, and Y. Takahashi, Journal of Applied Physics, 83(5), p. 2631-2645, (1998).
- [28] K.H. Kim, K.C. Park, and D.Y. Ma, Journal of Applied Physics, 81(12), p. 7764-7772, (1997).
- [29] V. Assunção, E. Fortunato, A. Marques, H. A. Guas, I. Ferreira, M.E.V. Costa, and R. Martins, Thin Solid Films, 427(1-2), p. 401-405, (2003).
- [30] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F.B. Fernandes, P. Vilarinho, and R. Martins, Vacuum, 64, p. 281-285, (2002).
- [31] C. Terrier, J.P. Chatelon, and J.A. Roger, Thin Solid Films, 295(1-2), p. 95-100, (1997).
- [32] Y. Wang, T. Brezesinski, M. Antonietti, and B. Smarsly, ACS Nano, 3(6), p. 1373- 1378, (2009).
- [33] G. Korotcenkov, S.D. Hana, Materials Chemistry and Physics, 113, p. 756-763, (2009).
- [34] M. Jiang, X. Liu, Applied Surface Science, 255, p. 3175-3178, (2008).
- [35] A.E. Rakhshani, Y. Makdisi, and H.A. Ramazaniyan, Journal of Applied Physics, 83(2), p. 1049-1057, (1998).

- [36] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, and M.G. Takwale, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(10), p. 1779-1782, (2005).
- [37] A. Ortiz, C. Falcony, J.A. Hernandez, M. Garcia, and J.C. Alonso, *Thin Solid Films*, 293 (1- 2), p. 103-107, (1997).
- [38] S.B. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 63(7), p. 0752051-0752057, (2001).
- [39] T.M. Barnes, K. Olson, and C.A. Wolden, *Applied Physics Letters*, 86(11), p.1-3, (2005).
- [40] J.G. Lu, Z.Z. Ye, F. Zhuge, Y.J. Zeng, B.H. Zhao, L.P. Zhu, *Appl. Phys. Lett.*, 85(15), p. 31–34, (2004).
- [41] J. Ni, X. Zhao, X. Zheng, J. Zhao, and B. Liu, *Acta Materialia*, 57(1), p. 278-285, (2009).
- [42] R. Nagarajan, N. Duan, M.K. Jayaraj, J. Li, K.A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J.Tate, and A.W. Sleight, *International Journal of Inorganic Materials*, 3(3), p. 265-270, (2001).
- [43] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, *Nature*, 389, p. 939–942, (1997).
- [44] M. Batzill, U.Diebold, *Progress in Surface Science*, 79, p. 47–154, (2005).
- [45] D. Davazoglou, *Thin Solid Films*, 302, p. 204-213, (1997).
- [46] K. Ellmer, *J. Phys. D: Appl.Phys.* 34-3097, (2001).
- [47] A.Moustaghfir « Élaboration et caractérisation de couches minces d’oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate », Thèse de doctorat, université Blaise Pascal, (2004).
- [48] I. Saadeddin, “Preparation and characterization of now transparent conducting oxides based on SnO₂ and In₂O₃: ceramics and thin films”, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2007).
- [49] N. Ito, Y. Sato, P.K. Song, A. Kaijio, K. Inoue, Y. Shigesato, *Thin Solid Films* 99-496, 2006.
- [50] W. Siefert, *Thin Solid Films* 121-275, (1984).
- [51] F.YNINEB. « Contribution à l’élaboration de couches minces d’Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) ». Mémoire magister, université Mentouri-Constantine (2010).
- [52] N. Ho kim, H. Woo kim, *Materials Letters*, 58, 938 (2004).
- [53] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing (1995).

- [54] A. Fouchet, "Croissance et caractérisations de films minces de ZnO et ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé", Thèse de doctorat, université de Caen, (2006).
- [55] Z. Sofiani « Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO », Thèse de Doctorat, Université d'Ibn Tofail, (2007).
- [56] J. Jousset-Dubien, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Vol. 5, Masson & Cie, Paris (1962).
- [57] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, Phys. Rev.B., 61, 15019, (2000).
- [58] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, App. Surf. Sci. 167, 243-246(2000).
- [59] Van Heerden, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, Materials Science and Engineering B103, 9 15(2003).
- [60] Shan FK, Liu GX, Lee WJ, Lee GH, Kim IS, Shin BC, et al. J Cryst Growth, 277, 284-92 (2005).
- [61] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975).
- [62] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348, 165 (1999).
- [63] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Cryst. Res. Technol., 35, 1193 (2000).
- [64] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, App. Phys. Lett., 80, 3518 (2002).
- [65] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D : Appl. Phys., 31, L71 (1998).
- [66] A. Hafdallah « Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique », mémoire de magister, université Constantine, (2007).
- [67] V. Srikant, D.R. Clarke, J. App. Phys., 83, 5447, (1998).
- [68] K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, Thin solid films 1, 102 (1986).
- [69] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, physica status solidi b, 229, 2, 911 (2001).
- [70] Z. Xu, H. Deng, J. Xie, Y. Li and Y. Li, Journal of Sol-Gel Science and Technology. Vol. 36 (2005) 223–226.
- [71] H. Benelmadjat, Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés. Thèse de Doctorat, université Mentouri-Constantine, (2011).
- [72] C. TROPIS, thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier (2009).

- [73] G. Torres Delgado, C. I. Zuñiga Romero, S. A. Maye'nHerna'ndez, R. Castanedo Pe'rez, O. Zelaya Angel, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. Vol. 93 (2009) 55– 59.
- [74] T. Jia, W. Wang, F. Long, Z. Fu, H. Wang, Q. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 484 (2009) 410–415.
- [75] M. Othmane. Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique. Mémoire de magister université Biskra (2010).
- [76] S. Rahmane, Élaboration et caractérisation de couche mince d'oxyde de zinc par spray et magnétisme, Thèse de doctorat, université Biskra, (2008).
- [77] T. Miyata, S. Ida, T. Minami, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 21 (4) (2003) 1404.
- [78] E. Stauffer, *Science & Justice* 2003 43, 29 – 40.
- [79] J.C. Viguie et J. Spitz, *J. Electrochem. Soc.*, 122 (1975), 585.
- [80] Mounir GAID, Films minces de SnO₂ dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques, Thèse de doctorat, UMR 5628 CNRS-ENSPG,1999.
- [81] J. Hirunlabh, S. Suthateeranet, K. Kirtikara and Ralph D. Pynn, *Thammasat Int. J. Sc.Tech.*, Vol.3, No.2, July, (1998).
- [82] S. Zerkout, « Etude des propriétés des couches de TiN_x et TiN-Fe élaborées par pulvérisation magnétron réactive », Thèse de doctorat, Université de Constantine (2004).
- [83] G. K. Wehner, *Phys.Rev.*, pp.690, (1971).
- [84] C. Pedoussat, « Modélisation auto-cohérente de la pulvérisation cathodique dans les décharges luminescentes basse pression », Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse, (1999).
- [85] A. Zozime, C. Vermeulin, *Revue phys. Appl.* 23, 1825-1835, (1988).
- [86] De la Torre Y Ramos J, « Etudes des propriétés opto-électroniques de structures et de composants à base de nanostructures de Si », Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, (2003).
- [87] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, *App. Surf. Sci.* 167, 243-246, (2000).
- [88] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, *Materials Letters* 57, 573-579, (2002).
- [89] B. Correa-Lozano, CH. Comninellis, A. De Battisti, *Journal Of Applied Electrochemistry* 26 (1996) 83-89.
- [90] G.K. Bhaumik, A.K. Nath, S.Basu, *Materials Science and Engineering B52* (1998) 25-31.

- [91] I. Wuled Lenggoro, Takeshi Hata, Ferry Iskandar, Mellisa M. Lunden and K. Okuyama, *Journal of Material Research*, 15 (3), 733-743 (2000).
- [92] Olivera Milošević, Vladimir Gagić, Jože Vodnik, Aleksandra Mitrovič, Ljiljana Kkaranovič, Biljana Stojanovič, Ljiljana Živkovič, *Thin Solid Films* 296 (1997) 44-48.
- [93] B.N. Pawar , S.R. Jadkar, M.G. Takwale, *Solar Energy Materials & solar cells*.
- [94] Malle Krunks, Enn Mellikov , *Thin Solid Films* 270 (1995) 33-36.
- [95] M. Maâche « Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse », Université de Biskra,(2005).
- [96] G. Huertas « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Microbatteries au Lithium »,Thèse de doctorat, université de Bordeaux, (2006).
- [97] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu. T. Z. Fahidy, *J.Phys.D Appl.Phy*;31(1998).
- [98] L. A. Goodman, *RCA Rev.* 1974; 35:613.
- [99] C. M. Lampert. *Sol. Energy Mater.* (1981), 6-11.
- [100] K. T. Ramakrishna Reddy, T.B.S. Reddy, I. Forbes, R.W. Miles, *Surf. and Coat. Techn.* 151 152 (2002) 110-113.
- [101] A. Vapaille et R. Casatagné, « Dispositifs et circuits intégrés semi-conducteurs », Dunod Paris (1987).
- [102] J Yooa, J Leeb, S Kimb, K Yoonb, I. J Parkb, S.K. Dhungela, B. Karunagarana, D. Mangalaraja, J Yia*, "High transmittance and low resistive ZnO:Al films for thin film solar cells" *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 213– 217.
- [103] Yu Tian, Jinchai Li, Hui Xiong, Jiangnan Dai, *Applied Surface Science* 258 (2012) 8431– 8438.
- [104] S.H. Jeong, J.H. Boo, *Thin Solid Films* 447–448 (2004) 105–110.
- [105] R. Cebulla, R. Wendt, and K. Ellmer, *J. Appl. Phys.* 83 (2), 1998.
- [106] S. Rahmane, M. S. Aida, A. Chala, H. B. Temam, A. Djouadi, *Plasma Process. Polym.* 2007, 4, S356–S358.
- [107] S.Rahmane, M.A.Djouadi, M.S.Aida, N.Brreau, B.Abdalla, N.Hadj Zoubir, Power and pressure effects upon magnetron sputtered aluminum doped ZnO films properties, *Thin Solid Films* 519 (2010) 5-10.
- [108] V. Srikant et D. R. Clarke, *J. App. Phys.*, 81 (1997) 6357.
- [109] Y. Natsume, H. Sakata, *Thin Solid Films*, 372 (2000) 30.

[110] V.R. Shinde, T.P. Gujar, C.D. Lokhande ,Sensors and Actuators B 120 (2007) 551–559.

[111] I.Hamberg,C.G.Granqvist-Physics.Rev.B30.(6),3240(1984).

[112] X.Q. Meng and W.ZhenApplied physics ,10.1007/s0033900415,.8 March (2000).

ملخص

يهتم عملنا بترسيب و تشخيص الشرائح الرقيقة لأوكسيد الزنك. الهدف من هذا العمل هو إثبات إمكانية الحصول على عينات رقيقة ذات خصائص كهر-ضوئية جيدة من أجل استعمالها كتماصات شفافة. خلال الجزء الأول من هذا العمل قمنا بتركيب (صناعة) جهاز لترسيب هذه الشرائح بتقنية الرش البروليزي (Pyrolyse Spray) اختيرت هذه التقنية لبساطتها و سهولة تحضيرها. قمنا باستعمال هذا الجهاز لتحضير سلسلة من العينات حيث غيرنا مختلف الوسائط مثل تركيز خليط المحلول السائل الابتدائي و الضغط و ذلك لضبط وتحسين الشروط التي تؤدي إلى نتائج و خصائص جيدة للعينات من أجل تحسين الجهاز. في الأخير قمنا بمعالجة العينات المرسبة بالعديد من الأجهزة : بنويبا بجهاز الأشعة السينية (RX) أين أظهرت الدراسة اتجاه مفضل (002)، أما ضوئيا بجهاز مطيافية (UV-VIS) التي بينت أن الشرائح متوسطة الشفافية (70%-80%) و كهربائيا بجهاز أربع نقاط أين وجدنا ناقلية جيدة من رتبة 10 .

الكلمات المفتاحية : رش ، شرائح رقيقة ، ZnO ، خصائص.

Abstract

The present work deals with the deposition and characterization of ZnO thin films. Our main goal is the production of films with a suitable optoelectronic properties required for application as transparent electrodes.

In the first part we have realized a deposition system based on the Spray Pyrolysis technique. The choice motivation of this technique is its simplicity. A set of ZnO samples were prepared by varying the deposition parameters such as: molarity of the precursor solution and the pressure in order to optimize the home made system.

In the final part of this thesis, we realized, in addition to pure oxides, a series of deposit containing ZnO. These films are analyzed by various characterization techniques of materials. The structural characterization of films by analysis of the spectra of X-ray diffraction showed that the films of ZnO present a preferential direction according to the plan (002).. The UV-Visible spectrophotometer of these films given a transmittance moyen of about 70 to 80% in the visible range. The measurement of electric show oneself a conductivity increase to a value of $10 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

Key words: Spray, Thin films, ZnO, proprieties.

Résumé

Ce présent travail a pour objectif la déposition et la caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc en vue d'obtention des matériaux de bonnes propriétés optoélectrique requises pour leur utilisation entant qu'électrode transparente.

Dans la première partie de ce travail, nous avons tout d'abord réalisé un système de dépôt par la technique Spray Pyrolyse. La motivation pour l'emploi de cette technique est sa simplicité et sa facilité d'élaboration. Des séries de film de ZnO ont été élaborés en variant la molarité de la solution précurseur et la pression afin d'optimiser le système mis au point.

Enfin, Ces couches sont analysées par diverses techniques de caractérisation des matériaux. La caractérisation structurale des films par analyse des spectres de diffraction des RX a montré que les films de ZnO présentent une direction préférentielle suivant le plan (002). Le spectrophotomètre UV-Visible qui a donné une moyenne transmittance de l'ordre de 70 à 80% dans le visible. La mesure de la conductivité électrique (méthode de quatre points) a montré une conductivité élevée de l'ordre $10 (\Omega \text{cm})^{-1}$.

Mots clés : Spray, Couches minces, ZnO, propriétés