

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA



N° d'ordre : .....

Série : .....

## Mémoire

Présentée à la Faculté des Sciences exactes, des Sciences de  
la Nature et de la Vie

Département de Sciences de la Matière  
Pour l'obtention du Diplôme de

## Magistère

Option : Physique des semi-conducteurs  
et couches minces

Par :

TABET Abdelaziz

## Thème

*Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et  
distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray.*

Soutenue le : 12 /12 / 2013, devant le Jury :

Abdelouahad Chala	Professeur	Président	Université de Biskra
Boubaker Benhaoua	Professeur	Examineur	Université d' El-oued
Mohammed Toufik Soltani	Professeur	Examineur	Université de Biskra
Abdallah ATTAF	Professeur	Examineur	Université de Biskra
Saâd Rahmane	M.C.A	Rapporteur	Université de Biskra



# Merci !

---

*Je remercie Dieu tout puissant de m'avoir accordé la volonté, le courage et pour le peu de savoir qu'il nous a permis d'acquérir.*

*J'exprime toute ma gratitude à monsieur **Saâd Rahmane**, M.C.A à l'université de Biskra, car il a été un excellent encadreur, Il a été toujours disponible et très ouvert à toutes les discussions. Je lui dois beaucoup pour la confiance et la considération qu'il m'a toujours octroyée. Je suis très honoré que monsieur :*

- *Professeur **Abdelouahad Chala** (université de Biskra)*
- *Professeur **Mohammed Toufik Soltani** (Université de Biskra)*
- *Professeur **Boubaker Benhaua** (Université d'El-Oued)*
- *Professeur **Abdallah Attaf** (Université de Biskra)*

*aient accepté d'être mon jury de mémoire, Je les remercie d'avoir accepté de consacrer quelques heures à la lecture de ce manuscrit et de participer à la soutenance malgré un emploi du temps chargé.*

*Je remercie Monsieur **Gasmi Brahim**, (ingénieur), pour sa gentillesse et son aide pour réaliser des mesures avec le diffractomètre et le MEB (Université de Biskra).*

*Prof. **M. S. Aida**, je le remercie pour son aide, ses précieux conseils et ses encouragements et pour les mesures optiques, Merci. Travailler avec vous fait un grand plaisir et une expérience très enrichissante. (Université de Constantine).*

*Prof. **N. boutaoui** et **M. M. Rouana**, (ingénieur), Je les remercie pour, leur disponibilité les conseils et pour les mesures électriques par les quatre pointes. (Université de Jijel).*

*Prof. **B. Benhaoua**, je le remercie à nouveau pour sa gentillesse, ses conseils et pour les mesures optiques. (Université d'Ouedi-Souf).*

***M. L. Joseph**, (ingénieur), je le remercie pour les belles photos MEB prises sur les films de ZnO (Université de Rennes1, France).*

*Je ne saurais terminer sans remercier toute ma famille et en particulier à mes parents. pour tous ce qu'ils ont fait afin que je puisse en arriver là ; pour leur soutien tant moral que financier quels que soient les évènements.*

*Que les oubliés me pardonnent !*



## **Table des matières**

<b>INTRODUCTION</b>	01
<b>CHAPITRE 1 :</b>	
<b>Résumé</b>	03
I.1. Dépôt de couches minces	04
I.1. Propriétés des couches minces réelles	04
I.2. Définition d'un TCO	07
I.2.1. Les propriétés optiques	08
I.2.2. Les propriétés électriques	08
I.2.3. Propriétés générales	08
I.2.3.1. figure de mérite	08
I.2.3.2. Application des TCO	10
I.2.3.3. A (re) découvert de l'oxyde de zinc	11
I.2.3.4. L'oxyde de zinc et applications	12
I.3. Propriétés électriques	15
I.4. Propriétés optiques	18
Références du premier chapitre	20
<b>CHAPITRE 2:</b>	
<b>Résumé</b>	22
II.1. Méthodes de préparation de couches minces	23
II.1.1. Epitaxie par jets moléculaire	24
II.1.2. Dépôt physique en phase vapeur	24
II.1.3. Dépôt chimique en phase vapeur	25
II.1.3.1. Les avantages	27
II.1.3.2. Les inconvénients	27
II.1.4. Le spray pyrolyse	28
II.1.5. Le principe de spray	30
II.1.5.1. Solution de départ	30
II.1.5.2. Génération des gouttelettes	31
II.1.5.3. Réaction chimique sur le substrat	31
II.1.6. Comparaison des différentes méthodes	32
II.2. Techniques de caractérisation de couches minces	32
II.2.1. Techniques de caractérisations structurales	32
II.2.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)	32
II.2.1.2. Microscope électronique à balayage (MEB)	36
II.2.1.2.1. Les électrons secondaires	37
II.2.1.2.2. Les électrons rétrodiffusés	37
II.2.1.2.3. Les rayons X (ou photons X)	38

II.2.2. Techniques de caractérisation électriques	38
II.2.2.1. Dispositif quatre pointes	38
II.2.3. Techniques de caractérisation optiques	40
II.2.3.1. Spectroscopie UV-Visible	40
II.2.3.2. Mesure de transmission UV-Visible	41
II.2.3.3. Procédures pour la détermination des constantes optiques	42
II.2.3.4. Détermination des paramètres du film	42
II.2.3.5. L'énergie de gap	44
II.2.3.6. Epaisseur et porosité	44
Références du deuxième chapitre	47
<b>CHAPITRE 3 :</b>	
<b>Résumé</b>	49
III. Introduction	50
III.1. Elaboration (Influence de température)	50
III.1.1. Choix du précurseur	50
III.1.2. Choix du substrat	50
III.1.3. Procédures de nettoyage des substrats	51
III.1.4. Choix de l'étude et des paramètres	51
III.2. Caractérisation	52
III.2.1. L'adhérence des films	52
III.2.2. Vitesse de croissance	53
III.2.3. Structure et morphologie	54
III.2.3.1. Diffraction X	54
III.2.3.2. MEB	56
III.2.4. Diagrammes de transmission	59
III.2.5. Désordre (l'énergie d'Urbach)	60
III.2.6. Epaisseur et porosité	61
III.2.7. Propriétés électriques	62
III.3. Influence de la distance bec/substrat	63
III.3.1. Paramètres de dépôt	63
III.3.2. Diffraction X	64
III.3.3. Diagrammes de transmission	65
III.3.4. MEB	67
III.3.5. Propriétés électriques	68
III.3.6. Epaisseur et porosité	69
III.3.7. Conclusion	70
Références du troisième chapitre	71
Conclusion générale	72



## **Introduction :**

Les études portées sur les semi-conducteurs à base d'Oxydes transparents et de grande conductivité électrique ont attiré l'attention de nombreux chercheurs à cause de leurs diverses applications dans l'industrie de la microélectronique, mécanique, optoélectronique, traitement de surface etc.

Les matériaux, en Oxydes métalliques déposés en couches minces tels que l'Oxyde de Cadmium (CdO), l'Oxyde d'Indium (InO) sont connus depuis longtemps. Les couches de  $100-200\text{\AA}$  d'épaisseurs qui sont à base des éléments comme Au, Ag, Cu, Fe,...etc. possèdent aussi des propriétés physiques similaires mais sont, en général, instables au cours du temps et subissent des dégradations. D'autre part, les revêtements des surfaces par les matériaux semi-conducteurs trouvent de larges champs d'applications à cause de leur stabilité et leur dureté qui sont nettement supérieures à celles des couches métalliques.

Parmi les matériaux II-VI qui présentent une importance technologique considérable compte tenu de leurs propriétés électriques et optiques on trouve, en particulier, les Oxydes transparents conducteurs (OTC ou TCO).

Un bon OTC est défini par une forte conductivité électrique combinée avec un faible taux d'absorption dans le visible et une grande réflexion dans l'infrarouge. Les OTC les plus connus sont les Oxydes de Zinc, de Cadmium, d'Etain, d'Indium et de Gallium.

La recherche dans la thématique se situe au niveau de l'optimisation des paramètres de dépôt afin de répondre aux exigences des applications visées, car quels que soit la technique adoptée les films obtenus sont extrêmement sensibles aux conditions d'élaboration.

La simplicité de la technique de spray pyrolyse pneumatique nous a été très utile pour monter un dispositif expérimental (**spray pneumatique « maison »**). Par la suite nous focalisons notre travail sur l'effet de la température du substrat et la distance bec-substrat sur les propriétés physiques de nos films, dans le but d'obtenir des couches de bonne qualité optique, structurale et électrique.

Le manuscrit se compose de trois chapitres:

Dans le premier chapitre, nous avons effectué une étude bibliographique sur les couches minces et les oxydes transparents conducteurs TCO en général. Dans un premier temps, une explication détaillée des propriétés de ces oxydes est donnée avec une attention particulière portée sur les caractéristiques optiques et électriques. Puis dans un deuxième temps, nous avons également cité quelques domaines d'applications des oxydes transparents conducteurs tels que: les cellules photovoltaïques et les diodes électroluminescentes, etc.

D'après cette étude bibliographique, nous touchons le rôle important des oxydes transparents conducteurs dans ces domaines d'applications. Nous exposerons par la suite les propriétés de l'oxyde de zinc qui fait l'objet de ce travail.

Le deuxième chapitre présente les différentes techniques d'élaboration des films ainsi qu'un descriptif des conditions de synthèse de dépôts utilisées.

Le spray pyrolyse pneumatique étant le procédé par lequel les couches minces de l'oxyde de zinc ont été réalisées, nous reviendrons plus en détail sur son principe, les méthodes de caractérisation de ces couches minces seront également exposées.

Dans le troisième chapitre nous présenterons les résultats obtenus à partir des caractérisations structurale, électrique et optique, faite sur nos films ainsi qu'une interprétation des différents résultats.

## Chapitre

# 1

### *Synthèse bibliographique sur les films minces et TCO*

---

---

#### **Résumé :**

Dans ce chapitre, nous avons effectué une étude bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs TCO en général. Dans un premier temps, une explication détaillée des propriétés de ces oxydes est donnée avec une attention particulière portée sur les caractéristiques optiques et électriques. Puis dans un deuxième temps, nous avons également cité quelques domaines d'applications des oxydes transparents conducteurs tels que : les cellules photovoltaïques et les diodes électroluminescentes, etc.

D'après cette étude bibliographique, nous touchons le rôle important des oxydes transparents conducteurs dans ces domaines d'applications.

Nous exposerons à la suite les propriétés de l'oxyde de zinc qui fait l'objet de ce travail.

---

## **I. Dépôt de couches minces :**

### **I.1. Propriétés de couches minces réelles :**

Une couche dite mince est un objet dont l'une des dimensions géométriques est très faible (*de quelques dizaines nanomètres à quelques micromètres*). Cela explique un rôle essentiel des interactions surfaciques<sup>1</sup> dans l'établissement des propriétés physiques de ces objets. D'ailleurs, c'est la raison principale pour laquelle les propriétés physiques des couches minces diffèrent de manière significative de celles des corps massiques.

L'aire totale de grains cristallins est supérieure à celle des deux faces d'une couche mince. Par conséquent, généralement, l'effet de frontières de grains cristallins sur les propriétés d'une couche mince prévaut sur celui de ses faces. Ainsi, les propriétés physiques d'une couche mince<sup>2</sup> dépendent essentiellement de sa *morphologie interne*.

En général, les couches minces utilisées dans les applications optiques sont polycristallines ; leur état est métastable, hors de l'équilibre et éloigné du minimum énergétique. D'un point de vue microscopique, elles se composent des grains cristallins enrichis par des défauts, qui sont séparés par des zones enrichies par des impuretés (*Fig. 1*).

Les dimensions des grains cristallins sont du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche mince, [1].

---

<sup>1</sup> Il s'agit de deux types de surfaces : les faces de la couche, d'une part, et les surface de grains cristallins du matériau de la couche mince, de l'autre.

<sup>2</sup> En particulier, la permittivité diélectrique, l'élasticité mécanique et le coefficient de dilatation thermique

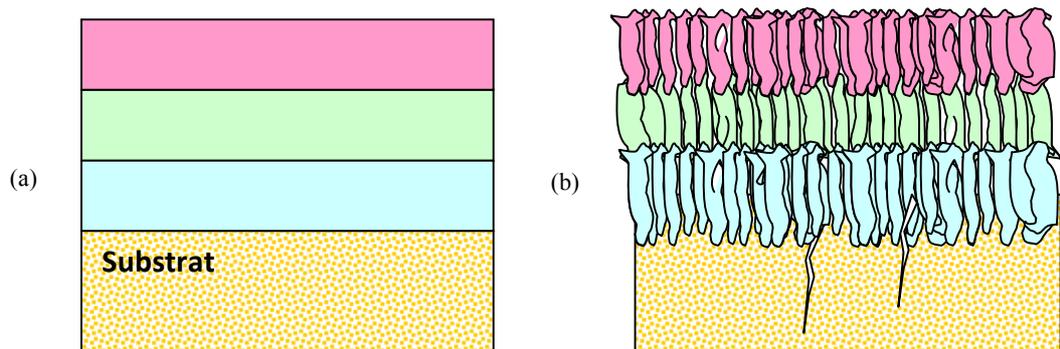
---

Il ressort de l'étude bibliographique que les couches minces présentent une micro structure en forme de colonnes de diamètres variant de **10 à 30 nm<sup>3</sup>**.

L'orientation des grains cristallins varie en fonction de l'angle entre le plan du substrat et le flux de molécules lors du dépôt.

La microstructure des couches minces est extrêmement sensible aux propriétés chimiques et physiques de tout matériau mis en jeu lors de sa croissance, ainsi que des conditions physiques<sup>4</sup> de dépôt à chaque étape d'évolution de la couche mince (*Tableau 1*).

En particulier, les propriétés d'une couche mince sont très sensibles à la nature du substrat, sur lequel elle se situe. Cela explique, par exemple, pourquoi les couches **d'un même matériau et d'une même épaisseur** peuvent présenter des propriétés physiques essentiellement différentes sur les substrats de nature différente :

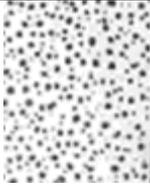
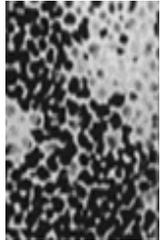
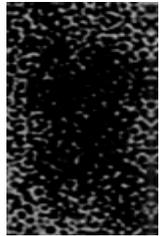


**Figure. 1.** *Structure des couches minces : a) théorique ; b) réelle.*

---

<sup>3</sup> En règle générale, les dimensions caractéristiques de grains cristallins diminuent si la densité du flux des atomes augmente.

<sup>4</sup> La température du substrat, la pression du gaz formant du plasma etc.

Étape	Processus	Structure	Épaisseur
<i>Nucléation</i>	Apparition sur la surface du substrat des petites îles d'adatoms.		<5 nm
<i>Agrégation</i>	Croissance des îles isolées ; la formation d'un réseau macroscopique continu ( <i>percolation</i> ). <u>Mécanisme</u> : un atome arrivé sur la surface du substrat transmet une partie de son énergie au réseau cristallin. Le reste de l'énergie incite la migration de l'atome sur la surface.		10-14 nm
<i>Croissance</i>	Agrandissement de l'épaisseur de la couche jusqu'à la valeur prédéterminée. ⇒ La structure finale de la couche est déterminée essentiellement par le rapport entre la <b>température du substrat</b> et la <b>température de fusion</b> du matériau à déposer.		>20 nm

*Tableau 1. Évolution d'une couche mince lors du dépôt*

- L'épaisseur de *percolation*, au-delà de laquelle les îlots coalescent et la couche mince devient **continue**, varie suivant la nature du matériau, la vitesse du dépôt, la température du substrat, l'adhérence de sa surface etc., [2]. Typiquement, elle vaut de 10 nm à 20 nm.

### 1.2. Définition d'un TCO :

Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles : métal, isolant et semi-conducteur. Dans le métal, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, permettant la libre circulation des électrons.

Le semi-conducteur, quant à lui, a une bande interdite qui sépare BV et BC communément appelée gap et notée *E<sub>g</sub>*.

Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans BC. Pour un gap supérieur, on parle d'isolant car même à température ambiante, BC est vide. Leur gap est supérieur à 4 eV [3].

Un matériau, avec une transparence dans le visible et des propriétés de conduction, a des propriétés antinomiques d'un point de vue physique.

En fait, les matériaux **conducteurs** tels que les **métaux réfléchissent** une grande partie du spectre électromagnétique dont la partie du visible grâce à leurs électrons libres.

Les verres sont des matériaux communs **transparents** dans le visible. Un **verre** est un matériau **amorphe**, sa structure n'est pas cristallisée. Ce matériau a une valeur de gap très élevée et ne peut conduire un courant électrique. Il est alors dit **isolant**. A première vue, l'association des deux propriétés est incompatible.

Cependant, les semi-conducteurs possédant un large gap (au minimum supérieur à 3.1 eV correspondant à une longueur d'onde de 400 nm) sont théoriquement transparents dans le domaine du visible. Le dépôt en couche mince de ce type de matériau assure une faible absorption. [4].

Grâce au dopage du matériau, soit un apport d'impuretés qui augmente le nombre d'électrons libres, la conduction est accrue pour en faire un « mauvais métal ».

Les oxydes métalliques sont en général des semi-conducteurs à grand gap. Ils peuvent être symbolisés par MO avec M un atome de métal et O un atome d'oxygène.

**I.2.1. Les propriétés optiques :**

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des TCOs. 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. Le spectre d'absorption se déduit des spectres de transmission et de réflexion.

**I.2.2. Les propriétés électriques :**

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCOs. La conductivité  $\sigma$  s'exprimant en  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  est le produit de la densité de porteurs de charges  $nV$  en  $\text{cm}^{-3}$ , de la mobilité  $\mu$  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.1). La résistivité  $\rho$ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en  $\Omega \cdot \text{cm}$ . [4], [5].

$$\sigma = qn_v\mu = \frac{1}{\rho} \quad \text{I.1}$$

Une propriété électrique de surface importante dans le domaine des TCOs est la résistance surfacique  $RS$  définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche suivant la relation (1.2) [4]:

$$R_s = \frac{\rho}{e} \quad \text{I.2}$$

**I.2.3. Propriétés générales :****I.2.3.1. figure de mérite:**

En plus de bonnes propriétés optiques et électriques, d'autres critères influencent les choix des matériaux et des méthodes de dépôt. La gravure des couches, le coût de production ou encore la toxicité sont importants. La fréquence de plasma, la dureté des couches et l'adhérence, la tenue thermique et chimique des couches sont également des paramètres essentiels. Gordon a étudié les différentes influences de tous ces paramètres donnant des critères pour diverses applications [6].

Le contrôle des paramètres de la méthode de dépôt est d'une grande importance pour la croissance de films de TCO de haute qualité. Les propriétés physiques du film mince de TCO sont fortement liées à la structure, à la morphologie et à la composition du dépôt. Ces facteurs sont influencés par les paramètres de dépôts des différentes techniques. Pour les TCOs, une grande variété de techniques de dépôt est utilisée.

Les TCOs doivent posséder une haute conductivité électrique et une faible absorption dans le visible. C'est pourquoi, des essais d'évaluation quantitative de la qualité du TCO ont été proposés sous la forme de « figures de mérite » dont un exemple est décrit par l'équation de Gordon (1.3) [7] :

$\sigma$  [ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ] : conductivité

$\alpha$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] : coefficient d'absorption.

$R_{sq}$  [ $\Omega$  sq] : résistance carrée.

T [%] : transmission totale.

R [%] : réflexion totale.

$$\frac{\sigma}{\alpha} = -\frac{1}{R_{sq} \ln(T + R)} \quad 1.3$$

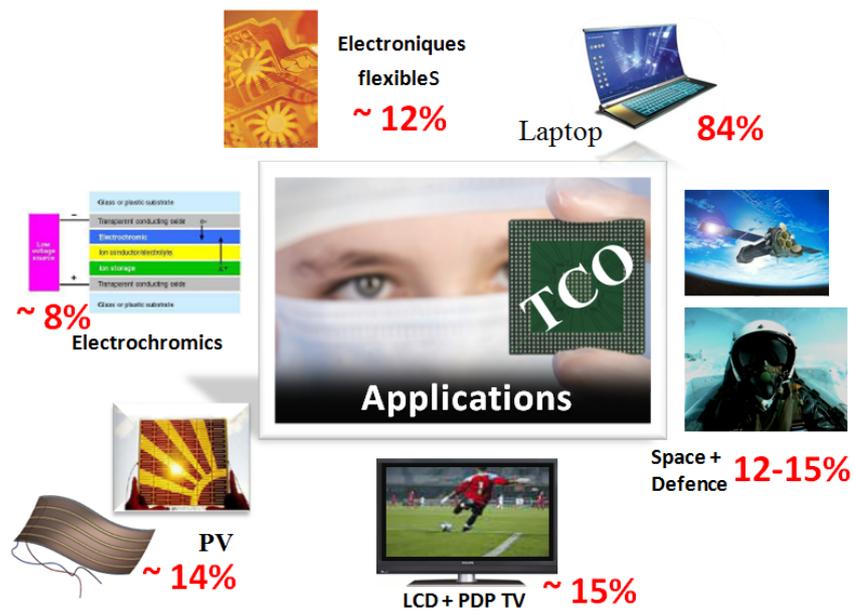
Ainsi, si l'absorption ( $\alpha$ ) du TCO est élevée, ou si sa conductivité ( $\sigma$ ) est trop faible alors cette figure de mérite va avoir une valeur faible. Cela permet alors de comparer plusieurs TCOs.

A l'aide de l'équation précédente Gordon a évalué les figures de mérite de plusieurs TCO, les valeurs qu'il a obtenus sont comprises entre 0 et 7.

Certaines études sur ces différentes figures de mérite concluent qu'un bon TCO possède des électrons ayant une mobilité et une faible masse effective.

Les principaux TCOs utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps le SnO<sub>2</sub> et l'ITO, le ZnO et le TiO<sub>2</sub> sont à l'actualité de la recherche.

### I.2.3.2. Applications des TCOs :



**Figure I.** Le Marché des TCO.

Les propriétés des TCOs démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Les principales utilisations de ces matériaux sont listées ci-dessous :

- ❖ Ecrans plats
- ❖ Cavité LASER. [8]
- ❖ Fenêtres anti-gel
- ❖ Fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours, ...) [9].
- ❖ Miroirs et fenêtres électrochromiques
- ❖ Ecrans de contrôle tactile
- ❖ Protection électromagnétique
- ❖ Capteur a Gaz [10].
- ❖ Dissipation des charges électrostatiques.
- ❖ Cellules solaires : comme contact avant à travers lequel la lumière doit passer afin d'entrer dans la cellule solaire. [11], [12], [13].

Pour chaque application le TCO est choisi en fonction des exigences de fabrication et des propriétés (stabilité contre quelques éléments...) nécessaires à l'application.

### I.2.3.3. À (re) découvert de l'oxyde de zinc :

L'oxyde de zinc (ZnO), se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle. En tant qu'oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie, ou bien d'être relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain.

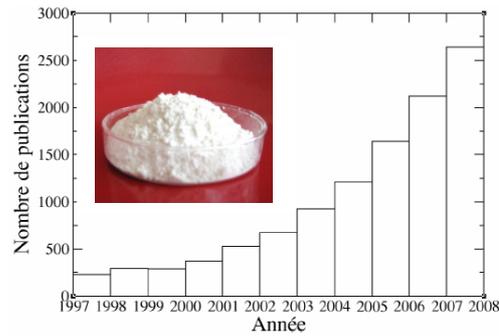
Néanmoins, inhalé en grandes quantités, il peut provoquer irritation des voies respiratoires, de la peau ou des yeux en cas de contact prolongé et répété ; Enon son ingestion peut causer des douleurs abdominales (pancréas, foie), nausées et crampes. De tels désagréments sont susceptibles de se produire également chez les animaux, notamment les organismes aquatiques, c'est pourquoi l'oxyde de zinc est considéré comme dangereux pour l'environnement : son élimination est donc soumise à réglementation.

Des précisions sur les risques de l'oxyde de zinc sur la santé peuvent être trouvées dans [14].

Notons que ces risques concernent le matériau lui-même conditionné à l'état de poudre formée de grains de taille micrométrique. D'autres risques, inhérents à l'existence de nanoparticules, sont probablement à considérer, tant pour les êtres vivants que leur environnement. Malheureusement, ces risques sont à l'heure actuelle mal connus.

Les applications de ZnO dans les objets du quotidien sont nombreuses, Du point de vue scientifique, ZnO n'a connu son essor qu'à partir du début des années 2000, en témoigne le nombre de publications comportant le mot-clé \_ ZnO \_ dans leur titre et référencées par l'ISI Web of Knowledge (voir la figure 1.1).

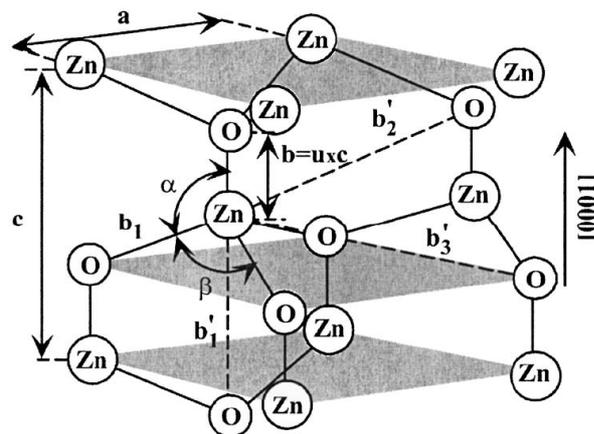
Ce matériau présente un certain nombre de propriétés qui seront détaillées dans la partie suivante de ce chapitre. [15].



**Figure. 1.1** - Publications comportant - ZnO - dans leur titre et références par l'ISI Web of Knowledge

#### 1.2.3.4. L'oxyde de zinc et applications :

A température ambiante, ZnO a une structure de type wurtzite (hexagonale). Ses liaisons chimiques ont un fort caractère ionique. Ainsi ZnO est-il très résistant mécaniquement et son point de fusion est relativement élevé (2248 K). [16] La structure cristalline wurtzite de ZnO est présentée dans la figure ci-dessous.



**Figure 1.2** : Schéma de la maille élémentaire de la structure wurtzite de ZnO ; a et c sont respectivement les paramètres de maille dans le plan et la direction de base. Le paramètre u est défini comme le rapport entre la distance du plus proche voisin, note b, divisé par le paramètre c ( $u = 0.375$  dans un cristal parfait) ;  $\alpha$  et  $\beta$  sont les angles entre les liaisons. [16].

ZnO est polaire et montre une très forte réponse piézo-électrique (parmi les plus élevées de tous les semi-conducteurs) [17] qui mène à diverses applications industrielles telles que les transducteurs et les composants à onde de surface.

ZnO est également transparent (85%-95%) à la lumière visible et sa conductivité peut être modulée entre semi-isolant et semi-métallique, ce qui mène à son utilisation comme électrode transparente conductrice. [18].

ZnO est également un semi-conducteur à grande bande interdite directe. Le tableau 1.1 compare les principales caractéristiques des semi-conducteurs à grande bande interdite (ou grand gap) les plus courants. [19].

Matériaux	Structure Cristalline	Paramètre de maille		Energie de bande interdite (eV)	Energie d'excitons $E_b^{ex}$ (meV)	Point de fusion $T_f$ (K)
		A (Å)	C (Å)			
ZnO	Wurtzite	3,249	5,020	3,37	60	2248
ZnS	Wurtzite	3,824	6,261	3,80	39	2103
ZnSe	Zinc Blende	5,668	-	2,70	20	1793
GaN	Wurtzite	3,189	5,185	3,39	21	2500
6H-SiC	Wurtzite	3,081	5,117	2,86	-	>2100

**Tableau 1.1 :** Caractéristiques des matériaux à grande bande interdite pour l'optoélectronique. [20].

Le semi-conducteur à grand gap le plus utilisé par l'industrie est le nitrure de gallium (GaN). Comme nous le voyons dans ce tableau, ZnO présente beaucoup de similarités avec GaN, ayant la même structure cristalline et des paramètres de maille similaires. De plus, ces deux matériaux ont des énergies de bandes interdites qui sont quasiment identiques.

Dans le cas de ZnO la recombinaison radiative (« bord-de-bande »), des paires électrons-trous donne une émission dans l'UV proche (~375 nm). Parmi tous les semi-conducteurs II-VI et III-V, on constate que l'énergie de liaison de l'exciton pour ZnO (60meV) est nettement plus élevée.

Ceci suggère que ZnO a le potentiel pour une plus forte émission lumineuse que GaN ( $E_b^{ex} \sim 21$  meV). D'autre part, l'engouement qui a suivi l'observation d'émissions stimulées excitoniques jusqu'à 500 K dans ZnO en 1998 a propulsé le développement d'un savoir-faire « matériaux » qui, aujourd'hui, permet de disposer de couches minces d'excellentes qualités structurales pouvant servir de briques élémentaires pour le développement d'un matériau

photonique aux propriétés exaltées et aux fonctions multiples. Pour ces raisons, ZnO est proposé comme un candidat pour les applications optoélectroniques UV.

A l'heure actuelle, un autre aspect important de ZnO est sa biocompatibilité car contrairement au GaN (et la plupart des semi-conducteurs), l'administration de produit pharmaceutique/alimentaire américaine (Fédéral Drug Administration ou « FDA ») a classifié le ZnO comme biocompatible (littéralement « GRAS » ou Generally Regarded As Safe). Il est d'ailleurs présent dans des produits pharmaceutiques (e.g. le talc) ainsi que des aliments (e.g. les pilules vitaminées). [21].

De plus, Parmi les autres applications de l'oxyde de zinc sont les suivantes:



#### **Composés de caoutchouc et de plastique :**

- Dans les composés de caoutchouc et de latex, l'oxyde de zinc a un rôle d'activateur du processus de vulcanisation.
- plastiques des propriétés de résistance à la chaleur.
- L'oxyde de zinc sert d'agent renforçant pour accroître la durabilité et la résistance à l'abrasion des composés.



#### **Spécialités chimiques :**

- Les sels de zinc servent à la production des plastiques.
- Le borate de zinc et le chlorure de zinc sont utilisés comme ignifugeants.
- Le diacrylate de zinc est un ingrédient clé de la fabrication des balles de golf.



#### **Peintures et produits de revêtements :**

- L'oxyde de zinc entre dans la composition des formulations aqueuses ou à base de solvant. Il peut être utilisé comme pigment et est aussi un excellent brillanteur.
- l'oxyde de zinc retarde la décoloration de la peinture et des produits de revêtement.



### **Céramique et verre :**

- L'oxyde de zinc entre dans la fabrication des glaçures et agit à titre d'opacifiant ou d'agent de blanchiment.
- L'oxyde de zinc rehausse la couleur et la clarté des frites de verre.
- En raison de son indice de réfraction élevé, l'oxyde de zinc est un matériau brut idéal pour la fabrication de verre optique.
- Dans l'industrie des varistances et des ferrites, l'oxyde de zinc est utilisé pour fabriquer les pièces de céramique qui offrent une protection contre les surtensions dues à la foudre et les surtensions des circuits électriques.



### **Produits pharmaceutiques :**

- Les fabricants de produits cosmétiques utilisent l'oxyde de zinc comme absorbant des rayons UV.
- L'oxyde de zinc entre dans la composition des suppléments nutritifs (éléments essentiels pour le corps humain) et sert également à fabriquer le gluconate de zinc, que l'on trouve aujourd'hui dans les pastilles contre la grippe.

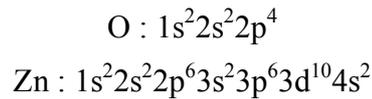


### **Aliments pour animaux et engrais agricole :**

- Les aliments pour animaux contiennent de l'oxyde de zinc, un micronutriment essentiel qui favorise la bonne croissance des animaux.
- L'oxyde de zinc entre dans la fabrication des engrais. Il a été démontré que les suppléments de zinc augmentent le rendement des cultures et jouent un rôle dans l'activation des enzymes de croissance des plantes. [22].

### **I.3. Propriétés électriques :**

On rappelle que les configurations 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 ZnO.

La figure I.4 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes résultant des états 2p de l'oxygène, et les plus basses bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du zinc.

La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point  $\Gamma$ . L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe AIIIBIV qui présente une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite.

Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [23]. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage :

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

Il est intéressant de noter ici que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn. [24].

Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'adsorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent.

En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de  $10^{20}$  atomes /cm<sup>3</sup>), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de  $10^{-4}$  W.cm).

Une conductivité élevée ( $> 5.10^3 \text{ i}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison.

Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 cm<sup>2</sup>/V.s. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de 200 cm<sup>2</sup>/V.s.

En ce qui concerne ses propriétés électriques beaucoup d'études ont été menées sur le cristal de ZnO et sur ses méthodes de fabrication.

En général, les divers procédés de dépôt de couches minces en phase vapeur donnent plutôt des couches polycristallines, c'est-à-dire des couches composées de grains orientés selon diverses directions cristallographiques. Cet aspect est très important en particulier pour la compréhension du comportement de la mobilité  $\mu$  des porteurs de charge, qui sont des électrons dans le cas du ZnO.

$\mu$  est un facteur déterminant pour la conduction électrique des TCO. En effet, plus  $\mu$  est élevée, plus la Conductivité (W) des TCO est élevée.

$\mu$  est influencée par le phénomène de diffusion des porteurs de charge libres dans le matériau. Plus ce phénomène est important, plus  $\mu$  sera basse. La diffusion des porteurs de charge est due principalement à trois facteurs : [23].

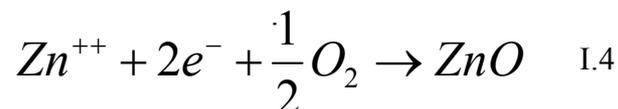
- La présence d'impuretés ionisées ou neutres: plus la couche de ZnO possède d'impuretés (comme les atomes de bore ou des atomes de zinc interstitiels), plus celles-ci provoquent la diffusion des porteurs de charge. L'étude de l'importance de cette diffusion en fonction des différents types d'impuretés est très complexe et sujette à beaucoup de discussions et théories.
- La présence de joints de grains dans le matériau: ce type de diffusion n'a lieu que dans les matériaux polycristallines. Les joints de grains représentent des barrières de

potentiel que les électrons doivent passer. Plus il y a de joints de grains, plus les électrons sont ralentis, et donc plus leur mobilité est réduite.

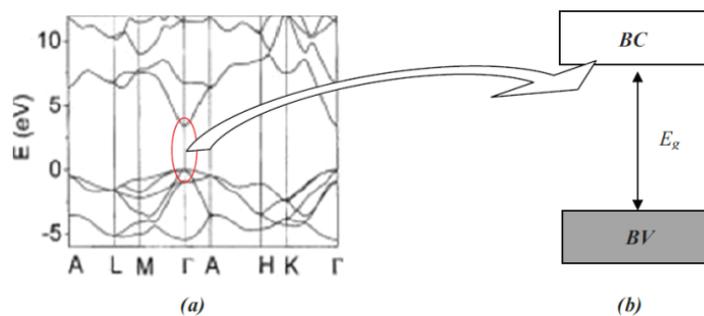
- La présence de phonons optiques ou acoustiques: les diverses vibrations du réseau atomique du ZnO peuvent provoquer la diffusion des électrons et donc diminuer leur mobilité.

Beaucoup d'études réalisées sur la mobilité des électrons dans les couches de TCO (et de ZnO en particulier) ont désigné les 2 premiers facteurs de la liste ci-dessus, c'est-à-dire la diffusion des électrons par les impuretés et par les joints de grains, comme les plus influents sur  $\mu$  [25]. Il a d'ailleurs montré une limite supérieure de  $\mu$  à  $\sim 60 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , pour des couches de ZnO polycristallin.

La réaction de formation (stœchiométrie) est la suivante :



La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aok et al. En 2001 [26].



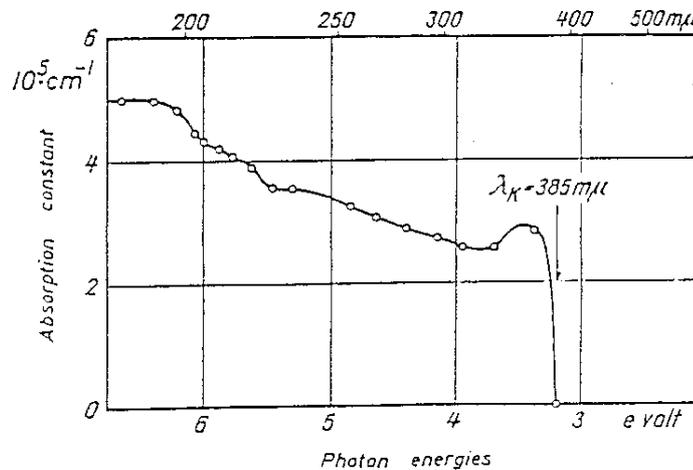
**Figure I-3.** Structure de bandes du ZnO.

#### **I.4. Propriétés Optiques :**

La transparence optique du ZnO dans les régions visibles et proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son large gap ( $E_g = 3.3 \text{ eV}$ ), le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet.

La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption. On observe une montée

abrupte dans le coefficient d'absorption aux environs de  $\lambda = 385 \text{ nm}$  ( $E_g = 3.3 \text{ eV}$ ), comme on le voit sur la figure I.5 ci-dessous :



**Figure I.4:** Le spectre d'absorption à la température ambiante, après recuit [27].

Il est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration.

L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,70 et 2,20 suivant les auteurs [28]. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [23].

L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (Transparent Conducteur Oxyde). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage.

Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité lumineuse élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 MeV) [29].



---

### Références du premier chapitre :

- [1]. S. Ismat Shah, D. Glocker, “Handbook of Thin Film Process Technology”, *Institute of Physics Publishing Bristol & Philadelphia*, (1995).
- [2]. N. Kaiser, “*Review of the fundamentals of thin-film growth*”, 41/16, *J. Applied Optics*, (2002)
- [3] B.S. Jeong et al , «*Conductivity in transparent anatase TiO<sub>2</sub> films epitaxially grown by reactive sputtering deposition*», *Solid-State Electronics* 47, pp. 2275–2278, 2003.
- [4] J. Garnier, «*Elaboration de couches minces d’oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques*», Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris, 2009.
- [5] R. Azouani, «*Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible* », Thèse de Doctorat, Université Paris 13, 2009.
- [6] K. Badeker, «*Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds*», *Ann. Phys.* 22, 749, 1997.
- [7] S. Fay, «*L’oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires*», thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2003.
- [8] C. Yuen, S.F. Yu, S.P. Lau, G.C.K. Chen, *J. Cryst. Growth* 287 (2006) 204.
- [9] P. Jackson et al, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 19 (2011) 894.
- [10] R. Martins, E. Fortunato, P. Nunes, I. Ferreira, A. Marques, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 1398.
- [11] J. Bouclé, P. Ravirajan, J. Nelson, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 3141
- [12] S. Mridha, D. Basak, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 142111.
- [13] H. Hoppe, N.S. Sariciftci, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 1924.
- [14] N. Bonnard, M. T. Brondeau, D. Jargot, D. Lafon, J. C. Protois, O. Schneider, and P. Serre, *Cahiers de notes documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail* 187, Fiche Toxicologique No75 (2002).
- [15] Pierre-Marie CHASSAING, *Quelques illustrations du rôle de la surface dans des nanoparticules de ZnO*, Thèse de Doctorat, Univ de Toulouse, 2009.
- [16] U. Ozgur, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoc, *J. Appl. Phy.* 98, 0413011–30 (2005).

- [17] R. Triboulet, SPIE Proceedings **4412** R, 1 (2000).
- [18] D. Rogers, F. Hosseini Teherani, and M. Razeghi, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology, ZnO: From Transparent Conducting Oxide to Transparent Electronics*, pp. 1–5 ISBN: 978-0-0804-3152-9, Elsevier (2010).
- [19] Dimitri Taïnoff, Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques de nanoparticules de ZnO, Thèse de Doctorat, Univ de Claude Bernard - Lyon 1, 2009.
- [20] Y. Chen, D. Bagnall, and T. YaoChen, *Materials Science and Engineering B*, 75, 190 (2000).
- [21] Eric Vinod. Sandana, Synthèse et maîtrise de la croissance de nano cristaux : Applications aux composants à base de semi-conducteurs à grande bande interdite, Thèse de Doctorat, Ecole polytechnique Paris-tec, 2011.
- [22] François MÉDARD, Conception et spectroscopie de microcavités à base de ZnO en régime de couplage fort pour l'obtention d'un laser à polaritons, Thèse de Doctorat, Univ de BLAISE PASCAL – CLERMONT-FERRAND II, 2010.
- [23] Balla Diop NGOM, Etude Expérimentale de la Microstructure et des Propriétés Optiques des Nanorods d'Oxyde de Zinc Dopé au Tungstène Préparés par Ablation Laser Pulsé. Thèse de Doctorat, Univ de CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR, 2009.
- [24] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, *Thin Solid Films*, 386 267 (2001).
- [25] T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, *Thin Solid Films*, 445 268 (2003)
- [26] T Aoki, Y. Shimizu, A Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, *Physica status solid b*, 229,2, 911 (2001)
- [27] : AMRANI Bouhalouane, « Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW », mémoire de magister, université des science et de la technologie d'Oran (2003).
- [28] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 348 165 (1999).
- [29] B. Lin, Z Fu, Y. Jia, *App. Phys. Lett.*, 79 943 (2001).

## Chapitre

# 2

*Matériels et Méthodes*

---

### Résumé :

Le deuxième chapitre est dédié à la description de quelques techniques expérimentales les plus utilisées actuellement pour l'élaboration et la caractérisation des couches minces.

---

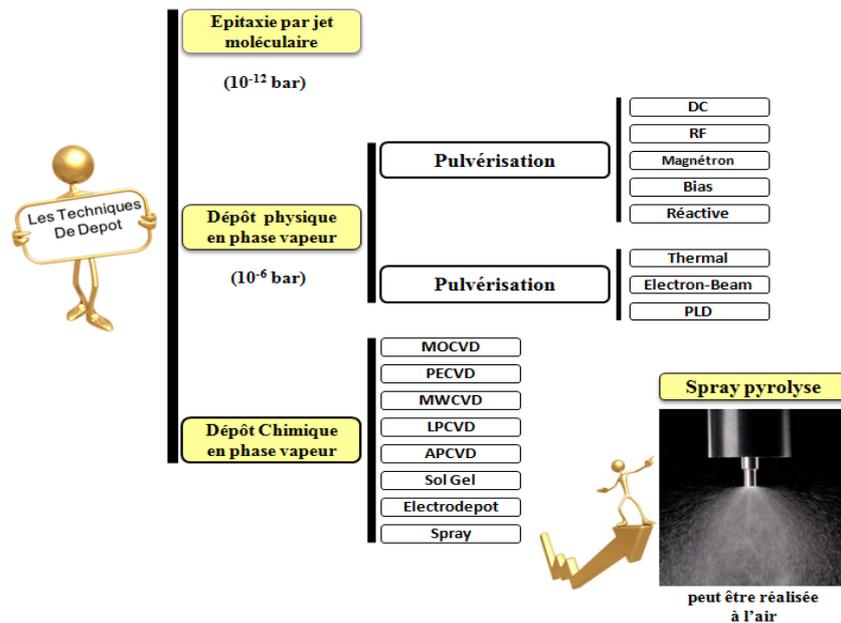
### **II.1. Méthodes de préparation de couches minces :**

Le choix de la méthode de préparation du film mince est important car il Conditionne la structure et la chimie du film.

La méthode de préparation devra être adaptée au dépôt de matériaux de composition complexe, comme les oxydes binaires et ternaires, Suivant le mécanisme de la création des adatoms et de l'interaction de ces atomes avec le substrat, la pureté de la couche (qualité) et le cout de production, Nous expliquons ici rapidement les avantages et les inconvénients des méthodes de dépôt des couches minces qui peuvent être groupées en trois familles :

- L'épitaxie par jets moléculaires (**EJM**).
- Les méthodes de dépôt physique en phase vapeur (**PVD**).
- Les méthodes de dépôt chimique en phase vapeur (**CVD**).

Puis nous justifions le choix du spray pyrolyse pneumatique pour les dépôts que nous avons étudiés dans ce travail.



**Figure.1:** Les diverses méthodes de dépôt du couche mince.

### II.1.1. Epitaxie par jets moléculaires :

Cette technique est basée sur la sublimation par chauffage des éléments à déposer et leur condensation à la surface d'un substrat, sans interaction entre les précurseurs ailleurs que sur le substrat. Bien que cette méthode soit apte à déposer des films monocristallins en relation d'épitaxie avec le substrat avec un excellent contrôle de l'épaisseur, elle présente les inconvénients d'imposer un vide très poussé ( $10^{-12}$  bar) et d'être très lente (environ une monocouche par seconde). Les films déposés sont très sensibles à la qualité du substrat qui peut être générateur de défauts indésirables.

A ces derniers s'ajoutent ceux créés par le désaccord de paramètre de maille entre le cristal déposé et le substrat semi-conducteur.

### II.1.2. Dépôt physique en phase vapeur :

Le dépôt physique en phase vapeur produit des espèces gazeuses qui sont diffusées dans l'enceinte et se condensent sur toutes les surfaces rencontrées. La pression de travail est plus importante que dans l'épitaxie par jets moléculaire ( $10^{-6}$  bar). Ses avantages et inconvénients

dépendent des moyens physiques utilisés pour produire les précurseurs gazeux. Considérons les deux méthodes principales :

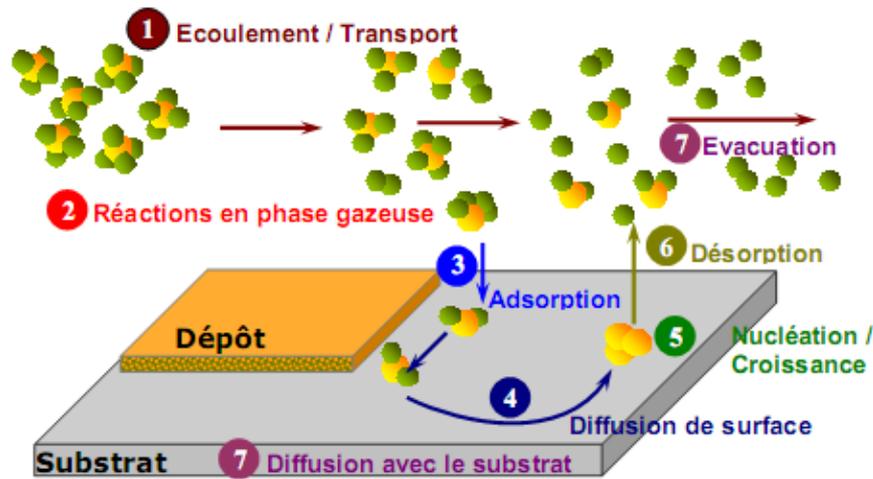
- **L'évaporation**, par chauffage ou par faisceau d'électrons. Cette méthode rend difficile le contrôle de la composition des couches à cause des différences de vitesses d'évaporation des précurseurs. Dans le cas de l'évaporation avec faisceau d'électrons, les rayons X générés peuvent en plus provoquer des dommages dans la couche ;
- **La pulvérisation**, induite par l'arrachage de l'élément à déposer par un bombardement d'ions à haute énergie. Cette méthode est moins rapide que l'évaporation mais le contrôle de la composition de la couche est meilleur. Cependant, les ions énergétiques dégradent le dépôt et augmentent la densité d'états d'interface.

Le dépôt physique en phase vapeur reste plus accessible que l'épitaxie par jets moléculaires et permet d'obtenir des films d'une grande pureté, monocristallins à polycristallins, avec cependant une couverture du substrat semiconducteur limitée aux parties en regard avec la source de précurseurs. Une alternative pour diminuer les dommages et produire des films d'épaisseur très faible consiste à déposer sur le substrat semiconducteur le métal pur puis de l'oxyder par une atmosphère riche en ozone ou par un traitement UV.

Cependant, cette oxydation doit être contrôlée pour ne pas induire la croissance d'une couche interfaciale par oxydation du substrat, [1].

### **II.1.3. Dépôt chimique en phase vapeur :**

Le principe du dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre le substrat en présence de précurseurs volatils contenant les éléments à déposer qui, à la suite d'une ou plusieurs réactions chimiques, vont créer la phase solide recherchée sur le substrat. [2].



**Figure.2:** Illustration des diverses étapes du procédé CVD. [2].

Une opération de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) activée thermiquement comporte schématiquement sept étapes, décrites sur la Figure 2 :

1. transfert de matière dans la phase gazeuse, de l'entrée du réacteur jusqu'à la surface du dépôt ; apport par convection (forcée, naturelle) des espèces gazeuses jusqu'au voisinage du substrat.
2. réactions en phase gazeuse pendant le transfert.
3. adsorption (dissociative ou non) du gaz précurseur sur la surface du solide.
4. diffusion des molécules adsorbées en surface jusqu'aux sites de croissance.
5. réactions chimiques éventuelles en surface : incorporation des atomes du dépôt (nucléation - croissance).
6. désorption des produits de réaction.
7. transfert de matière des produits de réaction depuis la zone de dépôt jusqu'à la sortie du réacteur ; diffusion éventuelle d'atomes du dépôt vers le substrat (et vice versa). [3].

**II.1.3.1. Les avantages principaux des techniques CVD sont les suivants :**

- L'obtention des couches de bonne qualité.
- Un excellent pouvoir de recouvrement, (conformité du dépôt à la forme de la surface du substrat quelle que soit sa complexité).
- Une bonne adaptabilité dans une chaîne de production.
- Offre la possibilité de réaliser des dépôts sélectifs, ce qui permet d'éliminer une étape de traitement et de planétisation de la surface.
- La facilite d'obtenir un grand nombre d'éléments ou de composés chimiques, notamment des revêtements contenant de l'hydrogène.
- production de films uniformes, bien adhérents, à une vitesse de dépôt assez élevée (quelques nm à une dizaine de mm par heure), avec une bonne reproductibilité.
- l'emploi de précurseurs métal-organiques (**MO-CVD**) permet d'opérer à une température de dépôt relative basse, donc de traiter des substrats thermiquement fragiles.
- prix raisonnable pour la technique **CVD** conventionnelle.

**II.1.3.2. Les inconvénients sont:**

- Plusieurs paramètres entrent en jeu et doivent être contrôlés: la concentration de vapeur, la composition du gaz, la température, le flux du gaz...
- Une décomposition incomplète des précurseurs peut laisser des impuretés indésirables dans le dépôt.

**Conclusion :**

Chaque méthode de dépôt, physique ou chimique, est adaptée à un type d'application et génère une couche mince avec des propriétés uniques, mais le plus important et le facteur le plus critique reste la reproductibilité des dépôts synthétisés par le même procédé. [4].

---

#### II.1.4. Le spray pyrolyse :

Le procédé " spray pyrolyse "est une méthode bien adaptée à la préparation des couches minces.

"**Spray**" est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation.

"**Pyrolyse**" vient de pyrolytique est indique le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés. [5].

Cette méthode présente de nombreux avantages:

- ✓ La rapidité et la simplicité de mise en oeuvre.
- ✓ Elle permet de bien contrôler la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.
- ✓ On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage.
- ✓ Les couches minces préparées par cette technique sont de bonne qualité.
- ✓ C'est une technique très peu coûteuse et économique. Elle est industrialisable.
- ✓ On peut effectuer par cette méthode des dépôts sur des surfaces importantes dans les cas des cellules solaires ou d'écrans plats. [6].

Typiquement, l'équipement utilisé dans le spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, précurseur de solution, substrat chauffé et contrôleur de température.

En générale, les systèmes utilisés pour produire un jet en spray se classent en deux catégories :

Technique d'un **spray pneumatiques** : dans ce cas, c'est l'effet de la pression du gaz porteur qui provoque la pulvérisation du liquide en fines gouttelettes.

---

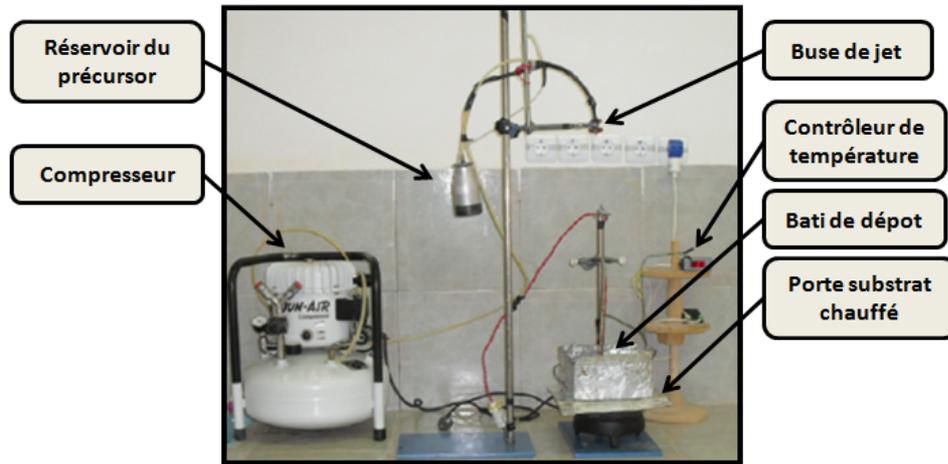


Figure.3: *spray pneumatique.*

Technique d'un **spray ultrasonique** : dans ce cas, l'atomisation du liquide est produite par des ondes ultrasoniques.



Figure.4: *spray ultrasonique*

Dans le premier cas, le jet sort du bec avec une vitesse initiale dépendant des valeurs de la pression et du diamètre du bec, mais l'inconvénient c'est que les tailles des gouttes ne sont pas homogènes. Par contre, dans le deuxième processus la vitesse de sortie du bec est nulle mais la taille des gouttelettes est très fine et homogènes.

### **II.1.5. Le principe de spray ultrasonique :**

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [7]. L'expérience peut être réalisée à l'air [8], et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de *50 Torr*. [9].

La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit:

- (1) Formation des fines gouttelettes à la sortie du bec.
- (2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat par réaction de pyrolyses.

#### **II.1.5.1. Solutions de départ (source) :**

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométrique prédéterminé.

Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives [10]. 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) [11]. La concentration globale de la solution peut être variée de *0.01* à quelque *mole /litre*. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées [10]. 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. [9].

**II.1.5.2. Génération des gouttelettes (transport) :**

La taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être déterminées à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs.

Concernant l'atomiseur ou de la manière identique à la production des gouttelettes et leurs dispersion dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples : pneumatique (l'air est le gaz vecteur), ultrasonique, par gravitation, etc. [7].

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat par l'effet de la pression d'un gaz. La conduite par pression de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, tel qu'O<sub>2</sub> pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote N<sub>2</sub> ou un gaz inerte est employé pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> est employé en tant que gaz porteur. [12].

**II.1.5.3. Réaction chimique sur le substrat (dépôt) :**

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé, dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat.

Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents. [13].

**II.1.6. Comparaison des différentes méthodes :**

	EJM	PVD		CVD
		évaporation	pulvérisation	spray pyrolyse
• Morphologie	monocristallin	monocristallin/polycristallin		polycristallin
• Pureté	👍 👍 👍	👍 👍	👍 👍	👍
• Densité d'états d'interface	👍	👍	👍	👍 👍
• Contrôle de l'épaisseur	👍 👍 👍	👍 👍	👍 👍	👍
• Taux de couverture	👍	👍	👍	👍 👍 👍
• Coût	👎 👎 👎	👎 👎	👎 👎	👍 👍

Le tableau 2 : regroupe les avantages et inconvénients des différentes méthodes de dépôt.

**II.2. Techniques de caractérisation de couches minces :**

Afin d'analyser et étudier les différentes propriétés des couches minces que nous avons élaborées, plusieurs techniques de caractérisation sont utilisées telles que les techniques de caractérisation structurale, électrique et optique. Nous résumons dans ce qui suit leurs principes de base.

**II.2.1. Techniques de caractérisation structurale :****II.2.1.1. Diffraction des Rayons X (DRX) :**

La diffraction de rayons X est une technique primordiale et très puissante pour étudier la qualité structurale de couches minces. [14].

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale très utilisée dans la science des matériaux. Cette méthode ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou polycristallins). Elle permet notamment de déterminer la structure cristalline des matériaux, d'en différencier les phases, mais aussi de déterminer certains paramètres, tels que le degré de cristallisation, l'orientation préférentielle des grains composant l'échantillon.

Le principe du fonctionnement du diffractomètre est basé sur la loi de Bragg :

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad \text{II.1}$$

Avec  $n$  : Ordre de réflexion,  $\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement incident,  $d$  : Distance inter- réticulaire et  $\theta$  : Angle d'incidence. [6].

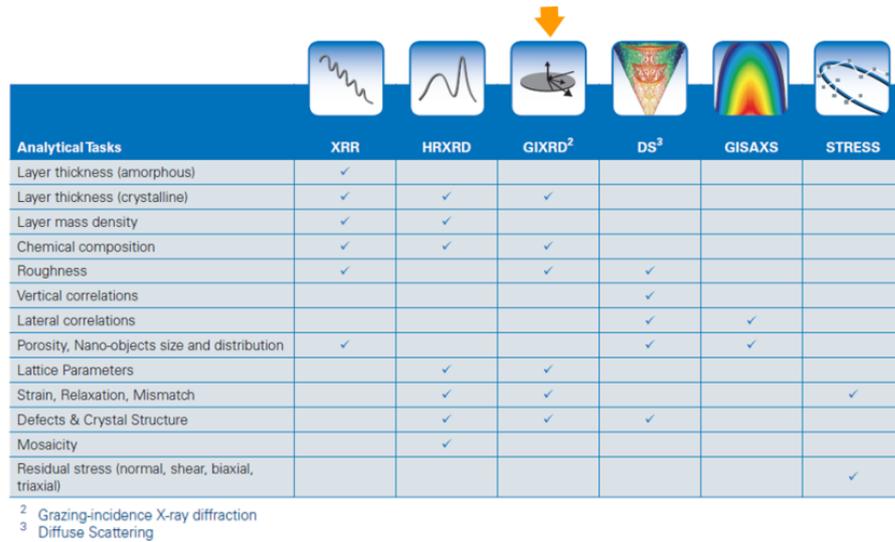


Figure .5: Différents diagrammes de rayon-X. [15].

L'appareil utilisé est le diffractomètre Brüker D8 Advanced à goniomètre automatique.

L'appareil est équipé, pour la partie émission, d'un tube à anticathode de cuivre dont la longueur d'onde,  $K\alpha_1$ , est de 1,54056 Å.

Les conditions d'excitation sont les suivantes :  $U=40$  kV,  $I = 40$  mA

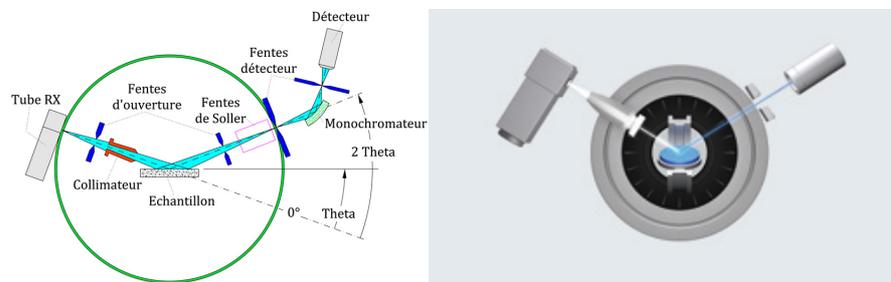


Figure.6 : Schéma représentatif d'un diffractomètre classique. [16].

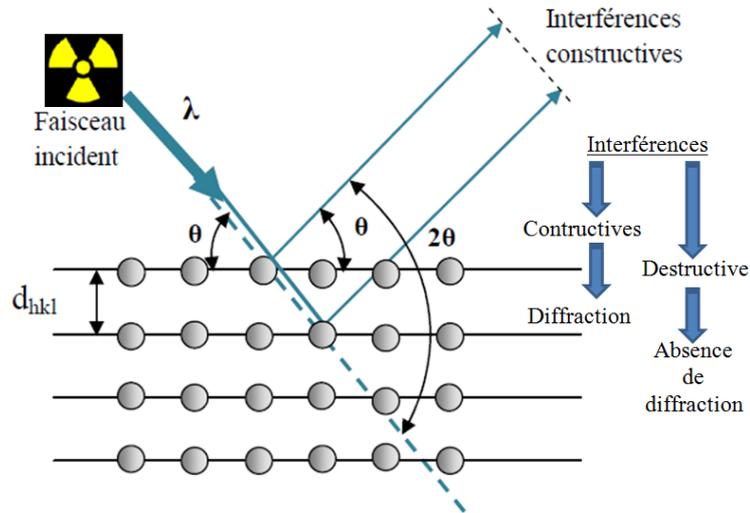


Figure .7: Schéma de diffraction de Bragg . [17].

Cet appareil est piloté par un micro-ordinateur grâce au système d'acquisition de données. Un module spécifique permet le traitement des diagrammes.

Le domaine angulaire (en  $2\theta$ ) balayé est compris entre  $20$  et  $70^\circ$  avec un pas de comptage de  $0,02^\circ$  et un temps d'intégration de  $2$  s.

En l'absence de contraintes importantes, une estimation du diamètre moyen des cristallites est possible grâce à l'équation de Scherrer :

$$D_c = \frac{K \times \lambda}{S_{radian} \times \cos(\theta)} \quad \text{II.2}$$

Avec

Dc =	Diamètre des cristallites,
K =	Constante de forme ( $\approx 0,9$ ),
$\lambda$ =	Longueur d'onde de la source (Pour le cuivre : $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ),
$\theta$ =	Angle de diffraction de la raie (angle de Bragg),
S =	Largeur totale corrigée à mi-hauteur (largeur mesurée – largeur instrumentale)/radient.

Afin d'évaluer la largeur totale corrigée à mi-hauteur (S), nous avons utilisé le logiciel Topas-P qui permet d'affiner les profils des raies.

La fonction utilisée (Split-Pearson VII) permet de tenir compte de l'asymétrie du profil des pics. Il est à noter que la méthode d'affinement utilisée néglige les effets de microdéformations du solide. Par conséquent, les valeurs des diamètres des cristallites obtenues sont simplement données à titre indicatif mais, donnent, cependant, une bonne idée de leur ordre de grandeur et de leur évolution.

### **Le degré de l'orientation préférentielle des grains :**

Les intensités relatives des pics données par le diagramme de diffraction et les fiches JCPDS, permettent de déterminer le degré de l'orientation préférentielle des grains, ainsi sa valeur suivant les directions  $(h, k, 0)$  est donnée par la relation :

$$F(h, k, 0) = \frac{\sum I(h, k, 0) / I_0(h, k, 0)}{\sum I(h, k, l) / I_0(h, k, l)} \quad \text{II.3}$$

Avec :  $I(h, k, l)$  : les valeurs des intensités des raies  $(h, k, l)$ , déduites du spectre de diffraction et  $I_0(h, k, l)$  : les valeurs des intensités des raies  $(h, k, l)$ , données par la fiches JCPDS.

De même pour l'orientation suivant la direction  $(0, 0, l)$ , on a :

$$F(0, 0, l) = \frac{\sum I(0, 0, l) / I_0(0, 0, l)}{\sum I(h, k, l) / I_0(h, k, l)} \quad \text{II.4}$$



### **Détermination des contraintes :**

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction (shift). Si le paramètre de maille  $c_0$  pour un cristal non contraint devient  $c$  pour un cristal contraint, les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [17].

$$\sigma = \left( 2C_{13} - \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33}^{couche}}{C_{13}} \right) e_{zz} \quad \text{II.5}$$

$$\text{Avec: } C_{33}^{couche} = \frac{0.99 C_{33}^{cristal}}{(1 - e_{zz})^4} \quad \text{et} \quad e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0} \quad \text{II.6}$$

Où:  $C_{ij}$  sont des constants élastiques.

Par exemple pour ZnO:  $C_{11}= 209.7 \text{ GPa}$ ,  $C_{12}= 121.1 \text{ GPa}$ ,

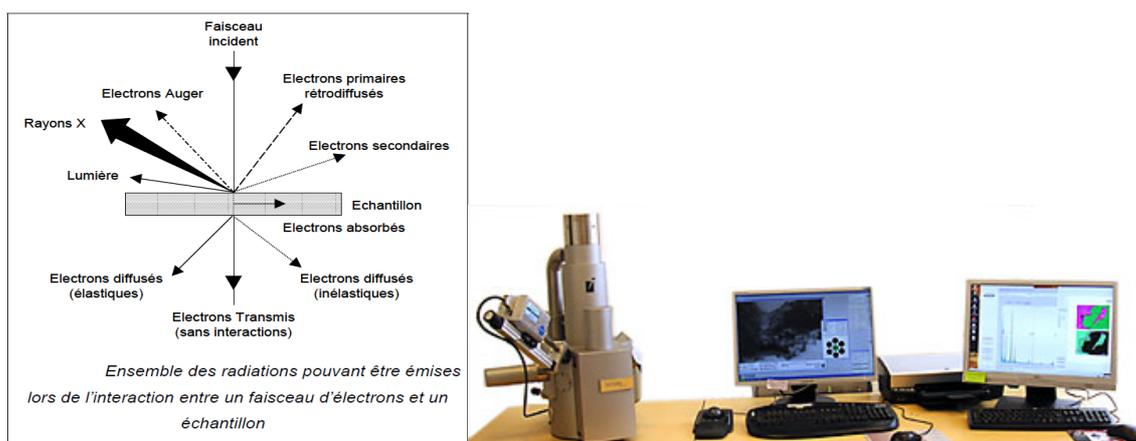
$C_{13}= 105.1 \text{ GPa}$ ,  $C_{33}= 210.9 \text{ GPa}$ .

$C_0=5.205 \text{ A}$

### II.2.1.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

D'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction".

Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires : réémission d'électrons et de photons, absorption d'électrons, courants induits, potentiels électriques, élévation de température locale, vibration du réseau.



La Figure .8 illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. [17].

Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi (par exemple des inclusions sur une surface de rupture).

#### **II.2.1.2.1. Les électrons secondaires :**

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires.

A cause de leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proches de la surface (<10nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés.

#### **II.2.1.2.2. Les électrons rétrodiffusés :**

Les électrons rétrodiffusés sont émis lors de la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie.

Du fait de leur forte énergie, les électrons rétrodiffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure.

Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétrodiffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

#### **II.2.1.2.3. Les Rayons X (ou photons X) :**

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X.

Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction d'un volume de l'ordre du micron cube [16].

Le microscope utilisé est le modèle JEOL JSM6060 Les tensions d'accélération sont comprises entre 1 et 30 kV par pas de 1 kV.

#### **II.2.2. Techniques de caractérisation électrique :**

##### **II.2.2.1. Dispositif quatre pointes :**

Nous allons étudier les propriétés électriques de nos couches à l'aide d'une technique, qui est la méthode de **quatre pointes**.

Pour connaître directement la résistance surfacique  $RS$ , nous avons employé **un dispositif quatre pointes**, modèle **JANDEL RM 3000**.



**Figure .9:** dispositif quatre pointes, modèle JANDEL RM 3000.

La sonde est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés, figure 11. Une source fournit un courant  $I$  circulant par les bornes extérieures. La tension  $U$  est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon. Lorsque la distance  $a$  entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince, *i.e.*  $e \ll a$ , les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne :

Où :  $\rho$  : la résistivité de la couche  
 $e$  l'épaisseur.

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{e} \quad \text{II.7}$$

Le rapport  $\rho / e$  caractérisant la couche se note  $RS$  et s'exprime en  $\Omega/\square$ .

A un coefficient  $K$  prêt,  $RS$  est le rapport entre la tension  $U$  et le courant  $I$ .

En considérant une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince, le coefficient  $K$  vaut  $\ln 2/\pi$ . [19]

D'après la relation (III.7) et les considérations précédentes, nous avons la formule (III.9) pour déduire **la résistivité de la mesure quatre pointes** en connaissant l'épaisseur : [18], [19].

$$\rho = \left[ \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{U}{I} \right] \cdot e = R_S \cdot S \quad \text{II.8}$$

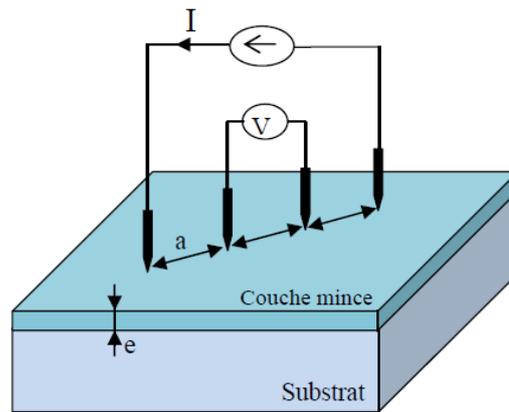


Figure .10 : Schéma d'un dispositif quatre pointes. [11].

**II.2.3- Techniques de caractérisation optiques :**

**II.2.3.1- Spectroscopie UV-Visible :**

Cette étude portera sur plusieurs dépôts et considérera l'influence de la température de substrat et la distance bec-substrat sur ces propriétés optiques.

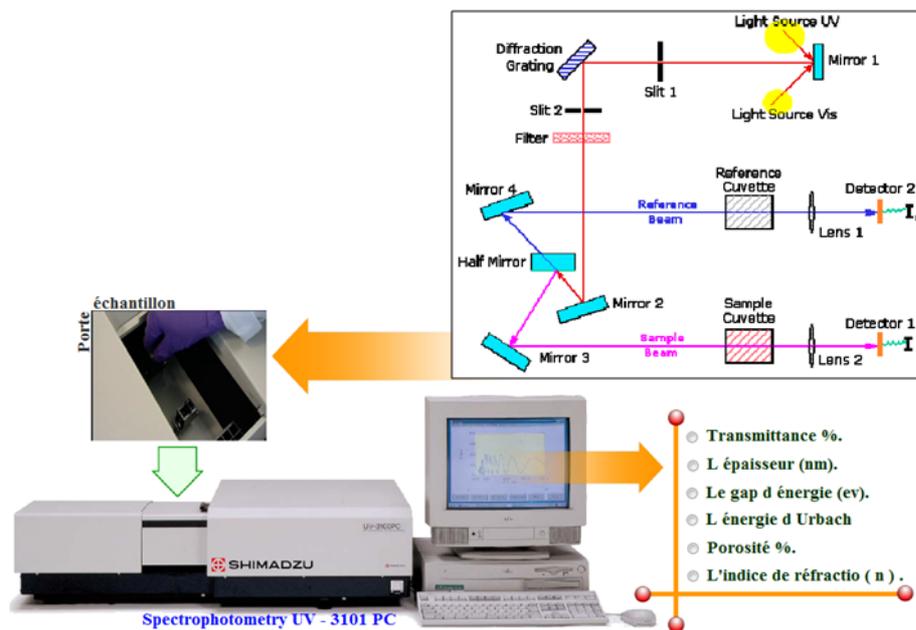


Figure.12 : Représentation schématique du spectrophotomètre.

**II.2.3.2- Mesures de transmission UV-Visible :**

Le principe est de mesurer l'intensité lumineuse transmise à travers les films. L'évolution du coefficient d'absorption  $\alpha$ , présentée sur la figure II.12, met en œuvre différentes transitions électroniques en fonction de l'énergie des photons :

- Des transitions entre états localisés de milieu de gap et des états étendus. Elles sont peu probables en raison de la faible densité des états localisés mis en jeu. Ces transitions entraînent une faible absorption qui apparaît aux grandes longueurs d'onde dans la zone de transparence représentée par la **zone A** sur la figure II.12.

- Des transitions entre des états localisés des queues de bande et des états étendus (queue de la bande de valence  $\rightarrow$  bande de conduction ou bande de valence  $\rightarrow$  queue de la bande de conduction). Les énergies d'absorption sont légèrement inférieures à l'écart énergétique entre les deux bandes d'énergies permises. Ces transitions donnent lieu à une zone de moyenne absorption qui correspond à la **zone B**. Le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie dans cette zone suit une loi exponentielle appelée loi d'Urbach :

$$\alpha = \alpha_0 e^{E/E_U} \quad \text{II.9}$$

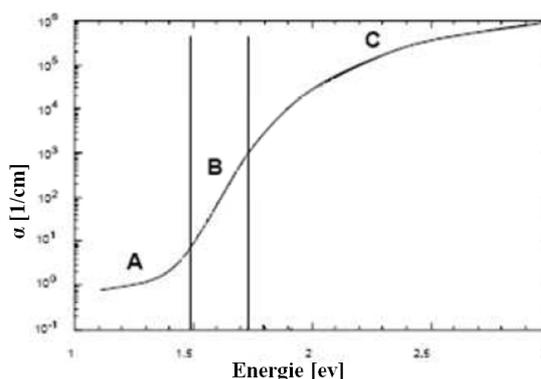
Avec  $\alpha_0$ , le coefficient d'absorption d'Urbach, et  $E_U$ , l'énergie d'Urbach. Le paramètre  $E_U$  détermine la pente des queues de bande exponentielles et caractérise le désordre dû aux variations des longueurs interatomiques et d'angles entre les liaisons.

- Des transitions entre des états étendus (délocalisés) de la bande de valence et de la bande de conduction. Ces transitions sont responsables d'une forte absorption qui correspond à la **zone C**. Elle suit une loi de puissance appelée loi de Tauc :

$$\alpha E = B (E - E_g)^{1/2} \quad \text{II.10}$$

Avec B, le coefficient de Tauc (en  $\text{cm}^{-1} \text{eV}^{-1}$ ), et  $E_g$ , le gap de Tauc. Le gap de Tauc est une valeur très communément employée dans la littérature pour caractériser le gap des matériaux amorphes.

Expérimentalement, les limites des zones sont déterminées en traçant  $\ln \alpha = f(E)$ . La partie linéaire de la courbe correspond à la zone d'Urbach.



**Figure .12 :** Evolution du coefficient d'absorption  $\alpha$  en fonction de l'énergie des photons incidents. [20].

### **II.2.3.3. Procédure pour la détermination des constantes optiques des films :**

Les caractérisations optiques des films déposés sont réalisées par spectroscopie de transmission UV-Visible 3101 PC.

La procédure consiste en l'acquisition d'un spectre de transmission en fonction de la longueur d'onde, puis en la simulation des spectres théoriques.

Les valeurs des constantes optiques du film sont obtenues en optimisant le modèle théorique de façon à avoir un bon accord entre les deux courbes.

Ces analyses permettent d'obtenir des informations concernant la bande interdite (gap de Tauc  $E_g$ , énergie d'Urbach  $E_u$ ) ainsi que de remonter à l'indice et à l'épaisseur du film.

### **II.2.3.4. Détermination des paramètres du film :**

Afin de déterminer les paramètres des films minces, l'expression de la transmission du système substrat + couche mince suivante est utilisée : [20].

$$T = \frac{Ae^{-\alpha d}}{B - Ce^{-\alpha d} + De^{-2\alpha d}} \quad \text{II.11}$$

$$\text{Avec } A = 16 n_s (n^2 + k^2) \quad \text{II.12}$$

$$B = [(n+1)^2 + k^2][(n+1)(n+n_s^2) + k^2] \quad \text{II.13}$$

$$C = 2 \cos(\phi)[(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - n_s^2 + k^2) - 2k^2(n_s^2 + 1)] - 2k \sin(\phi)[2(n^2 - n_s^2 + k^2) + (n_s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)] \quad \text{II.14}$$

$$D = [(n-1)^2 + k^2][(n-1)(n-n_s^2) + k^2]$$

$$\phi = \frac{4\pi n d}{\lambda} \quad \text{II.15}$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad \text{II.16}$$

Dans cette expression,  $\lambda$  représente la longueur d'onde du photon,  $n$  l'indice réel du film,  $n_s$  celui du substrat,  $k$  le coefficient d'extinction du film et  $d$  l'épaisseur du film. La modulation du spectre due aux interférences est portée par le paramètre C. Le coefficient d'extinction du substrat n'apparaît pas dans cette expression, celui-ci étant considéré comme nul sur toute la gamme de longueur d'onde étudiée.

Le spectre de transmission du substrat seul  $T_s$  permet de remonter à l'indice expérimental de la silice fondue.

Il est déduit du spectre de transmission en utilisant l'expression : [20]

$$n_s = \frac{1}{T_s} + \left( \frac{1}{T_s^2} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{II.17}$$

L'indice de réfraction du film quant à lui est estimé à partir de la relation de dispersion de Cauchy :

$$n = n_0 + \frac{n_1}{\lambda^2} + \frac{n_2}{\lambda^4} \quad \text{II.18}$$

Où  $n_0$ ,  $n_1$  et  $n_2$  sont des paramètres qui permettent de modéliser les variations de l'indice en fonction de la longueur d'onde.

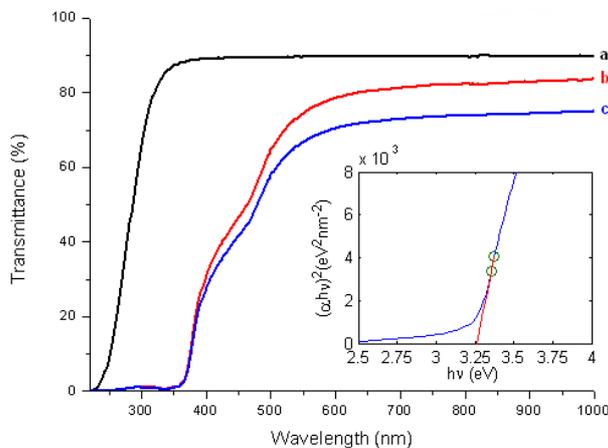
L'ajustement des données expérimentales aux courbes théoriques se fait successivement dans les 3 différentes zones d'absorption avec les expressions des coefficients d'absorption correspondants (cf. figure II.12).

On commence par ajuster la courbe dans la zone de transparence (en considérant  $k=0$ ) pour déterminer  $n_0$  et l'épaisseur  $d$ . On ajuste ensuite la zone d'Urbach (moyenne absorption) en commençant par les paramètres  $n_1$  et  $n_2$  tout d'abord, puis sur les paramètres  $a_0$  et  $Eu$ .

Enfin, l'ajustement dans la zone de Tauc (forte absorption) permet de remonter à  $E_g$  et  $B$ . [21].

### II.2.3.5. L'énergie de gap:

L'énergies de gap direct des couches peut être déduit à partir des mesures de l'absorption (qui correspond à l'excitation des électrons de la bande de valence à la bande de conduction) en projetant la partie linéaire de la courbe :  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ . [22].



$$(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu) \quad \text{II.19}$$

**Figure .13:** la trace de  $(\alpha h\nu)$  et de l'énergie de photon incident ( $h\nu$ ) pour calculer le gap de bande. [22].

### II.2.3.6. Epaisseur et porosité :

La porosité et l'épaisseur de la couche mince sont parmi les paramètres les plus intéressants qui la caractérisent.

L'épaisseur de la couche formée au cours d'un dépôt est liée directement à la quantité de vapeur créée, donc à la durée du dépôt.

La porosité, définie comme étant la fraction de vide dans le volume de la couche poreuse, dépend du couple température de dépôt – temps de dépôt.

Nous avons déterminé ces deux caractéristiques au moyen de mesures en utilisant le diagramme optique de transmission, La porosité "P" est simplement donnée par la relation suivante :

Où  $T_1$  est la transmission maximale à la longueur d'onde  $\lambda=800$  nm et  $T_2$  est la transmission à la longueur d'onde  $\lambda=350$  nm (UVA).

$$p(\%) = \frac{T_2}{T_1} \times 100. \quad \text{II.20}$$

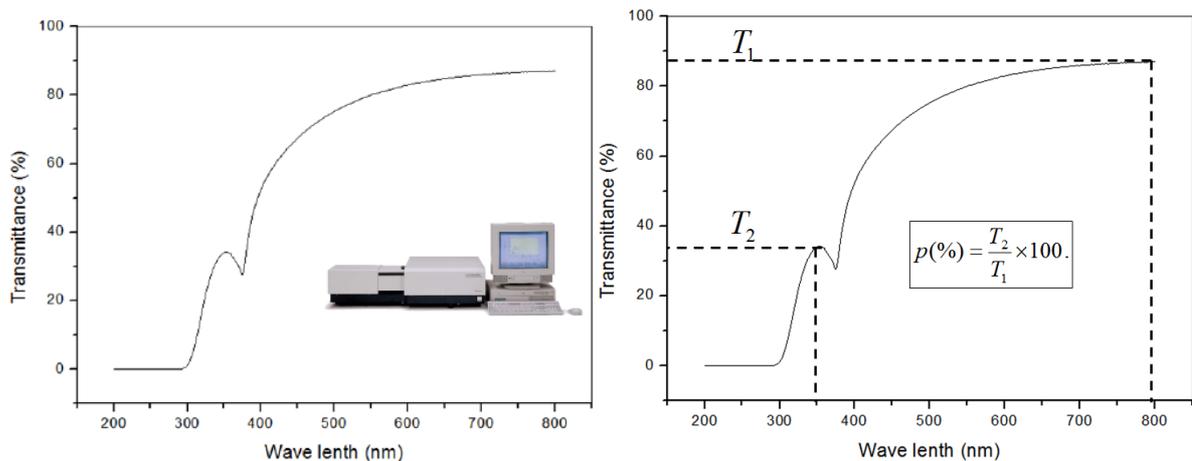
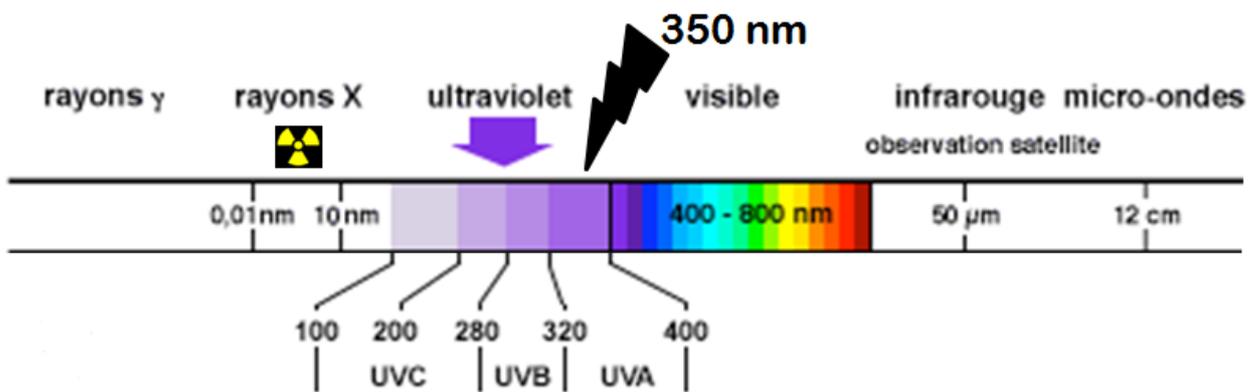
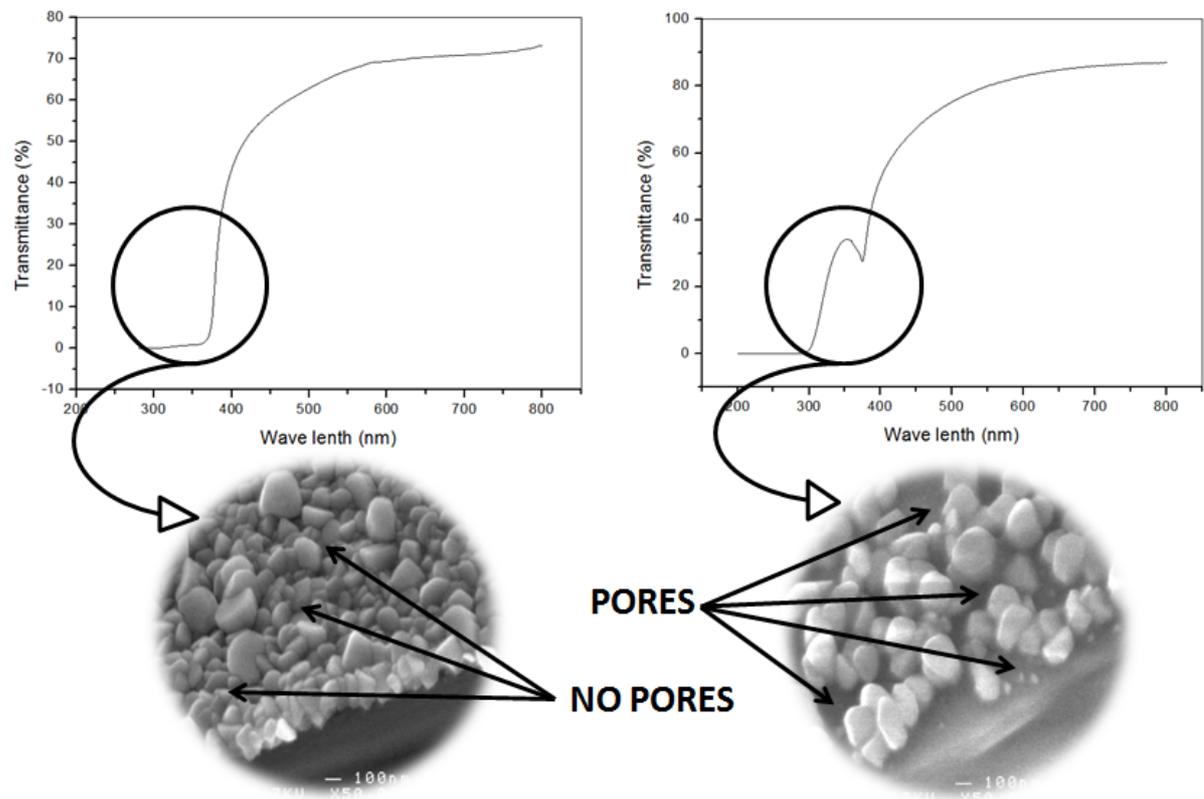


Figure .15 – Schéma pour la détermination de la porosité.



**Figure. 16** – Image MEB d’une couche poreuse à 40% et d’autre à 0% de porosité, à l’échelle de 100 nm. L’image montre bien la forme de diagramme de transmission de couche poreuse ou pas.



### Références du deuxième chapitre :

- [1]. *Tayeb BROURI* (Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO ), Thèse de doctorat, Univ de Paris-Est, (2011).
- [2]. Pierre-Eugène COULON, Films minces d'oxydes à grande permittivité pour la nanoélectronique, Thèse de Doctorat, Univ de Toulouse, 2009.
- [3]. Simona Andreia JACOTA POPESCU, FILMS MINCES DE DIOXYDE DE TITANE DÉPOSÉS SUR TITANE PAR MOCVD, Thèse de doctorat ; Univ deToulouse ;p 32, 2008.
- [4]. Christine MATTA, lubrification des couches minces de Carbone admantin non hydrogen: Supraglisement avec les alchools, p23, 2008.
- [5] Adem. *Elaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semi-conductrices et transparentes d'oxyde de zinc : perfectionnement du système de dépôt.* Thèse de magistère, Université d'Oum El-Bouaghi, (2007).
- [6]. M.-T. Ho, Y. Wang, R. T. Brewer, L. S. Wielunski, Y. J. Chabal, N. Moumen, M. Boleslawski, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 133103 (2005).
- [7] I. Wuled Lengooro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, *Jpn. J. Appl. Phys.*(1998) pp. L 288–L 290.
- [8] D. Vaufrey, Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512 ; (2003).
- [9] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000-1156. IEEE (1991).
- [10] K. Okuyama, I. Wuled Lenggorro, *Chemical Engineering Science* 58(2003)537-547
- [11]. D.K. Schroeder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, Wiley 1990.
- [12] R. Schroeder, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, (2001).
- [13] B. Corea-Lozano, Ch. Comninellis, A. De battisti, *Journal of applied electrochemistry* (1996), 83-89.
- [14]. H.Y. Hwang, S.W. Cheong, N.P. Ong, et B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* 77, 2041 (1996).
- [15]. WWW.bruker-axs.com.
- [16]. M. ALJERF, Propriété Mécaniques des Verres Métalliques ; Mise en Forme et Applications, Thèse de doctorat, Univ de Grenoble,(2011).

[17] Abdellah Moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc- Application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse de doctorat, Université blaise pascal, 2004.

[18]. Roger Brennan, David Dickey. Determination of Diffusion Characteristics Using Two- and Four-Point Probe Measurements. Solecon Laboratories, Inc., San Jose, California

[19]. <http://fabweb.ece.uiuc.edu/gt/equations/fpp.aspx> .La dernière visite le:20/09/2012.

[20]. R. Swanepoel, J. Phys. E: Sci Instrum 16 (1983) 1214

[21]: Simon. BULOUE ^Synthèse de couches minces de SiCN par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde. Caractérisation du procédé et des films élaborés dans le mélange N<sub>2</sub>/Ar/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/hexaméthylidisilazane ^Thèse de Doctorat, Univ de Nancy,(2010).

[22]. Afzal / Khan, ((Synthèse de Cuprates de Strontium (SrCu<sub>2</sub>O) par MOCVD comme couche mince d'oxyde transparent conducteur de type P)),Tèse de doctorat, Univ de Grenoble, (2011).

## Chapitre

# 3

*Résultats et Discussion*

---

### Résumé :

Dans ce troisième chapitre nous décrivons le procédé expérimental d'élaboration des couches minces de ZnO, il s'agit de la technique de dépôt par **spray pneumatique « maison »**. Nous présentons ensuite les résultats obtenus par la caractérisation structurale, électrique et optique, établie sur les couches minces préparées. Une interprétation des différents résultats est également présentée.

---

### III. Introduction :

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats issus des dépôts réalisés dans le **bâti de spray pneumatique « maison »**.

Nous avons donc déposé **des couches minces d'oxydes de Zinc** sur substrat de verre. Dans un premier temps, **l'influence de la température** de dépôt sur les propriétés des couches de ZnO non dopé sera étudiée. Puis dans un second temps, nous chercherons l'influence de la **distance bec-substrat** sur celles-ci.

#### III.1. Elaboration :

##### III.1.1. Choix du précurseur :

Avant de commencer l'étude, une recherche bibliographique a été effectuée pour sélectionner les meilleures valeurs de certains paramètres à utiliser. Tout d'abord, nous avons cherché les différents précurseurs utilisés pour les dépôts d'oxyde de zinc : le dichlorure de zinc  $ZnCl_2$  [1], l'acétate de Zinc [2], [3], le nitrate de zinc , Selon la littérature, le plus répandu et le plus utilisé est le dichlorure de zinc  $ZnCl_2$ ,



##### III.1.2. Choix du substrat :

Pour une application photovoltaïque de nos couches minces, c'est tout naturellement que nous nous sommes tournés vers un substrat en verre. Evidemment, selon l'emploi voulu, d'autres types de substrat peuvent être utilisés pour déposer des TCO, comme par exemple une plaque de silicium pour un dispositif MOS [4].

Dans notre cas, nous avons choisi des substrats de verre de type TLC-Silica gel 60 GF254 d'une dimension de 15mm x 20mm x 1mm. Ces substrats ont été utilisés pour tous les dépôts présentés dans ce manuscrit.

### **III.1.3. Procédure de nettoyage des substrats :**

La propreté de la surface des substrats est un paramètre important. En effet, certaines impuretés présentes sur le substrat peuvent empêcher ou freiner la croissance des cristaux pendant la phase de dépôt. Ces impuretés peuvent également être piégées dans la couche et modifiées ou détériorées ses propriétés. C'est pourquoi nous réalisons la procédure ci-dessous avant chaque dépôt :

1. la première étape consiste à éliminer la couche hygroscopique et les différentes poussières à la surface des substrats, ceci en les lavant avec une eau savonneuse ou un détergent. En suite, elles sont rincées à l'eau distillée.
2. la seconde étape consiste à les nettoyer dans un bain d'acétone afin d'enlever les empreintes (les traces des doigts) présentes sur la surface des substrats, suivi d'un rinçage à l'eau distillé.
3. la dernière opération consiste à introduire les plaquettes dans le méthanol puis les sécher par un flux d'air filtrée (soufflage).

### **III.1.4. Choix de l'étude et des paramètres :**

L'un des paramètres dominants dans les méthodes de dépôt de couches minces telles que la CVD, est la **température** de surface du substrat. La première étude s'est donc portée sur l'influence de cette température sur les différentes propriétés du dépôt.

La gamme de température sélectionnée pour cette étude est de 250°C à 600°C avec un pas de 50°C.

Pour cette première étude, les paramètres utilisés sont :

- Pression dynamique de gaz porteur (air comprimé sec) : 2 Kg/cm<sup>2</sup>.
- Solution du spray : précurseur: ZnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O dissout dans de l'eau distillée à la concentration de 0.1 mol/L.
- Temps de dépôt : 2 min.
- Inclinaison du substrat : 0°.
- Débit de précurseur: 8 ml/min.
- Distance bec-substrat : 400 mm.
- Balayage sur substrat : 60°.

### III.2. Caractérisation :

Dans cette partie, les différentes caractérisations réalisées sur les échantillons de ZnO non dopé sont présentées. Les résultats de ces analyses ont permis de déterminer la température optimale de dépôt de ZnO par le spray pneumatique « maison ».

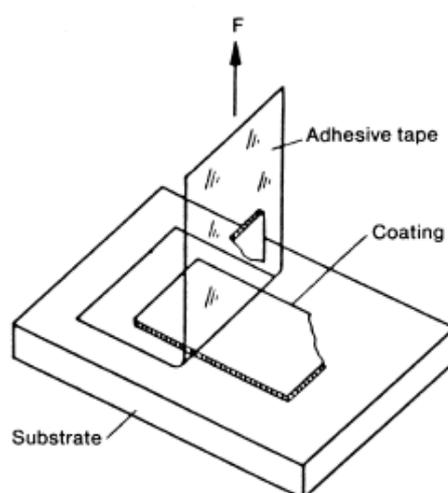
Avant de présenter les caractérisations microstructurales, optiques et électriques, nous allons Commencer par la caractérisation de deux propriétés importantes pour une couche mince, qui concernent l'interface substrat / dépôt. Il s'agit de l'adhérence du film d'oxyde sur le substrat.

#### III.2.1. L'adhérence des films :

L'une de propriétés de base d'un substrat recouvert est l'adhérence du film sur le substrat. Il existe plusieurs méthodes pour évaluer la résistance inter-faciale d'un film sur un substrat : indentation, méthode *pull-off*, méthode *shockwave-loading*, méthode du *scratch test*, méthode *Ultra Centrifuge*, méthode *tape test*.

Cette dernière a été effectuée pour évaluer l'adhérence d'un film sur le substrat.

Il est difficile d'exprimer l'adhérence de manière quantitative car la résistivité mécanique dépend de plusieurs paramètres qui sont affectés par les conditions du test et du système revêtement substrat.



**Figure III.1:** Schéma de la méthode ((Tape Test)).

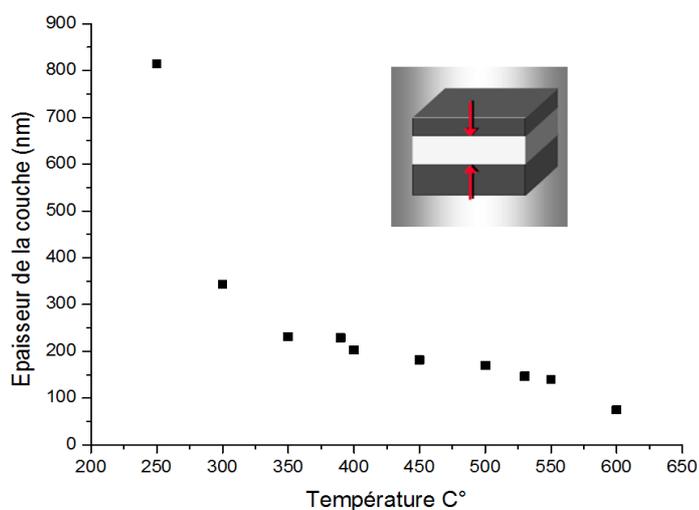


**Figure III.2:** Micrographies en microscopie optique du ((tape test)) sur une couche mince de ZnO.

A partir l'allure de la couche avant et après le test pour ce dépôt de ZnO, le résultat est beaucoup satisfaisant et place ce type de film dans la catégorie de films moyennement adhérent.

### III.2.2. Vitesse de croissance :

L'épaisseur a été mesurée à partir des images MEB à l'aide de logiciel visiomètre, et aussi à partir des spectres de transmission en utilisant le modèle de [5]. Les valeurs estimées sont schématisées dans la figure III.3, qui montre l'évolution de l'épaisseur



**Figure III3:** Épaisseur en fonction de la température de dépôt.

de dépôt en fonction de la température de substrat, il est clair qu'à partir de 350°C, nous atteignons une **zone presque stable** où la température influe légèrement sur la vitesse de dépôt jusqu'à 500°C. Par ailleurs, les couches préparées à des températures inférieures à 300 °C n'adhèrent pas bien au substrat et présentent une faible stabilité mécanique parce que la température utilisée n'était pas suffisante pour la décomposition totale de chlorure de Zinc et, par conséquent, le film obtenu est formé d'un mélange de ZnO et de ZnCl<sub>2</sub>. Ceci explique la mauvaise transparence dans le visible.

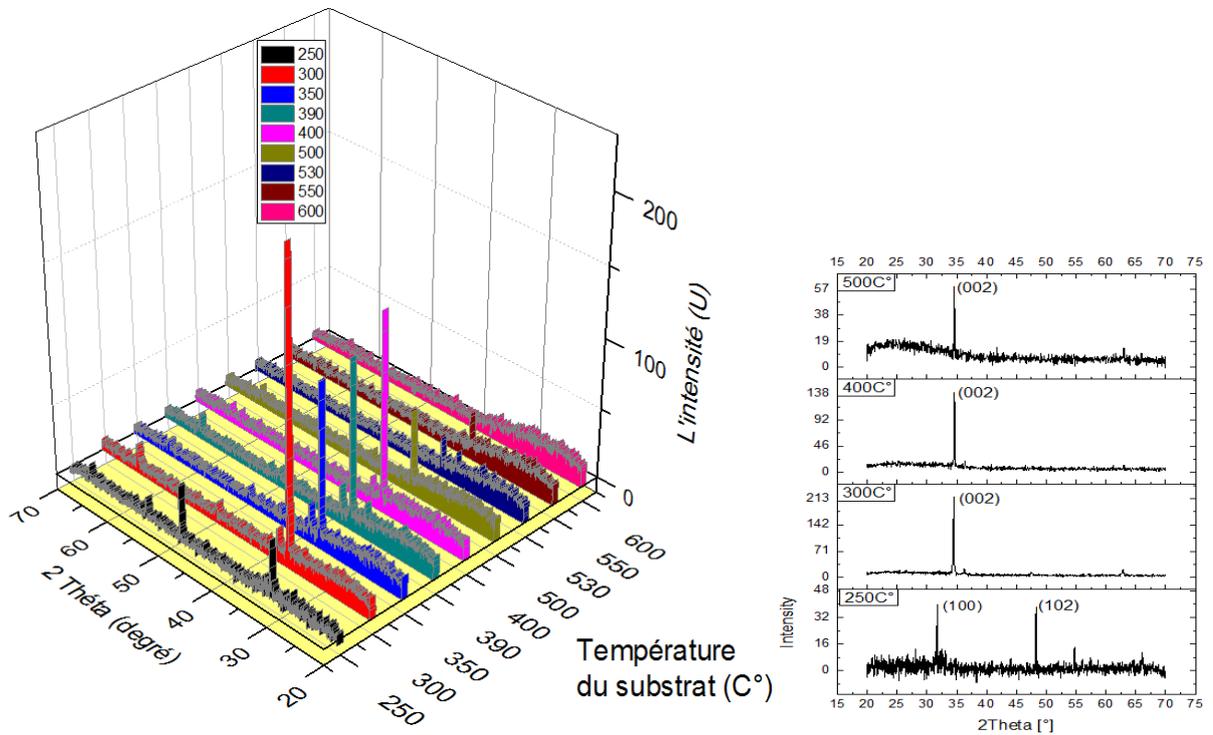
### III.2.3. Structure et morphologie



#### III.2.3.1. Diffraction X :

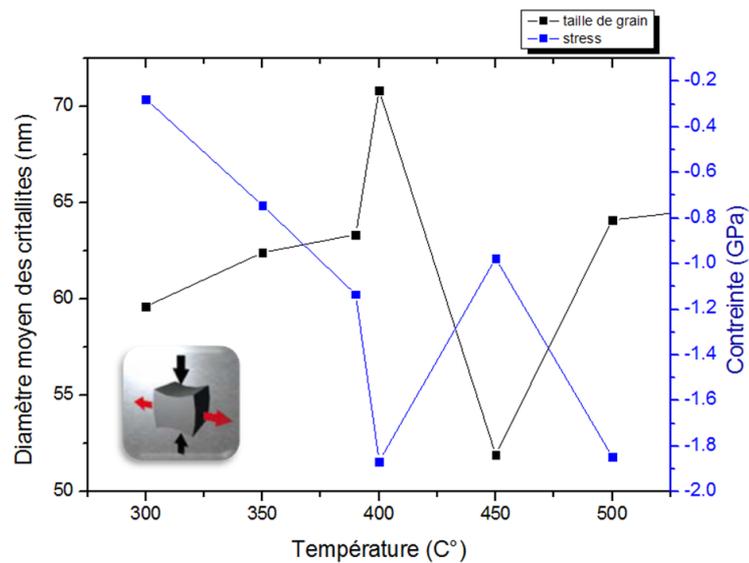
Pour étudier la structure de nos couches, des diagrammes de diffractions X ont été réalisés. Tout d'abord, la confrontation des données aux références du fichier JCPDS (fiche N° 00-005-0664) a permis de confirmer la **structure wurtzite** de nos dépôts.

Cette structure est typique des dépôts de ZnO. Les diagrammes de la figure III.4 présente les spectres de DRX de nos couches. Toutes les couches de ZnO déposées sont cristallines, préférentiellement orientées selon la direction de croissance « C » perpendiculaire aux plans (002), pour laquelle l'axe est perpendiculaire au substrat. On constate aussi que les intensités maximales de cette orientation préférentielle diminuent avec la température dans l'intervalle 300 - 500 °C, ceci est due à l'épaisseur des films qui diminue dans cette gamme de température parce que l'intensité maximale est directement proportionnelle avec l'épaisseur. Cette orientation préférentielle disparaît à 250°C (température nécessaire et insuffisante), mais aussi au delà de 550°C il y a une diminution dans l'intensité du pic puisque la température est hors plage de performance, cela peut être expliqué par une diminution dans la masse transportée jusqu'au substrat chauffée à des températures élevées. Cette diminution est provoquée par l'accroissement, avec la température, du flux convectif ascendant de l'air chaud qui dévie les fines gouttelettes de leur trajectoire vers le substrat et augmente aussi leur taux de re-évaporation.



**Figure III.4 :** Diffractogrammes de l'évolution de la texture des films en fonction de la température de dépôt.

La taille moyenne des grains calculée en utilisant **la formule de Scherrer** ainsi les contraintes internes sont schématisée dans la figure III.5.



**Figure III.5:** La taille moyenne des grains (nm) et les contraintes internes (GPa) en fonction de la température de dépôt.

L'étude a été réalisée dans la gamme de température de 300°C à 550°C par palier de 50°C, nous remarquons que les valeurs de la taille moyenne des grains orientés selon (002) est de 60 à 76 nm.

Il y a un' influence notable de la température sur les valeurs de la taille moyenne des grains.

#### **III.2.3.2. Microscope Electronique à Balayage :**

L'analyse par MEB des couches de l'oxyde de zinc préparées permet de visualiser l'aspect morphologique de ces couches à savoir : la rugosité de surface, la répartition des grains, leurs types de croissance et leurs tailles approximatives.

Les morphologies de surface des couches élaborées à la distance bec-substrat de **400 mm** pour différentes températures d'élaboration sont obtenues au microscope électronique à balayage (MEB) ; elles sont illustrées par les figures suivantes :

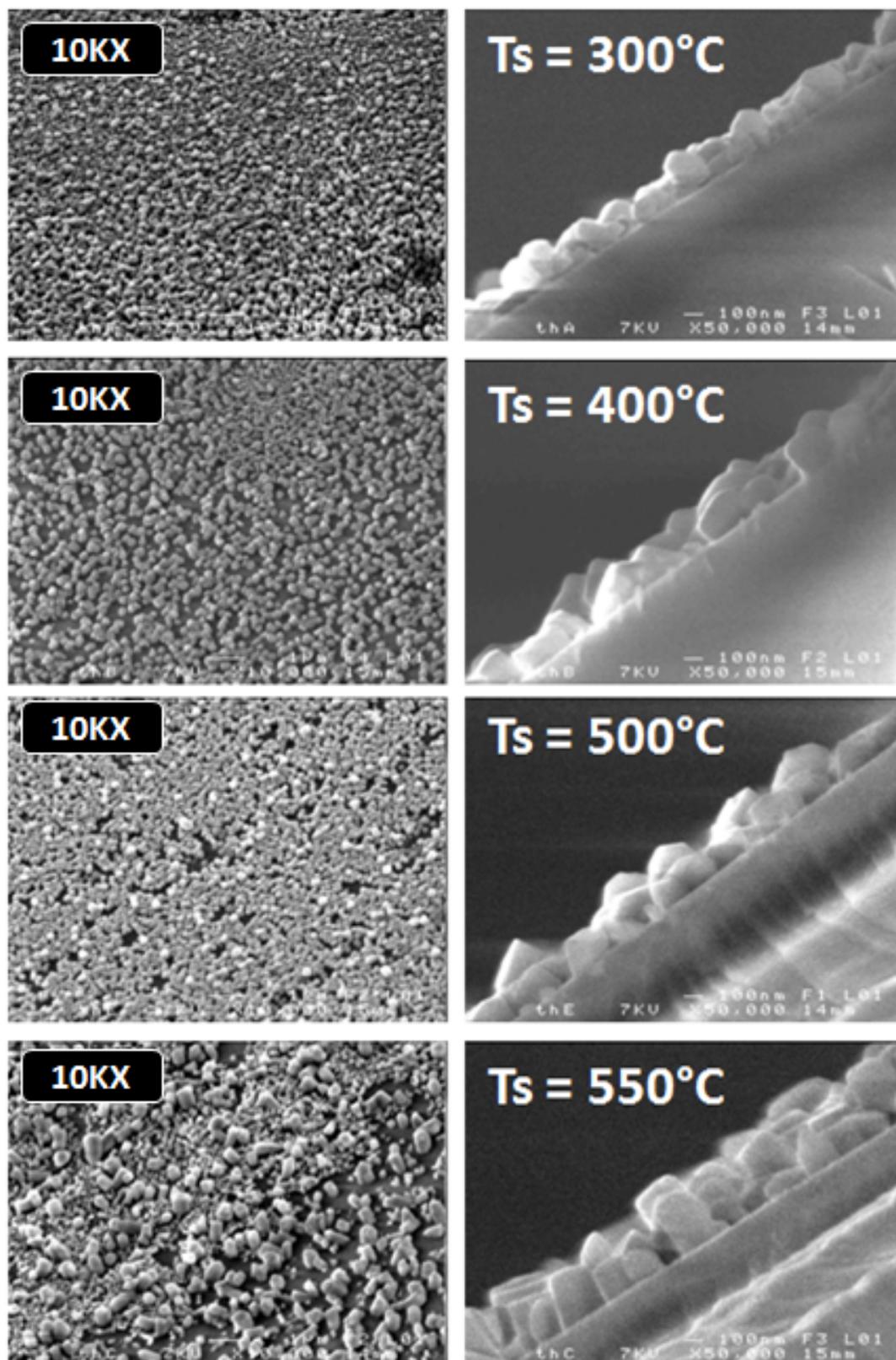
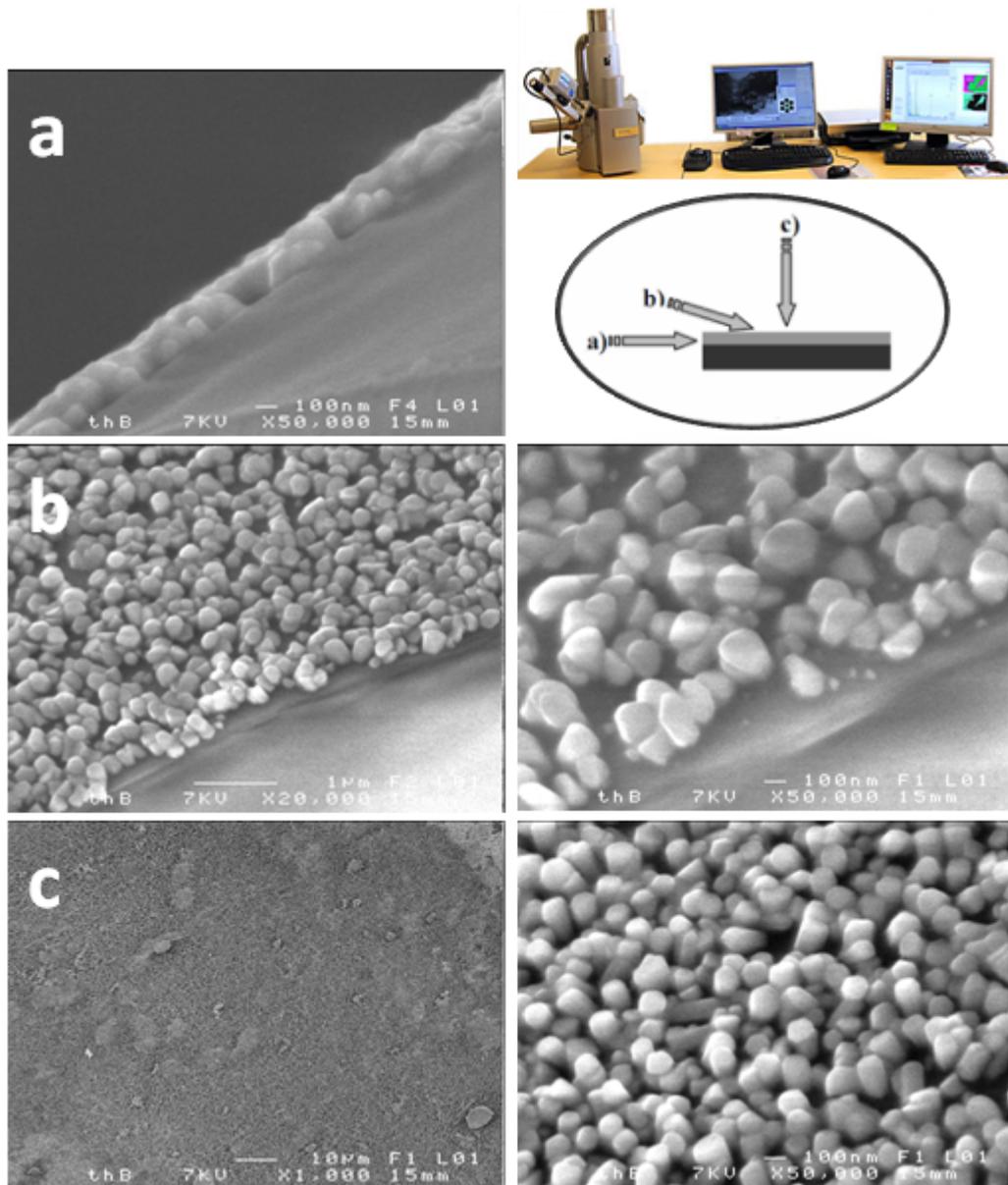


Figure III.6 : Images MEB des échantillons en fonction de la température.

Ces images montrent que les couches minces sont texturisées, les dépôts sont uniformes et la taille des grains augmente avec l'augmentation de la température d'élaboration ainsi que leur porosité.



**Figure III.7.** Différentes morphologies de films de ZnO obtenus à 400°C :  
a) micrographie en coupe transverse ; b) morphologie sous un incidence de 20° ;  
c) morphologie sous incidence normale.

### III.2.4. Diagrammes de transmission :

La transmission est un important paramètre qui permet de mesurer la qualité de couches minces de ZnO pour notre système de spray. Elle doit être maximale dans le visible.

Les échantillons possèdent **une bonne transparence** dans le domaine du visible. Leurs spectres de transmission en fonction de la température sont présentés à la figure III.8, nous pouvons distinguer que le maximum de la transmittance est situé dans la gamme du visible qui est variée entre 60% jusqu'à 80% comme ils ont trouvé [6], [7].

La transmission optique dans le domaine du visible augmente avec la température. Ceci est lié avec la diminution de l'épaisseur des dépôts. A la longueur d'onde de 350 nm, les couches minces obtenues pour des températures supérieures à 300°C ont une transmission de 28-7.4 % comparée au 2-1 % par estimation de la trajectoire du diagramme de transmittance, cette divergence est relative à la différence de porosité des couches.

D'après la méthode décrite à la section II.19, les valeurs du gap des différentes couches ont été calculées.

Tous les échantillons ont un **gap** autour de la valeur de **3.2 eV**, valeur typique du ZnO non dopé [8], [9], [10], [11], [12].

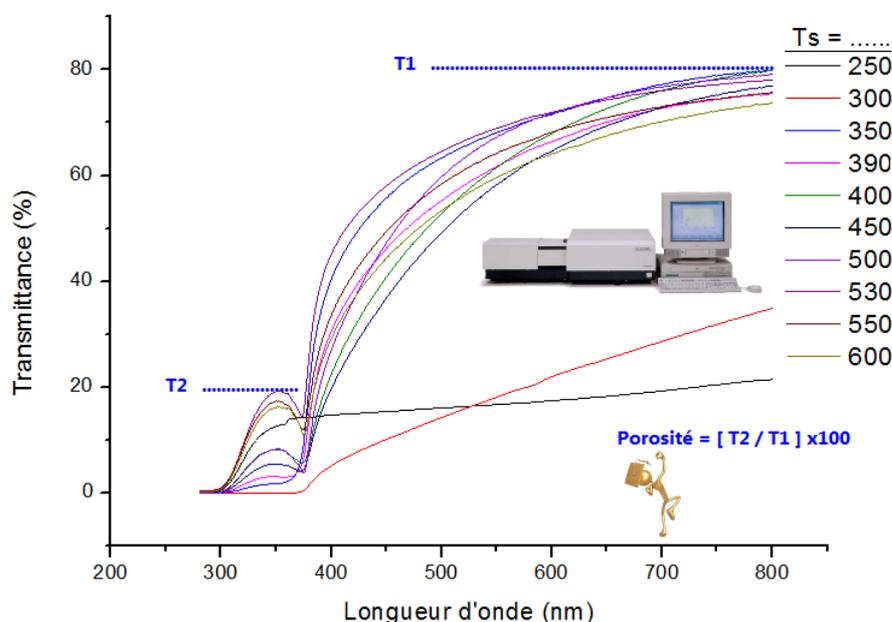


Figure III.8 : diagrammes de transmission en fonction de la température de dépôt.

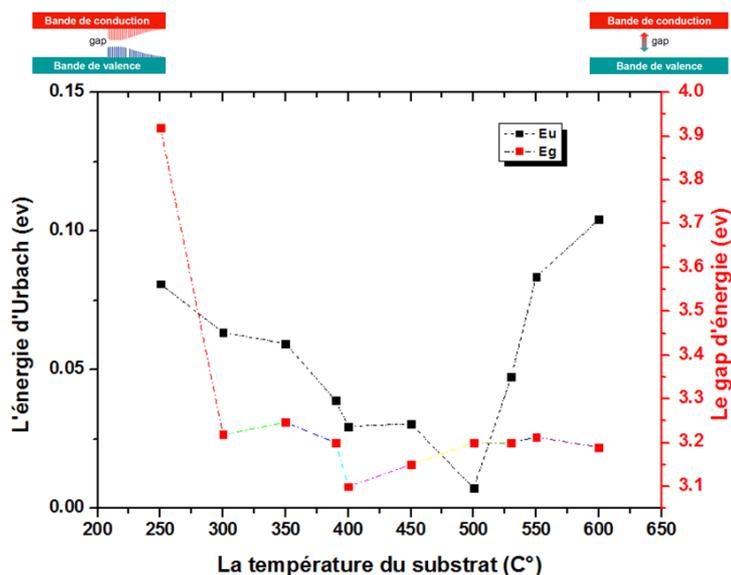


Figure III.9 : La bande interdite et l'énergie d'Urbach en fonction de la température de dépôt.

**III.2.5. Désordre (L'énergie d'urbach):**

Cette énergie est reliée à la pente des queues de bandes des états localisés qui s'étendent dans le gap. Cette valeur est donc une image du désordre dans le réseau. Plus l'énergie d'Urbach est importante, plus la densité d'états localisés s'étend profondément dans le gap (cf. chapitre II), et plus les défauts du film sont importants.

En conclusion, l'augmentation de la température de dépôt modifie les propriétés optiques des films synthésés.

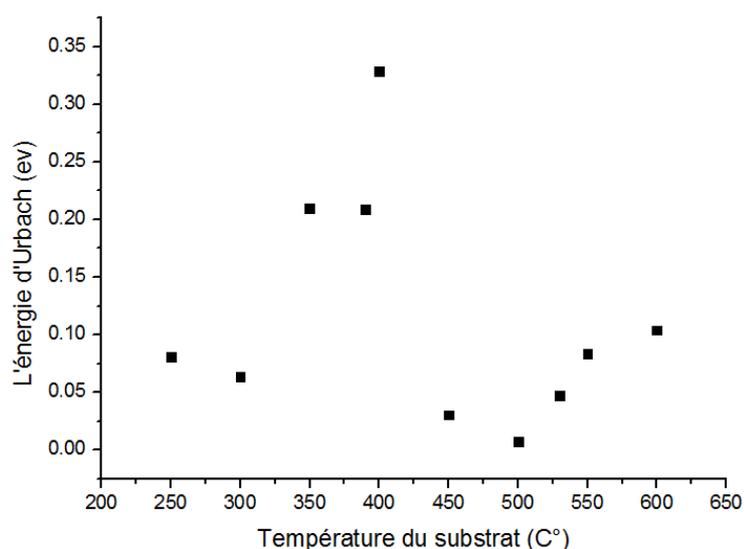


Figure III. 10 : Variation de l'énergie d'urbach en fonction de la température du substrat

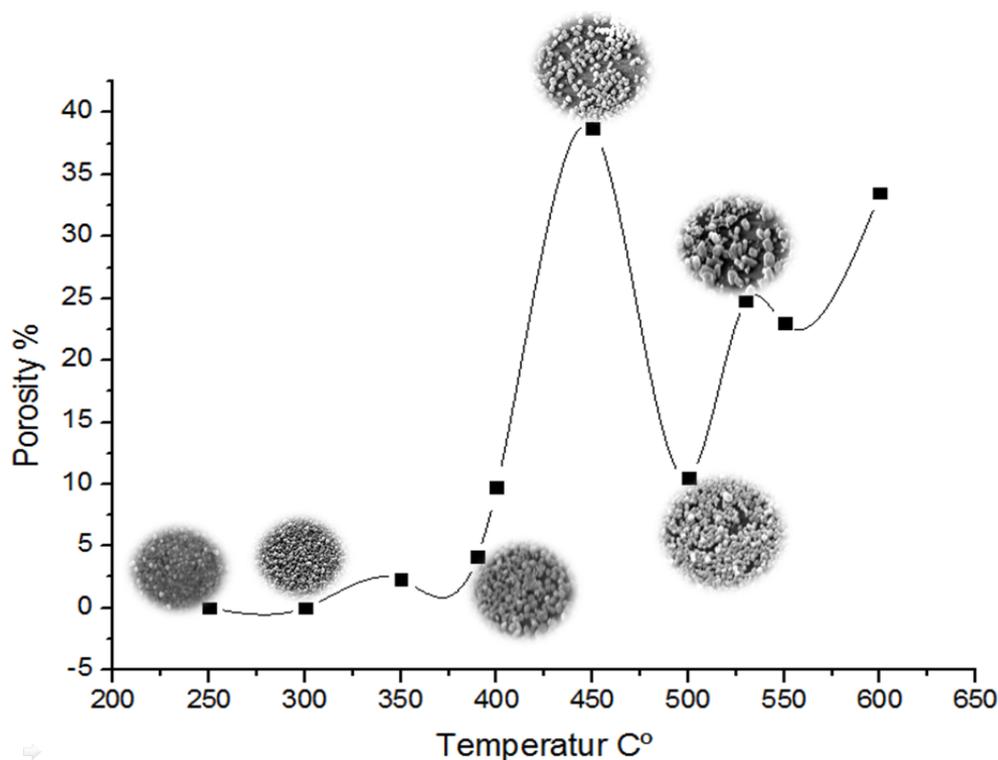
La variation du désordre avec la température du substrat peut s'expliquer par les différentes réactions qui peuvent avoir lieu durant la croissance de film ainsi que par la mobilité des espèces sur la surface du substrat et l'influence de la température sur cette dynamique.

### **III.2.6. Epaisseur et porosité :**

L'épaisseur de la couche formée au cours d'un dépôt est liée directement à la quantité de la matière déposée, donc à la durée de dépôt. Comme on peut le voir sur la figure III.11, l'épaisseur de la couche est bien proportionnelle à la température de dépôt.

La porosité, définie comme étant la fraction de vide dans le volume de la couche poreuse, dépend de la température de dépôt – temps de dépôt.

On voit que l'augmentation de la température de dépôt conduit à une augmentation de la taille des pores. La conclusion que nous pouvons en tirer est qu'il apparaît qu'un contrôle des pores peut être fait en modifiant la température de dépôt.



**Figure III.11 :** variation de la porosité en fonction de la température de substrat.

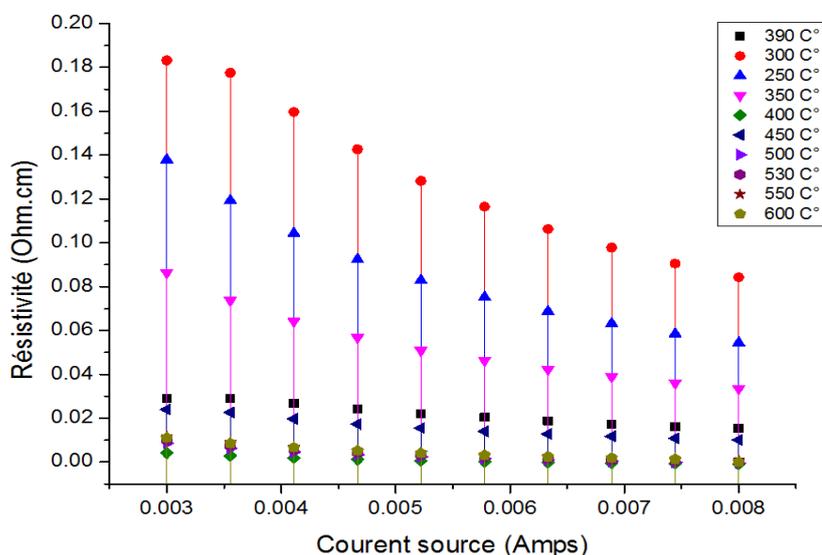
### III.2.7. Propriétés électriques :

Les propriétés électriques des couches minces de ZnO sont d'un intérêt considérables. Mais nous avons trouvé une différence entre les valeurs de la résistivité rapportées dans la littérature et nos valeurs. Ceci peut être attribué aux facteurs suivants :

1. L'existence des impuretés.
2. L'existence des pores résiduels dans les couches (les couches ne sont pas uniformes).

La microstructure des couches joue un rôle important sur les propriétés électriques d'un oxyde semiconducteur puisque la hauteur des barrières de potentiel qui existent entre les grains dépend essentiellement de la morphologie du matériau de départ utilisée et des conditions de synthèse. Le transport dans les couches minces de ZnO dépend de la présence de défaut essentiellement les lacunes d'oxygène et le Zn en interstitiels ces deux défauts d'une part et la teneur du chlore sont responsables de l'augmentation des porteurs libres et par conséquent celle de la conductivité.

Les résultats présentés sur la figure III.12 ont été obtenus pour des films de ZnO qui sont préparés à partir de différentes températures de 250°C à 600 °C.



**Figure III.12 :** variation de la résistivité en fonction de la température de substrat.

Les couches élaborés à température de 400°C présente une plus basses résistivité les couches élaborés à 300°C 250°C et 350°C sont les plus mauvais conducteurs.

L'augmentation de la conductivité s'explique par celle de la taille de grains avec la température du substrat comme on peut le voir sur la figure III.9 où nous avons rapporté la variation de la taille des grains en fonction de la température du substrat, cette dernière a été déduite des spectres de transmission DRX en utilisant la formule de Debye Scherrer. (Voir chapitre II).

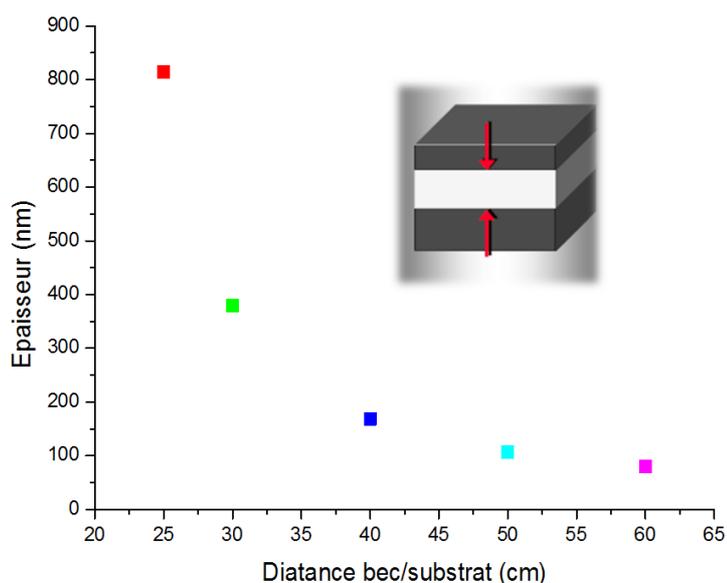
La réduction de la conductivité ou l'augmentation de la résistivité dans les couches élaboré à 450°C 500°C 550°C et 600°C est probablement due à la contribution des joints de grains avec la forte porosité des films.

### III.3. l'influence de la distance bec / substrat :

Dans cette partie, on va faire varier la distance bec / substrat pour étudier l'influence, sur la qualité des couches déposées.

#### III.3.1 Paramètres de dépôt :

Après avoir fixé la *température optimale à 400°C* Les dépôts ont été réalisés sur des substrats de verre **TLC-Silica gel 60 GF254** dans les mêmes conditions que précédemment, des couches ont été déposées pour des distances bec / substrat de **25 cm, 30 mm, 40 cm, 50 cm** et **60 cm**. L'épaisseur des couches obtenues a ensuite été mesurée aux diagrammes optiques, L'épaisseur augmente quand on se rapproche du substrat.



**Figure III.13 :** Evolution de l'épaisseur des couches pour différentes distances bec/substrat

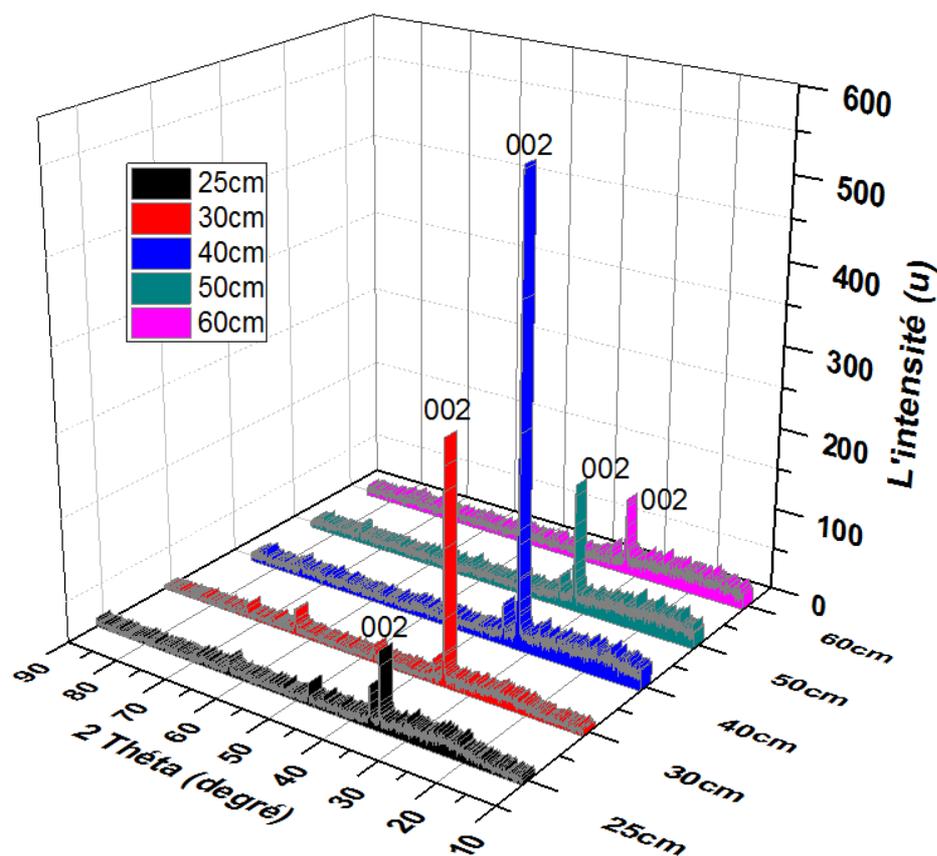
### III.3.2. Diffraction X :



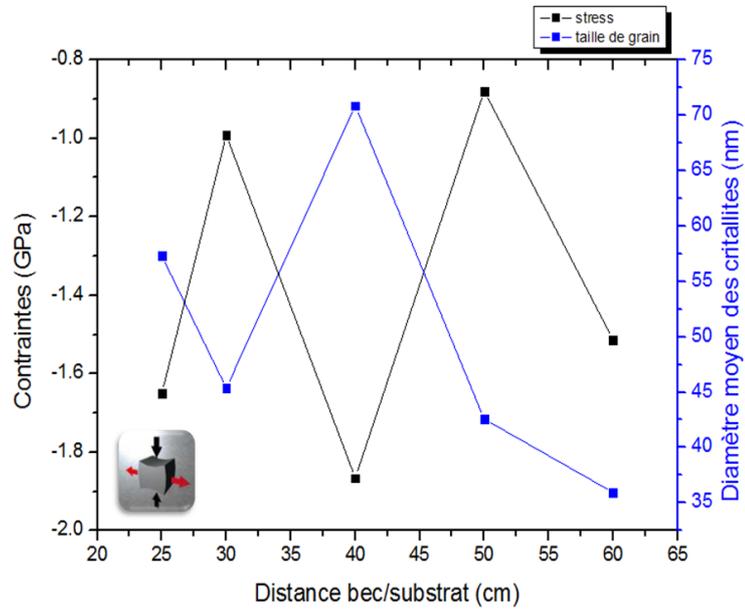
La figure III.10 nous donne les diagrammes de diffraction X pour les échantillons préparés avec les différentes distances. Une orientation préférentielle selon la réflexion (002) est présente dans tous les diagrammes de diffraction X.

L'intensité du pic (002) est plus importante pour la couche déposée à 40 cm que pour celles déposées à 25, 30, 50 et 60 cm. Donc, la cristallisation des couches déposées à 40cm est meilleure que celle des couches déposées d'ailleurs.

La distance du bec-substrat a une influence sur la qualité structurale des couches qui a des conséquences sur la résistivité, la taille de grains calculée à partir du pic (002) avec la formule de Scherrer.

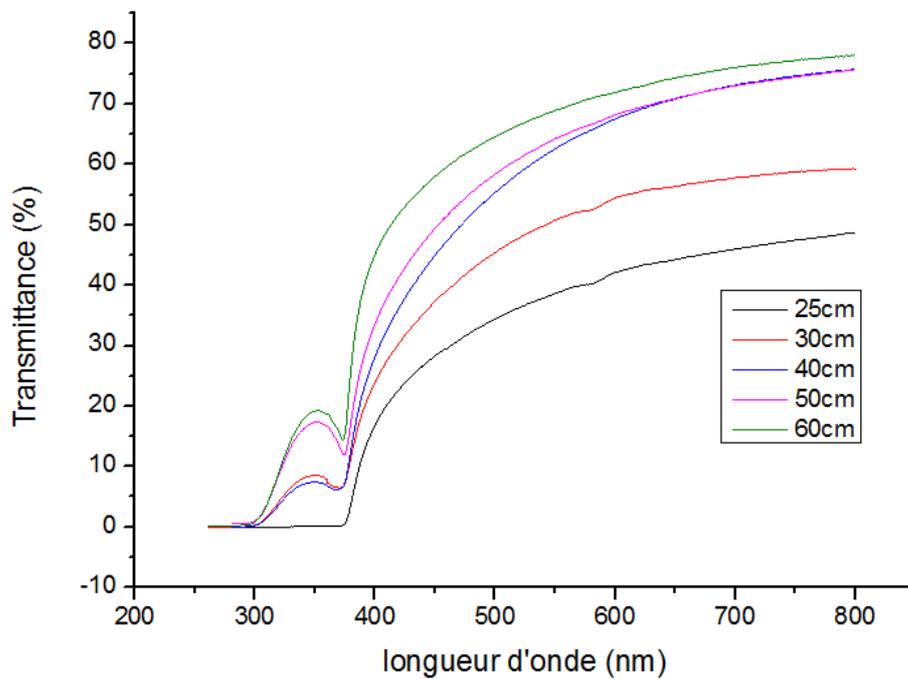


**Figure III.14:** Diagrammes de diffraction des rayons X pour des échantillons de ZnO pur déposé à différentes distances.



**Figure III.15:** Evolution de la taille des grains des couches pour différentes distances bec/substrat.

**III.3.3. Diagrammes de transmission :**



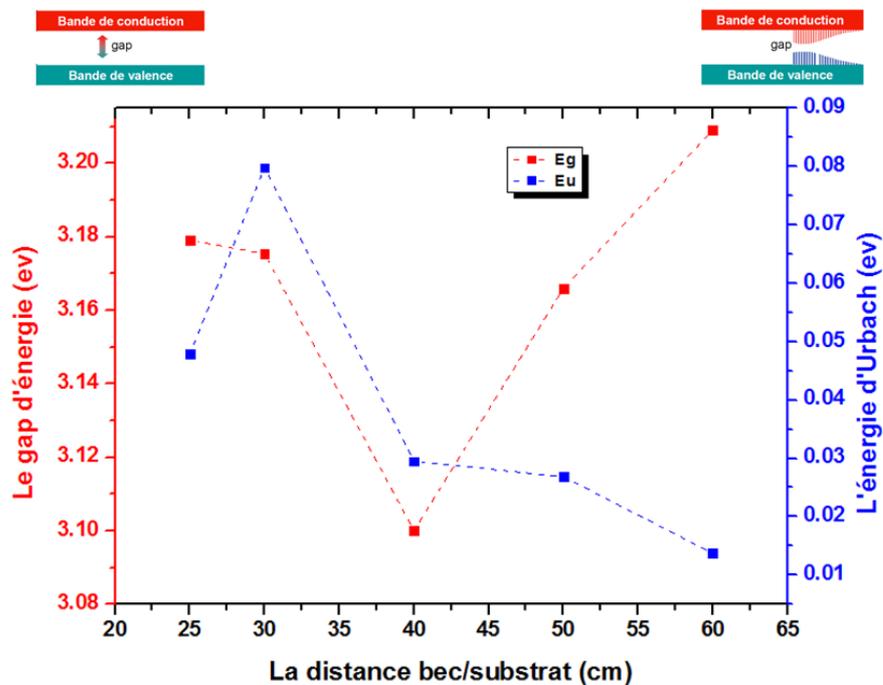
**Figure III.16 :** Diagrammes de transmission en fonction de la distance bec/substrat.

Les caractéristiques optiques obtenues montrent que la transparence diminue avec la diminution de la distance du bec/substrat.

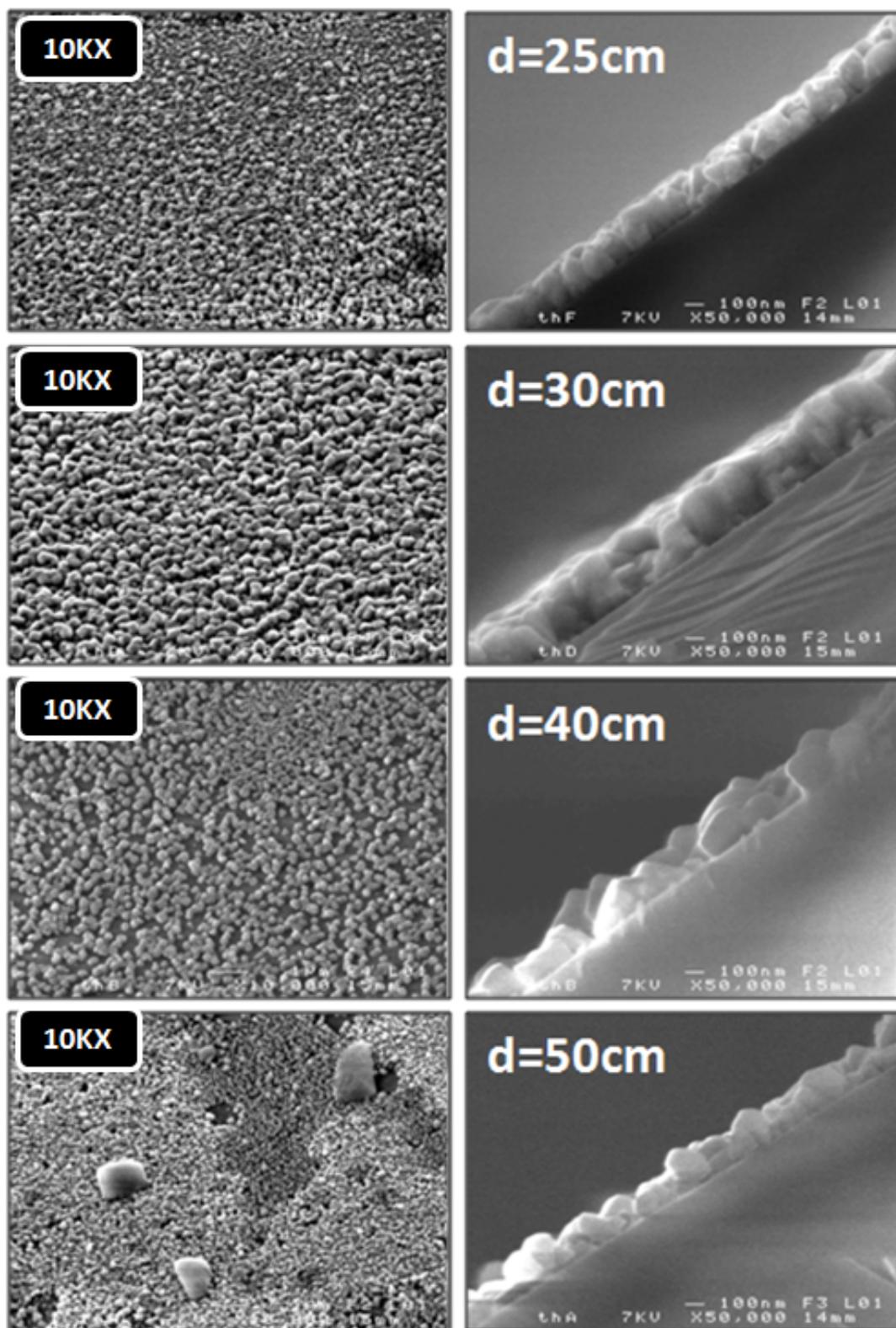
En effet, la transmittance est égale à 80 % pour 40 cm et diminue à 58 % pour 30 cm.

Les spectres de transmission sont présentés à la figure V.13. Cependant, l'épaisseur des dépôts croît avec la distance du bec ce qui en réduit donc la transmission.

D'après la formule II.19 et l'extrapolation de  $(\alpha \cdot \hbar \omega)^2 = 0$ , l'énergie de la bande interdite  $E_g$  a été calculée. La variation de la distance bec/substrat de 30 cm à 60 cm a une influence importante sur la valeur du gap des échantillons ainsi l'énergie d'Urbach.



**Figure III.17** : La Bande interdite et l'énergie d'Urbach en fonction de la distance bec/substrat.

III.3.4. Microscope Electronique à Balayage :

**Figure III.18 :** Images MEB des échantillons en fonction de la distance bec/substrat.

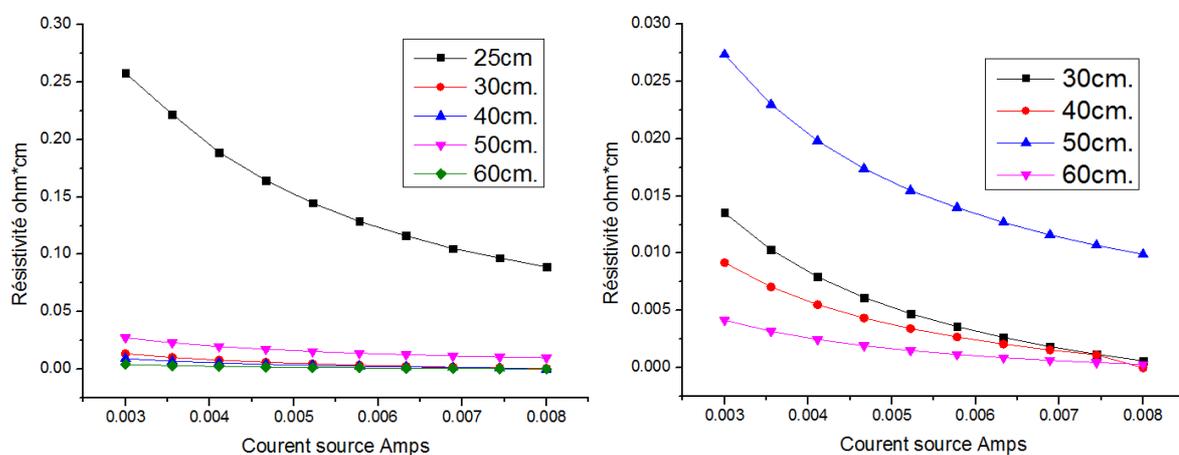
Les films déposés dans les conditions standards en faisant varier la distance bec/substrat entre 25 et 60 cm ont été analysés par MEB. La distance bec/substrat influence également l'épaisseur des films d'oxyde de zinc. L'épaisseur des films est comprise entre 80 et 800 nm, et croît linéairement lorsque la distance bec/substrat diminue (figure 3-3-a).

D'un point de vue morphologique, la taille des grains constituant les films, leur distribution, ainsi que la porosité varie considérablement.

### III.3.5. Propriétés électriques :

La résistivité a été mesurée par la méthode des quatre pointes. Cinq dépôts ont été réalisés et les résultats moyennés afin d'obtenir des résultats significatifs. L'influence de la distance entre le bec et le substrat est difficile à interpréter, les valeurs mesurées étant très proches, mais il semble que le dépôt réalisé à la distance la plus importante (60 cm) soit moins résistante que les autres.

Se rapprocher légèrement du bec présente donc un avantage puisque il permet d'obtenir des dépôts plus rapidement.



**Figure III.19 :** Résistivité des couches de ZnO déposées à différentes distances bec/substrat.

L'interprétation est difficile du fait de la différence d'épaisseur entre les cinq échantillons : en effet, l'échantillon déposé à distance de 40 cm présente des pics de plus grande intensité, mais cela peut simplement s'expliquer par une épaisseur plus importante de cet échantillon.

Le même problème a été rencontré en absorption optique : les différences observées entre les cinq échantillons sont majeures et peuvent s'expliquer par les différences d'épaisseurs. Les différences observées entre les échantillons sont très importantes.

Rapprocher le bec du substrat augmenterait la densité du précurseur au voisinage du substrat et accroître la non cristallinité.

Cela pourrait s'expliquer par une zone à distance adéquate entre le bec et le substrat ; se rapprocher ou s'éloigner dans cette zone aurait donc un effet important sur la qualité des couches.

### III.3.6. Epaisseur et porosité :

L'épaisseur de la couche formée au cours d'un dépôt est liée directement à la quantité de la matière déposée, donc à la durée de dépôt. Comme on peut le voir sur la figure III.19, l'épaisseur de la couche est bien proportionnelle à la distance bec/substrat.

La porosité, dépend de la distance bec/substrat de dépôt – temps de dépôt, on voit que l'augmentation de la distance de dépôt conduit à une augmentation de la taille des pores.

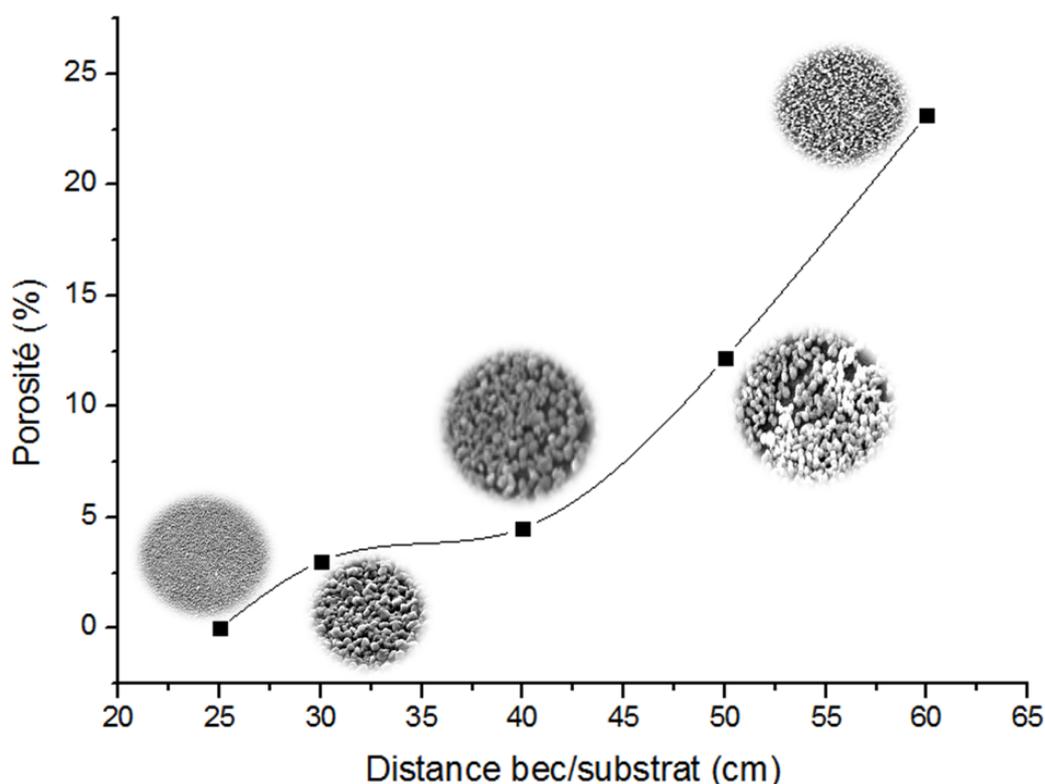


Figure III.20 : variation de la porosité en fonction de la température de substrat.



### III.3.7. Conclusion:

Afin d'optimiser la technique de **spray pneumatique «maison»**, nous avons réalisé des couches minces **d'oxyde de zinc** sur des substrats en verre **TLC-Silica gel 60 GF254** chauffés à des différentes **températures** du substrat. Ainsi ; nous avons montré, par diffraction des rayons X en mode  **$\theta$ - $2\theta$**  que ces films sont orientés préférentiellement selon l'axe c suivant la direction **(002)** ce qui confirme la structure de **wurtzite**.

Nous avons étudié l'effet des différentes **distances Bec-Substrat** sur les propriétés des films d'oxyde de zinc, pour cela nous avons réalisé plusieurs séries d'échantillons que nous avons caractérisées sur le plan **structural, morphologique, optique, et électrique**.

L'effet de chaque paramètre sur ces propriétés est déterminé en faisant varier successivement chacun des paramètres expérimentaux en gardant les autres constants.

Références du troisième chapitre :

- [1] S. Rahmène, "Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron.", these de doctorat. Univ de Biskra (2008).
- [2] S.A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, *Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution*, Journal of Applied Physics, 1998, 83(4), p. 2104-2111.
- [3] P. Singh, A. Kumar, Deepak, and D. Kaur, *Growth and characterization of ZnO nanocrystalline thin films and nanopowder via low-cost ultrasonic spray pyrolysis*, Journal of Crystal Growth, 2007, 306(2), p. 303-310.
- [4] N. Tug luog lu, S. Karadeniz, Altindal, *Effect of series resistance on the performance of silicon Schottky diode in the presence of tin oxide layer*, Applied Surface Science, Vol. 239, Issues 3-4, 31 January 2005, Pages 481-489
- [5]. R. Swanepoel, J. Phys. E: Sci Instrum 16 (1983) 1214
- [6]. B. T. Khuri-Yakub and G. S. Kino, Appl. Phys. Lett., vol. 25, pp. 188-190, Aug. 1974.
- [7]. AMRANI Bouhalouane, « Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW », thèse de magister, université des science et de la technologie d'Oran (2003).
- [8] J.-H. Lee and B.-O. Park, *Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: Effects of Al doping and an annealing treatment*, Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology, 2004, 106(3), p. 242-245.
- [9] N. Kavasoglu and A. Sertap Kavasoglu, *Metal-semiconductor transition in undoped ZnO films deposited by spray pyrolysis*, Physica B: Condensed Matter, 2008, 403 (17), p. 2807-2810.
- [10] T. Prasada Rao and M.C. Santhoshkumar, *Highly oriented (1 0 0) ZnO thin films by spray pyrolysis*, Applied Surface Science, 2009, 255(16), p. 7212-7215.
- [11] S. Jain, T.T. Kodas, and M. Hampden-Smith, *Synthesis of ZnO Thin Films by Metal- Organic CVD of Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>*, Chemical Vapor Deposition, 1998, 4(2), p. 51-59.
- [12] A. Chakraborty, T. Mondal, S.K. Bera, S.K. Sen, R. Ghosh, and G.K. Paul, *Effects of aluminum and indium incorporation on the structural and optical properties of ZnO thin films synthesized by spray pyrolysis technique*, Materials Chemistry and Physics, 2008, 112(1), p. 162-166.



## **Conclusion générale:**

Notre étude a pour objectif l'optimisation des conditions d'élaboration (**température** de substrat et **distance bec-substrat**) des films minces de ZnO par la technique, spray pyrolyse pneumatique. Le choix de cette méthode est justifié par sa simplicité et sa facilité de mise en œuvre.

Dans ce travail nous avons utilisé la technique spray pneumatique, pour cela nous avons mis au point un système de **spray pneumatique** « maison » qui repose sur le transport du précurseur de départ à l'aide d'un compresseur sur un porte substrat chauffée avec une température régulée.

Dans le but d'investiguer l'influence des paramètres de dépôt sur la cinétique de croissance, les propriétés optiques, structurales et électriques, nous avons élaboré deux séries de dépôt de films avec différents conditions :

- La température du substrat (de 250 à 600°C).
  - la distance bec/substrat (de 25 à 60 cm).
- ✚ Nous avons noté que la variation de l'épaisseur des films de ZnO avec la température du substrat, a la même tendance de la distance bec/substrat.
- ✚ L'étude structurale a montré que les films déposés à distance de **40 centimètres** ont une structure polycristalline. La taille de grain s'élargit de (50 à 76 nm) quand la température du substrat varie (de **300 à 400 °C**).
- ✚ La caractérisation optique montre que nos couches ont une transmittance de l'ordre de **65 à 80%**. A partir de mesures de transmission nous avons déduis le gap optique de films, les valeurs obtenues varient de **3.1 à 3.24 eV** selon les conditions d'élaboration.

La grande transparence dans le visible et le large gap des films de ZnO place ces films comme un sérieux candidat pour leur utilisation comme fenêtre optique dans les cellules solaire en couches minces.

- Les mesures électriques nous ont permis de déterminer la résistivité des films ZnO et l'influence des conditions d'élaborations, nous avons trouvé des valeurs de conductivité de  $10^{-2}$  à  $10^{-1}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ). ce qui est comparable à celle des semiconducteurs à large gap. La variation de la conductivité avec les conditions d'élaboration a été expliquée en termes de défauts ponctuelles tel que les lacunes de l'oxygène et les interstices de Zinc dans les réseaux des films.



## Résumé :

Notre travail a pour objectif d'une part la mise au point d'un système de dépôt de couches mince par **spray pneumatique « maison »**, et son exploitation pour l'obtention de couches minces de **ZnO** d'autre part. Dans la première partie de la mémoire, nous avons conçu et réalisé le système de dépôt avec des moyens simples et disponibles.

Dans la deuxième partie de notre travail, nous avons élaboré une série d'échantillon avec différents paramètres de dépôt, (température de substrat, distance bec/substrat) afin d'optimiser ce dernier et comprendre également le processus de dépôt de couches minces par spray pneumatique.

Les résultats de la caractérisation **DRX, MEB, UV-Visible** et **quatre pointes** des films montre que la température **400 °C** et la distance **40 cm** sont optimaux pour obtenir des films **TCO (ZnO)** de bonne propriétés. D'autre part les films ont une structure wurtzite avec une orientation préférentielle (**002**), transmittance de **80%** et résistivité de **10<sup>-2</sup> à 10<sup>-1</sup> (Ω.Cm)<sup>-1</sup>**.

*Mots Clés : couches minces, ZnO, spray pyrolyse pneumatique, transmittance et résistivité.*

## Abstract :

The present study deals with the development of thin deposition system by « **home** » **pneumatic spray** technique and its application for **ZnO** thin films elaboration.

The first part of our work is related to the conception and the realization of the deposition system. In the second part of the memory we have deposited a set of ZnO thin films with various conditions such as substrate temperature, and distance nozzle/substrate.

This part is carried in order to optimize the different parameters and to understand the growth mechanism of films deposited by pneumatic spray method.

The results obtained with several characterization techniques such as **DRX, SEM, UV-Visible** transmission and **four probe points** measurements are well consistent and suggest that the temperature **400 °C** and the distance of **40 cm** are the optimal adjustments to make a good **TCO (ZnO)**. On the other hand films exhibit the wurtzite structure with the preferential orientation (**002**), transmittance over **80%** and resistivity **10<sup>-2</sup> to 10<sup>-1</sup> (Ω.Cm<sup>-1</sup>)**.

*Key Words: thin films, ZnO, pneumatic spray pyrolysis, transmittance and resistivity.*