

REPUBLIQUE ALGERIENE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed kheider-Biskra



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

Département Sciences de la Matière

Filière de Physique

N° d'ordre :

**Mémoire**

Présentée pour obtenir le diplôme de **Magister en Physique**

Option :

**Physique des Matériaux**

Par

**Belkacemi Hamida**

*Thème :*

***Dépôt et Caractérisations des Couches minces de  
ZnO Avec Différentes Sources de Zinc***

Soutenue le : ... /... /2011 devant la commission d'examen

**Jury :**

Président :	A. Zerarka	Professeur	Univ. Mohamed Khider- Biskra
Rapporteur :	A. ATTAF	Professeur	Univ. Mohamed Khider- Biskra
Examineurs :	N. Sengouga	Professeur	Univ. Mohamed Khider- Biskra
	A. Meftah	Maître de conférences	Univ. Mohamed Khider- Biskra
	S. Rahmane	Maître de conférences	Univ. Mohamed Khider- Biskra

*Je dédie ce Mémoire*

*Mes parentes*

*A Ma mère et mon père,*

*A mon mari,*

*A mes frère et sœurs,*

*Et à Mes Amies (en particulier*

*Amel, Sabah, Hanane, Nanaa )*

# Remerciements

Premièrement je remercie ALLAH le tout puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser ma mémoire.

Un grand merci à mon directeur de thèse, Monsieur **ATTAF. ABD ALLAH**, Professeur à l'université de Biskra, d'avoir accepté d'être le rapporteur de ma thèse et pour le temps qu'a consacré pour ce travail de mémoire. Merci pour son soutien permanent et la confiance qu'il m'a accordée.

J'ai un grand plaisir à remercier Monsieur **A.ZERARKA**, Professeur à l'université de Biskra, pour avoir également accepté de présider le jury de cette thèse.

Je voudrais remercier Monsieur **Sengouga Noureddine**, Professeur à l'université de Biskra, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Mes remerciements les plus élogieux à M<sup>elle</sup> **Amdjad. MEFTAH**, Maîtresse de conférences à l'université de Biskra, d'avoir accepté de faire partie du jury.

Il m'est aussi très agréable de remercier Monsieur **S.RAHMANE**, Maître de conférences à l'université de Biskra, pour sa contribution aux mesures de diffractions de rayons X, et d'avoir accepté de participer au jury.

Il m'est aussi très agréable de remercier Monsieur **N.ATTaf**, Maître de conférences au Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri-Constantine, pour toutes les mesures optiques et électriques effectuées sur mes échantillons.

Il m'est particulièrement agréable de remercier **M.S. AIDA**, Professeur à l'Université de Constantine, qui, par ses conseils éclairés qui m'ont été une aide très précieuse, et aussi pour toutes les mesures optiques et électriques effectuées sur mes échantillons.

Je remercie également mes camarades de laboratoire (en particulier **Amel, Sabah, Ammar, Mohamed, Fouad et Lehraki Nadia**) et toutes les autres personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail de recherche.

Enfin, je tiens à remercier toute ma famille et mes amis pour leur soutien moral dans les moments difficiles : mes sœurs **Narimene, Radia**, à mes frères **Charif, Abde Rrahmene, Hamza, Mohamed**, mon mari **Brahim Terki**, et les fleurs de ma famille **Malake, Chahde, Islem**, mes belles sœurs **Nadjate et Hadjère**, et tous mes amies : **Rachida, Madiha, Hanane, Samra, Sana, Zohra, Fatiha, Fayza, Fatima, Nasima, Asia, Samia...**

# Sommaire

Introduction générale.....	1
<b>Chapitre I: Couches minces de ZnO et technique de dépôt</b>	
I-1 Les couches minces .....	3
1-1-1 Bref historique sur l'application des couches minces.....	3
I-1-2 procédure de dépôt des couches minces.....	3
I-2 Méthode d'élaboration des couche minces.....	5
I-2-1 Dépôts chimiques en phase vapeur(CVD) .....	6
I-2-1-1 Les méthodes en phase gazeuse .....	6
I-2-2 Les méthodes en phase liquide(LPD) .....	7
I-2-2-1 Spray pyrolyse.....	7
I-2-2-2 Sol gel.....	7
I-2-3 Dépôts physiques en phase vapeur(PVD).....	9
I-2-3-1 Les méthodes en milieu plasma.....	9
I-2-3-1-1 Pulvérisation cathodique.....	9
I-2-3-2 Les méthodes en milieu vide poussé.....	10
I-2-3-2-1 Ablation laser.....	10
I-2-3-2-2 L'épitaxie par jet moléculaire.....	11
I-3 Matériau transparent et conducteur.....	12
I-4 L'oxyde de zinc (ZnO) .....	12
I-4-1 Introduction .....	12
I-4-2 Le choix du ZnO.....	12
I-4-3 Le choix du procédé de dépôt du ZnO .....	13
I-4-4 Synthèse bibliographique des propriétés des ZnO .....	13
I-4-4-1 Propriétés générales du ZnO.....	13
I-4-4-1-1 Propriétés cristallographiques du ZnO.....	13
I-4-4-1-2 Structure électronique de bande.....	16
I-4-4-1-3 Propriétés électriques du ZnO .....	17
I-4-4-1-4 Propriétés optiques.....	18
I-4-5 Les applications du ZnO en couches minces .....	19

I-4-1 Applications optoélectroniques.....	19
I-5 Différent types de défauts dans le ZnO .....	19
<b>Chapitre II : Elaboration des couches minces de ZnO</b>	
II .Introduction .....	20
II-1 La technique de spray ultrasonique .....	20
II-1-1 Pulvérisation ultrasonique des liquides .....	20
II-1-2 Montage expérimental utilise .....	20
II-1-2-1 Description du rôle des éléments du montage .....	21
II-1-3 Préparation des substrats .....	22
II-1-3-1 Choix du substrat de dépôt .....	22
II-1-3-1-1 substrats en silicium monocristallin .....	22
II-1-3-1-2 Substrat en verre (solide glass) ..	22
II-1-3-2 Nettoyage des substrats .....	22
II-1-4 Préparation des solutions .....	22
II-1-4-1 L'acétate de zinc .....	23
II-1-4-1-1 propriété physique .....	23
II-1-4-2 Chlorure de zinc .....	23
II-1-4-2-1 propriété physique .....	24
II-1-4-3 Nitrate de zinc .....	24
II-1-4-3-1 propriété physique .....	24
II.1-5 Les conditions expérimentales.....	25
II.1-6 Déposition des couches .....	26
<b>Chapitre III: Caractérisation des dépôts</b>	
III-1 Les méthodes de caractérisation du ZnO.....	27
III-2 Mesure de l'épaisseur .....	27
III-2-1 mesures mécaniques.....	27
III-2-1-1 Profilomètre.....	28
III-2-2 mesures optiques.....	29
III-2-2-1 Ellipsomètre .....	29
III-2-2-2 La spectroscopie UV-visible .....	30
III-3 Mesure des propriétés optiques .....	30
III-3-1 Détermination de l'épaisseur .....	31
III-3-2 Détermination de l'indice de réfraction .....	31
III-3-3 Détermination du gap optique.....	32

III-4 Mesure des propriétés structurelles .....	34
III-4-1 La diffraction des rayons X .....	34
III-4-1-1 Détermination des distances interréticulaires et des paramètres de maille.....	36
III-4-1-2 Détermination des contraintes et de la taille des grains.....	36
III-4-1-2-1 Détermination des contraintes.....	36
III-4-1-2-2 taille des grains.....	37
III-4-2 La microscopie électronique à balayage (MEB) .....	38
III-5 Mesure des propriétés électriques.....	39
III-5-1 La mesure des deux pointes .....	40
III-5-2 Mesure de la conductivité .....	41

## **Chapitre IV : Résultats et discussions**

IV -1 Introduction .....	42
IV-2 Effet des précurseurs avec différentes molarités sur les propriétés de ZnO : .....	42
IV-2-1 Acétate de zinc comme précurseur : .....	42
IV-2-1-1 Taux de croissance .....	42
IV-2-1-2 propriétés structurelles .....	42
IV-2-1-2-1. La taille de grain.....	45
IV-2-1-2-2 Etude des contraintes .....	45
IV-2-1-3 Propriétés optique .....	46
IV-2-1-3-1 Mesure du gap optique .....	47
IV-2-1-3-2 Le désordre .....	48
IV-2-1-3-3 L'indice de réfraction .....	49
IV-2-1-4 Propriétés électriques .....	50
IV-2- 2 Nitrate de zinc comme précurseur .....	51
IV-2-2-1 Taux de croissance .....	51
IV-2-2-2 Propriétés structurelles .....	54
IV-2-2-2-1 La taille de grain .....	54
IV-2-2-2-2 Etude des contraintes .....	54
IV-2-2-3 Propriétés optique .....	55
IV-2-2-3-1 .Mesure du gap optique .....	56
IV-2-2-3-2 Le désordre .....	57
IV-2-2-4. Propriétés électriques .....	58
IV-2- 3. Chlorure de zinc comme précurseur .....	59
IV-2-3-1 Taux de croissance .....	59

IV-2-3-2 Propriétés structurelles .....	61
IV-2-3-2-1 Taille de grain .....	61
IV-2-3-2-2 Etude des contraintes .....	62
IV-2-3-3 Propriétés optiques .....	63
IV-2-3-3-1 Mesure de gap optique .....	64
IV-2-3-3-2 Désordre (énergie d'urbache) .....	65
IV-2-3-4 Propriétés électriques .....	66
IV-2-3-4-1 La conductivité .....	66
Conclusion générale.....	68
Référence.....	69

## ***Introduction générale:***

Au cours des dernières années les études menées sur les applications des semi-conducteurs manifestent une tendance générale à la miniaturisation .

Les couches minces présentent, en ce sens, un intérêt particulier dans la résolution des problèmes de l'heure dans la mesure où elles permettent d'allier une économie de matière et d'encombrement à une grande souplesse d'emploi.

Parmi les matériaux(TCO) qui présentent une importance technologique considérable compte tenu de leurs propriétés électriques et optiques on trouve. Un bon TCO est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible et une grande réflexion dans l'infrarouge .

Les oxydes transparents et conducteurs(TCO) comme l'oxyde de zinc est un matériau remarquable dans nombreux domaines . La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ses composants font de lui un candidat idéal comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin.

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

Ce travail de mémoire étudie en détails les couches minces d'Oxyde de Zinc déposées par la technique spray pyrolyse ultrasonique; l'objectif de cette mémoire est de développer les outils nécessaires pour réaliser des couches minces de ZnO à partir d'une technique de Spray pyrolyse Ultrasonique.

Nous avons étudié l'influence des paramètres( différente source de zinc :Acétate de zinc, nitrate de zinc, et chlorure de zinc) sur les propriétés des couches de ZnO, nous avons réalisé 3 séries d'échantillons que nous avons caractérisés sur le niveau optique, structural, et électrique.

Le premier chapitre expose, quelques différents procédés de dépôt qui permettent d'obtenir des couches minces de ZnO . Une définition des TCO(les oxydes conducteurs transparents), puis une revue de propriétés générales(cristallographiques, optiques...) de ZnO et des applications optélectroniques.

Le chapitre 2 : présente la technique de dépôt par spray ultrasonique, le principe et les différentes étapes de ce procédé, puis nous nous intéressons au banc expérimental de dépôt réalisé qui a permis l'élaboration des films. Enfin une description du procédé de déposition des couches avant d'exposer les paramètres expérimentaux qui influencent les caractéristiques des films élaborés.



Le chapitre 3 : nous décrivons les différentes analyses structurales importantes telle que DRX, contraintes et taille des grains et les caractérisation optique et électrique effectuées sur nos couches minces de ZnO .

Le chapitre 4 : présente les résultats de caractérisation que nous avons obtenu sur nos couches et des discussions portant sur les résultats observés lors cette étude : la première partie de ce chapitre c'est une description générale des couches déposées. La deuxième partie est une étude des variations des propriétés physicochimiques et optoélectroniques des couches de ZnO en fonction des différents paramètres de dépôt .

Enfin, nous avons présentons une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats importants obtenus et qui entrent dans l'optimisation de la qualité des films de ZnO.

# Chapitre I

Couches minces d'oxyde de zinc  
Et  
Techniques de dépôts

## ***Introduction générale:***

Au cours des dernières années les études menées sur les applications des semi-conducteurs manifestent une tendance générale à la miniaturisation.

Les couches minces présentent, en ce sens, un intérêt particulier dans la résolution des problèmes de l'heure dans la mesure où elles permettent d'allier une économie de matière et d'encombrement à une grande souplesse d'emploi.

Parmi les matériaux (TCO) qui présentent une importance technologique considérable compte tenu de leurs propriétés électriques et optiques qu'on trouve. Un bon TCO 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 oxydes transparents et conducteurs (TCO) comme l'oxyde de zinc est un matériau remarquable dans nombreux domaines. La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ses composants font de lui un candidat idéal comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin.

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

Ce travail de mémoire étudie en détails les couches minces d'Oxyde de Zinc déposé par la technique spray pyrolyse ultrasonique; l'objectif de ce mémoire est de développer les outils nécessaires pour réaliser des couches minces de ZnO à partir d'une technique de Spray pyrolyse Ultrasonique.

Nous avons étudié l'influence des paramètres (différente source de zinc : Acétate de zinc, nitrate de zinc, et chlorure de zinc) sur les propriétés des couches de ZnO, nous avons réalisé 3 séries d'échantillons que nous avons caractérisées sur le niveau optique, structural, et électrique.

Le premier chapitre expose, quelques différents procédés de dépôt qui permettent d'obtenir des couches minces de ZnO. Une définition des TCO (les oxydes conducteurs transparents), puis une revue de propriétés générales (cristallographiques, optiques...) de ZnO et des applications optoélectroniques.

Le chapitre 2 : présente la technique de dépôt par spray ultrasonique, le principe et les différentes étapes de ce procédé, puis nous nous intéressons au banc expérimental de dépôt réalisé qui a permis l'élaboration des films. Enfin une description du procédé de déposition des

couches avant d'exposer les paramètres expérimentaux qui influencent les caractéristiques des films élaborés.

Le chapitre 3 : nous décrivons les différentes analyses structurales importantes telles que DRX, contraintes et taille des grains et les caractérisations optique et électrique effectuées sur nos couches minces de ZnO.

Le chapitre 4 : présente les résultats de caractérisation que nous avons obtenu sur nos couches et des discussions portant sur les résultats observés lors cette étude : la première partie de ce chapitre c'est une description générale des couches déposées. La deuxième partie est une étude des variations des propriétés physicochimiques et optoélectroniques des couches de ZnO en fonction des différents paramètres de dépôt.

Enfin, nous avons présenté une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats importants obtenus et qui entrent dans l'optimisation de la qualité des films de ZnO.

Dans ce chapitre, nous verrons dans une première partie, après une présentation les couches minces et l'application des couches minces, ainsi que les procédures de dépôt des couches minces. Nous décrivons ensuite les méthodes de fabrication de couche mince.

Enfin dans une dernière partie, nous donnerons une étude sur les oxydes transparents conducteurs (TCO), dont l'oxyde de zinc (ZNO).

## **I-1) Les couches minces:**

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions (épaisseur) de ce dépôt a été fortement réduite. C'est cette quasi-bidimensionnelle qui donne la première caractéristique de la couche mince.

Par conséquent l'effet des interfaces jouera un rôle non négligeable sur les propriétés physiques Du matériau.

### **1-1-1) Bref historique sur l'application des couches minces :**

Les couches au sens de dépôts sont utilisées depuis des centaines d'années. L'émaillage constitue un exemple de réalisation de couches. Elles sont utilisées dans des domaines d'applications aussi variés que l'optique avec les couches réfléchives (miroirs) et antireflets, le domaine électrique avec les couches conductrices métalliques, la mécanique avec les couches abrasives ou résistantes à l'usure (*e. g.* nitruration) et la chimie avec les couches protectrices (*e. g.* fluorures). Les couches minces ont connu un essor industriel important au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle, majoritairement dans les applications optiques, puis électroniques.

Aujourd'hui, les couches minces sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optique, la photonique, le magnétisme dans ses applications pour les capteurs, les micro actionneurs ou encore l'enregistrement magnétique (stockage de grande densité), pour ne citer que ceux-là [1].

### **I-1-2) procédure de dépôt des couches minces:**

Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la Figure I.1. La **source** qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz, lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs "pulvérisation". L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de dépôt physique en phase vapeur PVD "

physical vapor deposition". La source solide est occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique. Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées. Les procédés qui utilisent, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connues sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur, i.e CVD. " Chemical vapor deposition ".

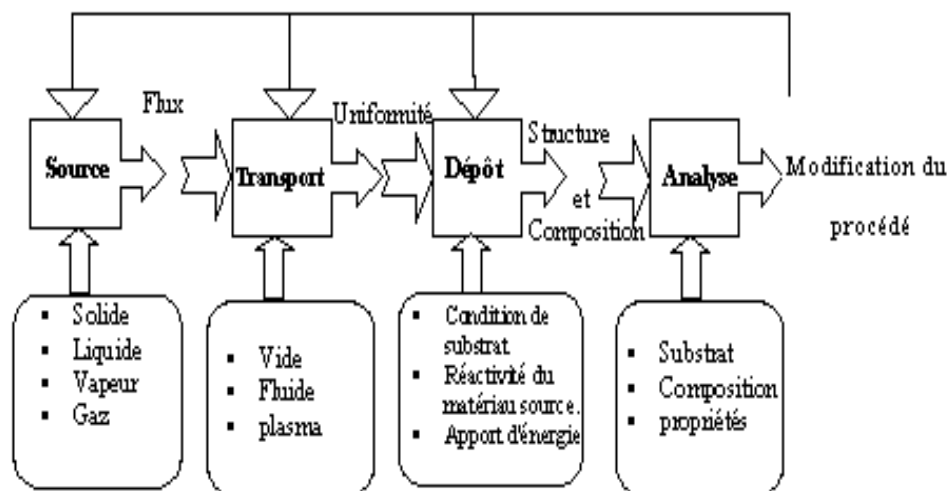


Fig. I.1 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces

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

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

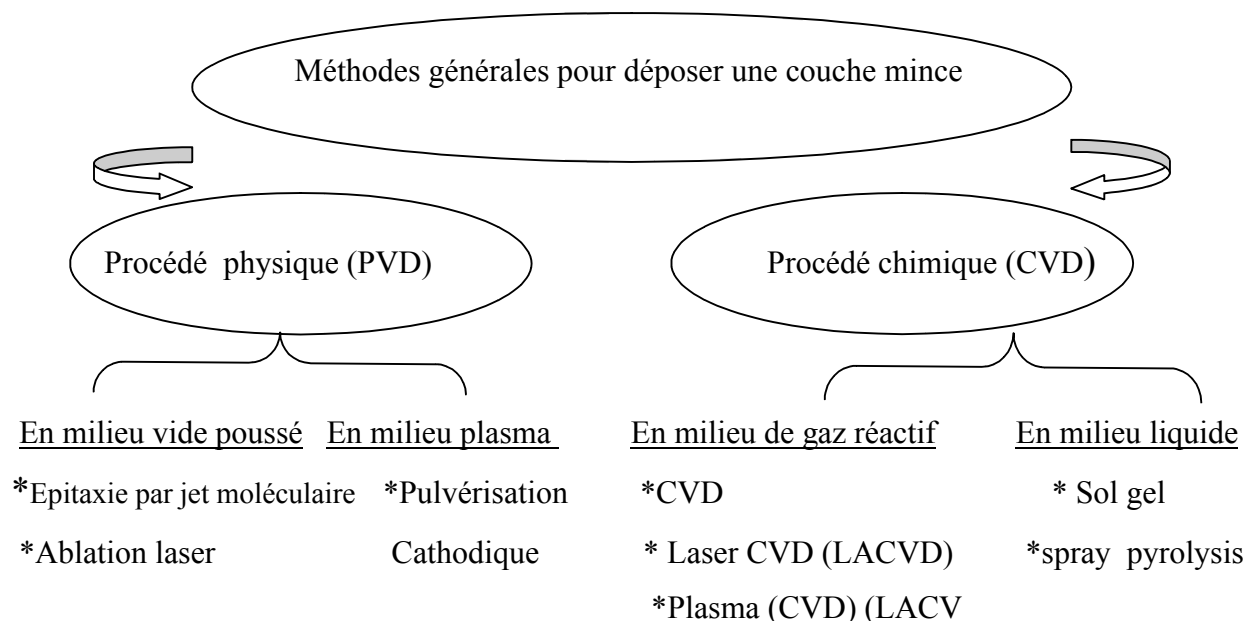
Dans cette phase, plusieurs procédés de dépôt de couches minces utilisent un milieu plasma. En effet, la grande quantité d'énergie contenue dans ce milieu permet, à faible température, l'activation de la formation des couches. La pression de travail d'un plasma peut être celle d'un fluide ou celle d'un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

La troisième étape dans les procédés d'élaboration des films minces est le *dépôt* du film sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence comme il est décrit dans le paragraphe précédent (c.f paragraphe I.1). Le comportement de déposition est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les trois principales conditions de la surface du substrat. Ces dernières sont l'état de surface "**Rugosité, niveau de contamination, degré de liaison chimique avec le matériau qui arrive**", la réactivité du matériau arrivant sur cette surface " Sticking coefficient" et l'énergie déposée sur la surface " Température de substrat, Photons, Ions positifs".

La dernière étape dans le processus de fabrication est la nécessité de *l'analyse* du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes. Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent de lever les éventuelles ambiguïtés d'un processus donné [2].

## **I-2) Méthode d'élaboration des couches minces:**

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt. Les méthodes physiques incluent le dépôt à vapeur physique dite "PVD" (Eng. Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, épitaxie par jet moléculaire "MBE", et la pulvérisation Cathodique "Sputtering". Les méthodes chimiques incluent, les méthodes à dépôt en phase gazeuse et les techniques à solution (Figure1-2). Les méthodes en phase gazeuse sont le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) [3] et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE) [4], tandis que les méthodes de spray pyrolyse [5-6-7-8], sol-gel [9, 10], spin-coating [11] et dip-coating [12] emploient des solutions comme précurseurs.



**Figure I-2:Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces**

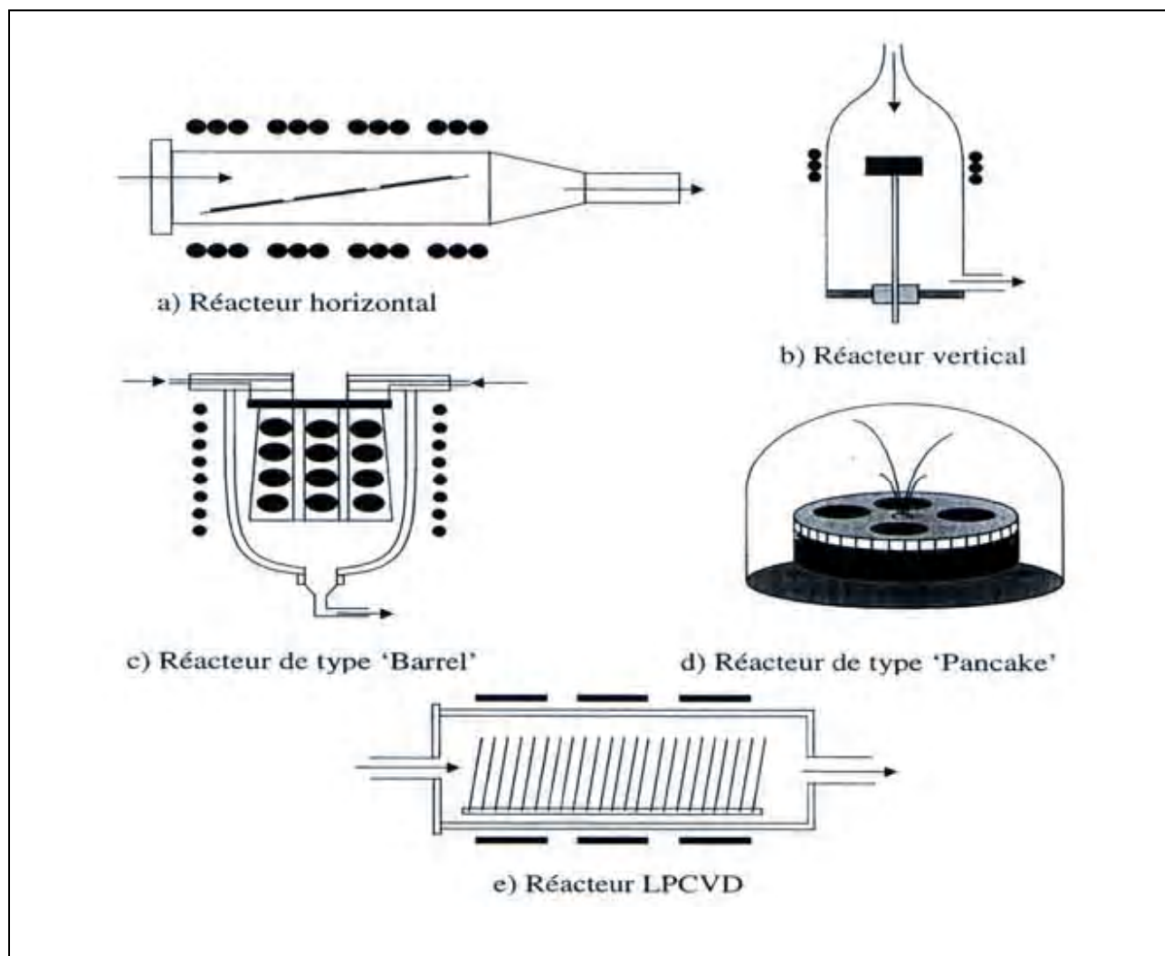
### **I-2-1) Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) :**

#### **I-2-1-1) Les méthodes en phase gazeuse:**

Les méthodes par CVD permettent d'obtenir des couches minces à partir des atomes du matériau source à déposer sont transportés par un gaz vecteur jusqu'à la surface du substrat où il y a réaction entre le gaz et la surface. Cette technique utilise plusieurs sortes précurseurs tels que des organo-métalliques (MOCVD) pour (METAL-ORGANIQVD) (: soit à pression atmosphérique ou basse pression) ou encore un plasma (PECVD, pour « Plasma-Enhanced CVD »).

Ces dépôts restent assez peu coûteux puisqu'ils peuvent se faire à différents niveaux de vide et même jusqu'à pression atmosphérique (APCVD, pour « Atmosphère-Plasma CVD »).





**Fig. I.3:** les différents types de réacteurs d'épitaxies en phase gazeuse [13].

### I-2-2) Les méthodes en phase liquide (LPD):

Les dépôts en phase liquide (LPD, pour « Liquid Phase Deposition », ou CSD, pour « Chemical Solution Deposition » bien souvent moins coûteuses du fait de leurs dispositifs moindres. On trouvera des synthèses hydrothermales, les "spray-pyrolyses" et Le procédé sol-gel [1].

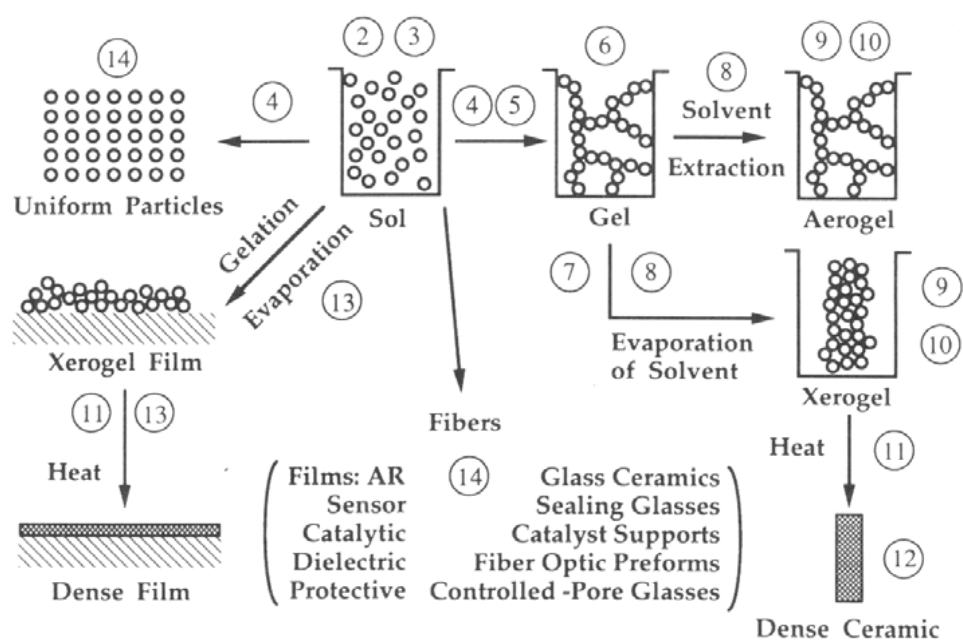
#### I-2-2-1) Spray pyrolyse :

Le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi << spray pyrolysis >> à partir de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel de zinc ; cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale [2].

#### I-2-2-2) Sol gel:

La méthode sol-gel permet de réaliser un grand nombre de matériaux sous diverses formes comme le montre la figure I.4. A partir de gels polymériques, il est possible d'obtenir des

aérogels ou des xérogels en fonction de la vitesse du séchage. Dans le premier cas (aérogels), la structure du gel est conservée après un séchage supercritique. Dans le second cas ( xérogels), la structure du gel s'effondre pendant l'étape du séchage, le gradient de pression développé pendant le séchage induisant des contraintes capillaires importantes dans le gel. A partir d'un xérogel, il est possible de réaliser un échantillon pulvérulent par broyage, puis un massif polycristallin dense par pression et traitement thermique (frittage). Des xérogels massifs d'assez grande taille peuvent aussi être réalisés par séchage lent sous une atmosphère humide. A partir de sols, il est possible de réaliser des fibres par coulage dans une gaine et des couches minces par dépôt sur une surface. Les échantillons polycristallins denses correspondants sont également obtenus par traitement thermique.



**Figure I.4 : les divers matériaux dérivés du procédé sol-gel. Schéma issu de [1]**

Les couches minces peuvent être réalisées à partir de la méthode sol-gel soit par pulvérisation (« spraying ») soit par centrifugation (« spin-coating »), qui consiste à déposer des gouttes de sol précurseur sur un substrat tournant, soit par trempé (« dip-coating ») La méthode du trempé est celle que nous avons utilisée. Elle consiste à plonger un substrat dans le sol précurseur et à le retirer à vitesse constante [1].

### I-2-3) Dépôts physiques en phase vapeur (PVD):

#### I-2-3-1) Les méthodes en milieu plasma:

##### I-2-3-1-1) Pulvérisation cathodique:

La pulvérisation cathodique (« sputtering » en anglais) est l'une des techniques les plus ancienne. Des ions lourds d'un gaz rare, généralement Ar, sont accélérés sous une forte tension jusqu'à la cathode constituée du matériau cible à déposer. Les atomes de surface vont alors être arrachés et projetés vers le substrat refroidi afin de s'y déposer. Il est aisé de produire des dépôts métalliques par cette technique. Cependant, dans le cas de matériaux diélectriques, donc non conducteurs comme la plupart des oxydes, il y a une difficulté car les ions ne peuvent pas se décharger sur la cathode. Dans ce cas, une parade a été trouvée en interposant une grille soumise à un potentiel modulé à haute fréquence, ce qui augmente sensiblement la complexité et le coût du dispositif. Cette technique, appelée « RF - sputtering », est toujours d'actualité [1]

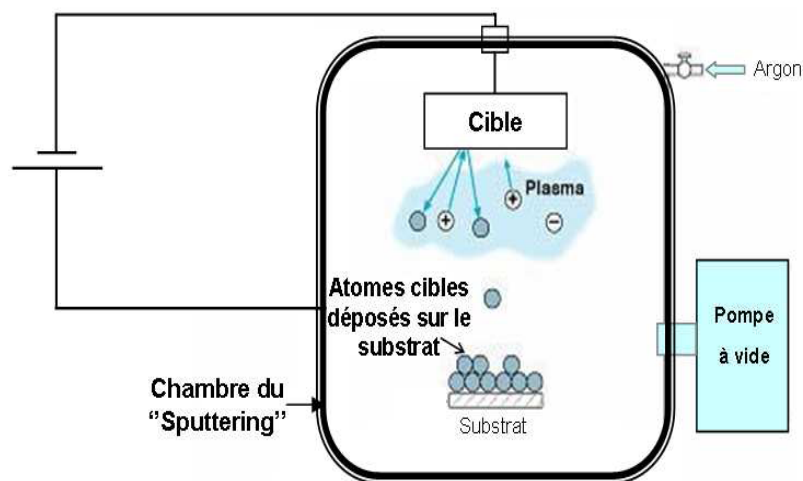


Fig.I.5: Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique "Sputtering"

### I-2-3-2) Les méthodes en milieu vide poussé:

#### I-2-3-2-1) Ablation laser:

l'ablation laser (PLD, pour « Pulsed Laser Deposition »), la surface du matériau à déposer est chauffée par un faisceau laser pulsé et focalisé. Le matériau sous forme vapeur transitera dans certains cas par un plasma avant d'atteindre le substrat. Cette technique de dépôts est largement utilisée pour déposer des matériaux oxydes [14].

Le dépôt de couches minces de ZnO par PLD a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température. La microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des couches de ZnO sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante. L'élévation de pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène. Matsubara *et al* ont montré que la conductivité et la transmission optique croissent avec la pression partielle d'oxygène. Ceci est dû à l'augmentation de la réactivité moléculaire du gaz oxygène incorporé dans les couches de ZnO. Les dépôts réalisés par cette technique ont une cristallinité et des propriétés structurales et optiques meilleures. Ceci est dû à la diminution des défauts et à l'augmentation de la taille des grains [1].

L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique [2].

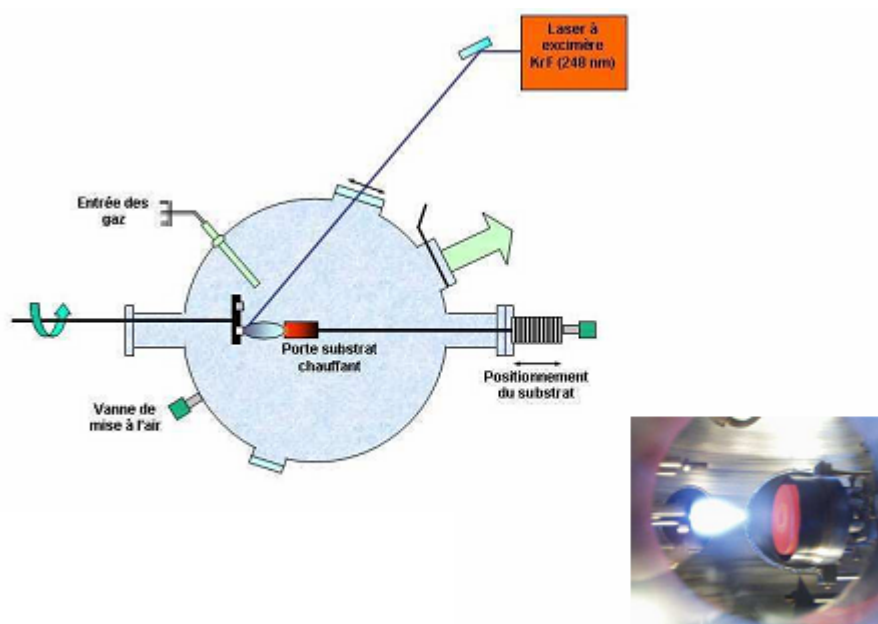


Fig. I.6: schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.

### I-2-3-2-2) L'épitaxie par jet moléculaire:

L'épitaxie par jet moléculaire consiste à envoyer sous ultravide des flux contrôlés d'atomes ou de molécules sur la surface d'un substrat convenablement chauffé.

La figure I-7:représente un bâti d'épitaxie par jet moléculaire.

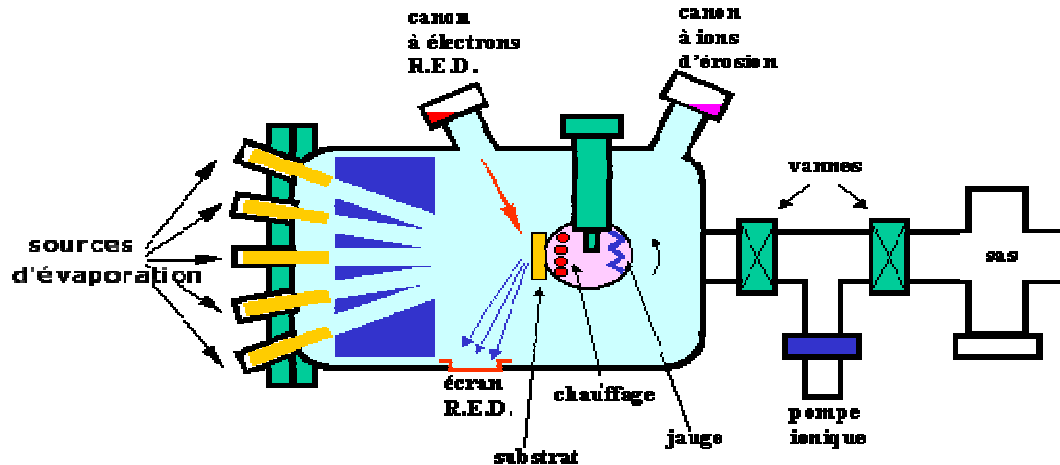


Fig. I.7:bâti d'épitaxie par jet moléculaire.

L'utilisation d'un vide très poussé permet d'éviter tout choc ou contamination entre les espèces réactives et d'éventuels gaz résiduels.

Les espèces réactives sont obtenues à partir de sources contenues dans des cellules de knudsen et évaporées sous vide par chauffage. Ces sources peuvent être de nature et dopage différents.

En choisissant les sources, on peut réaliser des couches de structure très complexe comme des diodes laser.

L'épitaxie par jet moléculaire permet une croissance à plus basse température (typiquement de 400 à 800c°) que la VPE mais avec des vitesses de croissance faibles, de l'ordre de 0.1à1um/h.

Industriellement, cette technique très coûteuse ne concerne donc que des dispositifs à forte valeur ajoutée, mais elle est concurrente de l'épitaxie en phase vapeur dans le cas des semi-conducteurs III-V [13] .

### **I-3) Matériau transparent et conducteur :**

De nombreuses applications en électronique et/ou en optoélectronique nécessitent l'utilisation de matériaux possédant la caractéristique d'être à la fois conducteurs électriques et transparents dans le domaine du visible (écrans plats, afficheurs à cristaux liquides, cellules solaires...). Ce type d'applications implique, dans la majorité des cas, la mise en œuvre de ces matériaux sous forme de couche mince sur un support (ou substrat). Une possibilité est d'utiliser des matériaux dotés d'une large bande interdite (supérieure à 3 eV) et d'une conduction électronique élevée comme la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO) tels que : SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO... [15] Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voire même à l'intérieur de cette bande, pour les TCO fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO (~ 3-4 eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce gap, et donc les rend transparents à la lumière visible.

Dans la majorité des cas, l'oxyde de zinc (ZnO) est de plus en plus utilisé pour cette application. Ce dernier (ZnO) constitue le point central de ce travail [16].

### **I-4) L'oxyde de zinc (ZnO):**

#### **I-4-1) Introduction :**

L'oxyde de zinc (ZnO) est considéré comme un matériau très prometteur dans une large gamme d'applications allant de l'optoélectronique jusqu'au champ de la catalyse et des capteurs de gaz. C'est un semi-conducteur à grande bande interdite (3,37 eV ou 368 nm) présentant un grand intérêt pour le développement de nouvelles applications en photonique et en piézoélectricité. ZnO est un semi-conducteur II-VI et il est connu sous le nom de zincate à l'état naturel, cristallise selon structure hexagonale compacte du type Wurtzite :  $a = 0,325$  nm et  $c = 0,512$  nm. Les couches minces ZnO sont généralement préparées par PVD ou CVD. [17]

#### **I-4-2) Le choix du ZnO:**

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production.

De plus, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, est beaucoup plus stable que le SnO<sub>2</sub> et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma [18]. Ceci est important car le procédé utilisé pour déposer les couches de silicium dans notre laboratoire implique un plasma d'hydrogène. Comme les couches de silicium sont, dans beaucoup de cas, déposées sur la couche de TCO, celle-ci est donc obligatoirement exposée à ce genre de plasma.

### **I-4-3) Le choix du procédé de dépôt du ZnO :**

Jusqu'à aujourd'hui, les couches de ZnO utilisées en tant que TCO pour les cellules solaires ont été principalement déposées par la méthode de pulvérisation cathodique d'une cible solide ou par une décharge dans un gaz, ce qui nécessite des moyens matériels énormes [16]. Par contre, la méthode de dépôts par projection-pyrolyse dite spray pyrolyse ou pulvérisation pneumatique [19] ou pulvérisation chimique réactive en phase liquide [20] de précurseurs dissouts dans l'eau se présentent comme une alternative ayant les avantages suivants :

- Mise au point relativement simple et réalisable en Algérie.
- Banc de dépôt non encombrant, non dangereux et surtout à bas prix.
- Donne des résultats satisfaisants.

Toutes ces considérations nous ont amenés à choisir la technique de dépôt par spray pour déposer les couches de ZnO.

### **I-4-4) Synthèse bibliographique des propriétés des ZnO:**

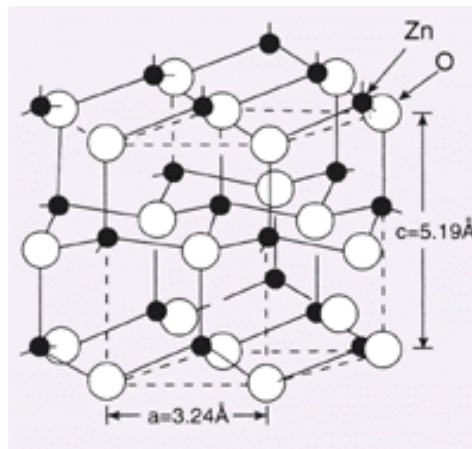
#### **I-4-4-1) Propriétés générales du ZnO:**

Il possède des propriétés électromécaniques très intéressantes, ce qui lui permet d'être utilisé, à grande échelle, comme conducteur transparent dans les dispositifs acoustiques et dans les lignes à retard micro-ondes. En raison de son faible coup, des recherches approfondies ont été élaborées sur le ZnO [21].

#### **I-4-4-1-1) Propriétés cristallographiques du ZnO:**

L'ensemble des caractéristiques présentées au dessus offre un accès à de nouvelles données dans la région transparente. L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline 6mmII se cristallise en un réseau hexagonal de type Wurtzite (La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont: O<sup>-2</sup> : (0, 0, 0); (2/3, 1/3, 1/2). Et Zn<sup>+2</sup> : (0, 0, 3/8); (2/3, 1/3, 7/8)) [22-24], dans lequel les ions d'oxygènes O<sup>-2</sup> sont disposés suivant un réseau de type hexagonal

compact, et où les ions de zinc  $Zn^{+2}$  occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (Voir Fig. 1.8).



**Fig. 1.8:** Structure cristalline du ZnO

En réalité, l'environnement de chaque ion ne possède pas une symétrie exactement tétraédrique. En est, la distance entre les proches voisins dans la direction c est plus petite que pour les trois autres voisins. Ceci est à l'origine de la pyroélectricité du ZnO. Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène et vice-versa. On dit que le nombre de coordination est de 4 : 4.

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

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

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

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



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

$$0,225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0,414 \quad (\text{I-3})$$

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

L'origine de cette condition provient des considérations suivantes:

♦ pour une structure hexagonale compacte (H.C.), on a :

$$R_a + R_b = \frac{3}{8}c \quad (\text{I-4})$$

Avec:

$$\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \quad (\text{I-5})$$

Et

$$2R_a < a \quad (\text{I-6})$$

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

$$\frac{R_a}{R_c} \leq 0,414 \quad (\text{I-7})$$

Dans le tableau 1.2, on présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau 1-1, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [25], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique

permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide [26].

Liaison covalence	Zn neutre : 1,31 Å	O neutre : 0,66 Å
Liaison ionique	Zn <sup>2+</sup> : 0,70 Å	O <sup>2-</sup> : 1,32 Å (Pauling)
	Zn <sup>2+</sup> : 0,78 Å	O <sup>2-</sup> : 1,24 Å (Goldsmith)
	Zn <sup>2+</sup> : 0,60 Å	O <sup>2-</sup> : 1,38 Å (Shannon)

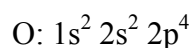
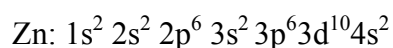
**Tableau .1.1.** Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO

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

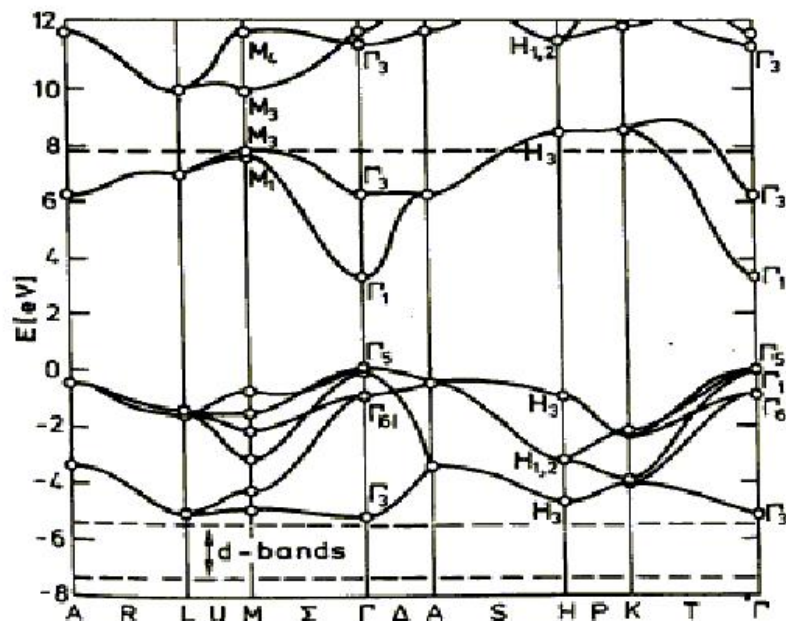
**Tab. 1.2** Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO

#### I-4-4-1-2) Structure électronique de bande:

On rappelle que les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence, les états 4s de zinc constituent la zone de conduction.



**Figure I.9:** Structure de bande de ZnO en utilisant le pseudo potentiel de  $O^{6+}$ . La référence de zéro correspond au maximum de bande de valence [27].

La figure I.9 montre l'allure de la structure de bande de ZnO. Il existe six bandes résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s de Zn.

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 est situé au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.2eV [28].

#### I-4-4-1-3) Propriétés électriques du ZnO :

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

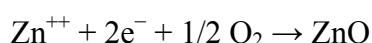
Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Srikant et Clarke [29] annoncent que le gap d'énergie du ZnO à la température ambiante est de 3,3 eV, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3,15 eV explique le fait

qu'une plus petite valeur (typiquement 3,2 eV) est souvent rapportée. Ainsi, le gap à température ambiante du ZnO est compris entre 3,2 et 3,3 eV.

Une conductivité élevée ( $> 5.10 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [30].

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

La réaction de formation (stoechiométrie) est la suivante:



La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aoki et al. en 2001 [31].

#### **I-4-4-1-4) Propriétés optiques:**

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

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

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

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

Sous l'effet d'un champ électromagnétique intense, d'une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite (dans notre cas supérieure à 3,37 eV), l'oxyde de zinc émet des photons, c'est ce

qu'on appelle la photoluminescence. En pratique, différentes émissions (bandes de luminescence) peuvent être observées en fonction des méthodes d'élaboration et de traitement. Dans les couches minces de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds (niveaux virtuels entre la bande de conduction et la bande de valence), tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [21].

### **1-4-5) Les applications du ZnO en couches minces :**

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles d'aboutir à de nombreuses applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique.

#### **I-4-5-1) Applications optoélectroniques :**

Depuis plusieurs années, un effort de recherche important a été développé dans les domaines des applications des semi-conducteurs à large bande interdite tel que le ZnO en optoélectronique.

Les principaux objectifs sont la réalisation de détecteurs ultraviolets, détecteur à gaz et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. Cependant, l'enjeu du développement des émetteurs bleus est considérable puisque l'émission bleue est le dernier élément nécessaire à la reconstitution de la lumière blanche. Les films de ZnO peuvent alors trouver des applications dans les affiches couleurs sur écrans plats. D'autres part, le développement de lasers bleus et UV permet de réduire la longueur d'onde du faisceau émis, et donc le stockage de données en grande densité [21].

### **I-5) Différent types de défauts dans le ZnO :**

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

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

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (Phonon) ou électrique (électrons, trous, excitons,.....) [21].

# Chapitre II

## Elaboration des couches minces de ZnO

## **II) Introduction :**

Dans ce chapitre nous portons un intérêt particulier à la technique de déposition des couches minces par spray ultrasonique <<pulvérisation ultrasonique>>. Celle-ci est une alternative relativement simple qui utilise des moyens traditionnels et non coûteux. Sa mise en œuvre est localement réalisable. Elle présente, également, l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes comme celles des cellules solaires ou d'écrans [32].

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

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

### **II-1) La technique de spray ultrasonique :**

#### **II-1-1) Pulvérisation ultrasonique des liquides :**

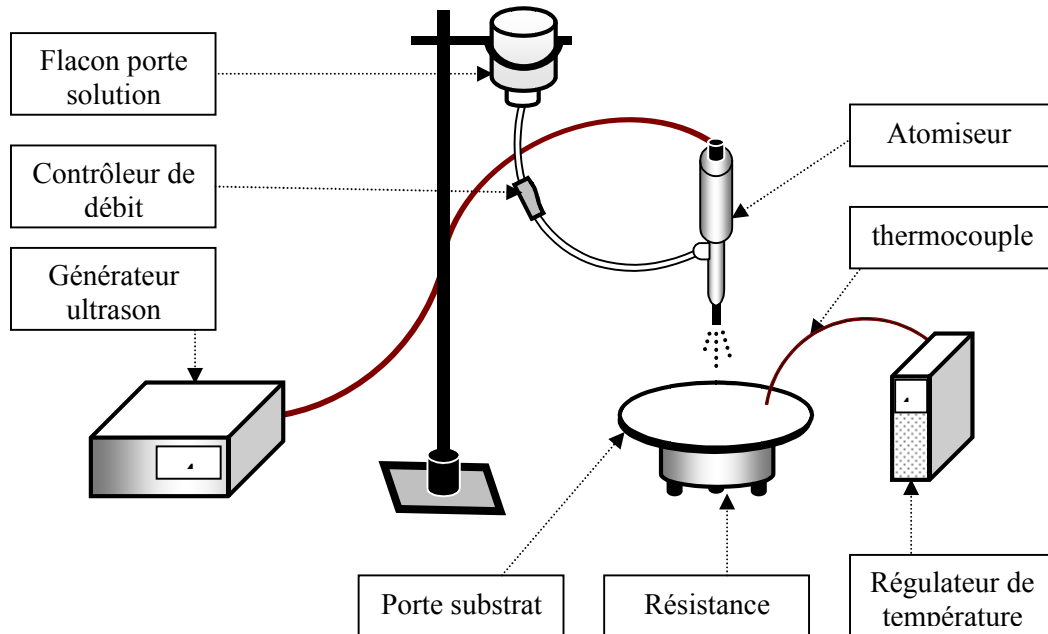
La pulvérisation ultrasonique est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (l'ultrason) pour fractionner des films liquides en une multitude de petites gouttelettes de taille uniforme qui sortent du bec sous forme d'un jet. Les pulvérisateurs destinés à fonctionner à des fréquences relativement faibles (quelques dizaines de KHz) consistent en deux éléments piézoélectriques, générateurs de vibrations mécaniques, fixés entre un support et un amplificateur d'amplitude des vibrations. Les travaux expérimentaux réalisés confirment les propriétés suivantes de la pulvérisation ultrasonique des liquides :

- \*distribution très étroite du diamètre des gouttelettes [33].
- \*possibilité de contrôler le diamètre moyen des gouttelettes et le débit du liquide à pulvériser de manière indépendante.
- \*Possibilité de pulvériser de très petits débits.
- \*Grand facilité de transport des gouttelettes par un gaz porteur et modification aisée de la forme du jet des gouttelettes ainsi que de leur concentration suivant le flux de ce gaz.
- \*Très faible consommation d'énergie.

#### **II-1-2) Montage expérimental utilisé :**

Il s'agit d'un banc expérimental de dépôt de couches minces par pulvérisation ultrasonique <<spray ultrasonique>>, réalisé au laboratoire LMSM à l'université de Biskra. Ce dernier est constitué à partir de dispositif simple auxquels nous avons apporté certaines

modifications [19] de façon à réaliser des films homogènes d'oxyde de zinc. Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point est montré sur la figure II-1.



**Figure II-1 :** Le dispositif complet de dépôt de couche mince par la technique de spray ultrasonique.

### II-1-2-1) Description des rôles des éléments du montage :

Les principaux éléments du montage sont :

\***Un porte substrat** : qui est formé par une plaque chauffante (résistance électrique) [19] par effet joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié thermocouple de type(K) (chromel- alumel). Cette température consigne peut être fixée de la température ambiante jusqu'à 500°C.

\***Un flacon porte solution** : alimente par gravité une nozzle à faible débit [32].

\***Atomiseur ou un nébuliseur(bec)** : qui permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelettes très fines [19] de 40µm de diamètre sur la surface du substrat, à partir d'un générateur à ultrason d'une fréquence de 40 KHz[32].

Dans notre travail, nous avons utilisé 03 types de solution source :

-Acétate de zinc ( $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ ).

-chlorure de zinc

-Nitrate de zinc :  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Où les solutions utilisées ont une grande pureté chimique.



**II-1-3) Préparation des substrats :****II-1-3-1) Choix du substrat de dépôt :**

Le choix des substrats s'est fait en fonction du type des caractérisations à effectuer. Ils sont au nombre deux.

**II-1-3-1-1) substrats en silicium monocristallin :**

Le silicium monocristallin (100) est le substrat de référence utilisé pour la majorité des croissances. Il est conducteur et permet de réaliser toutes les techniques spectrométriques mettant en jeu des particules chargées (XPS - MEB) sans problème grave d'accumulation de charge au niveau du substrat [34].

**II-1-3-1-2) Substrat en verre (solide glass) :**

Le choix du verre comme substrat de dépôt adopté en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ( $\alpha_{\text{verre}} = 8.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{ZnO}} = 7.2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat et pour des raisons économiques, pour leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible [32].

Dans notre étude le substrat utilisé est le verre.

**II-1-3-2) Nettoyage des substrats :**

Le substrat en verre est subit un traitement chimique et thermique afin d'éviter la pollution provenant du dégagement des poussières et d'autres impuretés.

Le substrat en verre est nettoyé régulièrement pour que sa surface soit la plus propre possible. Il subit un dégraissage par éthanol durant 5min puis d'être placée dans un bain d'eau distillée durant 5min .Ensuite, dans une solution acétone pendant 5min , puis le substrat en verre est rincé à d'eau distillée ensuite séché. Pendant 5min [13] .Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur la substrat, et à son uniformité (épaisseur constante) [32].

**II-1-4) Préparation des solutions :**

Les précurseurs (par exemple : nitrates, acétates, chlorures) sont dissouts dans le méthanol (Dissolvant) pour donner le rapport molaire désiré [19].

### II-1-4-1) L'acétate de zinc :



**Fig.II.2 :** l'acétate de zinc

#### II-1-4-1-1) propriété physique :

- Apparence : solide cristalline, blanc à odeur.
- D'acide acétique.
- La formule moléculaire :  $Zn (C_2H_3O_2).2H_2O$  .
- Formule Wt : 219 ,50.
- Etat physique : solide.
- Masse moléculaire : 209 ,38(g/mole).
- Densité : 1,735 g /mole à 20 C°.
- Point de fusion : 237C°.
- L'énergie dissociation  $\Delta H=0,1Kj$  /mol.

#### II-1-4-2) Chlorure de zinc :



**Fig.II.3 :** Chlorure de zinc

#### II-1-4-2-1) propriété physique :

- Apparence : solide cristalline
- La formule moléculaire :  $ZnCl_2$
- Formule Wt : 136,28
- Etat physique : solide.
- Masse moléculaire : 136,301 g/mol (Cl 52,02%, Zn 47,98%)
- Densité : 2.9 g/cm<sup>3</sup>
- Point de fusion : 290 °C
- L'énergie dissociation  $\Delta H=30Kj$  /mol.

#### II-1-4-3) Nitrate zinc :



Fig.II.4 : Nitrate de zinc

#### II-1-4-3-1) propriété physique :

- Apparence : solide cristalline,
- La formule moléculaire :  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
- Formule Wt : 297,46
- Etat physique : solide.
- Masse moléculaire : 297.497200g/mol
- Densité : 2,065 g/cm<sup>3</sup> à 14°C
- Point de fusion : déc. 36,4 °C
- L'énergie dissociation  $\Delta H=10Kj$ /mol.

Dans ce travail et pour chaque type des précurseurs cités, nous avons préparé des solutions avec différentes concentrations.

**II-1-5) Les conditions expérimentales:**

Les conditions expérimentales d'élaboration des couches ZnO sont présentées sur le tableau II.1 :

<i>La solution</i>	<i>échantillons</i>	<i>Température du substrat (°C)</i>	<i>La molarité (mol)</i>	<i>La quantité de la solution (ml)</i>	<i>Temps de dépôt (min)</i>
<i>Acétate de Zinc</i>	M01	400C°	0,05	30	10
	M02	400C°	0,075	30	10
	M03	400C°	0,1	30	10
	M04	400C°	0,2	30	10
	M05	400C°	0,3	30	10
	M06	400C°	0,4	30	10
<i>Chlorure de zinc</i>	M01	400C°	0,05	30	10
	M02	400C°	0,075	30	10
	M03	400C°	0,1	30	10
	M04	400C°	0,2	30	10
	M05	400C°	0,3	30	10
	M06	400C°	0,4	30	10
<i>Nitrate de zinc</i>	M01	400C°	0,05	30	10
	M02	400C°	0,075	30	10
	M03	400C°	0,1	30	10
	M04	400C°	0,2	30	10
	M05	400C°	0,3	30	10
	M06	400C°	0,4	30	10

**Tableau II.1** : Les conditions expérimentales d'élaboration des couches ZnO.

### II.1-6) Dépôt des couches :

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions et se présente en plusieurs étapes:

On place la porte substrat au dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température. Pour éviter le choc thermique des substrats, la porte substrats est chauffée progressivement de la température ambiante progressivement jusqu'à la température choisie pour les dépôts (400<sup>0</sup>C). Lorsque le chauffage est réalisé, on fixe le débit de la solution l'amplitude de l'onde sonore le type de pulsation (dans notre travail nous avons utilisé des pulsation continues).

Des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque, par pyrolyse, l'activation de la réaction chimique entre les composés, le dissolvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couches mince .

En fin du processus de dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au dessus de la porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermiques qui risquent de casser le verre, ensuite on récupère nos échantillons. Les films déposés étaient transparents et bon adhérents aux substrats de verre [35].

Pendant le processus pyrolytique, la réaction suivante a lieu :

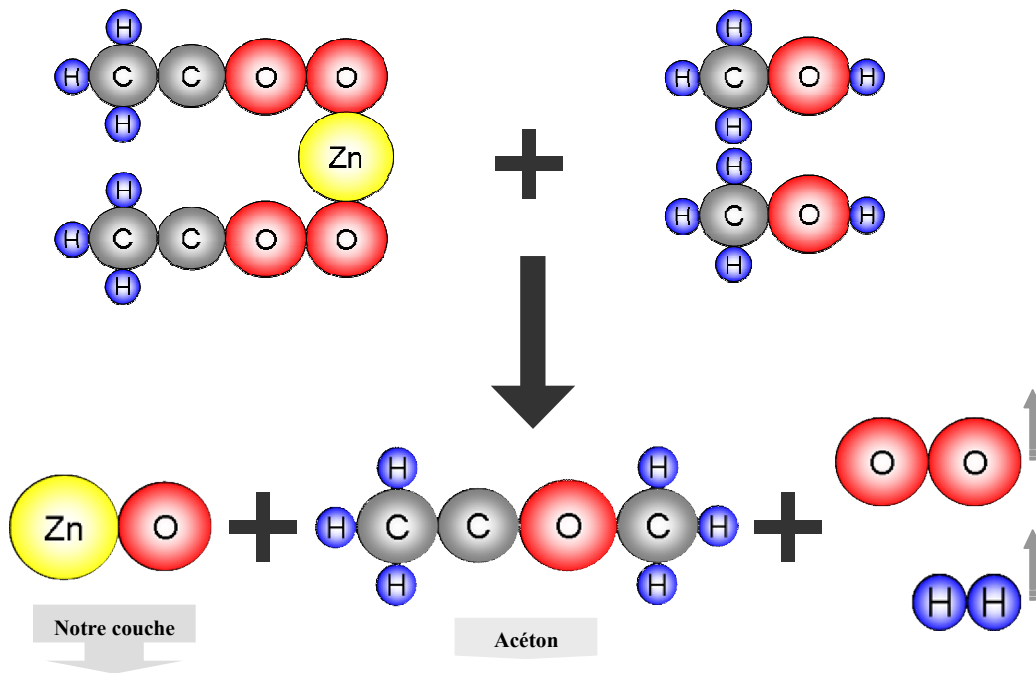
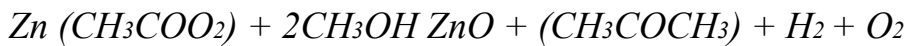


Fig.II.5 : la réaction chimique entre la solution et le substrat

# Chapitre III

## Caractérisation des dépôts

Nous présentons dans ce chapitre les méthodes de caractérisation utilisées pour mesurer les différentes propriétés des couches de ZnO.

### **III-1) Les méthodes de caractérisation du ZnO**

Pour l'étude des caractérisations des couches minces de ZnO, nous avons utilisé les méthodes fort variées suivantes:

- La diffraction de rayons X (DRX) pour la caractérisation structurale, l'orientation cristallographique et la détermination de la taille des grains.
- La spectrophotométrie UV-VIS-NIR ( $\lambda=0.19-3\mu\text{m}$ ) pour la détermination de la transmittance.
- La profilométrie pour les mesures des épaisseurs des films.
- Les mesures électriques (conductivité, résistivité).

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

Tous les échantillons de ce travail de thèse qui ont été caractérisés ont été déposés sur des substrats de verre.

### **III-2) Mesure de l'épaisseur:**

Nous avons utilisé deux méthodes pour mesurer les épaisseurs de nos échantillons:

#### **III-2-1) mesures mécaniques:**

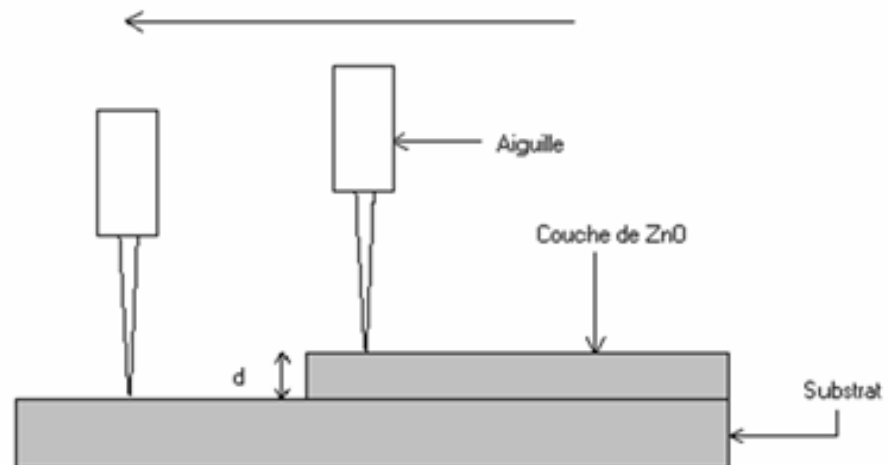
##### **III-2-1-1) Profilographe:**

L'épaisseur (d) des couches de ZnO a été systématiquement mesurée à l'aide d'un profilomètre.

##### **\* Description :**

Le profilomètre est utilisé pour mesurer le profil extérieur vertical d'un échantillon. Une micro aiguille est abaissée sur l'échantillon posé sur une estrade de haute précision. Le diamètre de cette estrade est de 125mm, sa translation suivant l'axe des x et l'axe des y est respectivement 800 et 20mm (figure III.1). L'estrade translate l'échantillon (selon une vitesse et une longueur précisées par l'utilisateur), faisant déplacer l'aiguille en haut et en bas verticalement au cours de son déplacement le long de la surface. Le mouvement vertical de l'aiguille est mesuré électriquement et converti en format numérique. Avec cet appareil, un échantillon avec une surface raisonnablement dure et une gamme verticale de  $100\text{\AA}$  à  $655\text{K}\text{\AA}$  peut être mesuré. La résolution verticale peut être aussi basse que  $10\text{\AA}$  (elle est de  $5\text{\AA}$  à une gamme verticale de  $655\text{K}\text{\AA}$ ).

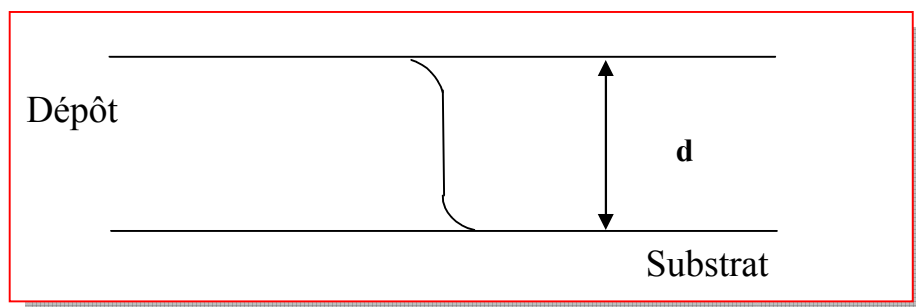
Le profil topographique est visualisé sur écran et sauvegardé sur disque dur de l'ordinateur pour traitement ultérieur [2].



**Fig. III.1** : Schéma représente le principe de mesure de l'épaisseur par le DEKTAK <sup>3</sup>

**\*\*Procédé de mesure :**

Nous avons mesuré l'épaisseur des films de forme montrée dans la figure III.2 en faisant déplacer l'estrade lentement sur une longueur qui s'appelle une marche.



**Fig. III.2** : Exemple de mesure d'épaisseur



### III-2-2) mesures optiques:

#### III-2-2-1) Ellipsométrie :

L'ellipsométrie est une méthode optique basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation d'une lumière polarisée, après réflexion en incidence oblique, sur la surface à étudier [36].

##### \*Description :

L'ellipsométrie constituée d'une source monochromatique (laser He/Ne,  $\lambda = 632,8\text{nm}$ ) étant partiellement polarisée, commence par la dépolariiser en la faisant passer à travers d'un polariseur circulaire puis un polariseur qui permet définir un plan de polarisation. Ce faisceau traverse ensuite une lame biréfringente en rotation ce qui permet d'obtenir une lumière modulée en phase. Le faisceau réfléchi par l'échantillon passe à travers d'un analyseur; son intensité est ensuite mesurée à l'aide d'un photodétecteur (figure III-4) [37].

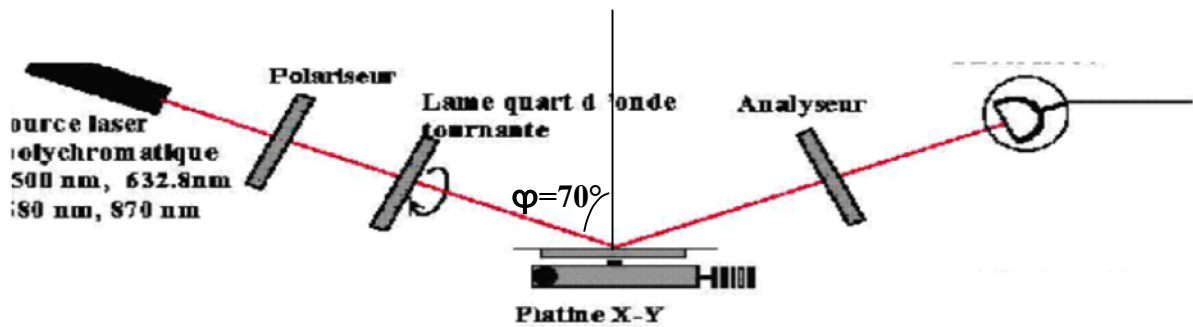


Fig. III.3 : Principe de l'ellipsomètre

L'angle d'incidence  $\varphi$  et l'angle de réflexion doivent être fixés à une valeur spécifique ( $70^\circ$  en général), très précise qui demeure constante.

### III-2-2-2) La spectroscopie UV-visible:

On peut mesurer l'épaisseur d'un échantillon par la spectroscopie de transmission dans le visible et le proche infrarouge, ces derniers donnent les spectres représentant la variation relative de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm). À partir d'un spectre de transmission obtenu dans ce domaine où les franges d'interférences sont dues aux réflexions multiples à l'intérieur de la couche analysée, on peut extraire l'épaisseur de l'échantillon, (elle est décrite dans le paragraphe qui se rapporte à la mesure des propriétés optiques).

### III-3) Mesure des propriétés optiques:

Les propriétés optiques mesurées lors de ce travail de thèse sont l'épaisseur du matériau, l'indice de réfraction et le gap optique des couches de ZnO.

Toutes ces mesures sont déterminées en exploitant d'un spectre de transmission des nos couches minces de ZnO, où ce dernier (spectre de transmission) a été déterminé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS (UV-3101 PC-SHIMADZU) à double faisceau (dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure (III-4))

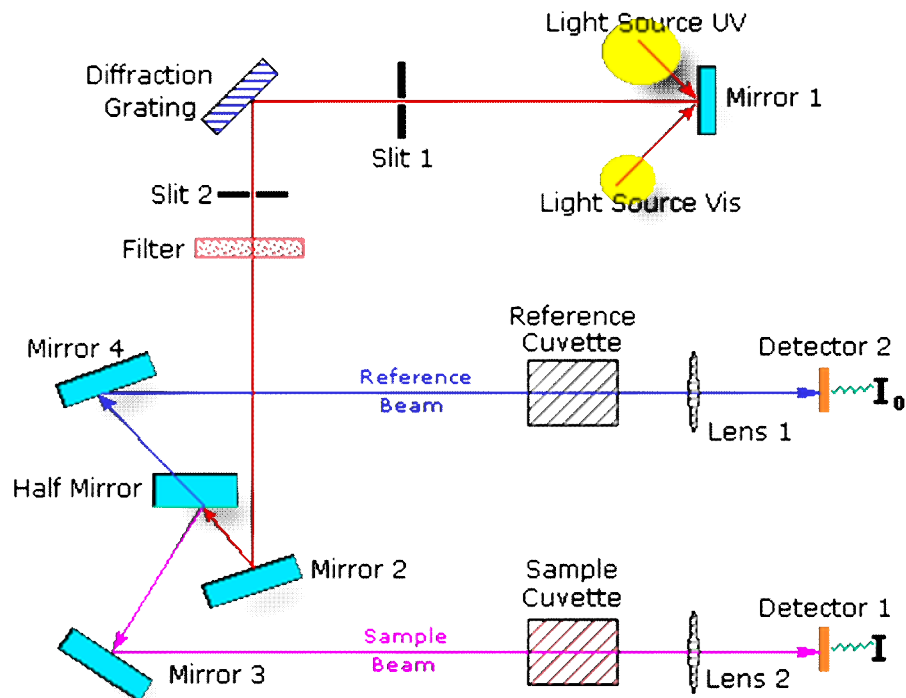


Fig. III.4 : Représentation schématique du spectrophotomètre

### III-3-1) Détermination de l'épaisseur:

A partir des franges interférences qui apparaissent dans le spectre transmission, comme montre sur la figure III-5, et en utilisant les paramètres physiques définis dans la figure, nous pouvons déterminer l'épaisseur de la couche mince à partir de la relation:

$$d = \lambda_1 \cdot \lambda_2 / 2(\lambda_1 \cdot n_2 - \lambda_2 \cdot n_1) \quad (\text{III-1})$$

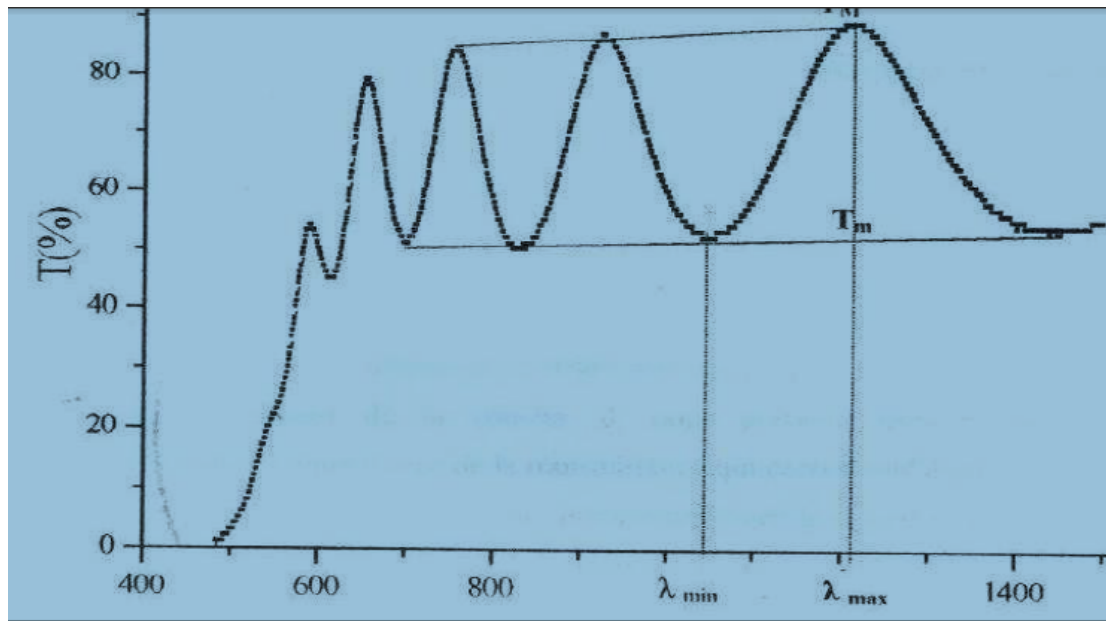


Fig.III.5 : Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur.

### III-3-2) Détermination de l'indice de réfraction:

Pour calculer  $n$ , il faut obtenir les valeurs de  $T_M$  et  $T_m$  à différentes longueurs d'onde  $\lambda$  (définis dans la figure III-5), et utilisation des paramètres physiques définis dans la figure III-6, on obtient:

$$n_{1,2} = \left( N_{1,2} + (N_{1,2}^2 - S^2)^{1/2} \right)^{1/2} \quad (\text{III-2})$$

Où:

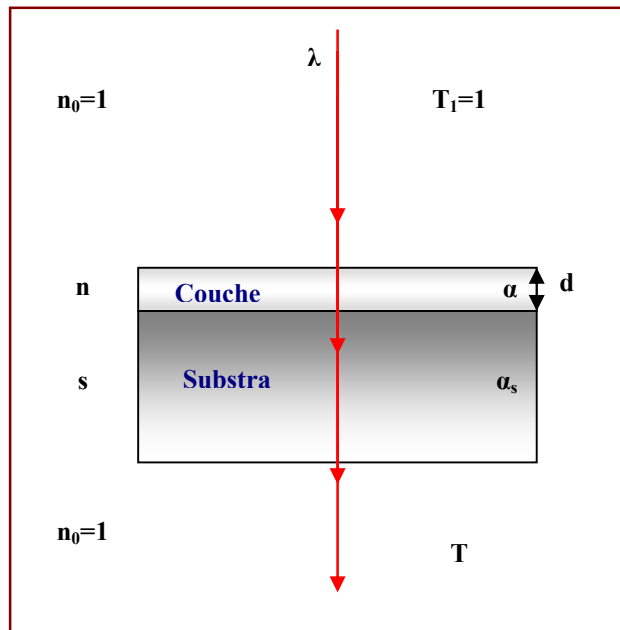
$$N_{1,2} = 2S \cdot \frac{(T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m} + \frac{S^2 + 1}{2} \quad (\text{III-3})$$

$N$  : est l'indice de réfraction de la couche.

$T_M$ : la transmission maximale.

$T_m$ : la transmission minimale.

$S$ : l'indice de réfraction de verre( $s= 1.45$ ).



**Fig. III.6:** système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais

### III-3-3) Détermination du gap optique:

Pour déterminer le gap optique, il faut déterminer le coefficient d'absorption  $\alpha(\lambda)$  qui est obtenu à partir la relation de Bouguer- Lamert-Ber:

$$T = I/I_0 = e^{-\alpha d} \quad (\text{III-4})$$

On obtient:

$$\alpha = \frac{1}{d} \cdot \ln\left(\frac{100}{T (\%)}\right) \quad (\text{III-5})$$

Où:

D: épaisseur de l'échantillon.

T: transmission mesurée.

Par notre connaissance l'épaisseur de la couche,  $d$ , nous pouvons donc déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance qui correspond à une énergie [2].

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

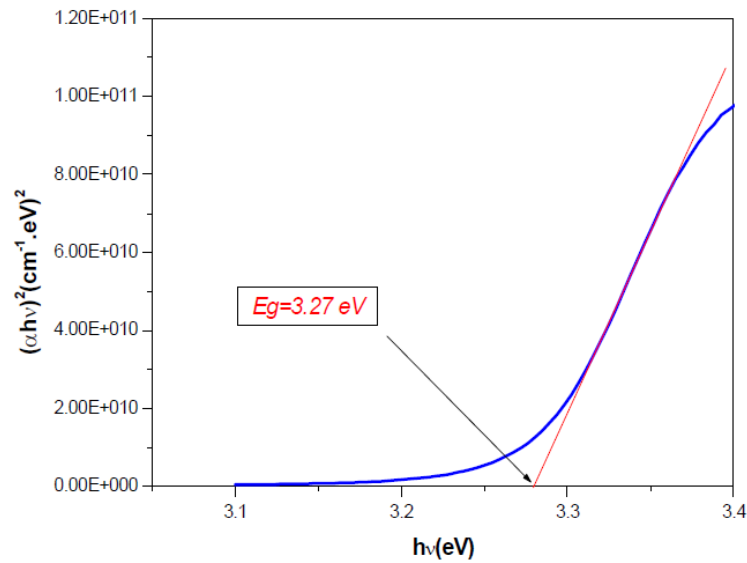
$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{III-6})$$

Où':

A: constante.

$E_g$  [eV] : gap optique.

Ainsi, si l'on trace  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  (sachant que  $h\nu$  (eV) =  $hc/\lambda e$ ) et que l'on continue la partie linéaire de  $\alpha^2$  jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour  $\alpha^2 = 0$ ), on obtient la valeur de  $E_g$  (figure III-7).



**Fig.III.7** : détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  pour une couche mince de ZnO.

### III-4) Mesure des propriétés structurelles:

Les propriétés structurelles englobent la topologie de surface des couches de ZnO, ainsi que la microstructure et la croissance cristallographique de ces couches [16].

#### III-4-1) La diffraction des rayons X:

La technique de diffraction par rayons X (figueIII-8) est un outil très employé pour la caractérisation non destructive des couches minces épitaxiées. Elle permet d'avoir des informations à la fois structurales (e.g. déformations, gradient de déformations,...) et microstructurales (e.g. taille, forme des cristaux ainsi que leur distribution associée) [1].

Cette technique est une méthode basée sur la loi de Bragg relative aux conditions des rayons X par un réseau cristallin qui a la forme [21]:

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}=n\lambda \quad (\text{III-7})$$

Avec l'angle  $\theta_{hkl}$  entre le faisceau incident et les plans diffractant d'indices de Miller  $(hkl)$ , la distance interréticulaire  $d_{hkl}$  entre les plans diffractant, la longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau incident et l'ordre de la diffraction  $n$  [2].

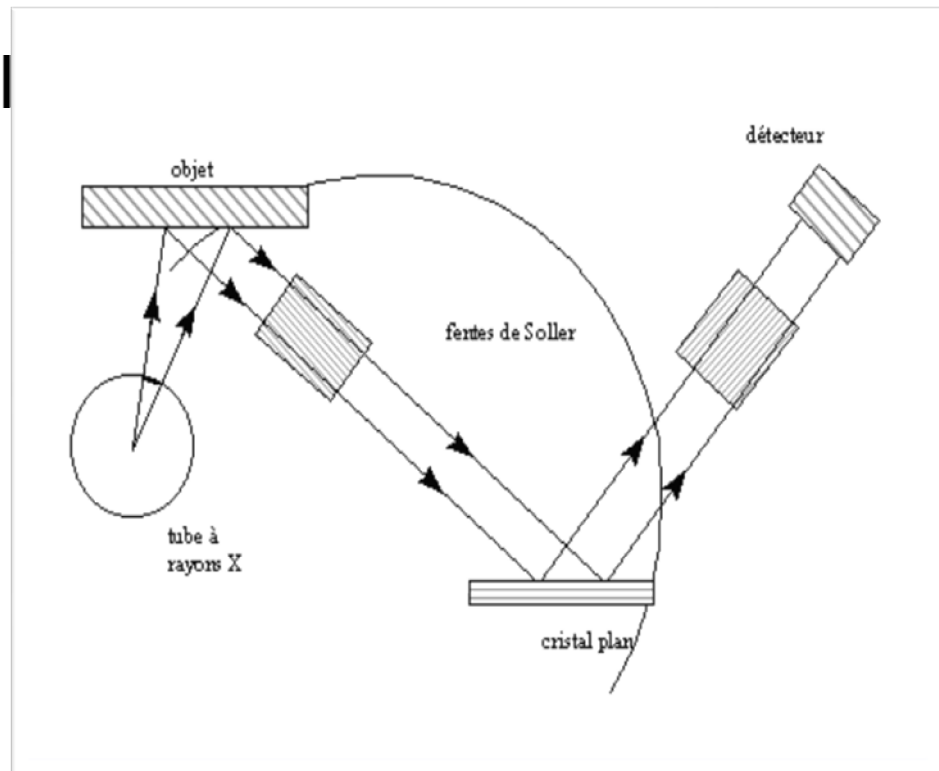


Fig. III.8 Schéma de principe du montage d'un diffractomètre RX.

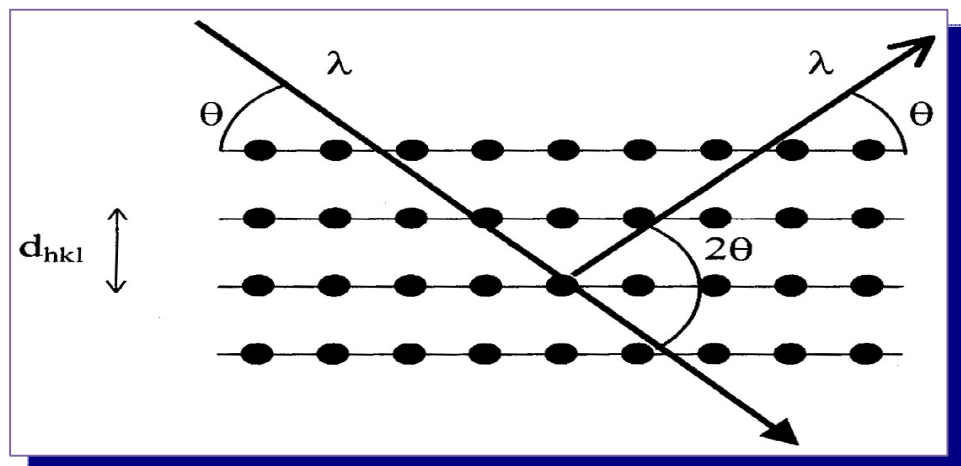


Fig. III.9 Famille de plans cristallins en condition de Bragg

L'enregistrement des spectres, d'intensité X diffractés en fonction de  $\theta$  par rapport à la surface de l'échantillon, est effectué par un diffractomètre de type BRUKER-AXS type D8 (figure III-10), en utilisant la géométrie Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$  scans). Dans cette configuration, la profondeur de pénétration de la source de rayons-X est beaucoup plus grande que l'épaisseur de nos échantillons. Ainsi, l'échantillon est sondé sur toute son épaisseur.

Les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation  $\text{CuK}\alpha$ , ayant une longueur d'onde de  $1.5418 \text{ \AA}$ , avec une tension d'accélération de  $40\text{kV}$  et un courant de  $40 \text{ mA}$ .



Fig. III.10 : diffractomètre de type (BRUKER - AXS type D8).

#### III-4-1-1) Détermination des distances interréticulaires et des paramètres de maille:

La comparaison d'un diffractogramme avec les fiches JCPDS permet de déterminer les paramètres de maille. Dans le cas de  $\text{ZnO}$  (maille hexagonale), la relation reliant les distances interréticulaires des plans  $(hkl)$  aux paramètres cristallographiques est la suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad (\text{III-8})$$

La comparaison de la valeur obtenue pour les paramètres  $a$  et  $c$  avec les valeurs théoriques ( $a_0 = 3,249 \text{ \AA}$  et  $c_0 = 5,206 \text{ \AA}$  dans la fiche JCPDS No. 5-664) donne des informations sur l'état de contraintes dans la couche considérée [38].

#### III-4-1-2) Détermination des contraintes et de la taille des grains:

##### III-4-1-2-1) Détermination des contraintes:

Les contraintes résiduelles dans les couches minces sont la résultante de macrocontraintes et de microcontraintes. Les macrocontraintes sont dues à une différence de paramètre de maille importante entre le substrat et le film, c'est à dire à un mauvais accord épitaxial. Elles peuvent



apparaître également lors du refroidissement de l'échantillon parce que les coefficients de dilatation thermique de la couche mince et du substrat sont différents. Elles se caractérisent par un déplacement des raies de diffraction. La relaxation de ce type de contrainte est possible par dissolution du substrat.

Les microcontraintes sont dues à des distorsions dans le réseau cristallin, provoquées par la présence d'atomes étrangers ou de dislocations, pouvant résulter de la relaxation du désaccord de maille. L'anisotropie des grains, dans le cas des structures colonnaires notamment, peut également être à l'origine de ce genre de contraintes. Elles entraînent généralement un élargissement des pics de diffraction.

L'estimation des contraintes par DRX a été effectuée sur les diffractogrammes, par un déplacement des pics de diffraction. Si le paramètre de maille  $c_0$  pour un cristal de ZnO non contraint devient  $c$  pour un cristal contraint, les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes :

$$\sigma = \left[ 2C_{13} - \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33}^{Couche}}{C_{13}} \right] e_{zz}$$

$$\text{Avec : } C_{33}^{Couche} = \frac{0,99C_{33}^{Cristal}}{(1 - e_{zz})^4} \quad \text{et } e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0}$$

Pour les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  et  $C_{33}$  apparaissant dans ces formules, nous avons utilisé respectivement les valeurs 209,7, 121,1, 105,1 et 210,9 GPa [39].

#### III-4-1-2-2) taille des grains:

Il est possible, à partir des spectres de diffraction, la mesure de [2 $\theta$ ] largeur à mi-hauteur des pics de diffraction permet de déterminer la taille des grains. En utilisant la formule de Scherrer.

$$D = \frac{(0.94 \cdot \lambda)}{\Delta \theta_{hkl} \cdot \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{III-10})$$

Où :

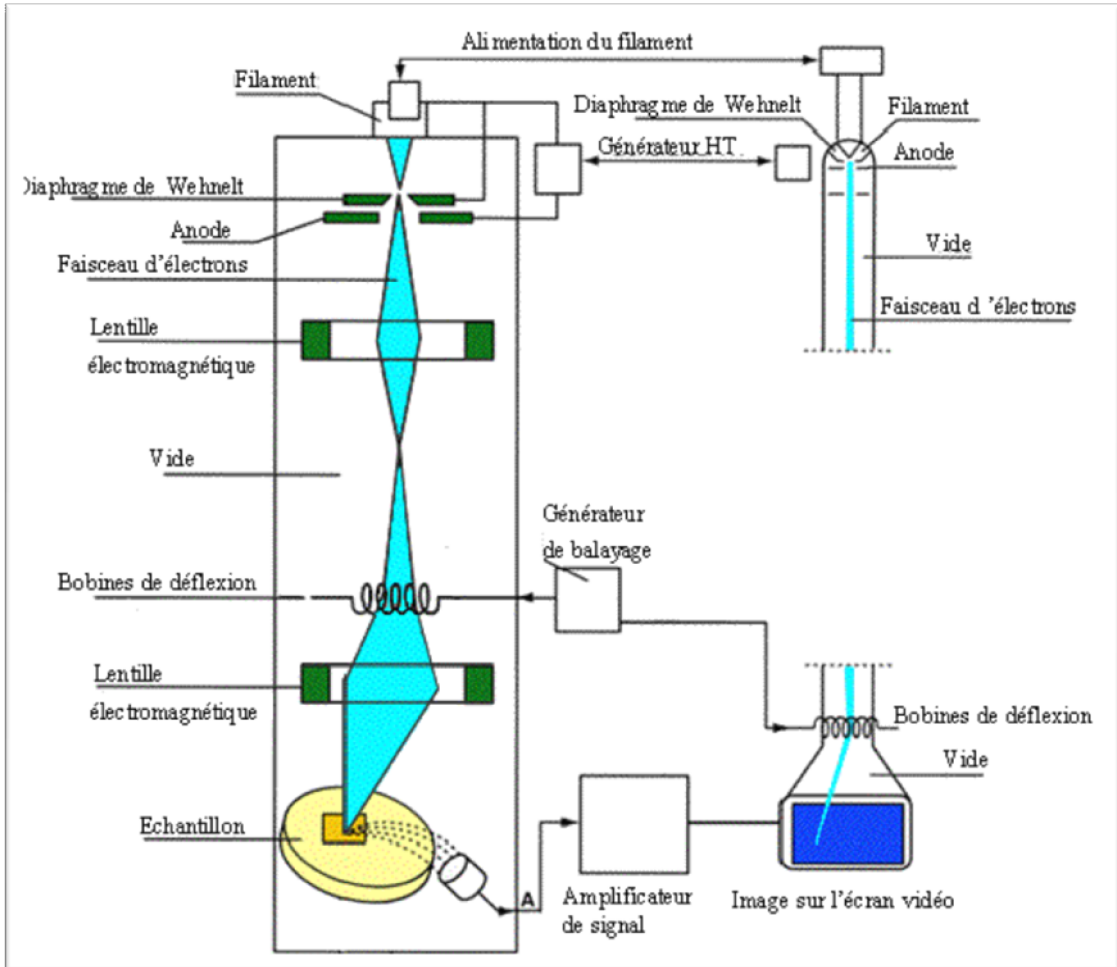
$D$  : désigne la taille des grains en Å,  $\Delta(2\theta)$  la largeur à mi-hauteur exprimé en radian et  $\theta$  la position du pic de diffraction considéré[38].

### **III-4-2) La microscopie électronique à balayage (MEB) :**

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteurs appropriés : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, émission de rayons X... Le schéma de principe d'un MEB est représenté dans la figure III-11.

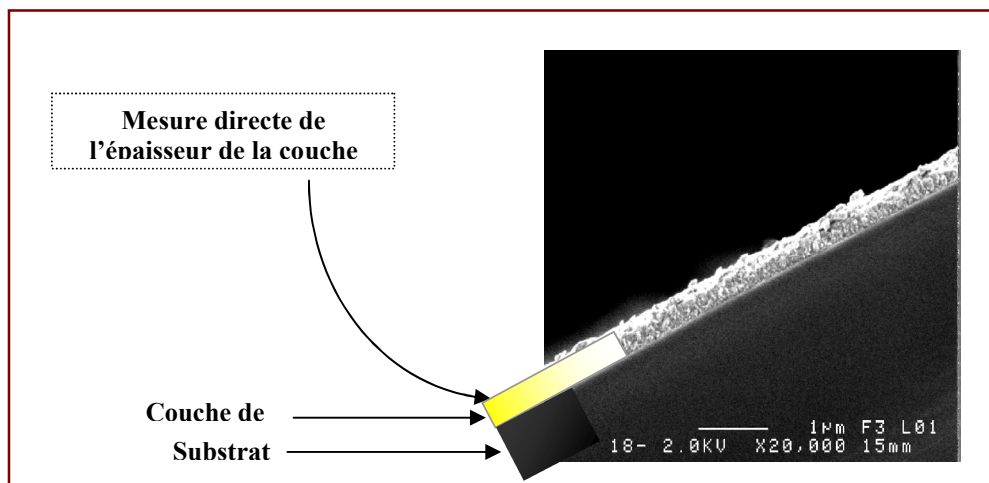
L'échantillon est placé sur une platine goniométrique permettant la rotation, l'inclinaison et la translation dans les trois dimensions de l'espace. Dans le cas où l'échantillon n'est pas conducteur, on réalise préalablement sa métallisation par dépôt d'une fine couche d'or ou de platine sur sa surface afin de permettre l'écoulement vers la masse de la charge apportée par les électrons du faisceau et éviter la détérioration de l'image. On peut faire varier le grandissement de 20 à 10000.

Dans notre étude, nous nous sommes surtout intéressés à l'émission d'électrons secondaires car ils donnent essentiellement des renseignements sur la topographie de la surface. Ces électrons secondaires sont créés par l'interaction du faisceau primaire avec l'échantillon. Ils proviennent d'une profondeur limitée d'environ 10 nm et sont faiblement énergétiques (<50eV). Le détecteur d'électrons secondaires est constitué d'un scintillateur associé à un photomultiplicateur.



**Fig. III.11** : Schéma du montage d'un Microscope à Balayage Electronique (MEB)

Les images obtenus par le MEB nous permet de mesurer directement l'épaisseur de nos couches (Figure III.12).



**Fig.II.12** : Mesure directe de l'épaisseur de la couche de ZnO à partir l'image obtenue par MEB.

### III-5) Mesure des propriétés électriques:

Les propriétés électriques des couches de ZnO mesurées sont :

- La résistance carrée (R), exprimée en  $\Omega$ : cette grandeur est définie comme la résistance d'une surface conductrice carrée d'épaisseur d. Plus d est grand, plus R est faible.
- La résistivité ( $\rho$ ), exprimée en  $\Omega\text{cm}$ : cette grandeur est une caractéristique intrinsèque au matériau (le ZnO). C'est-à-dire que pour un matériau ayant une structure isotrope  $\rho$  est indépendante de l'épaisseur de la couche de l'échantillon.  $\rho$  se déduit de Rs par la loi de'Ohm:

$$\rho = \frac{RhW}{L} \quad (\text{III-11})$$

Ou':

R: la résistance

$\rho$  : La résistivité de la couche a caractériser.

L : la distance entre les deux contacts.

h : la largeur du substrat (film).

W: l'épaisseur du film à caractériser.

#### III-5-1) La mesure des deux pointes :

Cette mesure est basée sur la loi d'ohm, et permet de connaître  $R_{sq}$  très rapidement (Smits 1985), elle est composée de 2 contacts métalliques alignés est appliquée sur la surface de l'échantillon [16].

Nous mesurons la tension (V) entre les 2 contacts (électrode) suite au passage d'un courant (I) par les pointes externes, en utilisant un traceur de courbe (SONY TEKTRON x370 ) [19]. Ces derniers (courbe) donnent la résistance à partir de la pente cette courbe (I (V)).

La différence potentielle ventre les deux points [32].

$$V = R.I \quad (\text{III-12})$$

A partir de la relation (III-12) on obtient la résistance R qui est donnée par  $\frac{V}{I}$  [16]

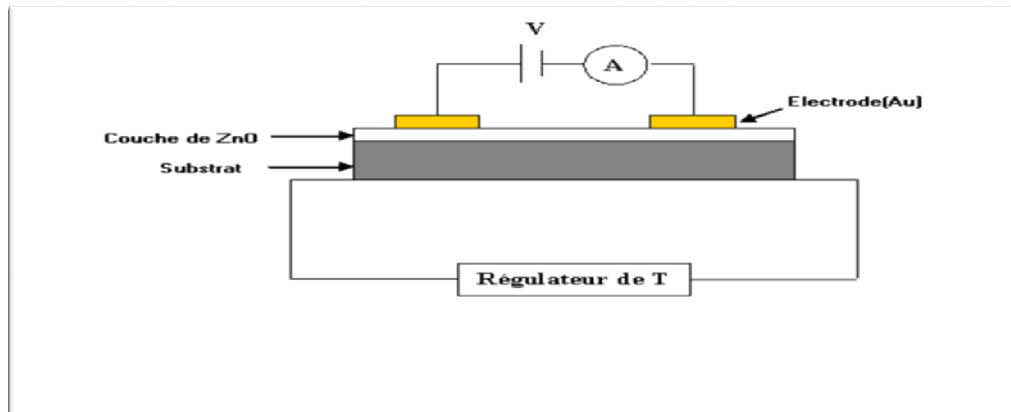


Fig.III.12 : Schéma électrique du système deux points

### III-5-2) Mesure de la conductivité :

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension ( $I(V)$ ). En variant la tension de polarisation de 0-40V le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un micro-voltmètre qui peut mesurer des courants jusqu'à  $10^{-12}$  A. Ces courbes nous serviront pour calculer la résistance de la couche intrinsèque à partir de la pente de la courbe linéaire  $I(V)$  (fig.III.14). Le calcul de la conductivité électrique dépend de la résistance électrique  $R$ , de la couche intrinsèque, ainsi que des paramètres géométriques : distance inter-électrodes  $L$ , l'épaisseur  $d$ , et  $W$  la section de la couche conductrice.

La conductivité  $\sigma$ , est reliée à ces paramètres par la relation suivante [2]:

$$\sigma = \left( \frac{L}{w \cdot d} \right) \left( \frac{1}{R} \right) \quad (\text{III-13})$$

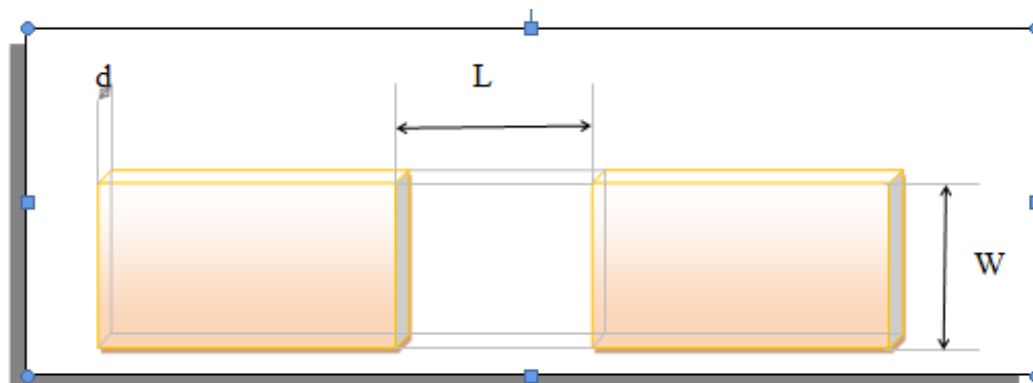


Fig.III.13 : la dimension de la couche

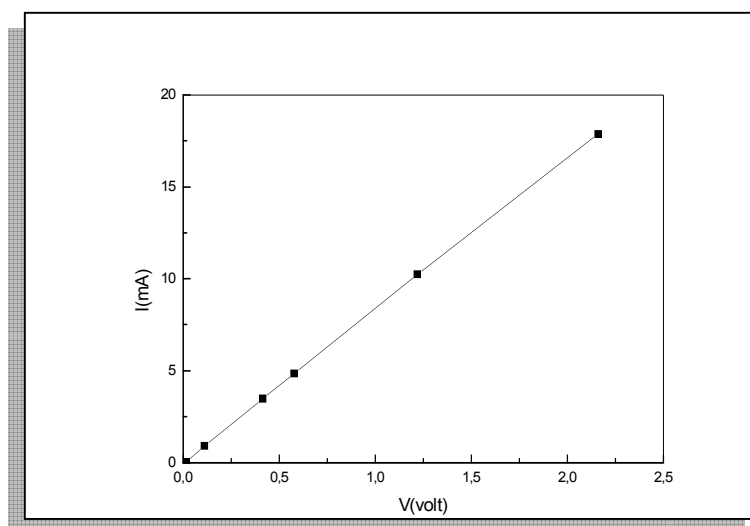


Fig.II.14: Exemple d'une caractéristique courant-tension, pour la détermination de la résistance électrique du film.

# Chapitre IV

Dépôt des couches minces de ZnO avec  
différents précurseurs

## IV-1) Introduction :

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

Nos couches à été déposées dans notre laboratoire, on va essayer de présenter les évolutions des propriétés des couches de ZnO en fonction d'une part à la variation de la source de départ, et d'autre part aux variations de la molarité .

## IV-2) Effet des précurseurs avec différentes molarités sur les propriétés de ZnO :

L'objectif principal de notre travail est d'étudier l'effet de trois sources de zinc dissous dans de l'alcool avec différentes concentrations sur les propriétés des couches minces de ZnO.

### IV-2-1) Acétate de zinc comme précurseur :

Pour cette étude, six échantillons ont été effectués, durant lesquelles la concentration de la solution a été variée entre 0,075 et 0,4mol/l. On choisit l'acétate de zinc sous la formule chimique  $(C_2H_3O_2)_2H_2O$  comme précurseur. Cette série a été caractérisée structurellement, optiquement et électriquement [32].

#### IV-2-1-1) Taux de croissance :

L'évolution de taux de croissance des couches mince de ZnO en fonction de la molarité représentée sur la figure (IV-1).

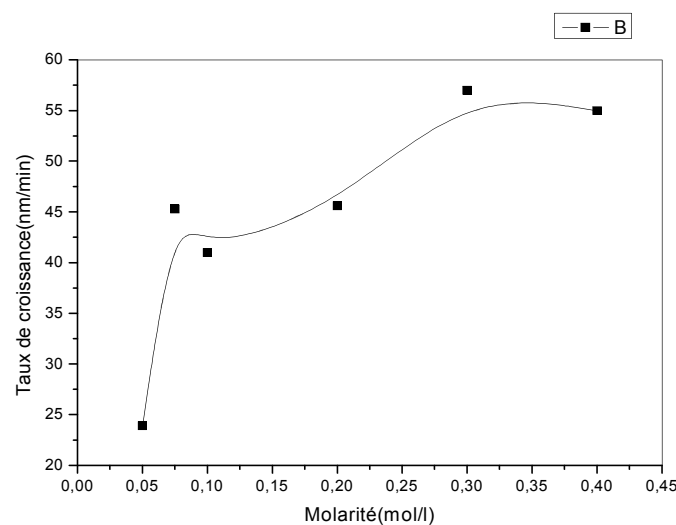


Fig.IV.1: la variation de taux de croissance en fonction de la molarité de la solution

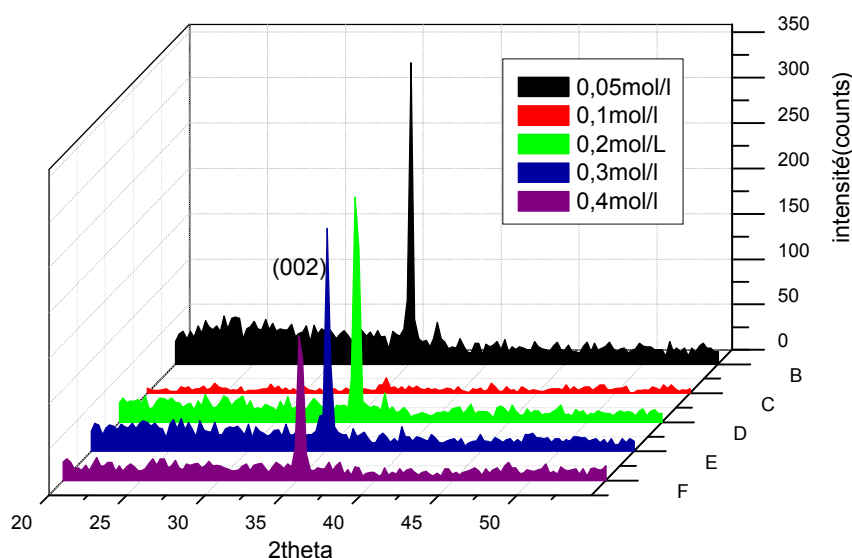


D'après cette figure on constate que le taux de croissance passe de 23 à 57 (nm /min) lorsque la molarité est augmentée de 0,05-0,4 mol/l. On peut expliquer cet accroissement de taux de croissance avec l'augmentation de la molarité de la solution par la concentration de zinc dans la solution.

#### IV-2-1-2) propriétés structurales :

A partir des spectres de diffraction de rayons X d'un échantillon de ZnO, on peut déterminer l'état des couches de ZnO, ces dernières et selon les conditions expérimentales utilisées dans chaque dépôt, peuvent être cristallines, polycristallines, ou bien amorphe.

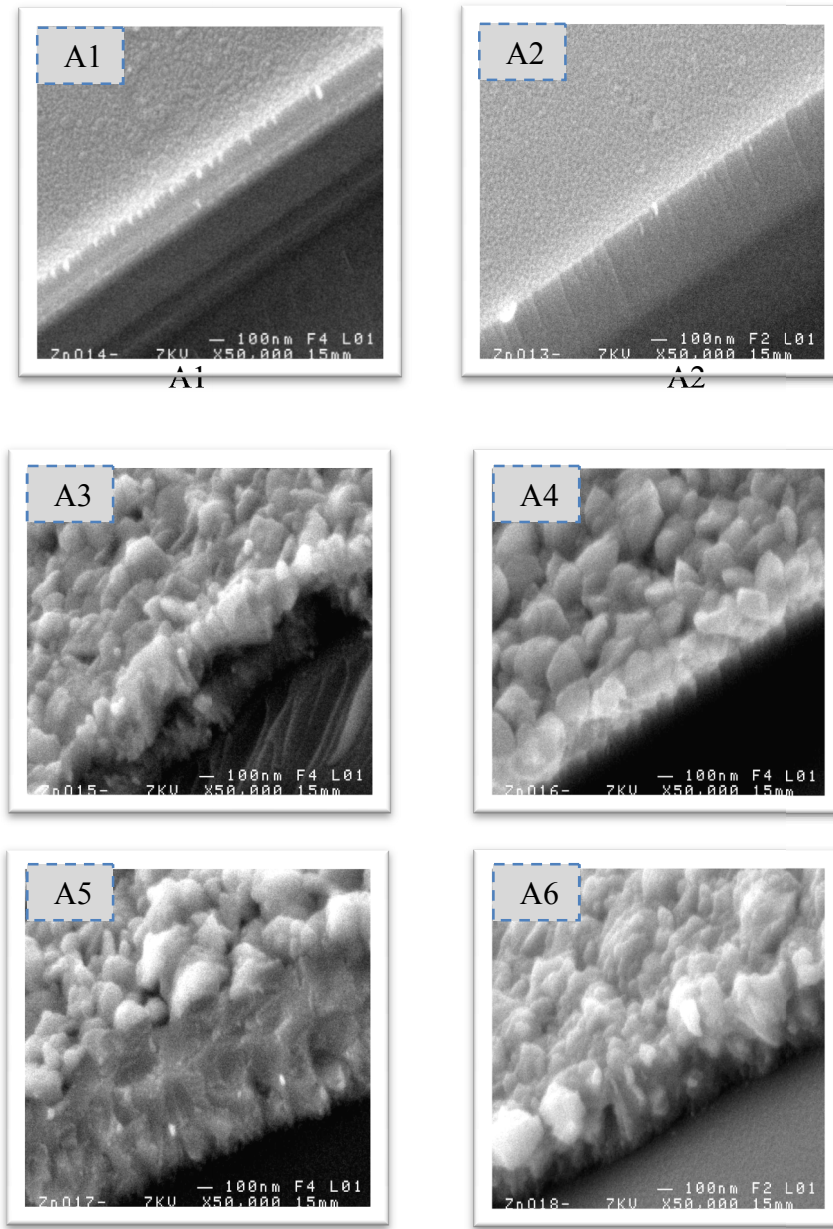
Le spectre XRD de 6 échantillons de cette série, est représenté à la figure (IV-2).



**Fig. IV- 2:** spectres de diffraction des rayons X des films préparés avec différentes molarités à 400°C.

Après analyse des spectres, on observe, les couches sont bien cristallisées selon l'orientation (002) à l'angle 35,12°. On peut voir qu'il y a une augmentation de l'intensité de pic (002) avec l'augmentation de la molarité, il est très probable que cela est dû à l'épaisseur de film, on observe aussi des certains pic secondaires qui apparaissent selon le plan (100) à 31,8 et (101) à 36,81. Ce résultat a été confirmé par la comparaison de ces spectres avec les fiches ASTM de ZnO.

La figure (IV-3) présente les micrographies des différentes couche mince de ZnO déposées à la température 400c°.

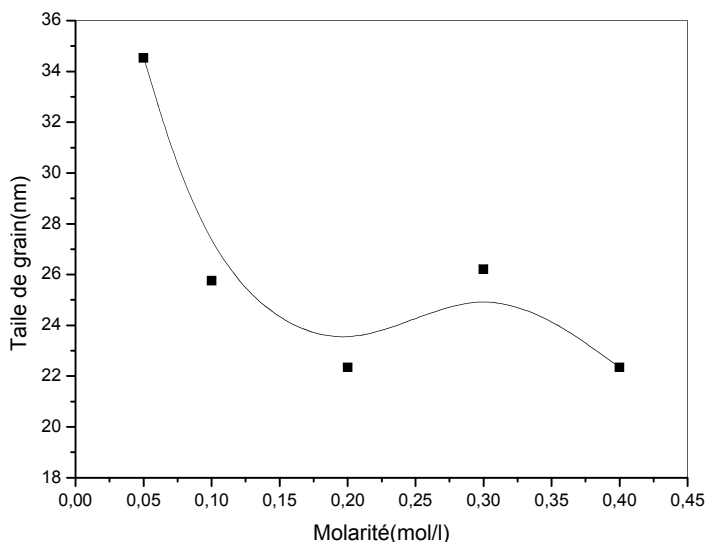


**Fig. IV-3.:** Micrographies MEB de la surface de couches de ZnO de différents molarité (A1 ZnO pour  $M=0,05\text{mol/l}$ , A2 ZnO pour  $M=0,075\text{mol/l}$ , A3 ZnO pour  $M=0,1\text{mol/l}$ , A4 ZnO pour  $M=0,2\text{mol/l}$ , A5 ZnO pour  $M=0,3\text{mol/l}$ , A6 ZnO pour  $M=0,4\text{mol/l}$ ).

D'après cette figure on constate que La morphologie des couches est homogène et en forme de nuages .

#### IV-2-1-2-1) La taille de grain :

A l'aide la formule de scherrer, et à partir de la pic relatifs au plan [002], pic est le plus intense, on a obtenu les valeurs de la taille de grain illustrées dans la figure (IV-4).



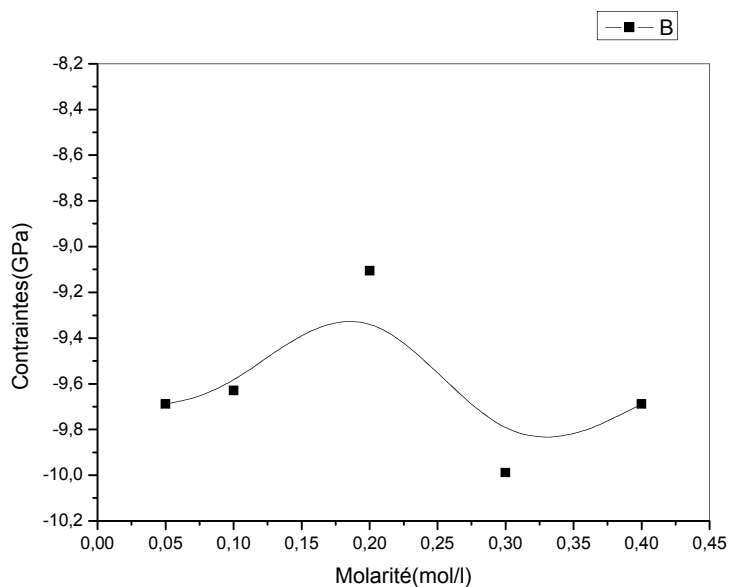
**Fig. IV-4.**La variation de la taille de grain en fonction de la molarité de la solution de l'acétate de zinc à 400°C.

Nous notons en général, diminution de la taille de grains avec l'augmentation de la molarité. La taille des grains déduits, à partir de 34 à 19 nm. et aussi, on peut observer une forte relation entre la taille de grain et la molarité de la solution .

#### IV-2-1-2-2) Etude des contraintes :

Le fait que la position du pic relatif au plan (002) soit supérieure à la position du pic de référence de la poudre indique la présence de contraintes interne dans le matériaux élaborés dues à l'insertion des atome dans la réseau cristallin (atomes de zinc en position interstitielles) . Notons que pour des couches avec différentes épaisseurs, ce dernier peuvent être augmenter ou diminuer les contraintes.

Sur la figure (IV-5) nous avons rapporté la variation des contraintes en fonction de la molarité de la solution.

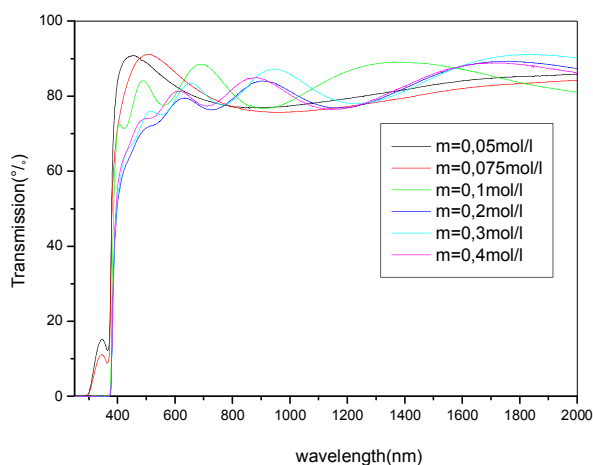


**Fig. IV.5:** la variation des contraintes en fonction de la molarité de la solution à 400°C.

A partir de la figure on peut noter que la contrainte est augment avec l'augmentation de la molarité jusqu'à une valeur de 0,2mol/l puis elle diminue, cette variation est cohérente avec la variation de la taille des grains.

#### IV-2-1-3) Propriétés optique :

La figure (IV-6) illustre la transmittance en fonction de la longueur d'onde, on peut constater que la transmittance augment avec la diminution en concentration de la solution. la transmittance moyenne est égale à peu près 80% .



**Fig. IV.6 :** Les spectres de transmittance en fonction de longueur d'onde avec différent concentration de l'acétate de zinc à 400°C .

-L'ensemble des spectres de transmissions ils sont obtenus dans nos échantillons se, contiennent deux régions :

- 1) un région de fort absorption (la transmission décroît fortement) longueurs d'onde, cette région est exploitée pour mesurée le coefficient d'absorption des films et leurs gap optique.
- 2) un région de fort transmittance ( $\alpha=0$ ) dans U- visible.

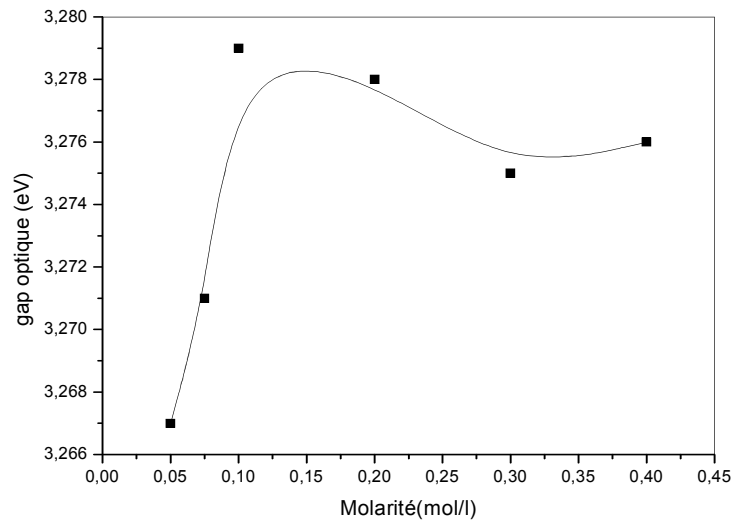
#### IV-2-1-3-1) Mesure du gap optique :

La valeur respective aux gaps obtenus du traçage  $(\alpha hv)^2$  en fonction  $(hv)$ , est reportée dans tableau.

Molarité (mol/l)	Eg (ev)
0,05	3,267
0,075	3,271
0,1	3,279
0,2	3,278
0,3	3,275
0,4	3,276

**Tab. IV-1** : l'évolution du gap optique avec la molarité

Sur la figure (IV-7) nous avons rapporté la variation du gap optique des films ZnO en fonction de la molarité.



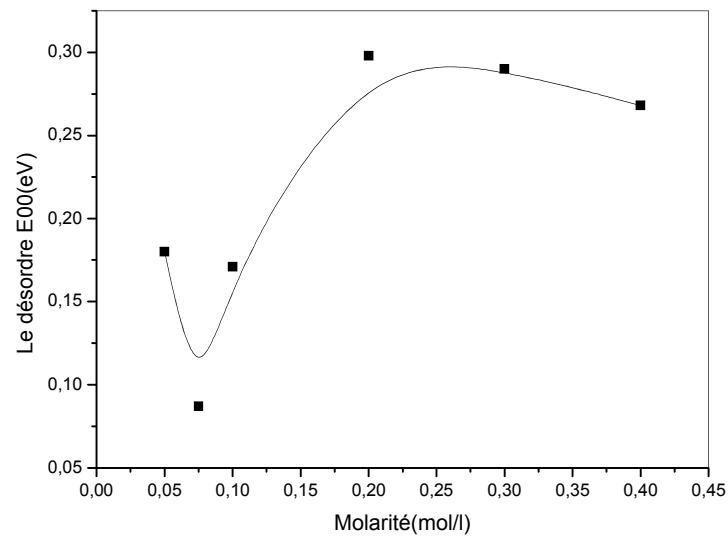
**Fig.IV.7:** La variation du gap optique en fonction de la molarité à 400°C.

On peut constater les valeurs de la bande interdite dans nos couches de ZnO se situent entre 3,26 et 3,27 eV. Elles sont en accord avec les valeurs annoncées par d'autres auteurs [32] et restent proches celles de ZnO massif 3,3 eV. D'après la littérature, le gap optique a une relation proportionnelle avec les contraintes de fait que la contrainte de compression dans les films provoque une augmentation de la bande interdite [38].

#### IV-2-1-3-2) Le désordre :

Lorsque les atomes dans le réseau du film ne sont pas généralement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la longueur de la liaison Zn-O, cet écart est connu sous le nom de désordre. Il est possible de déduire le désordre à partir de la variation des coefficients d'absorption.

Sur la figure (IV-8) montre la variation du désordre en fonction de la molarité de la solution.

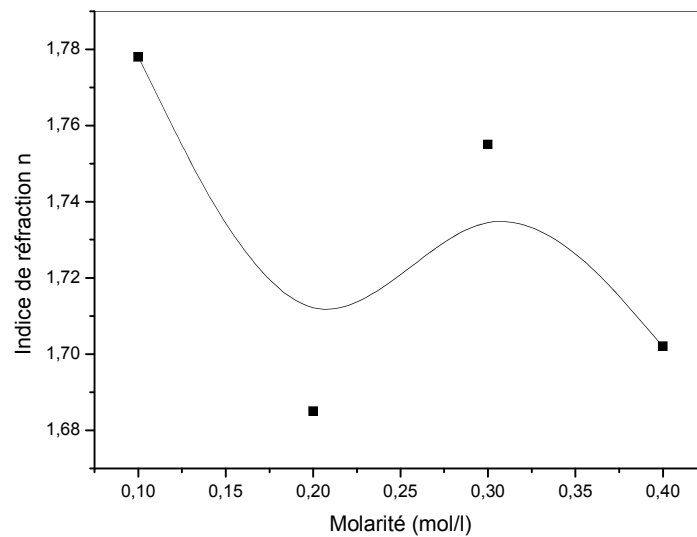


**Fig.IV-8:** Evolution du désordre en fonction de la molarité de la solution à 400°C.

On peut constater que la largeur de queue  $E_{00}$  augmente dans la région des molarités à 0,075 et 0,2 mol/l, suivie par une réduction du désordre indiquant une meilleure organisation du film.

#### IV-2-1-3-3) L'indice de réfraction :

La figure (IV-9) montre la variation de l'indice de réfraction en fonction de la molarité.

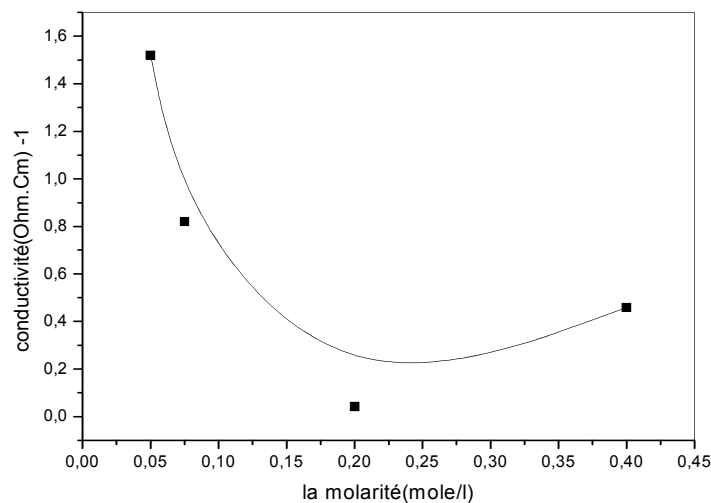


**Fig.IV.9 :** La variation de l'indice de réfraction en fonction de la molarité de la solution à 400°C

Les valeurs de  $n$  obtenues sont situées entre 1,68 et 1,77 et sont donc assez proches de l'indice du matériau massif  $n_{\text{ZnO}} = 2$ , et puis, on observe, l'indice de réfraction mesuré est faible lorsque l'épaisseur de la couche est importante et la molarité augmente (l'indice de réfraction augmente si la vitesse de la lumière qui pénètre dans la couche diminue sous l'effet de présence des obstacles comme les défauts au niveau de la couche mince).

#### IV-2-1-4) Propriétés électriques :

L'influence de la molarité sur la conductivité électrique est indiquée sur la figure (IV-10), l'allure montre que la conductivité diminue quand la molarité est augmentée jusqu'à une valeur 0,2 mol/l puis elle augmente, on peut expliquer cette diminution de la conductivité par l'augmentation de la densité de défaut qui augmente en fonction de la molarité. Ceci, est évident puisque la densité de défaut agit d'une façon considérable sur le mécanisme de transport des porteurs, qui ce soit cette densité de défaut.



**Fig. IV-10** : L'évolution de la conductivité en fonction de la molarité de la solution à 400°C.



### **IV-2- 2) Nitrate de zinc comme précurseur :**

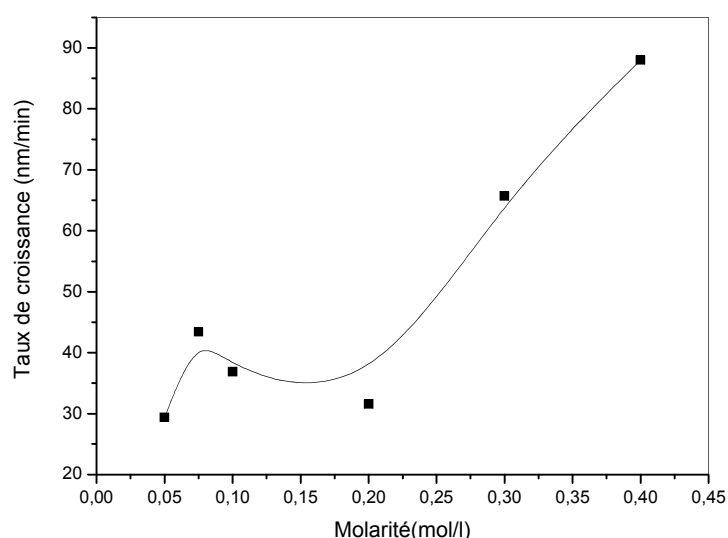
Dans cette étude, nos échantillons ont été déposés avec différent masse de nitrate de zinc ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) dans même quantité de l'alcool pour obtenir des solutions avec différentes molarité (0,05-0,4mol/l).

Dans cette partie nous allons étudier l'influence de la molarité sur les propriétés structurale, optique et électrique des couches de ZnO.

#### **IV-2-2-1) Taux de croissance :**

Le taux de croissance de dépôt a été calculée à partir de l'épaisseur de la couche et le temps de dépôt.

La figure (IV-11) nous montrons l'évolution de taux de croissance de nos échantillons en fonction de la molarité.



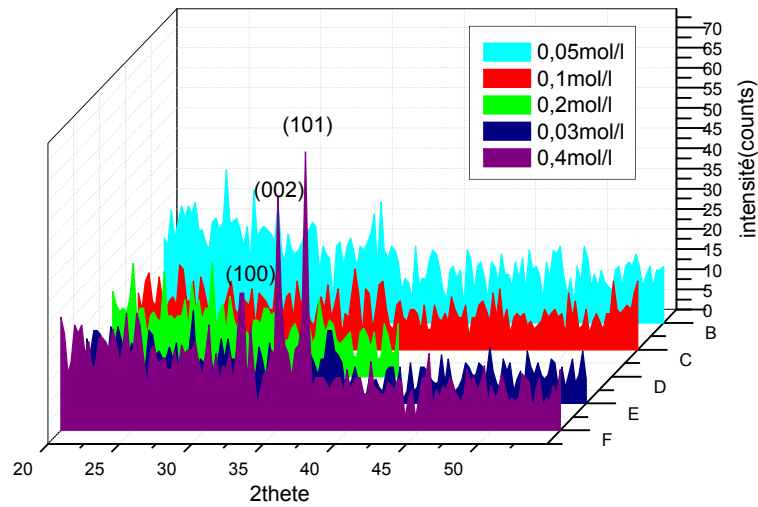
**Fig. IV-11 :** la variation de taux de croissance en fonction de la molarité de la solution à 400°C.

D'après cette figure on constate que le taux de croissance est augmenté avec l'augmentation de la molarité. On peut expliquer cet accroissement à l'augmentation de la concentration de zinc dans la solution. Le taux de croissance, varie de 29,4 à 88nm.

#### **IV-2-2-2) Propriétés structurales :**

De plus, on peut effectuer la caractérisation structurale des solides cristallins par plusieurs moyens et en particulier par la diffraction de RX.

Les spectres de diffraction du rayon X de cette série sont représentés sur la figure (IV-12)

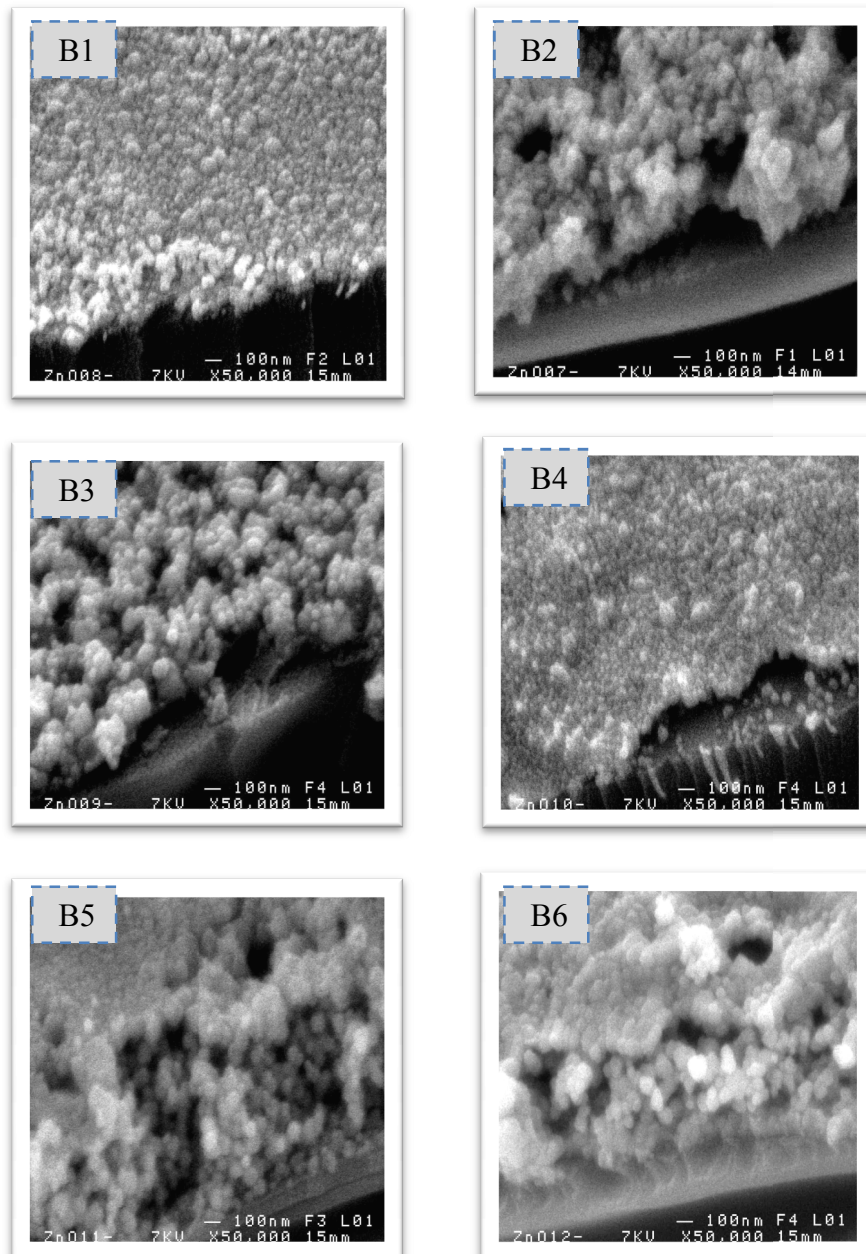


**Fig. IV-12 :** spectres de diffraction des rayons X des films préparés avec différentes molarités à  $400^\circ\text{C}$ .

Nous avons constaté à partir ces spectre, et selon les conditions expérimentales pendant le dépôt, que nos couches ayant de la structure polycristallines.

Dans l'ensemble des films, nous n'avons pas observé une orientation préférentielle (002) mais on peut trouver d'autres pics selon l'orientation (100) et (101) aux angles  $32.48^\circ$  et  $37.04^\circ$  respectivement.

Les micrographies MEB de la surface de six échantillons de cette série sont représentées sur la figure (IV-13).

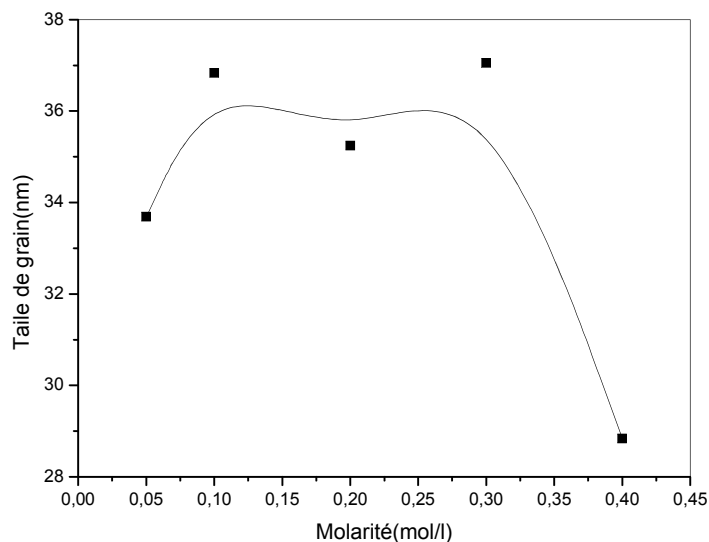


**Fig.IV-13:** Micrographies MEB de la surface de couches de ZnO de différents molarité (B1 0,05mol/l), B2 (0,075mol/l), B3 (0,1mol/l,) B4 ( 0,2mol/l), B5 (0,3mol/l), B6 (0,4mol/l).

D'après cette figure on constate que la morphologie des couches est hétérogène , en forme de laine .

#### IV-2-2-2-1) La taille de grain :

Sur la figure (IV-14) nous avons rapporté l'évolution de la taille de grain en fonction de la molarité.



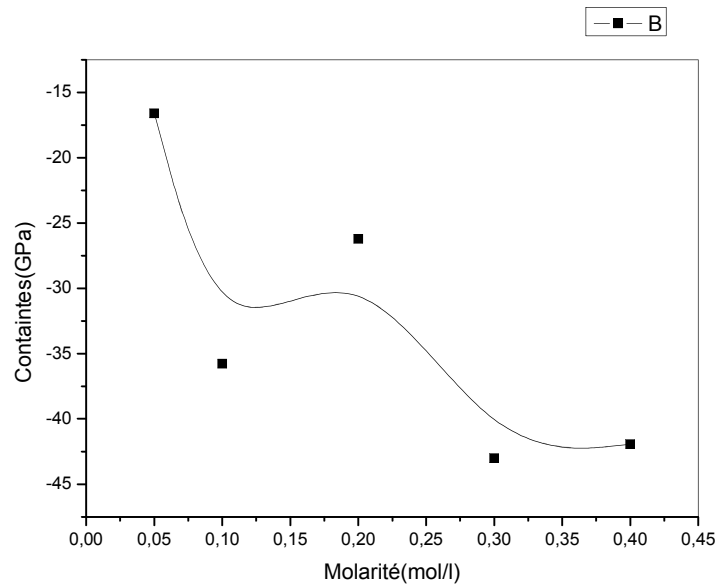
**Fig.IV-14.**La variation de la taille de grain en fonction de la molarité de la solution à 400°C.

On observe que la taille des grains augmente avec l'augmentation de la molarité et au dessus de 0,3 mol/l, il se produit une chute. On peut expliquer cette chute à la saturation au fait de l'excès de zinc qui conduit à l'apparition des défauts. La taille des grains trouvés varie de 28 à 37 nm.

#### IV-2-2-2-2) Etude des contraintes :

Pour déterminer les contraintes de nos échantillons, on exploite les spectres de diffractions de rayon X (voir chapitre III).

Nous avons rapporté la variation de la contrainte en fonction de la molarité dans la figure (IV-15).



**Fig. IV-15:** L'évolution de la contrainte en fonction de la molarité de la solution.

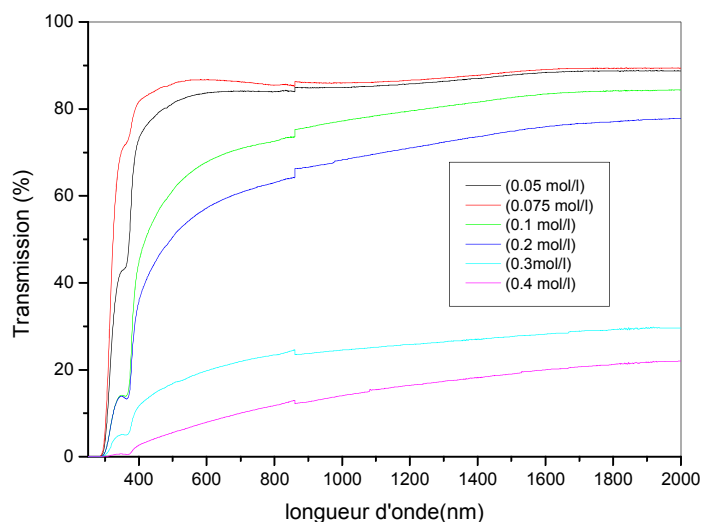
On peut noter que les contraintes sont diminuées avec l'augmentation de la molarité. Cette variation des contraintes est cohérente avec la variation de taille des grains.

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

#### **IV-2-2-3) Propriétés optique :**

Comme nous l'avons déjà indiqué, l'oxyde de zinc présente des propriétés optiques intéressantes pour plusieurs applications. Les caractérisations ont été basées sur la spectroscopie de transmission dans l'UV-Vis.

La figure (IV-16) illustre la transmittance des couches déposées avec différentes concentrations de nitrate de zinc en fonction de la longueur d'onde.

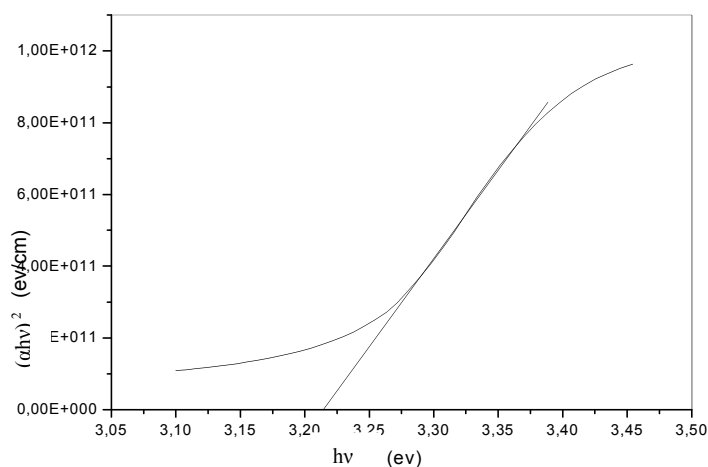


**Fig. IV-16 :** Spectre de transmission optique des couches déposées avec différentes molarités à 400°C.

On peut constater que la transmittance augmente avec la diminution de la molarité de la solution, elle se varie entre 10 et 90%. On peut l'expliquer par la croissance de l'épaisseur de film (loi de Beer – Lambert).

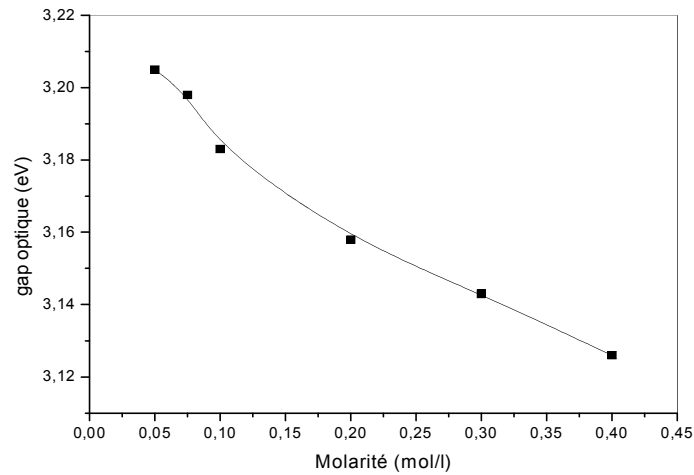
#### IV-2-2-3-1) Mesure du gap optique :

Le gap optique  $E_g$  est l'un des propriétés importantes du matériau pour les applications technologiques particulières. Les valeurs estimées des énergies de gap optique sont situées entre 3,12 et 3,21 eV. Elles sont mesurées comme le montre la figure (IV-17) par l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$ .



**Fig. IV.17 :** variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$ , et la détermination du gap d'énergie par l'extrapolation pour une couche mince de ZnO.

on peut tracer la courbe de gap optique en fonction de la molarité de la solution, comme représenté la figure suivante :

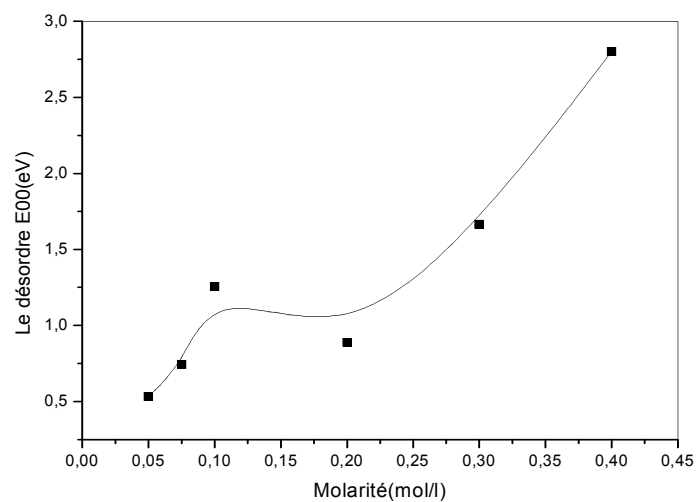


**Fig. IV.18:** le gap d'énergie en fonction de la molarité de la solution.

A partir de la figure on peut noter que le gap diminue avec l'augmentation de la molarité, la diminution du gap peut s'expliquer par diminution des contraintes,

#### IV-2-2-3-2) Le désordre :

La figure (IV-19) montre la variation du désordre en fonction de la molarité.

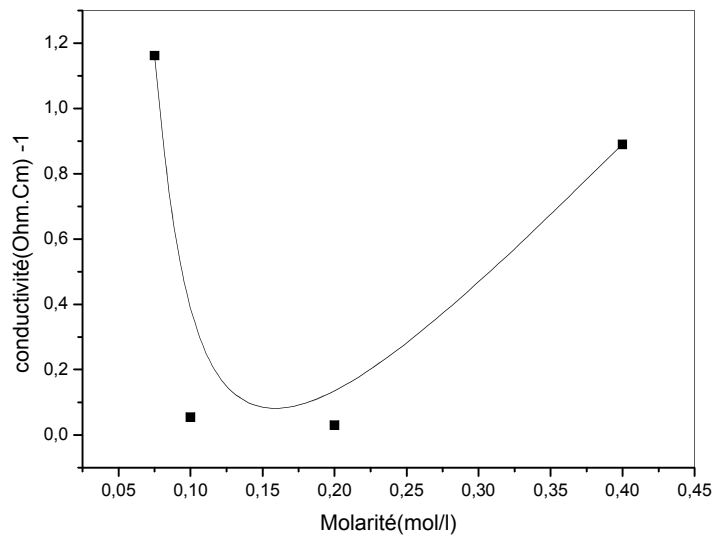


**Fig. IV-19:** Evolution du désordre en fonction de la molarité de la solution.

On remarque une augmentation du désordre avec l'augmentation de la molarité. L'augmentation du désordre peut être dû l'apparition des écarts dans largeur de la liaison Zn-O ou à l'introduire des atomes de Zn en position interstitielle.

#### IV-2-2-4) Propriétés électriques :

La variation des propriétés électriques (conductivité) du ZnO pour cette série en fonction de la molarité est représentée sur la figure (IV-20).



**Fig. IV-20:** L'évolution de la conductivité en fonction de la molarité de la solution à 400°C.

La conductivité ( $\sigma$ ) diminue avec l'augmentation de la molarité jusqu'à une valeur (0,2 mol/l) puis elle augmente.

Les facteurs possibles qui peuvent contribuer à l'augmentation de la conductivité, sont la diminution des contraintes et l'accroissement de la taille de grain.

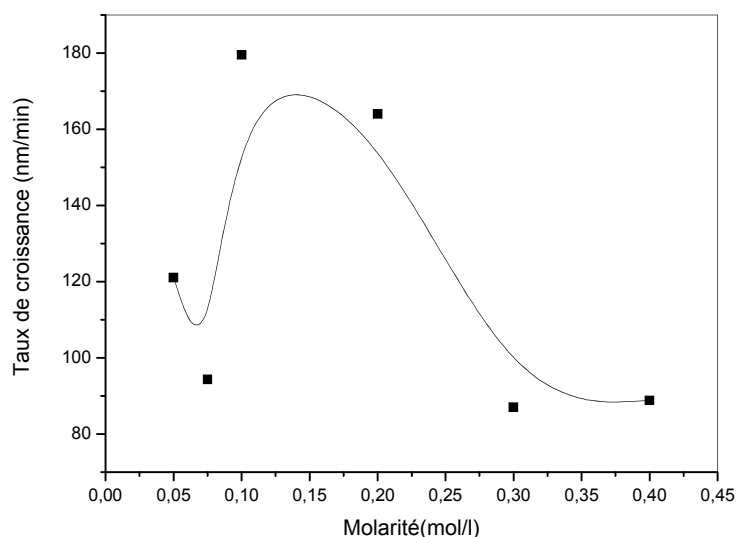


### **- IV-2- 3) Chlorure de zinc comme précurseur :**

Pour cette étude, six échantillons ont été déposés avec un excès  $ZnCl_2$ , pour la molarité variée entre (0,05-0,4) mol/l. Cette série a été caractérisée par différentes techniques : La diffraction des rayons X (propriétés structurales), pour déterminer les propriétés optiques on a utilisée l'UV-VIS et la technique de deux points pour extraire les propriétés électrique.

#### **IV-2-3-1) Taux de croissance :**

L'évolution de l'épaisseur en fonction de la molarité est indiquée à la figure (IV-24)

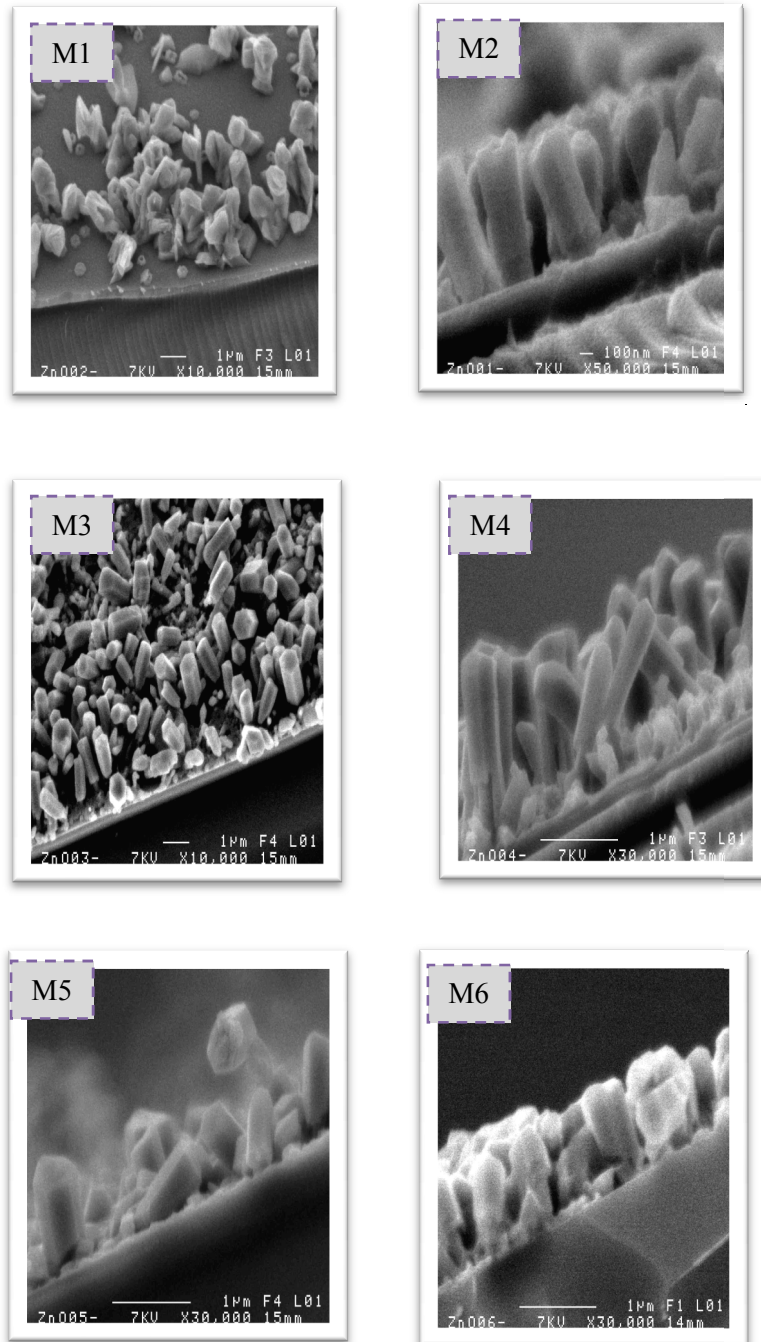


**Fig. IV-21:** la variation de taux de croissance en fonction de la molarité de la solution.

On peut distinguer deux parties : dans la première, le taux de croissance augmente régulièrement avec la molarité, Cette augmentation on peut l'expliquer par la cinétique de la réaction chimique des atomes arrivant à la surface de le substrat à la température (400°C), dans la deuxième partie, on a constaté que le taux de croissance diminue avec l'augmentation de molarité, cela peut être expliquer par l'enthalpie de dissociation de chlorure de zinc qui est très fort (30Kj/mol) c-à-d le chlorure de zinc demande une grande énergie pour briser tes liaisons, et ceci influe fortement à la formation et croissance des films de ZnO.

D'une manière générale, on peut estimer les propriétés structurales de nos films, à partir la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction de rayon X.

Les micrographies MEB des sections latérale sont représentées sur la figure suivant :

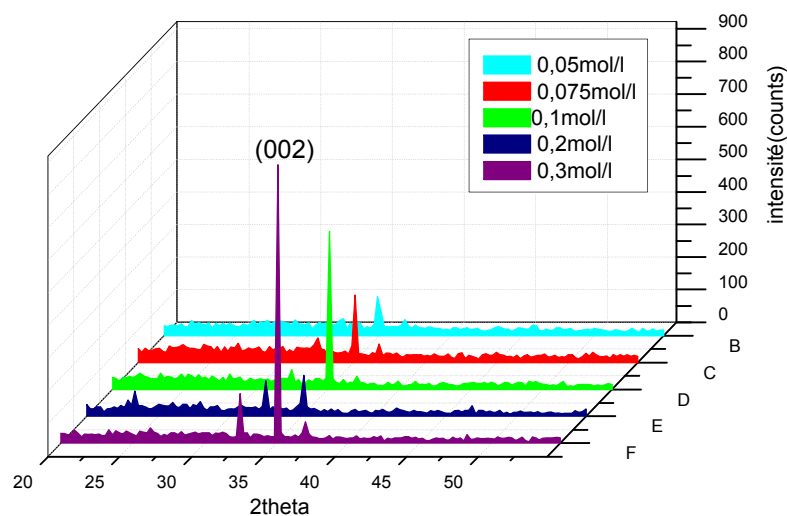


**Fig. .IV .22:** Micrographies MEB de la surface de couches de ZnO de différents molarité (M1ZnO pour M=0,05mol/l, M2 ZnO pour M=0,075mol/l, M3 ZnO pour M=0,1mol/l, M4ZnO pour M= 0,2mol/l, M5 ZnO pour M=0,3mol/l, M6 ZnO pour M=0,4mol/l).

La figure précédente présente que le ZnO devient sous forme des bâtonnets et cela est différent par rapport la morphologie de ZnO préparer à partir de l'acétate de zinc et nitrate de zinc .

#### IV-2-3-2) Propriétés structurales :

Sur la figure (IV-23) nous avons présenté les spectres de diffraction des rayons X pour nous échantillons :

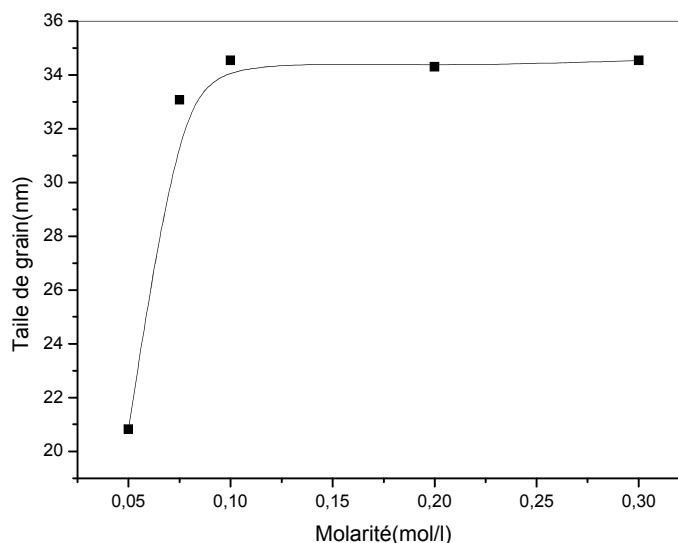


**Fig. IV.23:** spectres de diffraction des rayons X des films préparés avec différentes molarités à 400°C.

Après analyse des spectres, on observe que les couches sont bien cristallisées selon l'orientation (002) à 35,04°. On peut voir que l'intensité de ce pic augmente avec l'augmentation de la molarité et avec l'apparition de certains pics secondaires comme (100) à 32,20° et (101) à 36,81°, ces pics sont semblables aux pics présentés sur les fiches ASTM correspondant au ZnO hexagonal.

#### IV-2-3-2-1) Taille de grain :

La figure (IV-24) indique l'évolution de la taille de grain de chlorure de zinc en fonction de la molarité de la solution.



**Fig. IV-24:** la taille de grain en fonction de la molarité de la solution.

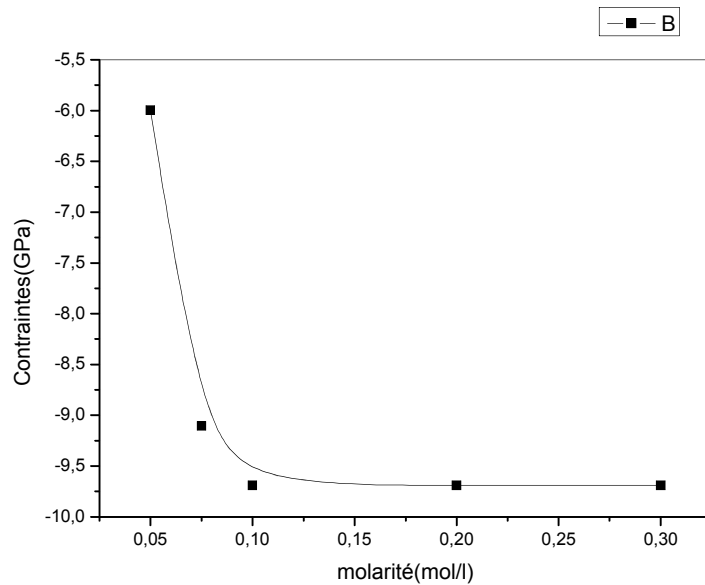
Nous avons découverts l'évolution de la taille de grain calculé à partir de pics préférentiel au plan (002) et à l'aide de l'équation de Scherrer.

On peut constater que la taille de grain augmente avec l'augmentation de la molarité dans la région inférieure 0,1 mol/l, et puis on remarque une stabilité de la taille de grain dans la région des molarités supérieures à 0,1 mol/l. La taille des grains calculé est variée entre 20 et 34 nm. On peut expliquer cette stabilité à la saturation au niveau des joints des grains à cause de l'excès en Zn .

#### **IV-2-3-2-2) Etude des contraintes :**

Les contraintes de nos films ont été estimées à partir des spectres de diffraction des rayons X, on peut identifier l'existence des contraintes internes par le décalage de la position du pic (002) soit vers la gauche ou bien vers la droite et ça dépend de la nature de ces contraintes. Les calculs des contraintes ont été indiqués précédemment.

La figure (IV-25) présente la variation des contraintes en fonction de la molarité.



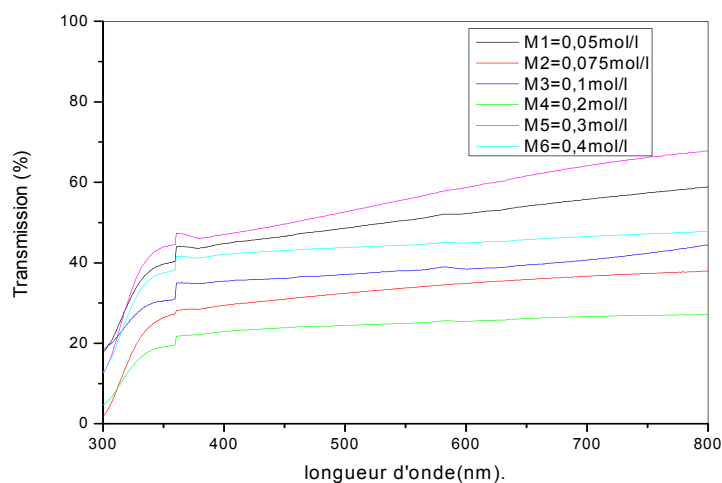
**Fig. IV-25:** la variation des contraintes en fonction de la molarité de la solution.

A partir de la figure ci-dessus on peut noter que les contraintes sont diminuées avec l'augmentation de la molarité, on peut l'expliquer par l'augmentation de la taille des grains.

L'augmentation de la cristallinité et de la taille de grain est à l'origine de la diminution des contraintes

#### IV-2-3-3) Propriétés optiques :

La figure (IV-26) illustre la transmittance en fonction de la longueur d'onde. On peut constater que la transmittance varie entre 20 et 55%. on peut expliquer cette variation à la variation de l'épaisseur de film.



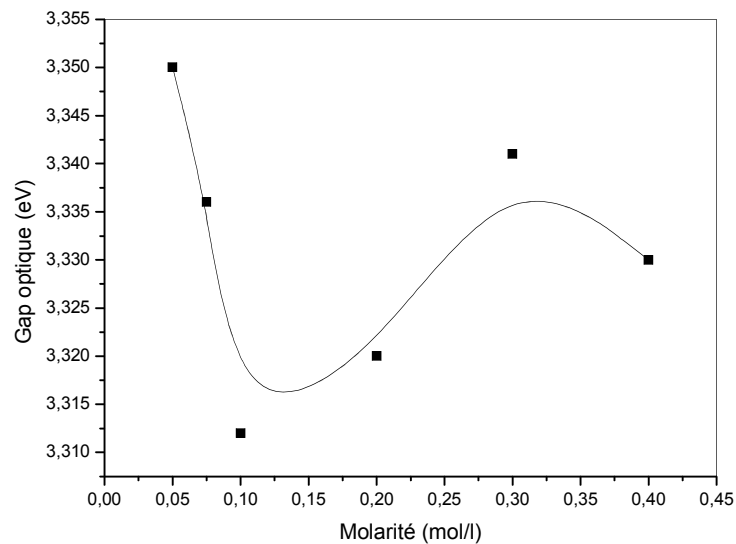
**Fig. IV-26:** courbe de transmission en fonction de la longueur d'onde.

#### IV-2-3-3-1) Mesure de gap optique :

Les valeurs respectives aux gaps optiques obtenus du traçage de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  est rapportée dans le tableau ci-dessous ;

Molarité (mol/l)	Eg (ev)
0,05	3,35
0,075	3,336
0,01	3,312
0,2	3,32
0,3	3,341
0,4	3,330

Sur la figure (IV-27) nous avons rapporté la variation du gap optique des films ZnO en fonction de la molarité.

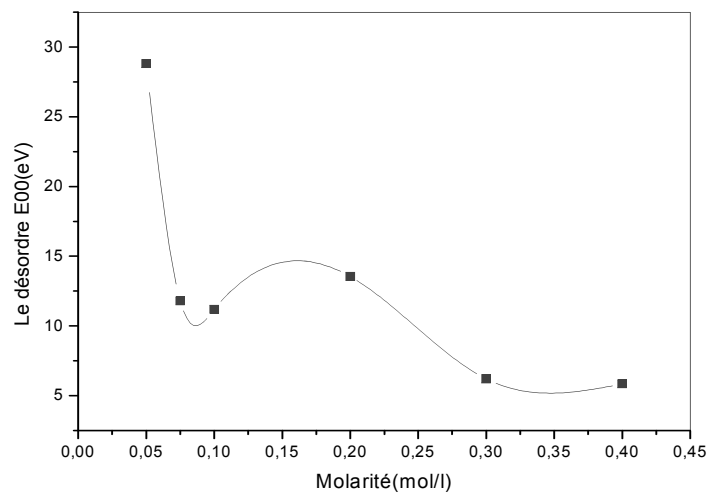


**Fig. IV-27:** le gap d'énergie en fonction de la molarité de la solution

On peut noter que le gap optique est diminué avec l'augmentation de la molarité jusqu'à une valeur (0,1 mol/l) puis elle augmente. D'après la littérature on trouve une relation entre l'épaisseur et le gap optique de telle sorte que l'augmentation de gap résulte à l'augmentation de l'épaisseur.

#### IV-2-3-3-2) Désordre (énergie d'urbache) :

A partir des valeurs du coefficient d'absorption  $\alpha$ , on obtient les valeurs de l'énergie d'urbache et leur variation en fonction de la molarité qui représentées dans la figure (IV-28) :

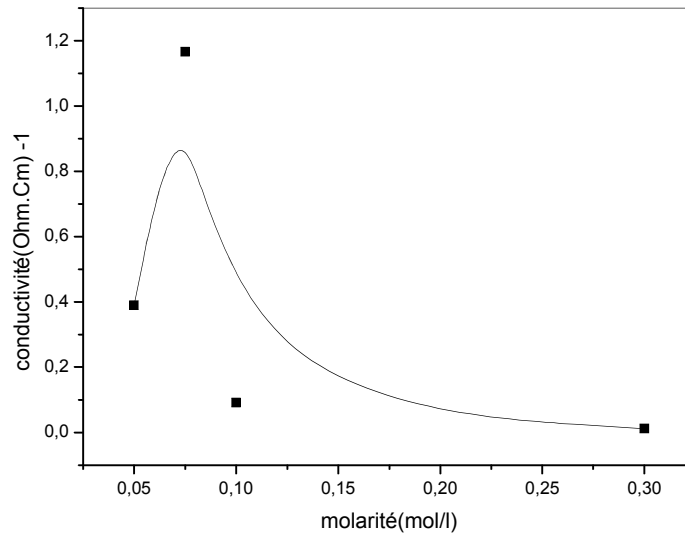


**Fig. IV-28** : Evolution du désordre en fonction de la molarité de la solution.

On remarque une diminution de désordre avec l'augmentation de la molarité, on remarque une relation entre le taux de croissance (épaisseur) et le désordre, donc l'augmentation de désordre es du à l'augmentation de l'épaisseur .

**IV-2-3-4) Propriétés électriques :****1V-2-3-4-1) La conductivité :**

D'après la technique de deux points, nous avons rapporté l'évolution de la conductivité en fonction de la molarité sur la figure (IV-29) :



**Fig. IV-29.** : L'évolution de la conductivité en fonction de la molarité de la solution.

On peut observer la croissance de la conductivité avec l'augmentation de la molarité jusqu'à 0,075 mol/l, puis elle diminue. On peut l'expliquer cette diminution de la conductivité avec l'accroissement de la molarité, par l'augmentation de le gap optique et l'désordre.



## Conclusion générale

Le travail présenté dans cette mémoire se proposait de réaliser de dépôt des couches minces par la méthode dite spray ultrasonique sur des substrats en verre. Cette technique permet d'obtenir des dépôts ayant des propriétés qui varient selon les conductions d'élaboration.

Ces couches sont analysées par les techniques de caractérisation des matériaux. La diffraction des rayons X pour l'étude structurale, le microscope électronique à balayage (MEB) pour l'étude l'état de surface (morphologie), la spectroscopie UV-Visible pour étudier les propriétés optique et finalement on utilise La méthode des deux point pour déterminer les propriétés électriques de nos couches.

Nous avons plus particulièrement porté notre attention sur l'influence des différentes sources de zinc sur les propriétés structurales, optiques, et électriques afin d'obtenir des couches transparentes et conductrices. Pour cela, nous avons utilisé trois sources (Acétate de zinc, nitrate de zinc, chlorure de zinc). A chaque fois, la molarité de sources a été varié de 0,05 à 0,4 mol/l.

L'étude structurale des films par DRX montre que tous les films de ZnO obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite et avec l'orientation préférentielle (002) selon l'axe c perpendiculaire au substrat.

La spectroscopie UV-Visible de nos films confirme qui' il est possible d'obtenir de bon couche transparente de ZnO avec une transmittance de ~85% dans domaine visible pour l'acétate de zinc et entre 10 et 90% pour nitrate et la mauvais transparences à été trouvé lorsque on utilise le chlorure de zinc de comme précurseur (varié entre 10 et 55), on a trouvé également un gap optique varié selon la source de départ : entre 3.26 et 3.28 eV pour l'acétate de zinc , entre 3.12 et 3.21 pour nitrate de zinc et entre 3.31 et 3.35 eV pour chlorure de zinc .

Les caractéristiques électriques des couches minces de ZnO montrent que la conductivité diminue quand la molarité est augment. Ce résultat, a été interprété par l'augmentation de la densité de défaut qui augment en fonction de la molarité et aussi on a trouvé une relation cohérent entre la conductivité et le gap et le désordre.

### Les références :

- [1] R. Bachelet, couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxies et nanostructures par traitements thermiques post-dépôt. These doctorat, Université de linoges(2006).
- [2] K. L. Chopra. S. Major, D.K. Panday, Thin Solid Films. 102-105 (1983).
- [3] Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama and H.J. Yanagita, Phys. Status Solidi a, 148, 485 (1995).
- [4] T. Suntola, Thin Solid Films 1, 216 , 84 (1992).
- [5] J. Aronovich, A. Ortiz, and R.H. Bube and J. Vac. Sci. Technol., 16, 994 (1979).
- [6] S.A. Stidenikin, N. Golego and M.J. Cocivera, Appl. Phys., 84, 2287 (1998).
- [7] A. Bougrine, M. Addou, A. El Hichou, A. Kachouane, J. Ebothé, M. Lamrani and L. Dghoughi, Phys. Chem. News, 13, 36 (2003).
- [8] D. Perednis, and L.J. Gauckler, J. of Electroceramics, 14, 103 (2005).
- [9] C.J. Brinker, G.C. Frye, K.J. Ward, and C.S. Ashley, J. Non-Cryst. Solids, 121, 1-3, 294 (1994).
- [10] D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, K. Ip, S.J. Pearton, MF, materialstoday, (2004).
- [11] C.C. Chen, M.M. Nasrallah, and H.U. Anderson, J. Electrochem. Soc., 12, 140, 3555 (2003).
- [12] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, and C.S. Ashley, Thin Solid Films, 1, 201, 97 (1991).
- [13] Fatima. Abdo, Croissance de couches minces de silicium par epatxie en phase liquide à basse température pour applications photovoltaïques. These doctorat, Université de Lyon (2007).
- [14] F. Sánchez, U. Lüders, G. Herranz, I.C. Infante, J. Fontcuberta, M.V. Garcia-Cuenca, C. Ferrater, M. Varela, Self-organization in complex oxide thin films: from 2D to OD nanostructures of SrRuO<sub>3</sub> and CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Nanotechnology 16 (2005) S190.
- [15] DR.R.Talibart, Résumé des confrences. Université de Rennes1.

- [16] Sylvie Faÿ , L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires . These doctorat, Université de Lausanne (2003).
- [17] Yaman Leprince-Wang, Joulieu Léopoldes, Martin Capo-Chichi, Kevin Laurent, Tayeb
- [18] S. Major, S. Kumar, M. Bhatnagar, and K. L. Chopra, *Applied Physics Letters* 49/7 (1986), p.394-396.
- [19] Maache. Mostafa, *Dépôt et Caractérisation De Couche Minces de ZnO par Spray pyrolysis*. Thèse de magister, Université de Biskra (2005) .
- [20] M. Amolouk, N. Brunet, B. Cros, S.Belgacem et D. Barjon. *J. Phys.III France* 7(1997)1741-1753 .
- [21] Z. Sofiani, *Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nano particules en couches minces à base de ZnO* , Thèse doctorat, Université d'Angers - Université d'Ibn Tofail, (2007).
- [22] C.Y. Liu, B.P. Zhang, N.T. Binh, Y. Segawa, *Opt. Comm.*, 237, 65 (2004).
- [23] A. Zappettini, F. D'Amore, S.M. Pietralunga, A. Terio, M. Martinelli, D.F. Bliss and M.J. Callahan, *Phys. stat. sol. c*, 1, 32, 997 (2004).
- [24] V. Narayanan and R.K. Thareja, *Opt. Comm. Articl in Press* (2005).
- [25] L. Castaneda, O.G. Morales-Saavedra, D.R. Acosta, A. Maldonado and M. de la L.Olvera, *Phys. stat. sol. a*, 203, 8, 1971 (2005).
- [26] X.Q. Zhang, Z.K. Tang, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, *J. Phys. Condens.Matter*, 15, 5191 (2003).
- [27] D.A. Kleinman, *Nonlinear dielectric polarisation in optical media*, *Phys. Rev.*, 126,p. 1977, (1962).
- [28] R.W. Boyd, *Nonlinear Optics, Second Edition*, Academic press, New York, (2003).
- [29] F. Sanchez, *Optique non linéaire*, Universités physique, Ellipse, Paris, (1999).
- [30] *Optoelectronique moleculaire*, Observatoire Français des techniques avancée, Masson, Paris, (1993).
- [31] Y.R. Shen, *The principals of nonlinear optics*, John Wiley & Sons, Inc. (1984).
- [32] A. Hafdallah, *Etude du Dopage des couches minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique* Thèse de magister, Université de Constantine, (2007).

- [33] Miruna Dobre, Caractérisation Stochastique des sprays ultrasoniques : Le formalisme de l'entropie maximale, Thèse de doctorat, Université catholique de Louvain (UCL), (MAI 2003).
- [34] Jérôme Guilot, Couches minces d'oxynitride de nitrate : La réactivité comme moyen original de caractérisation physico-chimique. Thèse de doctorat Université de
- [35] B. J. Lokhande, P. S. Patil, M.D. Uplane, Deposition of highly ZnO films by spray pyrolysis and their structural, optical and electrical characterization, 57(2002)573-579.
- [36] B. Agius, M. Froment, Surfaces interfaces et films minces, Dunod 1990 ,417.
- [37] Ellipse Ellipsometer. Jobin Yvon.
- [38] A. Moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse doctorat, UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL, (2004).
- [39] T. Prasada Rao, M.C. Santhosh Kumar, S. Anbumozhi Angayarkanni, M. Ashok, Effect of stress on optical band gap of ZnO thin films with substrate temperature by spray pyrolysis. Journal of Alloys and Compounds 485(2009) 413-417.

### دراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة بتقنية الرش الفوق صوتي

#### ملخص:

أكسيد الزنك نصف ناقل ذو عصابة ممنوعة واسعة ومباشرة ( 3.3ev ) ، ذو خواص كهروضوئية جيدة، هذه الشرائح لها تطبيقات عديدة منها: الخلايا الشمسية ، كاشف للغازات، موصل للامواج... الخ. تحضر هذه الشرائح بعدة طرق منها: الرش المهبطي، الرش الفوق صوتي، التبخر الحراري، البتر بالليزر... الخ . في هذا العمل حضرت الشرائح ( ZnO ) بطريقة الرش الفوق صوتي على صفائح من الزجاج، والهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير تركيز المحلول على الخصائص الفيزيائية بهدف معرفة أي الشروط أفضل لترسيب الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك، لذلك استعملنا ثلاثة مصادر مختلفة من المحاليل ( Chlorure du zinc , Acétate du zinc , Nitrate du zinc ) بحيث نغير في التركيز من ( 0,05-0,4 ) mol/l ثم نحلل هذه الشرائح بعدة تقنيات:

\* انعراج الأشعة السينية: ط يسمح بدراسة الخصائص البنيوية .

\*-الماسح الإلكتروني: يسمح بمعرفة حالة السطح .

\*أما الخصائص الضوئية لهذه الشرائح فقد حققت بمطيافية UV-Vis في المجال ( 200-800 ) nm حيث سمحت لنا بتحديد السمك والعصابة الممنوعة لهذه الشرائح .

\* الخصائص الكهربائية: درست بتقنية ( Deux point ) حيث سمحت لنل بايجاد الناقلية الكهربائية.

**الكلمات الدالة:** أكسيد الزنك، الشرائح الرقيقة، الرش الفوق صوتي أسيتات الزنك، نترات الزنك ، كلور الزنك، الخصائص الضوئية ، الخصائص الكهربائية.

## *Dépôts et Caractérisations des Couches minces de ZnO Avec Différentes Sources de*

### **Résumé :**

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire, semi-conducteur à large gap direct (3,3) eV. Vu leurs bonnes propriétés optoélectronique, les couches minces trouvent plusieurs applications telles que : cellules solaires, capteurs piézoélectrique, guides d'ondes...ect. Les films minces ZnO peuvent être élaborés par plusieurs techniques, il faut citer : spray pyrolyse, évaporation thermique, pulvérisation réactivé, sol-gel, ablation laser...ect.

Dans ce travail, des couches minces de ZnO ont été par la technique de spray ultrasonique sue des substrats en verre. Nos intérêts consistent à améliorer la qualité de ces couches par l'étude de l'influence la concentration de la solution sur les propriétés structurales, optiques, afin de savoir ce que les meilleures conditions pour le beau dépôt d'oxyde de zinc par cette technique.

Pour cela, nous avons utilisé trois sources de ZnO (Acétate du Zinc, Nitrate du Zinc, Chlorure du Zinc) avec variation de la concentration de la solution à 0.05 mole/l jusqu'à 0.4mole/l. Ces couches sont analysées par les techniques de caractérisation des matériaux. La diffraction des rayons X montrent que les films déposés avec différents sources de ZnO sont poly-cristallins, et présentent une orientation préférentielle suivant la direction (002).

La microscope électronique à balayage montrent un état de surface de ces films minces. La caractérisation optique des films a été réalisée à l'aide d'une spectrométrie UV-Visible dans la gamme spectral de 200-800 nm. A partir des spectres de transmission nous avons déduit le gap optique  $E_g$  du film de ZnO, selon la condition d'élaboration les valeurs du gap obtenu varient

entre 3,2à3, 4ev. Les mesures électriques ont été réalisées à l'aide de la technique des deux pointes qui permettent de déduire la conductivité.

**Mots clés : ZnO, couches minces, spray ultrasonique, Acétate de zinc, Nitrate de zinc, Chlorure de zinc, propriété optique, propriété électrique.**