

### 3.1 EXPERIMENTATION :

#### 3.1.1 PREPARATION DES SUBSTRATS :

Les substrats utilisés sont des lames de verre de surface carrée 1,25 x 1,25 cm<sup>2</sup> et d'épaisseur égale à 2mm, découpés par un stylo à pointe en diamant. Ce choix de verre est dû à deux raisons :

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

Signalons que l'augmentation de la température du substrat entraîne l'augmentation des contraintes et donc du pelage des couches déposées. Ceci est lié au stress compressif causé par la différence entre les coefficients de dilatation du substrat et du matériau déposé. ( $\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  .  $\alpha_{\text{ZnO}} = 7,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [98].

Avant l'opération du dépôt il est nécessaire, comme dans tout traitement de surface, de procéder à la préparation du substrat pour assurer une adhésion adéquate et une bonne uniformité de la couche déposée sur le substrat [51]. Il est nécessaire de rendre la surface du substrat très propre et exempte d'impuretés.

Les substrats subissent un nettoyage de décontamination des surfaces (graisse, poussières, etc.) selon les étapes suivantes :

Nettoyage doux des deux surfaces de la lame de verre à l'aide d'un essuie-glace (papier doux non peluchant). Après ça, on fait immerger la lame nettoyée dans les bains suivants :

- Un bain d'eau distillée
- Un bain d'alcool (acétone).
- Un bain d'éthanol.

Le dégraissage dans chaque bain duré dix minutes et il est suivi par un rinçage dans de l'eau distillée. On sèche la lame en la remontant très doucement du bain. On évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toute contamination.

### **3.1.2 PREPARATION DES SOLUTIONS :**

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

\* Le chlorure de zinc ( $ZnCl_2$ ), sa masse moléculaire est  $M=136,29$  (g/mole).

\* Le nitrate de zinc hexa hydraté ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), sa masse moléculaire est  $M=297,48$  (g/mole).

Notons que la dissociation des molécules formant ces précurseurs ne peut être réalisée qu'avec des températures élevées ( $>350$  °C, chapitre 4).

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

### **3.1.3 DEPOSITION DES COUCHES :**

Le schéma du banc expérimental du procédé par spray pyrolyse est représenté dans la figure 2.2. L'air sec est employé en tant que gaz porteur, le volume de la solution utilisé est de  $200 \text{ cm}^3$ . Lorsque les gouttelettes sont pulvérisées sur le substrat chauffé graduellement jusqu'à la température désigné ( $<700$  °C) - pour éviter le choc thermique et la déformation du substrat-, le dissolvant évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince.

A la fin du dépôt; nous récupérons l'échantillon après un certain temps pour éviter sa trempe (refroidissement rapide).

Dans le but d'étudier l'influence des paramètres de dépôt sur les caractéristiques des couches ZnO nous avons réalisé une variété de séries d'échantillons.

Les échantillons étudiés numérotés, correspondant aux paramètres de déposition qui sont variés :

- Solution de base, nous avons utilisé séparément deux solutions différentes : la solution du chlorure de zinc ( $ZnCl_2$ ) et la solution du nitrate de zinc ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ).
- Molarité de la solution du précurseur de 0,1 - 0,4 mole/l, avec un pas de 0,1 mole/l.
- Température du substrat : 350 - 600 °C.
- Temps de déposition : 100 - 600 seconds.

Les autres paramètres sont gardés constantes (tableau 3.1), la plupart de ces paramètres sont interdépendants entre eux. Les résultats relatifs à ces variations sont présentés au chapitre 4.

**Les échantillons déposés sont classés en cinq séries ;** les trois séries (1, 2 et 3) ont pour le but d'étudier les influences relatives aux temps de dépôt, la molarité et le type des précurseurs de la solution de départ, sur le taux du dépôt (vitesse de croissance : l'épaisseur) et les propriétés électriques des couches de ZnO, ensuite elles ont été caractérisées optiquement et structurellement, afin d'étudier plus en détail l'influence de ces variations sur les propriétés optiques et structurelles.

L'un des paramètres le plus influent sur les dépôts des couches minces est la température des substrats  $T_s$ . Celle-ci peut en effet modifier la structure des couches et leur adhérence au substrat ; en outre les propriétés électriques et optiques, c'est pourquoi nous avons réalisé des couches de ZnO en faisant varier la température, les autres paramètres de dépôts ont été fixés d'après les résultats obtenus lors des précédentes études.

Pour cette étude, deux séries de couches minces de ZnO (4 et 5.) ont été effectuées. La quatrième série est une série, qui a été effectuée afin de distinguer clairement l'influence de la variation de la température sur les propriétés physico-chimiques des couches de ZnO. La cinquième série étudie l'influence de la température sur les propriétés opto-électriques.

**Tableau 3.1:** tableau récapitulatif des conditions expérimentales des 5 séries de dépôt réalisées.

<i>Echantillon</i>	Température du substrat  (°C)	Molarité De la solution  (Mol.l <sup>-1</sup> )	Pression d'air  (bar)	Débit de la solution  (ml.min <sup>-1</sup> )	Distance bec- substrat  (cm)	Temps de dépôt  (sec)	
<i>Série 1</i>	Z.M1	450	1,5	7-8	50	105	
	Z.M2						0,4
	Z.M3						0,3
	Z.M4						0,2
<i>Série 2</i>	Z.t1	450	1,5	7-8	50	105	
	Z.t2					180	
	Z.t3					300	
	Z.t4					600	
<i>Série 3</i>	Z.S1	450	1,5	7-8	50	600	
	Z.S2						
<i>Série 4</i>	Z.T1	0,1	1	7-8	30	600	
	Z.T2						450
	Z.T3						470
	Z.T4						500
<i>Série 5</i>	Z.T5	0,1	1	7-8	30	900	
	Z.T6						375
	Z.T7						400
	Z.T8						450
	Z.T9						550

### 3.2. LES METHODES DE CARACTERISATION :

Il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, servant à observer l'influence des paramètres de dépôts et de les optimiser. C'est dans ces buts que ces couches ont été analysées par différentes techniques de caractérisations des matériaux:

- La spectrométrie en dispersion d'énergie EDS ; pour la composition chimique des couches.
- La diffraction de rayons X (DRX), pour la caractérisation structurale, l'orientation cristallographique et la détermination de la taille moyenne des grains.
- La microscopie électronique à balayage (MEB), pour l'étude des états de surfaces.
- 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.

### **3.2.1 MESURE DE L'ÉPAISSEUR :**

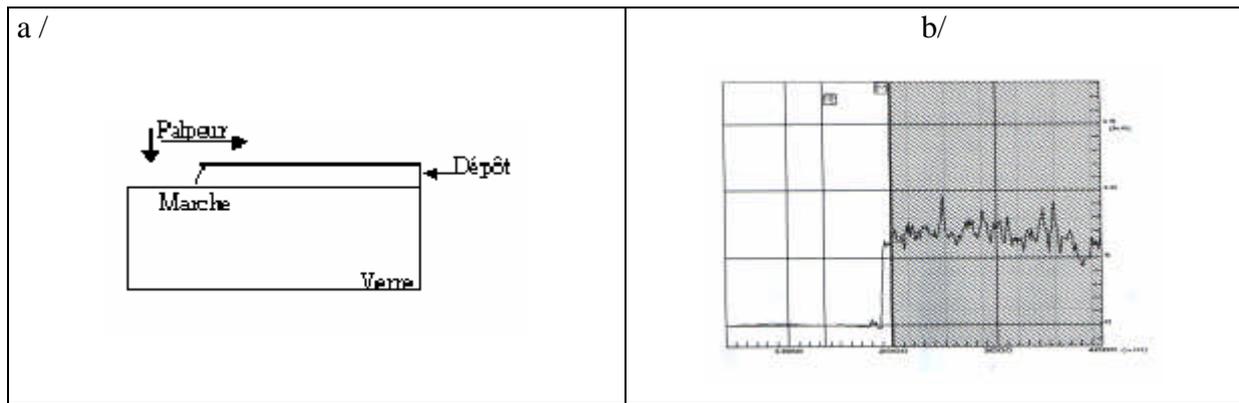
Nous avons utilisé deux méthodes pour mesurer les épaisseurs de nos échantillons :

#### **3.2.1.1 La profilométrie (mesures mécaniques) :**

##### 3.2.1.1.1 Principe de profilométrie :

L'épaisseur des couches a été mesurée à l'aide d'un palpeur à pointe diamant se déplaçant à vitesse constante, suivant une ligne définie sur la pièce. Ce palpeur, de type talystep en restant en contact permanent avec la pièce à un mouvement vertical dont l'amplitude de la marche est mesurée par un stylet sensible puis enregistrée électroniquement [99]. L'ensemble est placé sur un marbre anti-vibrations dans une salle climatisée.

L'épaisseur des couches est déterminée grâce à une marche obtenue en masquant une partie du substrat de verre durant le dépôt, Fig.3.1. Plusieurs mesures sont effectuées perpendiculairement à la marche, le long de celle-ci.



**Figure 3.1:** Mesure de l'épaisseur au profilomètre

Pour ces mesures nous avons utilisé conjointement deux profilomètres (DACTAK 3) et (DEKTAK 3030).

### 3.2.1.2 Les mesures optiques :

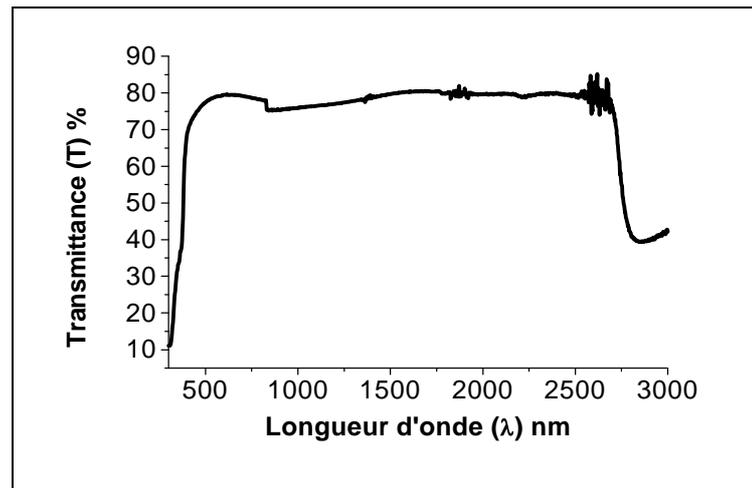
On peut aussi mesurer l'épaisseur d'un échantillon par la Spectroscopie de transmission dans le visible et le proche infrarouge. Etant donné que cette méthode permet d'obtenir d'autres informations que l'épaisseur, elle est décrite dans le paragraphe qui se rapporte à la mesure des propriétés optiques.

### 3.2.2 MESURE DES PROPRIETES OPTIQUES :

Les propriétés optiques du ZnO ont été mesurées à l'aide d'un spectromètre de transmission : un spectrophotomètre UV-VIS-NIR (UV-3101 PC – SHIMADZU) à double faisceau l'un pour la référence (le verre) l'autre à l'échantillon (le verre + la couche) ; la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde  $\lambda = 190$  nm (UV) à 3000nm (NIR).

Les spectres obtenus donnent la variation de la transmittance en pourcentage (%) en fonction de la longueur d'onde (nm).

La figure 3.2, ci-dessous représente la transmission des films ZnO. En moyenne, Dans la gamme visible, on a remarqué un maximum et une stabilité de la transmittance. Dans le domaine VIS-NIR, les interférences, caractérisées par les ondulations de la transmission n'apparaissent pas clairement.



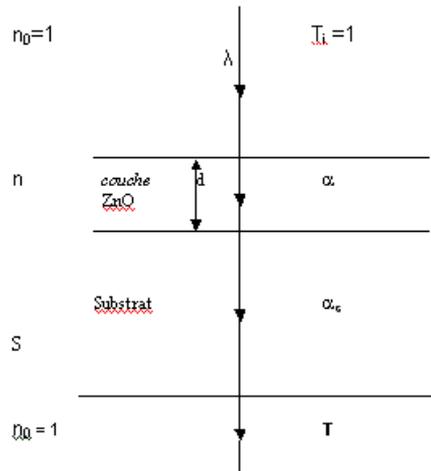
**Figure 3.2:** spectre typique de transmittance d'une couche de ZnO préparé à partir de la solution de nitrate de zinc ;  $M = 0.1 \text{ mole/l}$  ,  $T_s = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La transmission (s'annule) en dessous d'environ 365nm. Cette coupure correspond au gap optique du ZnO. Donc tous les photons d'énergie supérieure au gap (et donc tous les photons ayant une longueur d'onde inférieure à 365nm) sont absorbés au lieu d'être transmis. En ce qui concerne les énergies inférieures au gap, et donc les longueurs d'onde ( $\lambda$ ) supérieures à 365 nm. C'est un filtre optique à l'U.V.

A partir d'un spectre de transmission obtenu dans le domaine VIS-NIR où les franges d'interférences sont dues aux multiples réflexions à l'intérieur de la couche analysée, on peut extraire l'épaisseur de la couche déposée.

Par ailleurs, grâce aux interférences, nous pouvons déterminer l'indice optique dans le visible. Les mesures et les techniques d'analyse sont comme suit.

Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la figure 3.3.



**Figure 3.3** : système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.

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

En utilisant les paramètres physiques définis dans la figure 3.3 et le spectre de transmission obtenu, nous pouvons déterminer l'indice de réfraction ( $n$ ) du film par la relation suivante [100] :

$$n = [N + (N^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (3.1)$$

Où :

$$N = 2s (T_M - T_m) / (T_M T_m + (s^2 + 1)/2) \quad (3.2)$$

Avec  $T_M$  (maximum) et  $T_m$  (minimum) correspondant aux maxima et minima d'une onde de transmittance.

Si  $n_1$  et  $n_2$  sont les indices de réfraction de deux franges d'interférences  $T_M$  (ou  $T_m$ ) à  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ , l'épaisseur est donnée par [101]:

$$d = \lambda_1 \lambda_2 / 2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1) \quad (3.3)$$

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde. On peut définir par la suite, le gap optique  $E_g$  de la couche par la loi de Beer-Lambert [66,101]:

$$T = e^{-\alpha d} \quad (3.4)$$

D'où:

$$\alpha = (1/d) \ln (1/T) \quad (3.5)$$

$d$  : épaisseur de l'échantillon.

$T$  : transmission mesurée.

On constate qu'à partir d'un spectre de transmission dans le visible et le proche IR, on peut rapidement déterminer l'épaisseur du matériau,  $n_\lambda$  et le gap optique.

Pour un gap direct tel que celui du ZnO,  $\alpha$  s'exprime en fonction du gap ( $E_g$ ) selon l'équation suivante [66] :

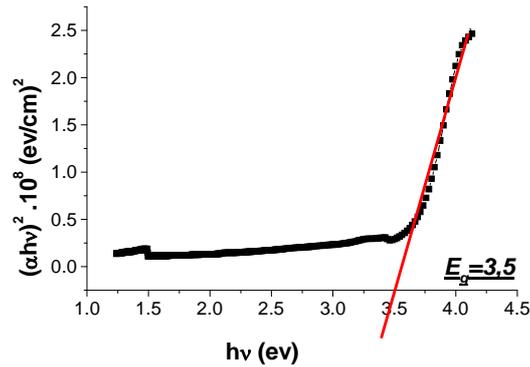
$$\alpha (h\nu) = A (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3.6)$$

$A$  : constant.

$E_g$  [eV] : gap optique.

$h\nu$  : l'énergie d'un photon

Ainsi, si l'on trace  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E = h\nu$  et que l'on extrapole 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  $E_g$ , Fig. 3.4.

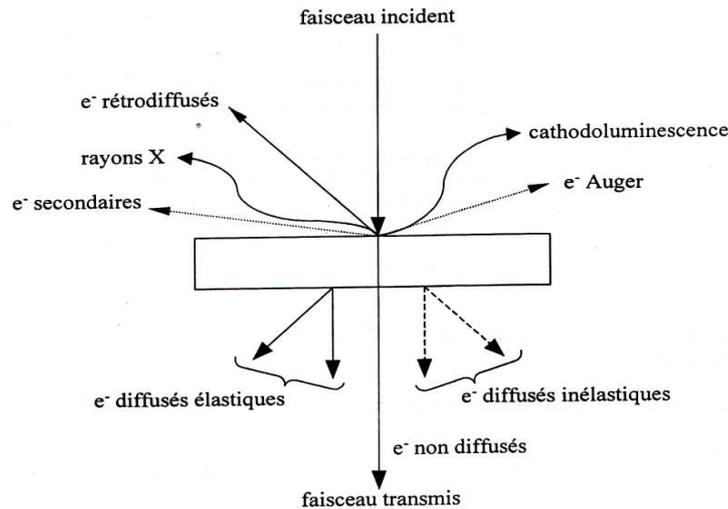


**Figure 3.4 :** Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour une couche mince de ZnO ( $T_s=450^\circ\text{C}$ ,  $M=0,4\text{mol/l}$ )

### 3.2.3 ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE X EN DISPERSION D'ENERGIE (EDS) :

Comme nous le constaterons ultérieurement la composition influe énormément sur les caractéristiques. Nous pouvons donc nous interroger sur les éléments présents.

Le spectre X émis par un échantillon bombardé par un faisceau d'électrons Fig. 3.5, peut être analysé grâce à deux techniques : La spectrométrie à dispersion de longueur d'onde WDS (Wavelength Dispersive Spectrometry) et la spectrométrie à sélection d'énergie EDS (Energy Dispersive Spectrometry).



**Figure 3.5** : Interaction électrons -matière

Ces techniques permettent l'étude non destructive et élémentaire à la fois qualitative et souvent quantitative des éléments en présence.

Un spectromètre à sélection d'énergie est composé d'un détecteur semi-conducteur (diode) qui recueille la totalité du spectre X et le transmet après traitement à un analyseur multicanal qui classe les différentes raies du spectre en fonction de leur énergie [99].

Au cours d'une acquisition, le spectromètre donne instantanément une vue d'ensemble du spectre des éléments rencontrés après identification des pics.

Cette technique nous a permis de déterminer la composition des couches de ZnO et de vérifier le taux de contamination de ces couches.

Les analyses par EDS à 5 kV ont été réalisées sur le MEB de L'ENSAM Cluny.

### **3.2.4 MESURE DES PROPRIETES STRUCTURELLES :**

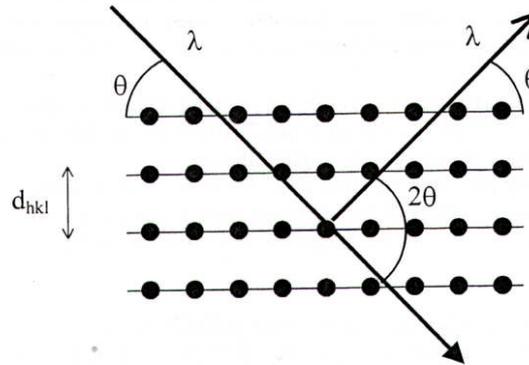
#### **3.2.4.1 Diffraction de rayons X :**

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

##### 3.2.4.1.1 Principe :

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que

la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à l'interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré à la Figure 3.6 [99].



**Figure 3.6 :** Famille de plans cristallins en condition de Bragg

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

$$2 \cdot \sin\theta \cdot d_{hkl} = n \cdot \lambda \quad (3.7)$$

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

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les macro et micro-contraintes et la présence d'une texture [99].

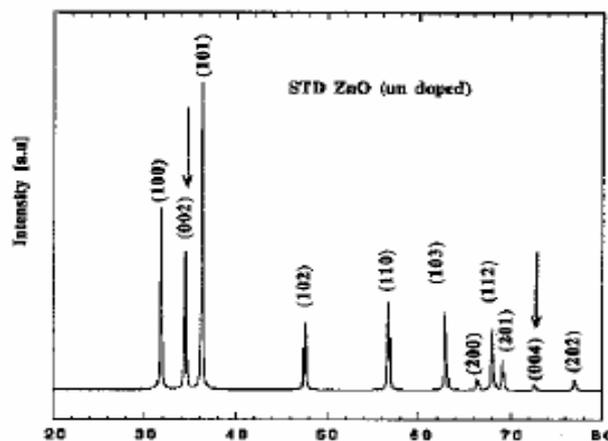
Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires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

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

Les études de l'état cristallin et des phases présentes ont été faite de manière systématique sur toutes les couches. Ces études ont été réalisées par diffraction de rayons X, à l'aide des deux diffractomètres différents :

- \* SIEMENS D500 (30kV- 50mA) avec la raie  $K_{\alpha 1}$  du cobalt comme source (La. Bo. Ma. P. de l'ENSAM Cluny) et
- \* BRUKER - AXS type D8 ; les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation  $CuK_{\alpha}$ , à anode en cuivre ayant une longueur d'onde de  $\lambda = 1.541838 \text{ \AA}$ .

Le spectre de diffraction des rayons-X (XRD) d'une poudre de ZnO stochiométrique standard, selon la table ASTM 36-1451, est présenté à la Figure 3.7 [33]. C'est sur ce spectre de diffraction, propre au ZnO, que nous nous sommes basés pour identifier les différents pics de diffraction mesurés sur nos échantillons de ZnO.



**Figure 3.7 :** Spectre de diffraction des rayons-X (XRD) par une poudre de ZnO stochiométrique à partir d'une source de radiation  $CuK_{\alpha}$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) (ASTM 36-1451).

L'étude des pics et de leurs intensités relatives a permis de suivre l'évolution, en fonction des différents paramètres expérimentaux, de l'état cristallin et de l'orientation des cristallites. Concernant la détermination des valeurs de taille de grains, l'analyse du profil des raies de diffraction permet d'accéder à la taille des grains par la formule de Debye-Scherrer [21,62] :

$$g = 0,94\lambda / \Delta(2\theta) \cos(\theta_B)$$

Où  $g$  est la taille des grains et  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X utilisée,  $\theta$  est l'angle de diffraction et  $\Delta(2\theta)$  est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction considérée (en °).

#### **3.2.4.2 Microscopie électronique à balayage :**

La microscopie Electronique à Balayage est actuellement la méthode la plus utilisée pour observer la morphologie des films minces. Cette technique de mesure permet de visualiser la surface des couches de ZnO, et d'observer les détails.

##### 3.2.4.2.1 Principe :

Un faisceau d'électrons est produit au sommet de l'appareil à l'aide d'un canon à électrons figure.12. Ce canon est placé dans une colonne maintenue sous vide et les électrons sont obtenus en chauffant un filament. Le faisceau d'électrons primaires ainsi formé suit un chemin vertical dans la colonne du microscope. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon grâce à des lentilles électromagnétiques et des bobines défectrices. Lorsque le faisceau entre en interaction avec l'échantillon, les électrons secondaires sont recueillis par les détecteurs placés à cet effet et le signal obtenu est ensuite analysé et transformé en signal visuel, Fig.3.8. Dans tous les cas, le grandissement va de 10 à 100 000 au maximum [99].

Les images sont formées point par point, du fait du balayage de la surface par le faisceau d'électron.

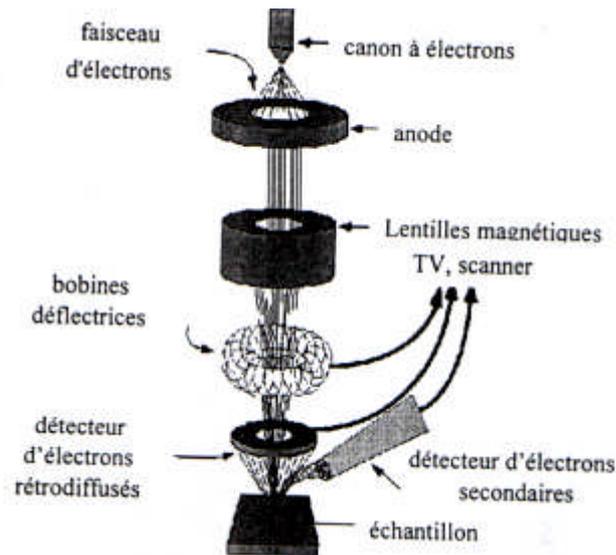


Figure 3.8 : principe du MEB.

En MEB, les images de surface sont faites, soit avec les électrons secondaires soit avec les électrons, rétrodiffusés [101]. Nous avons effectué des observations au MEB sur un microscope Jeol JSM-5900 LV (l'ENSAM de Cluny).

### 3.2.5 MESURE DES PROPRIETES ELECTRIQUES :

A l'aide d'un dispositif de mesure de deux pointes avec un contacte coplanaire, Fig. 16. Les propriétés électriques des couches de ZnO mesurées sont:

- La résistance R
- La résistivité ( $\rho$ ), exprimée en  $\Omega \cdot \text{cm}$ , et on déduit la conductivité ( $\sigma$ ), exprimée en  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ .

Ces mesures sont effectuées au Laboratoire des couches minces et interfaces de Constantine. A l'aide d'un pulvérisateur (Edwards : sputter coater S150B ), Deux électrodes (contacts) supérieurs en or sont déposées sur nos couches; en ligne, régulièrement espacé de 3mm déjà caché, Une tension V est appliquée sur l'échantillon entre les deux surfaces créant ainsi une variation de courant I, en utilisant un traceur de courbes (Sony TeKtronix 370), à chaque fois on fait varier la tension afin de noter pour chaque échantillon 3 ou 4 mesures (courant – tension) ; et à partir de la loi d'ohm on trouve la valeur moyenne de la résistance de film, et selon la géométrie des échantillons préparés, Fig.3.9, nous pouvons déterminer la résistivité des films comme suit :

La résistance des échantillons est donnée par la loi d'Ohm:

$$\mathbf{R = \rho \cdot h / S = (\rho \cdot h / L \cdot d)} \quad (3.8)$$

Où : R: la résistance.

$\rho$ : la résistivité de la couche à caractériser.

h: la distance entre les deux contacts (dans notre cas, h =3 mm).

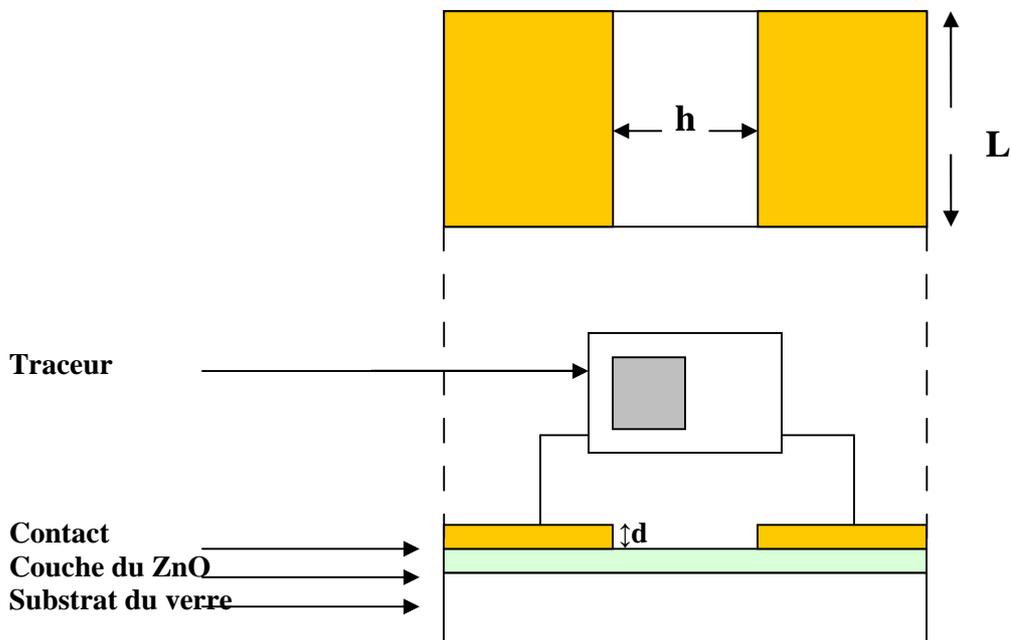
S: la section de la couche.

L: la largeur du substrat (film).

d : l'épaisseur du film à caractériser.

Donc la résistivité est donnée par l'expression suivante:

$$\rho = (L / R \cdot h \cdot d) \quad (3.9)$$



**Figure 3.9** : Principe de mesure électrique.