

4.1 INTRODUCTION :

Pour synthétiser des couches de ZnO uniformes et adhérentes aux substrats à l'aide de notre système de dépôt par spray pyrolyse (S.P), de nombreux essais ont été effectués pour maîtriser le procédé. La seconde étape de ce travail consiste à obtenir des couches minces de ZnO de bonnes qualités semi-conductrices, en particulier, suffisamment transparentes dans le visible, reflectrices dans l'I.R, conductrices et rugueuses. Il est nécessaire d'optimiser les conditions d'élaboration, en l'occurrence, la température du substrat, la molarité de la solution initiale et le temps de dépôt.

Ce chapitre est consacré à la détermination, par différentes analyses expérimentales, de la microstructure, la composition et les propriétés opto-électriques des couches de ZnO déposées par S.P. Nous nous sommes intéressés, également, à l'étude des évolutions de leurs propriétés, en fonction des variations des paramètres de dépôt suivants:

- ◆ La molarité de la solution.
- ◆ Le temps de dépôt.
- ◆ Le type du précurseur de la solution de départ.
- ◆ La température du substrat (dépôt).

4.2 INFLUENCE DES PARAMETRES DE DEPOT SUR LES PROPRIETES DE ZnO :

4.2.1 STRUCTURE ET COMPOSITION :

La figure 4.1, ci-dessous, montre un diffractogramme typique de rayons X des films de ZnO déposés par notre système. L'analyse du diffractogramme montre que les films étudiés sont bien cristallisés (pics fins), on observe un seul pic de diffraction autour de l'angle 34° (tube de Cu) qui correspond à l'orientation (002) d'oxyde de zinc. Cette orientation préférentielle signifie que l'axe cristallographique c est perpendiculaire au substrat, ce qui signifie une direction de croissance orthogonale, Fig.4.2. Cette orientation préférentielle de croissance est souvent observée dans d'autres études [21,28].

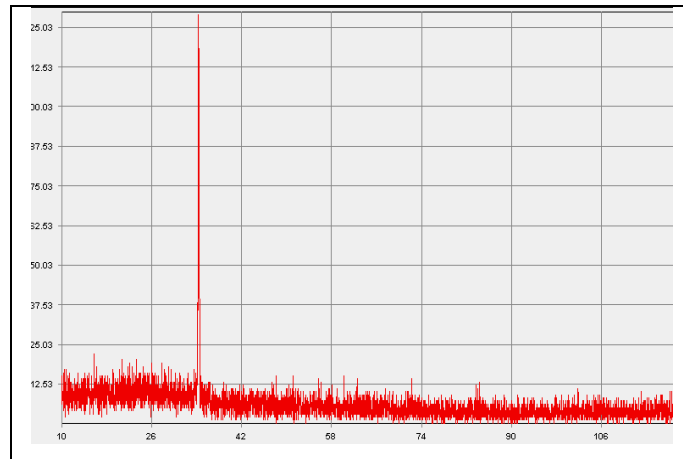


Figure 4.1 : Analyse par diffraction des rayons X d'une couche de ZnO à partir de la solution de chlorure de zinc ($M_s=0,2$ mol/l) Réalisée à $T_s = 470$ °c, $t_d=3$ min (Source de radiation $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.5418$ Å).

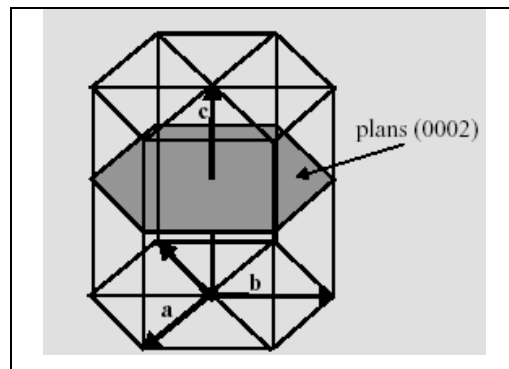


Figure 4.2: Représentation des plans (002) dans le système hexagonal compact.

Les observations au MEB ont montré que les couches sont relativement denses et ont confirmé la continuité du matériau déposé sur le substrat. L'analyse par spectroscopie X en dispersion d'énergie (EDS) nous a permis, d'une part, de vérifier la composition des couches ZnO et, d'autre part, de déceler leur contamination et leur homogénéité. On signale ici que dans cette technique, il est difficile de contrôler l'incorporation d'oxygène dans le film pendant le processus de croissance, parce qu'il se développe dans des conditions atmosphériques. Plusieurs chercheurs ont rapporté que la non stœchiométrie est due à la présence d'atomes de zinc en positions interstitielles et à l'excès des lacunes d'oxygène.

4.2.1.1 Effet de la molarité :

Pour cette étude, quatre échantillons ont été préparés avec différentes concentrations de ZnCl_2 dans la solution de départ, variant de 0,1 à 0,4 mol/l avec un pas de 0.1 mol/l.

Les analyses EDS ont bien montré que les couches déposées par notre système sont du ZnO , cependant, l'analyse de la stœchiométrie du matériau est difficile car ceci nécessite un traitement spéciale et d'autre part les substrats utilisés (SiO_2) peuvent être une source d'erreur dans l'estimation du taux d'oxygène dans les films. Les spectres montrent la présence du silicium, venant certainement du substrat.

Les spectres de Z-M1 et Z-M2 montrent aussi des traces de chlore, venant des molécules qui n'atteignent pas la réaction de pyrolyse. On distingue aussi sur le spectre de Z-M4 une contamination du carbone; cela est probablement dû à la contamination provoquée par la manipulation.

Les micrographies MEB des surfaces de quatre échantillons de cette série et les spectres EDS de leurs compositions chimiques, ainsi que les spectres XRD correspondants, sont représentés sur la figure 4.3.

Les observations au MEB ont montré que les couches de ZnO sont relativement denses; elles avaient des défauts de surface telles que le non homogénéité et la discontinuité.

Après avoir déterminé la composition et la morphologie des couches, nous nous sommes intéressés à leur structure cristalline. Des analyses par diffraction de rayons X, réalisées avec la raie K_α du cobalt, ont montré que les couches sont bien cristallisées selon l'orientation (002) à l'angle $40,2^\circ$, il est à noter ici que la position de pic est décalée vers les angles 2θ plus grandes que ceux donnés dans la littérature (fichier JCPDS 11-65), donc des changements dans les distances inter réticulaires dues à la présence des contraintes. Ceci peut s'expliquer par l'écart à la stœchiométrie de ces couches qui peut être causé par un défaut d'insertion probable d'atomes de zinc en sites interstitiels, sachant que les défauts natifs dans les films ZnO sont les atomes de Zinc en position interstitielle comme il a été mentionné par plusieurs auteurs, D.C.Look [102]

Avec l'augmentation de la molarité nous avons constaté une augmentation du pic (002). Ceci est prévisible car à la molarité élevée les atomes de zinc dans la solution sont plus nombreux par conséquent les films sont plus épaisses d'où l'accroissement noté dans le pic (002).

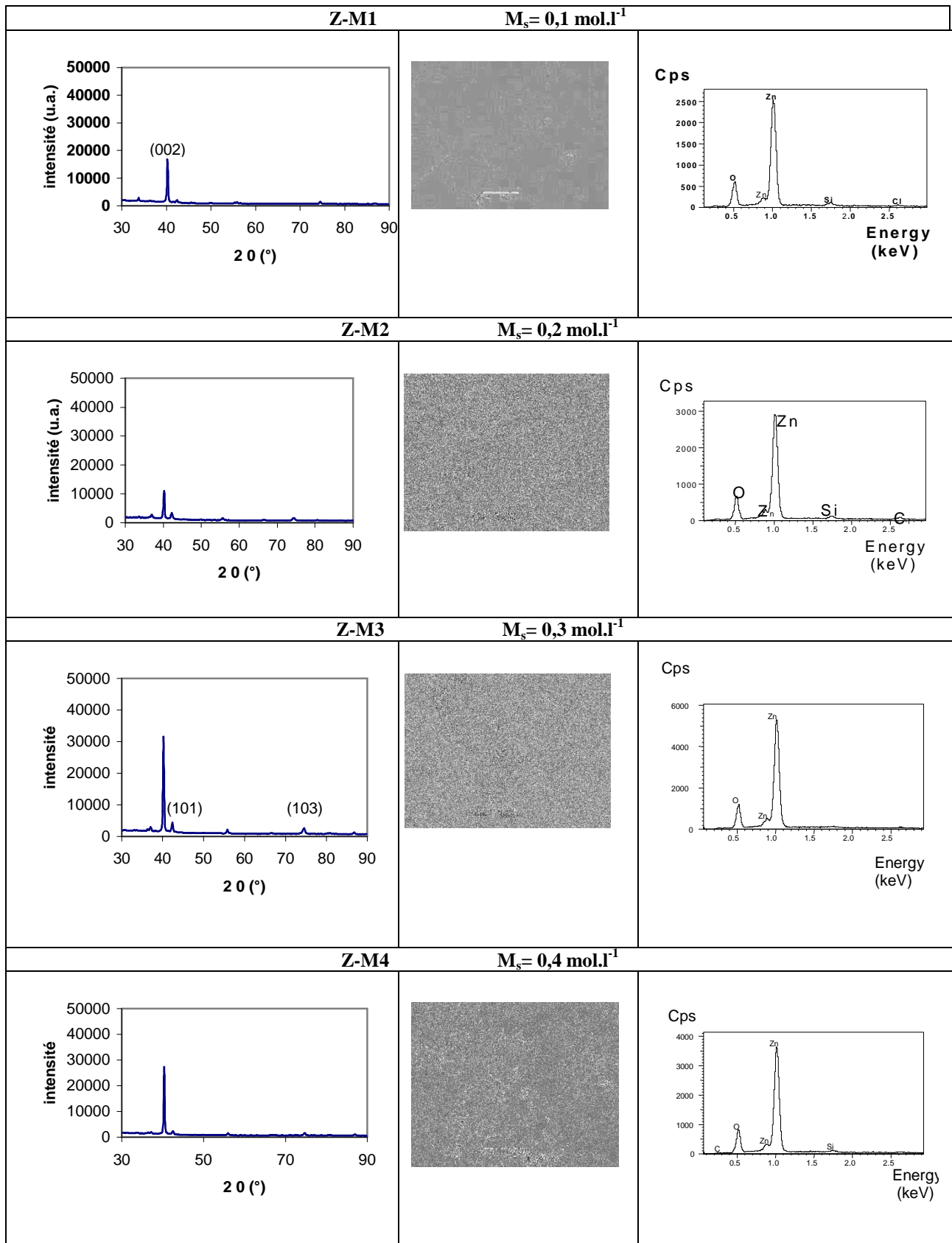


Figure 4.3 : Spectres DRX, Micrographies MEB et spectres EDS correspondants, pour des couches de ZnO de la série 1 (tableau 3.1) à des molarités de solution différentes.

4.2.1.2 Effet du temps de déposition :

Les micrographies MEB des surfaces de quatre échantillons de cette série et les spectres EDS de leur composition chimiques, ainsi que les spectres XRD correspondants, sont représentés sur la figure 4.4.

Les observations au MEB ont montré que les couches de ZnO sont relativement denses. Elles avaient des défauts de surface sous forme de microparticules, surtout celles déposées avec une durée plus longue et qui correspondent à celles les plus épaisses. Les analyses EDS ont montré que ces particules ont la même composition que la couche, il s'agit donc de cristaux de ZnO n'ayant pas la même orientation cristalline que le reste de la couche. La présence de ces particules contribue à l'augmentation de la rugosité des surfaces des films.

Les couches sont bien cristallisées selon l'orientation (002) à $40,2^\circ$. On peut voir que l'intensité de ce pic croit avec l'augmentation du temps de dépôt, c-à-d de l'épaisseur du film. Un autre pic important, et avec le même aspect apparaît, (103) à $74,6^\circ$; d'autres pics secondaires apparaissent aussi : (100) à $36,4^\circ$, (101) à $43,4^\circ$, (102) à $56,8^\circ$ et (004) à 86° qui confirment la présence des particules de ZnO sur la surface, ayant des différentes orientations.

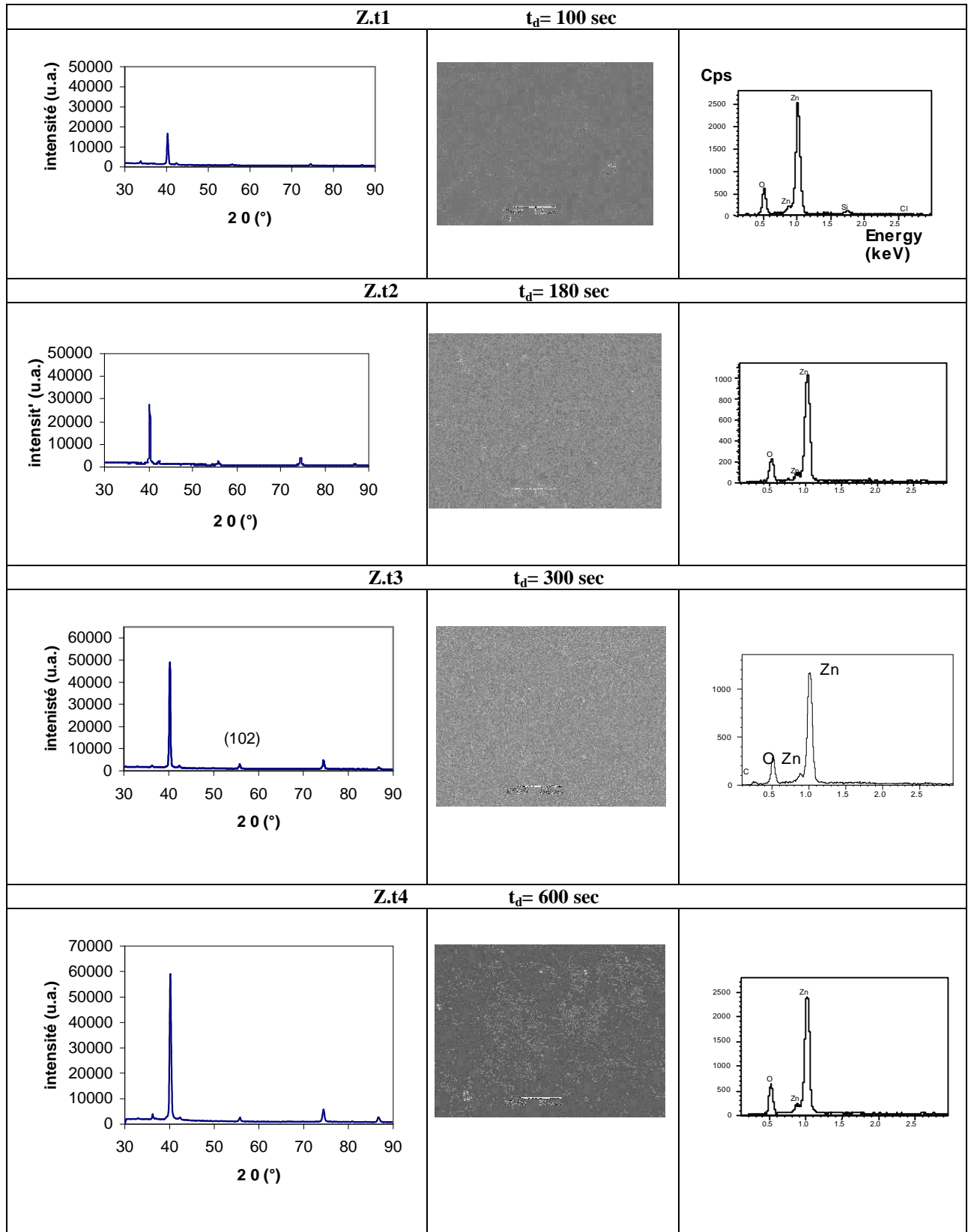


Figure 4.4 : Spectres XRD, Micrographies MEB et spectres EDS correspondants, pour des couches de ZnO de la série 2(tableau 3.1) pour des différents temps de dépôt.

4.2.1.3 Effet de la nature de la solution de base :

La solution de base utilisée usuellement dans notre laboratoire pour le dépôt des couches de ZnO par SP est constituée de chlorure de zinc. Afin d'étudier l'influence de type de précurseurs, on a changé ZnCl_2 par le nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), en gardant les mêmes conditions expérimentales ($T_s=450^\circ\text{C}$, $M=0,1 \text{ mol/l}$, $t_d=10 \text{ min}$), tableau 3.1. Les résultats des analyses de cette dernière couche sont représentés sur la figure 4.5.

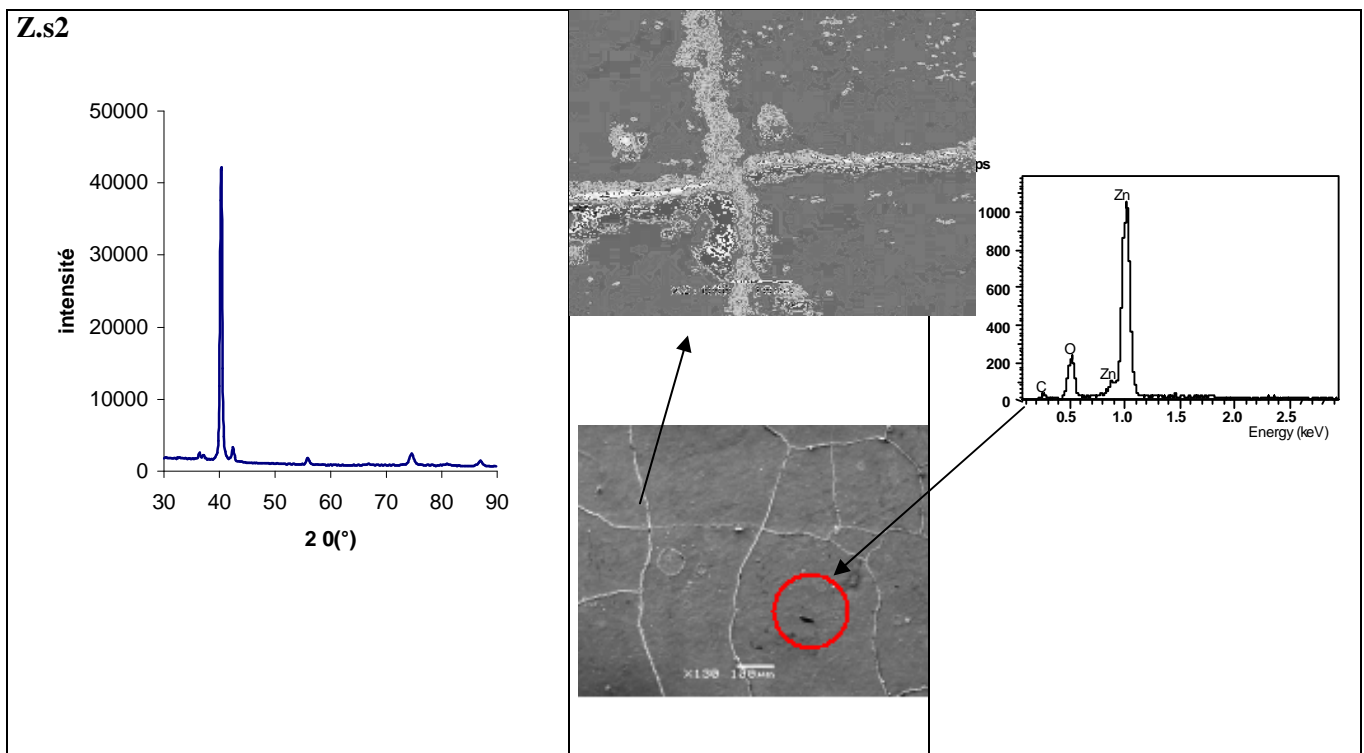


Figure 4.5 : Spectre XRD, Micrographies MEB et spectre EDS correspondant, pour la couche de ZnO déposée à partir de la solution de nitrate de zinc (série 3; tableau 3.1).

Les analyses par DRX n'ont montré aucune différence significative entre les deux couches obtenues à partir de deux types de solutions. Par ailleurs, l'intensité du pic (002) de film élaboré à partir de nitrate de zinc est moins intense que celle relative au film élaboré par ZnCl_2 .

Comme le montre le spectre EDS, la couche révèle des traces de carbone. L'observation au MEB confirme aussi l'existence du carbone qui se trouve sur la surface du film de ZnO ; cela est probablement dû à la contamination provoquée par la manipulation.

A l'inverse des couches préparées avec du ZnCl_2 et qui ne présentent aucune anomalie structurale en surface nous remarquons que celles obtenues par la solution de nitrate de zinc montrent clairement une morphologie différente qui contient, en surface, des lignes de d'orientations assez particulières pouvant, probablement, être des nanotubes [103,104,105]. Ces derniers constituent, à l'heure actuelle, un nouveau domaine de recherche très prometteur pour le développement de divers domaines industriels tels que l'opto-électronique, surtout dans les nano lasers travaillant dans l'U.V et cela à cause de la présence d'un exciton ayant une énergie de 60 meV. Notons que cette observation peut nous ouvrir une brèche sur un autre sujet de recherche qui mérite d'être creusé.

4.2.1.4 Effet de la température de substrat:

Suite aux différents tests préliminaires effectués sur notre système, il s'est avéré que les films préparés sur des substrats en verre chauffés à des températures supérieures à 350 °C étaient physiquement stables et ont eu une très bonne adhérence. Sur ces couches, aucun ébrèchement ou décollement n'a été observé, même lorsque les films ont été trempés dans des dissolvants d'acétone et d'alcool pendant longtemps. Par ailleurs, les couches préparées à des températures inférieures à 350 °C n'adhèrent pas au substrat et ne présentent aucune stabilité mécanique parce que la température utilisée n'était pas suffisante pour la décomposition totale de chlorure de Zinc et, par conséquent, le film obtenu est formé d'un mélange de ZnO et de ZnCl_2 . Ceci explique la mauvaise adhérence car le chlorure de zinc, en contact avec l'air, reste sous forme de liquide.

D'après M. Bender et al. [22], les couches déposées avec des températures de substrat en dessous de 300 °C sont amorphes, alors que celles développées aux températures au-dessus de 300 °C sont cristallines.

Dans notre étude, seule la température du substrat est variée de 450 °C à 550 °C tandis que les autres paramètres de dépôt sont gardés constants (tableau 3.1).

4.2.1.4.1 Analyse par EDS :

Les spectres EDS de la composition chimique des couches sont représentés sur la figure 4.6.

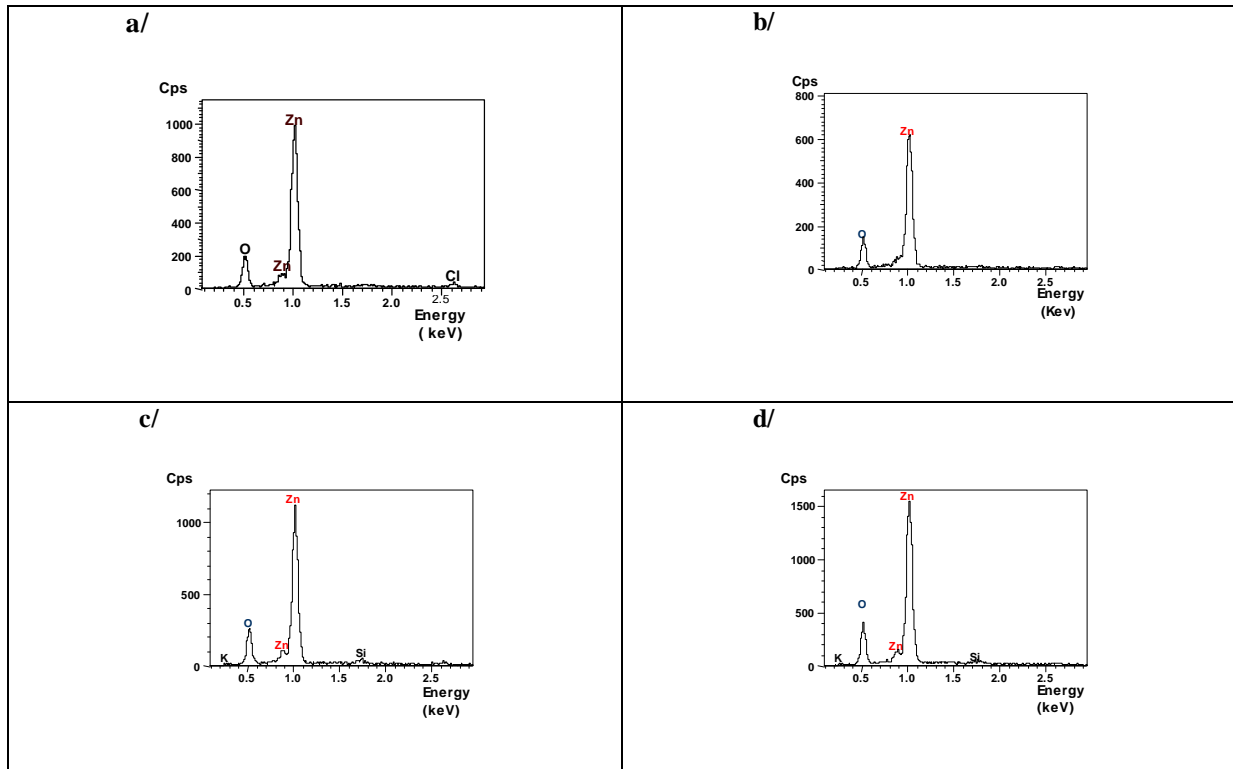


Figure 4.6 : les spectres EDS des couches de ZnO (série 4) déposées à différentes températures de substrat : a/ $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, b/ $T = 470\text{ }^{\circ}\text{C}$, c/ $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, d/ $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$.

On constate la présence des pics caractéristiques des éléments fondamentaux O et Zn. Les autres éléments détectés sous forme de traces, avec de faibles quantités, sont le Si et K qui appartiennent au substrat de verre. On peut aussi voir dans le premier échantillon la présence du pic de Cl, élément qui appartient aux précurseurs dissous dans l'eau (ZnCl_2) et qui persiste. Ceci indique que la décomposition de la solution n'est pas complète.

4.2.1.4.2 Analyse par MEB et XRD:

Les micrographies MEB des surfaces des quatre couches étudiées, ainsi que les spectres XRD correspondants sont présentés dans la figure 4.7.

Les observations au MEB ont montré une rugosité élevée de toutes les surfaces de ces couches de ZnO. Les morphologies extérieures indiquent aussi une distribution uniforme (homogène) du matériau déposé présentant des microparticules dont la densité et la taille évoluent avec la température de substrat, ce qui est aussi traduit par l'apparition de nombreux pics secondaires de diffraction. On remarque que la taille de ces microparticules est maximale pour la température 470°C, au-delà de cette valeur leurs dimensions sont relativement réduites et pour 550°C la surface présente une texture presque homogène.

Toutes les couches de ZnO déposées sont cristallines, préférentiellement orientées selon la direction de croissance \bar{c} perpendiculaire aux plans (002), pour laquelle l'axe est perpendiculaire au substrat. On constate aussi que les intensités maximales augmentent avec la température. Simultanément, le pic de diffraction correspondant aux plans (103) commence à apparaître sur les spectres XRD, et progresse au fur et à mesure que T_s augmente. Cette dernière constatation est pareille pour d'autres pics secondaires.

La température du substrat est le principal élément qui fournit de l'énergie au processus de dépôt des couches de ZnO par SP. Etant donné que le plan cristallographique (002) le plus dense du ZnO est celui qui correspond à l'énergie de formation minimale. Lorsque l'on fait croître T_s , on fournit donc plus d'énergie au flux des particules liquides arrivants sur le substrat et en forment la couche en question. Ceci pourrait donc expliquer pourquoi à basse température, lorsque peu d'énergie est fournie au système, le ZnO croît selon le plan à énergie minimale; puis, lorsque plus d'énergie est fournie au système, le ZnO arrive à croître selon les plans qui nécessitent un peu plus d'énergie de formation.

Enfin, lorsque on augmente d'avantage l'énergie fournie au substrat, le ZnO peut croître selon de multiples plans de croissance ayant des énergies de formation supérieures, c'est le cas de l'apparition des autres pics de diffraction.

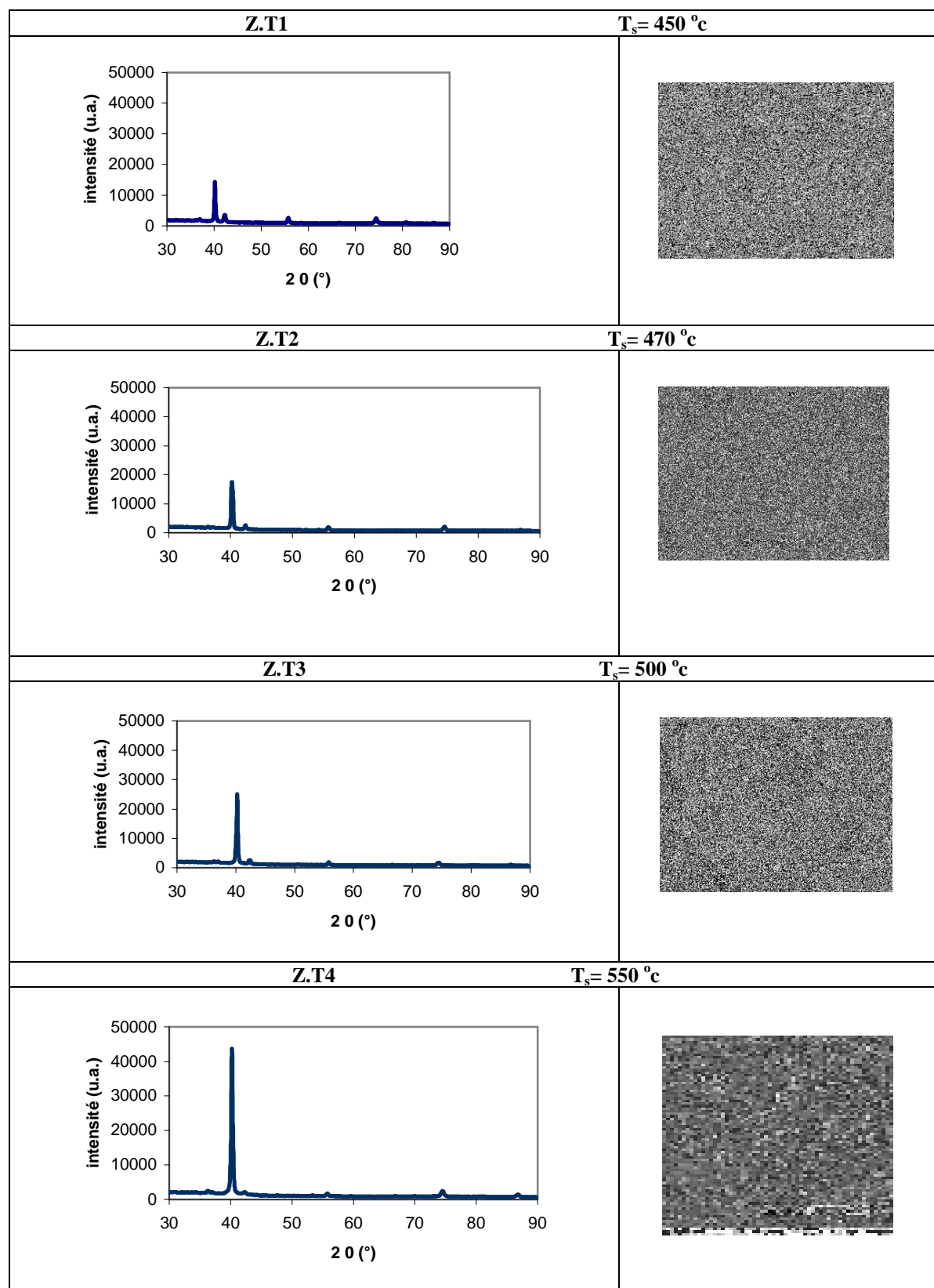


Figure 4.7 : Micrographies MEB et spectres XRD correspondants, pour des couches de ZnO de la série 4 (tableau 3.1) à des températures de substrat différentes.

4.2.2 INFLUENCE DES PARAMETRES DE DEPOT SUR LA VITESSE DE CROISSANCE:

Le taux de la croissance (vitesse de dépôt) est déterminé à partir de l'épaisseur de la couche et du temps de dépôt t_d .

4.2.2.1 Effet de la molarité :

Sur la figure 4.8 nous montrons l'évolution de l'épaisseur des couches ZnO en fonction de la concentration du précurseur dans la solution. On constate qu'une augmentation de la concentration à une température de substrat constante (450 °C) a eu comme conséquence une augmentation quasi linéaire de l'épaisseur du film. Ce dernier passe de 0,3 à 0,9 μm lorsque la molarité augmente de 0,1 à 0,4 mole/l. Cependant, la concentration de Zinc est un paramètre fondamental qui commande la vitesse de croissance.

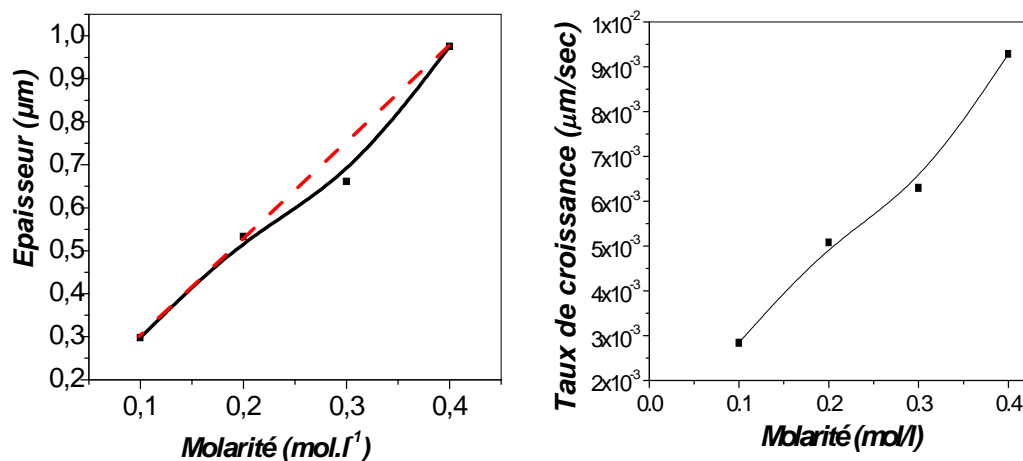


Figure 4.8 : Evolutions de l'épaisseur et de la vitesse de croissance des films ZnO en fonction de la molarité de la solution de départ ($\text{ZnCl}_2, \text{H}_2\text{O}$).

4.2.2.2 Effet du temps de déposition :

Le tableau 4.1, récapitule les temps de dépôt (t_d) mis pour la préparation des échantillons de cette série, leurs épaisseurs (d) mesurées, ainsi que leurs vitesses de croissance (d/t_d). Dans le processus de dépôt on signale que le flux des gouttelettes, pour chaque couche, est réalisé de manière continue.

Tableau 4.1 : Valeurs des épaisseurs et des vitesses de croissance des couches ZnO.

<i>Echantillon</i>	<i>Temps de dépôt (t_d) sec</i>	<i>L'épaisseur (d) μm</i>	<i>Vitesse de croissance (A/sec)</i>
t1	105	0,298	28.4
t2	180	0,315	17.5
t3	300	0,455	15.2
t4	600	0,529	8,81

Les évolutions de l'épaisseur (d) et de la vitesse de croissance des couches de ZnO, en fonction du temps de dépôt (t_d), sont représentées sur la figure 4.9. Comme on le constate, l'épaisseur déposée est croissante avec le temps t_d . Ce résultat a été signalé par Malle Krunk et al. [84] tout en supposant une allure quasi linéaire.

En revanche, on peut distinguer que la vitesse de croissance se comporte de manière différente avec le temps de déposition. Elle est toujours décroissante mais avec deux pentes différentes. La première partie de la courbe indique que la chute du taux de croissance du ZnO est rapide au début du dépôt et par la suite, elle devient plus lente avec une pente constante. Il est fort probable que dans la phase initiale ($\sim 3\text{min}$) de la croissance, les molécules de ZnO ne recouvrent pas uniformément la surface du substrat. La dernière partie montre que le processus de nucléation qui est traduit par la vitesse de dépôt a atteint un régime stationnaire.

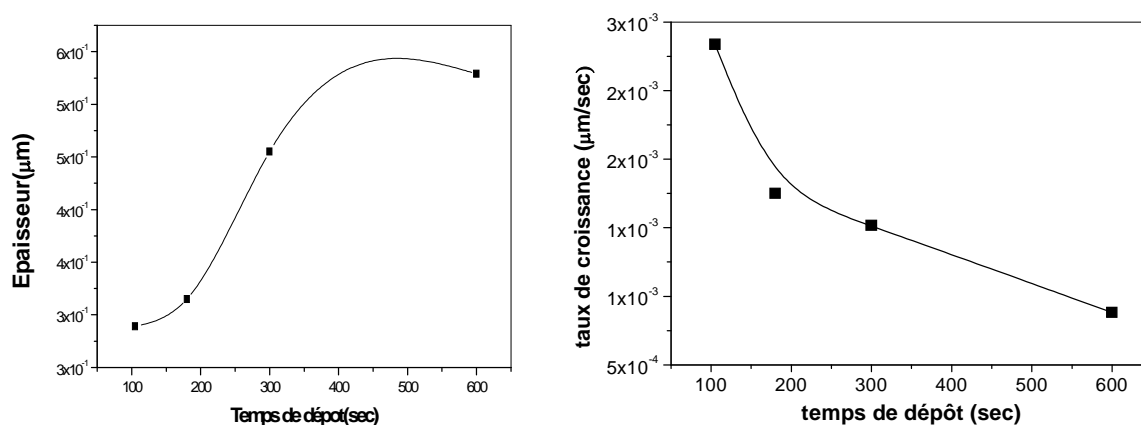


Figure 4.9 : Les évolutions de l'épaisseur (d) et de la vitesse de croissance des couches de ZnO, en fonction du temps de dépôt (t_d).

4.2.2.3 Effet de la nature de la solution de base :

L'échantillon obtenu par la solution de nitrate est moins épais ($d_{s2} = 0,399 \mu\text{m}$) que celui déposé par la solution de chlorure de zinc ($d_{s1} = 0,529 \mu\text{m}$), cela est certainement dû à la contribution de plusieurs facteurs physico-chimiques entrant dans les mécanismes de croissance du film, comme le type de la solution (viscosité, densité, tension superficielle, réactivité,...), l'effet aérodynamique et la volatilité de la solution d'une part et, avec des molarités égales, la concentration du zinc dans la solution de nitrate est plus faible que celle dans la solution du chlorure de zinc d'autre part.

Les concentrations de zinc dans les deux solutions utilisées sont :

50% S1 (Chlorure de zinc) $\{C_{\text{Zn}}(\text{S1}) = M_{\text{Zn}} / M_{\text{ZnCl}_2} = 65,37 / 136,29 = 0,50\}$.

22% S2 (Nitrate de zinc) $\{C_{\text{Zn}}(\text{S2}) = M_{\text{Zn}} / M_{(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})} = 65,37 / 297,48 = 0,22\}$.

4.2.2.4 Effet de la température de substrat:

Les évolutions de l'épaisseur et de la vitesse de croissance, en fonction de la température du substrat (T_s), sont représentées sur la figure 4.10.

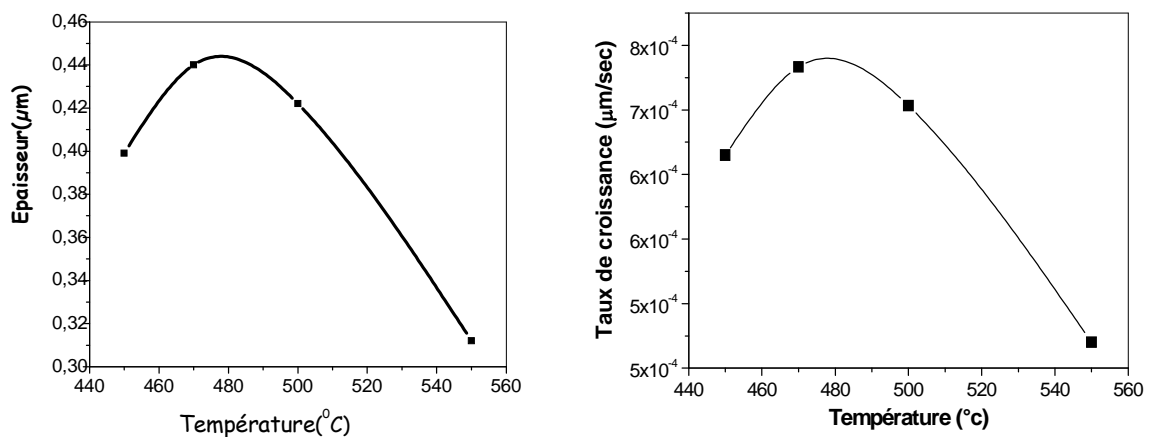


Figure 4.10 : Evolutions de l'épaisseur (d) et de la vitesse de croissance en fonction de la température du substrat (T_s).

Les variations, en fonction de la température du substrat, de l'épaisseur (**d**) et de la vitesse de croissance (**v**) des couches sont très similaires. Dans chacune des deux courbes, on peut distinguer deux parties ; la première où **d** et **v** augmentent régulièrement avec T_s jusqu'à 470°C. Cette croissance des deux paramètres est, probablement, due à l'augmentation de la cinétique des réactions chimiques à la surface de croissance. En effet, l'énergie thermique disponible augmente avec la température et a pour effet d'accélérer ces réactions chimiques. Cette observation signifie donc que les hauts taux de dépôts sont atteignables dans cet intervalle de température (470-500°C).

Dans la deuxième partie de la courbe ($T_s > 480^\circ\text{C}$), on constate une diminution des paramètres étudiés avec l'accroissement de la température de dépôt est-ce malgré le fait que la cinétique de la réaction formant le ZnO devrait augmenter avec la température. Cela peut être expliqué par une diminution dans la masse transportée jusqu'au substrat chauffée à des températures élevées. Cette diminution de **d** et **v** est provoquée par l'accroissement, avec la température, du flux convectif ascendant de l'air chaud qui dévie les fines gouttelettes de leur trajectoire vers le substrat et augmente aussi leur taux de re-évaporation d'où cette chute de la vitesse de déposition.

En résumé, la vitesse de dépôt est maximale pour une température de substrat autour de 470°C.

4.2.3 INFLUENCE DES PARAMETRES SUR LES PROPRIETES OPTIQUES:

La transmission est un paramètre permettant de mesurer la qualité des films ZnO, elle doit être maximale dans le visible. Il est généralement admis que la transmission de ce matériau s'annule en dessous d'une longueur d'onde d'environ 365nm. Cette coupure correspond au gap optique du ZnO, qui est de l'ordre de 3,3 eV.

4.2.3.1 Effet de la molarité :

La figure 4.11, illustre la transmittance des couches déposées avec différentes concentrations de ZnCl_2 (série 1 tableau 3.1), en fonction de la longueur d'onde. On constate que la transmittance augmente avec la diminution en molarité de la solution. On peut expliquer ce résultat par la croissance de l'épaisseur du film provient de l'augmentation du nombre des molécules (loi de Beer-Lambert).

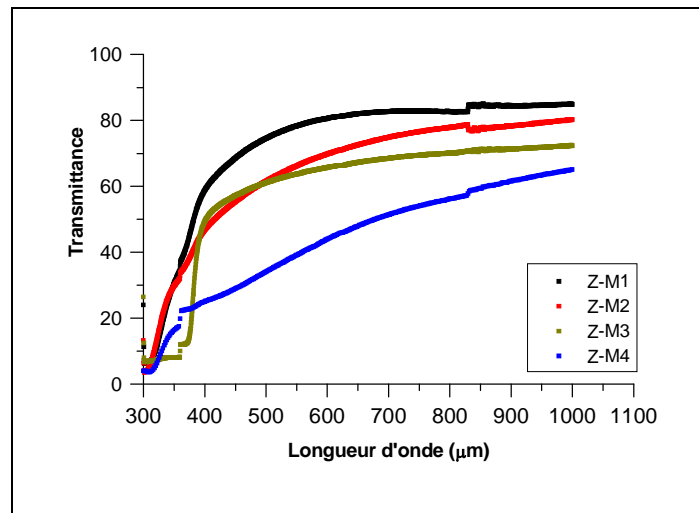


Figure 4.11 : Variation des courbes de transmission des couches déposées avec différentes molarités de la solution (M).

On observe également qu'à une concentration plus élevée de la solution, au-delà de 0,1 Mol/l, il y'a un changement de la couleur du film (moins clair), indiquant l'insuffisance de l'oxygène dans le matériau ZnO déposé, même observation a été signalé par Lokhande et al.[31].

4.2.3.2 Effet du temps de déposition :

Les spectres de la transmittance, en fonction du temps de dépôt, sont présentés sur la figure 4.12. Il est clair que cette diminution de la transmittance, observée lorsque le temps de dépôt augmente, est principalement due à l'influence de l'épaisseur qui augmente aussi avec le temps de déposition. Cependant, la transmittance moyenne des échantillons t1 et t2 est presque la même, elle est de l'ordre de 80%.

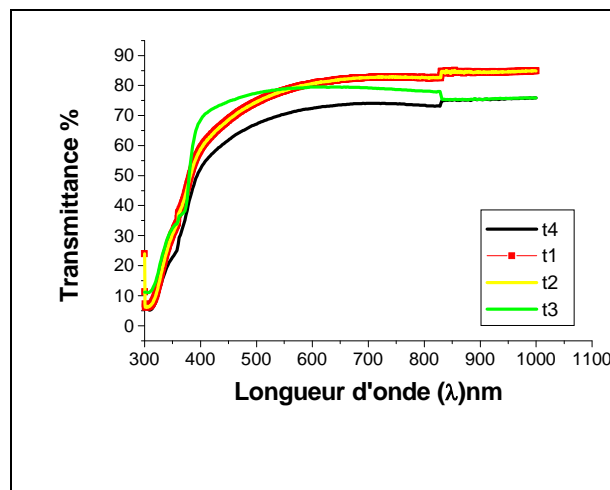


Figure 4.12 : Courbes de transmission des couches ZnO en fonction du temps de dépôt (t_d).

4.2.3.3 Effet de la nature de la solution de base :

Les spectres de la transmittance relative aux deux couches déposées à partir de solutions de base différentes, $ZnCl_2$ et $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, sont représentés sur la figure 4.13. La transmittance moyenne pour les deux échantillons, est presque la même, le film obtenu à partir de la solution de chlorure est un peu plus transparent que l'autre film. Cette propriété optique du film semble être relativement indépendante du type de la solution de départ.

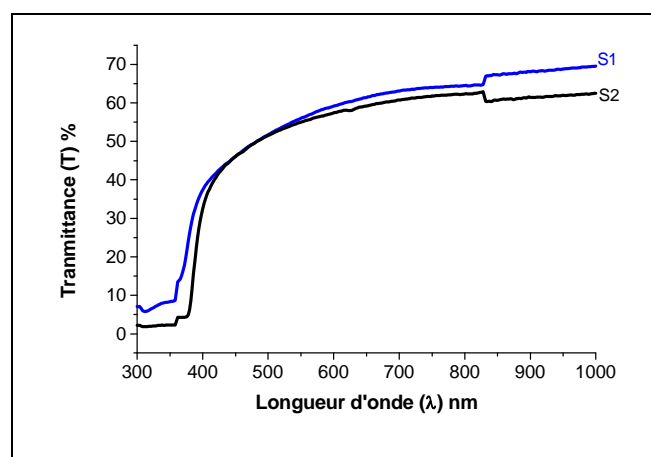


Figure 4.13 : Courbes de transmission de films ZnO selon le type des précurseurs de la solution initiale, chlorure de zinc : (S1), nitrate de zinc :(S2).

4.2.3.4 Effet de la température de substrat :

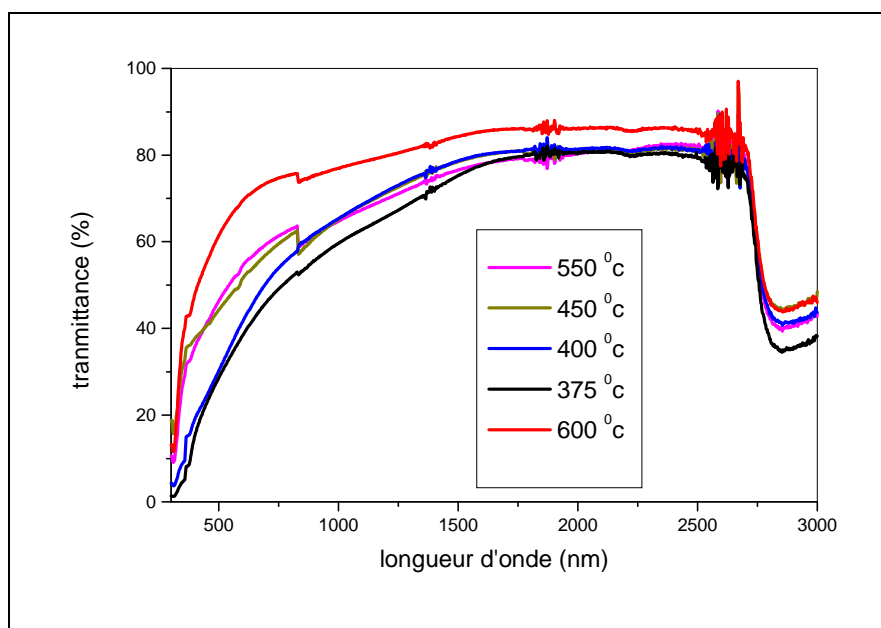


Figure 4.14 : Courbes de transmission en fonction de la température du substrat, pour la série 5 (tableau 3.1).

Les variations des courbes de transmission, des échantillons de la série 5 (tableau 3.1), en fonction de la température du substrat sont représentées à la figure 4.14. Notons que ces couches sont plus épaisses que celles de la série 4 du même tableau (temps de déposition plus long); c'est pour ça que la transmittance optique n'atteint pas de grandes valeurs mais ce qui nous intéresse ici c'est l'influence de la température.

La transmittance optique moyenne de ces films est de l'ordre de 75%. Les films déposés à basses températures de substrat ont une transparence optique relativement faible mais qui s'améliore avec l'accroissement de la température de substrat. Nous remarquons également que la température de substrat a pour effet d'élargir la fenêtre optique (gap optique) de transmission vers les petites longueurs d'ondes ($\lambda < 500\text{nm}$).

Les films élaborés avec des températures plus hautes que 450 °C sont plus transparents, bien qu'ils soient plus minces. Cette augmentation de la transmittance optique avec la température dans cette zone de la température est attribuée à la diminution de l'épaisseur de film, à l'augmentation de l'homogénéité structurale et à la cristallinité. Cette amélioration de la qualité optique avec T_s est une conséquence de la stœchiométrie du réseau des films.

4.2.4 INFLUENCE DES PARAMETRES SUR LES PROPRIETES ELECTRIQUES:

Pratiquement, les films ZnO sont toujours de type n dû à ses défauts originaux créés pendant la préparation car la non stœchiométrie cause une grande variation dans la conductivité électrique du film de ZnO.

Le matériau stœchiométrique est un semi-conducteur intrinsèque ayant un gap minimal de 3.1 eV. Les techniques usuelles de fabrication donnent, en général, du ZnO ayant une conductivité de type n qui est produite par les atomes de zinc en position interstitiel ou par les lacunes d'oxygène dans les couches de ZnO.

Le gap optique E_g est l'un des propriétés importantes du matériau qui constitue un critère fondamental à son choix lorsqu'il s'agit d'une application technologique particulière. Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs du gap optique ($E_{gap} \sim 3.2$ eV) rapportées par la littérature [106]. Nos valeurs des énergies de gap sont estimées situées entre 3.24 et 3.48 eV comme montré dans le tableau 4.2 ci-dessous,

4.2.4.1 Effet de la molarité :

Les valeurs respectives aux gaps obtenues par le tracé de $(\alpha hv)^2$ en fonction (hv) ; sont reportées dans le tableau 4.2. Comme montré sur la figure 4.15, l'accroissement du gap optique avec la molarité est due à l'augmentation des porteurs libres car, avec l'augmentation de la concentration de la solution, il y'a plus d'atomes de zinc en position interstitiel, c'est ce qui génère plus d'électrons libres, d'où l'augmentation de E_g . On constate aussi (figure 4.16) qu'il y'a une réduction de la résistivité électrique. Les évolutions de ces deux paramètres avec la molarité sont en bon accord avec les mesures.

Tableau 4.2 : Valeurs du gap en fonction de la molarité.

Echantillons	Molarité	E_g (eV)
M1	0,1	3,25
M2	0,2	3,38
M3	0,3	3,40
M4	0,4	3,42

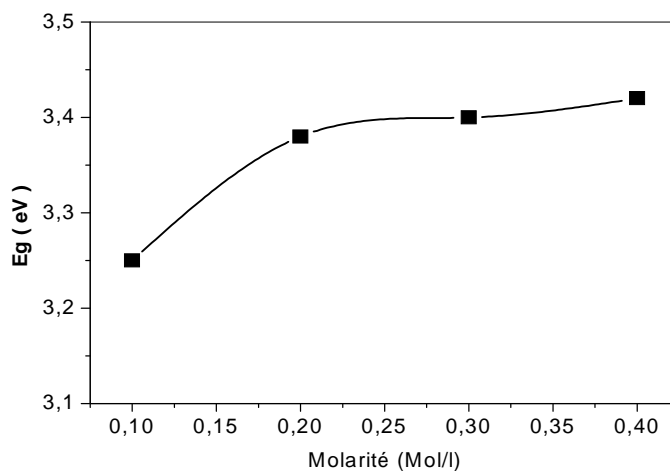


Figure 4.15: Variation du gap optique en fonction de la molarité de la solution.

Sur la figure 4.16, on observe que pour la molarité de 0,3 mol/l, la résistivité du film passe par un minimum. Comme nous l'avons signalé ci-dessus, cette diminution de la résistivité électrique avec la molarité peut être attribuée à l'augmentation des sites réguliers dans le réseau qui sont disponibles pour les atomes de Zn. En effet, lorsque le zinc en position interstitiel ou les lacunes d'oxygène dans le film augmentent, il se produit une diminution de la résistivité électrique. Sachant que la résistivité électrique est en rapport avec le degré de cristallisation qui, dans notre analyse par DRX, est traduit par l'évolution de l'intensité du pic (002).

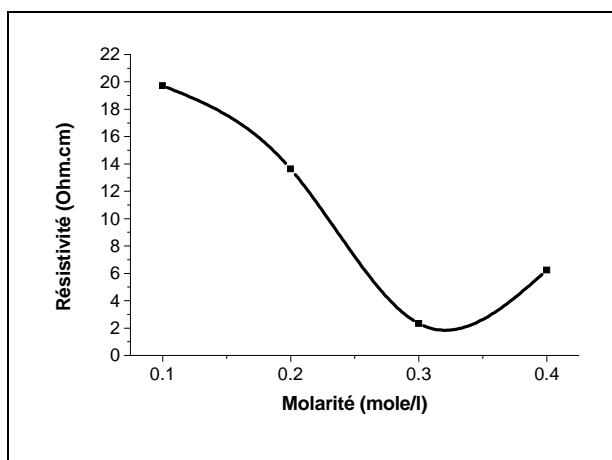


Figure 4.16 : Variation de la résistivité (ρ) du film ZnO, en fonction de la molarité de la solution de départ.

Ce phénomène peut être attribué à l'augmentation, avec la molarité, dans la cristallisation de la couche déposée (figure 4.7). Ceci est en bon accord avec les mesures du gap (figure 4.15) ou nous avons rapporté que le gap augmente (effet de Burstein-Moss).

4.2.4.2 Effet du temps de déposition :

L'évolution de la résistivité en fonction du temps de dépôt est présentée sur la figure 4.17. Pendant la première phase de dépôt (les trois premières minutes), la résistivité (ρ) diminue rapidement jusqu'à des valeurs très petites pour rester, par la suite, relativement stable à des valeurs proches de l'unité. Nous attribuons cette chute à un déficit d'oxygène (lacune d'oxygène) au début de la formation de la couche qui peut être due au fort apport énergétique transféré par la surface du substrat aux gouttelettes provoquant ainsi une évaporation rapide du chlore sans laisser le temps nécessaire aux atomes de zinc de réagir avec l'oxygène de l'air.

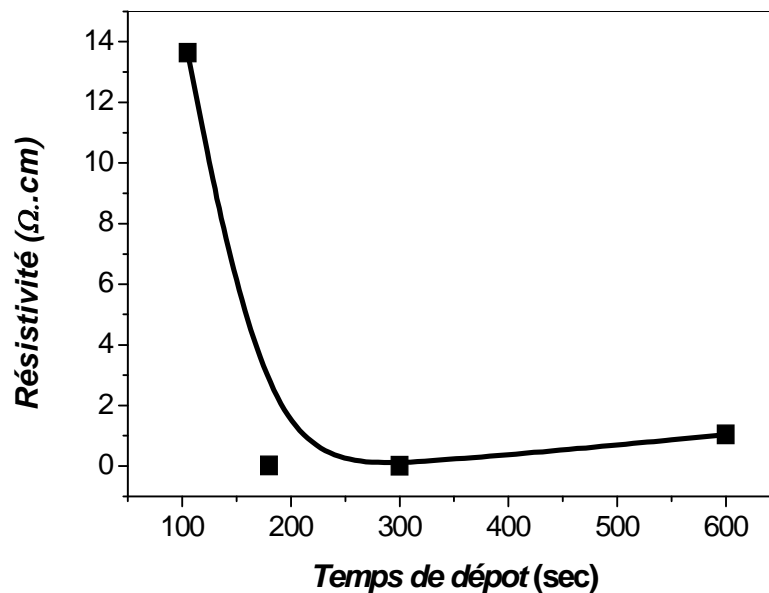


Figure 4.17 : Variation de la résistivité (ρ) du film ZnO, en fonction du temps de dépôt.

Les valeurs du gap obtenues par le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction $(h\nu)$; sont reportées dans le tableau 4.3. Les valeurs (3.2-3.4eV) sont comparables à celles données par d'autres auteurs. La valeur du gap croît avec le temps de dépôt, donc avec l'épaisseur de la couche déposée. Comme il a été expliqué par l'effet Burstein-Moss, ce phénomène est lié à l'augmentation du nombre de porteurs majoritaires (électrons libres) qui caractérisent le type n du semi-conducteur à base de ZnO.

Tableau 43 Valeurs de gaps en fonction du temps de dépôt.

Echantillon	Eg (eV)
Z-t1	3,25
Z-t2	3,39
Z-t3	3,43
Z-t4	3,42

4.2.4.3 Effet de la nature de la solution de base :

Le tableau 4.4, résume les épaisseurs (d), les valeurs du gap optique et de la résistivité électrique de deux films de ZnO ou chacun est préparé avec une solution de base différente. La première (S1) est à base de chlorure de zinc mais la seconde (S2) est à base de nitrate de zinc. Les autres paramètres expérimentaux d'élaboration des deux couches sont maintenues identiques : une molarité égale à 0.1 mol/l, une pression d'injection de 1.5 bar, un temps de déposition de 600 secondes et une température de substrat égale à 450°C.

Tableau 4.4 : Tableau comparatif des résultats du gap optique (Eg) et de la résistivité (ρ) de deux couches de ZnO obtenues avec deux précurseurs différents.

Echantillon	Epaisseur (d) μm	Gap d'énergie (E _g) eV	Résistivité (ρ) $\Omega\cdot\text{cm}$
S1 → (ZnCl ₂)	0,529	3,42	01,04
S2 → (Zn(NO ₃) ₂)	0,449	3,33	30,40

D'une façon générale, on signale que la résistivité élevée des couches minces de ZnO obtenues est due à l'influence des frontières de grain. C'est-à-dire, que pendant le dépôt des films, l'incorporation d'oxygène aux frontières des grains crée des barrières de potentiel dans ces régions. Ces dernières produisent un effet négatif sur les processus de conduction [12], C'est peut être le cas ici.

4.2.4.4 Effet de la température de substrat :

Nous nous sommes intéressés notamment à l'étude de la résistivité électrique des couches de ZnO en fonction de la température du substrat (T_s). La variation de ρ est représentée sur la figure 4.18. On remarque une diminution de ce paramètre jusqu'à une valeur d'environ $10 \Omega \cdot \text{cm}$, puis elle augmente jusqu'à des valeurs plus élevées. Elle atteint, à 550°C , la valeur de $21 \Omega \cdot \text{cm}$.

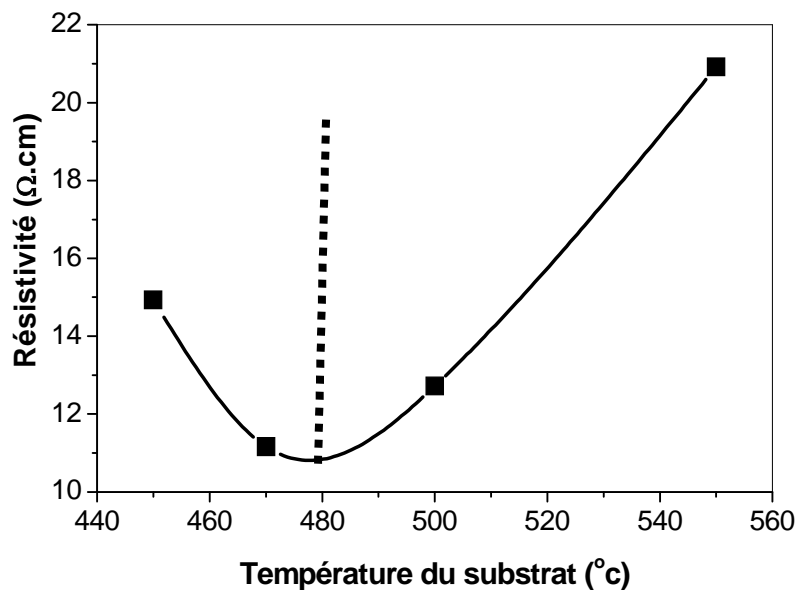


Figure 4.18 : Evolution de la Résistivité (ρ) des couches de ZnO, en fonction de la température du substrat.

Le facteur possible qui peut contribuer à la diminution initiale de la résistivité, est l'augmentation du nombre de défauts (lacunes de zinc) qui accompagne l'augmentation de la température de dépôt jusqu'à 480°C . Dans cette gamme ($T_s \leq 480^\circ\text{C}$), la température de

substrat est insuffisante pour permettre aux atomes de zinc de se déplacer dans le réseau et occuper des sites d'énergie minimale. En revanche, au-delà de 480°C, il y'a une meilleure organisation du réseau qui constitue le film en question et cause une réduction des lacunes car le dépôt, à des températures de substrat élevées, joue le rôle d'un recuit. Ce dernier cause, pendant la réaction de dépôt, une réduction des porteurs et le résultat apparaît donc sous forme d'un accroissement de la résistivité, une réaction plus complète et une amélioration dans la cristallinité de la couche.

Il est possible que cette augmentation est accompagnée par la diffusion d'alcalins vers les couches ; comme on a observé au spectres EDS qu'il y'a des traces de Si et K. Cette diffusion engendre une diminution de la couche effective à haute conductivité de type n, due à un dopage de type p produit par la migration d'éléments alcalins cités dans les sites interstitiels.