



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE MOHAMED KHIDER DE BISKRA
FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre:
Année: 2005

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de **Magister** en

PHYSIQUE

Option:

Physique des Semi-conducteurs et Matériaux Métalliques

Par

MAACHE MOSTEFA

Thème

***DEPOT ET CARACTERISATION DE COUCHES
MINCES DE ZnO PAR SPRAY PYROLYSE***

Soutenue le: 22/ 05/ 2005

Devant le Jury:

Président:	A. ZERARKA	Professeur	Univ. Biskra
Directeur de thèse:	N. ATTAF	M.C.	Univ. Constantine
Examineurs:	M.S. AÏDA	Professeur	Univ. Constantine
	A. BELGACEM BOUZIDA	M.C.	Univ. Batna
Invité	A. CHALA	M.A.C.C	Univ. Biskra

Dédicaces

A la mémoire de mon père,

"Prions Dieu, le tout-puissant, de l'accueillir dans son vaste paradis"

A ma mère pour ses énormes sacrifices,

A mes frères et mes soeurs,

à Youssef, à Maha,

à toute ma famille

et à toutes les autres merveilleuses personnes dans ma vie.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'électrodéposition de l'université de Biskra. Je remercie bien amicalement son directeur, Monsieur Ben Temmam El-Hachemi, de m'avoir accueilli, de l'efficacité de sa collaboration ainsi que pour l'intérêt qu'il a manifesté pour mon travail.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Mohamed Salah Aida, professeur à l'université de Constantine, de m'avoir accepté dans son équipe; sa grande connaissance de la physique des couches minces me fut d'une aide inestimable pour la compréhension du procédé spray pyrolyse. J'ai été très marqué par ses qualités professionnelles et humaines. Qu'il trouve ici, l'expression de ma profonde gratitude, j'aimerais également le remercier d'avoir accepté de juger ce manuscrit.

J'ai un grand plaisir à remercier Monsieur Zerarka Abdelouahab, professeur à l'université de Biskra, pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

J'adresse également toute ma reconnaissance à Monsieur Bouzida Belgacem Aissa, professeur à l'université de Batna, pour sa participation au jury.

Je voudrais remercier Monsieur Chala Abdelouahed, Chargé de cours à l'université de Biskra, sans lequel nous n'aurions pu faire les caractérisations de nos échantillons. Je mesure la chance d'avoir bénéficié de sa compétence et de son dynamisme. Je suis très sensible à l'honneur qu'il m'a fait pour sa participation au jury.

Cette étude a été effectuée sous la direction de Monsieur Nadhir Attaf ; maître de conférence à l'université de Constantine. Je suis très reconnaissant à lui d'avoir accepté de diriger cette thèse. Bien qu'il soit loin de Biskra, il a constamment guidé et encouragé ce travail. Ses conseils se sont toujours révélés judicieux, Ses remarques constructives m'ont été précieuses tout au long de la rédaction de ce mémoire.

Ce travail doit énormément à Monsieur Saad Rahmane, chargé de cours à l'Université de Biskra. Il m'a fait profiter, avec enthousiasme, de son expérience. Il a toujours su proposer les choix techniques et scientifiques adaptés à la résolution des problèmes que j'ai rencontré au cours de ce travail. Je l'en remercie sincèrement.

Je voudrais également remercier tous les membres des différents laboratoires que j'ai fréquentés durant ma thèse, plus particulièrement, Messieurs A. Mosbah, A. Chettah, R. Ben Mehia et A. Si Mozrag qui par leurs bonne humeur et leurs gentillesse m'ont permis de mener à bien ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur M. Rais et à tous ceux qui ont participé à la réalisation du montage expérimental: particulièrement, Messieurs A. Mohamed et D. Salah.

Par cette occasion, j'en profite également pour remercier mon collègue Z. Becer pour son aide et ses remarques judicieuses concernant ce manuscrit.
Un grand merci à toutes les personnes qui m'ont soutenu durant ces années. et un grand merci particulier à tous mes amis.

Enfin, J'adresse un géant merci à toute ma famille pour ses encouragements.

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	<i>I</i>
------------------------------------	----------

Chapitre 1 : Couches minces d'oxyde de zinc et Techniques de dépôts.

1.1 INTRODUCTION	2
1.2 TECHNIQUES DE DEPOSITION DES COUCHES MINCES	3
1.3 METHODES D'ELABORATION DES COUCHES DE ZnO	4
1.3.1 EVAPORATION.....	4
1.3.1.1 Définition	
1.3.1.2 Ablation laser.....	5
1.3.1.2.1 Principe	
1.3.1.2.2 Conditions d'expérience	
1.3.1.3 L'évaporation réactive	5
1.3.1.3.1 Principe	
1.3.1.3.2 Conditions d'expérience	6
1.3.1.4 L'évaporation directe à deux étapes.....	6
1.5.1.4.1 Principe et conditions	
1.3.2 PULVERISATION CATHODIQUE	6
1.3.2.1 Définition.....	
1.3.2.2 Magnétron DC.....	7
1.3.2.2.1 Principe	
1.3.2.2.2 Conditions d'expérience	
1.3.2.3 Pulvérisation radiofréquence.....	8
1.3.2.3.1 Principe	
1.3.2.3.2 Conditions d'expérience	
1.3.2.4 Pulvérisation réactive.....	8
1.3.2.4.1 Principe	
1.3.2.4.2 Conditions d'expérience	
1.3.3 SOL -GEL.....	9
1.3.3.1 Principe	
1.3.3.1 Conditions d'expérience	
1.3.4 DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR CVD.....	10
1.3.4.1 Principe	
1.3.4.2 Conditions d'expérience	
1.4 LES OXYDES TRANSPARENTS CONDUCTEURS (TCO)	11
1.5 L'OXYDE DE ZINC (ZnO)	12
1.5.1 LE CHOIX DU ZnO	12
1.5.2 LE CHOIX DU PROCEDE DE DEPOT.....	12
1.5.3 SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE DES PROPRIETES DE ZnO.....	13
1.5.3.1 Propriétés cristallographiques.....	13
1.5.3.2 Propriétés opto électriques.....	14
1.6 INFLUENCE DU PROCEDE SUR LES PROPRIETES DES COUCHES ZnO	15

Chapitre 2 : Mise au point du banc d'élaboration des couches ZnO par Spray pyrolyse

2.1 INTRODUCTION	18
2.2 DEFINITION	18
2.3 PRINCIPE GENERAL DU PROCEDE SPRAY	18
2.3.1 LES SOLUTIONS DE DEPART (SOURCE)	20
2.3.2. GENERATION DE GOUTTELETTES (TRANSPORT)	20
2.3.3. REACTION CHIMIQUE SUR LE SUBSTRAT (DEPOT)	21
2.4 MONTAGE EXPERIMENTAL UTILISE	22
2.4.1 ELEMENTS DU MONTAGE	23
2.4.2 PROCEDURE EXPERIMENTALE	23
2.4.3 LES PARAMETRES MODULABLES	24

Chapitre 3 : réalisation et caractérisations des dépôts

3.1 EXPERIMENTATION	27
3.1.1 PREPARATION DES SUBSTRATS	27
3.1.2 PREPARATION DES SOLUTIONS	28
3.1.3 DEPOSITION DES COUCHES	28
3.2 LES METHODES DE CARACTERISATION	30
3.2.1 MESURE DE L'ÉPAISSEUR	31
3.2.1.1 La profilométrie (mesures mécaniques)	31
3.2.1.1.1 Principe de profilométrie	
3.2.1.2 Les mesures optiques	32
3.2.2 MESURE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES	32
3.2.3 ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE X EN DISPERSION D'ÉNERGIE (EDS)	36
3.2.4 MESURE DES PROPRIÉTÉS STRUCTURELLES	37
3.2.4.1 Diffraction de rayons X	37
3.2.4.1.1 Principe	
3.2.4.2 Microscopie électronique à balayage	40
3.2.5. MESURE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES	41

Chapitre 4 : Résultats et discussions

4.1 INTRODUCTION	44
4.2 INFLUENCE DES PARAMETRES DE DEPOT SUR LES PROPRIETES DE ZnO	44
4.2.1 STRUCTURE ET COMPOSITION	44
4.2.1.1 Effet de la molarité	45
4.2.1.2 Effet du temps de déposition	48
4.2.1.3 Effet de la nature de la solution de base	50
4.2.1.4 Effet de la température de substrat	51
4.2.1.4.1 Analyse par EDS	52
4.2.1.4.2 Analyse par MEB et XRD	52
4.2.2 INFLUENCE DES PARAMETRES DE DEPOT SUR LA VITESSE DE CROISSANCE	55
4.2.2.1 Effet de la molarité	55
4.2.2.2 Effet du temps de déposition	55

4.2.2.3 Effet de la nature de la solution de base.....	57
4.2.2.4 Effet de la température de substrat.....	57
4.2.3 INFLUENCE DES PARAMETRES SUR LES PROPRIETES OPTIQUES	58
4.2.3.1 Effet de la molarité	58
4.2.3.2 Effet du temps de déposition	59
4.2.3.3 Effet de la nature de la solution de base	60
4.2.3.4 Effet de la température de substrat.....	61
4.2.4 INFLUENCE DES PARAMETRES SUR LES PROPRIETES ELECTRIQUES.....	62
4.2.4.1 Effet de la molarité	62
4.2.4.2 Effet du temps de déposition.....	64
4.2.4.3 Effet de la nature de la solution de base.....	65
4.2.4.4 Effet de la température de substrat.....	66
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	68
REFERENCES	71

Résumé

L'élaboration des couches minces par les techniques classiques nécessite des équipements énormes et spéciaux. Pour cette raison, le dépôt par spray pyrolyse se présente comme une méthode alternative ayant plusieurs avantages ; mise au point relativement simple, banc de dépôt non encombrant, non dangereux et surtout à bas prix et finalement donne des résultats satisfaisants.

Dans ce travail, nous nous sommes focalisés, plus particulièrement, sur la réalisation et l'optimisation d'un système de dépôt par spray pyrolyse d'un part et la caractérisation des films d'oxyde de zinc (ZnO) élaborés d'autre part. Pour cela, on a effectué différentes caractérisations afin d'optimiser les conditions d'élaboration de couches minces par cette technique. L'étude porte sur les effets des paramètres de dépôt tels que la concentration de la solution de départ, le temps de dépôt et la température du substrat sur la qualité des films.

Ces couches sont analysées par diverses techniques de caractérisation des matériaux. La diffraction des rayons X et le microscope électronique à balayage ont confirmé que ces films minces sont cristallins avec un état de surface rugueux. L'analyse EDS, nous a permis de vérifier la composition de ces films minces, La spectrophotométrie UV-VIS de ces films confirme qu'il est possible d'obtenir de bons films transparents de ZnO avec, en moyenne, une transmittance de $\sim 85\%$ dans le visible et un gap optique autour de 3,3 eV. Selon les paramètres de dépôt ; les mesures électriques effectuées sur les échantillons ont donné une résistivité électrique de l'ordre de $10^{-2}\Omega.cm$.

Mots-clés: *ZnO* ; spray pyrolyse ; couches minces, semi-conducteur ; caractérisation.

Abstract

The development of thin films by the traditional techniques requires enormous and special equipments. For this reason, the deposition by spray pyrolysis process is presented as an alternative method having several advantages; experimental set-up is relatively simple, banc not cumbersome, not dangerous and especially at low prices and finally gives good quality ZnO thin films.

In this work, we focused more particularly on the realization and the characterization of a system of deposition by spray pyrolysis and elaboration of ZnO films in addition. For that, we carried out various characterizations in order to optimize the experimental conditions of elaboration of thin films by this technique is to study the effects of these parameters in film quality; i.e. concentration of starting solution, deposition time and the temperature of the substrate.

These films are analyzed by several techniques of characterization. The x-rays diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) confirmed that these thin films are crystalline and with a rough surface state. EDS analysis enabled us to check the composition of the deposited material. UV-VIS spectrophotometry of these thin films confirms that it is possible to obtain a good transparent ZnO films with transparency of about 85% in the visible region. Films have a band gap around 3,3 eV. The electrical measurements were also studied, the resistivity is evaluated in the order of $10^{-2} \Omega.cm$.

Key words : ZnO; spray pyrolysis; thin films, semiconductor; characterization.