

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Mohammed Khider – Biskra –

N° d'ordre:



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

Filière de Physique

**Mémoire**

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique

**Option:**

**Physique des Matériaux**

**Par**

**AMEL DJADAI**

**Thème:**

**L'effet de l'amplitude d'onde ultrasonique sur les propriétés optiques et électriques des couches minces de ZnO déposées par spray ultrasonique**

Soutenu le:     /     / 2012

**Devant le Jury:**

<b>A. Zerarka</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Mohamed Khider- Biskra</b>	<b>Président</b>
<b>A. Attaf</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Mohamed Khider- Biskra</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>M.S.Aida</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Mentouri Constantine</b>	<b>Examineur</b>
<b>A. Chala</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Mohamed Khider- Biskra</b>	<b>Examineur</b>
<b>Am. Meftah</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Mohamed Khider- Biskra</b>	<b>Examineur</b>

## **DEDICACES**

Je dédie ce modeste travail de recherche:

A mon cher père.

A celle qui m'a donné son amour, sa tendresse et n'a pas hésité de m'aider: Ma chère maman.

A mon mari qui m'a soutenu.

A ma belle fleur, à la joie de mon âme: ma petite fille « Assola ».

A mes frères, ma sœur "mon ange sentinelle"

A toute ma famille.

A toutes mes amies.

A tous ceux et celles qui m'ont aidé de près ou de loin lors de la réalisation de ce travail.

## **Remerciements**

Premièrement, je remercie **ALLAH** le tout puissant de m'avoir accorder la volonté et le courage pour réaliser mon mémoire.

Un grand merci à mon directeur de travail de recherche, **M.ATTAF ABDALLAH**, Professeur à l'université de Biskra, d'avoir accepter de me prendre en charge et pour le temps consacrer dans ce travail, merci pour son soutien permanent et la confiance qu'il m'a accordée.

Je tiens à remercier Monsieur **A. Zerarka**: Professeur à l'université de Biskra, qui me fait l'honneur de présider le jury du mémoire.

Mes remerciements les plus élogieux à **M.A. Chala** 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.S.Aida** professeur à l'université **Mentouri Constantine**, d'avoir accepté de faire partie du jury.

Mes sincères remerciements à **Mlle Am. Meftah**, Professeur à l'université de Biskra, qui a bien voulu accepter de participer à la communauté du jury.

Je remercie **M.N.Attaf**, Professeur 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.

Je tiens vivement à exprimer mes remerciements à mes camarades **Hamida Belkasmi, derbali Ammar** et **Lamri Sabah** pour l'aide précieuse qu'elle n'a cessé de m'apporter tout le long de ce travail à travers ses conseils et son soutien.

Je tiens vivement à exprimer mes remerciements à mes camarades **Nadia Lehraki, Bouaichi Fouad** et **Othmane Mohamed** qui m'ont aidé et contribuer à la réalisation du ce travail de recherche.

# **Sommaire**

Dédicaces.....	i
Remerciements.....	ii
Sommaire.....	iii
<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>

## **Chapitre I: Couches minces d'Oxyde de Zinc et techniques des dépôts**

Introduction .....	3
I.1 Définition d'une couche mince .....	3
I.2 Quelques méthodes de dépôt des couches minces de ZnO.....	4
I.2.1. Dépôt chimiques en phase vapeur (CVD).....	4
I.2.2. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD).....	5
I.2.2.1. Evaporation sous vide.....	5
I.2.2.2. Ablation laser.....	6
I.2.2.3. Pulvérisation cathodique.....	7
I.3. Les oxydes transparents conducteurs:(TCO).....	8
I.3.1. Définition d'un TCO.....	8
I.4. L'oxyde de zinc (ZnO).....	9
I.4.1 Le choix du ZnO.....	9
I.4.2. Le choix de procédé.....	9
I.5. Bibliographiques de propriétés de ZnO.....	10
I.5.1. Propriétés cristallographiques.....	10
I.5.2. Propriétés électriques.....	12
I.5.3 .Propriétés optiques et luminescences.....	12
I.6. Les application du ZnO en couches minces.....	14
I.6.1. Application aux photopiles solaires.....	14
I.6.2. Applications optoélectroniques.....	16

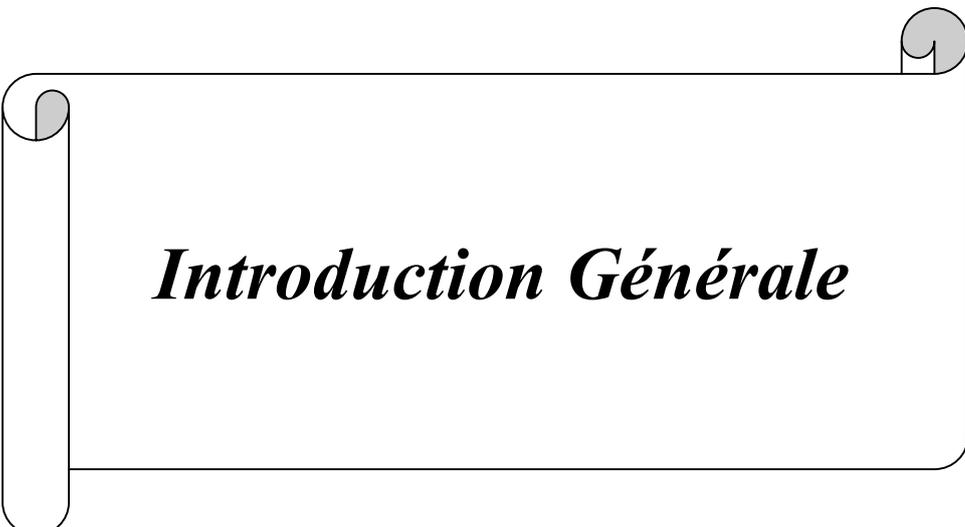
## **Chapitre II: Réalisation et caractérisation des depots**

Introduction.....	17
II.1. Principe général du procédé spray.....	17
II.1.1. solutions de départ (source).....	17
II.1.2. génération des gouttelettes (transport).....	18
II.1.3. Réaction chimique sur le substrat (dépôt) .....	19
II.2. La technique de spray ultrasonique.....	19
II.2.1. Pulvérisation ultrasonique des liquides.....	19
II.2.1.1. Les ondes ultrasoniques.....	20
II.2.2. Montage expérimental utilisé.....	21
II.2.2.1 Les éléments du montage.....	21
II.2.2.1.1 Etude générale du générateur ultrasonique .....	22
II.3. Procédure expérimentale.....	22
II.3.1. Choix du substrat de dépôt.....	22
II.3.2. Nettoyage des substrats.....	23
II.3.3. Préparation des solutions.....	23
II.4. L'acétate de zinc .....	23
II.4.1. Propriétés physiques .....	24
II.5. Conditions expérimentales.....	24
II.6. Procédure du dépôt.....	24
II.7 Les paramètres modulables.....	25
II.8. Les techniques de caractérisations.....	26
II.8.1. mesure des propriétés structurales.....	26
II.8.1.1 Diffraction des rayons x.....	26
II.8.1.2. Détermination des contraintes et de la taille des grains.....	29
II.8.1.3. Mesure de l'épaisseur par MEB.....	31
II.8.2. Mesure des propriétés optiques .....	33
II.8.2.1. La spectroscopie UV-visible-Nir.....	33
II.8.2.2. Détermination de l'épaisseur.....	36

II.8.2.3. Détermination de l'indice de réfraction.....	38
II.8.2.4 Détermination des coefficients d'absorption.....	38
II.8.2.5 Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach.....	38
II.8.2.6 L'ellipsométrie .....	40
II.8.3. Mesure des propriétés électriques.....	40
II.8.3.1. La technique de deux pointes.....	40
II.8.3.2. Mesure de la conductivité.....	41

## **Chapitre III: Résultats et discussions**

Introduction.....	43
III.1. Taux de croissance.....	43
III.2. Propriétés structurales.....	44
III.2.1. Taille des grains.....	45
III.2.2. Etude des contraintes.....	47
III.2.3. Caractérisation microstructurale.....	48
III.3. Propriétés optiques.....	48
III.3.1. Gap optique.....	48
III.3.2. Désordre (énergie d'Urbach).....	51
III.3.3. Indice de réfraction.....	52
III.4. Les propriétés électriques.....	53
III.4.1. Conductivité électrique.....	53
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>55</b>
<b>Références.....</b>	<b>57</b>



***Introduction Générale***

## **Introduction**

Le progrès social et économique de l'être humain repose donc sur l'énergétique de sorte que la demande d'énergie dans le monde ne peut que croître. A long terme, ce progrès réside donc dans l'exploitation de sources d'énergie renouvelable comme solaire. Pour assurer la transition des sources d'énergie fossile à des sources renouvelable exige, non seulement un rendement de conversion élevé mais aussi, de mettre en œuvre des procédés simples de fabrication de panneaux solaire photovoltaïque et à grande échelle. C'est dans cet objectif que se situe notre sujet de recherche et qui concerne le développement et la mise au point d'une technologie facile qui permet d'élaborer des couches minces d'oxydes comme le ZnO. Sachant que les propriétés optiques et électriques de ce matériau sont très intéressantes pour la production de cellules photovoltaïques à grande échelle tout en gardant les coûts de production aussi bas que possible [1].

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriétés, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait deux candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque ou encore en fenêtres électrochromiques [2].

L'oxyde de zinc (ZnO) en couches minces offre de nombreuses possibilités d'applications. Il occupe une place importante dans l'industrie optoélectronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les couches minces de ZnO peuvent être utilisées comme détecteurs de pression, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment réalisées pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface, grâce à leur coefficient de couplage électromécanique élevé. Les couches minces d'oxyde de zinc peuvent également servir de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz. Les propriétés optiques du ZnO sont exploitées dans les capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques, dans les cellules solaires ou encore dans les photopiles [3].

Ces matériaux, ont été déposés en couches minces à plusieurs techniques comme, la pulvérisation RF magnétron, dépôt pulsé de laser (PLD), pyrolyse de jet (PS) et

pulvérisation cathodique. Néanmoins, la technique de spray ultrasonique est le meilleur marché, plus simple, économique et plus souple que les autres qui produisent des films avec des propriétés requises pour des applications optoélectroniques.

La technique de spray ultrasonique permet la possibilité d'obtention des couches minces de ZnO avec les propriétés requises pour différentes applications et aussi quand le grand secteur des films est nécessaire. Et pour ce travail nous avons étudié l'influence d'amplitude d'ondes ultrasoniques sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques, et électriques des couches minces d'oxyde de zinc.

Le premier chapitre "**couche mince d'oxyde de zinc et techniques des dépôts**" nous exposerons, des différents procédés de dépôt qui permettent d'obtenir des couches minces de ZnO, une définition on des OTC (les Oxydes Conducteurs Transparents) et puis une revue des propriétés générales (cristallographiques, optiques et électriques) de ZnO.

Dans le deuxième chapitre "**réalisation et caractérisation des dépôts**" il sera divisé en deux parties où la première partie traitera, la méthode expérimentale adaptée dans notre travail de recherche afin de réaliser des couches de ZnO. Et pour la deuxième partie, nous présenterons les différentes analyses structurales importantes telles que DRX, les caractérisations optiques et électriques effectuées sur nos couches minces de ZnO.

Le troisième chapitre, sera consacré à la présentation et la discussion des résultats expérimentaux concernant les propriétés structurales (DRX), optiques (transmission) et électriques (conductivité).

Enfin, pour conclure notre travail de recherche nous tracerons l'ensemble des résultats obtenus et qui entrent dans l'optimisation de la qualité des films de ZnO.

## **Chapitre I:**

# **Couches minces d'oxyde de Zinc et techniques des dépôts**

## **Introduction:**

Dans ce chapitre, nous décrivons quelques méthodes de préparation qui permettent d'élaborer des couches minces d'oxyde de zinc et qui sera suivie d'une étude bibliographique sur les oxydes de zinc (ZnO).

### **I.1.Définition d'une couche mince:**

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom et que cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [1].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnelle sera importante, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [4].

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même s'il arrive parfois que l'on sépare le film mince dudit support). En conséquence il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante: une couche mince est anisotropies par construction.

En pratique on peut distinguer deux grandes familles de méthodes, celles qui font appel à un gaz porteur pour déplacer le matériau à déposer d'un récipient au substrat et qui s'apparentent aux techniques de diffusion utilisées dans la fabrication des composants actifs, et celles qui impliquent un environnement à pression très

réduite et dans lesquelles le matériau à déposer sera véhiculé grâce à une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique [5].

## **I.2. Quelques méthodes de dépôt des couches minces de ZnO:**

Les techniques permettant de produire des matériaux en couches minces sont très nombreuses dues à la diversité des applications de ce matériau. Les couches minces peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques.

Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont: le dépôt chimique en solution, l'électro-dépôt par synthèse électrochimique, la voie sol-gel. Par voie vapeur, on distingue les méthodes physiques « PVD » et les méthodes chimiques « CVD » [6].

### **I.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD):**

Le principe du dépôt par CVD est très proche de celui du spray pyrolyse. Le dépôt est réalisé grâce à une réaction chimique initiée par des précurseurs gazeux dans un réacteur sous vide.

La réaction est activée par la température du substrat. Pour que les réactions chimiques voulues puissent avoir lieu, le substrat doit être chauffé à une température comprise, selon le matériau déposé, entre **500°C** et **2000°C** [7].

Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont:

- Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique [8] ou à basse pression [9].
- 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 [10-11].
- Le dépôt par couche atomique (ALD) [12], ou épitaxiée (ALE) [13] et la photo-ALE [14].
- Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [15], la photo-CVD [16], et récemment le dépôt électrophorèse pour les films « nanofils » de ZnO [17].

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence. Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée [5].

### **I.2.2. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD):**

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes:

- La création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules),
- Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat,
- Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche [6].

#### **I.2.2.1. Evaporation sous vide:**

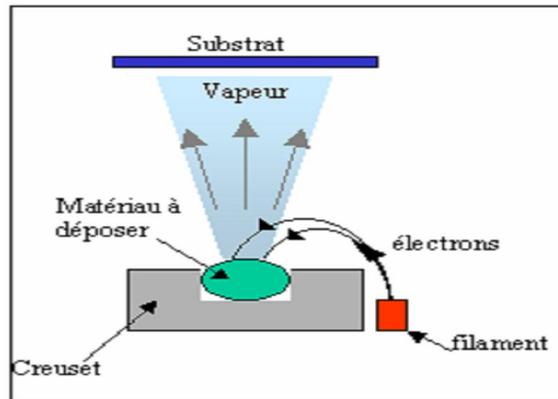
L'évaporation sous vide est une technique consiste à évaporer le matériau à déposer en le chauffant à une température supérieure à sa température de fusion [18]. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir [19]. Les vapeurs du matériau à déposer sont obtenues en chauffant celui-ci par différents moyens: effet Joule, induction d'un champ magnétique, canon à électron, faisceau laser ou arc électrique. L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  Pa).

D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation sont:

- \* la dissociation des oxydes.
- \* la réaction des matériaux à évaporer dont lesquels ils sont en contacts.
- \* les dégazages, la décomposition et les micros explosions des matériaux à évaporer.
- \* la difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ.

Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur. Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes.

Différentes couches minces de ZnO dopées ou non, ont été préparées avec succès par évaporation sous vide [6].

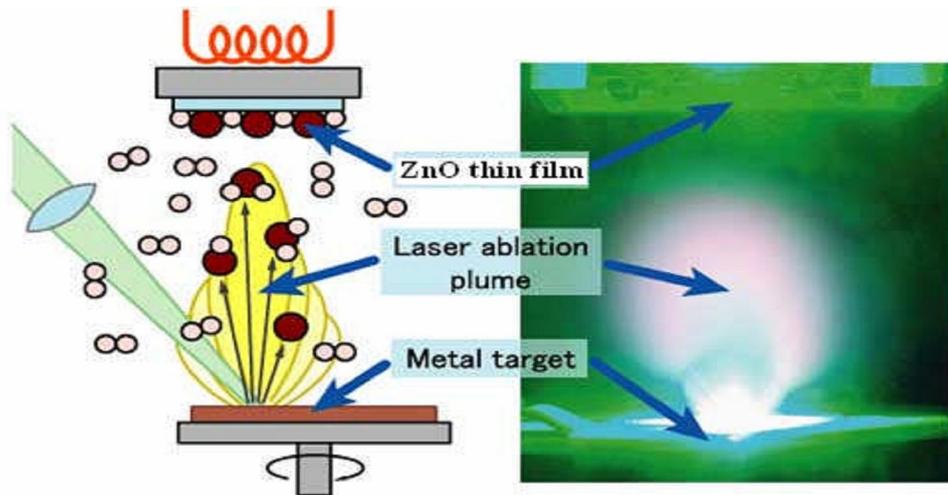


**Figure I.1 :** schéma conventionnel d'une évaporation thermique

### **I.2.2.2. Ablation laser:**

Le dépôt de couche mince par ablation laser est une technique relativement récente par rapport à la plupart des autres techniques.

Le principe de ce dépôt, représenté sur la figure I.2 est relativement simple. Il consiste à focaliser un faisceau laser impuissance sur une cible massive, placée dans une enceinte sous vide. Les impulsions laser permettent la vaporisation de matériaux sous forme de panache plasma. Le panache de matière ainsi éjecté perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis à vis pour former un revêtement.

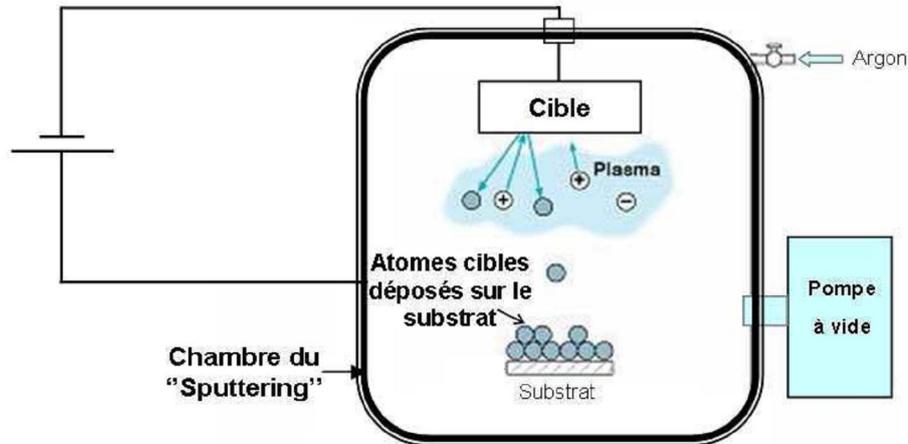


**Figure.I.2:** Principe du dépôt de couches minces par ablation laser.

### **I.2.2.3.Pulvérisation cathodique:**

Cette technique consiste à bombarder une cible servant de cathode avec des ions (généralement d'argon), d'énergie suffisante afin de lui arracher ses atomes. Les ions sont produits dans un plasma par application d'une décharge électrique en mode continu ou en mode radiofréquence (RF). Le procédé RF est utilisé surtout pour pulvériser les matériaux isolants, car ceux-ci ne peuvent pas écouler les charges électriques apportées par les ions: pendant l'alternance négative, les ions sont attirés pour pulvériser la cible alors que pendant l'alternance positive les électrons vont la décharger. Les éléments de la cible, ainsi arrachés, vont être déposés sur le substrat. Cette technique est intéressante car elle permet de déposer quasiment tous les matériaux. En pulvérisation cathodique, nous distinguons la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre, c'est-à-dire que l'on produit un vide de l'ordre de  $10^{-6}$  torrs. De l'argon est ensuite injecté pour créer le plasma, dans le cas de la pulvérisation réactive, l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on produit une certaine quantité de gaz réactif avec l'argon, par exemple de l'oxygène  $O_2$  ou de l'azote  $N_2$ . il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolant). Il est également possible d'améliorer le rendement de pulvérisation et de dépôt par l'utilisation d'un champ magnétique (procédé magnétron). Les systèmes de pulvérisation cathodique bénéficient d'une très grande popularité en milieu industriel puisqu'ils permettent la

réalisation des films minces de grandes surfaces. C'est actuellement la méthode de dépôt la plus couramment utilisée dans le milieu industriel pour le dépôt de métaux [20].



**Figure I.3:** schéma de base de la technique de pulvérisation cathodique.

### I.3. Les oxydes transparents conducteurs:(TCO)

#### I.3.1. Définition d'un TCO:

Un excellent TCO est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Par exemple, elles dépendent de la taille des grains, qui, usuellement croît avec l'épaisseur du film. Les TCO les plus connus sont les oxydes d'indium, de Cadmium, d'étain, de zinc et de gallium.

Les TCO possèdent un gap élevé et ils sont des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC) [14].

Les principaux TCO utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps le  $\text{SnO}_2$ , et l'ITO. Depuis les années 80, un troisième TCO est de plus en plus utilisé pour cette application, c'est l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) [21].

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

### **I.4.1 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 [21].

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 [5].

### **I.4.2. Le choix de procédé:**

La technique de spray pyrolyse, a été attrayante pendant longtemps en raison de sa simplicité de concevoir, à prix réduit et principe fonctionnant facile. En cela le processus, les gouttelettes de jet frappent le substrat directement là où la réaction pyrolytique a lieu menant à la formation d'une couche mince. La qualité du dépôtée le film souffre de la grande irrégularité et du microporosité. Il n'est pas toujours possible d'employer de tels films pour dispositifs. Pour obtenir un film de ZnO de dispositif-qualité, on peut employer une méthode de la déposition en phase vapeur (CVD). Bien que la CVD peut produire le film de qualité très bonne, il est compliquée et coûteux.

Récemment, Singh et Basu [22] développés une nouvelle méthode indigène connue sous le nom de méthode de spray-CVD. C'est une combinaison de pyrolyse chimique de jet et CVD. Ils ont modifié la pyrolyse de jet méthode de sorte que le dépôt se produise de la phase vapeur. Un modèle de couche de frontière du dépôt a été suggéré par Dutta et Basu, La qualité de film est lointaine améliorer que le film déposé par pyrolyse de jet, pourtant le système est peu coûteux et simple.

Dans le travail actuel la même méthode a été employée, pour déposer une couche mince de ZnO.

## **I.5. Bibliographiques des propriétés de ZnO**

### **I.5.1. Propriétés cristallographiques:**

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type würtzite [8-10], représentée dans la figure I.4, avec les paramètres de maille suivants [6]:

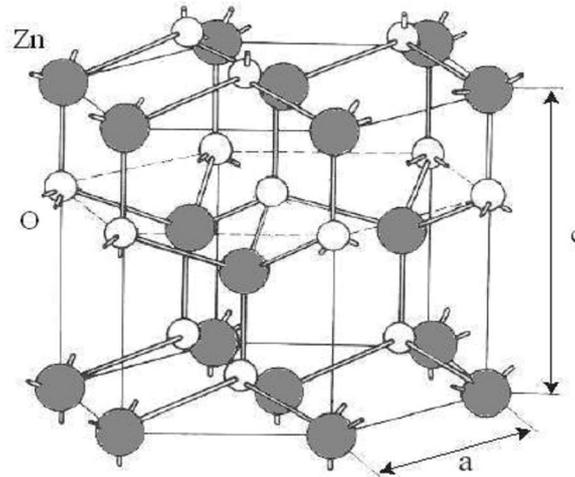
$$a = 3,25 \text{ \AA}, c = 5,12 \text{ \AA}$$

L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Il se présente sous forme de minéral [3]. Le tableau (I.1) illustre quelques propriétés générales de ZnO.

<b>Densité (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>5,6</b>
<b>Point de fusion (°C)</b>	<b>1975</b>
<b>Enthalpie de formation (k cal/mole)</b>	<b>83,17</b>
<b>Solubilité dans H<sub>2</sub>O à 29°C (g/100ml)</b>	<b>0,00016</b>

**Tableau I.1:** Quelques propriétés générales de ZnO [5].

Du point de vue cristallographique le ZnO peut exister sous trois types de structures différentes, selon les conditions d'élaboration. La première est la structure hexagonale stable dans les conditions normales, la seconde est la structure cubique, qui est instable et qui apparaît sous des pressions élevées [7], la troisième c'est la structure Rock –Salt qui apparaît sous des pressions très élevées c'est pour ces raisons qu'on va s'intéresser aux deux premières structures seulement, car elles possèdent des énergies de formation très voisines [5].



**Figure I.4:** Le schéma diagramme schématique de la structure en cristal de wurtzite de ZnO.

Puisque le ZnO est un composé de deux éléments avec différents rayons d'ion, le rapport de  $c/a$  pour la cellule d'unité de hcp de ZnO est **1,60**, ce qui est un peu plus petit que la valeur idéale de **1,633** de la structure de hcp. Le nombre de voisins les plus proches dans la wurtzite est quatre.

Chaque ion de O (ou Zn) est entouré par les quatre ions de Zn (ou O), tous les atomes de ZnO ont la coordination tétraédrique. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de **0,11 Å** dans une direction parallèle à l'axe C [6].

La distance entre O-Zn des voisins les plus proches est **1,992 Å** dans la direction parallèle à l'axe C de la cellule d'unité et les **1,973 Å** hexagonaux dans les trois autres directions d'arrangement tétraédrique.

La structure de wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont:

$$\text{Zn: } 0, 0, 0; 1/3, 2/3, 1/2$$

$$\text{O: } 0, 0, \mu; 1/3, 2/3, \mu+1/2 \quad \text{avec } \mu = 0,375.$$

<b>Liaison covalente</b>	Zn neutre : 1,31 Å	O neutre : 0,66 Å
<b>Liaison ionique</b>	Zn : 0,70 Å Zn : 0,78 Å Zn : 0,60 Å	O : 1,32 Å (Pauling) O : 1,24 Å (Goldsmith) O : 1,38 Å (Shannon)

**Tableau I.2:** Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO [6].

**I.5.2. Propriétés électriques:**

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe II-VI, en plus est un semi conducteur dégénéré à conductivité de type n, due notamment à un excès de zinc en position interstitielle [23]. Le gap d'énergie de 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 eV** et **3.3eV**.

En général la grande conductivité (plus élevé  $5 * 10^{-3} \Omega^{-1} cm^{-1}$ ) des couches d'oxydes pures 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) [1].

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

Les propriétés électriques des cristaux de ZnO surtout les cristaux non dopés dépendent de la méthode et des conditions thermodynamiques de croissance de ces cristaux.

**I.5.3 .Propriétés optiques et luminescences:**

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à **2** [24]. Par ailleurs sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions

d'élaboration [6]. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre **1.90** et **2.20** suivant les auteurs [25-26].

L'amélioration de la stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [27-28].

L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (*transparent conductive oxide*). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence. Dans les couches minces stoechiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [29]. Fons et *all* [30] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau.

Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité lumineuse élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (**60 meV**). Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (**20 meV**) et de GaN (**21 meV**) [31] et de plus, ZnO peut être préparé à une plus basse température que ces deux autres matériaux.

Le tableau ci-dessous indique quelques propriétés optiques de ZnO:

<b>Constante diélectrique</b>	$\varepsilon_{//} = 8,7$ $\varepsilon_{\perp} = 7,8$
<b>Coefficient d'absorption</b>	$10^4 \text{ cm}^{-1}$
<b>Indice de réfraction à 560 nm</b>	1.8-1.9
<b>Indice de réfraction à 590 nm</b>	2.013-2.029
<b>Largeur de la bande excitonique</b>	60 meV
<b>Transmittance</b>	> 90%

**Tableau.I.3:** Quelques propriétés optiques de ZnO [5]

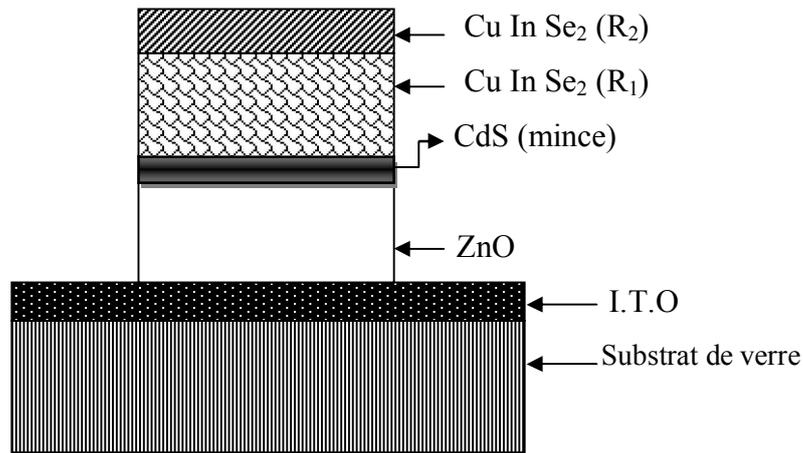
Les traitements thermiques tels que les recuits thermiques ont un effet important sur les propriétés optiques de ZnO, Wang et all ont montré que l'absorption optique de ZnO dans la région violette et UV augmente considérablement après un recuit sous air ou sous une atmosphère de l'azote [5].

## **I.6. Les applications du ZnO en couches minces:**

### **I.6.1 Application aux photopiles solaires:**

Les progrès réalisés durant ces dernières années dans la filière des photopiles solaires en couches minces à base de ZnO sont remarquables.

La structure de base d'une cellule solaire est donnée par la figure **I.6:**



**Figure.I.6** Coupe d'une photopile solaire

Elle est composée d'un empilement de couches déposées suivant l'ordre suivant:

- Une électrode transparente et conductrice d'I.T.O (oxyde d'indium dopé à l'étain) est déposée sur un substrat de verre utilisée comme contact arrière.
- Ensuite une couche d'oxyde de zinc non dopée ou dopée à l'aluminium ou à l'indium est déposée sur la couche d'I.T.O.
- Pour former la jonction, on dépose le  $CuInSe_2$  en deux étapes:
  - Une première couche  $R_1$  de grande résistivité ( $\rho = 10 \Omega.cm$ ;  $e = 1$  à  $1,5 \mu m$ ) formant l'hétérojonction avec la couche mince de CdS.
  - Une deuxième couche  $R_2$  de faible résistivité ( $\rho = 10^{-1} \Omega.cm$ ;  $e = 0,8$  à  $1 \mu m$ ) permettant la prise de contact.

Par rapport à la photopile type  $CdS/CuInSe_2$ , l'introduction du ZnO permet un élargissement de la fenêtre de capture. Ceci va permettre un accroissement du courant de court-circuit. L'augmentation du photocourant provient du fait que:

- Le ZnO transmet des photons dont les longueurs d'ondes sont comprises entre **380nm** et **520nm** jusqu'au  $CuInSe_2$  alors que normalement ils sont absorbés dans le CdS plus épais.
- Il réduit les pertes par réflexion au-delà du spectre visible. Plusieurs facteurs limitent le photocourant comme:
  - Les réflexions optiques,
  - L'absorption optique non désirée dans la couche frontale,

- L'absorption optique incomplète dans la couche absorbante,
- La collecte incomplète des porteurs minoritaires.

Pour y remédier, il faudrait:

- Améliorer la structure et la conductivité de la couche frontale transparente de ZnO afin de réduire les pertes par réflexions et par absorption plasma,
- Réduire l'épaisseur de la couche absorbante de  $\text{CuInSe}_2$ ,
- Utiliser un réflecteur arrière qui susciterait l'absorption de photons dans la région active du composant,
- Améliorer la durée de vie des porteurs minoritaires et/ou utiliser des miroirs (par exemple: BSF: champ de surface arrière) pour les porteurs minoritaires, ce qui devrait augmenter la réponse vers les grandes longueurs d'ondes [3].

### **I.6.2. 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 des détecteurs ultraviolets et la fabrication des diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. Cependant, l'enjeu du développement des émetteurs bleus sont considérables 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 des données en grande densité [3].

## **Chapitre II:**

# **Réalisation et caractérisation des dépôts**

**Introduction:**

Dans ce chapitre nous portons un intérêt particulier à la technique de déposition des couches minces par spray ultrasonique, que nous avons choisi pour élaborer des couches minces de ZnO. Celle-ci est une alternative relativement simple qui utilise des moyens traditionnels et non coûteux. Elle présente, également, l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes comme celles des cellules solaires ou d'écrans plats [14].

Pour cette raison on a utilisé, au niveau de laboratoire des matériaux semiconducteurs et métalliques de l'université de Biskra, un banc de dépôt de couches minces par spray ultrasonique. Celui-ci sera détaillé par la suite:

**II.1. Principe général du procédé spray:**

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un générateur ultrasonique et un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [32]. L'expérience peut être réalisée à l'air [33], et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de **50 Torr** [34].

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

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

**II.1.1. solutions de départ (source):**

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stoechiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives [35].

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation

de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique) [36].

La concentration globale de la solution est **0, 1** à quelque mole /litre. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées [35].

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet l'accroître de la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [34].

### **II.1.2.génération des gouttelettes (transport)**

L'homogénéité du matériau déposé peut être déterminée à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs [11-32-37].

Concernant l'atomiseur, dispositif de la production des gouttelettes et leur dispersion dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples: pneumatique (l'air est le gaz vecteur), ultrasonique (pyrosol) par gravitation, etc [38-39].

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat sous l'effet de la compression d'un gaz. La conduite de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés, peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, tel que "**O<sub>2</sub>** pour le ZnO. Cependant, pour la plupart des semi- conducteurs composées, de l'azote **N<sub>2</sub>** ou un gaz inerte est employé pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composées et \ ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de **N<sub>2</sub>** et **H<sub>2</sub>** est employé en tant que gaz porteur [36].

### **II.1.3. Réaction chimique sur le substrat (dépôt):**

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (400°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents.

On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer décomposition des gouttelettes, et donnent la croissance de la couche [40].

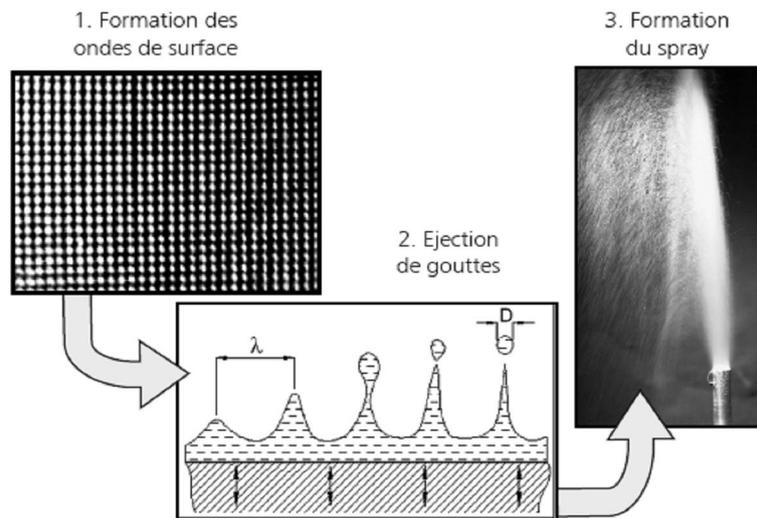
## **II.2. La technique de spray ultrasonique:**

### **II.2.1. Pulvérisation ultrasonique des liquides:**

Le spray ultrasonique est basé sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de hautes fréquences (les ultrasons) pour fractionner des films liquides en une multitude de petites gouttelettes de tailles uniformes qui sortent du bec sous forme d'un jet [5].

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.

La formation du spray comprend donc deux étapes: en premier, des ondes de surface instables apparaissent sur le liquide, en second, les crêtes de ces ondes génèrent des gouttes de taille proportionnelle à la dimension caractéristique des ondes (figure II.1) [41].



**Figure II.1:** Les étapes de la formation du spray [41].

Les travaux expérimentaux réalisés confirment les propriétés suivantes de la pulvérisation ultrasonique des liquides:

- Distribution très étroite du diamètre des gouttelettes.
- 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.
- Grande 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.

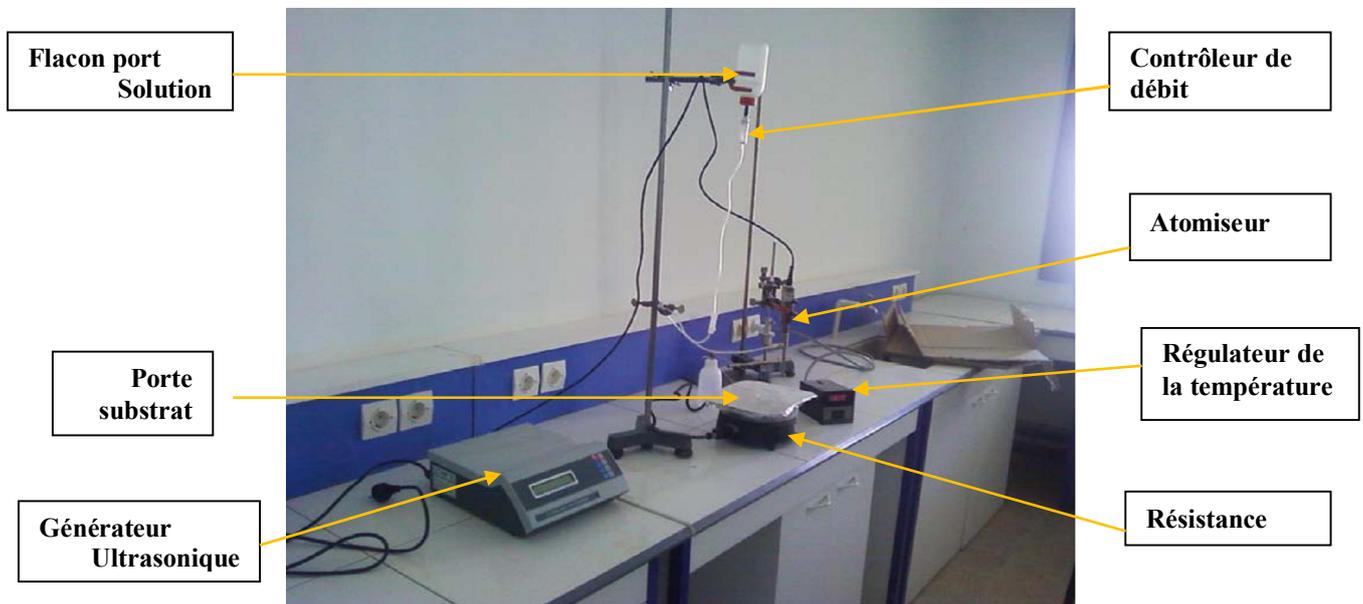
### **II.2.1.1. Les ondes ultrasoniques:**

L'ultrason est un son, c'est-à-dire une onde mécanique et élastique, diffusée par les gazs, les liquides ou les solides (partie métallique), dont la fréquence est supérieure à **20 kHz**.

Le nom vient du fait que leur fréquence est trop élevée pour être audible pour l'oreille humaine (le son est trop aigu), de la même façon que les infrasons désignent les sons dont la fréquence est trop faible pour être perceptible par l'oreille humaine.

### II.2.2. Montage expérimental utilisé:

Il s'agit d'un banc expérimental, réalisé au laboratoire **MSM de l'université de Biskra**, de dépôt de couche mince par Spray Ultrasonique. Ce dernier est constitué à partir de dispositifs simples aux quels nous avons apporté certaines modifications. Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point est montré sur la figure (II.2) [14].



**Figure II.2:** Le dispositif complet de déposition de couche mince par la technique de Spray ultrasonique

#### II.2.2.1 Les Eléments du Montage:

L'objectif de notre travail est tout d'abord la réalisation d'un système d'un dépôt de couches minces par la technique de Spray ultrasonique et l'optimisation des paramètres de depot pour élaborées des couches de bonnes qualité pour l'application. Les principaux éléments du montage sont:

- \* **Un porte substrat:** c'est un plateau (de ferre) de diameter 20cm, chauffé par effet joule, dont la température peut être régulée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un thermocouple de type **K** (chromel-allume). Cette température consigne peut être fixée de la température ambiante jusqu'à **400°C**. Ce porte est couvert par papier d'**Al** pour éviter les contaminations.
- \* **Un flacon porte solution:** alimente un atomiseur à faible débit.

\* **Un générateur à ultrason:** qui permet de transformer la solution de niveau du bec en un jet de gouttelettes très fines, placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.

\* **Contrôleur de débit:** pour contrôler la vitesse de pulvérisation.

Dans notre travail, nous avons utilisé un seul type de solution source: Acétate de zinc ( $C_4H_6O_4ZnO, 2H_2O$ ), la solution utilisée a une grande pureté chimique [5].

### II.2.2.1.1. Etude générale du générateur ultrasonique

#### Principe de disintégration ultrasonique:

Le générateur ultrasonique convertit la tension du secteur 50/60 Hz en énergie électrique de haute fréquence. Cette énergie électrique de haute fréquence est transmise à un transducteur piézo-électrique dans le convertisseur, où elle est changée en vibrations mécaniques. Les vibrations du convertisseur sont intensifiées par la sonde, créant des ondes de compression dans le liquide. Cette action génère des millions de bulles microscopiques (cavités) qui se propagent pendant la phase de pression négative, et qui implosent violemment pendant la phase de pression positive. Lorsque les bulles implosent, elles provoquent des millions d'ondes de choc et de remous qui irradiant vers l'extérieur du site de dépression, ainsi que des pressions et des températures extrêmes sur les sites d'implosion. Bien que ce phénomène, connu sous le nom de cavitation, ne dure que quelques microsecondes, et que la quantité d'énergie dégagée par chaque bulle individuelle soit minime, le cumul d'énergie dissipée est extrêmement élevé [42].

## II.3. Procédure expérimentale:

### II.3.1. Choix du substrat de dépôt:

Les couches de ZnO étudiées sont déposées sur substrats en verre (solide glass), Ce choix de verre est dû à deux raisons: Une bonne dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ( $\alpha_{verre} = 8.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ ,  $\alpha_{ZnO} = 7.2 \times 10^{-6} K^{-1}$ ) 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.

**II.3.2. Nettoyage des substrats:**

Avant l'opération de dépôt il est nécessaire, comme dans tout les traitements de surface, de procéder à la préparation du substrat pour assurer une adhésion adéquate et une bonne uniformité (épaisseur moyenne constant) de la couche déposée sur le substrat. Il est nécessaire de rendre la surface du substrat très propre et exempte d'impuretés [1].

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

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe diamant.
- Papiers génériques.
- Rinçage à l'eau distillée (**5 min**) et puis à l'acétone (**5 min**).
- Rinçage à l'eau distillée (**5 min**) et puis à l'éthanol (**5 min**).
- Rinçage à l'eau distillée (**5 min**).
- Séchages à l'aide d'un séchoir.

**II.3.3. Préparation des solutions:**

Pour déposer une couche mince de ZnO, il faut préparer les solutions. Il y a plusieurs sources de zinc (par exemple: acétates, nitrate ou chlorures en métal; sulfate...etc.), ces précurseurs sont dissous dans le méthanol (dissolvant) selon le rapport molaire désiré. Nous avons utilisé, dans notre travail, l'acétate de Zinc ( $C_4H_6O_4ZnO, 2H_2O$ ) comme matériau source (de ZnO) que nous avons dissous dans le méthanol avec une concentration de (**0.1M/L**).

**II.4. L'acétate de zinc:**



**Figure.II.3:** l'acétate de zinc.

**II.4.1. Propriétés physiques:**

Nom du Produit Chimique et Synonymes: *Acétate de zinc, dihydraté*

Formule moléculaire:  $(C_4H_6O_4ZnO \cdot 2H_2O)$

État Physique: *Solide*

Odeur et Apparence: *Cristaux incolores ou blancs, Avec une odeur légère d'acide acétique*

Mass moléculaire: **209.38 g/mol**

Point de fusion: **237°C.**

Densité: *1.735 g/ml à 20°C.*

**II.5. Conditions expérimentales:**

Les conditions expérimentales d'élaboration des couches de ZnO sont représentées sur le tableau suivant:

La solution	Acétate de Zinc + Méthanol						
L' amplitude d' onde (%)	20	30	35	40	50	60	70
Température du substrat (°C)	400						
La molarité (mol/L)	0,1						
La quantité de la solution (ml)	30						
Distance Bec-Substrat (cm)	4						
Temps de depot (min)	10						

**II.6. Procédure du dépôt:**

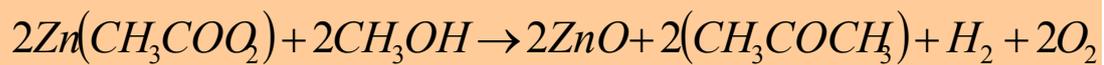
La procédure du dépôt vient tout de suit après la préparation des substrats et des solutions et se présente en plusieurs étapes:

On place le porte substrat au dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température. Pour éviter le choc thermique des substrats et le

porte substrats est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour les dépôts (**400°C**). Lorsque le chauffage est réalisé, on fixe le débit de la solution, l'amplitude de l'onde sonore et le type de pulsation (dans notre travail nous avons utilisé des pulsations 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 couche mince.

Pendant le processus pyrolytique, la réaction suivante a lieu [43]:



En fin du processus de dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au dessus du 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 transparent et bon adhérent aux substrats de verre.

### **II.7. Les paramètres modulables:**

Il est important de citer les paramètres expérimentaux qui sont modulables et qui peuvent influencer la cinétique de croissance des couches, donc leurs propriétés.

La méthode spray ultrasonique est un processus de dépôt qui dépend des divers conditions telles que:

- Les propriétés du précurseur
- La concentration de la solution
- La distance entre le bec et le substrat
- Le temps de dépôt et la température du substrat (ces derniers restent les principaux paramètres influents sur la qualité de la couches).

Dans ce travail, nous avons fixé tous les paramètres dépendant en la concentration de solution (**0.1M**), le temps de dépôt (**10mn**), la température de substrat **Ts (400°C)**, et la distance entre l'atomiseur (bec) et la surface du substrat (**4cm**), et on varie un seul paramètre l'amplitude d'onde ultrasonique.

## **II.8. Les techniques de caractérisations:**

L'oxyde de Zinc (ZnO) est un matériau très sensible aux conditions de préparation. Par conséquent il ne suffit pas de réaliser un banc de dépôt, aussi sophistiquée soit elle, pour être certain d'obtenir un matériau ayant de bonnes propriétés optoélectroniques. Un réel travail d'optimisation est nécessaire pour définir les meilleures conditions de préparation, ce qui exige une analyse systématique (statistique) des propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques du matériau élaboré [5].

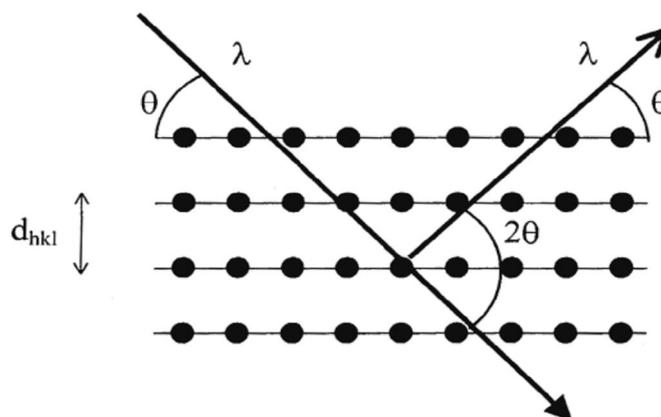
Après le dépôt des films, il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, servant à observer l'influence des paramètres de dépôt et de les optimiser. C'est dans ces buts que ces couches ont été analysées par différentes techniques de caractérisations des matériaux. Parmi ces techniques se trouvent:

### **II.8.1. mesure des propriétés structurales**

#### **II.8.1.1 Diffraction des rayons x:**

La diffraction des rayons X est une méthode privilégiée pour caractériser les films minces, car elle permet d'avoir des informations sur les directions de croissance cristallographique des couches de ZnO [44- 45-46].

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau poly cristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence de faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Comme il est illustré à la figure (II.4). 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.



**Figure II.4:** Géométrie ( $\theta$ - $2\theta$ ) pour la diffraction des rayons X

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

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

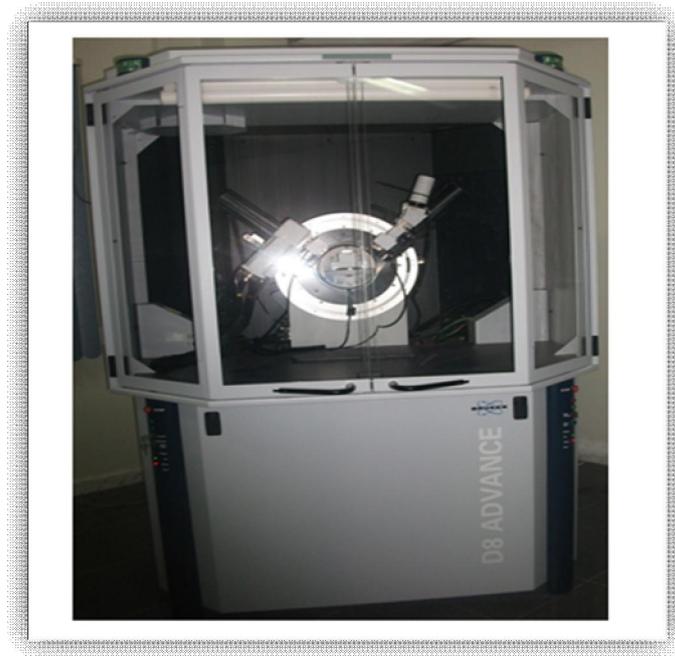
Où  $d$  est la distance interréticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller ( $h$ ,  $k$  et  $l$ ),  $\theta$  l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans et, enfin,  $\lambda$  la longueur d'onde des photons X.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $\theta$  formé avec le faisceau direct. L'étude de 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 des défauts structuraux, les macros et micros contraintes et la présence d'une texture.

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude de positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacun de phase cristallisée 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.

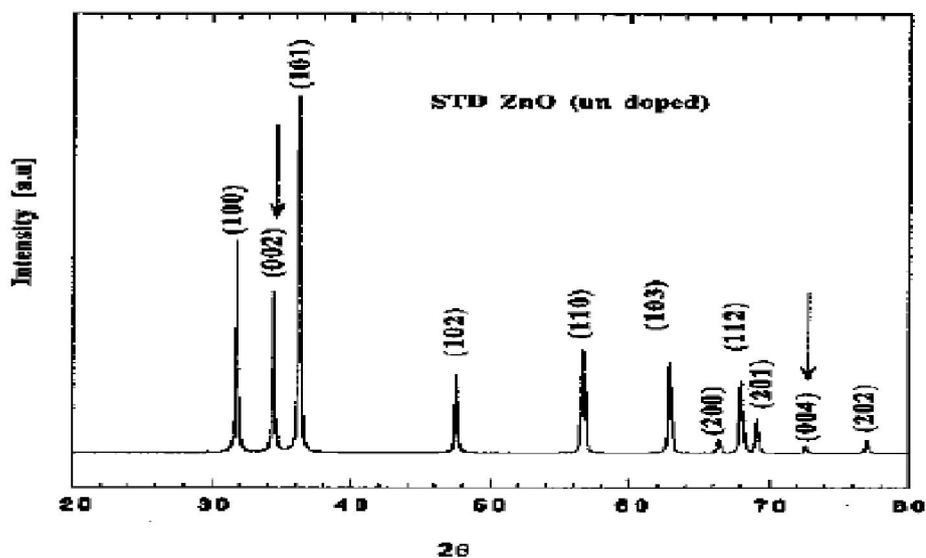
Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constructive de l'échantillon [5].

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 des rayons X, à l'aide d'un diffractomètre: **BRUKER – AXS type D8 Advance** qui se trouve à l'université de Biskra.



**Figure II.5:** diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE AXS (XRD)

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  $\lambda = 1,54183 \text{ \AA}$ . Le spectre de diffraction des rayons X (XRD) d'une poudre de ZnO stochiométrique standard, selon la table ASTM 36-1451, est présenté sur la figure (II.6). C'est sur ce spectre de diffraction, propre au ZnO, que nous nous sommes basée pour identifier les différents pics de diffraction mesurés sur nos échantillons de ZnO.



**Figure II.6:** Spectre de diffraction des rayons X (XRD) par une poudre de ZnO stochiométrique (ASTM 36-1451)

Le décalage des pics par rapport à la position théorique peut créer des problèmes pour l'identification des phases, mais cela peut aussi être une source d'information sur les caractéristiques physiques de l'échantillon.

### **II.8.1.2. Détermination des contraintes et de la taille des grains:**

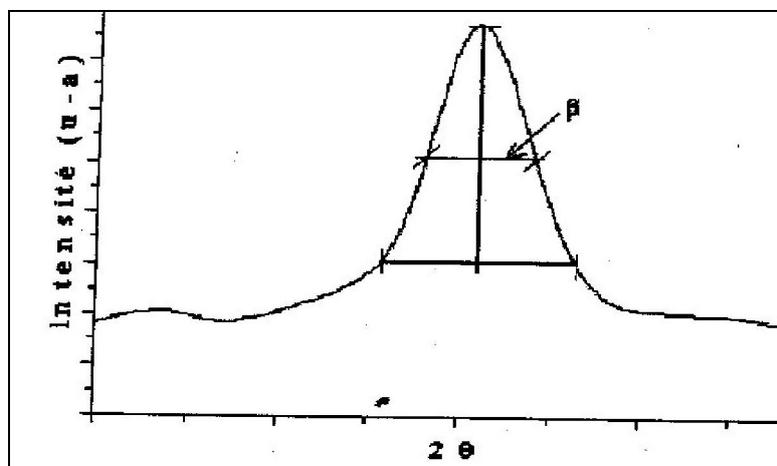
Il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille de cristallites. Plusieurs paramètres peuvent affecter de manière considérable la largeur des pics de diffraction. Parmi ces paramètres on peut citer:

#### **a/ taille des grains :**

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer [44-45]:

$$D = \frac{(0,94 \cdot \lambda)}{\Delta \theta_{hkl} \cdot \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{II.2})$$

Où: **D** est la taille des grains (**[D] = nm**),  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X,  $\theta$  est l'angle de diffraction et  $\Delta\theta_{hkl}$  est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian [47].



**Figure II.7:** Illustration montrant la définition de  $(\Delta\theta_{hkl} = \beta)$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X

**b/ Détermination des contraintes :**

Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumis à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances interréticulaires  $d$ , et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfection [3].

L'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de maille. En effet à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire  $(h, k, l)$  et une distance  $d$  par la formule de Bragg. Or nous savons que pour une maille, il existe une relation reliant les plans  $(h, k, l)$  et la distance interréticulaire  $d$  d'intervenir les paramètres de maille de l'échantillon [5].

Dans notre cas il s'agit de la maille hexagonale du ZnO dont l'expression est donnée sous la forme suivante:

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

$a$  et  $c$  étant les paramètres de maille.

De cette formule, on peut déterminer le paramètre  $c$  en prenant dans la mesure du possible les plans pour lesquels  $h=k=0, l=2$ .

La mesure des paramètres de maille donnera une indication sur l'état de contraintes des couches déposées si les comparaisons aux valeurs théorique  $c_0 = 5.205 \text{ \AA}$  paramètre de maille de ZnO [5].

Les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes:

$$\sigma = \left( 2C_{13} - \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33}^{couverte}}{C_{13}} \right) e_{zz} \quad (\text{II.4})$$

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

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** [6].

### **II.8.1.3. Mesure de l'épaisseur par MEB:**

On peut mesurer l'épaisseur des couches minces directement à partir la micrographie MEB (**Joel, modèle JSM 6301F**) qui se trouve à l'université de **Rennes1**, à l'aide d'un logiciel qui s'appelle Visiomètre.

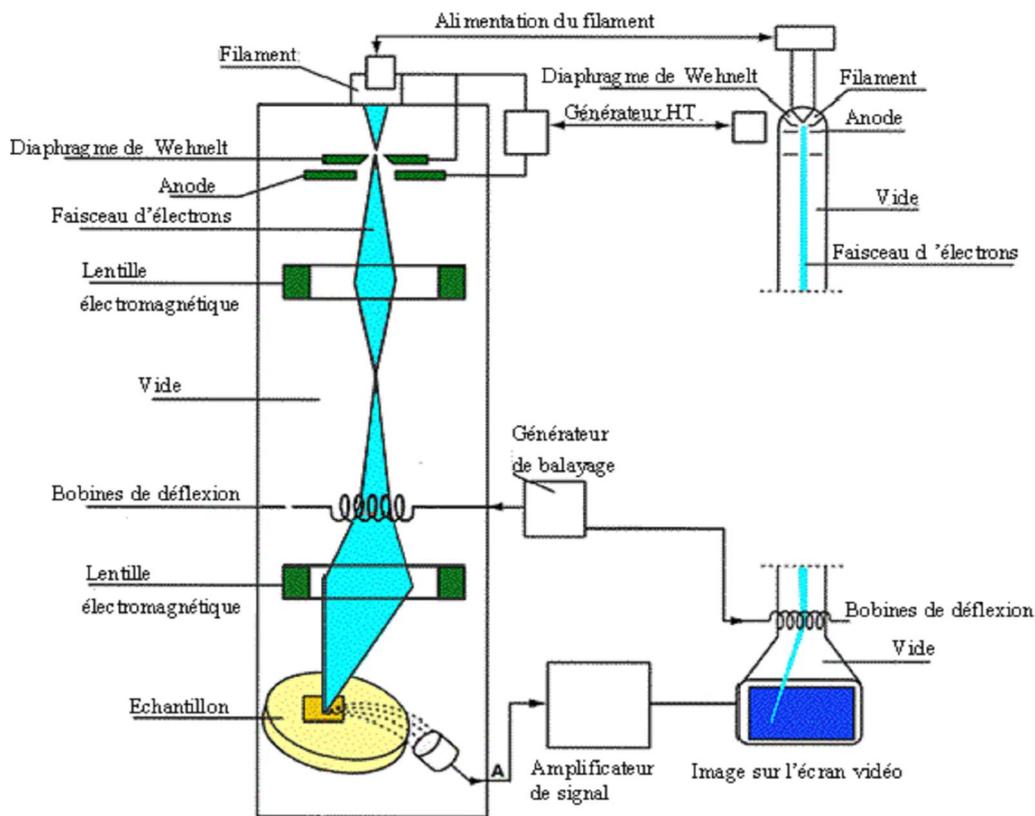


**Figure II.8:** Microscope Electronique à Balyage (MEB).

La microscopie électronique à balayage (MEB) est parmi les différentes techniques la plus performantes pour l'observation de la texture et de l'étude de la qualité optique de la surface des couches minces. Cette technique non destructive et permet des observations superficielles avec une résolution de quelques nanomètres et une profondeur de champ très importante. Son grand avantage la diversité des informations fournies.

Son principe est basé sur l'interaction électron-matière qui résulte du bombardement de l'échantillon par un faisceau électronique. Ce dernier est

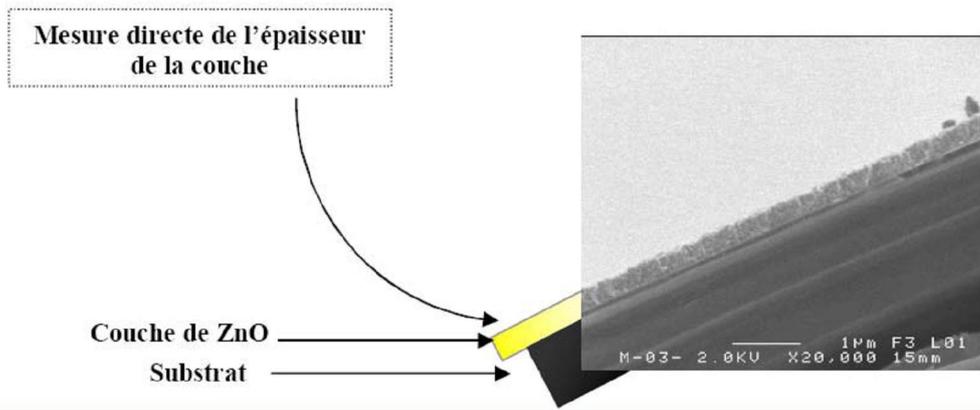
généralement produit par un canon à électron porté à une tension élevée (quelque dizaine de kV).



**Figure II.9:** Schéma du montage d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB)

La surface de l'échantillon est balayée ligne par ligne par un faisceau d'électrons à l'aide d'un système de lentilles électroniques. Le diamètre du faisceau varie de  $30$  à  $200 \text{ \AA}$  suivant la tension d'accélération appliquée sur les électrons [3].

Les images obtenues par le MEB nous permettent de mesurer directement l'épaisseur de nos couches (figure II.10).



**Figure II.10:** Mesure directe de l'épaisseur de la couche de ZnO à partir de l'image obtenue par MEB.

## **II.8.2. Mesure des propriétés optiques:**

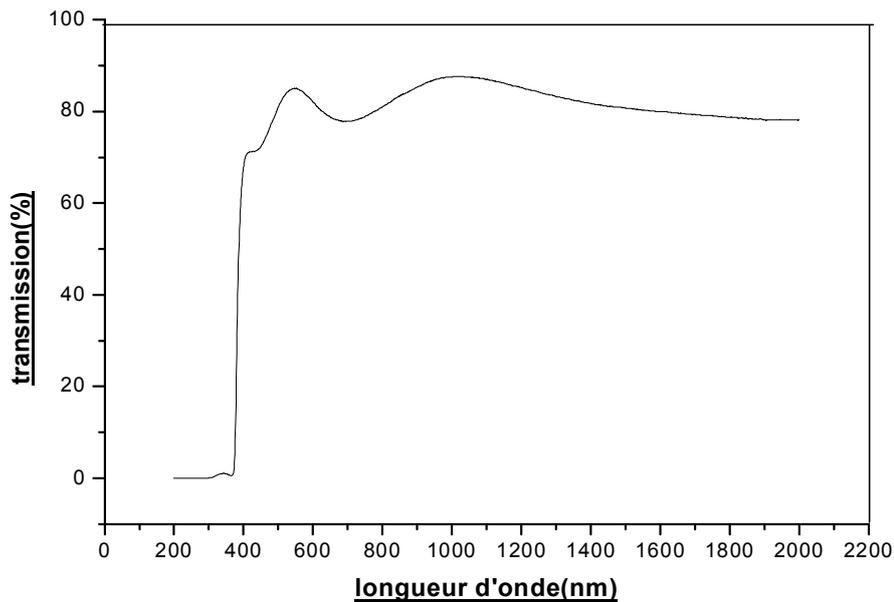
L'oxyde de zinc présente des propriétés optiques intéressantes pour plusieurs applications, aussi l'aspect le plus important d'une caractérisation de couche mince est l'étude de ses propriétés optiques.

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques.

### **II.8.2.1. La spectroscopie UV-visible-NIR:**

L'instrument utilisé pour la spectroscopie ultraviolet-visible-NIR est appelé Spectrophotomètre. Il mesure l'intensité de la lumière ( $I$ ) passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière avant ce passage ( $I_0$ ). Le rapport  $I / I_0$  est appelé transmittance, et est habituellement exprimé comme un pourcentage (T%) [48]. Dans notre cas nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à double faisceaux, qui offrant les possibilités les plus étendues (*par rapport La spectrophotomètre monofaisceau*), dont le schéma de principe est donné en figure II.11, le faisceau issu de la source est dédoublé de façon à pouvoir traverser l'échantillon et la référence. Ce type de montage optique permet de comparer directement, à même longueur d'onde, les intensités lumineuses transmises par la référence et par l'échantillon. Le spectre d'absorption du composé analysé est alors

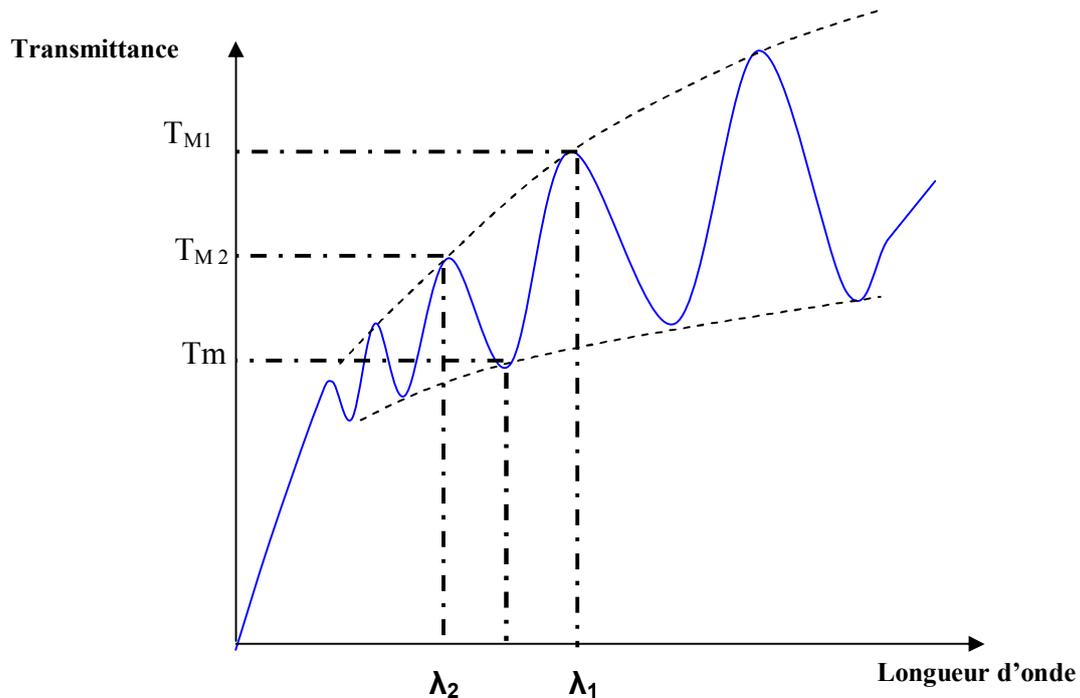




**Figure II.12:** Variation de la transmittance de film de ZnO en fonction de la longueur d'onde.

En utilisant ces courbes, on peut calculer le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, le gap optique et l'énergie d'Urbach. Si l'épaisseur  $d$  est uniforme (la couche est épaisse d'une part et lisse d'autre part), les phénomènes d'interférences (entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface de la couche) donnent lieu à un spectre en transmission tel que celui présenté sur la figure II.12.

On a signalé que le spectre de transmittance contient des franges d'interférences. Ces franges qui apparaissent dans le spectre sont utilisées pour calculer les constantes optiques du dépôt.



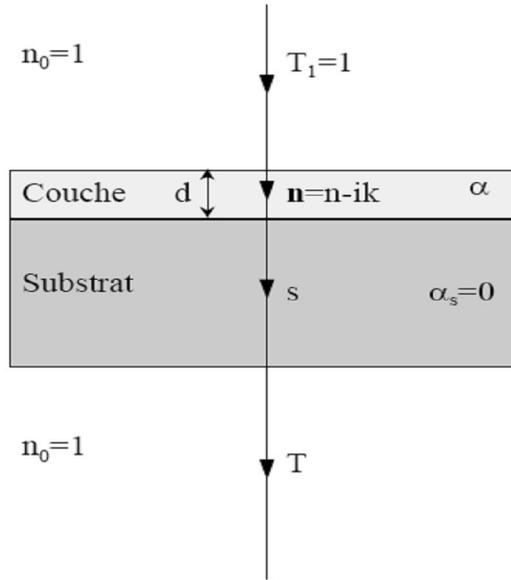
**Figure II.13** : Méthode des franges d'interférences (méthode d'enveloppe) pour la détermination de l'épaisseur

Pour cela nous avons utilisé un spectromètre de transmission: un spectromètre UV-VIS-NIR de l'Université Rennes1 en France (PerkinEmer LAMBDA1050) à double faisceau l'un pour la référence (le verre) et l'autre pour l'échantillon (le verre-la couche) ; la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde  $\lambda = 190 \text{ nm}$  (UV) à  $3000 \text{ nm}$  (NIR).

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

### **II.8.2.2. Détermination de l'épaisseur:**

La couche mince d'épaisseur  $d$  a un indice de réfraction  $n$ . Le substrat transparent dont l'épaisseur est très supérieur à  $d$ , a un indice de réfraction  $s$  et un coefficient d'absorption  $\alpha_s = 0$ . L'indice de l'air est  $n_0 = 1$ , (figure II.14).



**Figure.II.14:** Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent

$T$  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.

Soient  $n_1$  et  $n_2$  les indices de réfraction de la couche pour deux maximums adjacents,  $T_{M1}$  et  $T_{M2}$ , correspondant aux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ , et  $T_m$  la transmission minimums qui se trouve entre les deux (fig. II.13). L'épaisseur de la couche est donnée par:

$$d = \lambda_1 \cdot \lambda_2 / 2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1) \tag{II.5}$$

Les indices de réfractons  $n_1$  et  $n_2$  de la couche correspondant aux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont tirés par la relation:

$$n_{1,2} = \left( N_{1,2} + (N_{1,2}^2 - S^2)^{1/2} \right)^{1/2} \tag{II.6}$$

$N_{1,2}$  peut être calculé par la relation:

$$N_{1,2} = 2S \cdot \frac{(T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m} + \frac{S^2 + 1}{2} \tag{II.7}$$

**II.8.2.3. Détermination de l'indice de réfraction:**

L'indice de réfraction  $n$  de film est déterminé par les relations [5]:

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

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

$n$ : l'indice de réfraction de la couche.

$T_M$ : la transmittance maximale.

$T_m$ : la transmittance minimale.

Nous avons utilisé, dans notre travail, un substrat en verre qui a un indice de réfraction  $S=1.45$ .

**II.8.2.4 Détermination des coefficients d'absorption:**

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption  $\alpha$ , en utilisant les deux relations suivantes:

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.8})$$

Où:

$$\alpha = \frac{1}{d} \cdot \ln \left( \frac{100}{T (\%)} \right) \quad (\text{II.9})$$

$d$ : épaisseur de l'échantillon.

$T$ : transmission mesurée, en (%).

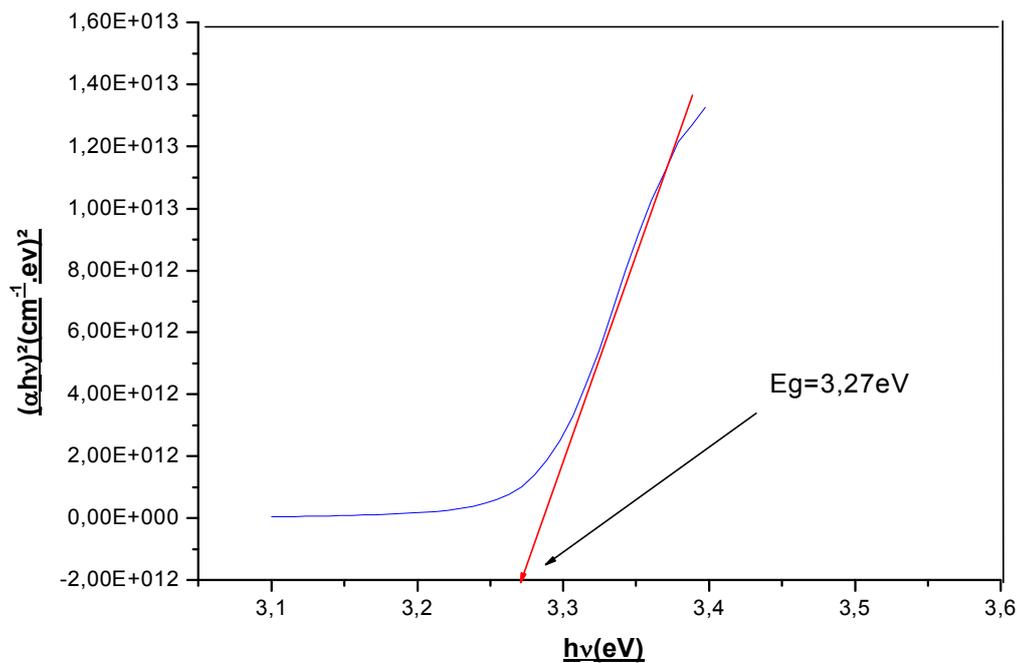
**II.8.2.5 Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach:**

La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Tauc [6], où  $E_g$  est relié au coefficient d'absorption  $\alpha$  par:

$$(\alpha h \nu)^2 = A(h \nu - E_g) \quad (\text{II.10})$$

$A$  est une constante,  $E_g$  est le gap optique exprimé en (eV),  $h\nu$  est l'énergie photonique en (eV).

En traçant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$ ; (sachant que  $h\nu (eV) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda (eV)}$ ), on peut déterminer par extrapolation jusqu'à  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ , et on obtient la valeur du gap optique  $E_g$ , comme le montre l'exemple de la figure II.15.



**Figure II.15:** 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.

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme:

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left( \frac{h\nu}{E_u} \right) \quad (\text{II.11})$$

En traçant  $(\ln \alpha)$  en fonction de  $(h\nu)$ , on peut accéder la valeur de  $(E_u)$ .

**II.8.2.6 L'ellipsométrie:**

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane [49]. Cette technique nous permet de calculer l'épaisseur et l'indice de réfraction de la couche de ZnO.

Le faisceau source monochromatique (laser He/Ne=632,8nm) étant partiellement polarisé, commence par la dépolariiser en la faisant passer à travers un polariseur circulaire puis un polariseur qui permet de 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 un analyseur son intensité est ensuite mesurée à l'aide d'un photodétecteur.

**II.8.3. Mesure des propriétés électriques:**

Ces méthodes ont été menées pour déterminer ou calculer la résistance **R**, la résistivité  $\rho$  et on déduit la conductivité  $\sigma$  dans nos films.

Pour cela nous avons utilisé:

**II.8.3.1. La technique de deux pointes:**

Cette méthode est basée sur la loi d'Ohm. On a appliqué des différents potentiels à nos couches de ZnO et puis mesuré le courant électrique qui les traversent.

La caractérisation électrique de la couche intrinsèque, nécessite dans le cas le plus simple. Sur un substrat en verre, nous avons déposé par pulvérisation deux électrodes métalliques en or séparées par une distance interélectrodes valant **2mm** (figure II .16). Deux électrodes métalliques entre lesquelles un champ électrique externe oriente les porteurs vers une direction bien déterminée. Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. Ces dernières, dans un même plan, donnent une structure appelée coplanaire.

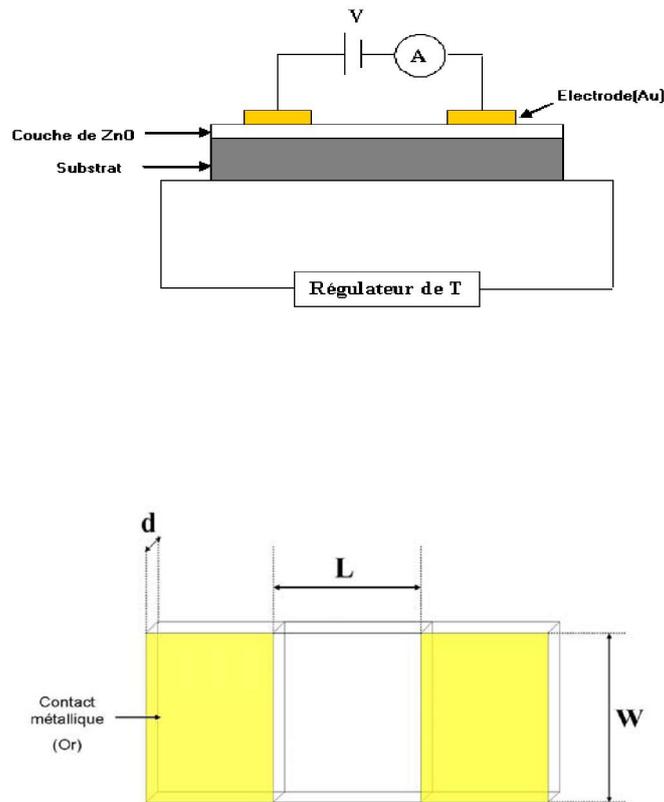
La mesure de la pente de la caractéristique courant-tension conduit à la valeur de la résistance, à partir de la loi d'ohm:

$$V = RI \tag{II.12}$$

**I**: le courant qui passe entre les points.

**R**: la résistance de la couche.

Cette loi représente une variation linéaire entre le courant et la tension.



**Figure II.16:** Schéma électrique du système deux pointes.

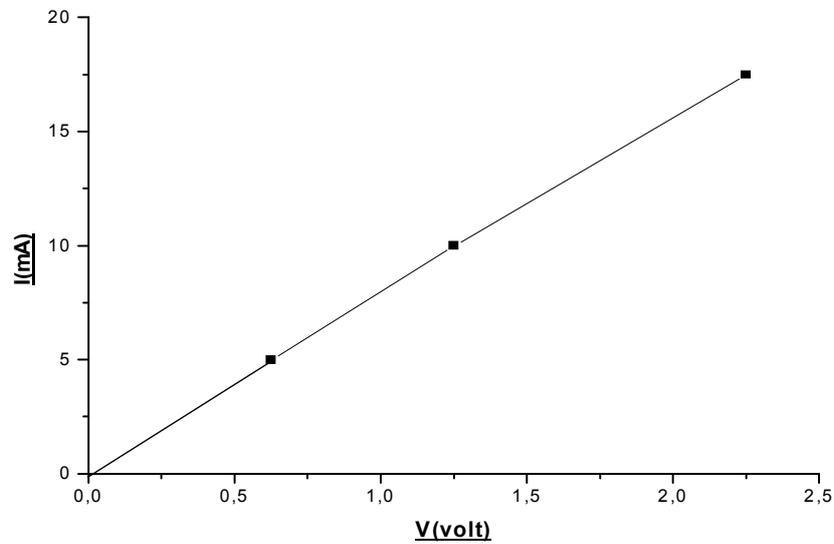
### II.8.3.2. Mesure de la conductivité:

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-ampèremètre qui peut mesurer des courants jusqu'à  $10^{-12}$  A. Ces courbes nous serviront pour calculer la résistance de notre couche à partir de la pente de la courbe linéaire **I (V)** (figure II.17). Le calcul de la conductivité électrique dépend de la résistance électrique, **R**, de la couche, ainsi que des paramètres géométriques: distance inter-électrodes **L**, l'épaisseur **d**, et **W** la hauteur de l'électrode.

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

$$\sigma = \left( \frac{L}{S} \right) \cdot \left( \frac{1}{R} \right) \quad (\text{II.13})$$

Avec:  $S=W \cdot d$



**Figure II.17:** Exemple d'une caractéristique courant-tension, pour la détermination de la résistance électrique du film.

## **Chapitre III:**

### **Résultats et discussions**

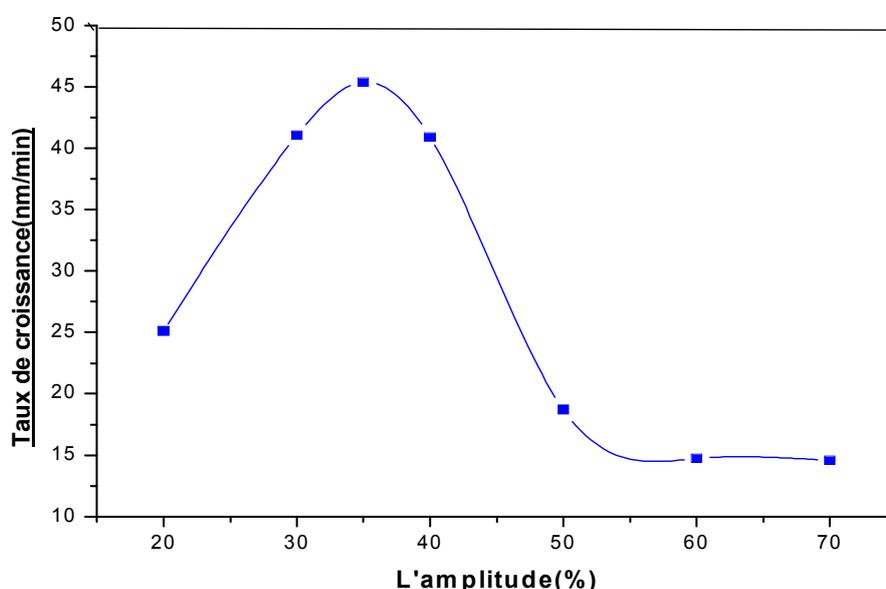
### Introduction:

Dans ce chapitre nous présentons et discutons les résultats obtenus dans les films préparés par la technique de spray ultrasonique, et nous avons étudiés l'influence de l'amplitude d'onde ultrasonique sur les différentes propriétés structurales, optiques et électriques de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO).

### III.1. Taux de croissance:

On a mesuré l'épaisseur des couches minces directement à partir des images du MEB, avec un logiciel qui s'appelle Visiomètre (voir le chapitre II).

Sur la figure III.1 nous avons rapporté la variation de taux de croissance ( $V=d/t$ ) en fonction de différente amplitude d'onde ultrasonique.



**Figure III.1:** La variation de taux de croissance des couches de ZnO en fonction d'amplitude d'onde ultrasonique

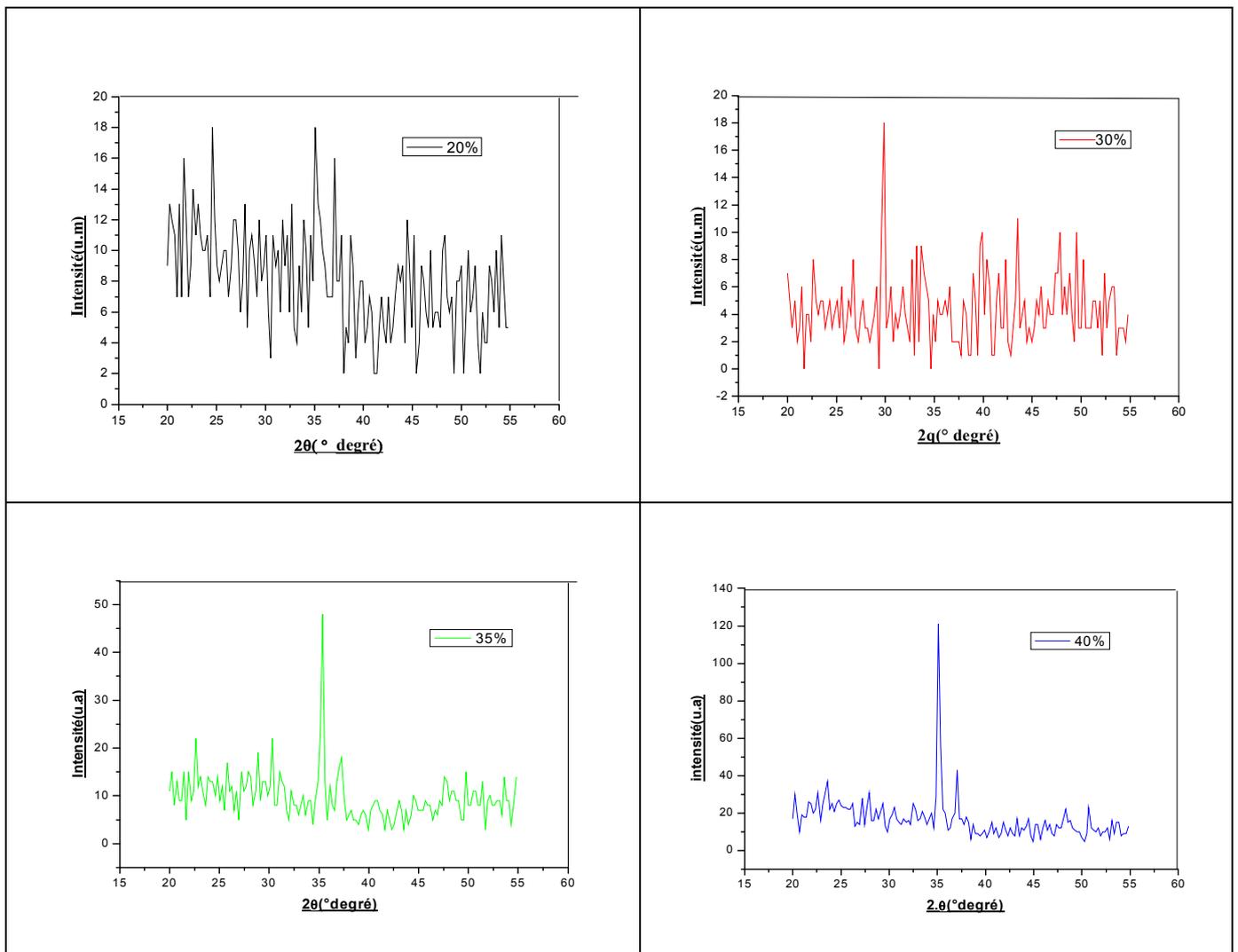
On remarque dans le premier partie quand l'amplitude augmente, les gouttes deviennent très fines qui résulte la réaction chimique et forment la couche mince, en effet le taux de croissance augmente.

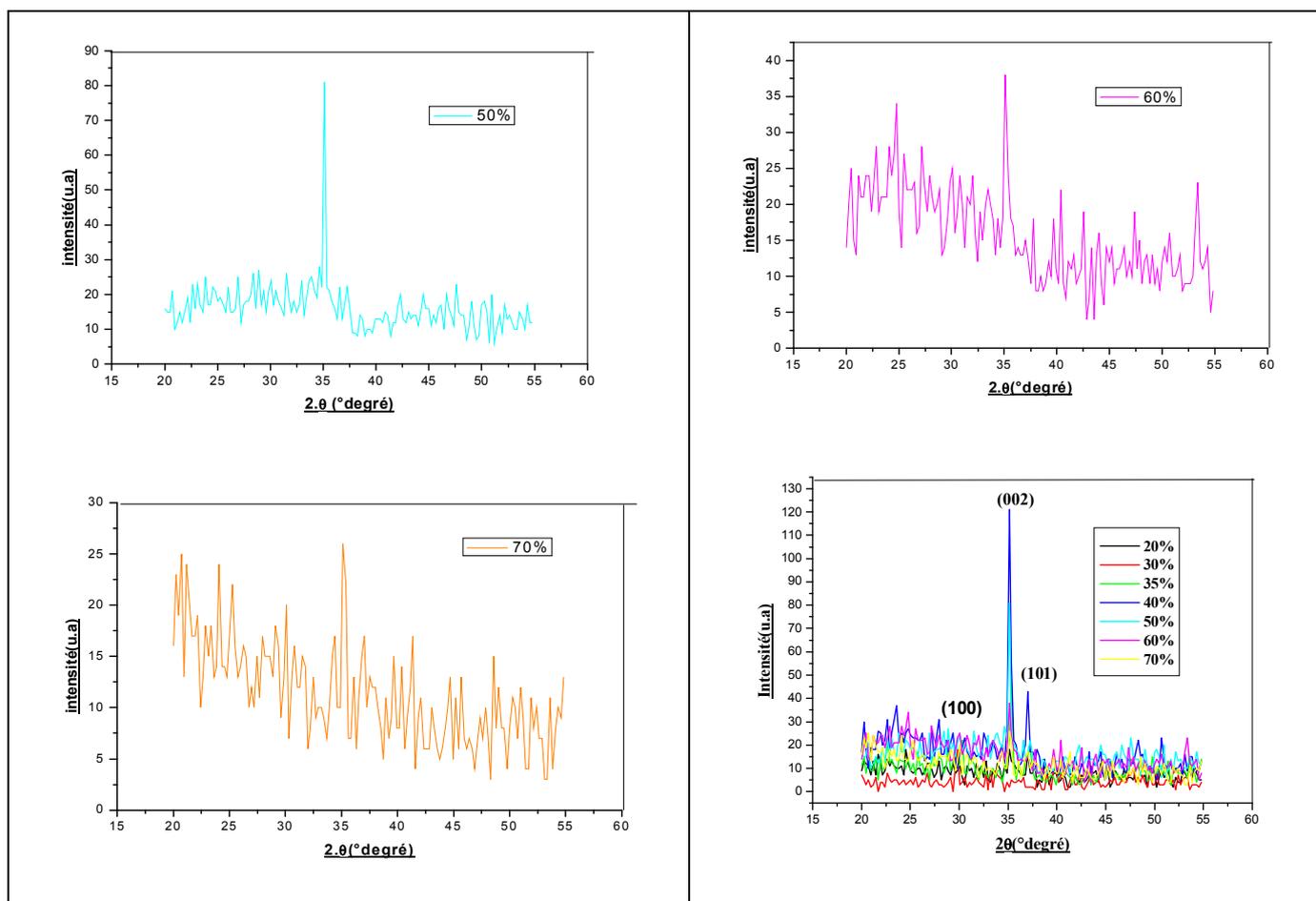
La 2<sup>ème</sup> partie: la continuité d'augmentation de l'amplitude oriente que la taille des gouttes se diminuées par conséquent le poids des gouttes devient légère. Dont la

température joue un rôle très important dans l'évaporation des gouttes donc le taux de croissance se baisse [14-50].

### III.2. Propriétés structurales:

Pour déterminer la cristallite et l'orientation des couches élaborées, nous avons utilisé la diffraction des rayons X. Les figures suivantes, montrent les différents pics caractéristiques de la structure d'oxyde de Zinc pour une température constante à 400 °C et avec différentes amplitudes d'onde ultrasonique.





**Figures III.2. :** Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO en fonction d'amplitude d'onde ultrasonique.

Dans l'ensemble des films, on observe plusieurs directions de croissance: **(100)**, **(002)** et **(101)**, mais le pic le plus intense est celui relatif à l'orientation **(002)** qui correspond à la structure de Wurtzite des films. Ce résultat découle du fait que le plan **(002)**, perpendiculaire à la surface du substrat, observé autour de  $35^\circ$ , est le plan qui exige la plus faible énergie de formation [49-53].

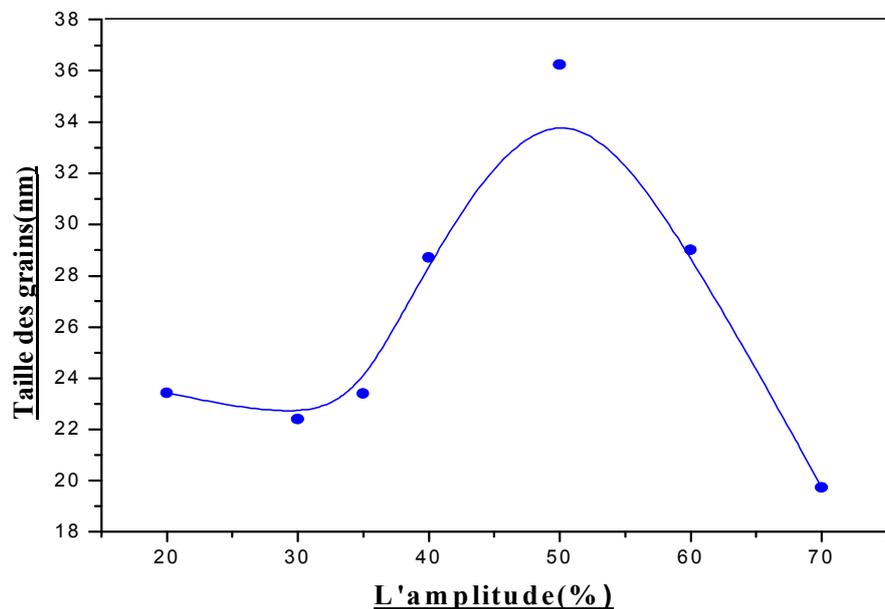
### **III.2.1. Taille des grains:**

Pour déterminer la taille des grains et les contraintes de nos échantillons, On exploite les spectres de diffractions des rayons X (comme on a vu dans la chapitre II). La taille moyenne de cristallite de l'échantillon est évaluée au moyen de la formule de Scherrer [51-52]:

$$D = \frac{(0,94 \cdot \lambda)}{\Delta \theta_{hkl} \cdot \cos \theta_{hkl}}$$

Où  $\Delta \theta_{hkl} = \beta$ ,  $\lambda$ ,  $\theta$  sont la largeur à mi hauteur de pic (002), la longueur d'onde des rayons X, et l'angle de diffraction lié au pic (002).

Sur la figure (III.3) nous avons rapporté la variation de la taille des grains en fonction de différente amplitude d'onde ultrasonique.



**Figure III.3:** Evolution de la taille des grains des couches de ZnO avec la variation d'amplitude d'onde ultrasonique

Selon la figure III.3 on peut partager cette figure en trois parties:

- Pour les faibles amplitudes, la taille des grains est stable au tour de **23nm**, cette stabilité résulte que la quantité de la matière qui arrivent grande et ne réagit pas entièrement, c'est pour ça que la taille des grains est presque stabilisée.

- après l'amplitude **35%** on remarque une augmentation jusqu'à **37nm** pour l'échantillon déposé à **50%**, avec l'augmentation de l'amplitude se dégradent les gouttes et devient de petites particules. Ce dernier permet la réaction totale ce qui résulte l'augmentation de la taille des grains.

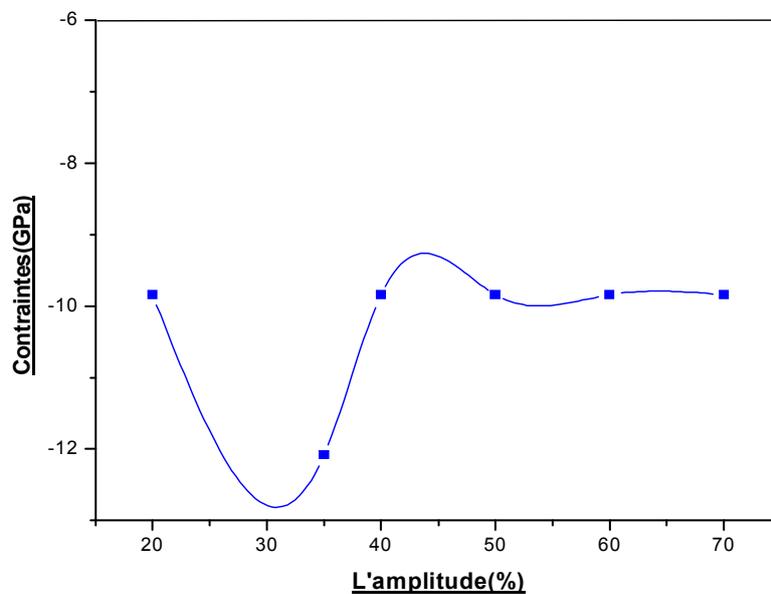
- Ensuite elle diminue jusqu'à **19nm** atteint pour **70%**. Après **50%** la dégradation de la taille de ces gouttes se poursuit ce qui ne permet l'arrivée que d'un nombre réduit de ces gouttes. Cela est causé par le courant d'air et la température très élevée (**400°C**).

En mettant dans nos connaissances que ces résultats obtenus ressemblent à quelques recherches [5].

### III.2.2. Etude des contraintes:

Les contraintes dans des couches minces de ZnO ont été estimées à partir de l'exploitation du décalage de la position du pic (002) des spectres de diffraction des rayons X.

La température de dépôt et la différence entre les coefficients de dilatation de substrat (verre) et de la couche sont, aussi, des moyens efficaces pour réduire les contraintes. La figure (III.4) présente les contraintes de nos couches calculées par les relations citées dans le chapitre II.

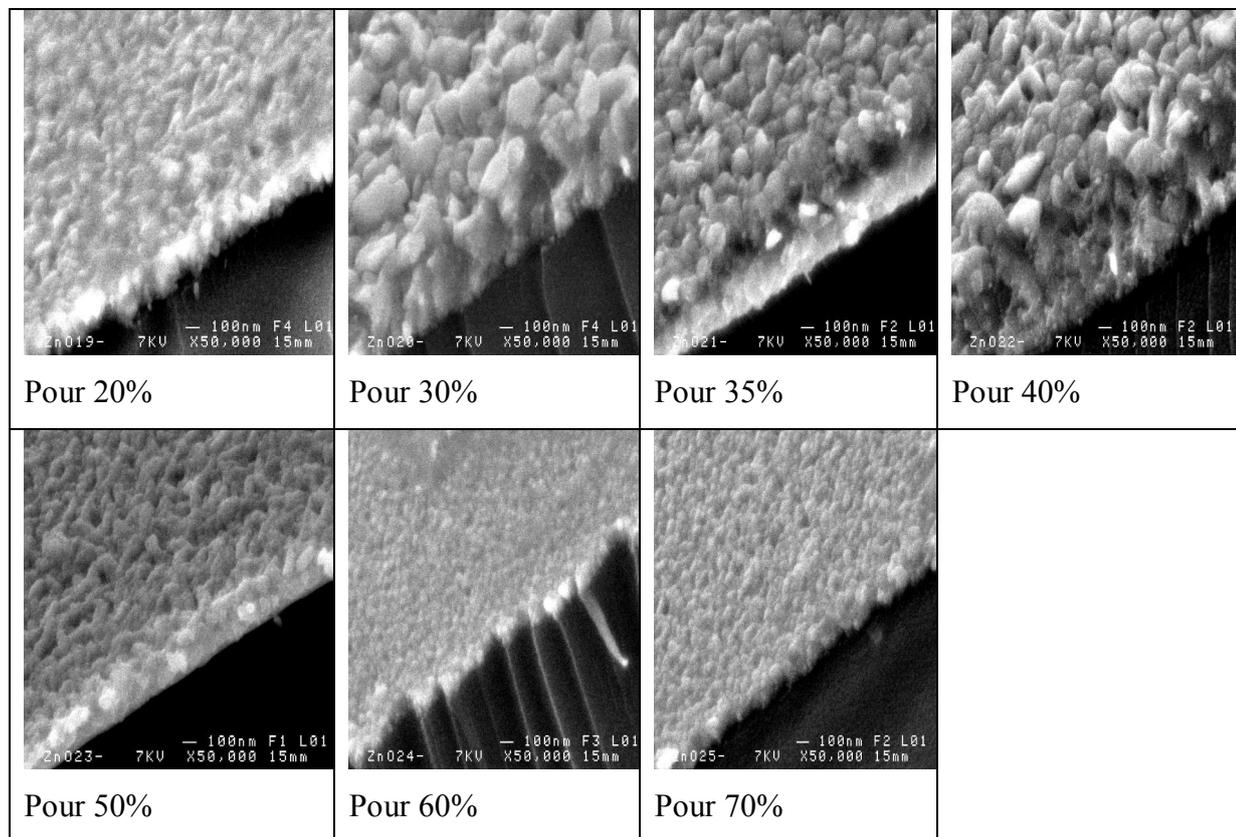


**Figure III.4:** Variation des contraintes en fonction de différente amplitude d'onde ultrasonique

Au début de la figure on peut noter que les contraintes sont diminuées en fonction d'amplitude, cette réduction est adhérente avec la diminution du désordre. Et l'inverse c-à-d les contraintes augmente puisque le désordre augmente.

### III.2.3 Caractérisation morphologique:

Les micrographies de la surface des couches obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) sont représentées dans les figures ci-dessous:



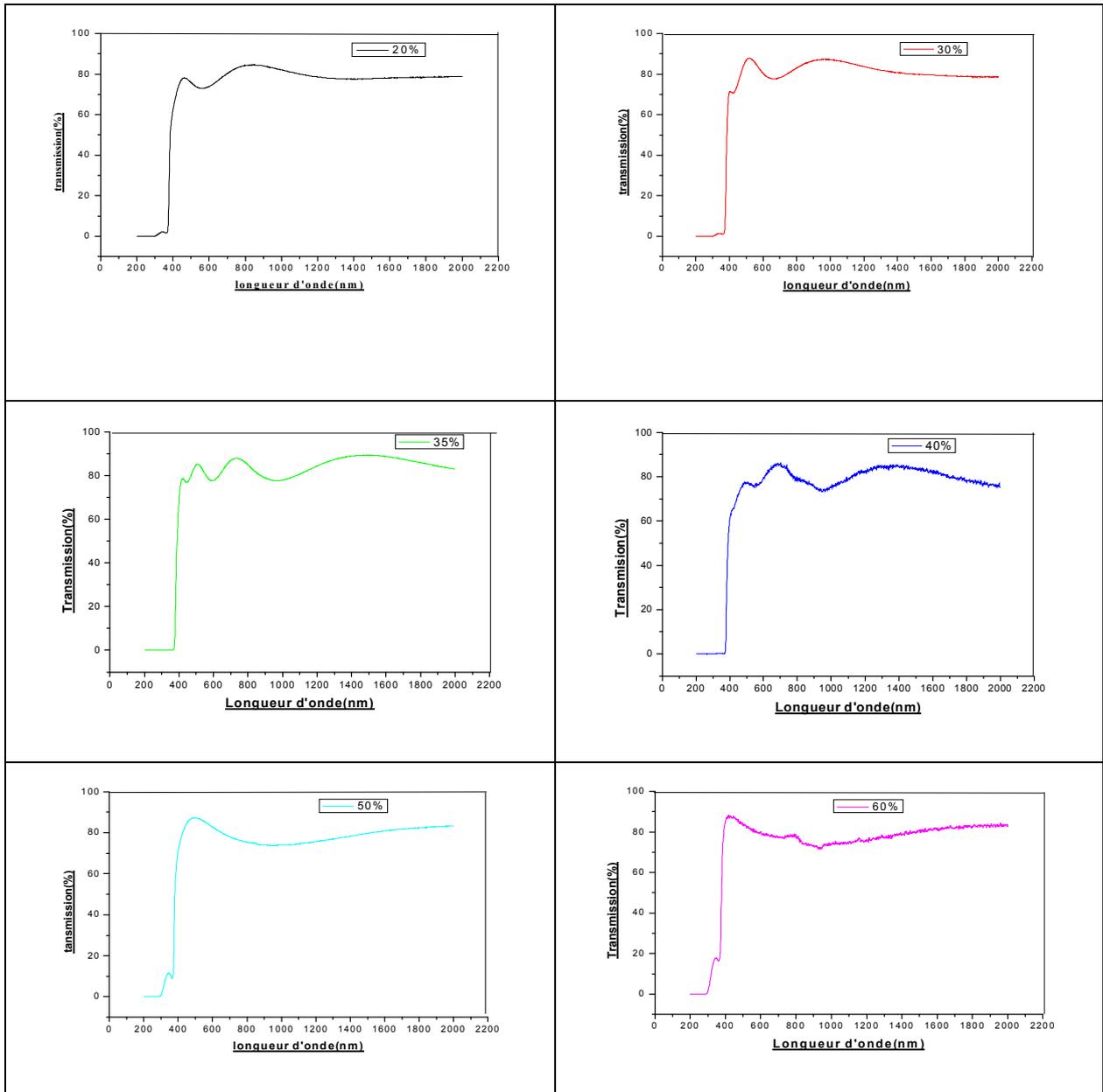
**Figures III.5:** Micrographies MEB de la surface des couches de ZnO de différentes amplitudes

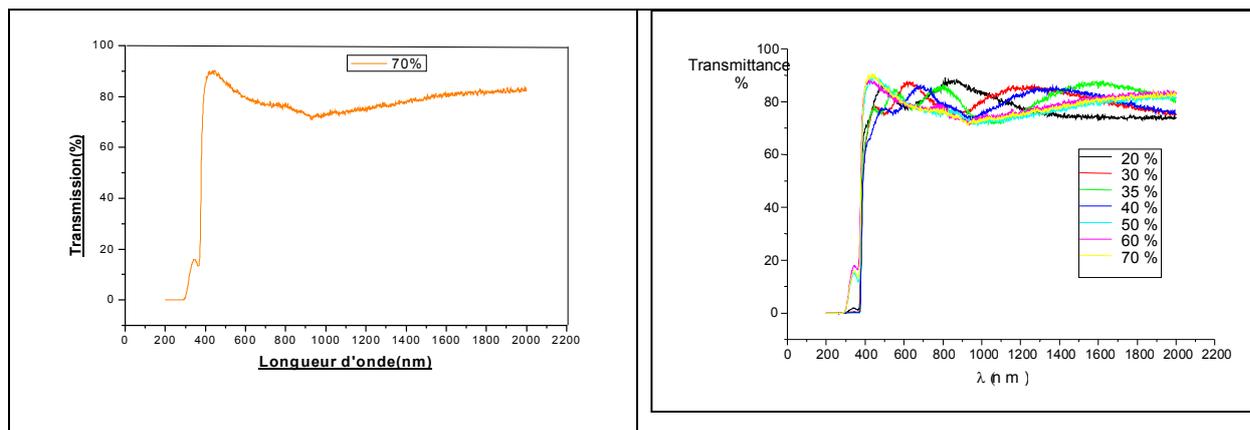
Ces micrographes des couches minces de ZnO déposés entre **20%** et **40%**, elles indiquent que les films sont de la même morphologie, elles sont rugueuses, la surface est granulaire et compacte. Pour les autres amplitudes, elles sont lisses et compacte.

### III.3 Propriétés optiques:

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-Visible-NIR. En effet, comme il a été détaillé dans le chapitre II, l'exploitation des spectres nous permet de calculer le gap

optique, le désordre et l'indice de réfraction. Les spectres de transmittance sont présentés à la figure (III.6).





**Figures III.6:** Courbes de transmission en fonction de la longueur d'onde des couches minces de ZnO pour différente amplitude d'onde

Les spectres de transmission sont regroupés dans la gamme de **200 à 2000 nm** obtenus dans les films élaborés, l'allure générale des spectres se ressemble, ils sont composés de deux régions:

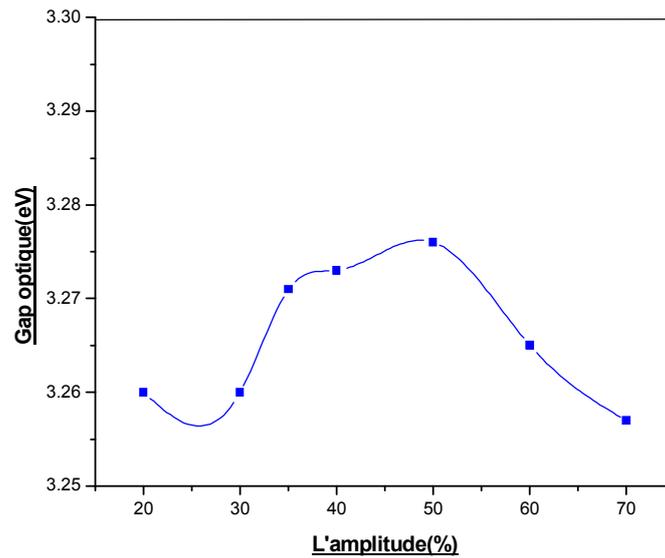
\* Une région caractérisée par une forte absorption située aux alentours de **400 nm** dans les films de ZnO, qui est due à la transition électronique interbande, cette région est exploitée pour la détermination du gap optique des films.

\* Une région de forte transparence située entre **400 et 2200 nm**, la valeur de transmission est de l'ordre de **80 à 90%**. Dans cette gamme de longueur d'onde on observe :

- entre **20% - 40%** des franges d'interférences, ces franges sont dues à la réflexion multiple sur les deux interfaces du film.
- entre **50% - 70%** on n'observe pas les franges d'interférences, parce que les surfaces sont lisses. Mais on observe des petits pics à l'ongeur d'onde **350nm**.

### **III.3.1. Gap optique:**

A partir des spectres de transmission nous avons déduits les gaps des films ZnO suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent. Sur la figure (III.7), nous avons rapporté la variation du gap optique des couches minces de ZnO en fonction d'amplitude d'onde ultrasonique.



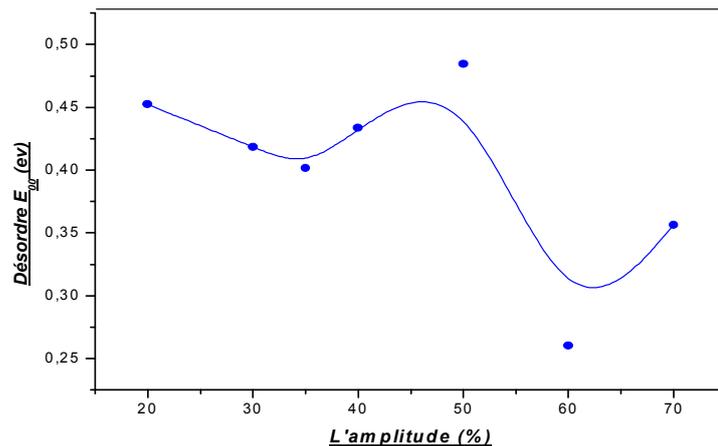
**Figure III.7:** le gap optique en fonction de différente amplitude d'onde ultrasonique

Les valeurs du gap optique dans nos couches de **ZnO** se situent entre **3,26** et **3,27 eV** selon les conditions d'élaborations. Proche des valeurs typiques de **ZnO** [49-50-54].

On observe une stabilité du gap entre **20%** et **30%** puis une augmentation du Gap entre **35%** et **50%**, ceci est due à la cristallisation et l'organisation du réseau cristallin [49-54], puis une diminution. Ces variations conviennent avec les variations de la taille des grains.

### **III.3.2. Désordre (énergie d'Urbach):**

Le spray ultrasonique est une méthode de dépôt dans laquelle la croissance du film se fait par condensation. Dans cette situation les atomes arrivant sur le substrat peuvent se coller au point de leur atterrissage. Par conséquent, les atomes dans le réseau du film ne sont pas généralement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la largeur de la liaison Zn-O, cet écart est connu sous le nom de désordre.



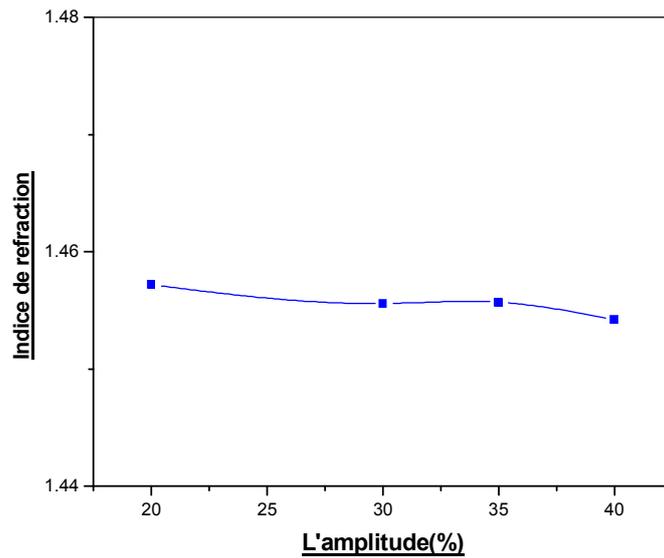
**Figure III.8.** Evolution du désordre en fonction de différente amplitude d'onde ultrasonique

La figure III.8 présente la variation de désordre avec l'augmentation de l'amplitude. On observe une diminution du désordre entre 20% et 35%, ceci est due à la cristallisation et l'organisation du réseau cristallin, puis une augmentation à cause des défauts [49-53-54].

### **III.3.3. Indice de réfraction:**

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [24]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration.

L'évolution de l'indice de réfraction en fonction d'amplitude d'onde représentée à la figure (III.9).



**Figure III.9:** la variation de l'indice de réfraction en fonction d'amplitude d'onde ultrasonique

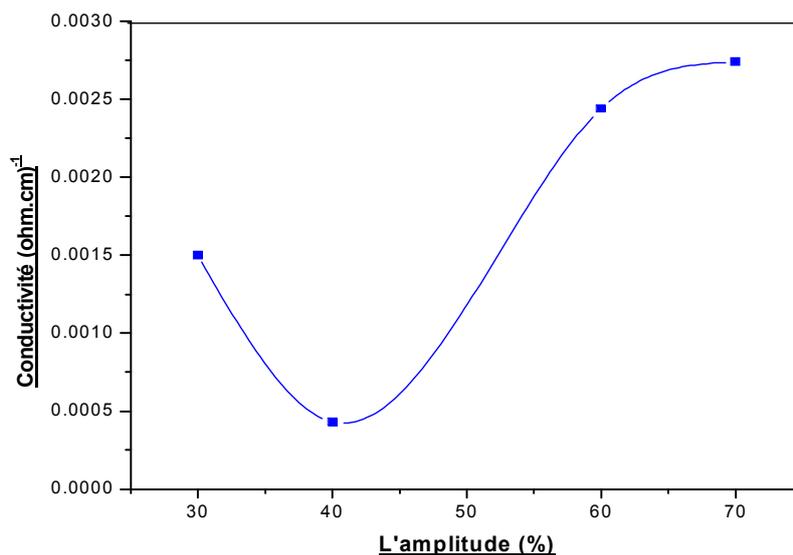
Les valeurs de  $n$  obtenue sont situées entre **1,450** et **1,457**.

Pour les échantillons d'amplitude **50%**, **60%** et **70%**, nous ne pouvons pas déterminer les indices de réfraction correspondant car nous n'avons pas obtenu les franges d'interférence, et pour les autres échantillons nous avons observé une légère variation avec l'augmentation de l'amplitude.

### **III.4 Les propriétés électriques:**

#### **III.4.1 Conductivité électrique:**

La variation de la conductivité électrique des films de **ZnO** en fonction d'amplitude d'onde ultrasonique est indiquée à la figure **(III.10)**.



**Figure III.10:** Evolution de la conductivité électrique des couches minces de ZnO en fonction d'amplitude d'onde ultrasonique

On remarque que la conductivité de nos films est diminuée avec l'élévation de l'amplitude d'onde (entre 30% et 40%), on peut interpréter cette augmentation par l'augmentation des nombres des défauts (contraintes et désordres), puis une augmentation de la conductivité à cause des mêmes raisons (contraintes et désordres).



***Conclusion générale***

## **Conclusion générale:**

Notre étude entrant dans le cadre de la science des matériaux, l'objectif est l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnO par la technique Spray Ultrasonique, le choix de cette méthode est justifié par sa simplicité et son efficacité.

Après la réalisation des couches minces d'Oxyde de Zinc sur des substrats de verre, nous avons caractérisé nos couches minces par des différentes techniques pour comprendre et évaluer les propriétés physiques de ZnO sous les conditions de préparation.

Notre intérêt s'est porté, sur l'influence des différentes amplitudes d'onde ultrasoniques. Les résultats obtenus montrent que les propriétés des films sont fortement influencées par ce paramètre.

Nous avons caractérisé nos couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) par des méthodes variées : la diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale, le MEB pour l'étude morphologique, la spectroscopie UV-Visible-Nir pour l'étude des propriétés optiques et la technique de deux pointes pour l'étude électriques.

L'étude de taux de croissance montre qu'il y a une augmentation de la vitesse de croissance entre **25nm/mn** et **45nm/mn** avec les amplitudes **20%** et **35%**, après il y a une diminution de taux de croissance jusqu'à 18nm/mn pour **50%**, puis il suit par une stabilisation.

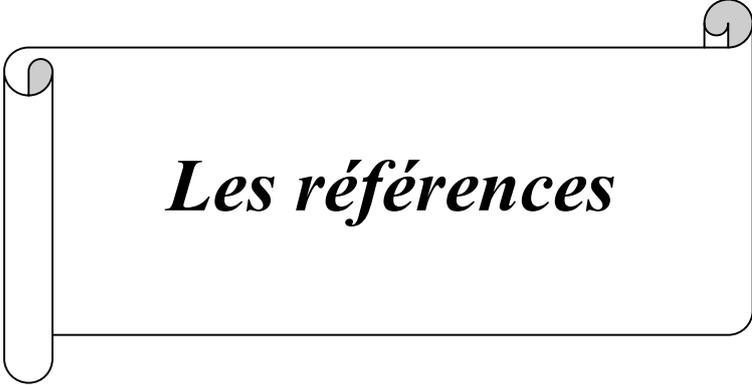
La diffraction des rayons X (DRX) a montré que les couches on variation de l'amplitude ont une phase cristallisée à structure hexagonale de type würtzite et qu'ils sont orientés préférentiellement à partir de pic **(002)**. La taille de grains augmente entre **24nm** et **37nm** pour les amplitudes **20%** et **50%**, suivit d'une diminution, jusqu'à **20nm**.

Pour l'étude des propriétés optiques des couches minces de ZnO, nous avons utilisé la spectroscopie UV-Visible-Nir. Les caractéristiques optiques des couches minces de ZnO sont modifiées par la variation d'amplitude ultrasonique.

Les échantillons élaborés ont présenté une transmission élevée qui est supérieure à **80%** dans la région Visible-Nir et une augmentation du gap optique avec l'augmentation de l'amplitude d'onde juste dans l'intervalle (**20%** et **50%**), puis il décroît. Les valeurs de l'indice de réfraction obtenues sont situées entre **1,450** et **1,457**.

La caractérisation électrique montre que les résultats de la conductivité sont assez bons, car ils étaient comparables à d'autres recherches.

A partir des résultats obtenus lors des caractérisations menées on peut conclure que l'amplitude d'onde ultrasonique optimale est autour de **35%** pour les applications optiques et entre **50-60%** pour les applications électriques.



*Les références*

**Références:**

- [1] B. Lilia, Elaboration et Caractérisation des Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Pulvérisation Réactive et Spray Ultrasonique, mémoire de magister, Université de Constantine, (2006).
- [2] Jérôme Garnier, élaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, thèse de doctorat, Université de Parie, (2009).
- [3] Zouhair Sofiani, Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO, thèse de doctorat, Université Ibn Tofail Kénitra Maroc, (2007).
- [4] D. Ouarda, Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc prepare par Spray Ultrasonique, mémoire de magister, Université de Constantine, (2007).
- [5] A. Hafdallah, Etude du Dodage des couches minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique, mémoire de magister, Université de Constantine, (2007).
- [6] A. Moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate, thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, (2004).
- [7] J. Kane, H.P. Schweizer and W. Kern, Chemical vapor deposition of transparent electrically conducting layers of indium oxide doped with, tin Thin Solid Films, 89 (1975) 155.
- [8] L.A. Goodman, RCA Rev, 35 (1974) 613.
- [9] C.M. Lampert, Energy Mater, (1981) 6-11.
- [10] K. L. Chopra. S. Major, D. K. Panday, Thin Solid Films, 102(1983), 102-105.
- [11] N. Attaf, Etude Energétique d'une Décharge lumineuse Utilisée dans le Dépôt des Couches Minces de a-Si : H, thèse de doctorat, Université de Constantine.
- [12] H. J. Michel, H. Leiste, K. D. Schiei-baiim, J. Halbritler. Appl.Surf.Sci, (1998) 126-157.
- [13] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado, Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis silicon, journal of crystal growth, 003, 247(3-4) 497-504.
- [14] Maâche. Mostafa, dépôt et caractérisation des couches minces de ZnO par Spray pyrolyse, mmoire de magister, Université de Biskra, (2005).

- [15] Géraldine Huertas, Etude de nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme de couches minces pour des couches Minces Microbatteries au Lithium, thèse de doctorat, Université de Bordeaux, (2006).
- [16] Sihem Abed, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc obtenues par spray pyrolyse, mémoire de magister, Université de Constantine, (2005).
- [17] C. H. Lee, Y Lin, Thin Solid Films, App. Surf. Sci, 92 (1996)163-166.
- [18] Yan-mei Jiang, Pulvérisation cathodique assisté par ordinateur, thèse de doctorat, Université de Paris-sud, (1992).
- [19] L.Tomasini (Sollac, Groupe Usinor), les traitements de surface sous vide, La Revue de Métallurgie-Cit Avril (2001).
- [20] Arnaud Fouchet, Croissance et caractérisations des films minces de ZnO et ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé, thèse de doctorat, Université de Caen / Basse-Normandie, (2006).
- [21] S. Fay, L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires, thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2003).
- [22] S.K. Singh and S. Basu, Mater. Chem. Phys. 20 (1988) 381–396.
- [23] Newman G, Phys. Status Solidi b 105 (1981) 605.
- [24] A. Dutta and S. Basu, Mater. Chem. Phys. 34 (1993) 41.
- [25] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films 348 (1999)165.
- [26] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. Cryst. Res. Technol 35 (2000) 1193.
- [27] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, App. Phys. Lett., 80 (2002) 3518.
- [28] Major S, Banerjee A, Chopra K. L, Nagpal K. C, thin Solid Films 143 (1986) 19.
- [29] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res, B169(2000)59.
- [30] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, J. Cryst. Growth 201-202 (1999)627.
- [31] B. Lin, Z Fu, Y. Jia, App. Phys. Lett, 79 (2001) 943.
- [32] L.Wuled Lenggoro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikno Okuyama and Noboru Tohge, Jpn. J. Appl.Phys, 37 (1998) L288-290.

- [33] D.Vaufrey, Réalisation d'OLED à émission par la surface: optimisation de structures ITO\ semiconducteurs organiques, thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, (2003).
- [34] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, Spray Pyrolysis of ZnO thin film for photovoltaic applications: effect of gas flow rate and solute concentration, proc. Of the twenty-seconde photovoltaic specialist conference (Las vegas, Nevada) 22(1991)1156-1161.
- [35] K. Okuyama, I.Wuled Lenggoro, Chemical Engineering Science 58(2003)537-547.
- [36] R. Schroeder, Characterization of organic and inorganic optoelectronic semiconductor devices using advanced spectroscopic methods, Thesis of doctorat, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and state University Blacksburg, (2001).
- [37] E.Stauffer, Science & Justice, 43(2003)29- 40.
- [38] B. N. Pawar, S. R. Jadkar, M. G. Takwale, Solar Energy Materials & solar cells 91(2007)258.
- [39] S ROY and S BASU, Bull.Matre. Sci, 25-6(2002) 513-515.
- [40] F.Jousef Haug, High efficiency thin film passivated silicon solar cells and modules-THIFIC-thin film on crystalline Si, Thesis of doctorat, Swiss Fédéral Institute of technologie Zurich, (2001).
- [41] Miruna Dobre, caractérisation stochastique des sprays ultrasoniques: le formalisme de l'entropie maximale, thèse de doctorat, Université de Catholique de Louvain, (2003).
- [42] Sonificateur haute intensité, Série Autotne, Piloté par microprocesseur, Modèle 500, 750 watts, Ref 75042 et 75043, Rev.April 2004.
- [43] B. J. Lokhande, P. S. Patil, M.D. Uplane, Materials latters, 57(2002)573-579
- [44] C. Nouveau, Etude de revêtements durs ( $CR_xN_y$ ) obtenus par méthodes P. V. D. Réalisation et caractérisation. Application à l'usinage du bois, thèse de doctorat, Paris (2001).
- [45] D. Matthieu, thèse de doctorat, Ecole Polytechnique fédérale de Lausanne, (2000).
- [46] S. Philip, thèse de doctorat, Université de Valenciennes et du hainaut Cambrésis (1995).

- [47] M. S. Aida, Elaboration et caractérisation des couches minces de ciliacium amorphe hydrogène préparées par pulvérisation cathodique, thèse de doctorat, Université de Constantine, (1994).
- [48] A. Beer, Bestimmung der absorption des rothen lichts in farbigen flussigkeiten, dans annalen der physik und chemie, 86(1852)78-88.
- [49] F. Bouaichi, Dopage et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc déposée par Spray Pyrolyse Ultrasoique, mmoire de magister, Université de Biskra, (2010).
- [50] A. Darbali, L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO), mmoire de magister, Université de Biskra, (2010).
- [51] Yan-mei Jiang, Guifeng Li, Jiahan Feng, Qun Zhang, Thin solid films, 518(2010)1892-1896.
- [52] A. Hafdallah, F. Yanineb, S. Aida, N. Attaf, In doped ZnO thin films, Journal of alloys and compounds, (2010).
- [53] S. Rahmane, Elaboration et caractérisation des couches minces par Spray Pyrolyse et Pulvérisation Magnetron, thèse de doctorat, Université de Biskra, (2008).
- [54] M. Othmane, Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par Spray Pyrolyse Ultrasonique, mmoire de magister, Université de Biskra, (2010).

## تأثير سعة الموجة فوق الصوتية على الخصائص الضوئية و الكهربائية للشرائح الرقيقة لاكسيد الزنك

### الملخص:

يتمحور عملنا حول إبراز مدى تأثير سعة الموجة فوق الصوتية (20-70%) على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك باستخدام طريقة الرش فوق الصوتي في درجة حرارة 400°C. هذه الشرائح عولجت باستخدام تقنيات عدة لتشخيص المواد. الوصف البليني للشرائح تم باستخدام تحليل منحنيات الأشعة السينية RX بينت بأن شرائح ZnO لها اتجاه مفضل حسب المستوي (002). مطيافية UV-Vis-Nir لهاتم الشرائح أكدت بأنه من الممكن الحصول على شرائح جيدة الشفافية من ZnO تتراوح رتبها بين 80% إلى 90% في المجال المرئي. قياس الناقلية الكهربائية أكد أيضا بأنها نتائج جيدة مقارنة مع بعض الباحثين.

**الكلمات الدالة:** الشرائح الرقيقة، أكسيد الزنك، الرش فوق الصوتي، الخصائص البلينية، الخصائص الضوئية، الخصائص الكهربائية.

## L'effet de l'amplitude d'onde ultrasonique sur les propriétés optiques et électriques des couches minces de ZnO

### Résumé:

Notre travail porte sur l'étude de l'effet de l'amplitude d'onde ultrasonique (20-70%) sur les propriétés des couches minces d'Oxyde de Zinc par la technique spray ultrasonique à 400°C.

Ces couches sont analysées par diverses techniques de caractérisation des matériaux. La caractérisation structurale des films par l'analyse des spectres de diffraction des RX a montré que les films du ZnO présentent une direction préférentielle suivant le plan (002).

La spectrophotométrie UV-Vis-Nir de ces films confirme qu'il est possible d'obtenir de bons films transparents de ZnO avec une transmittance de l'ordre de 80 à 90% dans le visible. La mesure de la conductivité électrique a confirmé aussi que les résultats assez bons comparables à d'autre recherches.

**Mots clés:** Couches minces, oxyde de Zinc, Spray Ultrasonique, propriétés structurales, propriétés optiques, propriétés électriques.

## Effect of amplitude ultrasonique wave on the optical and electrical properties of zinc oxide thin films

### Abstract:

Our work concerns the study of the amplitude of ultrasonic wave effect (20-70%) on the properties of Zinc Oxide thin film prepared by ultrasonic technique spray at 400°C.

These films are analyzed by various characterization techniques of materials. The structural characterization of films by analysis of the spectra of X-ray diffraction showed that the films ZnO present a preferential direction according to the plan (002).

The UV-Visible spectrophotometer of these films confirms that it is possible to obtain good transparent films of ZnO with a transmittance of about 80 to 90% in the visible range. The measurement of electric conductivity is also confirmed that the results are very good compared with other researchers.

**Key words:** Thin films, Zinc oxide, Ultrasonic Spray, structural properties, optical properties, electrical properties.