



Université de Frères Mentouri Constantine
Faculté des Sciences de la Technologie
Département d'Électronique



MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de magister en électronique

OPTION :

MATERIAUX ET SYSTEMES MICRO ET NANOELECTRONIQUES

Présenté par :

BOULMELH SALAH

Thème :

**ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION D'UN
DÉPÔT DE COUCHES MINCES D'OXYDE DE
ZINC PAR SPRAY PYROLYSE**

Soutenu le : 12/11/2015.

Devant le jury :

Président :	Mme. F. MANSOUR	Prof	Université Constantine
Rapporteur :	Mme. L. SACI	M.C.A	Université Constantine
Examineur :	Mme. T. BOUCHEMAT	Prof	Université Constantine
Examineur :	M. F. KERROUR	M.C.A	Université Constantine
Invité :	M. R. MAHAMDI	Prof	Université Batna

DÉDICACE

Je dédie ce mémoire :

A mes parents

A mes frères et sœurs

A mes amis

***The two most important day in your life are the day you were
born and the day you find out why.***

Mark Twain

Remerciements

Avant tout, Je remercie le bon Dieu de m'avoir donné la force, la patience et la volonté pour réaliser ce travail dans des meilleures circonstances et en bon état.

Le travail que j'ai l'honneur de vous présenter, a été réalisé dans le laboratoire LEMEAMED (Laboratoire d'Etude des Matériaux Electroniques pour Application Médicales) du département d'Électronique à l'Université frères Mentouri Constantine.

*Je remercie vivement Madame **Lynda SACI**, Maître de Conférences classe A au département d'électronique, Université frères Mentouri Constantine, pour m'avoir dirigé au cours de ce travail et bénéficier de ses compétences scientifiques, ses qualités humaines et sa constante disponibilité.*

*J'exprime mes sincères remerciements à Madame **Farida MANSOUR**, Professeur au département d'électronique, Université frères Mentouri Constantine pour m'avoir permis de s'installer dans le laboratoire LEMEAMED, pour la confiance qu'elle m'a témoigné en m'offrant l'opportunité d'utiliser les moyens existants au sein du laboratoire, et d'avoir accepté la présidence du jury de ce Mémoire.*

*Je remercie sincèrement Madame **Touraya BOUCHEMAT**, Professeur au département d'électronique, Université frères Mentouri Constantine, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail et pour avoir accepté d'être examinatrice de ce mémoire.*

*Je remercie également Mr **Fouad KERROUR**, Maître de Conférences classe A au département d'électronique, Université frères Mentouri Constantine, en acceptant de juger mon travail et de participer à ce jury.*

*Je tiens vivement à exprimer mes remerciements à Mr **Ramdane MAHAMDI**, Professeur au département d'électronique, Université Hadj Lakhdar Batna, pour l'aide précieuse qu'il n'a cessé de m'apporter tout le long de ce travail à travers ses conseils, son soutien et d'avoir accepté mon invitation.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Mr **Mohamed Salah AIDA**, Professeur au département physique, Université frères Mentouri Constantine pour les conseils, la confiance, le soutien scientifique et moral qui m'a permis de réaliser ce travail.*

*Mes remerciements vont aussi aux Professeurs **Mohamed Salah AIDA**, **Boubaker BOUDINE**, Mr. **Abdelhamid HARABI** professeurs au département physique à l'Université frères Mentouri Constantine, qui ont mis à notre disposition les équipements nécessaires pour caractériser les séries de couches de ZnO a savoir, UV, DRX, RAMAN semi aux seins des laboratoires :*

Laboratoire Couches Minces et Interface (LCMI), Laboratoire Microstructures et Défauts dans les Matériaux (LMDM) et le Laboratoire de Céramiques respectivement.

*Je tiens aussi à exprimer mes vifs remerciements à Mr **Nouraddine BOUTAOUI** Professeur au département d'électronique, Université de Jijel pour les mesures des quatre pointes.*

*Mes remerciements sont également adressés à Monsieur **Nadir ATTAF**, Professeur à l'université de frères Mentouri Constantin pour ses conseils et sa disponibilité.*

Je tiens à témoigner ma gratitude aux enseignants de la post-graduation Matériaux et systèmes micro et nanoélectroniques.

Finalement, J'adresse mes s'insères remerciements à tous les membres du laboratoire LEMEAMED.

SOMMAIRE

Sommaire

Sommaire.....	ii
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
Chapitre I : Généralités sur les couches minces de ZnO	
1. INTRODUCTION	5
2. NOTIONS SUR LES COUCHES MINCES	5
3. LES OXYDES TRANSPARENTS CONDUCTEURS (TCO_s)	6
3.1. Définition.....	6
3.2. Critères de choix d'un TCO.....	6
3.3. Propriétés des TCO _s	7
3.3.1. Propriétés optiques.....	7
3.3.2. Propriétés électriques	7
4. L'OXYDE DE ZINC	9
4.1. Propriétés cristallographiques.....	10
4.2. Propriétés électriques.....	11
4.3. Propriétés optiques.....	12
4.4. Propriétés chimiques et catalytiques.....	13
5. APPLICATION DES COUCHES MINCES DE ZnO	13
5.1. Cellules photovoltaïques.....	13
5.2. Capteur piézoélectrique	14
5.3. Capteur de gaz	15
6. DIFFÉRENTS TYPES DE DÉFAUTS DANS LE ZnO.....	15
7. AVANTAGES DE ZnO	16
8. MÉTHODES D'ÉLABORATION DES COUCHES DE ZnO.....	16
8.1. Étapes de dépôt d'une couche mince.....	17
8.1.1. La source	17
8.1.2. Transport	18
8.1.3. Croissance de la couche déposée sur le substrat	18
8.1.4. L'analyse.....	18
8.2. Mécanismes de la formation de la couche	19
8.2.1. Nucléation	19
8.2.2. Croissance	19
9. TECHNIQUE DE DÉPÔT PAR PULVERISATION CHIMIQUE RECTIVE « SPRAY ».....	20
9.1. Principe général du procédé spray.....	21
9.2. Modes d'atomisation.....	22
9.2.1. Spray ultrasonique.....	23
9.2.2. Spray électrostatique	23
9.2.2. Spray pneumatique	24
9.3. Processus du dépôt par spray.....	24

9.3.1. Génération de l'aérosol.....	24
9.3.2. Transport de l'aérosol.....	24
9.3.2. Décomposition chimique.....	26
10. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES COUCHES MINCES.....	27
10.1. Caractérisations structurales	27
10.2. Caractérisations optiques	28
10.3. Caractérisations électriques	28
11. CONCLUSION	28
Références	29

Chapitre II : Procédure expérimentale

1. INTRODUCTION	36
2. CHOIX DE LA TECHNIQUE DE DEPÔT.....	36
3. DESCRIPTION DU BÂTI HOLMARC MODÈL HO_TH_04	36
3.1. Description et rôle des principaux éléments du Bâti HOLMARC	38
3.1.1. Pulvérisateur	38
3.1.2. Système de chauffage	38
3.1.3. Moteur d'entraînement	39
3.1.4. Contrôleur de pulvérisation pyrolytique.....	40
3.1.5. L'atomiseur ultrason.....	40
3.1.6. Générateur ultrasonique	41
3.1.7. Le régulateur de pression	41
3.1.8. Compresseur	41
3.2. Logiciel du pilotage	42
4. PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE	43
4.1. Choix du substrat de dépôt.....	43
4.2. Nettoyage des substrats.....	44
4.3. Préparation des solutions	44
4.4. Conditions expérimentales.....	45
4.5. Procédure de dépôt des couches minces de ZnO.....	46
5. TECHNIQUES DE CARACTERISATION UTILISÉES	46
5.1. Diffraction de rayons X (DRX)	46
5.1.1. Méthode de détermination des inters réticulaires et des paramètres de maille.	47
5.1.2. Méthode de détermination des contraintes et de la taille des cristallites.....	48
5.1.3. Diffractomètre DRX.....	49
5.2. Spectroscopie RAMAN	50
5.2.1. Spectromètre RAMAN.....	51
5.2.2. Spectres Raman de la structure wurtzite de ZnO	51
5.3. Caractérisation optique	52
5.3.1. Spectrophotomètre UV	52
5.3.2. Méthode de détermination des coefficients d'absorption et d'extinction	53

5.3.3. Méthode de détermination du seuil d'absorption optique (E_g).....	55
5.3.4. Energie de queues de bande d'Urbach	56
5.3.5. Calcul de l'épaisseur	57
5.4. Caractérisation électrique	58
5.4.1. Dispositif de mesure.....	58
5.4.2. Principe de mesure	59
6. CONCLUSION	60
Références.....	61

Chapitre III : Résultats et Discussions

1. INTRODUCTION	64
2. EPAISSEURS ET CINETIQUE DE CROISSANCE DES COUCHES DE ZnO	64
2.1. Epaisseurs des couches déposées de ZnO.....	64
2.2. Vitesse de croissance	70
3. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DU SUBSTRAT	71
3.1. Propriétés structurales.....	71
3.1.1. Caractérisation DRX	71
3.1.2. Caractérisation par Spectroscopie Raman.....	74
3.2. Propriétés optiques.....	75
3.2.1. Spectre de transmittance.....	77
3.2.2. Coefficient d'absorption.....	83
3.2.3. Gap optique et désordre.....	85
3.3. Propriétés électriques.....	92
4. INFLUENCE DE LA MOLARITE	94
4.1. Propriétés structurales.....	94
4.1.1. Caractérisation par DRX	94
4.1.2. Caractérisation par spectroscopie Raman.....	97
4.2. Propriétés optiques.....	98
4.2.1. Spectre de transmittance.....	98
4.2.2. Absorbance	100
4.2.3. Gap optique et désordre.....	101
4.3. Propriétés électriques.....	102
5. CONCLUSION	103
Références	105
CONCLUSION GENERALE	109

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le marché des dispositifs électroniques à base d'oxyde métallique est aujourd'hui important et prévoit une croissance remarquable grâce aux applications émergentes. En effet les couches minces d'oxyde métallique connaissent depuis de nombreuses années un intérêt industriel du fait de leurs propriétés telles que, leur caractère isolant et/ou semiconducteur, une transmission optique élevée dans le domaine du visible, la réflexion dans l'infrarouge et récemment la conception de capteurs chimiques à partir de dépôts cristallins appropriés.

Au cours de ces dernières années les oxydes transparents conducteurs (TCOs) jouent un rôle de plus en plus important dans le domaine de nanotechnologie. Parmi ces matériaux, l'oxyde de zinc (ZnO) est actuellement l'un des oxydes les plus étudiés en littérature grâce à la grande disponibilité de la matière première dans la nature, son non toxicité pour l'environnement, sa grande stabilité thermique [1,2] et son prix très bas [3,4].

L'oxyde de zinc est un composé semi-conducteur transparent de type II-VI à grand gap et une bande interdite directe comprise entre 3,1 et 3,4 eV à température ambiante [5]; ayant une conductivité de type n et une énergie de liaison excitonique de 60 meV [6]. Il est le plus étudié en raison de ses propriétés qui font de lui le candidat potentiel approprié pour les applications nano-technologiques [7,8].

Sous forme des couches minces l'oxyde de zinc (ZnO) montre l'existence de la double propriété, des TCOs : conductivité électrique notable et forte transparence dans le visible et des propriétés électroniques et physiques intéressantes, qui le placent parmi les plus prometteurs dans différents application notamment les détecteurs de gaz [9,10], les électrodes transparentes conductrices [11], les guides d'onde [12], les diodes électroluminescentes et les systèmes lasers [13], réacteurs photo catalytiques [14] et les fenêtres optiques dans les cellules solaires [15].

Les techniques de dépôts de couches minces d'oxyde de zinc sont nombreuses telles que: dépôt chimique en phase vapeur [16], pulvérisation [17], sol gel [18], magnétron sputtering [19] et spray pyrolyse [19, 20]. Cependant, les propriétés physico-chimiques et structurales de ces couches sont largement liées aux procédés et aux conditions d'élaboration.

C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail de recherche. Il s'agit d'élaborer des couches minces d'oxyde de zinc par la technique de spray pyrolysis en variant les paramètres molarité et température de dépôt. Nous tâchons d'optimiser la température de substrat et la

molarité de la solution suivant la source de précurseur (acétate de zinc dans notre cas) afin d'obtenir des films d'oxyde de zinc de bonne qualité. Pour cela, nous avons suivi l'évolution des propriétés structurales, physico-chimiques, optiques et électriques avec la température de substrat et la molarité de la solution pour la compréhension des effets de ces paramètres sur les propriétés de ce matériau dans le but d'optimiser leurs performances en vue de leurs utilisations dans des dispositifs technologiques à caractère optique.

Par conséquent, notre manuscrit est structuré en trois chapitres:

Dans le premier chapitre, nous exposons un état de l'art sur les oxydes métalliques d'une manière générale et l'oxyde de zinc (ZnO) en particulier. Dans un premier temps, nous citerons ses propriétés optiques et électriques. Dans un second temps nous présenterons, un aperçu général des propriétés physico-chimiques des couches minces d'oxyde de zinc, ainsi que ses diverses applications dans plusieurs domaines technologiques allant de la microélectronique, transducteurs, optoélectronique aux capteurs à gaz. Nous décrirons éventuellement, les différents procédés de son élaboration, en l'occurrence la technique spray pyrolyse.

Dans le second chapitre, nous entamons la description de la procédure d'élaboration de nos films minces de ZnO. Nous décrirons le principe de fonctionnement du bâti de dépôt HOLMARC modèle HO_TH_04 disponible au sein de notre laboratoire LEMEAMED. De plus, une présentation des différents équipements utilisés pour la caractérisation structurale, optique et électrique de nos couches minces déposées sera donnée.

Quant au dernier chapitre, il regroupera l'ensemble des résultats de caractérisation des films minces de ZnO. Nous discuterons leur évolution en fonction des paramètres de dépôt (molarité et température de dépôt) adoptés durant la préparation de ces films.

A la fin de ce mémoire, nous présenterons une conclusion générale qui englobera les principaux résultats obtenus où nous envisagerons des perspectives à ce modeste travail.

Références

- [1] B. J. Lokhand, and M. D. Uplane, “Structural, optical and electrical studies on spray deposited highly oriented ZnO films” *App. Surf. Sci*, vol. 167, pp. 243-246, (2000).
- [2] J. Mass, P. Bhattacharya, and R. S. Katiyar, “Effect of high substrate temperature on Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition” *Materials Science and Engineering*, vol. 103, pp. 9-15, (2003).
- [3] S. M. Park, T. Ikegami, and K. Ebihara, “Investigation of Transparent Conductive Oxide Al-Doped ZnO Films Produced by Pulsed Laser Deposition ” *Jpn. J. Appl.Phys*, vol. 44, pp. 8027- 8031, (2005).
- [4] S. Suzuki, T. Miyata, M. Ishii and T. Minami “Transparent conducting V-co-doped AZO thin films prepared by magnetron sputtering ” *Thin Solid Films*,vol. 434, pp.14–19, (2003).
- [5] A. Mondal, N. Mukherjee, and S. K. Bhar, “Galvanic deposition of hexagonal ZnO films on TCO glass substrate ” *Materials Letters*, vol. 60, pp. 1748–1752, (2006).
- [6] L. Ma , X. Ai, X. Huang and S. Ma, “Effects of the substrate and oxygen partial pressure on the microstructures and optical properties of Ti-doped ZnO thin films” *Superlattices and Microstructures*, vol. 50, pp. 703–712, (2011).
- [7] N. Mukherjee, S. F. Ahmed, K. K. Chattopadhyay and A. Mondal, “Role of solute and solvent on the deposition of ZnO thin films” *Electrochimica Acta*, vol. 54, pp. 4015– 4024, (2009).
- [8] C. Jagadish and S. Pearton,“Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications” *Oxford Elsevier* (2006).
- [9] M. Sucheck, S. Christoulakis, K. Moschovis, N. Katsarakis and G. Kiriakidis, “ZnO transparent thin films for gas sensor applications” *Thin Solid Films* vol. 515, pp. 551–554, (2006).
- [10] R. Waclawik, J. Chang, A. Ponzoni, I. Concina, D. Zappa, E. Comini, N. Motta, G. Faglia, and G. Sberveglieri, “Functionalised zinc oxide nanowire gas sensors : Enhanced NO₂ gas sensor response by chemical modification of nanowire surfaces” *Beilstein .J. of Nanotechnol*, vol. 3, pp. 368–377, (2012).
- [11] H. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür and H. Morkoç, “Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices” *Superlattices and Microstructures*, vol. 48, pp. 458–484, (2010).
- [12] H. Kim, and C. M. Gilmore, “Transparent conducting aluminum-doped zinc oxide thin films for organic light-emitting devices” *Applied Physics Letters*, vol. 76, pp. 259-261, (2000).

- [13] Diego A. Guzmán-Embús, Maria F. Vargas-Charry and Carlos Vargas-Hernández, “Optical and Structural Properties of ZnO and ZnO: Cd Particles Grown by the Hydrothermal Method” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 98, pp.1498-1505, (2015).
- [14] B. N. Pawar, S. R. Jadkar, and M. G. Takwale, “Deposition and characterization of transparent and conductive sprayed ZnO: B thin films” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, no. 66, pp. 1779–1782, (2005).
- [15] S. Rani, P. Suri, P. K. Shishodia and R.M. Mehra, “Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol–gel route for dye-sensitized solar cells” *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 92, pp. 1639–1645, (2008).
- [16] H. Kavak, E. Senadım Tuzemen, L.N. Ozbayraktar and R. Esen, “Optical and photoconductivity properties of ZnO thin films grown by pulsed filtered cathodic vacuum arc deposition” *Vacuum*, vol. 83, pp. 540–543, (2008).
- [17] Z. B. Ayadi, L. E. Mir, K. Djessas and S. Alaya, “Effect of the annealing temperature on transparency and conductivity of ZnO: Al thin films” *Thin Solid Films* vol. 517, pp. 6305-6309, (2009).
- [18] J. Ramesh, G. Pasupathi, R. Mariappan, V. Senthil Kumar and V. Ponnuswamy, “Structural and optical properties of Ni doped ZnO thin films using sol–gel dip-coating technique” *Optik* vol. 124, pp. 2023–2027, (2013).
- [19] H. Zhang, S. Yang, H. Liu, and Yuan Changkun, “Preparation and characterization of transparent conducting ZnO: W films by DC magnetron sputtering ” *J. Semicond*, vol. 32, pp. 043002, (2011).
- [20] S. Benramache, B. Benhaoua, and H. Bentrach, “Preparation of transparent, conductive ZnO: Co and ZnO: In thin films by ultrasonic spray method” *J. Nanostruct. Chem*, vol. 3, pp. 54, 3, (2013).
- [21] A. E. Manouni, F. J. Manjon, and M. Perales, “Effect of thermal annealing on ZnO: Al thin films grown by spray pyrolysis” *Superlattices Microstruct* vol. 42, pp. 134– 139, (2007).

CHAPITRE I
GÉNÉRALITÉS SUR LES
COUCHES MINCES DE ZnO

1. INTRODUCTION

L'élaboration des couches minces par la technique dite « spray pyrolyse » qui est une méthode très compétitive, motivée par la simplicité du procédé par son faible cout et par ses nombreux paramètres modulables. Dans ce premier chapitre, nous donnons un rappel sur les oxydes transparents conducteurs(TCOs), une description de matériau étudié l'oxyde de zinc (ZnO) dans son aspect fondamental, à savoir les propriétés cristallographiques, optiques et électriques. Puis nous présentons, les applications d'oxyde de zinc sous forme des couches mince et les techniques de fabrication, plus particulièrement la technique dite spray pyrolyse. Enfin, nous montrons les techniques nécessaires pour caractériser une couche mince.

2. NOTIONS SUR LES COUCHES MINCES

Avant de citer quelques généralités sur les oxydes métalliques sous forme des couches minces, particulièrement l'oxyde de zinc et leurs applications. Nous rappelons d'abord en premier lieu, qu'une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé « substrat » [1], où la distance entre les deux surfaces limites (épaisseur) est très réduite, de telle sorte qu'elle varie de quelques nanomètres "nm" à quelques micromètres " μm " [2]. Ceci est dû à une bidimensionnalité qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques en général et notamment les phénomènes de transport. Il est assez évident que plus la couche sera plus fine l'effet de bidimensionnalité sera exacerbé, et qu'inversement, au-delà d'un certain seuil, l'effet d'épaisseur devient non négligeable et le matériau retrouve ses propriétés du matériau massif (Figure I.1) [1,2].

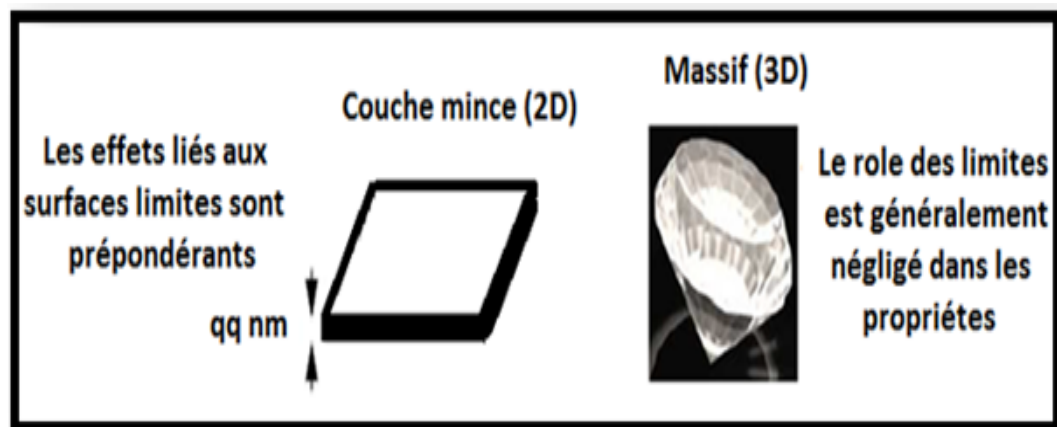


Figure I.1. Exemple d'un matériau en 2D et 3D. [3]

3. LES OXYDES TRANSPARENTS CONDUCTEURS (TCO_S)

3.1. Définition

L'Oxyde Transparent Conducteur (Transparent Conductive Oxides : TCOs) est un matériau défini par une forte conductivité électrique d'environ $10^3(\Omega\text{cm})^{-1}$ [4], combiné avec une forte transparence optique dans le visible et proche infrarouge. La recherche a montré que, ses deux caractéristiques sont fortement liées à l'épaisseur et la surface de la couche déposée [5].

Historiquement, la première coexistence de la double propriété de conductivité électrique et transparence a été observée en premier lieu par K. Badeakeren 1907 [6,7] sur des couches minces d'oxydes de cadmium CdO, après cette première observation la recherche devient vraiment intensive à partir des années 80. Les oxydes métalliques sont en général des semi-conducteurs dégénérés de type n à grand gap (3.4 eV), peuvent être symbolisés par MO avec **M** un atome de métal et **O** un atome d'oxygène. Ces dernières années quelques TCO dopés p sont étudiés (CuAlO₂) [8,9].

En principe les porteurs libres dans les TCO_S sont des donneurs natifs en particulier les atomes de métal en position interstitielle et/ou des sites d'oxygène vacants, et leur concentration peut varier entre 10^{19} à 10^{21}cm^{-3} [10]. D'une manière générale les TCO_S présentent des propriétés instables dans le domaine des hautes températures, ceci peut être évité en utilisant des TCO_S dopés tels que : In₂O₃:Sn, ZnO:Al, SnO₂:Sb, SnO₂:Cd, SnO₂:F, CdInO_x, In₂O₃:F, etc. Grâce à la grande disponibilité de sa matière première et sa non-toxicité, l'oxyde de zinc occupe actuellement une place de choix parmi les oxydes prometteurs pour se substituer aux oxydes transparents conducteurs [11].

3.2. Critères de choix d'un TCO

Pratiquement plusieurs critères influencent les choix d'un TCO, tels que la méthode de dépôt, la non toxicité, la dureté des couches, l'adhérence, l'épaisseur, la température de dépôt, et le coût de fabrication. Pour une application photovoltaïque, le TCO le plus approprié est celui qui présente une bonne conductivité électrique avec une bonne transparence optique, ainsi que celui qui présente un bon facteur de mérite. Pour comparer les TCOs, Haacke [12] en 1976 a défini un rapport entre la transmittance (T) et la résistance surfacique (R_S), appelé facteur de mérite (F) s'exprimant en Ω^{-1} , donné par la relation :

$$F = \frac{T}{R_s} \quad \text{I.1}$$

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad \text{I.2}$$

Où:

- ρ : résistivité.
- d : épaisseur.

3.3. Propriétés des TCOs

3.3.1. Propriétés optiques

Les propriétés optiques principales d'un matériau sont : la transmission, la réflexion et l'absorption, ces phénomènes sont caractérisés par les paramètres T (Transmittance ou facteur de transmission), R (Réflectance ou facteur de réflexion), A (absorbance ou facteur d'absorption) et α (coefficient d'absorption).

➤ Facteur de transmission

La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière transmise (ϕ_T) et l'intensité de la lumière incidente à la surface (ϕ_0) à travers le matériau considéré.

$$T = \frac{\phi_T}{\phi_0} \text{ et } T_{\%} = 100.T \quad \text{I.3}$$

➤ Facteur de réflexion

La réflectance d'un matériau est l'intensité de la lumière qui est réfléchi au niveau de sa surface (ϕ_R) par rapport à l'intensité lumineuse incidente (ϕ_0).

$$R = \frac{\phi_R}{\phi_0} \text{ et } R_{\%} = 100.R \quad \text{I.4}$$

➤ Facteur d'absorption

L'absorbance optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière absorbée (ϕ_A) et l'intensité lumineuse incidente (ϕ_0).

$$A = \frac{\phi_A}{\phi_0} \quad \text{et} \quad A_{\%} = 100.A \quad \text{I.5}$$

La conservation de flux est donnée par la relation suivante :

$$\phi_0 = \phi_T + \phi_R + \phi_A \quad \text{I.6}$$

En divisant la relation (I-6) par ϕ_0 , on obtient alors la relation :

$$1 = T + R + A \quad \text{I.7}$$

➤ Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption (α) est calculé à partir des données de la transmission et de la réflexion en utilisant la relation de Berr-Lambert :

$$T = (1 - R).e^{-\alpha d} \quad \text{I.8}$$

Où :

- T : Coefficient de transmission.
- R : Coefficient de réflexion.
- d : Epaisseur du film considéré.
- α : Coefficient d'absorption dépend de la longueur d'onde λ .

➤ Coefficient d'extinction k

Le coefficient d'extinction (aussi appelé coefficient d'atténuation) d'une substance particulière, noté k , mesure la perte d'énergie d'un rayonnement électromagnétique traversant ce milieu. Il dépend du matériau et de la longueur d'onde.

$$K = \frac{\alpha.\lambda}{4\pi} \quad \text{I.9}$$

3.3.2. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des oxydes transparents conducteurs sont étudiées depuis les années 1970 [13]. Ces propriétés électriques sont décrites par celles des semi-conducteurs à large gap. Les TCOs sont des matériaux semi-conducteurs possèdent un large gap (E_g), plus

une conductivité électrique dans la gamme 10^{-4} à 10^5 $(\Omega.cm)^{-1}$ [14]. Notons que la conductivité électrique σ des TCOs est due aux défauts intrinsèques (lacunes d'oxygène et atomes du métal dans des positions interstitielles) ou aux dopants extrinsèques. Elle s'exprime par :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = q.n.\mu \quad \text{I.10}$$

σ : Conductivité électriques.

n : Densité de porteurs de charges.

μ : Mobilité des porteurs de charges.

q : Charge électrique élémentaire de l'électron.

4. L'OXYDE DE ZINC

L'oxyde de zinc est un matériau faisant partie de famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ce composé font de lui un candidat idéal dans plusieurs domaines. Il possède des propriétés très diverses utilisées depuis des siècles à de multiples domaines, de la peinture aux toitures, des capteurs piézoélectriques aux cosmétiques. Ci-dessous, nous montrons brièvement les diverses propriétés bien connues de l'oxyde de zinc, que ce soit d'un point de vue cristallographique, électrique ou bien encore optique. L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Il se présente sous forme de minéral [15]. C'est un semi-conducteur II-VI à large bande interdite directe dont la couleur varie suivant les impuretés qu'il contient (sa couleur rouge par exemple, est dû à la présence de manganèse au sein du matériau ; pur, il est transparent) et en fonction de son écart à la stœchiométrie.

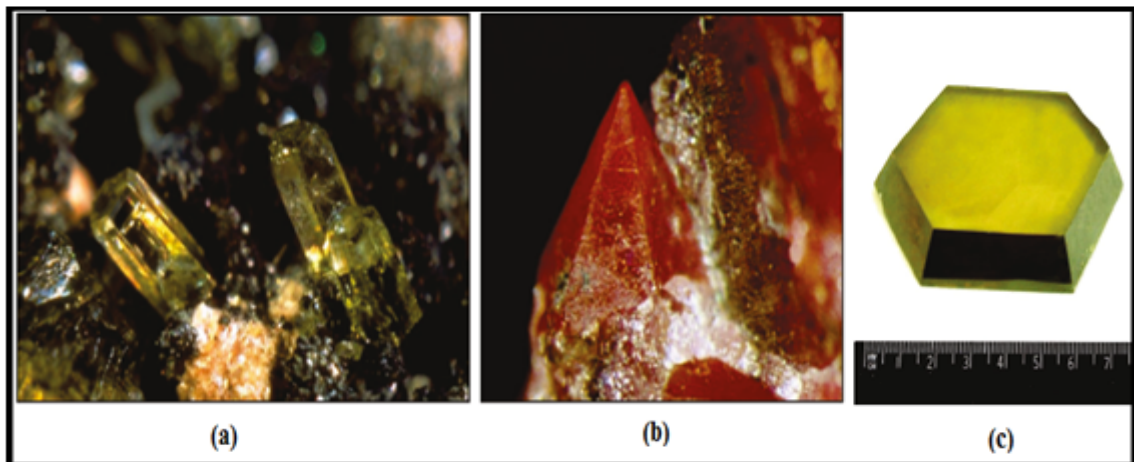


Figure I.2 ZnO massif sous sa forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermale (c) [16].

4.1. Propriétés cristallographiques

Du point de vue cristallographique l'oxyde de zinc cristallise suivant les conditions d'élaboration, sous trois types de structures différentes ; Wurtzite hexagonal (B4), Zinc blende (B3) et la structure NaCl (B1). Dans les conditions ordinaires de température et de pression les films d'oxyde de zinc sont principalement connus sous le nom de structure Wurtzite (figure I.3. a)[17], cette structure est une structure thermodynamiquement stable à température ambiante, la structure Blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubiques (figure I.3. b), et la structure Rocksalt (NaCl) est obtenue lorsque une pression hydrostatique (10-15 GPa) est appliquée sur la structure Würtzite [18](figure I.3. c). Cette dernière est une phase métastable qui peut persister à pression atmosphérique.

L'oxyde de zinc en phase hexagonale compacte Würtzite peut être décrit par l'enchevêtrement de deux réseaux de type hexagonal compact l'un de Zn^{2+} et l'autre de O^{2-} décalés d'un vecteur $u = 0,379 c$ [17,19], et où les ions de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène [20]. En réalité, l'environnement de chaque ion ne possède pas une symétrie exactement tétraédrique. En effet, la distance entre les voisins les plus proches dans la direction c légèrement différent de celui des trois autres voisins. Les paramètres de maille sont $a = 3,2498 \text{ \AA}$, $c = 5,2066 \text{ \AA}$ et $\beta = 120^\circ$ [21,22].

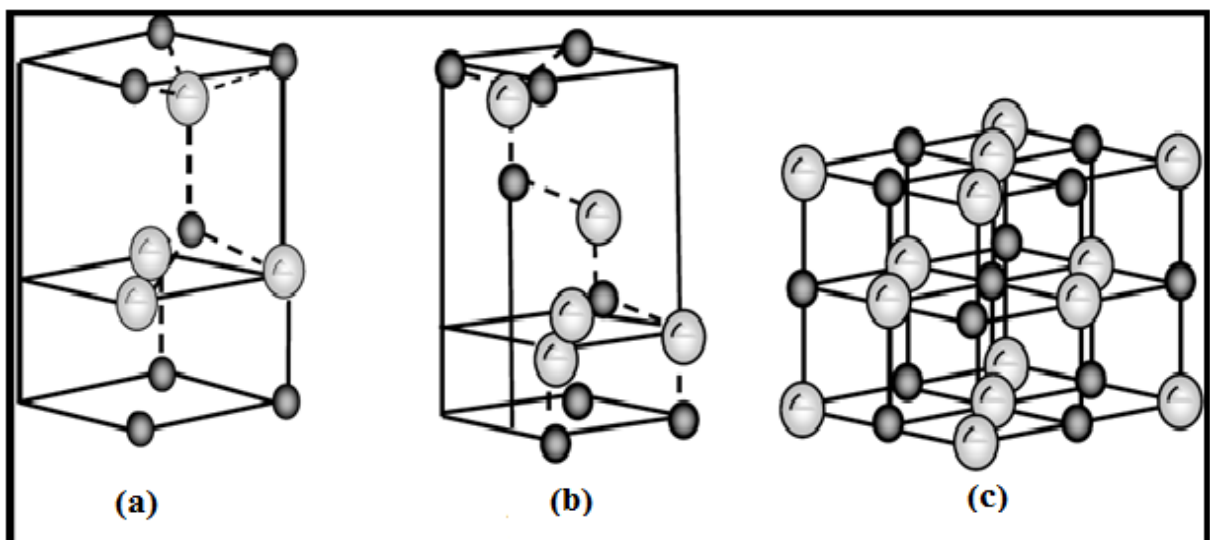


Figure I.3. Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) hexagonale wurtzite, (b) zinc blende, (c) rocksalt cubique. Les grandes sphères grises représentent les atomes de zinc et les petites sphères noires représentent les atomes d'oxygène [23].

D'après la référence [24], la structure cristallographique de ZnO, peut être considérée comme une structure relativement vide. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène représentent seulement 40% de la structure volumétrique du cristal.

Cela contribue à expliquer une partie des propriétés particulières de l'oxyde de zinc, qui liées à certains phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide.

4.2. Propriétés électriques

Du point de vue de la micro-électronique, l'oxyde de zinc est un semi-conducteur dégénéré de type n, qui me des propriétés électriques très intéressantes. Les travaux de recherche [25,26] expliquent la grande conductivité des couches de ZnO purs qui allant de 10^{-4} à $10^5 \Omega \text{ cm}$ par la forte concentration en porteurs libres (électrons) d'environ de 10^{18} m^{-3} , traduit en des lacunes d'anions ou à un excès de cations en position interstitielle [27,28]. Ceci peut être attribué à la déviation à la stœchiométrie ou à la présence des défauts dans la structure. Les auteurs M. D. McCluskey et al et K. Vanheusden et al [29,30] montrent que les lacunes d'oxygène et de zinc interstitiel sont des défauts donneurs peu profonds générant une conductivité électrique de type *n*. De plus, d'autres travaux avancent que la présence des électrons libres peut être due à l'hydrogène interstitiel comme un défaut donneur peu profond [31]. En fait, les propriétés électriques des couches minces d'oxyde de zinc dépendent de la méthode et des conditions d'élaboration, qui sont généralement déterminées par la technique d'effet Hall. Le tableau suivant regroupe la résistivité et la concentration des électrons libre des couches ZnO en fonction de la méthode et les conditions de dépôt.

Méthode de dépôt	Température du substrat	Type	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	n (cm^{-3})	Réf
Spray	500	N	1.62×10^{-1}	6.8×10^{15}	[32]
	450	N	6.00×10^4		[33]
	350	N	2.70×10^3		[34]
CVD	500	N	3.07×10^{-3}	7.41×10^{20}	[35]
	320	N	1.25×10^{-1}	6.4×10^{18}	[36]
	140	N	7.31×10^{-4}		[37]
PLD	400	P	3	1.6×10^{17}	[38]

Tableau I.1. Propriétés électriques du ZnO.

D'après ce tableau les propriétés électriques de ZnO sous forme de couches minces dépendent de la méthode et des conditions d'élaboration. De plus, la technique Spray a montré qu'elle

est susceptible de donner des films de ZnO avec des propriétés électriques comparables à celles obtenues en utilisant des méthodes plus sophistiquées (CVD).

4.3. Propriétés optiques

L'oxyde de Zinc est un semi-conducteur II-VI ayant un gap direct, possédant une largeur de bande interdite d'environ de 3.37eV sous forme massif à température ambiante. L'indice de réfraction à l'état massif est égal à 2 [39]. Une autre propriété importante du ZnO est sa forte transmittance, il est susceptible de laisser passer la lumière visible jusqu'à 90% dans le cas d'une meilleure qualité cristalline.

Sous forme de couche mince les propriétés optiques de ZnO dépendent des conditions de préparations, le traitement thermique appliqué, l'épaisseur de la couche, la méthode de dépôt utilisée, le type et la concentration du dopant, et le type du substrat utilisé. A titre d'exemple, l'amélioration de la stœchiométrie d'oxyde de zinc mené à une augmentation du gap optique et à une diminution du coefficient d'absorption [40]. L'indice de réfraction de ZnO sous forme de couche mince à une valeur qui varie entre 1.90 et 2.20 [8]. La bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,16eV et 3.39eV [41].

Le tableau suivant représente quelques propriétés optiques de ZnO en fonction des conditions d'élaboration.

Méthode de dépôt	Température du substrat	L'épaisseur (nm)	Transmittance %	E _g (ev)	Réf
Spray	500	-	80	3.27	[32]
	420	210	98	3.31	[33]
	350	-	85	3.32	[34]
CVD	500	-	100	3.44	[35]
	320	460	85	3.28	[36]
	140	-	93	3.44	[37]
PLD	400	-	99.8	3.17	[38]

Tableau I.2. Propriétés optiques de ZnO.

L'étude des propriétés de luminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau. En raison de son efficacité élevée et de son énergie de liaison d'excitation (60 meV), la luminescence des couches

minces de ZnO a été étudiée intensivement. Les études théoriques et expérimentales, montrent que le ZnO possède des propriétés de photoluminescence (PL). En effet, l'émission UV ou l'émission excitonique à 380 nm due à la recombinaison de paires électrons trous, tandis que les émissions dans la partie du visible : le vert (2.5eV-525 nm) et le jaune (2.2 eV-564 nm), le bleu (2.88 eV -430 nm) [42,43], le rouge(1.9 eV -640 nm) [44], sont dues aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds tels que les intersites de zinc et les lacunes d'oxygène[45].

4.4. Propriétés chimiques et catalytiques

Grâce à ses propriétés surfaciques sous forme de couche mince, l'oxyde de zinc possède des propriétés très intéressantes pour des applications technologiques, tel que l'absorption de surface ; en effet les propriétés électriques de ce matériau varient en fonction de la nature et de la quantité des espèces chimiques absorbées par sa surface, d'où son application en tant que capteur chimique ou d'humidité [46]. L'aptitude d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend essentiellement du degré de perfectionnement de son réseau cristallin, de ses propriétés de surface, du dopage du semi-conducteur (lacunes, atomes en positions interstitiels, etc). L'oxyde de Zinc a également les propriétés catalytiques, notamment avec des réactions déshydrogénation et d'oxydation. Dans l'eau, il peut agir comme catalyseur photochimique pour des réactions telles que : l'oxydation de l'oxygène en ozone, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Il peut être utiliser comme capteur chimique des gaz (H_2S , CO_2 , H_2 CH_4) [20,46,47].

5. APPLICATION DES COUCHES MINCES DE ZnO

Grâce à ses excellentes propriétés piézo-électriques, optiques, semi-conductrices et catalytiques, les couches minces de ZnO jouent un rôle très important en nanotechnologie et connaissent un développent de plus en plus important depuis ces deux dernières décennies.

5.1. Cellules photovoltaïques

Par principe, une cellule solaire est un système constitué de matériaux semi-conducteurs qui consiste à transformer l'énergie solaire en en courant électrique continu. Ceci nécessite des électrodes transparentes et conductrices dans le domaine du visible, afin d'assurer le passage du courant électrique généré à travers le composant tout en laissant passer la lumière.

Grâce à ses propriétés optiques, électriques et électroniques (forte transparence dans l'UV, conductivité électrique considérable, large gap optique), l'oxyde de zinc peut servir comme électrode transparente dans les cellules solaires photovoltaïques et les photopiles [20, 47,48] comme le montre l'exemple suivant d'une photopile à base de CIGS [Cuivre, Indium, Gallium, Sélénium] (Figure I.3).

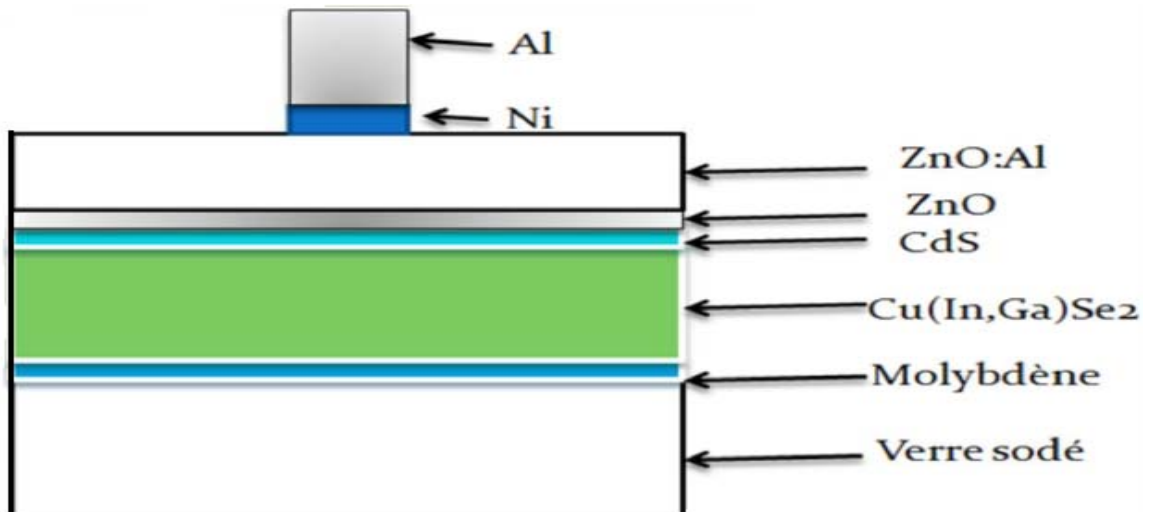


Figure I.3. Schéma d'une cellule à base de CIGS utilisant le ZnO [50].

Nous notons, également à travers cette figure que deux couches de ZnO sont utilisées : une pure (non dopée) permet d'éviter tous les courants de fuite entre la couche absorbante et le contact supérieur et l'autre dopée à l'aluminium, sert de contact transparent et conductrice.

5.2. Capteur piézoélectrique

L'effet piézoélectrique dans les couches minces de ZnO est lié à sa structure cristallographique non centro-symétrique, ce qui engendre une déformation lors de l'application de forces externes. Ceci dû à l'apparition d'une différence de potentiel électrique entre les surfaces de la couche. De plus, l'application d'un champ électrique externe au matériau provoque un déplacement des ions des mailles élémentaires, par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les couches minces de ZnO sont de bons candidats pour la fabrication des différents dispositifs électroniques (redresseurs, filtres, résonateurs pour les communications radio et les dispositifs de traitements d'images). De plus, il est utilisé en tant que dispositif à onde acoustique de surface [20,48]. Le schéma de la figure (I-4) montre un exemple de résonateur SAW (Surface Acoustic Wave) réalisé à partir d'un film mince de

ZnO, est composé de deux électrodes inter digitées déposées sur une couche piézoélectrique de ZnO. L'onde acoustique est engendrée à la surface de la couche de ZnO en raison de l'application de la différence de potentiel aux électrodes.

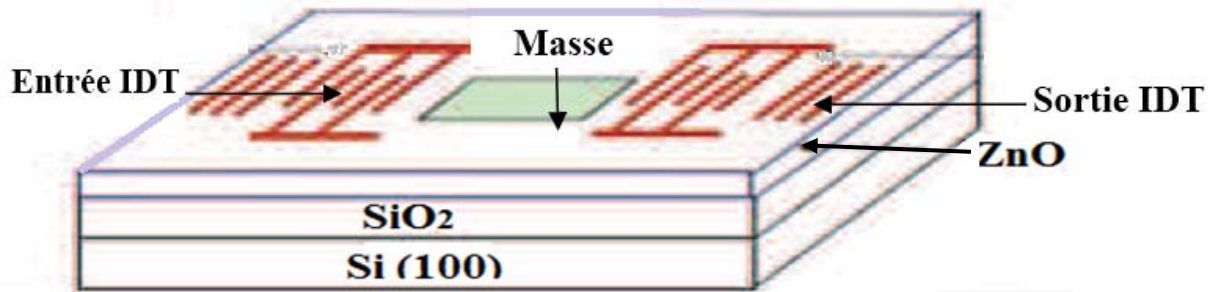


Figure I.4. Schéma d'un résonateur SAW de ZnO/SiO₂/Si [20].

5.3. Capteur de gaz

L'oxyde de Zinc et un semiconducteur à grand gap dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnement. Ainsi, la présence d'un gaz réducteur (CO, H₂...) va entraîner une augmentation de la conductivité électrique des couches minces de ZnO, tandis que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse. En effet les performances d'un capteur à gaz (Sensibilité, Sélectivité, Stabilité, Réversibilité, Recouvrement et la répétabilité) sont étroitement liés aux matériaux employés, qu'il s'agisse de leur composition, de leur morphologie ou de leur état de surface.

En raison de ses propriétés chimiques, l'oxyde de zinc devient un bon candidat pour la détection de gaz. Des capteurs de gaz à base d'oxyde de zinc ont été utilisés pour la détection du dioxyde d'azote ou du monoxyde de carbone. D'autres capteurs de gaz à base de ZnO dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine [20,47].

6. DIFFÉRENTS TYPES DE DEFAUTS DANS LE ZnO

Les défauts présents dans les couches d'oxyde de Zinc sont reliés aux conditions et aux méthodes d'élaboration. On peut donner les défauts suivants :

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

7. AVANTAGES DU ZnO

Les principaux avantages du ZnO sont :

- Effet piézoélectrique élevé ($e_{33}=1.2$ C/m². parmi le plus hauts de tous les semiconducteurs).
- Conductivité thermique élevée de 0.54 Wcm⁻¹K⁻¹ (comparées à 0.5 celle duGaAs).
- Plus grande énergie de liaison d'excitons des semiconducteurs 60 meV (émission légère stimulée excitonique jusqu'à 550 K).
- Mobilité de dérive saturée à des champs plus élevés que ceux pour GaN (ce qui attrayant pour les dispositifs à haute fréquence).
- Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350 nm.
- Module de cisaillement très grand ~ 45.5 Gpa (indique la stabilité du cristal), par exemple : 18.35 pour ZnSe, 32.60 pour la GaAs, 51.37 pour le silicium.

8. MÉTHODES D'ÉLABORATION DES COUCHES MINCES DE ZnO

Selon, le type du matériau utilisé comme source (solide, gaz, liquide) pour déposer une couche mince, et suivant le procédé de transport vers le substrat, on distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces : les méthodes physiques, telles que la pulvérisation ou l'évaporation, et les méthodes chimiques, comme la décomposition en phase vapeur ou CVD (Chemical Vapor Deposition).

➤ Lorsque le matériau déposé est solide, son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce dépôt peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs (pulvérisation). L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de dépôts physiques en phase vapeur PVD (Physical Vapor Deposition).

➤ Les procédés qui utilisent le matériau de base sous forme de gaz évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connus, sous le nom dépôts chimiques en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Déposition) [49], et l'épitaxie en couches atomiques (Atomic Layer Epitaxy ALE) [50], tandis que les méthodes de spray pyrolyse [51], sol-gel [52], spin-coating [53] et dipcoating [54] emploient des solutions comme précurseurs.

Les couches minces d'oxyde de zinc, sont élaborées en utilisant des nombreuses techniques dues à la diversité des applications de ce matériau. En effet les propriétés des couches sont intensivement influencées par le type de la technique utilisée pour le dépôt. Ces dernières peuvent être des processus physiques concernant des synthèses sous vide ou

chimiques en travaillant en phase liquide ou en phase vapeur. Les méthodes physiques sont en général utilisées en recherche, tandis que les méthodes chimiques sont plutôt utilisées dans le domaine de l'industrie, cela est dû à une meilleure performance (vitesse de dépôt plus élevée) et la qualité des films.

Le diagramme ci-dessous montre, quelques méthodes chimiques et physiques, pour l'élaboration de couches minces de ZnO.

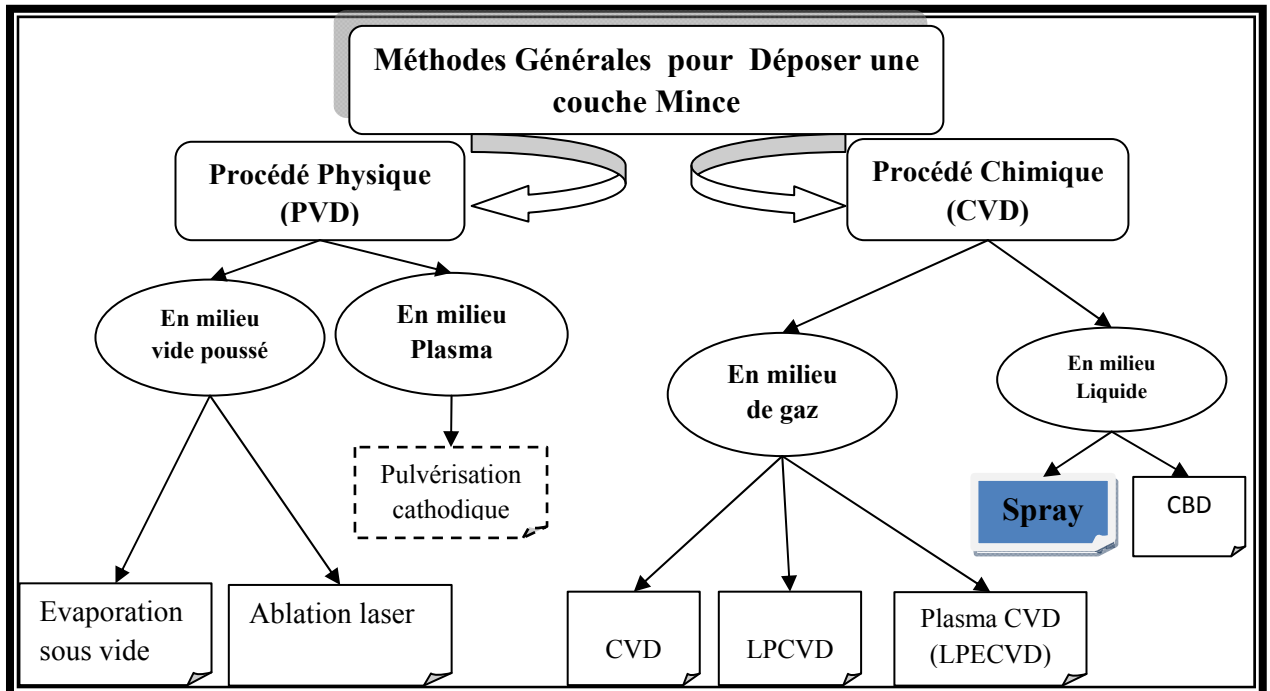


Figure I.5. Différentes méthodes d'élaboration des films.

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressées par la méthode pulvérisation chimique dite « Spray Pyrolysis » disponible au sein de laboratoire LEMEAMED.

8.1. Étapes de dépôt d'une couche mince

Comme il est illustré sur la figure. I.6, le dépôt d'une couche mince se fait selon quatre étapes :

8.1.1. La source

Elle constitue le matériau de base du film mince à déposer. Elle peut être sous forme solide, liquide, vapeur ou gazeuse.

8.1.2. Transport

Le transport des espèces de la matière à déposer s'effectue dans un vide poussé ou un fluide "principalement des gaz". Le milieu peut affecter l'uniformité du flux des espèces, ce qui influe sur la couche déposée.

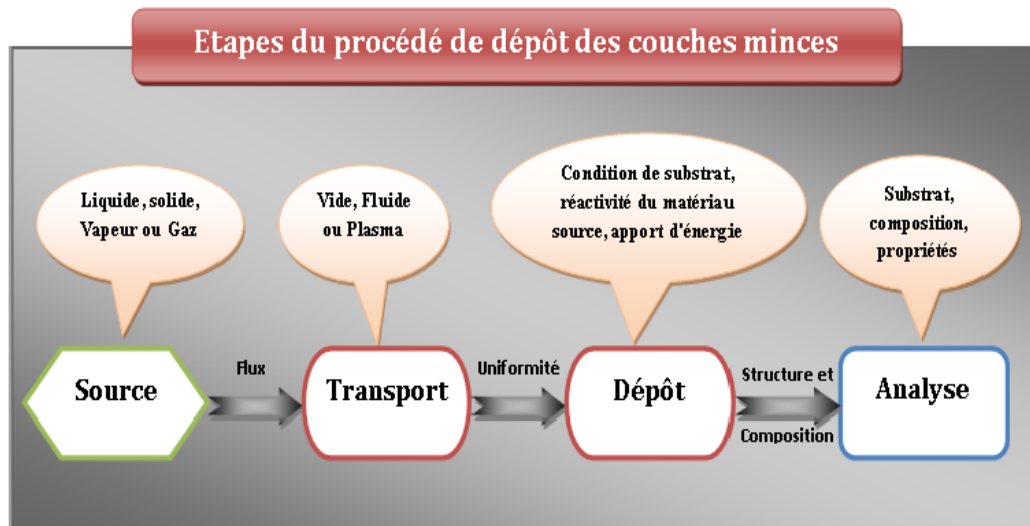


Figure I.6. Diagramme des étapes du procédé de dépôt des couches minces.

8.1.3. Croissance de la couche déposée sur le substrat

Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence. Le processus de dépôt de déposition est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les trois principales conditions de la surface du substrat. Ces dernières sont l'état de surface (rugosité, niveau de contamination, potentiel chimique avec le matériau qui se dépose), la réactivité du matériau arrivant sur cette surface (coefficient de collage) et l'énergie déposée sur la surface (température du substrat, photons, ions positifs)[55].

8.1.4. L'analyse

La dernière étape dans le processus de fabrication est la nécessité de l'analyse du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes. Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent de lever les éventuelles ambiguïtés d'un processus donné. Ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou être superposées selon le processus suivi [1,56].

8.2. Mécanismes de la formation de la couche

Indépendamment de la technique et les conditions de dépôt, la formation d'une couche mince, sur la surface du substrat, s'effectue en deux phases : phase de nucléation (germination) poursuivie d'une phase de croissance.

8.2.1. Nucléation

Les espèces pulvérisées d'un précurseur, au moment du contact avec le substrat, perdent leurs capacités de déplacement, elles peuvent s'y adsorber physiquement sur la surface du substrat. En premier lieu, ces espèces adsorbées ne sont pas en équilibre thermique avec le substrat, cela est dû à une diffusion de ces dernières jusqu'à ce qu'elles atteignent des sites favorables, où elles créent des amas (clusters). Plus tard, ces clusters s'associent entre eux pour créer des îlots qui se condensent les uns aux autres en recouvrant toute la surface.

8.2.2. Croissance

Selon les conditions thermodynamiques du dépôt et l'état de la surface du substrat, la croissance de la couche peut être décrite comme étant:

➤ **Croissance bidimensionnelle (2D) (appelée modèle de Frank-van der Merwe)**

Ce mode de croissance est favorisé lorsque l'interaction atome-substrat est très élevée. Les atomes qui arrivent sur la surface du substrat s'agglomèrent entre eux et forment une couche recouvrant toute la surface : on a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche. Alors, nous pouvons considérer la croissance comme un empilement des couches atomiques croît les unes après les autres (Figure 1.7. a) [56].

➤ **Croissance tri-dimensionnelle (3D) (appelée modèle de Volmer-Weber)**

Ce mode de croissance est favorisé lorsque l'interaction entre les atomes formant la couche déposée est plus forte qu'avec ceux du substrat. Cette fois, de petits germes forment des nucléons à la surface du substrat. Ceux-ci croissent pour former des îlots qui entrent ensuite coalescence pour donner une couche mince continue en (3D) (Figure I.7. b) [56].

➤ Croissance de Stranski-Krastanov

C'est une croissance qui débute comme celle de croissance bidimensionnelle, mais après quelques couches atomiques, l'énergie d'interaction atome-substrat diminue progressivement et la croissance devient tridimensionnelle (Figure I.7. c) [56].

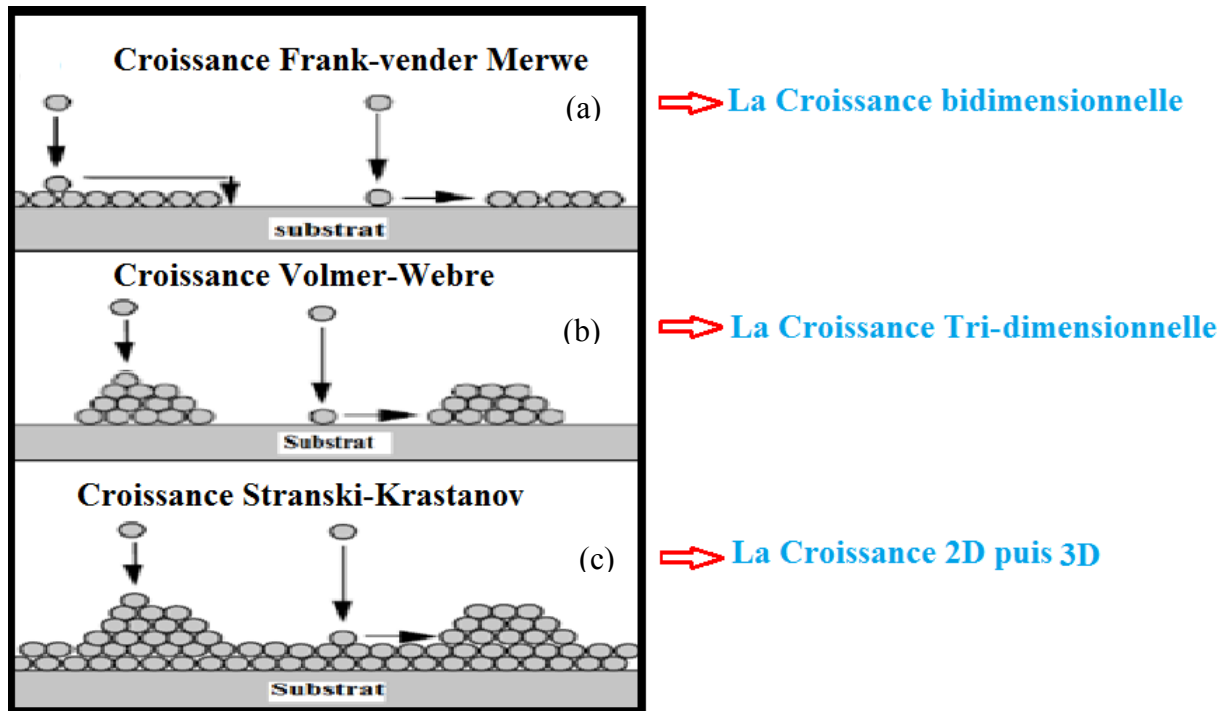


Figure I.7. Modes de croissance de la couche mince [56].

9. TECHNIQUE EDE DÉPÔT PAR PULVERISATION CHIMIQUE REACTIVE OU SPRAY

Ces dernières années de nombreuses recherches se sont intéressées à l'élaboration des couches minces par des méthodes simples et moins coûteuses (évaporation, sol-gel, pulvérisation chimique...) [57].

La méthode de pulvérisation chimique réactive dit "spray" elle a été connue depuis le 16^{ème} siècle [58]. Actuellement cette technique est employée pour déposer des couches minces d'oxydes métalliques (TiO_2 , MgO , SnO_2), en vue d'applications dans différents domaines: batteries rechargeables [59,60], piles à électrolytes solides [61,62, 63], systèmes micro électromécaniques [60,64], réacteurs à échange de chaleur [59], couches de protection pour diélectriques, [65], capteurs [66], et même implants céramiques biomédicaux [67]. De plus, quelques études parlent aussi de couches minces de protéines ou de polymères déposés à l'aide de cette technique.

9.1. Principe général du procédé spray

Le terme " spray pyrolyse " est composé à deux mots :

"**Spray**" est le mot anglais qui exprime le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation. "**Pyrolyse**" qui exprime la décomposition chimique du jet liquide sur le substrat chauffé.

La méthode par spray pyrolyse, est une technique largement utilisée pour préparer des matériaux sous différents formes : minces, épaisses, denses, poreuses et poudres. Même des dépôts multicouches et des revêtements en céramique peuvent être préparés en utilisant cette technique [3].

Le principe de cette technique est basé sur la formation des gouttelettes d'une solution contenant les différents constituants du composé transportés par un flux pour être déposés sur un substrat chauffé par un système de chauffage à des températures appropriées (l'activation de la réaction chimique entre les composés). Ainsi le solvant s'évapore et les autres élément réagissent pour former le composé final (d'où le nom pyrolyse : "pyro" pour chaleur et "lyse" pour décomposition) [68]. Cette expérience peut être effectuée sous une atmosphère normale [69], comme elle peut être réalisée dans une chambre de réaction sous un vide d'ordre de 50 Torr [70].

Généralement l'épaisseur de la couche déposée par cette méthode dépend de la concentration du précurseur, du volume de la solution à pulvériser et du temps de dépôt.

Parmi les avantages de cette méthode nous pouvons citer :

- Possibilité de former une grande variété de composés multi-élémentaires et d'obtenir une composition chimique uniforme.
- Bien adaptée à l'obtention de couches minces.
- Vitesse de dépôt importante.
- Très faible consommation d'énergie.
- Équipement très simple, peu coûteux et rentable.

Cette technique suit quasiment les mêmes étapes que lors d'un processus CVD, la différence principale provient de la génération de l'aérosol (un aérosol est un ensemble de particules, solides ou liquides, d'une substance chimique en suspension dans un milieu gazeux). La description de la formation des films par la méthode spray pyrolyse peut être divisée en trois étapes principales :

- Génération de l'aérosol : Des gouttelettes plus fines sont générées par l'atomiseur à la sortie du bec.
- Transport de l'aérosol : le transport des espèces pulvérisée vers le substrat s'effectue par un gaz comprimé (l'air comprimé), champ électrostatique.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat par réaction de pyrolyse.

Un système typique du spray pyrolyse contient généralement un pulvérisateur, une solution de précurseur, un système de chauffage et un thermocouple qui permet la détection de la température (figure I.8).

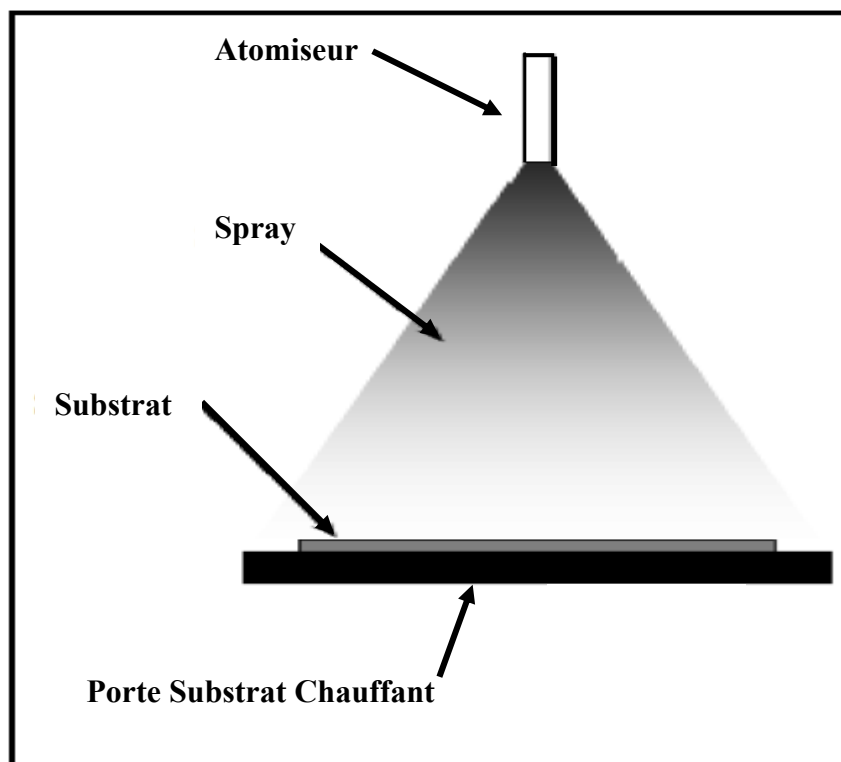


Figure I.8. Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.

9.2. Modes d'atomisation

Un atomiseur est un bec de faible rayon ou un appareil professionnel qui permet la pulvérisation de fines gouttelettes et les distribue 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) [71], ultrasonique [72], électrostatique [73], etc.

9.2.1. *Spray ultrasonique*

Le principe de base de ce mode d'atomisation consiste l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (ultrasons environ 40 KHz) pour fragmenter des espèces liquides en une multitude de petites gouttelettes de tailles homogènes et plus fines qui sortent du bec sous forme d'un jet. Cette dernière arrive sur la surface d'un substrat chauffé à une température défini. Au niveau de la surface du substrat, certains éléments de la réaction chimique seront instantanément éliminés (des éléments volatils), il ne reste que le composé à former. Cette technique conduit à l'obtention d'une couche mince homogène et de bonne qualité.

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 leur concentration suivant le flux de ce gaz;
- très faible consommation d'énergie [1].

9.2.2. *Spray électrostatique*

La pulvérisation électrostatique est basée sur l'exploitation d'un champ électrostatique important (d'ordre de quelques KV) pour générer un aérosol à partir d'un précurseur en solution partant du bec d'un gicleur (nozzle) pour aller vers un substrat. Dans ce cas la génération de spray peut être appliquée de deux façons différentes. La première est de générer des gouttes par l'utilisation d'un générateur ultrasonique puis, l'expédier électriquement avec l'application d'une différence de potentiel. Dans la seconde, la génération de l'aérosol ce fait par l'application d'une différence de potentiel directement à une buse de pulvérisation, ce qui conduit à l'émission d'un cône de gouttelettes électriquement chargée. Dans ce cas, la taille des gouttes dépend du débit de liquide, de sa conductivité électrique, de sa permittivité et du courant appliqué [74]. Sous l'effet de la force électrique les espèces pulvérisées attirées par le substrat chauffé et sont reliées à la masse [75].

Les avantages de ce mode d'atomisation sont :

- Équipement très simple et peu coûteux
- Atmosphère ambiante
- Contrôle facile de la morphologie des couches déposées.
- Composition de la couche identique à celle du précurseur en solution.
- Vitesse importante de déposition.
- Large choix de précurseurs.

9.2.3. Spray pneumatique

Dans ce mode d'atomisation, la pulvérisation du précurseur de la solution en fines gouttelettes est provoquée par l'effet d'un gaz porteur (l'air comprimé). Ce principe est souvent utilisé en spray pyrolyse avec une configuration verticale car il peut donner une vitesse très élevée aux gouttes grâce à un débit de gaz important [76,77]. La distribution et la taille des gouttelettes, sont un peu plus important comparé à celle obtenue avec une génération ultrasonique. Par contre, les tailles des gouttes dans ce mode ne sont pas homogènes contrairement obtenues par le processus ultrasonique.

9.3. Processus du dépôt par spray

Plusieurs processus se produisent simultanément durant l'élaboration d'une couche mince par la technique spray : la pulvérisation de la solution de départ, le transport et l'évaporation des solvants, la diffusion et la décomposition de précurseur sur le substrat. La compréhension de ces processus permet d'améliorer la qualité de la couche. Ainsi la formation de la couche peut être divisée en trois étapes : génération d'aérosols, transport d'aérosols et décompositions des précurseurs.

9.3.1. Génération de l'aérosol

L'atomisation de la solution se fait par l'une des méthodes décrites ci-dessus. Ce processus se produit à l'extrémité inférieure du gicleur (bec) lors de contact de flux de la solution avec la pression de l'air. Il est important de connaître quel type d'atomiseur est le plus adapté pour telle application et de quelle façon la performance de l'atomiseur est affectée par les variations des propriétés du liquide et les conditions opératoires.

9.3.2. Transport de l'aérosol

Le transport du spray généré est la deuxième étape importante du processus de Spray. Le transport de l'aérosol est une étape qui peut être sujette à de nombreux phénomènes et à de nombreuses grandeurs d'influence, parmi ceux-ci : les forces qui s'exercent sur les particules solides ou liquides d'un aérosol tel que, les forces gravitationnelles, électrostatique ou encore thermo-phorétique [78]. Ces forces ont tendance à influencer la trajectoire des particules, mais aussi leurs sites d'évaporation.

Au cours du dépôt, les espèces pulvérisées peuvent être transportées sous la pression d'un gaz jusqu'au substrat, ce mode de conduction a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité, et d'autre part, les gaz peuvent également être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, généralement l'argon et l'azote sont les gaz inertes les plus utilisés, tandis que l'air comprimé est généralement utilisé pour déposer des oxydes. En effet, durant le transport de l'aérosol, des gouttelettes restent dans l'air et les autres s'évaporent en se transformant en poudre formant la couche mince à déposer (figure I.9).

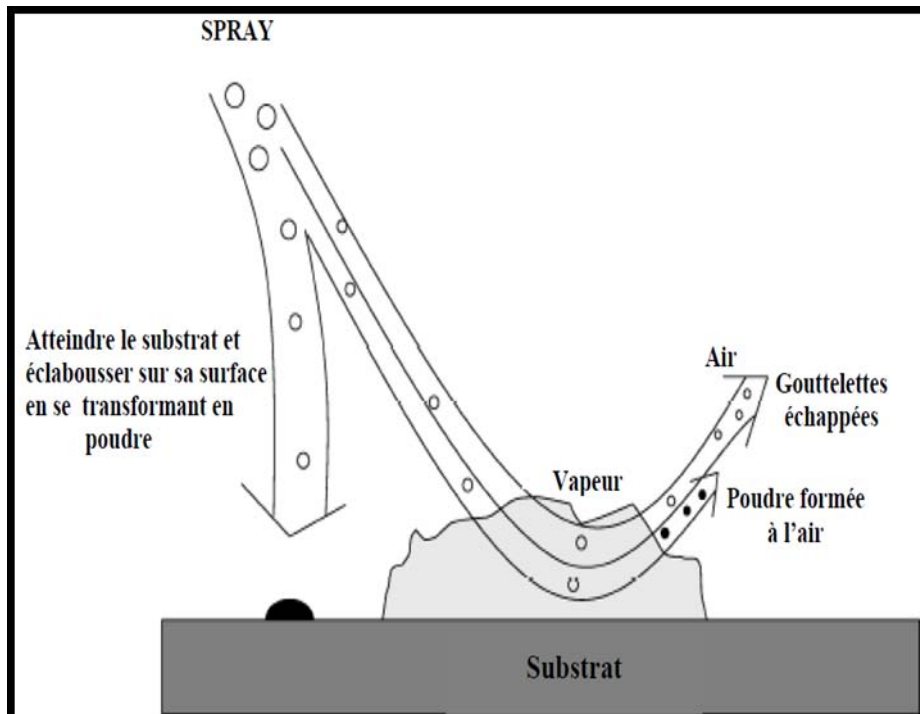


Figure I.9. Transport de l'aérosol [79].

9.3.2. Décomposition chimique

Lorsque les gouttelettes atteignent la surface du substrat chauffé à des températures appropriées, plusieurs procédés ont lieu simultanément : évaporation du solvant résiduel, diffusion de la gouttelette, et décomposition de sel. En effet, la température du substrat est le paramètre le plus influent sur le processus d'élaboration. Tandis que la concentration de la solution du précurseur a une faible influence sur la morphologie du film [3]. Les auteurs, Viguie et Spitz ont proposé les processus décrits dans la figure (I.10), qui se produisent avec l'augmentation de la température du substrat [80].

➤ **Dans le régime de basse température (processus I)**

Les gouttelettes de l'aérosol sont directement projetées sur la surface du substrat et se décomposent. Dans cette gamme de la température l'aérosol atteint la surface de substrat à l'état liquide, ce qui engendre un étalement de la gouttelette le long de la surface. Ceci est dû à une évaporation trop tard lors du procédé. Ce procédé promet des couches pouvant être épaisses et survenir par conséquent où hautes porosités, rugueux ou non adhérent et des craquelures peuvent apparaître.

➤ **A des températures plus élevées (processus II)**

Dans ce cas l'évaporation du solvant et/ou des précurseurs est située au bon moment pendant le vol de la gouttelette et avant de frapper la surface du substrat. Il en résulte des précipités secs qui se décomposent et subissent à des réactions chimiques nécessaires pour former la couche du matériau désirée. Ce procédé promet des couches pouvant être denses et présentant une excellente adhérence aux substrats.

➤ **A des températures encore plus élevées (processus III)**

L'évaporation de solvant se produit avant le contact avec la surface de substrat chaud, le précurseur passe en phase gazeuse sans décomposition. La vapeur ainsi produite au cours de ce processus s'adsorbe et diffuse à la surface, puis subit à des réactions chimiques pour former la couche. Ce processus aboutit à des films denses avec une excellente adhérence.

➤ **A des très hautes températures (processus IV)**

Dans ce cas l'évaporation du précurseur se produit avant d'atteindre le substrat, et par conséquent des fines particules solides de produits sont déroulées en phase vapeur. Le dépôt obtenu présente une forte porosité et possède une faible adhérence au substrat.

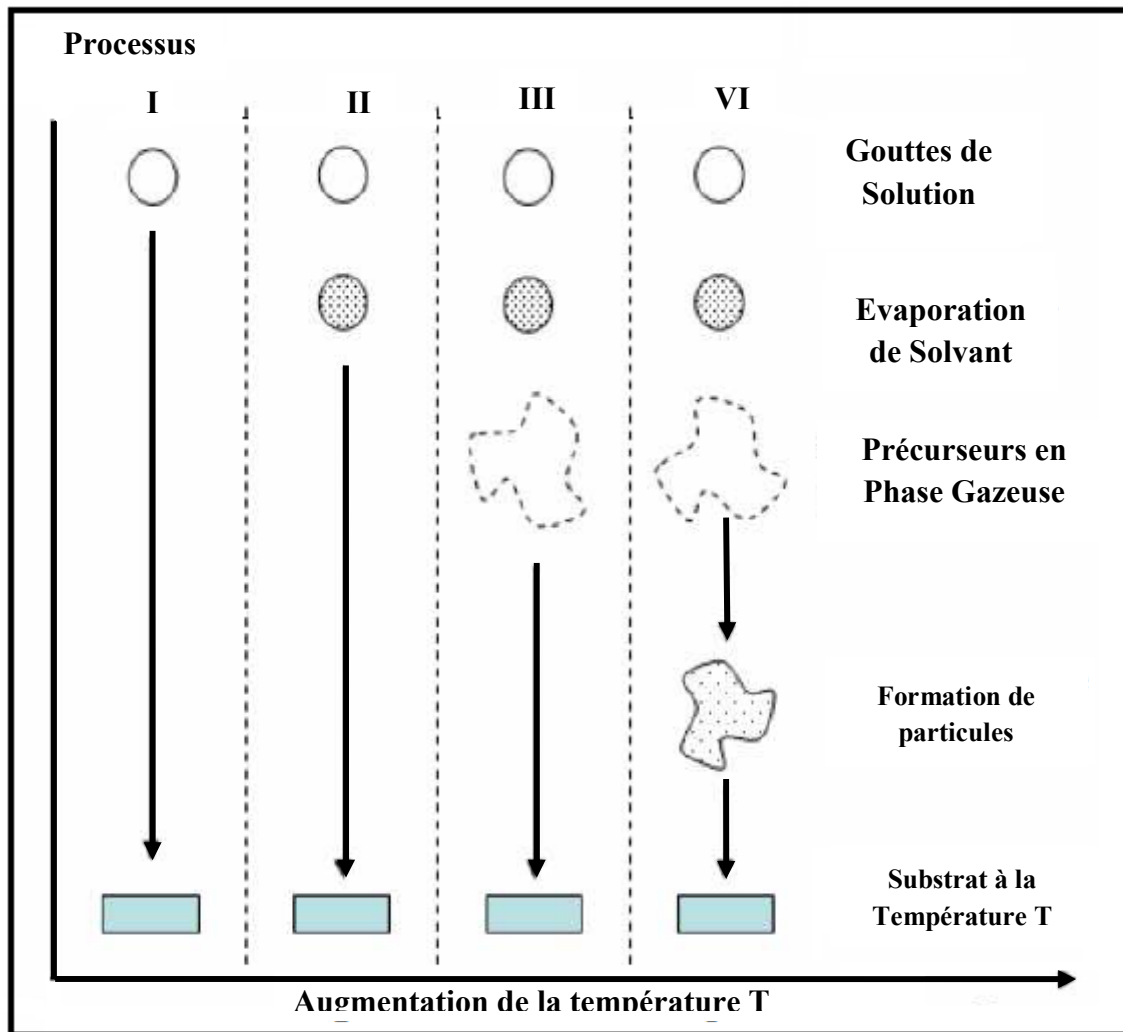


Figure I.10. Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat [79].

10. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES COUCHES MINCES

Les techniques d'analyse et de caractérisation des matériaux sont assez diversifiées du fait que les besoins de la recherche menés sur les matériaux sont aussi très diversifiés. On va citer dans la partie suivante celle les plus couramment utilisées :

10.1. Caractérisations structurales

Ces techniques utilisent différents types d'analyses tel que, la diffraction à rayons X qui donne la structure cristalline du matériau et les différents types de microscopes comme le microscope à force atomique (AFM), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie Raman qui permettant d'obtenir des informations complémentaires aux techniques de diffraction et de spectroscopie infrarouge.

10.2. Caractérisations optiques

Les techniques optiques qui caractérisent les couches minces sont nombreuses telle que :

➤ **La spectroscopie visible** : Est une technique qui repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine du proche UV au très proche IR. Cette technique permet de déterminer les constantes optiques du matériau étudié (le taux de transparence, le coefficient d'absorption, le gap optique et le coefficient d'extinction).

➤ **L'ellipsométrie** : Généralement, on appelle l'ellipsométrie la mesure des épaisseurs et indices de couches minces : c'est un abus de langage qui provient de l'application principale de l'ellipsométrie à la mesure d'épaisseur des couches minces de l'industrie microélectronique. Il existe plusieurs types d'ellipsomètres basés sur le même principe de fonctionnement, les plus utilisés sont: ellipsomètre à extinction, ellipsomètre à modulation de phase, et ellipsomètre à élément tournant.

10.3. Caractérisations électriques

Sont des techniques devenues courantes. On peut notamment citer les caractéristiques courant-tension $I(V)$, Capacité-tension $C(V)$ pour la détermination de la densité d'impuretés, la méthode des Quatre pointes (mesure de la résistivité ρ), L'Effet Hall pour mesurer la mobilité des porteurs de charge.

11. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté des généralités sur les couches minces d'oxyde de zinc et ses propriétés telles que : les propriétés cristallographiques, optiques, électriques, chimiques et catalytiques. Ainsi, nous avons donné les différents types de défauts et les applications de couches minces de ZnO (cellules photovoltaïques, capteurs piézoélectriques et capteur de gaz). Puis, nous avons exposé les différentes méthodes d'élaboration et les techniques de dépôt des couches de ZnO, en particulier la méthode spray pyrolyses. Les différentes techniques de caractérisation structurale, optique et électrique sont également mentionnées.

Références

- [1] H. J. Mathieu, E. Bergmann et R. Gras, "Analyse et technologie des surfaces: couches minces et tribologie" ISBN 2-88074-454-7, édition 2003.
- [2] A. Vapaille et R. Castagné, "Dispositifs et circuits intégrés semiconducteurs, physique et technologie" ISBN 2-04-019714-1, édition 1990.
- [3] H. Mathieu et H. Fanet "Physique des semi-conducteurs et des composants, électroniques" ISBN10 : 2-10-051643-4, 6e édition 2009.
- [4] A. Hafdallah, F. Ynineb, W. Daranfed, N. Attaf et M.S. Aida, "Les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO:Al élaborées par spray ultrasonique" *Revue Nature & Technologie*, pp.25-27, (2012).
- [5] R. Saâd, M.S. Aida, M.A. Djouadi, and N. Barreau, "Effects of thickness variation on properties of ZNO:AL thin films grown by RF magnetron sputtering deposition" *Elsevier Superlattices and Microstructures*, vol.79, pp148-155, March (2015).
- [6] K. Baedeker, "Research on CdO a transparent Conductor" *Ann. Phys. (Leipzig)*, vol.22, pp.749, (1907).
- [7] P. D.C. King and T.D. veal, "Conductivity in transparent oxide semiconductor" *journal of physics: material condensed* .vol.23, pp. 334214-334217 (2011).
- [8] A. J. Freeman, K. R. Poepelmeier, T. O. Mason, R.P.H. Chang, and T.J. Marks , "Chemical and thin- film strategies for new transparent conducting oxides" *MRS Bulletin*, vol. 25, pp. 45-51, (2000).
- [9] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi , T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono "Room-temperature fabrication of transparent flexible thin- film transistors using amorphous oxide semiconductors" *Nature*, vol. 432, pp. 488-492, (2004).
- [10] H. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür and H. Morkoç, "Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices" *Superlattices and Microstructures*, vol. 48, pp. 458–484, (2010).
- [11] A. DOUAYAR, "Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme)" Thèses Doctorat, Université Mohammad V -Agdal, (2013).
- [12] G. Haacke, "New figure of merit for transparent conductors" *J. Appl. Phys*, vol. 47, no. 9, pp.4086, (1976).

- [13] J. Launey, A. Tossier, "Couches Conductrices et Transparentes obtenues par pulvérisation d'une cible de SnO_2 " *Electrocomponent Science and Technology*, vol. 2, pp. 223-231, (1976).
- [14] K. G. Godinho, J. J. Carey, B. J. Morgan, "Understanding conductivity in SrCu_2O_2 : stability, geometry and electronic structure of intrinsic defects from first principles" *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, pp. 1086-1096, (2009).
- [15] W. Y. Liang and A. D. Yoffe, "Transmission Spectra of ZnO Single Crystals" *Phys. Rev. Lett.* vol. 20, pp.59 – 8, (1968).
- [16] <http://physique.unice.fr/sem6/2013-2014/PagesWeb/PT/Heterostructure/page5.html>
- [17] D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, K. Ip, S.J. Pearton, M.F. Chisholm and T. Steiner, "ZnO: Growth, doping & processing" *Materialstoday*, vol.7, pp.34-40, (2004).
- [18] J. H. Guo, L. Vayssieres, P. C, "Polarization-dependent soft-x-ray absorption of highly oriented ZnO microrod arrays" *J. Phys : Condens. Matter*, vol. 14, pp. 6969-6974, (2002).
- [19] T. Brouri, "Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO" Thèse de doctorat d'Université Paris-Est, (2011).
- [20] L. Yang, "Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu" Thèses Doctorat, Université Littoral côte d'opale, (2012).
- [21] Z. Messaïa, Z. Ouennoughib, Deversa, T. Mouet, V. Harel, K. Konstantinov and N. Bouguechal, "Growth and characteristics of ZnO nano-aggregates electrodeposited onto p-Si(1 1 1)" *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 616–621, (2010).
- [22] K. Laurent, "Étude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques (d- Bi_2O_3 et ZnO) synthétisés par voie électrochimique" Thèses Doctorat, Université Paris-Est, (2008).
- [23] E. H. Kisi and M. M. Elcombe, "*u* parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction" *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry*, vol.45, pp.1869-1870, (1989).
- [24] J. Jousot-Dubien, "Nouveau Traité de Chimie Minérale" vol. 5, Masson & C 1962.
- [25] X. L. Xua, S. P. Lau, and J. S. Chena, "Dependence of electrical and optical properties of ZnO films on substrate temperature" *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 4, pp. 617-620, (2001).
- [26] B. R. Kumar, and T. S. RAO, "Effect of substrate temperature on structural properties of nanostructured zinc oxide thin films prepared by reactive magnetron

- sputtered” Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, vol. 6, pp. 1281-1287, (2011).
- [27] Z.Sekkal, “Atomes et liaisons chimiques” édition OPU,(1988).
- [28] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Y. Zhu, Q. Li, and J. Xu, “Characteristics of ZnO:Zn phosphor thin films by post-deposition annealing” Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, vol.169, pp.59, (2000).
- [29] M. D. McCluskey, S.J. Jokela, “Defects in ZnO” J. Appl. Phys, vol. 106, pp. 071101-071113, (2009).
- [30] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. A. Voigt, “Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors” Appl. Phys. Lett. vol.68, pp.403–405 (1996).
- [31] C. G. V. d. Walle, “Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide” Physical Review Letters, vol. 85, pp. 2012, (2000).
- [32] J.-H. Lee, B.-W. Yeo, and B.-O. Park, “Effects of the annealing treatment on electrical and optical properties of ZnO transparent conduction films by ultrasonic spraying pyrolysis ” Thin Solid Films, vol. 457, pp. 333-337, (2004).
- [33] A. Zaier, F. Oum Elaz, F. Lakfif, A. Kabir, S. Boudjadar and M. S. Aida, “A Novel Synthesis of Nanostructured ZnO via Thermal Oxidation of Zn Nanowires Obtained by a Green Route” Material Science in Semiconductor Processing, vol. 12 , pp. 279-284, (2009).
- [34] T. P. Rao, M. C. S. Kumar, A. Safarulla, V. Ganesan, S.R. Barman and C. Sanjeeviraja, “Physical properties of ZnO thin films deposited at various substrate temperatures using spray pyrolysis” Physica B: Condensed Matter ,vol. 405, pp.2226-2231, (2010).
- [35] S. T. Tan, B. J. Chen, X. W. Sun, “Properties of polycrystalline ZnO thin films by metal organic chemical vapor deposition,” Journal of crystal growth, vol. 281, pp. 571-576, (2005).
- [36] B. H. Kong, S. K. Mohanta, D. C. Kim, “Optical and structural properties of ZnO thin films grown on various substrates by metalorganic chemical vapor deposition vol.401, pp. 399–403,(2007).
- [37] S. Y. Myong, and K. S. Lim, “Improvement of electrical and optical properties of ZnO thin films prepared by MOCVD using UV light irradiation and in situ H₂ post-treatment ” Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 86, pp. 105-112, (2005).
- [38] J. Chul Lee, V. Dutta, J. Yoo, J. Yi, J. Song and K. Hoon Yoon, “Superstrate p-i-n a-Si:H solar cells on textured ZnO:Al front transparent conduction oxide” Superlattices and Microstructures, vol. 42, pp. 369-374, (2007).

- [39] Y. M. JIANG, “Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur” Thèses Doctorat, Université Paris Sud, (1992).
- [40] G. Chang-Xin, F. Zhu-Xi, and S. Chao-Shu, “Ultraviolet Super-Radiation Luminescence of Sputtering ZnO Film Under Cathode-Ray Excitation at room Temperature” Chinese Physics Letters, vol. 16, p.146,(1999).
- [41] M. Rebien, W. Henrion and M. Bär, “Optical properties of ZnO thin films: Ion layer gas reaction compared to sputter deposition” Appl. Phys. Lett, vol. 80, pp. 3518, (2002).
- [42] M. Liu, A. H. Kitai, and P. Mascher, “Point defects and luminescence centres in zinc oxide and zinc oxide doped with manganese,” Journal of Luminescence, vol. 54, pp. 35-42, (1992).
- [43] Z. Fang, Y. Wang, D. Xu, “Blue luminescent center in ZnO films deposited on silicon substrates” Optical Materials, vol. 26, pp. 239-242, (1999).
- [44] A. Douayar, P. Prieto, G. Schmerber, K. Nouneh, R. Diaz, I. Chaki, S. Colis, A. El Fakir, N. Hassanain, A. Belayachi, Z. Sekkat, A. Slaoui, A. Dinia, and M. Abd-Lefdil “Investigation of the structural, optical and electrical properties of Nd-doped ZnO thin films deposited by spray pyrolysis” The european physical journal applied physics, vol. 61, p. 10304, (2013).
- [45] J. Petersen, C. Brimont, M. Gallart, “Optical properties of ZnO thin films prepared by sol–gel process” vol. 40, pp. 239-241, (2009).
- [46] A. Moustaghfir, “Élaboration et caractérisation de couches minces d’oxyde de zinc Application à la photoprotection du polycarbonate” Thèses Doctorat, Université Blaise pascal.
- [47] C. Boukaous, “Étude et caractérisation des nanomatériaux à base d’oxyde métallique ZnO pour l’analyse d’humidité”Thèses Doctorat , Université Mentouri-Constantine, (2014).
- [48] P. Nunes, E. Fortunato and P. Tonello, “Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films” vol. 64, pp. 281-285, (2002).
- [49] M. Guth, “Propriétés de transport de jonction tunnels maétiques utilisant un composé II-VI de ZnS comme barrière tunnel” thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg (2003).
- [50] T. Suntola, “Atomic layer epitaxy,” Thin Solid Films, vol. 216, pp. 84 89, (1992).
- [51] D. Perednis, and L. J. Gauckler, “Thin film deposition using spray pyrolysis” Journal of electroceramics, vol. 14, pp.103-111,(2005).

- [52] D. P. Norton, Y. W. Heo, M. P. Ivill, "Zinc oxide bulk, thin films and Nanostructures", *Materials today*, vol.7, pp. 34-40, (2004).
- [53] C. C. Chen, M. M. Nasrallah, and H. U. Anderson, "Synthesis and Characterization of $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$ thin films from polymeric precursors" *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, pp. 3555-3560, (1993).
- [54] C. Brinker, G. Frye and A. Hurd, "Fundamentals of sol-gel dip coating" *Thin Solid Films*, vol. 201, pp. 97-108, (1991).
- [55] M. K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Panday, "Transparent Conductors a status review" *Thin Solid Films* vol. 102, pp. 102-105, (1983).
- [56] K. H. Hidalgo, "Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde" thèse de doctorat, Université de Limoges, (2003).
- [57] A. Bougrine, A. E. Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouane and M. Troyon "Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped and tin-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis" *Materials Chemistry and Physics*, vol. 80, pp. 438-445, (2003).
- [58] R. R. Chamberlin, and J.S.Karman, "Chemical Spray Deposition Process for Inorganic Films" *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 113, pp. 86-89, (1966).
- [59] C.H. Chen, A.A.J. Buysman, E.M. Kelder, J. Schoonman, "Fabrication of LiCoO_2 thin film cathodes for rechargeable lithium battery by electrostatic spray pyrolysis" *Solid State Ionics*, vol. 80, pp. 1-4, (1995).
- [60] C. H.Chen, E. M.Kelder andJ. Schoonman, "Electrode and solid electrolyte thin films for secondary lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 68, pp. 377-388 (1997).
- [61] O. Wilhelm, S.E. Pratsinis and D. Perednis, "Electrospray and pressurized spray deposition of yttria-stabilized zirconia films " *Thin Solid Films*, vol. 497, pp. 121-129 (2005).
- [62] T. I, V. L. R. C, and S. J, "Electrostatic spray deposition of $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ and $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.87}$ " thin films. *Solid State Ionics*, vol. 160, pp. 271-279, (2003).
- [63] I.Taniguchi, R.C.VanLandschoot, J. Schoonman, " Microstructure and electrical properties of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ thick film prepared by electrostatic spray deposition" *Sensors and Actuators A:Physical*, vol. 185, pp. 2-6, (2003).
- [64] M.Nomura, B. MeesterandJ. Schoonman, " Preparation of thin porous titania films on stainless steel substrates for heat exchange (HEX) reactors" *Separation and Purification Technology*, vol. 32, pp. 387-395, (2003).

- [65] S.G. Kim, J.Y. Kim, H. J. KIM, “Deposition of MgO thin films by modified electrostatic spray pyrolysis method” *Thin Solid Films*, vol. 376, pp. 110-114, (2000).
- [66] H.Gourai, M. Lumbreras and R.C.VanLandschoot, “Elaboration and characterization of SnO₂-Mn₂O₃ thin layers prepared by electrostatic spray deposition” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 47, pp. 189-190, (1998).
- [67] S.C. G.Leeuwenburgh, J. C. G.Wolke and J. Schoonman, “Deposition of calcium phosphate coatings with defined chemical properties using the electrostatic spray deposition technique” *Journal of the European Ceramic Society*, vol.26, pp. 487-493, (2006).
- [68] K. S. Leschkies, R. Divakar, J. Basu , E. Enache-Pommer , J. E. Boercker , C. Barry Carter , U.R. Kortshagen , D.J. Norris , and E.S. Aydil, “Photosensitization of ZnO nanowires with CdSe quantum dots for photovoltaic devices” *Nano Lett*, vol. 7, pp. 1793-1798, (2007).
- [69] D. Vaufrey, “Réalisation d’OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / Semiconducteurs organiques,” *Thèses Doctorat, UMR CNRS*, (2003).
- [70] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto and A.Ortiz-Conde, “Spray pyrolysis of ZnO thin films for photovoltaic applications: effect of gas flow rate and solute concentration” *Photovoltaic Specialists Conference, Conference Record of the Twenty Second IEEE*, vol. 2, pp. 1156 -1161, (1991).
- [71] B. Lokhande, and M. Uplane, “Structural, optical and electrical studies on spray deposited highly oriented ZnO films,” *Applied Surface Science*, vol.167, pp. 243-246, (2000).
- [72] S. Roy, and S. Basu, “Improved zinc oxide film for gas sensor applications,” *Materials Science Centre*, vol. 25, pp. 513–515, (2002).
- [73] P. X. Gao, Y. Ding, W. Mai, W. L. Hughes¹, C. Lao¹ and Z. L.Wang, “Conversion of Zinc Oxide Nanobelts into Superlattice-Structured Nanohelices,” vol. 309, pp. 1700-1704, (2005).
- [74] N. V.Avseenko , T.Y. Morozova and F. I. Ataulakhanov, “Immobilization of Proteins in Immunochemical Microarrays Fabricated by Electrospray Deposition” *Analytical Chemistry*, vol. 73, pp. 6047-6052, (2001).
- [75] C.J. Buchko, L.C. Chen, Y. Shen and D.C. Martin, “Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer” thin films. *Solid State Ionics Polymer*, vol. 40, pp. 7397-7407, (1999).

- [76] A. DERBALI, “L’effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d’oxyde de zinc (ZnO)” Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine.
- [77] S. Abed, “Elaboration et Caractérisation de Couches minces d’Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse” Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine.
- [78] C. M. Ghimbeu, “Préparation et Caractérisation de couches minces d’oxides métalliques semiconducteurs pour la détection de gaz polluants atmosphériques” Thèses Doctorat , Université Paul Verlaine de Metz, (2007).
- [79] D. PEREDNIS, and L. J. GAUCKLER, “Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis” *Journal of Electroceramics*, vol. 14, pp. 103–111, (2005).
- [80] J. C. Viguié, and J. Spitz, “Chemical Vapor Deposition at Low Temperatures ” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 122, pp. 585-588, (1975).

CHAPITRE II
PROCÉDURE
EXPÉRIMENTALE

1. INTRODUCTION

Ce chapitre comporte deux parties. La première est consacrée à la mise en marche d'un nouvel équipement de dépôt de couches minces par la technique spray pyrolyses. Le bâti est du type HOLMARC acquis récemment au niveau de notre laboratoire LEMEAMED.

Les différentes méthodes de caractérisation, que ce soit structural (DRX et spectroscopie Raman), optiques (la spectroscopie UV-VISIBLE), électriques (technique de quatre pointes) et l'appareillage expérimental utilisé pour l'analyse de nos échantillons feront l'objet de la seconde partie.

2. CHOIX DE LA TECHNIQUE DE DÉPÔT

Comme nous avons vu dans le premier chapitre, la technique de pulvérisation chimique réactive en phase liquide dite spray pyrolyse est une méthode bien adaptée à la préparation des couches minces depuis 1963 par Chamberlin et Skarman[1].

Le choix de cette technique est dû aux raisons suivantes :

- Méthode très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement).
- Technique extrêmement facile pour la préparation de couches minces de différentes compositions.
- N'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité.
- Méthode utilisée pour déposer des films denses, poreux, production de poudres, et pour l'élaboration des dépôts multicouches.

3. DESCRIPTION DU BÂTI HOLMARC MODÈL HO_TH_04

Nous nous sommes intéressés, à l'élaboration de couches minces d'oxyde de Zinc à l'aide de la technique dite « spray pyrolyse ». Le four «Spray pyrolyse» de dépôt utilisé au cours de cette étude est de modèle HO_TH_04 de compagnie (HOLMARC «OPTO-MECHATRONICS PVT.LTD»)[2,3]est récemment acquis à notre laboratoire LEMEAMED département d'électronique Université frères Mentouri Constantine(figure II.1).

Le système Holmarc de pulvérisation pyrolyse a été conçu pour les laboratoires de recherche en couches minces, en particulier pour l'élaboration de cellules solaires. En outre, la chambre ergonomique offre une atmosphère propre et saine adaptée aux conditions de laboratoires modernes capables de conditions de laboratoire modernes. Le bâti Holmarc est

muni d'un système de contrôle régulé en température (PID) pour le chauffage du substrat, et d'un compresseur avec régulateur manuel de pression. L'ensemble du matériel est piloté par un logiciel adapté à cette technique de pulvérisation. Les paramètres modulables sont le taux de distribution de la solution, la vitesse de déplacement de la tête de pulvérisation, la distance bec substrat, le temps de dépôt et la température du substrat.

Les trois phases de la méthode spray pyrolyses sont :

- Jet d'air : le liquide est exposé à un jet d'air.
- Ultrasonique : les fréquences ultrasonique produisent les ondes courtes nécessaires pour l'atomisation fine.
- Le jet d'aérosol pneumatique: Un aérosol pneumatique utilise l'énergie d'un gaz compressé pour disperser un jet de liquide.

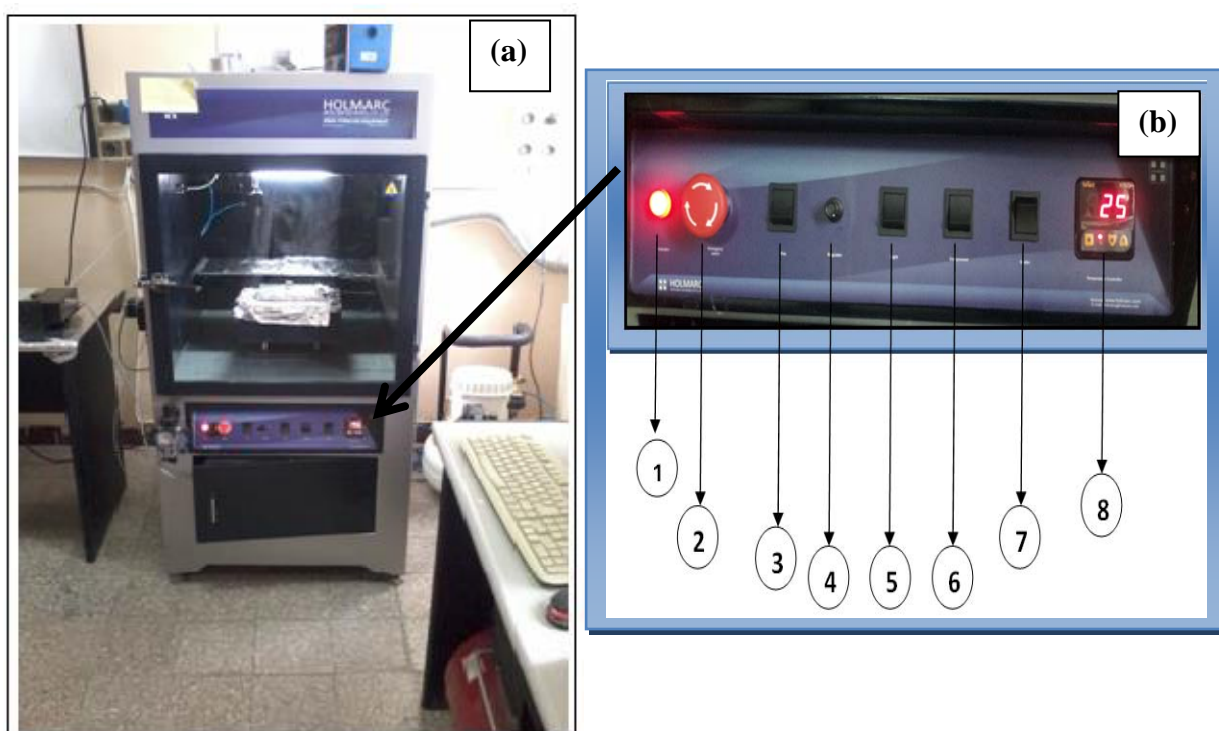


Figure II.1. Photo d'appareil de spray pyrolyse modèle HO-TH-04 :

a) Four de dépôt type HOLMARC. b) Tableau de commande.

Le tableau de commande est constitué de :

- 1- Indicateur.
- 2- Bouton d'arrêt d'urgence.

- 3- Vanne.
- 4- Régulateur de vanne.
- 5- Interrupteur de la lampe intérieur du four.
- 6- Interrupteur de commande du compresseur.
- 7- Interrupteur de chauffage.
- 8- Régulateur de température.

3. 1. Description et rôle des principaux éléments du Bâti HOLMARC

3.1.1. Pulvérisateur

Le pulvérisateur (ou Gicleur) est un nébuliseur en lucite. Ce dernier est fait par une matière en plastique résistante aux attaques chimiques résultant de l'utilisation des solutions concentrées. Le gicleur comprend deux canaux, l'un pour la solution et l'autre pour le gaz (air, azote, ...), qui se joignent à l'extrémité inférieure du gicleur, assurant ainsi la conversion de la solution de départ en jet de gouttelettes très fines à fine de pulvérisée sur les substrats (figure II. 2).

Le pulvérisateur travaille en deux dimensions $[x, y]$ de 200mmx200mm au moyen d'un moteur pas à pas.

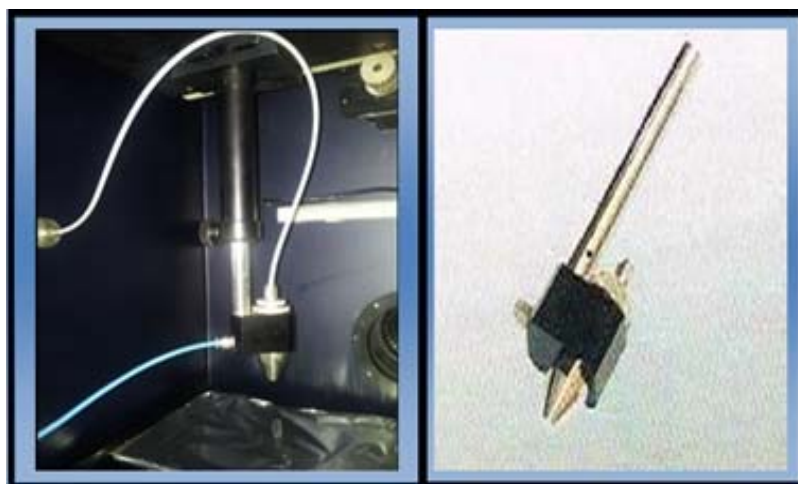


Figure II.2. Pulvérisateur.

3.1.2. Système de chauffage

La matière du plateau chauffant (Port substrat 180nm x180nm) est résistante aux changements brutaux de température et aux produits chimiques abrasifs. Il est muni d'un système de régulation qui minimise la différence de température provoquées par la solution

pulvérisée et le flux du gaz porteur. Ce système de régulation de température est relié à un thermocouple du type K (chromelle-allume) (Figure II.3).

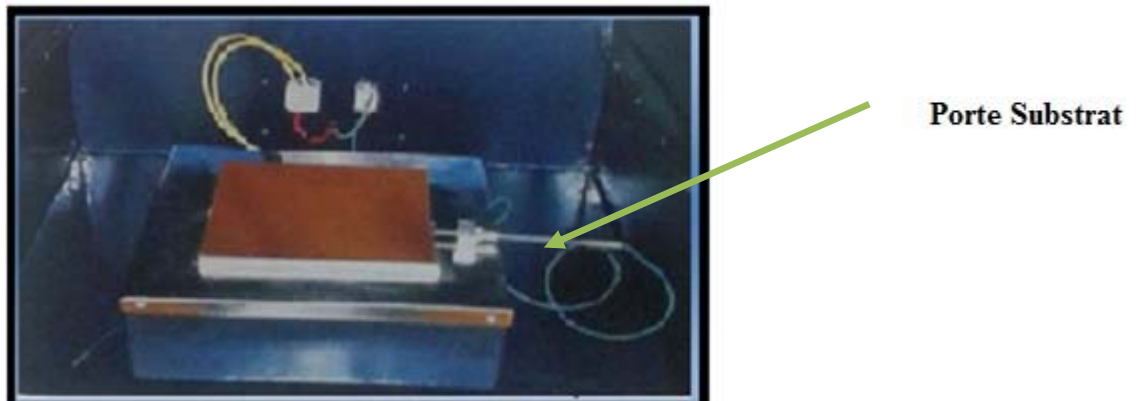


Figure II.3. Système de chauffage du porte-substrat du bâti Holmarc.

3.1.3. Moteur d'entraînement

Notons, qu'une pulvérisation continue sur le même endroit du substrat provoque une légère baisse de température. Cette dernière provoque, un choc thermique qui conduit à une détérioration de l'échantillon (substrat cassé) et/ou faible adhésion entre le substrat et la couche déposée et un amas de dépôt. Pour éviter ceci, il faut que le pulvérisateur se déplace dans le plan pour couvrir toute la surface de l'échantillon. Ce déplacement est entraîné par un moteur pas à pas. La vitesse d'entraînement est comprise entre 5 et 200 mm/s sur l'axe X, de 1 et 12mm/s sur l'axe Y.



Figure II. 4 Moteur d'entraînement.

3.1.4. Contrôleur de pulvérisation pyrolytique

C'est un contrôleur à base de microprocesseur assurant une interface de commande entre le moteur et l'électrovanne qui contrôle l'air comprimé dans l'enceinte de pulvérisation (voir figure II.5).



Figure II.5. Contrôleur du processus du spray.

3.1.5. L'atomiseur ultrason

Le pulvérisateur ultrasonique (la tête de pulvérisation ultrasonique) est un atomiseur à ultrason en lucite, qui est une matière en plastique résistante aux attaques chimiques provoquées par les solutions utilisées. Il comprend deux canaux, l'un pour la solution et l'autre est relié avec le générateur ultrasonique. L'utilisation de cette tête de spray ultrasonique provoque des gouttelettes plus fines, et des couches homogènes et plus transparentes (figure II. 6).



Figure II.6. Système de pulvérisation à ultrasons.

3.1.6. Générateur ultrasonique

Un générateur ultrason à une fréquence de 40 KHz: qui permet de transformer la solution au niveau du gicleur "nozzle "en un jet de gouttelettes. (Figure II. 7).



Figure II.7. Générateur ultrasonique.

3.1.7. Le régulateur de pression

Le régulateur de pression contrôle la pression de l'air provenant de l'unité du compresseur. Elle est fixe à l'avant de l'équipement; (voir figure III. 8).



Figure II.8. Le régulateur de pression.

3.1.8. Compresseur

Un compresseur de type ABKS vient comme une unité séparée. Ce dernier fournit l'air comprimé nécessaire à pulvériser la solution d'enrobage sur le substrat.



Figure II.8. Compresseur.

3.2. Logiciel du pilotage

Le système de dépôt est contrôlé par un système informatique de pilotage, à titre d'exemple la figure II.9 représente une fenêtre de programme de commande.

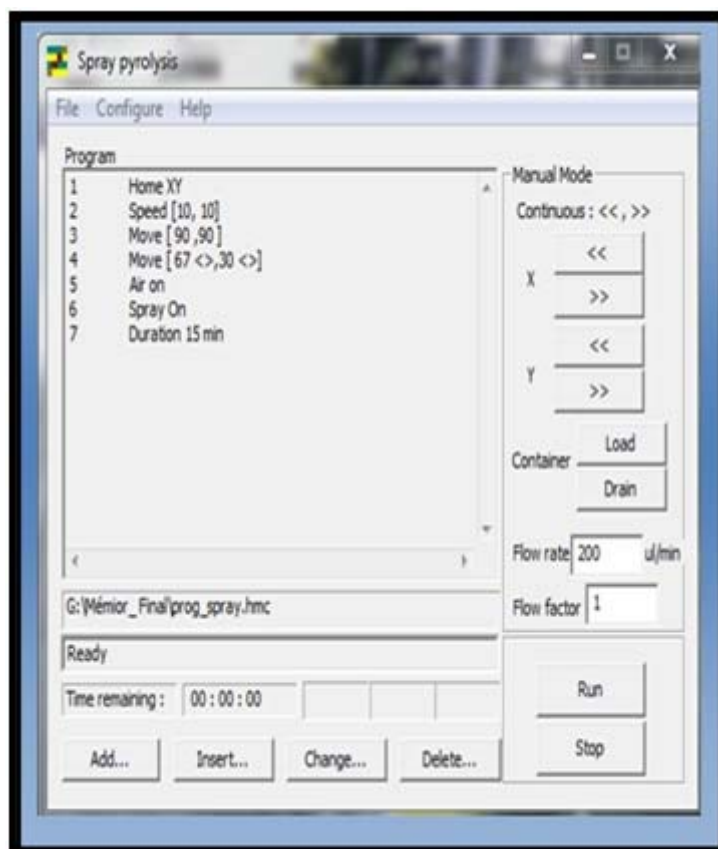


Figure II.9. Fenêtre de programmation des processus de dépôt de films par HOLMARC.

Les commandes utilisées dans ce travail :

- 1 **Home[XY]** : Déplacer la tête à la position initiale [0,0].
- 2 **Speed [10,10]** : Vitesse de balayage en (mm.s⁻¹).
- 3 **Move[X, Y]** : Mouvement de la tête vers la position de coordonnées X et Y.
- 4 **Move [X « », Y « »]** : Définition de la surface à balayer.
- 5 **Air on** : Activer l'air issue du compresseur.
- 6 **Spray On** : Injecter la solution à déposer.
- 7 **Durations** : Durée de dépôt.

4. PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

Les couches minces de ZnO utilisées dans le cadre de ce travail, ont été déposées sur un substrat de verre par procédé pyrosol. Cette technique est basée sur la pulvérisation d'un aérosol contenant un précurseur organométallique. Ce procédé permet d'obtenir des dépôts bien adhérents, transparents et de bonne qualité cristalline,...

4.1. Choix du substrat de dépôt

Les propriétés des films dépendent beaucoup de l'état de la nature du substrat et de la préparation de sa surface. En effet le processus de dépôt est directement influencé par la rugosité, les propriétés chimiques et l'énergie de surface. Les substrats utilisés sont des lames de verre de surface 7 x 2.5 cm² et d'épaisseur égale à 1 mm.

Le choix du verre comme substrat de dépôt est dû aux raisons suivantes :

- ❖ Leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible.
- ❖ Son coefficient de dilatation thermique et très proche de celui du ZnO ($\alpha_{verr} = 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{ZnO} = 7.2 * 10^{-6} K^{-1}$) [4,5] de manière à favoriser une bonne adhérence et minimiser les contraintes thermiques à l'interface couche-substrat.
- ❖ Raisons économiques : moins coûteux et disponible.

4.2. Nettoyage des substrats

Le nettoyage des lames de verre nécessite les étapes suivantes :

- ❖ Trempage dans une solution d'acétone (C_3H_5OH) pendant 15mn.
- ❖ Rinçage à l'eau distillé pendant 15 mn.
- ❖ Séchage à l'aide d'un papier optique.

4.3. Préparation des solutions

Pour la réparation de la solution, nous avons utilisé l'acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn.2H_2O$) comme précurseur fournissant les atomes de zinc selon le rapport molaire désiré, l'eau désionisée a été choisie comme un autre réactant (dissolvant) pour fournir les atomes d'oxygène [6,7]. Afin, d'obtenir des couches de ZnO à différentes molarités.

La masse du sel utilisée est calculée par l'expression suivante :

$$m_{\text{précurseur}} = \frac{[M].Mr.V_0}{1000} \quad \text{II.1}$$

$m_{\text{précurseur}}$: Masse nécessaire pour V_0 de précurseur.

$[M]$: Molarité de la solution.

V_0 : Volume utilisé.

Mr : Masse molaire de précurseur.

Une agitation magnétique est nécessaire pendant quelques minutes à la température ambiante, pour bien dissoudre la masse et obtenir une solution homogène.



Figure II.9. Agitateur et balance.

➤ **Acétate de zinc :**

L'acétate de zinc utilisé dans notre étude est représenté sur la figure ci-dessous. Ce dernier est un composé chimique de formule $Zn[OOCCH_3]_2$ ayant souvent la structure d'un dihydrate $Zn[OOCCH_3]_2 \cdot 2H_2O$. Il est produit par action de l'acide acétique CH_3COOH sur du carbonate de zinc $ZnCO_3$ (smithsonite) ou du zinc élémentaire (métallique). Il se présente sous l'aspect d'un solide blanc faiblement odorant, sa masse molaire est de 209.38 g/mol pour un point de fusion égale à $237^\circ C$, sa densité à $20^\circ C$ est de 1.735 et une masse molaire de l'ordre de 219,50 g/mol.



Figure II.10. Sel d'acétate de zinc, dihydraté.

4.4. Conditions expérimentales

L'objectif de ce travail, est d'étudier l'influence de la température du substrat et l'effet de la variation de la concentration du précurseur sur des couches mince de ZnO déposées sur des substrats en verre. Les conditions de dépôt ont été choisies en se basant sur la littérature et suite plusieurs essais.

La gamme de température sélectionnée est de $300^\circ C$ à $450^\circ C$ avec un pas de $50^\circ C$.

Les paramètres utilisés pour les dépôts sont :

- Pression dynamique de gaz porteur (air comprimé sec) : 2 Bars.
- Solution du spray : précurseur: $(C_4H_6O_4 \cdot ZnO \cdot 2H_2O)$ dissout dans de l'eau désionisée à différentes concentrations (0.05, 0.1, 0.2, 0.3, et 0.4M).
- Temps de dépôt : 15 min.
- Débit de précurseur: 200 $\mu l/min$.
- Vitesse d'entraînement du bec de bâti [10 10].

4.5. Procédure de dépôt des couches minces de ZnO

Après la préparation du substrat de dépôt et de la solution, la procédure de dépôt se déroule en plusieurs étapes :

- 1) placer le substrat de verre sur le port substrat
- 2) fixer la température du substrat. Dans notre cas : 300, 350, 400 et 450 °C
- 3) Une fois la température fixée est atteinte, on lance le programme de dépôt.
- 4) Quand le processus de dépôt est terminé on arrête le chauffage, et on laisse le port substrat se refroidir y compris l'échantillon jusqu'à la température ambiante afin, d'éviter les chocs thermiques.

5. TECHNIQUES DE CARACTERISATION UTILISÉES

5.1. Diffraction de rayons X (DRX)

L'analyse physico-chimique de matériaux sous forme massive, poudre ou couches minces fondée sur la diffraction des rayons X a pour objectif de déterminer, la cristallinité de la structure et l'orientation cristallographique. Les données collectées sont présentées sous forme de spectre, dit spectre de diffraction des rayons X.

Rappelons, que l'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance à une émission d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente dans toutes les directions. Ce phénomène de diffusion conduit à des ondes d'amplitude très faible dans le cas de la diffusion par un électron ou un atome. En revanche, la diffusion par la matière, c'est-à-dire un ensemble d'atomes, induit une interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome. Cette onde dite diffractée, dépend de la structure atomique de la matière. Afin que la diffraction des photons X soit une entité mesurable, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier.

Effectivement, il faut que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur sous forme de spectres de diffraction.

Ces derniers, sont comparés avec ceux de références catalogués dans les bases de données (fichier J.C.P.D.S : Joint Committee for Powder Diffraction Standards) ou dans la littérature, pour confirmer ou infirmer la formation d'une phase cristalline[8].

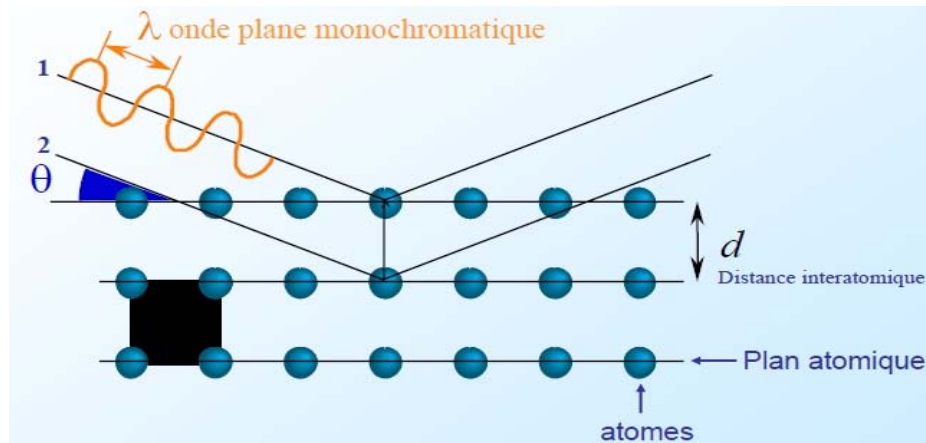


Figure II.11 Famille de plans cristallins en condition de Bragg[9].

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg[9] :

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

- θ : Moitié de déviation (angle de Bragg), c'est-à-dire l'angle entre une onde plane incidente d'une famille de plan hkl.
- d_{hkl} : Distance réticulaires.
- λ : Longueur d'onde de rayon X.
- n : Nombre entier appelé ordre d'interférence.

5.1.1. Méthode de détermination des inters réticulaires et des paramètres de maille

Les distances inter réticulaires des différentes familles de plan d_{hkl} sont calculées au moyen de la relation de bragg [10]:

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

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2}(h^2 + k^2 + l^2) \quad \text{II.4}$$

Où: a, c sont les paramètres cristallins ;hkl sont les indices de Miler. Ces formules permettent de déterminer les paramètres de maille.

Le paramètre "a" à été calculé à partir de la formule II.4, et le paramètre "c" à été déduit à partir de l'équation II.3 en utilisant le plan (002).La comparaison des paramètres de mailles obtenues expérimentalement avec les valeurs théoriques ($a_0=b_0= 3.249\text{Å}$ et $c_0=5.206$) dans la fiche ASTM (JCPDS N_o. 36-1451),nous donne des informations sur l'état des contraintes dans la couche considérée.

5.1.2. Méthode de détermination des contraintes et de la taille des cristallites

L'effet des contraintes se traduit sur les diffracto-grammes, par un déplacement des pics diffractés par rapport aux positions originales. Les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [11,12] :

$$\sigma = \left[2C_{13} - \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33}^{couche}}{C_{13}} \right] e_{zz} \quad \text{II.5}$$

$$C_{33}^{couche} = \frac{0.99 C_{33}^{cristal}}{(1 - e_{zz})^4}, \quad e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0} \quad \text{II.6}$$

Où :

C_{ij} : Constantes élastiques de ZnO données par les valeurs suivantes :

- $C_{11}= 209,7$ GPa ;
- $C_{12}= 121,1$ GPa ;
- $C_{13}= 105,1$ GPa ;
- $C_{33}= 210,9$ GPa ;

La taille des cristallites des différents échantillons, a été déterminée par la relation de Scherrer [13,14].

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\Delta (2\theta) \cos \theta} \quad \text{II.7}$$

Où :

D est la taille des cristallites, λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X, θ est l'angle de diffraction et $\Delta(2\theta)$ est la largeur à mi-hauteur (voir figure II.12).

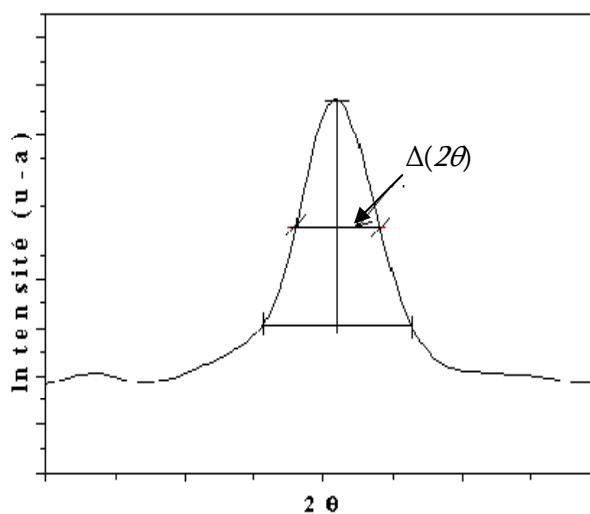


Figure II.12 Illustration de β à partir de la courbe de DRX.

5.1.3. Diffractomètre DRX

Les caractérisations DRX sont effectuées au moyen d'un diffractomètre Panalytical (figure II.13). Les mesures sont réalisées au sein du Laboratoire de Microstructures et Défaut dans les Matériaux (LMDM), département de physique, Université frères Mentouri Constantine. Le diffractomètre utilisé est doté d'une anticathode de cuivre de longueur d'onde monochromatique égale à 0.1540598\AA . Pour nos mesures, nous avons utilisé, les configurations suivantes : un rayon d'incidence normale, une tension d'accélération de 40 kV, un courant de 20mA et une ouverture de 20° à 70° pendant 25min.



Figure II.13. Photographique du diffractomètre : « Panalytical ».

5.2. Spectroscopie RAMAN

La technique de caractérisation Spectroscopie RAMAN a été découverte par Chandra Shekhara Venkata Raman et Leonid Mandelstam en 1928. C'est une méthode d'analyse des matériaux non destructive, rapide et très sensible à courte distance.

La diffusion Raman est utilisée pour déterminer les niveaux vibrationnels des cristaux qui sont directement liés à l'état de leurs structures cristallographiques [15]. Elle permet également de détecter les très faibles variations structurales en fonction de paramètres externes (température, pression, contrainte, et), ce qui fait d'elle un outil idéal pour étudier des transitions de phases structurales. De plus, elle offre la possibilité de détecter la présence d'impuretés en faible quantité (0.5%), ainsi que la caractérisation des matériaux cristallisés ou amorphes (verres, catalyseurs, semi-conducteurs, matériaux carbonés, composés inorganiques et organométalliques, minéraux, polymères...). Les raies d'un spectre Raman sont aussi bien caractéristiques de la composition chimique du matériau et de sa structure cristalline que de ses propriétés électroniques.

5.2.1. Spectromètre RAMAN

Dans le cadre de notre étude, les couches minces de ZnO ont été caractérisées par spectroscopie micro Raman à l'aide d'un spectrophotomètre Bruker de type « SENTERIA », piloté par un logiciel « Opus ». Afin d'observer l'influence des conditions de dépôt de nos films sur leur structure cristalline. A pris plusieurs essais nous avons procédé à une série d'expériences de spectrométrie Raman, qui ont été effectuées avec une raie d'un faisceau laser à argon ionisé de longueur d'onde 532 nm dont la puissance est de 10mW durant 10s.

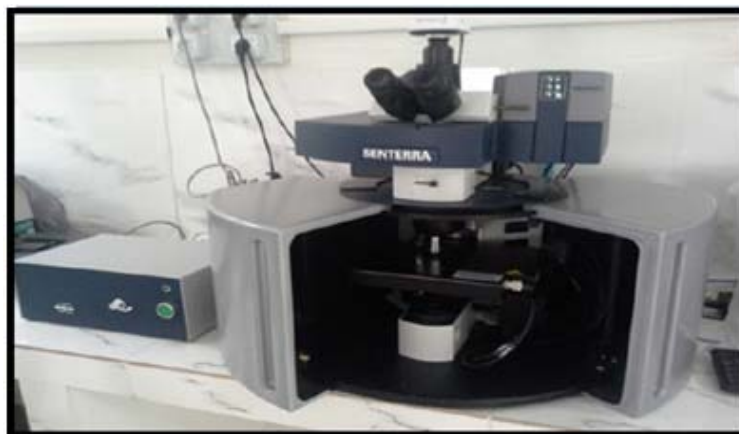


Figure II.14 Photographie du spectromètre « SENTERIA ».

5.2.2. Spectres Raman de la structure wurtzite de ZnO

D'après la littérature, les spectres Raman pour la structure wurtzite de ZnO pour différentes polarisations du laser incident et la lumière diffusée à température ambiante appartient à un groupe d'espace bien déterminé [16,17,18,19,20]. L'existence de phonons optiques de symétries A_1 , $2B_1$, E_1 , et $2E_2$ est prédite par la théorie de groupes qui rassemble des modes.

Les modes existants sont :

- Modes B_1 .
- Modes supérieures E_2 (high), et les modes E_2 (Low) de faible fréquence.
- Modes A_1 et E_1 .

Ces différents modes de vibration sont largement étudiés pour les amas de ZnO [16,17,18,19,20]. Les modes E_2 (bas), A_1 (TO), E_1 (TO), E_2 (haut), A_1 (LO) et E_1 (LO) sont détectés à différentes fréquences voir tableau II. 1.

Mode Vibrationalnel	Fréquence
A ₁ (TO)	378, 379, 380
E ₁ (TO)	407, 409, 410, 413
A ₁ (LO)	574, 576, 579
E ₁ (LO)	583, 587, 588, 589
E ₂ (LOW)	98, 101, 102
E ₂ (High)	437, 437.5, 438, 444

Tableaux II.1 Modes de vibration et fréquence du ZnO[21].

5.3. Caractérisation optique

Les principales propriétés obtenues par une caractérisation optique d'une couche mince transparente conductrice (TCO) sont : la transmittance, l'énergie de gap, l'énergie d'Urbache, et le coefficient d'absorption,...

5.3.1. Spectrophotomètre UV

Le spectrophotomètre UV-visible automatisé, utilisé dans notre travail est de type 3101 PC (figure II.15), à double faisceau dans la gamme de mesure s'étendant de 190 à 3200 nm, est piloté par un ordinateur. Dans notre cas, les mesures ont été effectuées dans le domaine de l'UV visible et proche de l'infrarouge (200, 800nm). L'acquisition des données a été faite au moyen d'un logiciel de traitement approprié qui pilote le spectrophotomètre UV. Les spectres obtenus seront traités afin d'extraire les paramètres optiques à savoir le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de bande de valence et l'indice de réfraction.

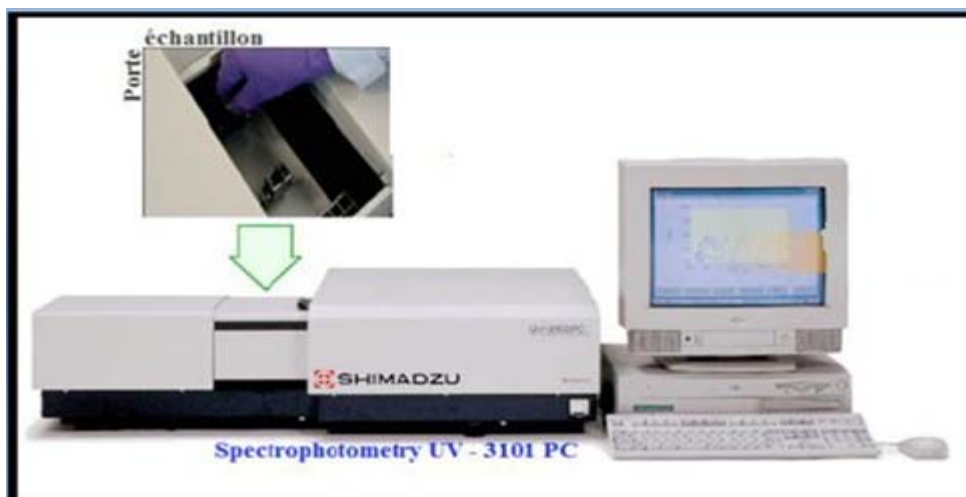


Figure II.15. Représentation schématique du spectrophotomètre.

La figure II.16, représente une allure typique de spectre obtenu de film de ZnO préparé à partir de la solution d'acétate de zinc pour une molarité de 0.1M et une température $T_s=350\text{ }^\circ\text{C}$.

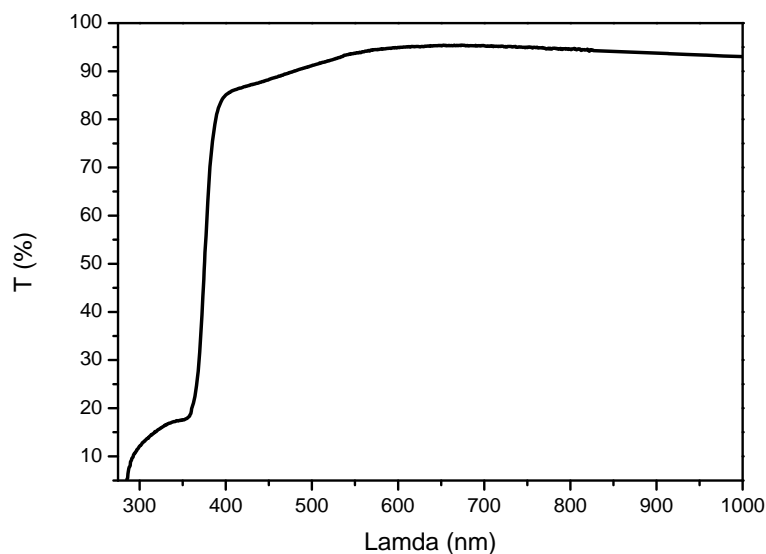


Figure II.16. Spectre de transmittance d'une couche mince de ZnO.

5.3.2. Méthode de détermination des coefficients d'absorption et d'extinction

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, si on connaît l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance. La loi de Beer-Lambert permet de relier le flux transmis et l'épaisseur de la couche "d" avec le coefficient d'absorption [22]:

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \quad \text{II.9}$$

$$\frac{I}{I_0} = \frac{T}{100} = \exp(-\alpha d) \quad \text{II.9. bis}$$

Où :

- I_0 : Intensité de la lumière incidente.
- I : Intensité lumineuse transmise.
- α : Coefficient d'absorption.
- d : Epaisseur de la couche déposée.

Si on exprime la transmittance T en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \cdot \ln \left(\frac{100}{T \%} \right) \quad \text{II.10}$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions à tous les interfaces : air_couche, air_substrat et couche_substrat [23].

Le coefficient d'absorption du film est lié au coefficient d'extinction K par la relation [24]:

$$K = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4 \pi} \quad \text{II.11}$$

La figure II. 17(a, b) montre, Le tracé des coefficients, d'absorption et d'extinction en fonction de la longueur d'onde d'une couche mince de ZnO préparé à partir de la solution d'acétate de zinc pour une molarité de 0.1M à une température de substrat 350 °C.

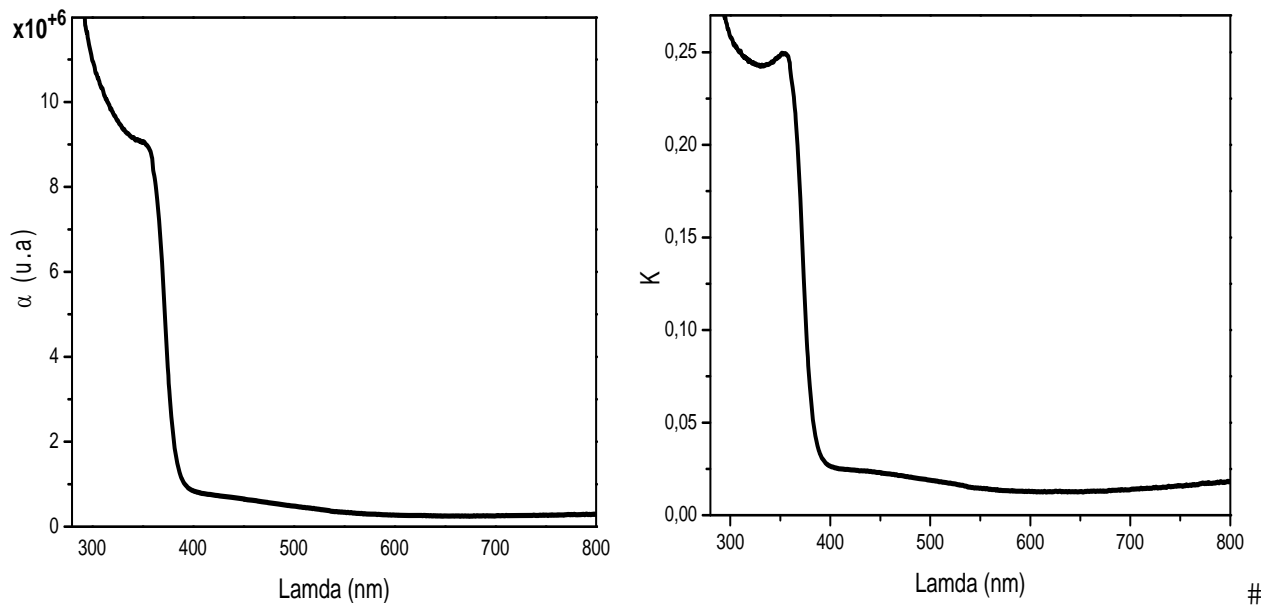


Figure II.17. Tracé de α et K en fonction de λ d'un film de ZnO.

5.3.3. Méthode de détermination du seuil d'absorption optique (E_g)

Le coefficient d'absorption est lié à l'énergie du photon transmis et le gap E_g dans le cas d'un semi-conducteur par la relation suivante [25]:

$$\alpha h\nu = B (h\nu - E_g)^p \quad \text{II.12}$$

Où :

- α : Coefficient d'absorption ;
- d : Epaisseur de films ;
- T : Transmission de films ;
- B : Constante;
- E_g : Gap optique exprimé en eV ;

$$h\nu: \text{ est l'énergie d'un photon en eV, } h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda (A^{\circ})}$$

$P = \frac{1}{2}$ pour une transition directe (ZnO est un semi-conducteur où la transition est directe), et

$P = 2$ pour une transition indirecte [26].

En balayant tout le domaine d'énergie, le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon ($E = h\nu$), et par la méthode d'extrapolation, l'intersection de la tangente avec l'axe des X (c'est-à-dire pour $(\alpha h\nu)^2 = 0$), représente le gap optique E_g [27].

$$(\alpha h\nu)^2 = D (h\nu - E_g) \quad \text{II.13}$$

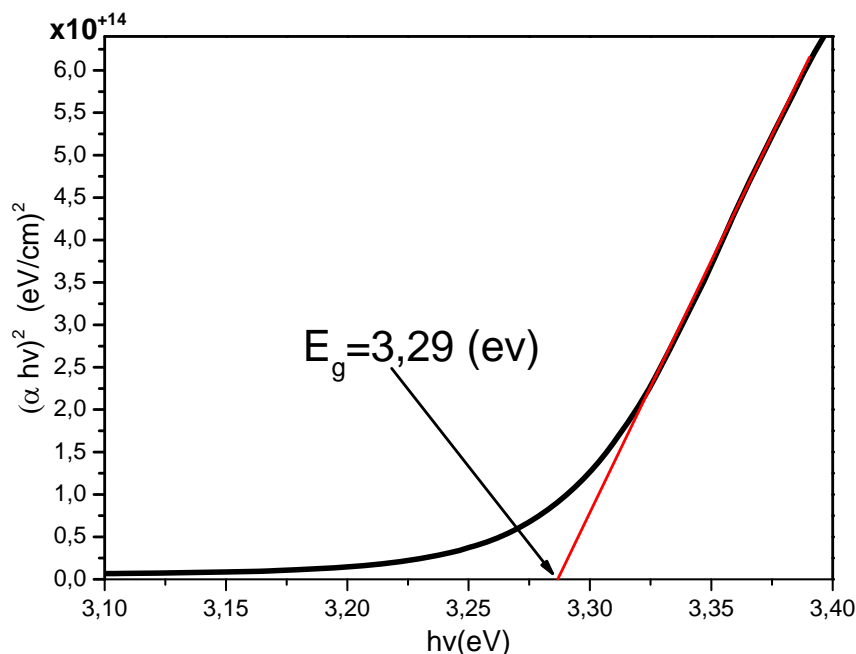


Figure II.18. Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour la couche mince de ZnO.

5.3.4. Energie de queue d'Urbach

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach. Le Spray Pyrolyse 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.

L'énergie de queue d'Urbach reflète l'état du désordre dans le matériau, elle est liée au coefficient d'absorption par l'expression suivante [28]:

$$\alpha = \alpha_0 \left(\exp \left(\frac{h\nu}{E_U} \right) \right) \quad \text{II.14}$$

$$\ln(\alpha) = \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_u} \quad \text{II.15}$$

Où :

- α_0 est une constante ;
- E_u : Energie d'Urbach ;

Le tracé de " $\ln(\alpha)$ " en fonction de $h\nu$ peut accéder à la détermination de la valeur de E_u . La pente logarithmique $1/E_u$, dans la région de forte absorption (3eV, 4eV), permet d'évaluer le désordre du film E_u (l'inverse de cette pente), comme le montre la figure suivante :

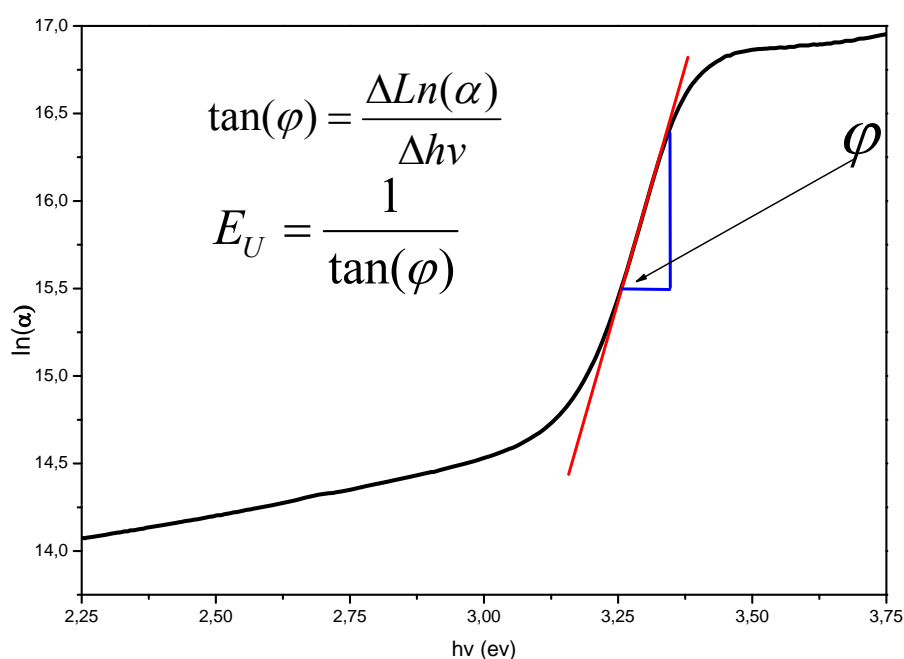


Figure II.19. Variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$.

5.3.5. Calcul de l'épaisseur

On peut calculer l'épaisseur d'une couche mince par la méthode de Swanepoel. Cette méthode, repose sur la connaissance des paramètres optiques des films minces déposés, pour calculer la transmittance optique théorique [29]. Dans notre cas, nous avons utilisé un logiciel qui permet de déterminer les épaisseurs des dépôts à partir des spectres théoriques de transmittance superposés aux courbes expérimentales. Les résultats obtenus seront donnés dans le chapitre III.

5.4. Caractérisation électrique

La conductivité électrique des couches minces est mesurée rapidement par une méthode simple, efficace, rapide et non destructive c'est la méthode des quatre pointes.

5.4.1. Dispositif de mesure

La caractérisation des couches mince de ZnO a été effectuée par la méthode des quatre pointes, au moyen d'un dispositif de type « JANDEL RM 3000 », à l'université de Jijel (figure (II.20)).



Figure II.20. Dispositif quatre pointes, modèle JANDEL RM 3000.

5.4.2. Principe de mesure

La méthode des quatre pointes est une méthode de mesure rapide et très avantageuse. Le principe de mesure est schématisé sur la figure (II.21).

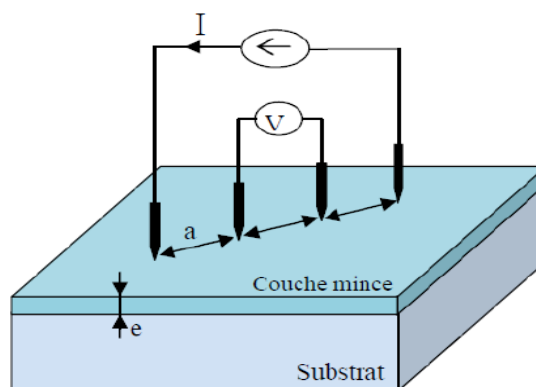


Figure II.21. Schéma d'un dispositif de quatre pointes.

Un faible courant (I) est appliqué entre les deux contacts externes et la tension (U) est mesurée entre les deux contacts internes. On calcule le rapport U/I qui donne la résistance $R_{\text{mesurée}}$. La résistance R mesurée dépend de la géométrie de l'échantillon, et du positionnement des quatre pointes[30-31].

Pour des pointes en ligne et lorsque l'épaisseur du film « e » est négligeable devant la moitié de la distance « a » entre les pointes ($e \ll a/2$). Dans ce cas, la conduction considérée est donnée par:

$$R_{\text{mesuré}} = \frac{V}{I} = k \frac{\rho}{e} = k.R_{\square} \quad \text{II.16}$$

- ρ : Résistivité de la couche ;
- e : Épaisseur ;
- k : Facteur de correction ;
- R_{\square} : Résistance carrée exprimée en ($\Omega/\text{carrée}$) ;

La résistance carrée, pour les pointes alignées et équidistantes, est donnée par l'expression :

$$R_{\square} = 4.532 \cdot R_{\text{mesurée}} \quad \text{II.17}$$

La conductivité électrique est donnée par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{II.18}$$

6. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté toutes les étapes expérimentales concernant l'élaboration et la caractérisation des couches de ZnO. Le four de dépôt de type Holmarc existant au laboratoire LEMEAMED a été exposé en citant, les critères de choix de la méthode de dépôt par spray pyrolyse et le substrat de dépôt. La solution et les conditions de dépôt ont été étudiées.

De plus, nous avons décrit les différentes techniques de caractérisation utilisées à savoir : DRX, RAMAN, UV visible et les quatre pointes, afin de déterminer les différents paramètres structuraux, optiques et électriques des films élaborés.

Références

- [1] R. R. Chamberlin and J. S. Skarman “Chemical Spray Deposition Process for Inorganic Films” *J. Electrochem. Soc.* vol.113(1), pp.86-88 (1966).
- [2] “Spray Pyrolysis Equipment Model No: HO-TH-04” <http://www.alraazi scientific.com>
- [3] Catalog equipment HOLMARC, Model No: HO-TH-04.
- [4] R.singh, K. Rajakarana, D. E. Brodie, “Optimization of Oxide-Semiconductor/Base-Semiconductor Solar Cells” *IEEE Transaction on electron devices*, vol. 27, pp. 656 - 662 (1980).
- [5] I. Irodov, “Problème de physique général” ed. Mir- Moscou,(1983).
- [6] B. Hayet, “Traitement de l’oxyde de zinc et étude de ses propriétés physicochimiques superficielles”, thèse de doctorat en sciences, Université Badji Mokhtar Annaba, (2014).
- [7] V. A. Coleman, and C. Jagadish, “Zinc Oxide Bulk Thin Films and Nanostructures Processing Properties and Applications Gainesville” FL, USA, pp. 1–20, (2006).
- [8] L. Yang, “Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu” *Thèses Doctorat, Université Littoral Côte D’opale*, (2012).
- [9] “Techniques Analytiques en Sciences de la Terre”, Institut de Minéralogie Physique Matière Condensée. www.futura-sciences.com
- [10] S. Ivanova, “Formation de nanoparticules d’or supportées : De la préparation à la réactivité catalytique” *thèse de doctorat, Université Louis Pasteur* (2004).
- [11] G. Fang, D. Li, and B. L. Yao, “Fabrication and vacuum annealing of transparent conductive AZO thin films prepared by DC magnetron sputtering” *Vacuum*, vol. 68, pp. 363–372, (2003).
- [12] W. Walter, and S. Chu, “Physical and structural properties of ZnO sputtered films” *Materials Letters*, vol. 55, pp. 67–72, (2002).
- [13] S. Venkatachalam, and Y. Kanno, “Preparation and characterization of nano and microcrystalline ZnO thin films by PLD” *Current Applied Physics*, vol. 9, pp. 1232–1236, (2009).
- [14] S. Rani, P. Suri, P. K. Shishodia, and R. M. Mehra, “Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol-gel route for dye-sensitized solar cells” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 92, no. 12, pp. 1639–1645, 2008.
- [15] J. Wiley, and S. L. Chichester, “The raman effect : a unified treatment of the theory of scattering by molecules” *Journal of Raman Spectroscopy*, pp. 597, (2002).

- [16] T.C. Damen, S.P.S. Porto, B. Tell, "Raman effect in zinc oxide" *Phys. Rev.* vol.142, pp 570-574, (1966).
- [17] C. Arguello, D. Rousseau, S.P. Porto, "First Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals" *Phys. Rev.* vol.181, pp.1351-1363, (1969).
- [18] J.M. Calleja, M. Cardona, "Resonant Raman scattering in ZnO" *Phys. Rev. B*, vol. 16, pp. 3753-3761, (1977).
- [19] Y. Caglar, S. Ilican, M. Caglar, "Effects of In, Al and Sn dopants on the structural and optical properties of ZnO thin films" *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 67, pp. 1113–1119, (2007).
- [20] X. H. Zhang, S. J. Chua, and A. M. Yong, "Exciton related stimulated emission in ZnO polycrystalline tin film deposited by filtered cathodic vacuum arc technique" *Appl. Phys. Lett.* vol.88, pp.191111-191112, (2006).
- [21] X. H. Zhang, S. J. Chua, and A. M. Yong, "Exciton-related stimulated emission in ZnO polycrystalline thin film deposited by filtered cathodic vacuum arc technique" *J. Appl. Phys* 88, p.191112. (2006).
- [22] "Absorption and Transmission of light and the Beer-Lambert Law" www.physics.uoguelph.ca/pgarrett/Teaching.html.
- [23] D.Mencaraglia, "Influence de L'hydrogene sur les propriétés de transport électronique, la densité et la cinétique des états profondes dans le silicium amorphe élaboré par pulvérisation cathodique " Thèse de doctorat d'état, parisVI (1987).
- [24] A. I. Ali, A. H. Ammarb, and A. A. Moez, "Influence of substrate temperature on structural, optical properties and dielectric results of nano- ZnO thin films prepared by Radio Frequency technique" *Superlattices and Microstructures*, vol. 65, pp. 285–298, (2014).
- [25] J. Tauc, A. Menth, " States in the gap" *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 8, pp. 569-585, (1972).
- [26] Res.J, and Chem.Sci, "Synthesis and Optical Characterization of Zinc Oxide Thin Film," *Journal of Chemical Sciences*, vol. 2, pp. 26-30, (2012).
- [27] Q. H. Li, D. Zhu, W. Liu, "Optical proprieties of Al-doped ZnO thin films by ellipsometry," *Applied surface science* vol. 254 pp. 2922-2926, (2008).
- [28] A. Bougrine, A. E. Hichou, M. Addou et al., "Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped and tin-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 80, pp. 438–445, (2003).

- [29] D. Poelman, and P. F. Smet, “Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 36, pp. 1850–1857, (2003).
- [30] R. Castagné et A. Vapaille, “Dispositifs et circuits intégrés semiconducteurs, physique et technologie“, edition Dunod, 1987.
- [31] A. E. AMRANI, “Etude des comportements statique et dynamique de dispositifs photo-transistor et photocoupleur organiques,” Thèse de doctorat. Université de Limoges (2008).

CHAPITRE III
RÉSULTATS ET
DISCUSSIONS

1. INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à l'exposition, la discussion et l'interprétation des résultats obtenus à partir des couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO) élaborées par la technique de Spray Pyrolyse. Une détermination des épaisseurs des couches d'oxyde de zinc est obtenue au moyen des spectres de transmittance afin de déduire la cinétique de croissance. En outre, les couches de ZnO déposées sont subies des séries de caractérisations structurales, optiques et électriques.

La caractérisation structurale est réalisée par deux dispositifs. Le premier par diffractomètre rayons X (DRX) de type « Panalytical », et le deuxième par spectromètre « SANTERIA » de Spectroscopie Raman. La caractérisation optique est achevée au moyen d'un spectromètre UV-VIS-NIR pour mesurer la transmittance dans le domaine du visible afin, de déduire le gap optique et l'énergie d'Urbache. Finalement, la caractérisation électrique est réalisée à l'aide d'un dispositif de mesure à quatre pointes pour déterminer la conductivité des couches ZnO déposées.

2. ÉPAISSEURS ET CINÉTIQUE DE CROISSANCE DES COUCHES DE ZnO :

2.1. Épaisseurs des couches déposées de ZnO

Les figure III.1 (a-e), montre la superposition des spectres expérimental et théorique de la transmittance (utilisant le modèle de « Swanepoal »[1])des couches de ZnO déposées par spray pyrolyses à des températures du substrat allant de 300°C à 450°C pour différentes molarités de 0.05 à 0.4 M. Les épaisseurs sont déduites après l'obtention d'une bonne superposition des spectres théoriques et expérimentaux.

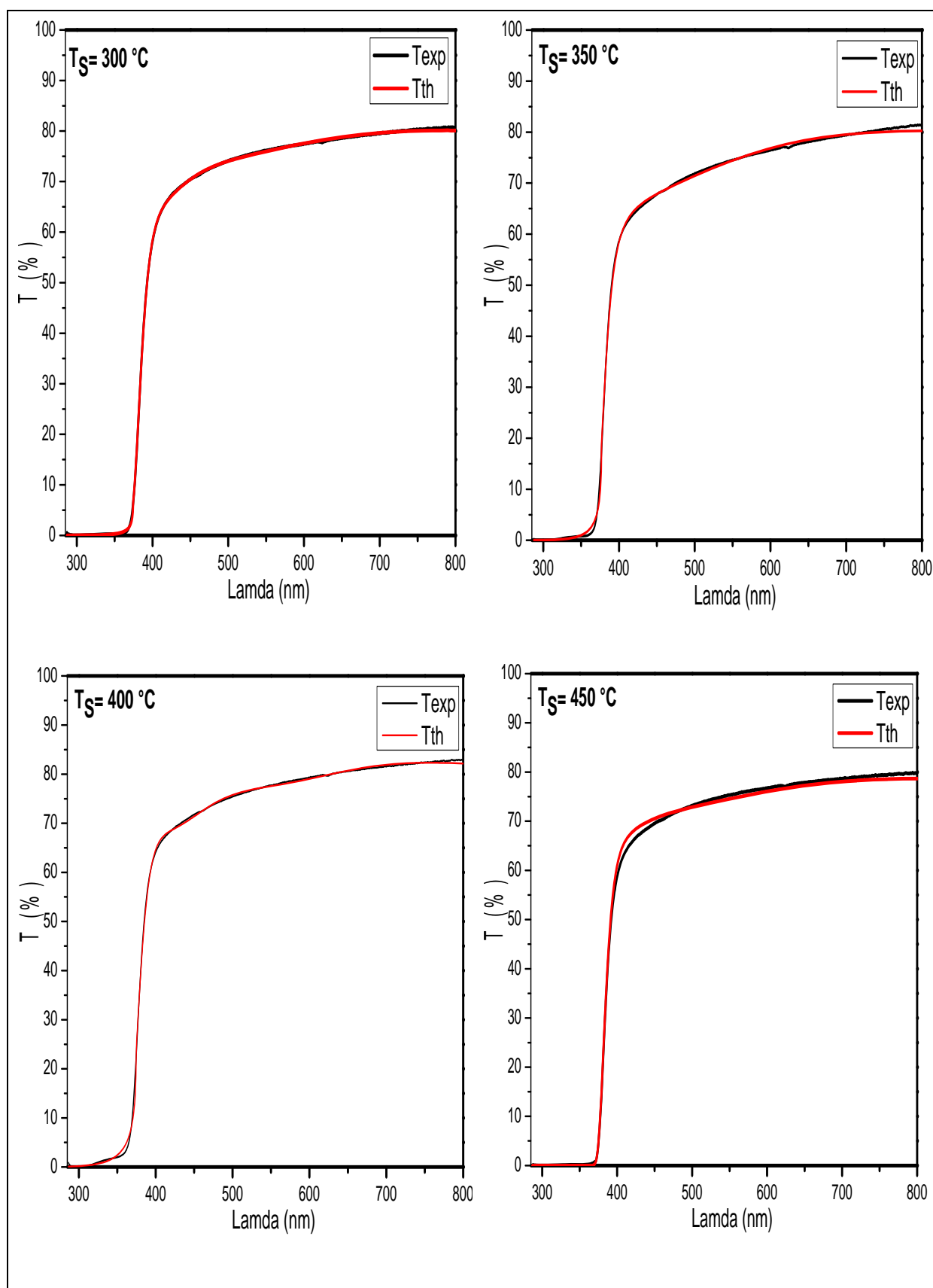


Figure III.1. a) Superposition des spectres expérimentaux et théoriques des couches de ZnO à une molarité de 0.05M.

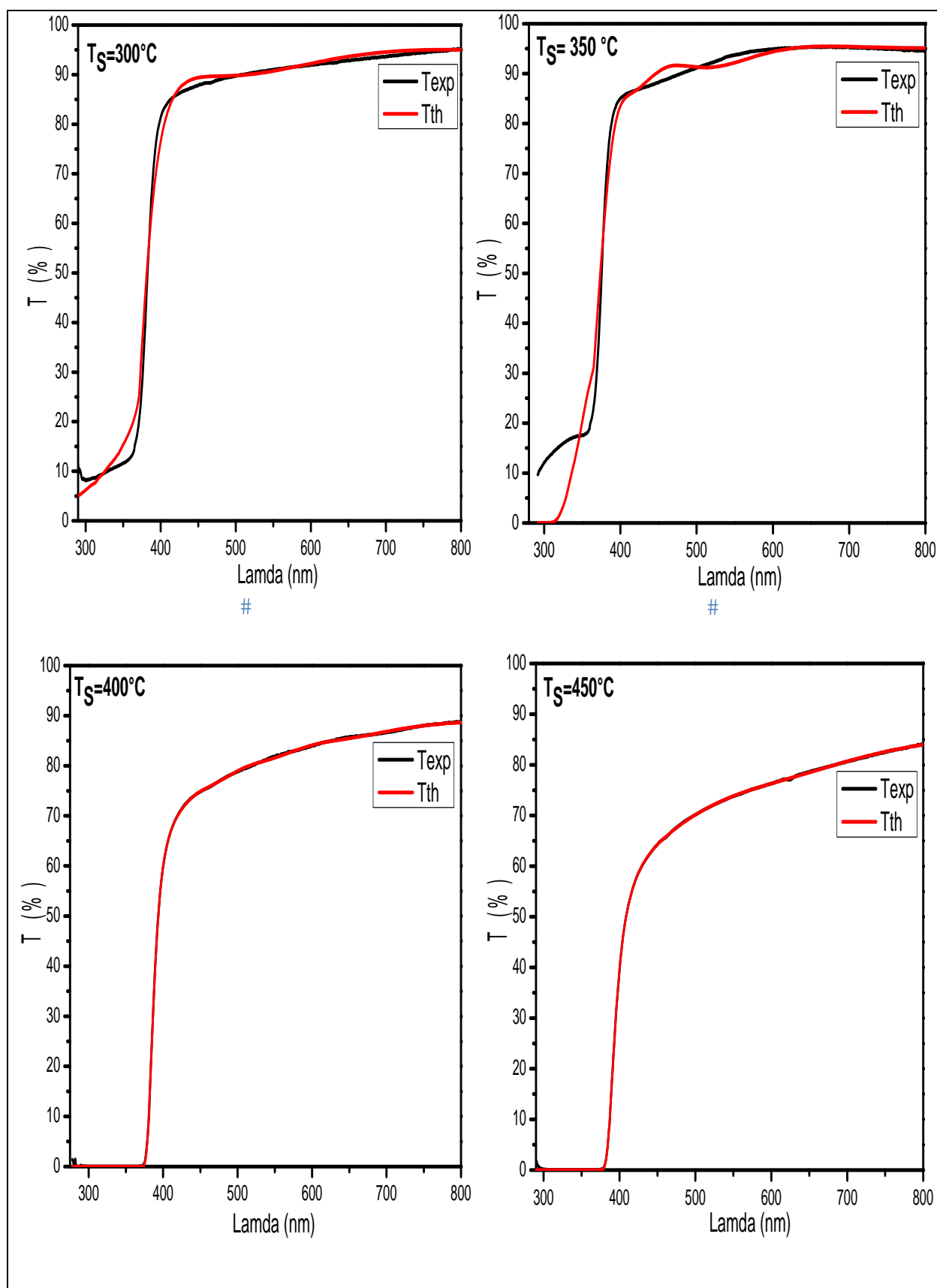


Figure III.1. b) Superposition des spectres expérimentaux et théoriques des couches de ZnO à une molarité de 0.1M.

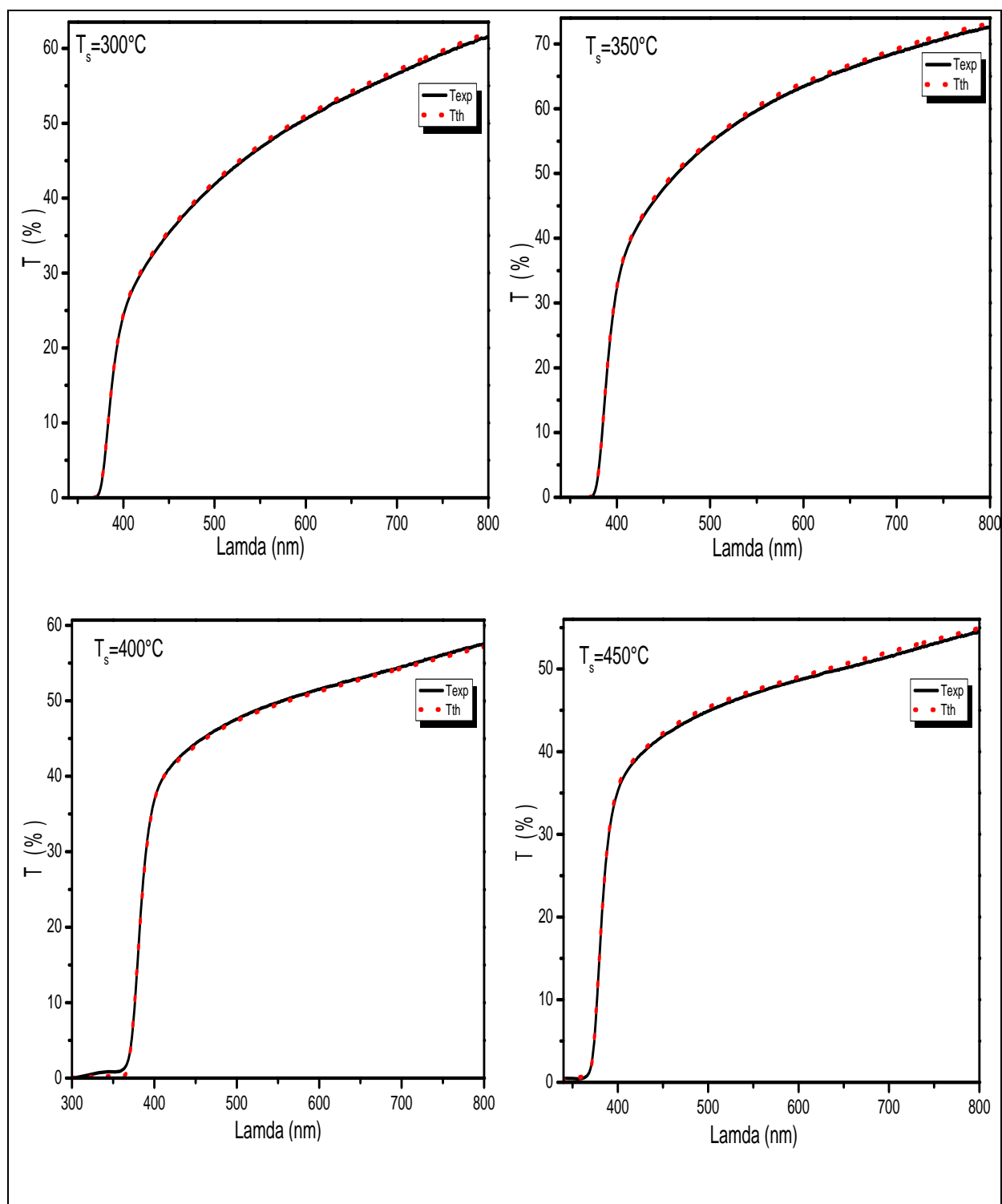


Figure III.1. c) Superposition des spectres expérimentaux et théoriques des couches de ZnO à une molarité de 0.2M.

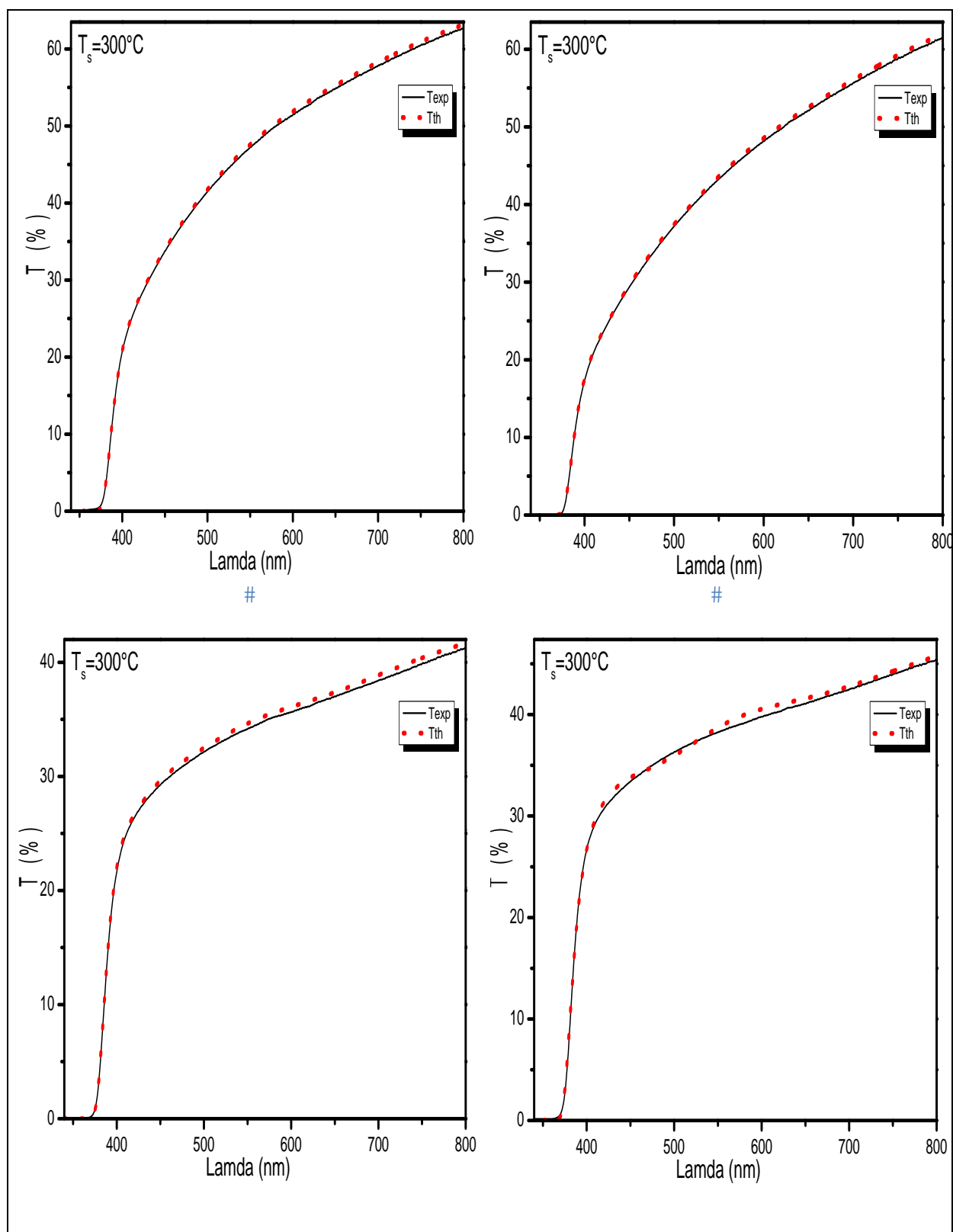


Figure III.1.d) Superposition des spectres expérimentaux et théoriques des couches de ZnO à une molarité de 0.3M.

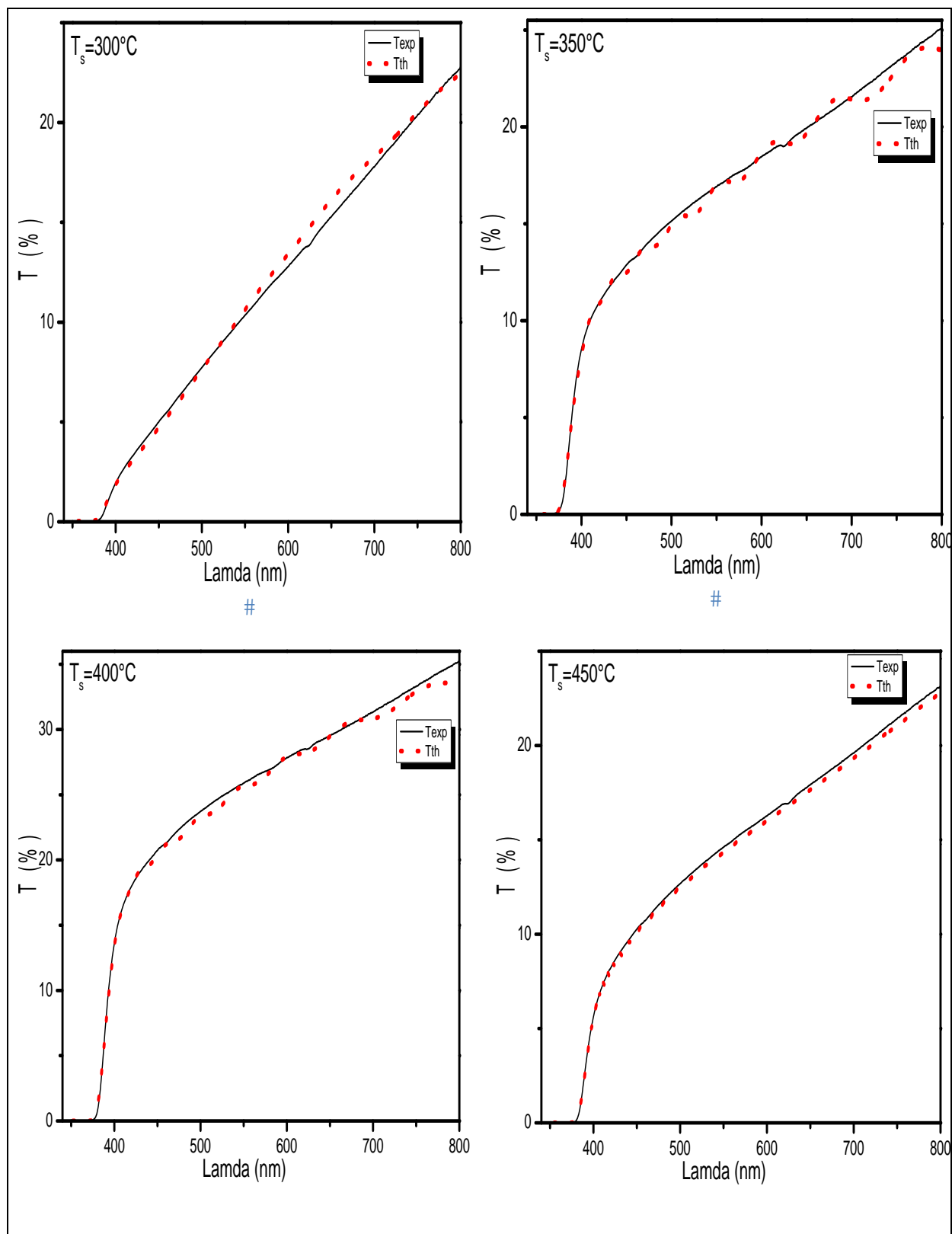


Figure III.1.e) Superposition des spectres expérimentaux et théoriques des couches de ZnO à une molarité de 0.4M.

Les épaisseurs obtenues varient entre 150 et 1325 nm (voir tableau III.1). Il est clair que, l'épaisseur d'une couche formée au cours d'un dépôt par spray pyrolyse est liée directement à la quantité de la matière déposée et à la température du substrat.

T_s °C \ Molarité	300	350	400	450
0.05	149nm	227nm	141nm	201nm
0.1	220nm	195nm	251nm	291nm
0.2	504nm	483nm	443nm	488nm
0.3	689nm	706nm	646nm	661nm
0.4	1325nm	1200nm	931nm	1300nm

Tableau III.1. Épaisseurs des films de ZnO déposées.

2.2. Vitesse de croissance

La figure III.2 illustre, la variation de la vitesse de croissance des couches de ZnO en fonction de la température du substrat. D'après l'équation (III.1) la vitesse de croissance a été estimée en divisant l'épaisseur de la couche déposée par le temps de dépôt. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de croissance est très sensible à la molarité.

$$v = \frac{d}{t}$$

III.1

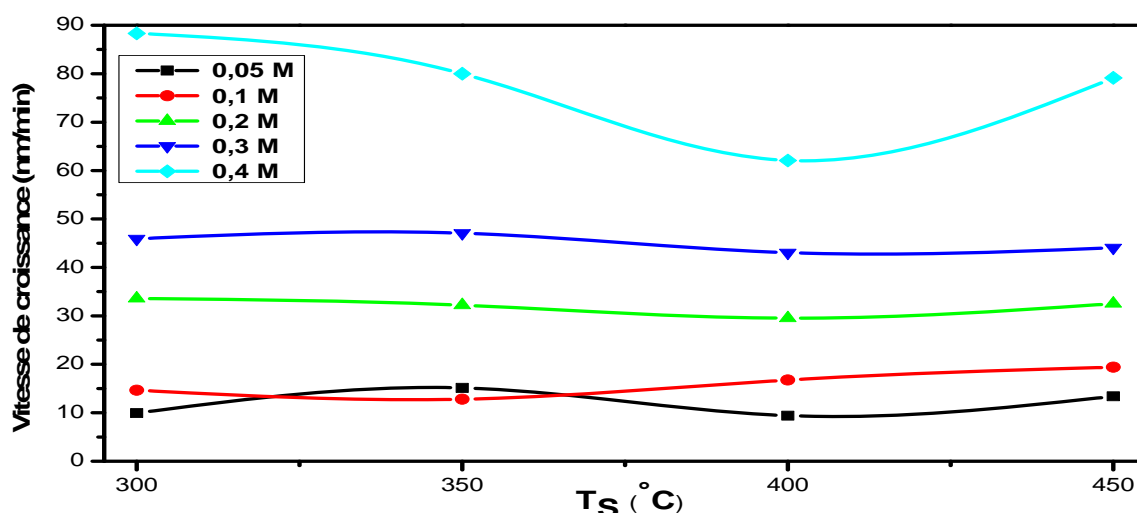


Figure III.2. Variation de la vitesse de croissance en fonction de la température du substrat.

Nous remarquons, que la vitesse de croissance des films de ZnO augmente en fonction de l'augmentation de la molarité allant de 12 nm/min jusqu'à 88nm/min à 300 °C. Ceci est

peut être dû à l'augmentation de la quantité de la matière déposée. Par contre, cet effet est négligeable pour les faibles molarités ($\leq 0.1M$). Dans ces conditions la variation de la vitesse de croissance en fonction de la température du substrat n'est pas la même dans tout le processus de dépôt. Ce phénomène peut être expliqué, par la non continuité du flux des gouttelettes pulvérisées au cours de dépôt.

3. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DU SUBSTRAT

3.1. Propriétés structurales

3.1.1. Caractérisation DRX

Les diagrammes de diffraction des films de ZnO déposés à différentes températures du substrat, allant de 300°C à 450°C pour une concentration de la solution fixée à $M=0.2M$, sont représentés sur la figure (III-3). Chaque pic détecté est indiqué par les indices de Miller.

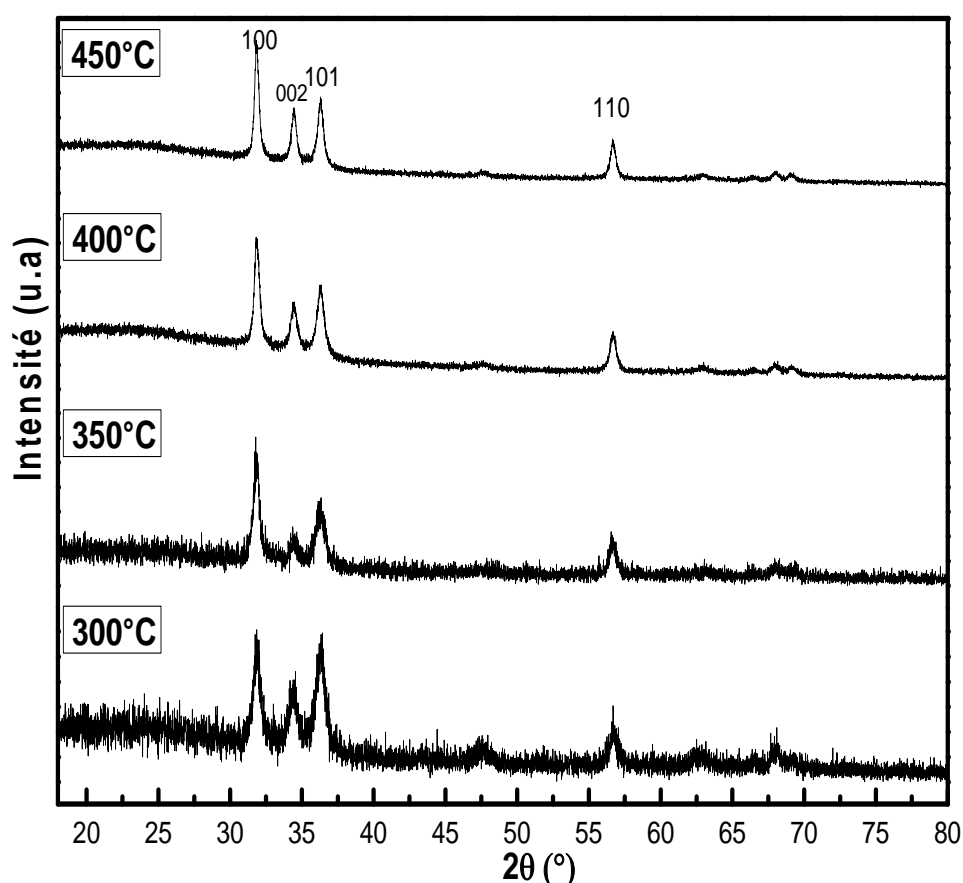


Figure III.3. Spectres de diffraction des rayons X des films minces de ZnO à une molarité de 0.2M.

Quatre pics de diffraction ont été détectés à des angles de diffraction 2θ qui sont autour de 31.86° , 34.45° , 36.30° et 56.86° attribués aux plans (100), (002), (101) et (110) respectivement. Ce qui montre, que les films présentent une phase polycristalline et tous les pics correspondent à la structure hexagonale wurtzite de ZnO [2,3,4]. De plus, nous constatons que pour les températures 350, 400 et 450°C l'intensité dominante est associée aux pics (100), ce qui implique une orientation préférentielle selon le plan [100]. Par contre, à 300°C les trois raies (100), (002) et (100) ont presque des intensités similaires, donc il est difficile de donner une conclusion sur l'orientation préférentielle dominante. De plus, nous notons que l'intensité du pic de diffraction (100) augmente en fonction de l'augmentation de la température de substrat, tandis que sa largeur mi-hauteur diminue. Ceci indique, l'amélioration de la cristallinité du film [5].

Le tableau (III-2) résume les paramètres structuraux du pic principal (100) pour les films minces ZnO en fonction de la température du substrat. Les valeurs de la taille de cristallites sont calculées à partir des spectres de diffraction par la formule de Scherer et les paramètres de maille ont été déterminés par les deux formules suivantes [6, 7].

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} * \sin(\theta)} \quad \text{III.2}$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin(\theta)} \quad \text{III.3}$$

Ts (°C)	2θ(°)	Int (u.a)	FHWM(β)	d ₍₁₀₀₎	D (nm)	c(Å)	a(Å)
300	31.8676	69.84	0.4408	2.80824	18.7487	5.2030	3.2400
350	31.8757	93.38	0.3857	2.80754	21.4276	5.2024	3.2392
400	31.8637	558.27	0.3306	2.80858	24.9981	5.2008	3.2404
450	31.8510	700	0.2755	2.80967	29.98	5.2024	3.2416

Tableau III.2. Paramètres structuraux des films minces ZnO.

Où :

- λ [Å]: Longueur d'onde du la raie du cuivre ;
- θ [°] : Angle de diffraction de la raie principal (100) ;

- Int : Intensité du pic ;
- FWHM : Largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum) ;
- $d_{(100)}$: Distance inter réticulaire du plan (100) ;
- D : Taille des grains ;
- a, c : Paramètres cristallins.

Les résultats obtenus ont été comparés avec la fiche ASTM (JCPDS N_o 36-1451) d'oxyde de zinc (figure III.4). On constate une très légère différence (à un centième près) entre les valeurs des paramètres cristallins portés dans cette fiche et les valeurs obtenues pour nos échantillons. Ceci peut être traduit, par la création des contraintes extensives (valeurs obtenues des paramètres calculés sont supérieures aux valeurs théoriques) ou compressives (valeurs obtenues des paramètres calculés sont inférieurs aux valeurs théoriques) [8].

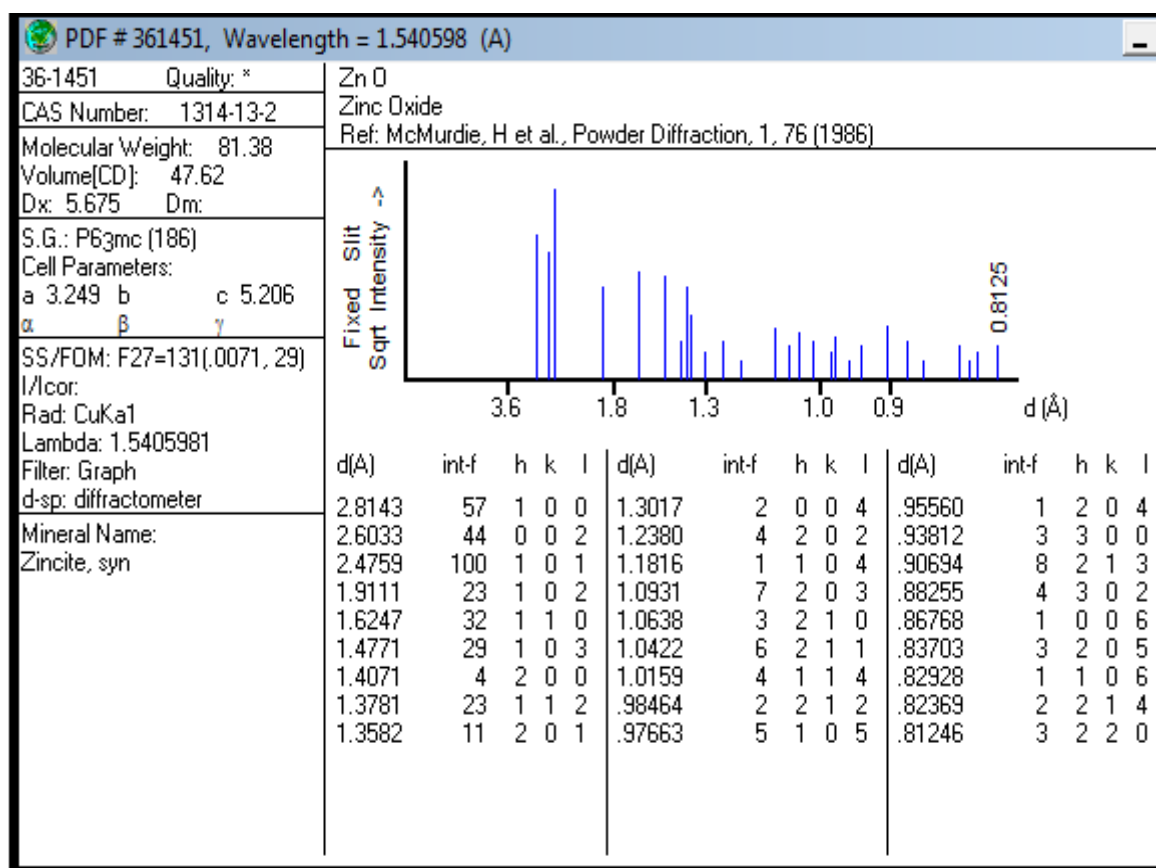


Figure III.4. Fiche ASTM de ZnO.

La figure III.5 représente, la variation de la taille moyenne des cristallites D et les valeurs des largeurs à mi-hauteur (FWHM) du pic correspondant au plan (100) en fonction de la température du substrat.

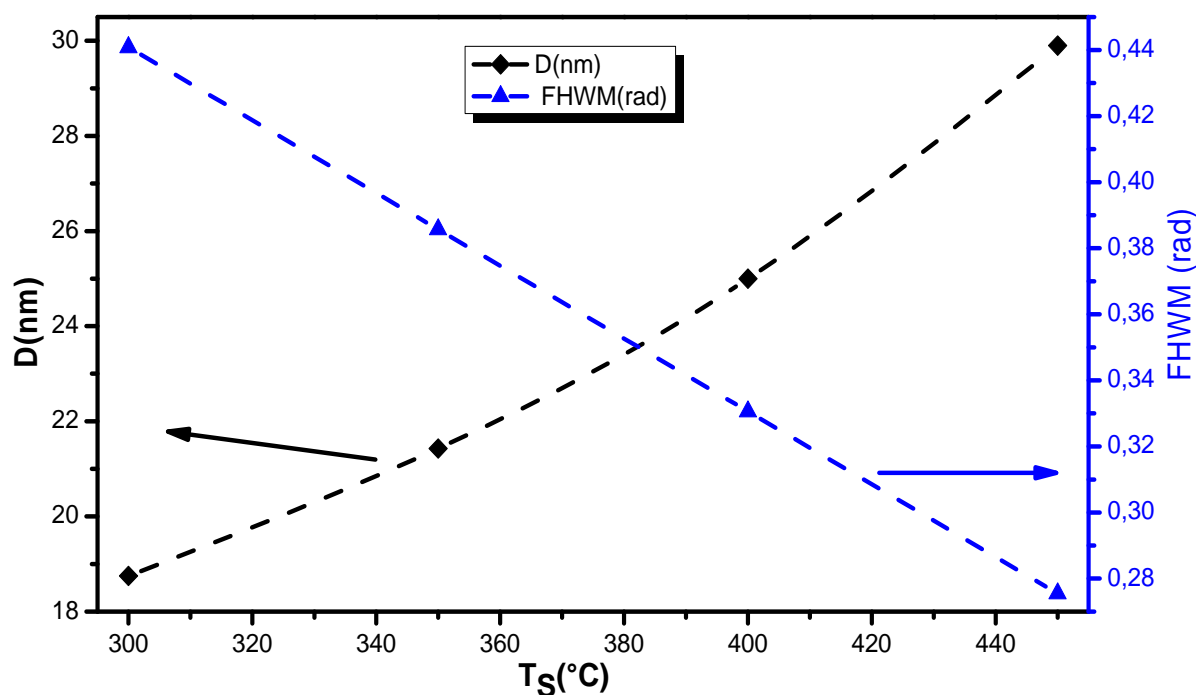


Figure III.5. Variation de la taille des cristallites et FWHM du pic (100) en fonction de la température du substrat pour des couches minces de ZnO.

Nous constatons que, la FWHM évolue inversement proportionnelle avec la température du substrat, par contre, la taille des cristallites augmente de 18 à 30 nm en fonction de l'accroissement de la température. Ceci, peut être dû à l'amélioration de la cristallinité des couches de ZnO suivant le plan [100], par la coalescence des cristallites de petites tailles [2,9]. On peut dire aussi, que les hautes températures de substrat peuvent jouer le rôle d'un recuit. Ce qui donne, une meilleure cristallisation et disposition des atomes dans le réseau cristallin.

3.1.2. Caractérisation par Spectroscopie Raman

La figure III.6 représente, les spectres Raman des couches minces de ZnO élaborées à une molarité de 0.2M synthétisées à différentes températures de substrat. On constate, l'apparition de deux modes de vibration situés autour de 100 cm^{-1} et $437,5\text{ cm}^{-1}$, dont le premier correspond au mode E_2 (low), associé à la fréquence de phonons de la structure hexagonale (wurtzite) de ZnO [10,11] et le second, correspond au mode de vibration de type E_2 (high) lié à des vibrations de sous-réseau des atomes d'oxygène. Ce pic est attribué à la structure wurtzite hexagonale de ZnO [12,13]. Ce dernier à l'état massif est observé à 437 cm^{-1} . Dans notre cas, le décalage de la position de ce pic indique la présence des

contraintes dans les couches déposées [14]. Les résultats obtenus sont en bonne concordance avec ceux trouvés par DRX.

En se basant sur les travaux de Bell et al. (1997) et de Xu et al. (1998)[15] qui ont déduit, que la variation de l'intensité et de la largeur du pic situé à 437cm^{-1} en fonction de la température dépendent du degré de cristallinité de la couche mince de ZnO (Les pics les plus intenses et les plus étroites correspondent à des couches de forte cristallinité). Dans notre cas, le pic détecté autour de $437,5\text{ cm}^{-1}$ lié à $E_2(\text{high})^1$ il est plus intense mais moins étroit que le pic $E_2(\text{high})^2$. A partir, du résultat obtenu il est difficile de tirer une conclusion sur la cristallinité des couches. Cette anomalie peut être attribuée aux artefacts de mesure.

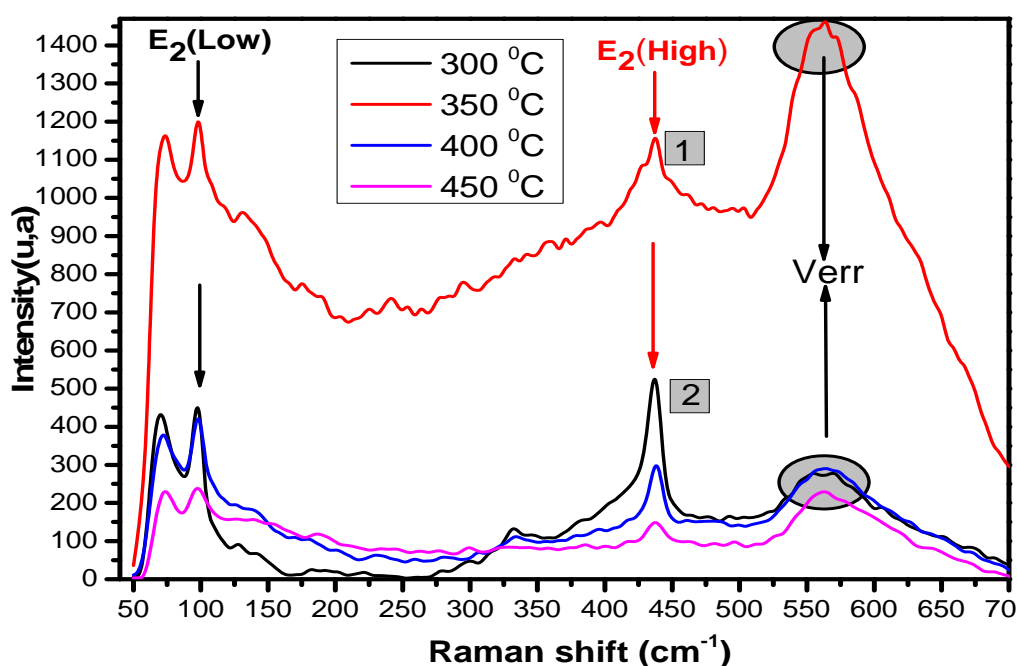


Figure III.6. Spectres Raman des couches ZnO avec une molarité de 0.2 mol/l.

3.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques d'une couche mince sont basées sur, la qualité cristallographique, l'état de la surface (rugosité) et l'épaisseur des couches minces. Notons, que les irrégularités volumique et surfacique deviennent plus claires sur les couches élaborées par la méthode spray [16].

Les spectres de transmittance des couches minces de ZnO déposées à différentes molarités et à différentes températures de substrat sont reportés ultérieurement sur les figures III (7 - 11). Ces spectres, ont été corrigés par la soustraction de l'effet du substrat utilisé et les

mesures sont effectuées à la température ambiante dans la gamme de longueur d'onde allant de 300 à 800 nm.

Nous remarquons, que les spectres de transmission contiennent essentiellement deux régions :

- La région de forte absorption $\lambda \leq 380$ nm :

Cette région, correspond à l'absorption fondamentale dans les films de ZnO [17]. En effet, dans cette gamme, l'énergie des photons est supérieure ou égale à celle du gap et absorbée, ce qui conduit à un transfert d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Dans ce cas, les transitions électroniques inter-bande sont dominantes [18]. La croissance abrupte (droite) de la transmittance entre 355 et 380 nm montre que les films de ZnO sont des semi-conducteurs à gap direct, cette région est exploitée pour la détermination du gap.

- La région de forte transparence (faible absorption) : $\lambda \geq 380$ nm

Dans cette région, la valeur de la transmission varie de 30 à 94 %, cette valeur est observée par plusieurs auteurs [19,20,21]. Cette transparence est l'une des propriétés qui explique l'intérêt porté aux couches minces de ZnO. De plus, dans cette région M. Theelen et al, S. Ilican et al [22,23] ont obtenu des franges d'interférence pour des films épais, lisses et uniforme. Ces franges sont dues aux réflexions multiples de la lumière dans les frontières de la couche déposée (entre la surface inférieure de la couche déposées qui est en contact avec le substrat et la surface libre de la couche)[24]. L'absence de ces franges d'interférences dans notre cas peut être expliquée par l'aspect rigoureux de nos films [22]. Cette rugosité qui est souvent une caractéristique des films obtenus par spray cause la diffusion de la lumière au lieu de la réflexion sur l'interface [23,25]. On remarque, que la transparence des films varie aléatoirement en fonction de la variation de la température de substrat. Il est difficile de tirer une conclusion sur l'influence de la température de substrat, à cause de la différence dans les épaisseurs des couches, et la diffusion de la lumière qui suit le changement de la rugosité de surface, (contrôlé avec L'AFM) [26].

Les spectres de transmission montrent, que les films pulvérisés à 300 et 350°C avec une molarité de 0.1M présentent une transparence plus élevée (>90%) que les autres.

Notons que la transparence et la qualité cristallines des couches minces de ZnO sont affectées par la température du substrat. Ce résultat montre qu'indépendamment de la

température du substrat utilisée, les couches sont toutes transparentes dans le domaine du visible. Par contre, ces couches sont opaques au rayonnement d'ultra-violet.

3.2.1. Spectre de transmittance

a) Série en molarité de 0.05M

La figure III.7(a) illustre, la superposition des spectres de la transmittance des couches de ZnO déposées à différentes températures de substrat pour une molarité de 0.05 M. Tous les films minces de ZnO montrent, une transparence moyenne autour de 75% dans le domaine du visible. La figure III.7(b) montre l'allure de la variation de la transmittance et de l'épaisseur en fonction de la température du substrat pour une longueur d'onde de 600nm.

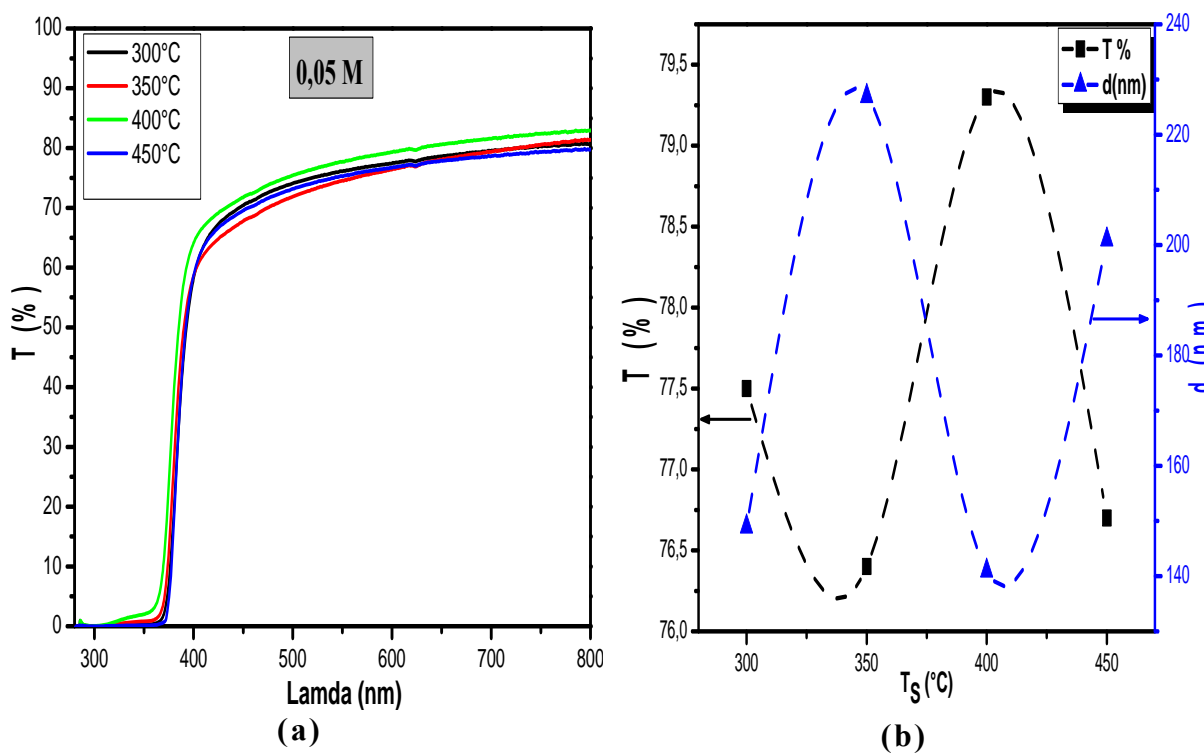


Figure III.7. a) Superposition des spectres de transmission des films minces de ZnO b) Variation de transmittance et de l'épaisseur de ZnO à 600nm.

Le tableau ci-dessous, regroupe les valeurs de l'épaisseur et de la transmittance en fonction de température du substrat à une longueur d'onde de 600 nm.

$T_s(^{\circ}\text{C})$	$d(\text{nm})$	$T\%$
300	149	77.5
350	227	76.5
400	141	79
450	201	76.8

Tableau III.3. Valeurs des épaisseurs et de la transmittance à une longueur d'onde de 600 nm.

D'après le tableau III.3 on note, qu'il y a une variation remarquable de l'épaisseur à différentes températures de substrat, tandis que cette variation n'a aucun effet sur la transparence des films. Ceci, est dû à plusieurs paramètres tels que la rugosité de surface, les contraintes, et les défauts cristallins comme les joints de grains et la dislocation [3].

b) Série en molarité de 0,1M

Les spectres de transmission de cette série d'échantillons en fonction de la température du substrat sont représentés dans la figure III.8 (a). La figure III.8 (b) montre l'allure de la variation de la transmittance et de l'épaisseur en fonction de la température du substrat à 600nm.

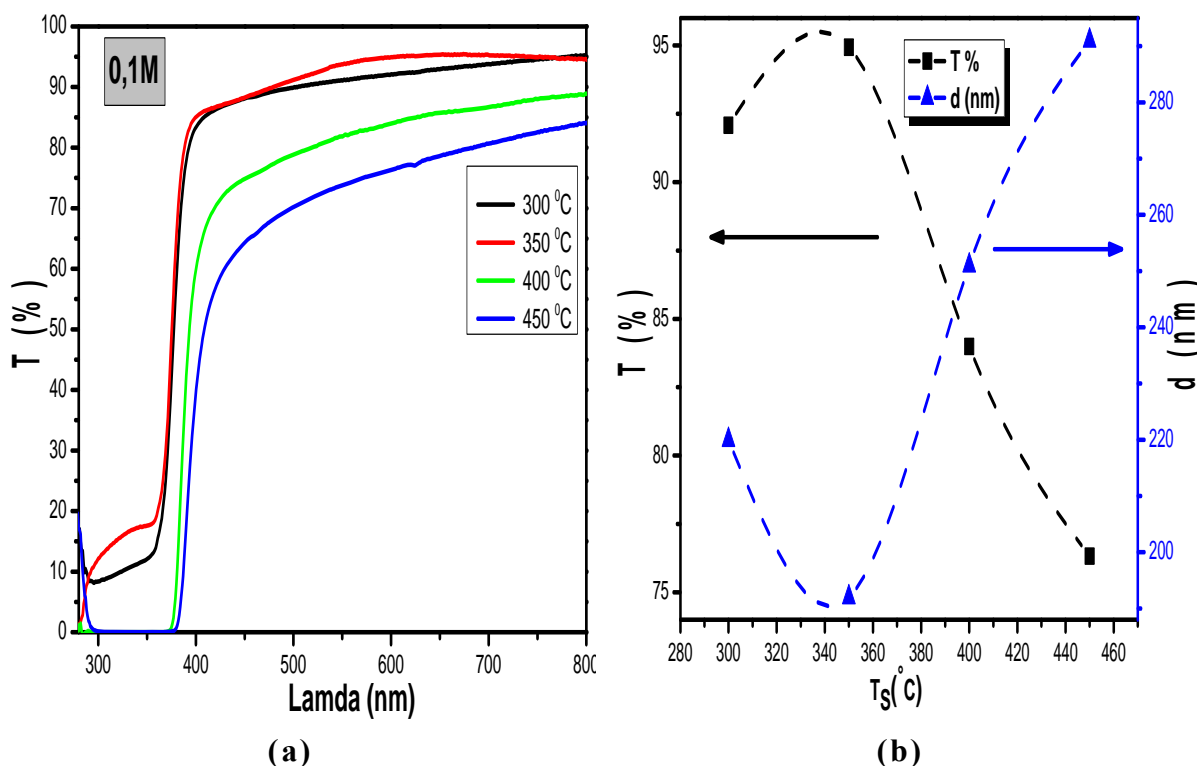


Figure III.8. a) Superposition des spectres de transmission des films minces de ZnO b) Variation de transmittance et de l'épaisseur de ZnO à 600nm.

Le tableau III.4 rassemble les valeurs de l'épaisseur et de la transmittance en fonction de température du substrat à 600nm.

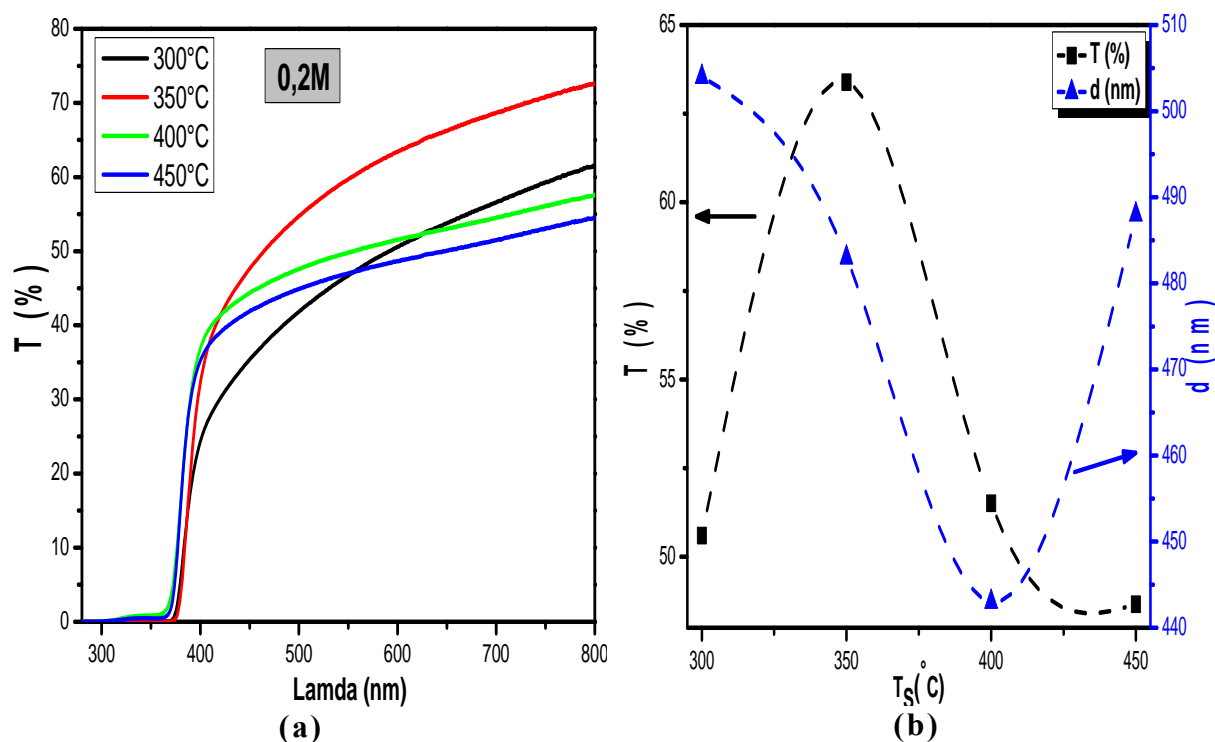
T_s (°C)	d(nm)	T%
300	220	92
350	192	95
400	251	84
450	291	76

Tableau III.4. Valeurs des épaisseurs et de la transmittance à une longueur d'onde de 600 nm.

Une augmentation rapide de la transmittance est observée autour de 365 nm. Cela, indique que nos films absorbent la lumière à des longueurs d'onde inférieures à cette valeur qui est proche du gap de ZnO. De plus, à $\lambda = 600$ nm la transmittance dans le visible augmente de 92 à 95 % quand la température de substrat augmente de 300°C à 350°C respectivement, puis elle diminue jusqu'à 76 % avec l'accroissement de la température de substrat, cela se traduit par l'effet d'épaisseur [Tableau III.4]. D'autre part, durant l'augmentation de la température du substrat, un décalage du seuil d'absorption vers les grandes énergies est détecté. Ce décalage est dû à l'accroissement de la concentration des porteurs libres dans le matériau [27]. Finalement, à 300°C et 350°C nous avons remarqué que la transmittance ne s'annule pas. Ceci, prouve qu'à ces températures du substrat l'épaisseur de la couche déposée est assez faible [28].

c) Série en molarité de 0.2M

La figure III.9.(a) représente, les spectres de transmission et la variation de transmittance et d'épaisseur des films minces de ZnO en fonction de la température du substrat pour une longueur d'onde égale à 600nm. Dans cette série, le décalage du seuil d'absorption se fait vers les basses énergies en fonction de l'augmentation de température du substrat. La figure III.9 (b) montre l'allure de la variation de la transmittance et de l'épaisseur en fonction de la température du substrat à 600nm.



**Figure III.9. a) Superposition des spectres de transmission des films minces de ZnO
b) Variation de transmittance et de l'épaisseur de ZnO à 600nm.**

De plus, l'épaisseur n'a aucun effet sur la transparence des couches de ZnO (tableau III.5). Quand l'épaisseur diminue de 483 à 443 nm, la transmittance diminue de 63.39% à 51.5% respectivement. Cette diminution peut être expliquée par l'effet de rugosité de surface.

T_s (°C)	d(nm)	T%
300	504	50.6
350	483	63.4
400	443	51.5
450	488	49

Tableau III.5. Valeurs des épaisseurs et de la transmittance à une longueur d'onde de 600 nm.

d) Série en molarité de 0.3M

La figure III.10 (a) représente, les spectres de transmission et la variation de transmittance et d'épaisseur des films minces de ZnO en fonction de la température de substrat à une longueur d'onde de 600 nm. La figure III.10 (b) illustre la variation de la transmittance et de l'épaisseur en fonction de la température du substrat à 600 nm.

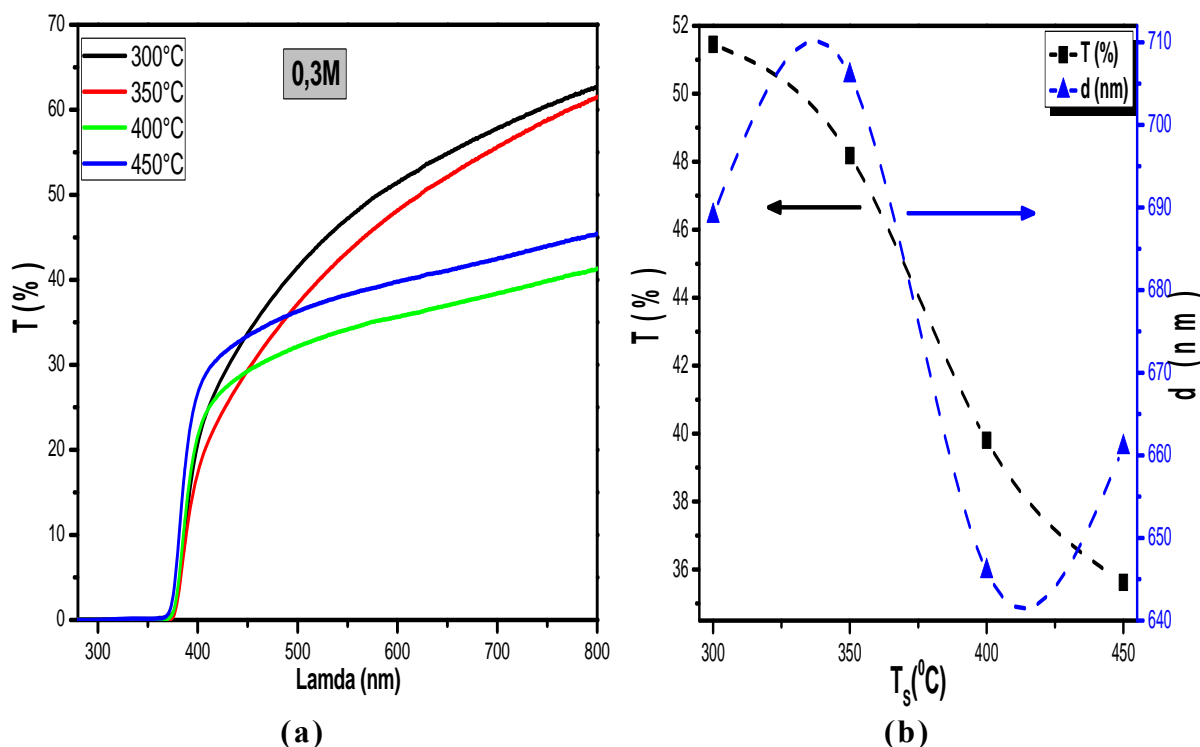


Figure III.10 : a)Superposition des spectres de transmission des films minces de ZnO
 b) Variation de transmittance et de l'épaisseur de ZnO à 600nm.

D'après le tableau III.6 nous remarquons, que quelle que soit la valeur de la température de substrat la transparence des films est indépendante de l'épaisseur.

T_s	d (nm)	T%
300	689	51.5
350	706	48
400	646	40
450	661	35.5

Tableau III.6 Valeurs des épaisseurs et de la transmittance à 600 nm.

e) Série en molarité de 0,4 M

Dans cette série, nos couches sont épaisses et ils montrent une faible transparence entre 15% et 35% (figure III. 11(a)).

À cette molarité, il est clair que les faibles taux de transparence dans le domaine du visible sont contrôlés par des épaisseurs remarquables des couches déposées d'après le tableau III.7. Ceci favorise rigoureux de nos films.

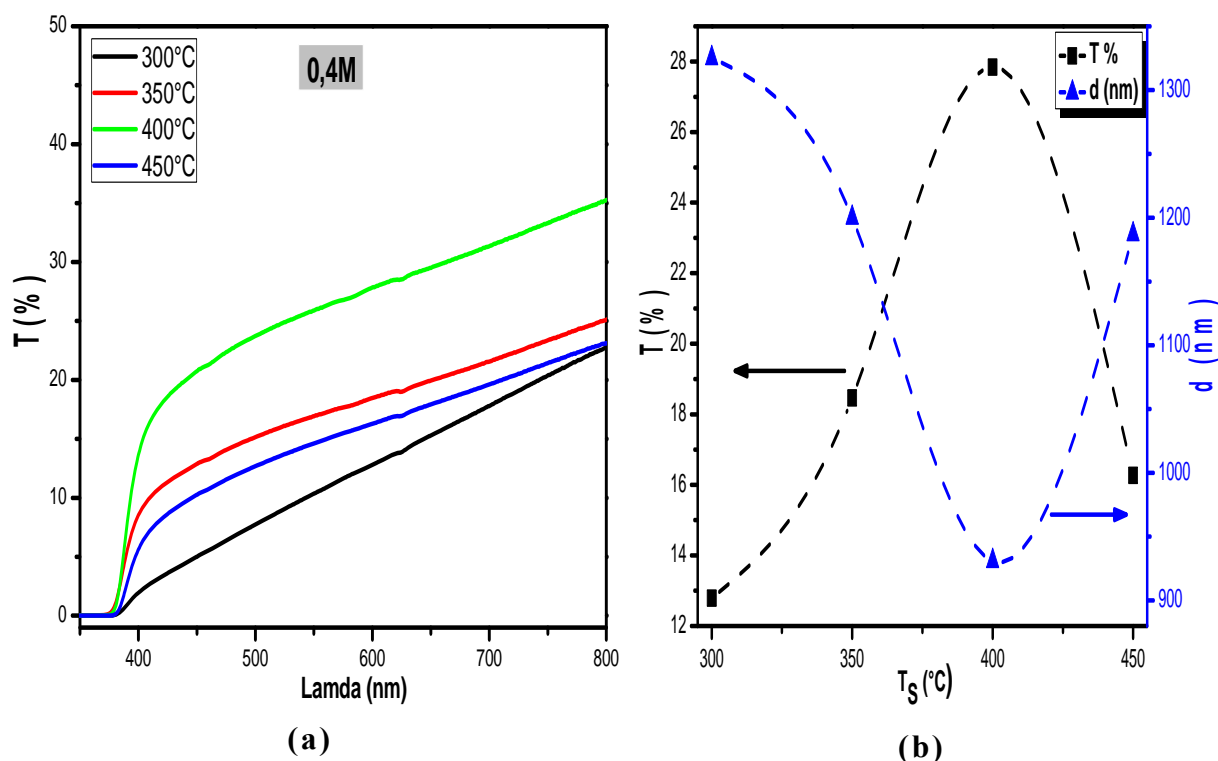


Figure III.11. a) Superposition des spectres de transmission des films minces de ZnO b) Variation de transmittance et de l'épaisseur de ZnO à 600nm.

T_s	d(nm)	T%
300	1325	12.8
350	1200	18.5
400	931	28
450	1187	16

Tableau III.7 : Valeurs de l'épaisseur et de la transmittance à 600 nm.

D'après les résultats obtenus (transmittance, épaisseur) et l'interprétation des phénomènes existants dans nous ces couches nous pouvons classer nos échantillons en deux séries :

➤ **Première série** : films de faibles molarités $\leq 0,2M$. Ces films sont des bons candidats à des applications photovoltaïques (très bonne transparence, couches minces, large gap optique...).

➤ **Deuxième série** : correspond à des fortes molarités $> 0,2M$. Ces films servent à des applications de capteurs de gaz et dans le traitement des eaux, (faible transparence, couches épaisses rugueuses).

3.2.2: Coefficient d'absorption

A partir, des spectres de transmittance nous allons déduire les coefficients d'absorption, en utilisant la loi de Beer Lambert :

$$\alpha = - \frac{A}{d} \quad \text{III.4}$$

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

Où :

- d : Epaisseur du revêtement ;
- T : Transmittance ;
- A : Absorbance ;

La figure III.12 montre, la variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour différentes couches de ZnO élaborées.

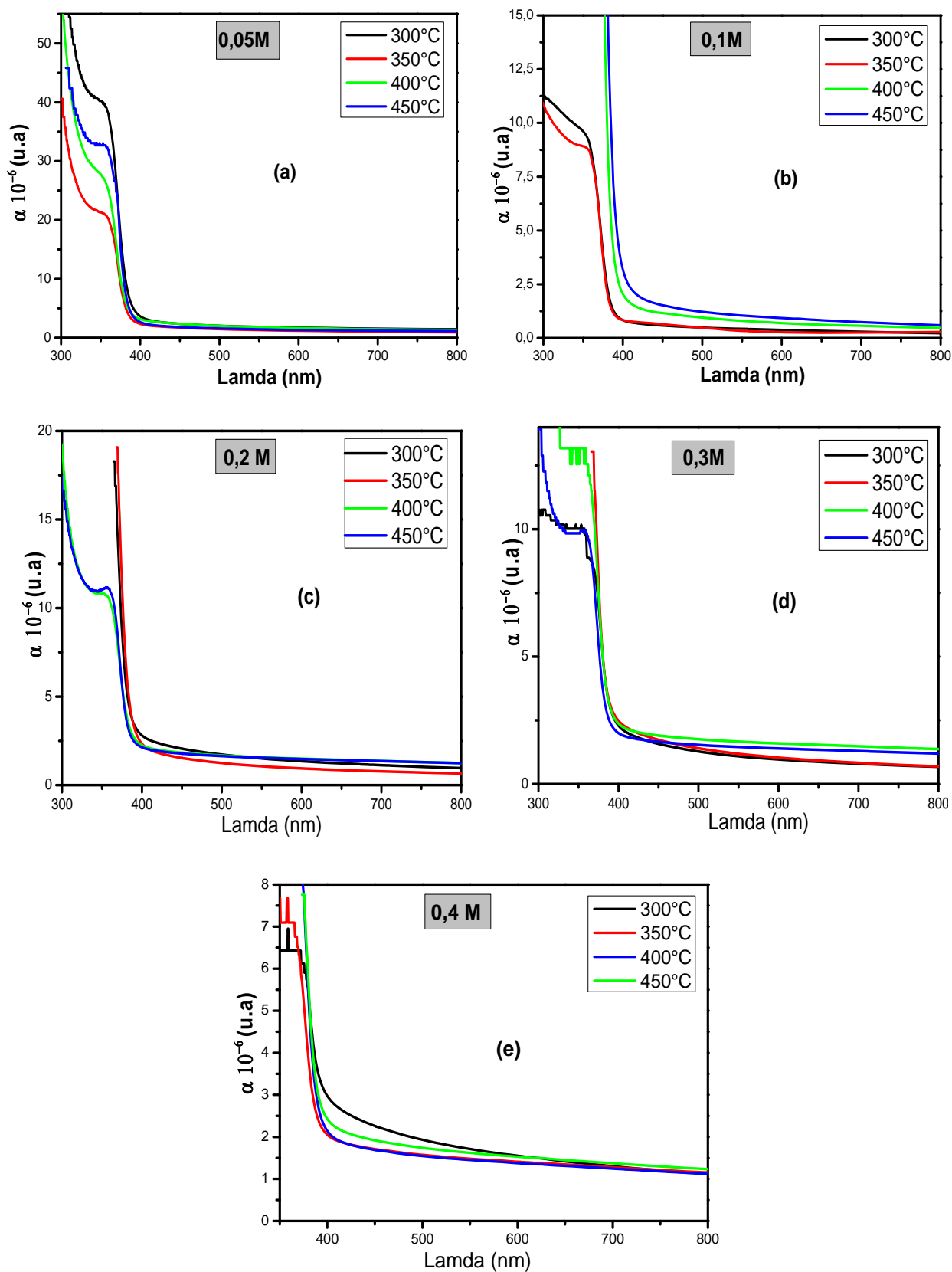


Figure III.12. Coefficient d'absorbance des couches minces de ZnO.

Notons, que dans les régions du visible et proche de l'infrarouge, nous remarquons, une faible absorption. Toutefois, l'absorbance est élevée dans le domaine de l'ultraviolet. De plus, nous observons une décente abrupte autour 380 nm qui convient à une énergie de gap optique égale à $E_g = 3,11$ eV. Cette énergie correspond au gap optique propre aux couches minces de ZnO. En outre, pour les molarités allant de 0.05M jusqu'à 0.3M, les photons qui ont une longueur d'onde inférieure à 380 nm sont absorbés. Au-delà, l'absorption est presque nulle (transmittance est maximale). Par contre, à 0.4M le coefficient d'absorption est remarquable dans la région du visible. Ceci, traduit que les couches déposées sont épaisses.

3.2.3. Gap optique et désordre

À partir des spectres de transmittance, nous allons déduire le gap optique et l'énergie d'Urbach des films de ZnO élaborés à différentes températures et molarités.

a) Gap optique

Le coefficient d'absorption α est déterminé à partir de spectre de transmittance en utilisant la formule (Voir II.10). L'énergie de gap (E_g) est déduite à partir de la formule de Tauc (Voir II.11)

En traçant le produit $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie de photons $h\nu$, et en faisant une extrapolation dans la zone linéaire de la courbe vers $(\alpha h\nu)^2 = 0$, on peut calculer la valeur du gap optique E_g [2, 29].

La figure III.13(a-e) montre, le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) pour une série des couches minces de ZnO déposées à différentes températures du substrat avec des molarités de 0.05M, 0.1 M, 0.2 M, 0.3 M et 0.4 M. Le point d'intersection avec l'axe horizontal indique la valeur du gap.

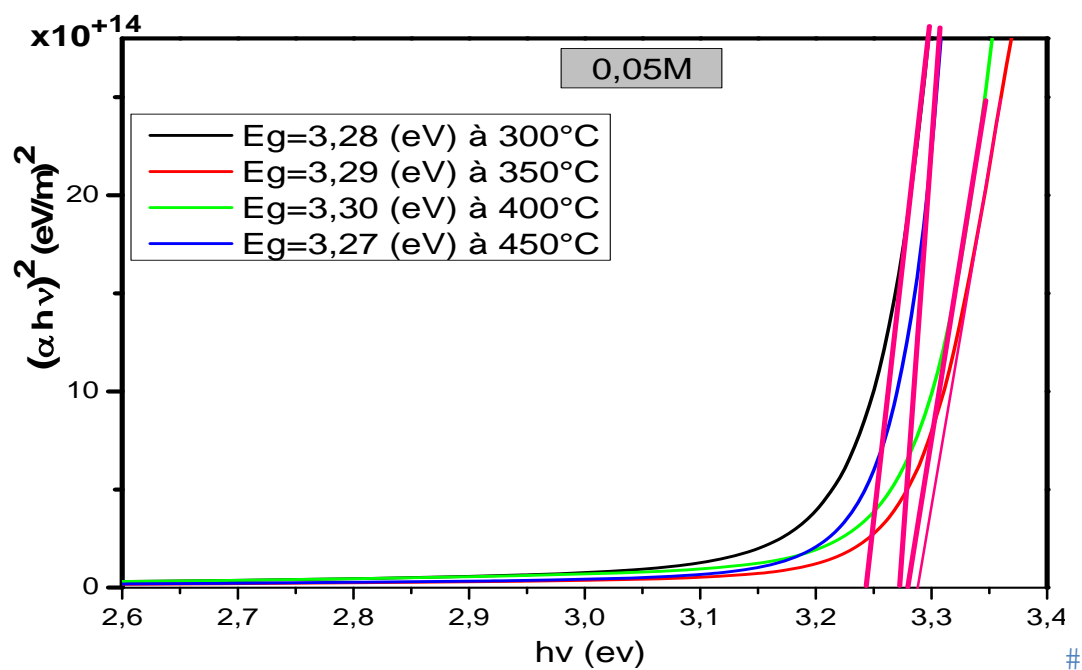


Figure III.13. a) variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv)

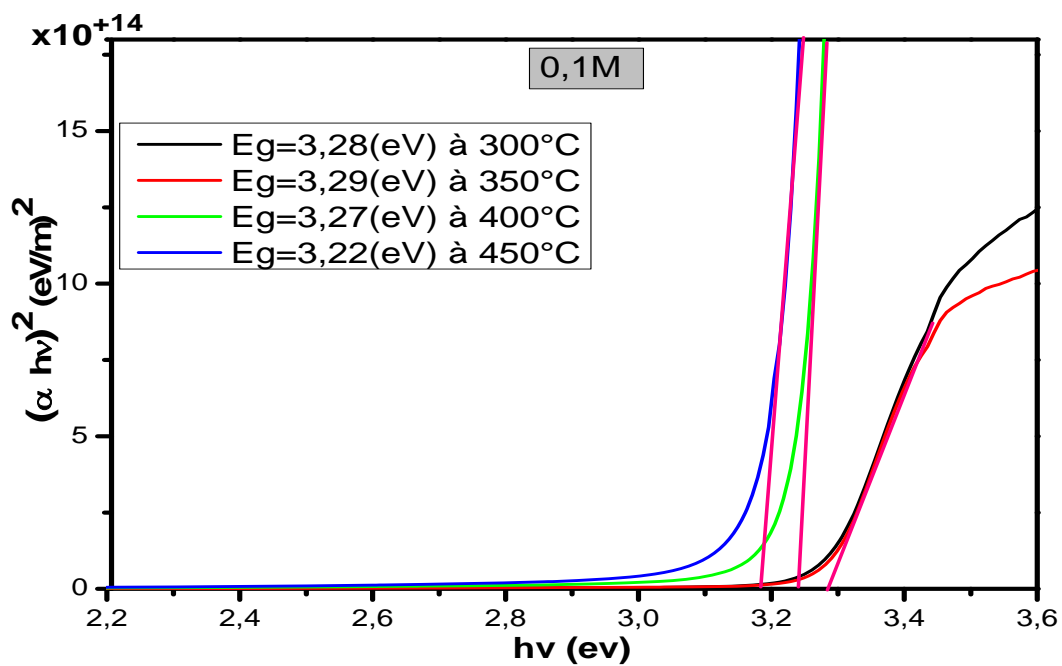


Figure III.13.b) Variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv)

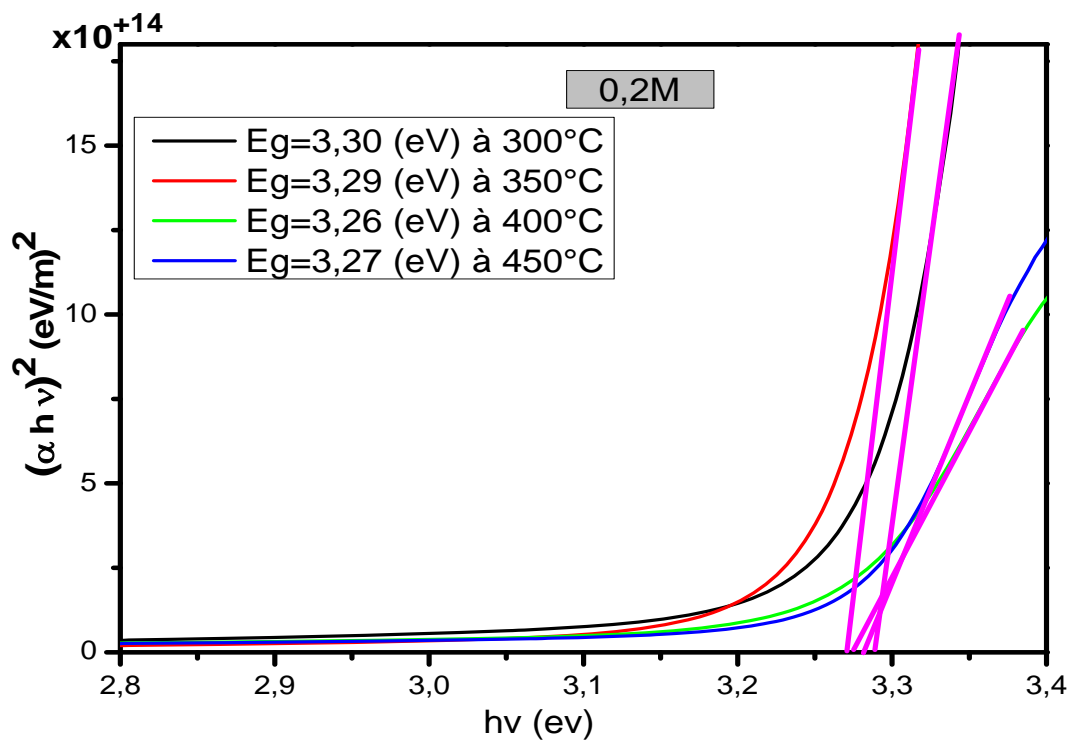


Figure III.13.c) Variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv)

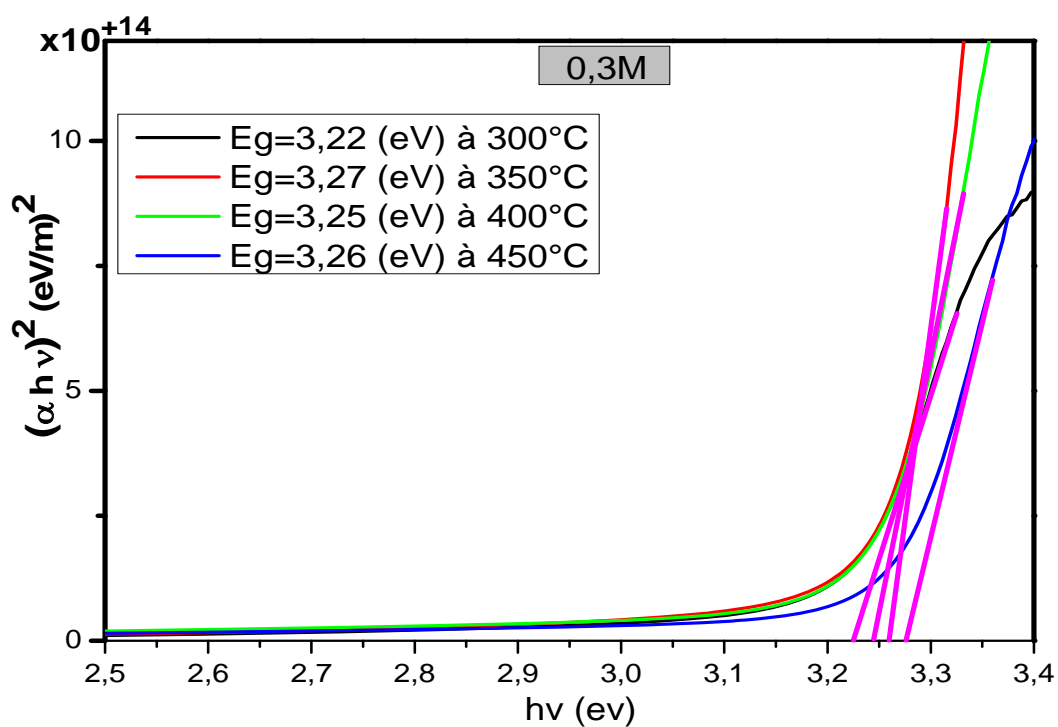


Figure III.13.d) Variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv)

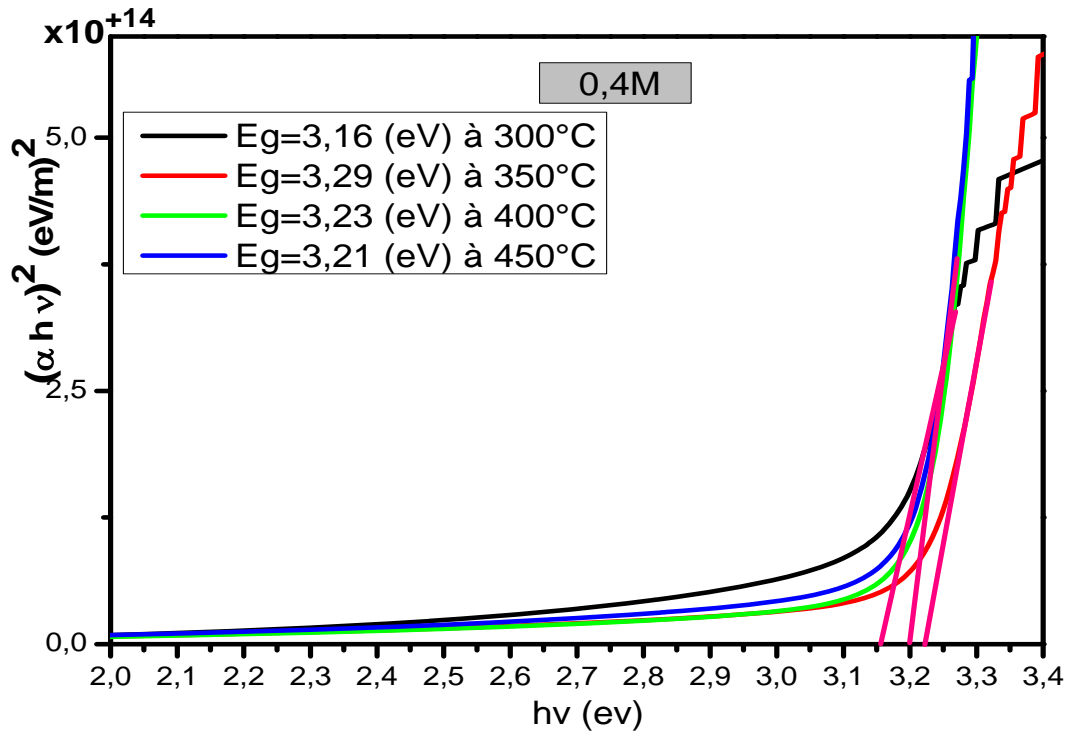


Figure III.13.e) Variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv)

b) Energie d’Urbach

Pour déterminer le désordre (énergie d’Urbach) des couches minces de ZnO. Nous traçons le logarithme de α en fonction de hv :

$$\ln(\alpha) = \alpha_0 + \frac{hv}{E_u}, \text{ afin d'accéder à la valeur de } E_u.$$

La figure III.14 montre, le tracé de $\ln(\alpha)$ en fonction de l’énergie (hv) pour une série des couches minces de ZnO déposées à différentes températures du substrat pour les molarités 0.1 et 0.2M.

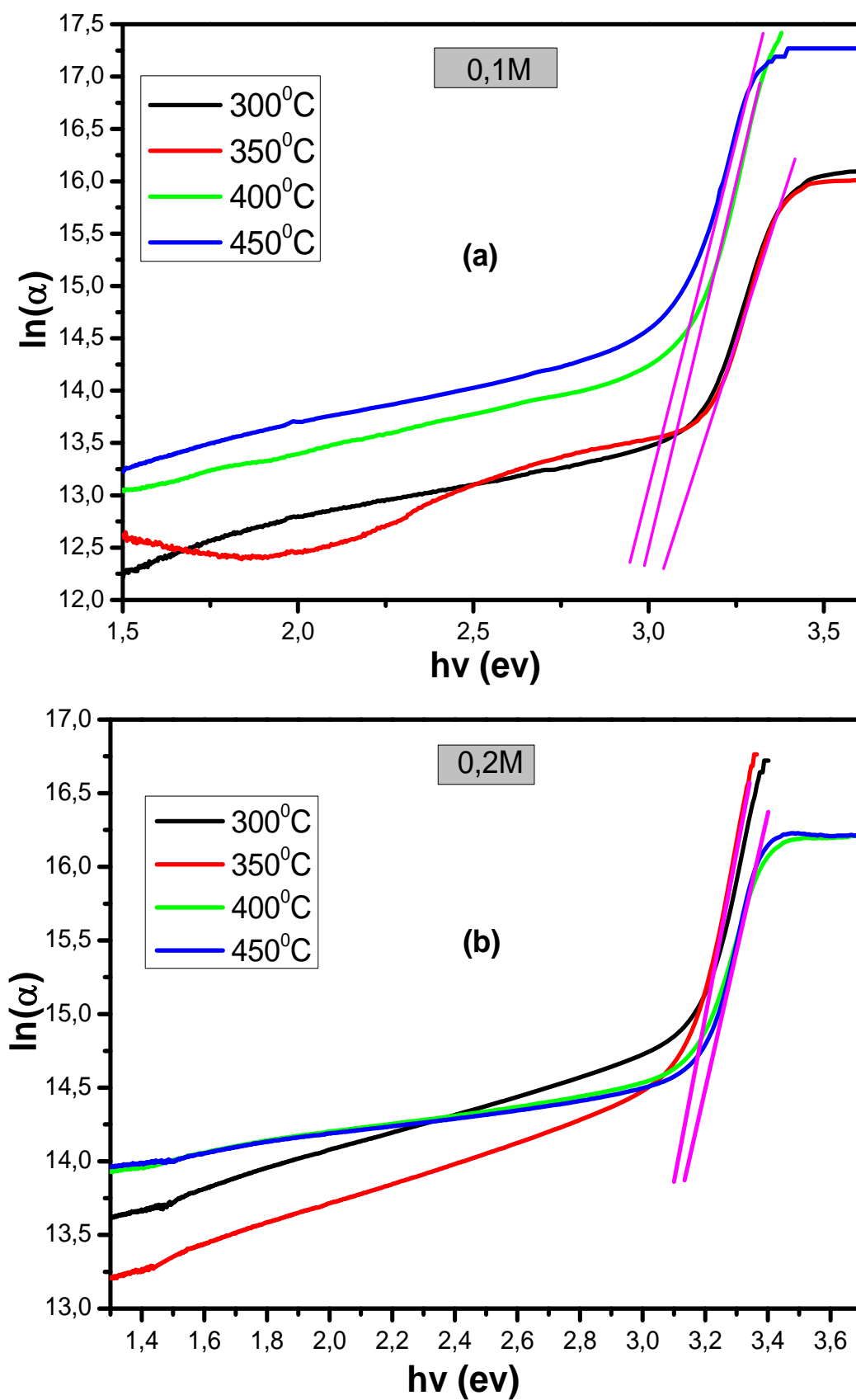


Figure III.14 : Variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$.

La figure III.15 (a-d) montre, l'évolution du gap optique et le désordre pour les températures 300 °C à 450°C à différentes molarités.

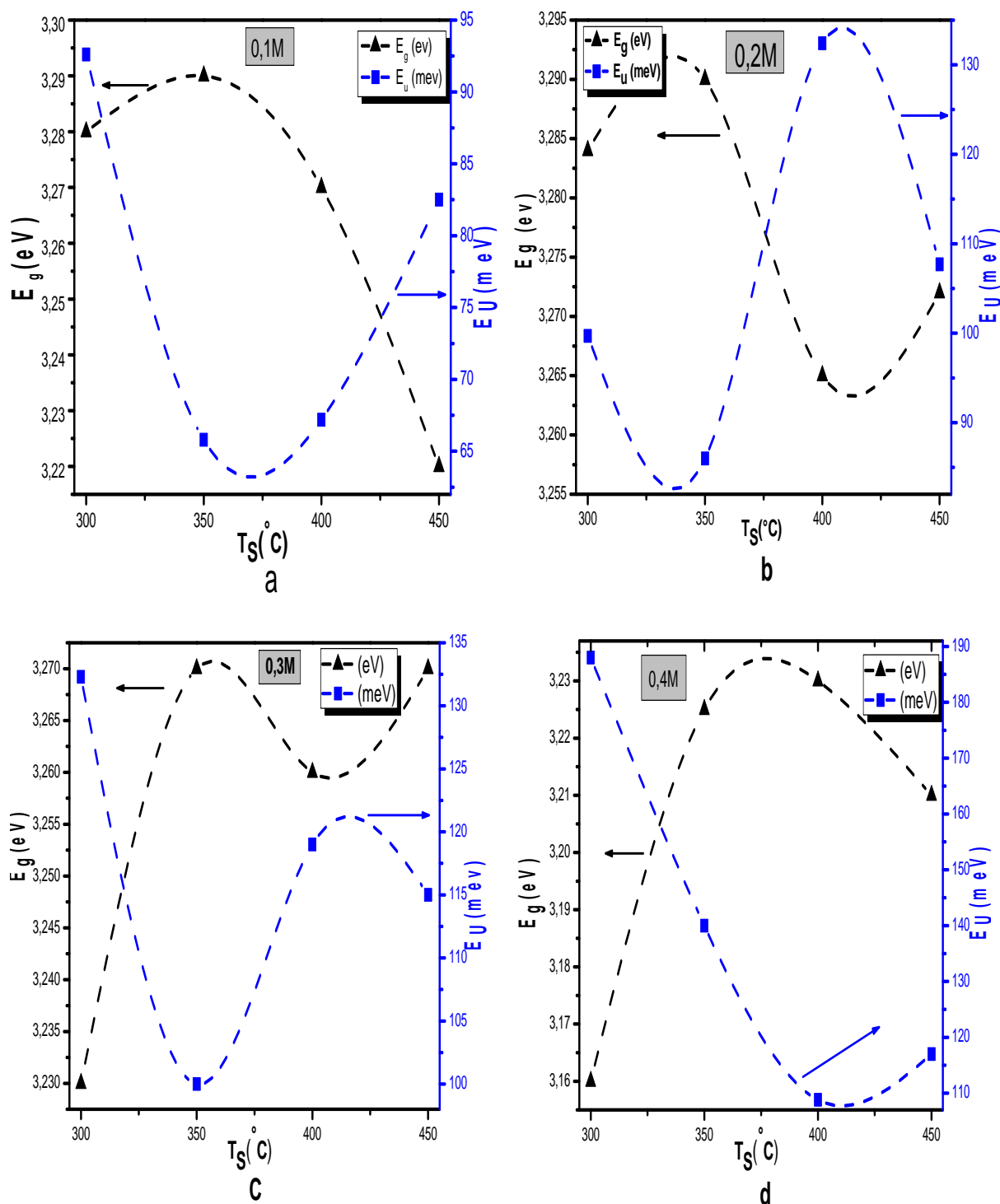


Figure III.15. Variation du gap optique et énergies d'Urbach en fonction de la température du substrat.

Les figures illustrent, qu'il y a une influence de température de substrat sur le gap d'énergie et le désordre des couches de ZnO. De plus, tous les échantillons ont une énergie de gap autour de 3.2 eV, valeur typique du ZnO pur. Ce résultat est similaire à celui reporté par d'autres auteurs [30, 31,32].

En outre, nous remarquons une augmentation du gap optique à $T_s = 300^\circ\text{C}$ et 350°C pour les molarités 0.1, 0.3 et 0.4M. Cette augmentation est probablement due à la minimisation des défauts et des impuretés provenant d'atomes interstitiels lorsque la température augmente. Ce phénomène est lié à l'augmentation du nombre de porteurs et qui est expliqué par l'effet Burstein-Moss[33, 34,35].

La dépendance de l'élargissement du gap optique avec la concentration des porteurs de charge est montrée par la formule (III.7) selon la théorie de "Burstein-Moss". Cette théorie ne prévoit que l'élargissement du gap optique et proportionnel à $n^{2/3}$.

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8m^*} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3} \quad \text{III.6}$$

Où :

- h : Constante de Planck ;
- m^* : Masse effective des porteurs ;
- n : Concentration des électrons libres ;

La variation du désordre avec la température du substrat peut être expliquée, par les différentes réactions qui peuvent avoir lieu durant la croissance du film ainsi que par la mobilité des espèces sur la surface de substrat et l'influence de la température sur cette dynamique. De plus, on peut dire que la diminution du désordre dans nos couches est due à la cristallisation et l'organisation du réseau cristallin, tandis que l'augmentation de celle-ci est proportionnelle à l'état des défauts [36,37].

Finalement, on peut conclure que l'élargissement du gap est dû à la réduction du désordre dans les films. Comme il est montré sur la figure (III.15), une augmentation dans la largeur des queues de bandes cause une réduction dans le gap optique. Il est clair, que le gap optique est contrôlé par la variation du désordre en fonction de la température du substrat.

En se basant sur l'étude de Raman, nous avons comparé la variation de l'intensité du pic E_2 (high) en fonction de la température du substrat avec le désordre E_u . La figure III.16

montre, la variation de l'intensité du pic E_2 (high) et celle du désordre pour les films du ZnO préparés à différentes températures du substrat pour une molarité de 0.2M. Nous remarquons, que l'intensité de ce pic et le désordre varient d'une manière inverse. De ceci, on conclut que le gap optique dans nos films est gouverné par le désordre.

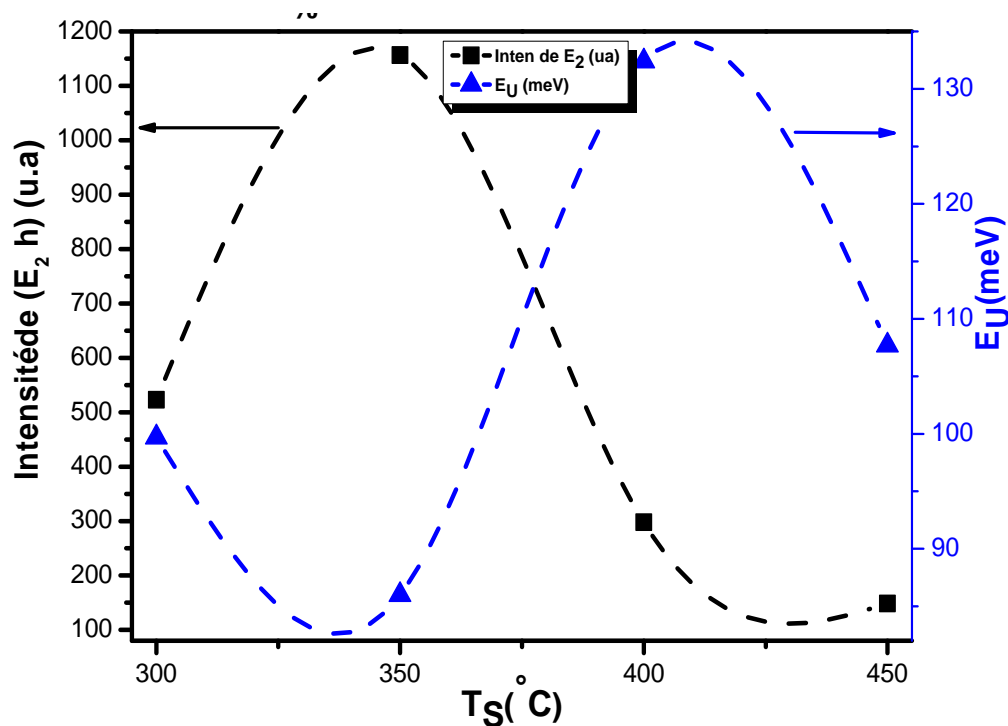


Figure III.16. Variation de l'intensité du pic (E_2 high) et du désordre en fonction de la température de substrat pour une molarité de 0.2M.

3.3. Propriétés électriques

Notons, que la conductivité du matériau est contrôlée par la mobilité des porteurs en l'occurrence la microstructure des films (taille des cristallites et joints de grains). Dans le cas d'un mélange binaire comme le cas d'oxyde de zinc, la proportion de la taille des cristallites et la phase cristalline sont les principaux paramètres qui commandent le transport électrique dans le matériau. Dans les couches minces de ZnO, le transport électronique dépend de la présence de défaut particulièrement les lacunes d'oxygène et le Zn en interstitiels ces deux défauts sont responsables de l'augmentation des porteurs libres et par conséquent celle de la conductivité.

Nous avons effectué par la méthode des quatre pointes, des mesures électriques à quatre températures du substrat : 300°C, 350°C, 400°C et 450°C pour une molarité de 0.2M.

La figure III.17 illustre, la variation des propriétés électriques de nos couches en fonction de la température du substrat, (a) variation de la conductivité et l'énergie d'Urbach et (b) variation de la conductivité et l'intensité du pic E_2 (high) qui indique le degré de cristallinité de ZnO.

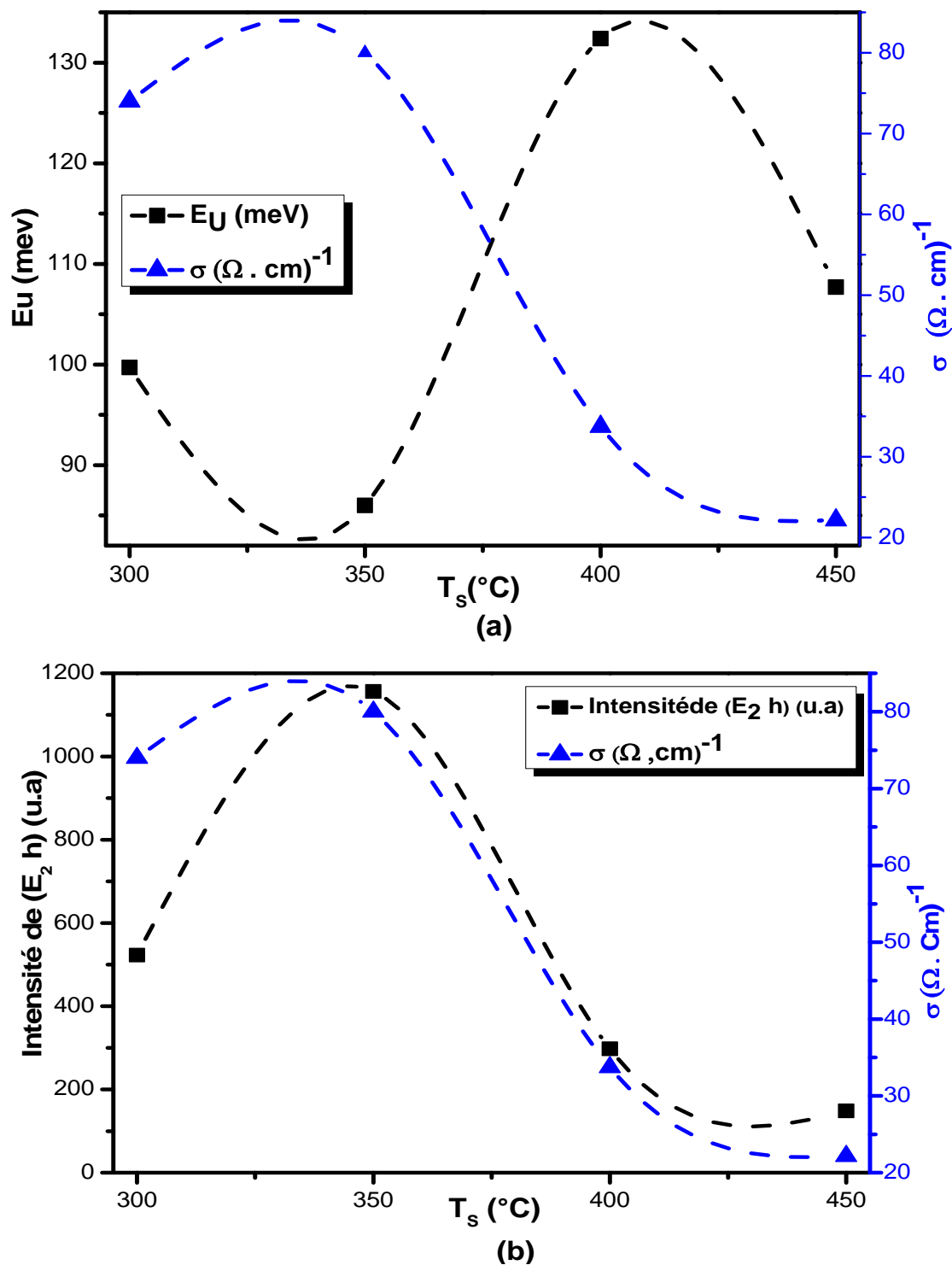


Figure III.17. a) Variation de la conductivité et de désordre. b) Variation d'intensité de E_2 (high) et de conductivité.

Nous remarquons, que la conductivité des films minces de ZnO est de quelques dizaines de $(\Omega \text{ cm})^{-1}$. De plus, la conductivité des échantillons augmente avec l'accroissement de la température de substrat de 300 à 350 °C et atteint sa valeur maximale de 80 $(\Omega \text{ cm})^{-1}$ à une température de 350°C. Cela, est dû à la réduction de perte de porteurs de charges aux défauts cristallins et aux joints de grains, ce qui fait augmenter la mobilité des porteurs [36,38]. Par contre, quand la température de substrat augmente de 350° C à 450°C, nous constatons une réduction de la conductivité. Ceci, peut être expliqué par l'augmentation des nombres de défaut (contraintes et désordres).

Finalement, on peut conclure qu'il existe un phénomène inverse entre le désordre et la conductivité. Cette dernière varie d'une manière analogue avec l'intensité du pic E_2 (figure III.17.b) (cristallinité).

4. INFLUENCE DE LA MOLARITE

Dans cette partie, nous allons étudier l'effet de la concentration de la solution sur les caractérisations des couches minces d'oxyde de zinc déposées à différentes molarités (0.05M, 0.1, 0.2, 0.3 et 0,4M) à une température du substrat égale à 350°C.

4.1. Propriétés structurelles

4.1.1. Caractérisation par DRX

Les caractéristiques structurales ont été étudiées sur les couches déposées à une température de substrat égale à 350°C pour des molarités allant de 0.05M à 0.4M, les diagrammes de diffraction rayons X sont représentés sur la figure III.18.

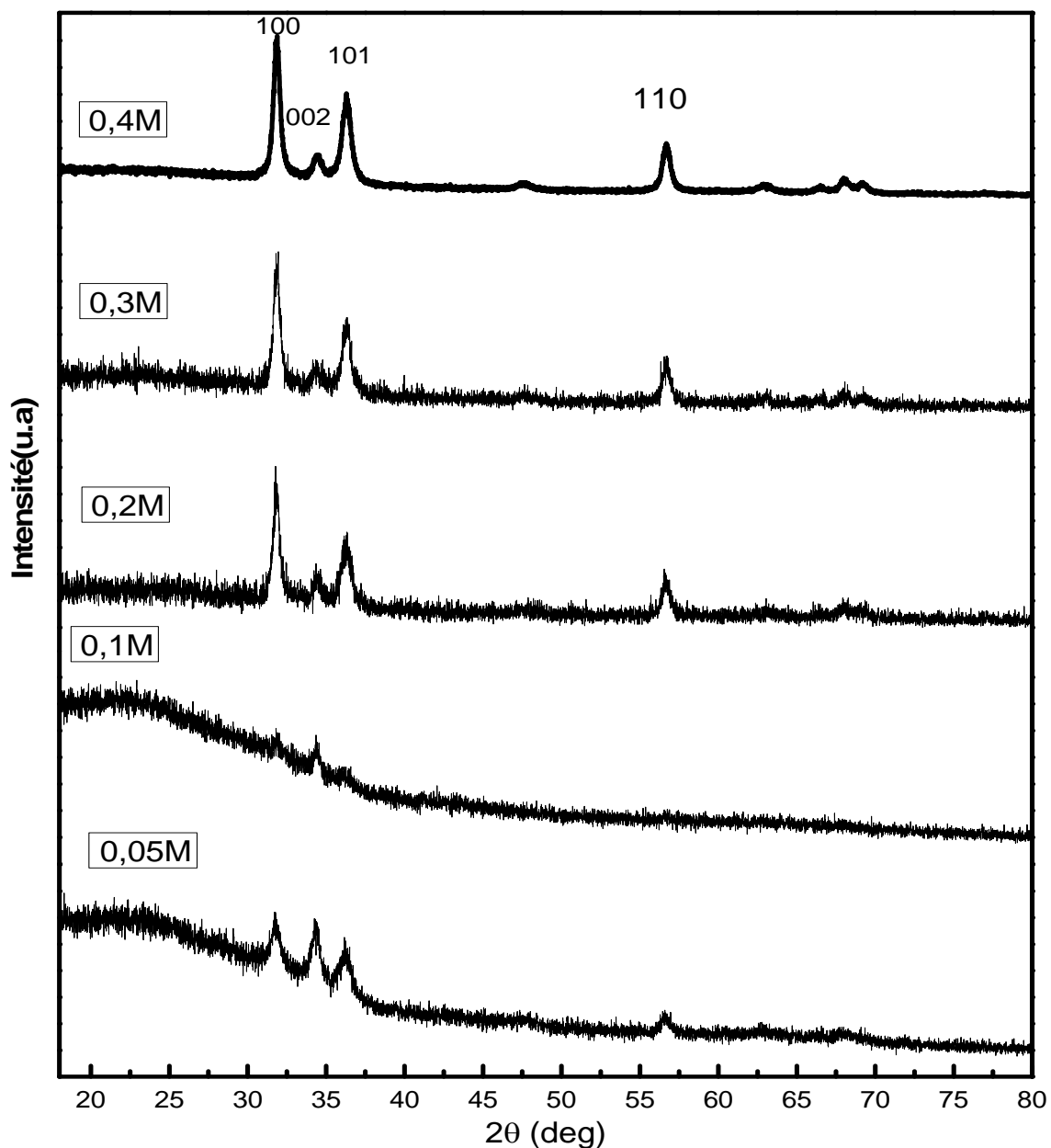


Figure III.18. Spectres de diffraction des rayons X des films minces de ZnO pour une température de substrat égale à 350°C.

On remarque, que le spectre DRX obtenus dans les deux films élaborés à 0.05 et 0.1M présente un épaulement qui apparaît vers les faibles angles de diffraction, la formation de cette bosse est la signature de la présence d'une phase amorphe dans le réseau [39]. Les films correspondant à ses deux molarités présentent un mélange entre la phase polycristalline et la phase amorphe.

A partir, de 0.2M la structure des films reprend l'aspect courant, c'est-à-dire la réapparition de l'orientation préférentielle suivant le plan (100). Cependant, nous avons remarqué que cette tendance n'apparaît pas dans les films préparés à 0.05M.

Pour les molarités 0.2, 0.3 et 0.4M, les quatre pics apparaissent dans l'intervalle de 2θ (30° à 60°) correspondent aux plans [100], [002], [110] et [102] respectivement de la structure cristalline hexagonale (wurtzite) de ZnO. Ces modèles sont déterminés en conformité avec le fichier (JCPDS N₀ 36-145) pour l'oxyde de zinc hexagonal. On observe aussi, que le pic le plus intense (100) dans les quatre spectres apparaît à un angle de 31.73° , 31.85° , 31.84° , et 31.85° avec des intensités variables. Le tableau III.8, regroupe les paramètres structuraux en fonction de la concentration de la solution. Les paramètres a, c et D sont calculés à partir des données expérimentales de DRX.

Molarité	$2\theta(^\circ)$	Int (u.a)	FHWM(β)	$d_{(100)}$	D (nm)	c(Å)	a(Å)
0.05	31.7365	257	0.3857	2.81950	21.42	5.218	3.253
0.1	31.7946	-----	0.3306	2.81453	30.6	5.215	3.247
0.2	31.8757	95	0.3857	2.80754	21.43	5.200	3.239
0.3	31.8471	76	0.3857	2.80936	21.43	5.210	3.242
0.4	31.8546	953	0.3857	2.80936	21.42	5.204	3.240

Tableau III.8. Quelques paramètres structuraux des films minces ZnO en fonction de la molarité.

Nous observons, une diminution dans l'intensité du pic (100) de 257 à 76 en fonction de l'augmentation de la molarité de 0,05 à 0,3 M. Cette intensité augmente et devient maximale quand la concentration de la solution allant 0.4M/L.

Après la comparaison entre la fiche ASTM et les résultats des paramètres de mailles et la distance inter réticulaire du plan (100) obtenus dans les échantillons on remarque, une déviation dans les paramètres expérimentaux. Ce qui nous laisse conclure que nos échantillons ont des contraintes déformant ainsi la maille.

La taille moyenne de cristallite a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic (100) et en se basant sur la formule de Scherrer [40]. La figure III-19 montre, la variation de cette taille en fonction de la molarité. Nous remarquons, une augmentation de la valeur de la taille moyenne de cristallite en fonction de l'accroissement de la molarité de 0.05 à 0.1M. De

plus, la cristallinité est maximale autour de 0.1M et atteint 30.63nm. Au-delà, elle diminue jusqu'à 21,43nm. Finalement, à partir de 0.2M on remarque, une faible relation entre la taille de cristallite et la molarité de la solution.

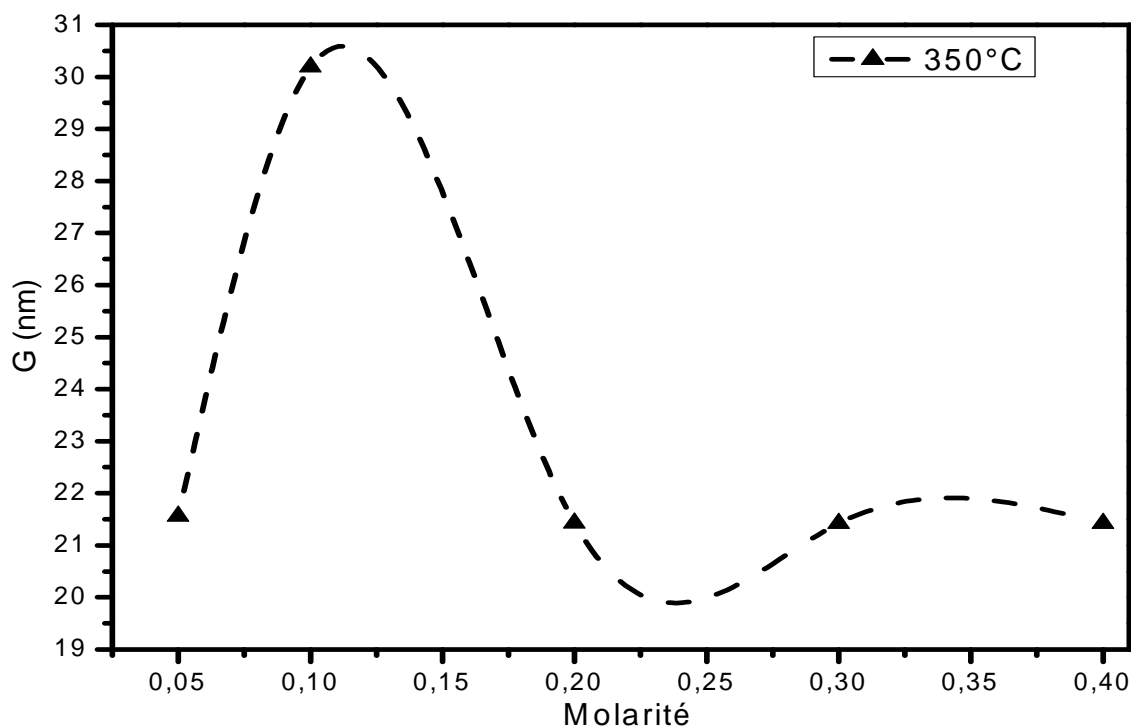


Figure III.19. Variation de la taille des cristallites en fonction de la molarité

4.1.2. Caractérisation par spectroscopie Raman

Afin d'étudier, l'influence de la concentration sur les propriétés structurales des couches de ZnO nous avons caractérisé par spectroscopie Raman quatre échantillons déposés à une température de 350 °C pour différentes molarités 0.1, 0.2, 0.3 et 0.4M. Ces spectres sont représentés sur la figure III.20.

Nous constatons, la présence de deux pics propres qui correspondent à des vibrations de type E_2 (low) et E_2 (high) indiquant la structure Wurtzite de ZnO [12, 13], et que tous les spectres sont identiques et que l'intensité des pics diminue avec l'augmentation de la molarité.

De plus, le pic E_2 qui correspond à la molarité 0.1M est le plus large par rapport aux autres pics. Ceci est la signature d'une phase amorphe. En outre, en fonction de l'augmentation de la molarité de 0.2 à 0.4M nous remarquons, une diminution de l'intensité du pic E_2 . Ce résultat obtenu est en bon concordance avec les rayons X.

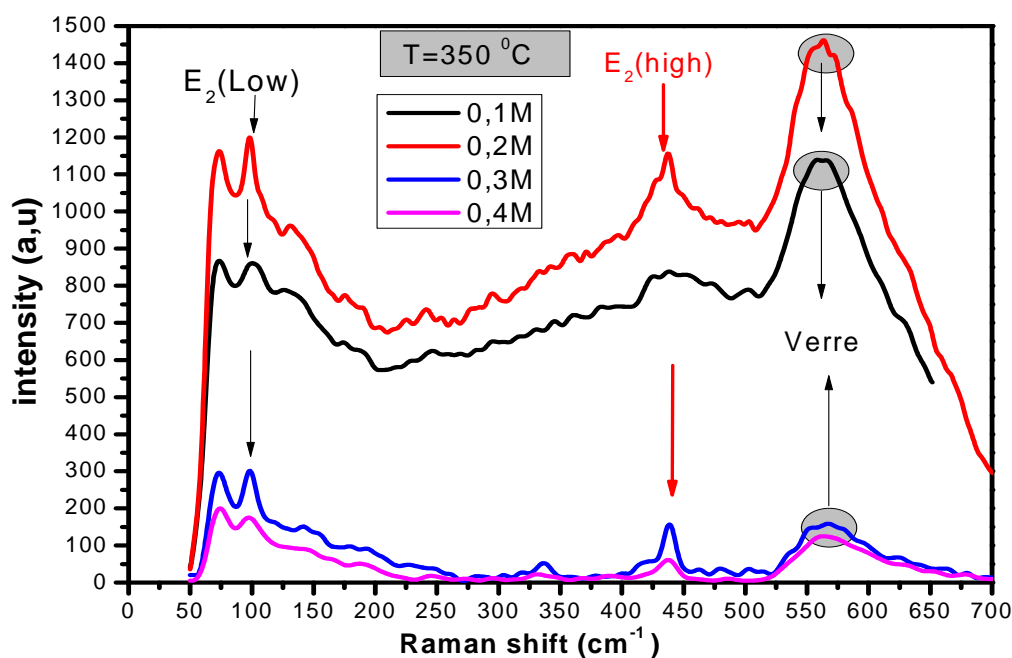


Figure III.20. Spectres Raman des couches ZnO à une Température du substrat de 350°C à différent molarité.

4.2. Propriétés optiques

4.2.1. Spectre de transmittance

La figure III.21 représente, la variation de la transmittance optique en fonction de la longueur d'onde dans la gamme 300-800 nm des couches de ZnO déposés à différents températures des substrats. D'après cette figure, nous avons observé des évolutions analogues pour les quatre séries d'échantillons.

Nous remarquons aussi que, la transmittance des échantillons augment avec l'augmentation de la molarité de 0,05 à 0,1M ensuite elle diminue pour atteindre sa valeur minimale pour une molarité de 0.4M.

Notons que, à une température de 300°C, pour une molarité de 0.05 M l'épaisseur de la couche est de l'ordre de 149 nm. Cette dernière, possède une transparence inférieure à celle préparée à 0.1M qui correspond à une épaisseur de 241nm. Ceci, peut être expliqué par la morphologie surfacique rugueuse de nos couches. De plus, la réduction de la transparence de nos films avec l'augmentation de la molarité s'explique par l'effet des épaisseurs trouvées [28]. C'est-à-dire, quand la molarité augmente le nombre des molécules augmente et la couche devienne épaisse, donc la transmittance diminue. Ceci est en bon accord avec la loi de Beer-Lambert [36,37].

On peut conclure que, les films le plus minces sont les plus transparents. Nos valeurs de la transmittance sont comparables à celles trouvées dans la littérature [41]. La caractérisation optique indique que les propriétés de ces couches sont sensibles à la variation de la molarité.

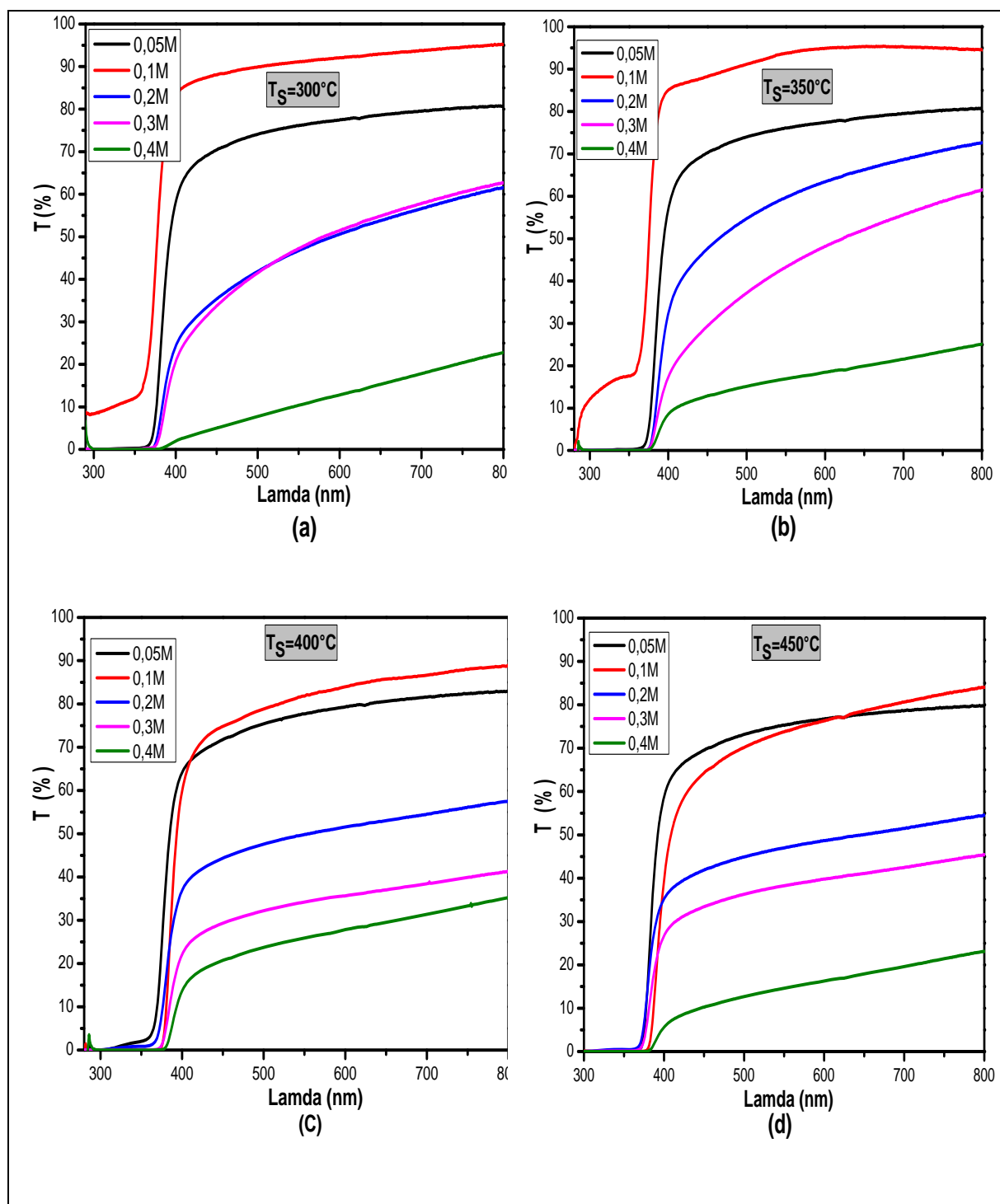


Figure IV.21. Variation de la transmittance optique en fonction de la longueur d'onde.

4.2.2. Absorbance

L'absorbance, est défini comme la capacité d'un milieu à absorber la lumière passant à travers. Elle est définie par la loi de Beer-Lambert [42]:

$$A = - \ln(T) \quad \text{III.7}$$

La figure III.22 montre, les spectres d'absorption des échantillons de ZnO à différentes concentrations de la solution une zone spectrale de 280 à 800 nm, à différentes températures de substrat.

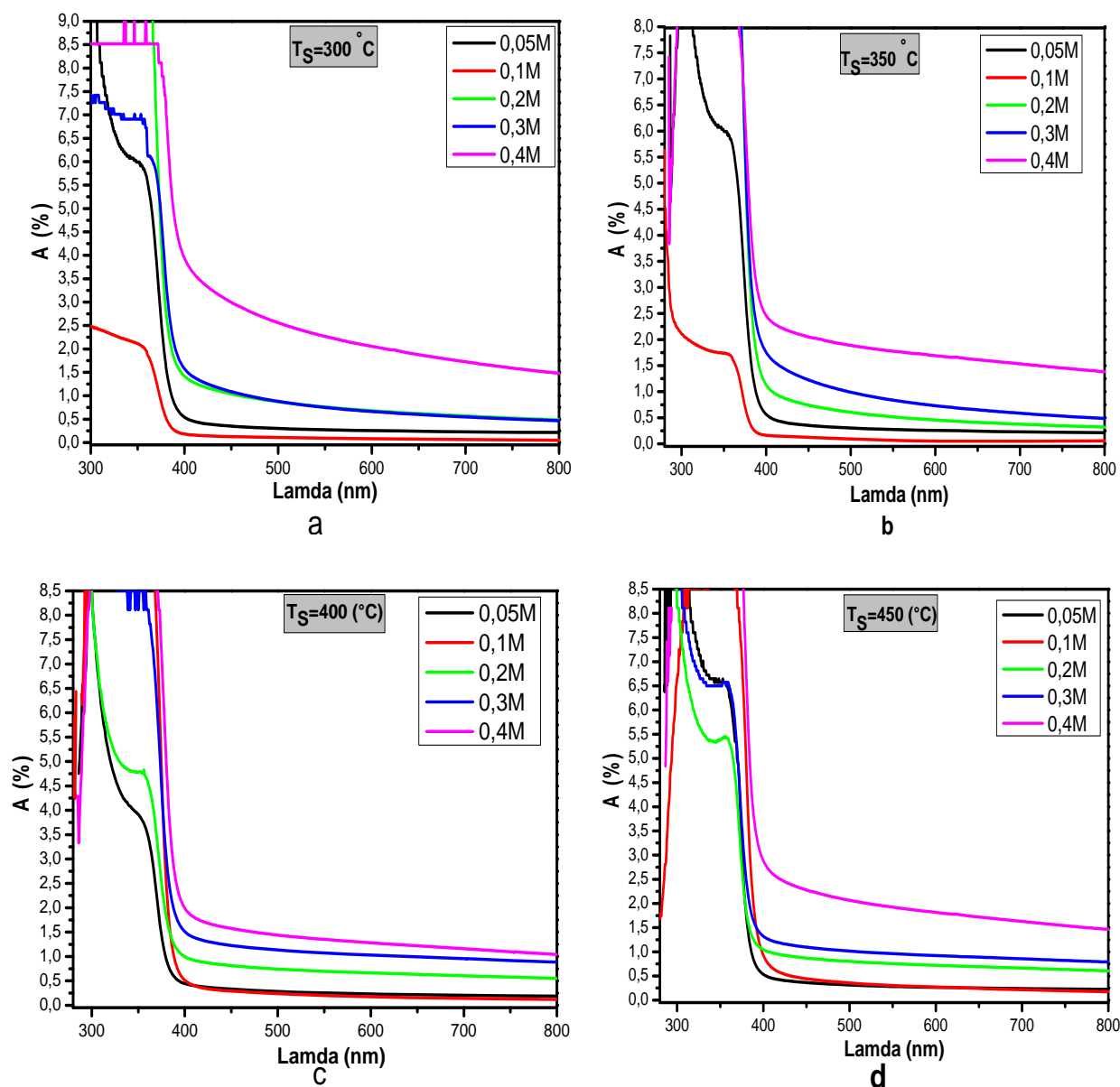


Figure III.22. Variation de l'absorbance optique en fonction de la longueur d'onde.

On observe, une faible absorbance dans les régions du visible et proche de l'infrarouge. Toutefois, l'absorbance dans l'ultra violet est élevée. De plus, l'absorbance dans le visible diminue avec la croissance de la concentration, puis elle augmente et atteint un maximum à une molarité de 0.4M. Ce comportement, peut être expliqué par l'effet d'épaisseur et la hauteur de queue. C'est-à-dire, quand la concentration de la solution du précurseur augmente, le nombre des molécules augmente, la couche devient épaisse. Dans ce cas, l'absorbance et la diffusion de la lumière augmentent dans les couches de ZnO. Ces résultats montrent, que les films de ZnO pourraient être utilisés dans des applications photovoltaïques en raison de la forte augmentation de l'absorbance dans la région de forte absorption [43].

4.2.3. Gap optique et désordre

Pour illustrer, l'effet de la concentration de la solution sur le gap d'énergie et le désordre de nos échantillons nous représentons, la variation de ces derniers en fonction de la molarité pour deux échantillons élaborés à deux températures de substrat à différentes molarités figure III.23.

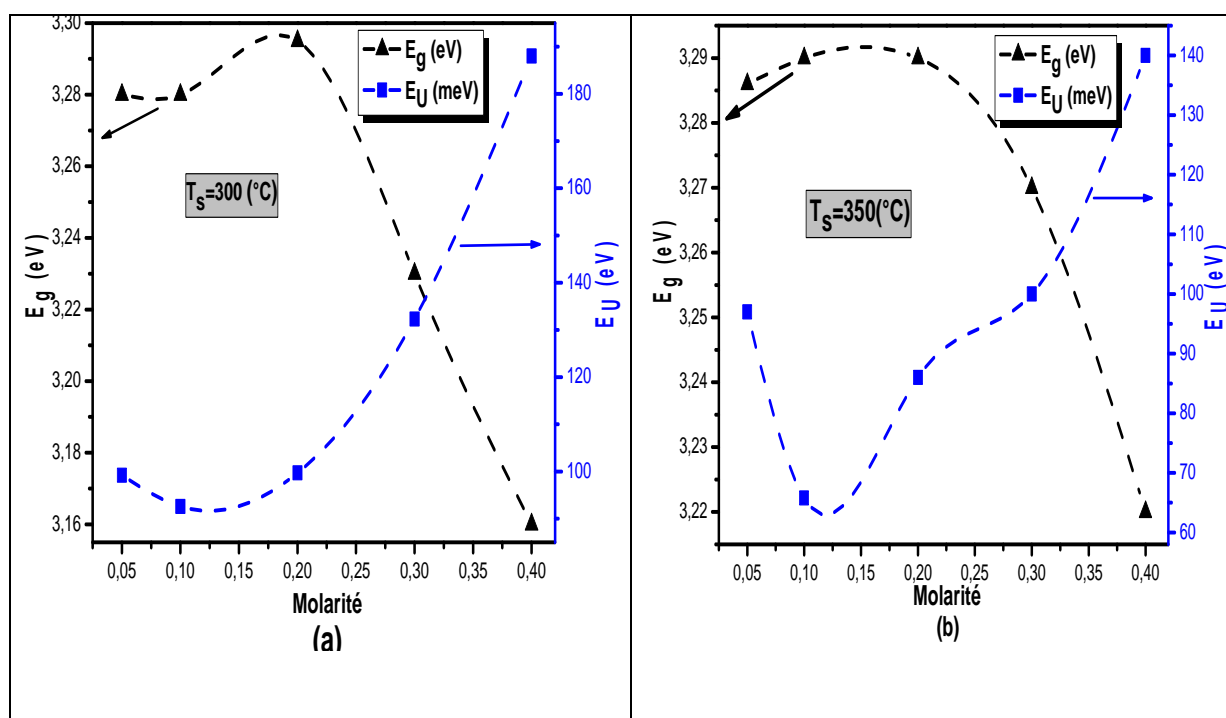


Figure III.23. Variation du gap optique et du désordre en fonction de la molarité.

Les deux figures ci-dessus montrent, l'existence d'un aspect inverse entre le gap optique et le désordre. La figure III.24, représente la variation d'énergie d'Urbache et l'intensité du pic $E_2(\text{high})$ en mode de vibration Raman en fonction de la molarité. Nous

remarquons l'existence d'un phénomène inverse entre le désordre et la cristallinité du matériau. En effet, lorsque l'intensité du pic $E_2(\text{high})$ diminue, comme conséquence de l'augmentation de la concentration du précurseur, le désordre augmente, cette augmentation cause une réduction de la bande interdite.

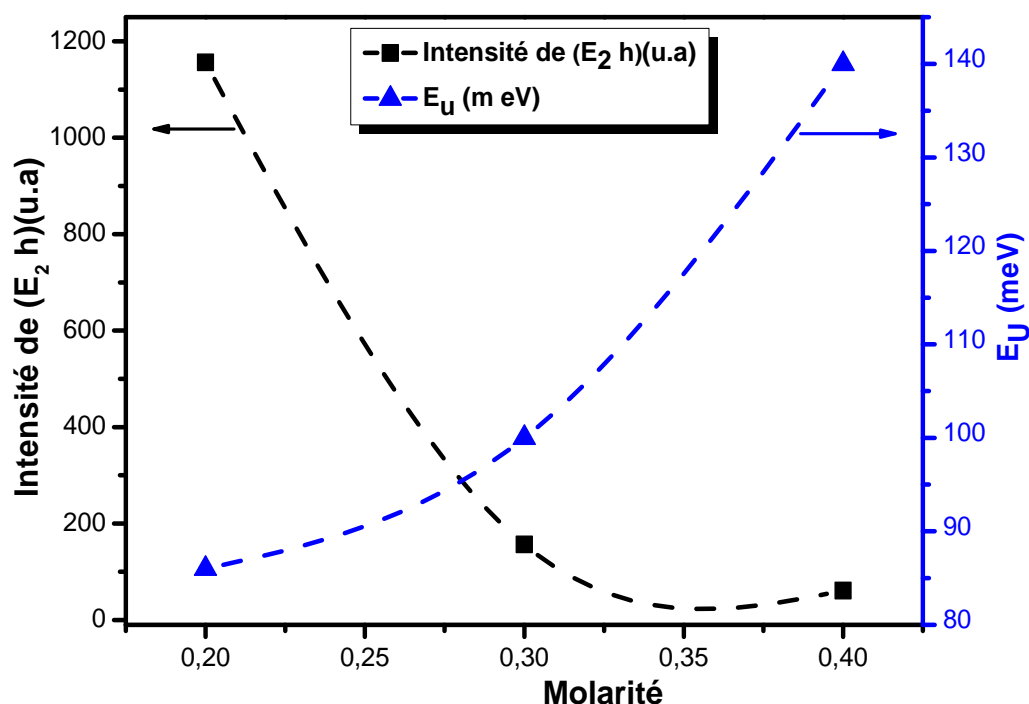


Figure III.24. Variation de l'intensité du pic (E_2h) et le désordre en fonction de la molarité à une température de substrat de $350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.3. Propriétés électriques

La Figure III.25 montre, l'influence de la concentration de la solution sur la conductivité électrique des couches minces de ZnO élaborées à une température de substrat de $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il est clair, que l'augmentation de la molarité de 0,05 à 0,2M provoque une augmentation de la conductivité électrique de $58,98$ à $78,28\text{ }(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ ensuite, elle diminue pour atteindre une valeur minimale de $8,15\text{ }(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ pour une concentration de 0,4M. De plus, la variation de la conductivité est contrôlée par le désordre, par contre elle varie d'une manière similaire avec l'intensité du pic $E_2(\text{high})$ qui indique le degré de la phase cristalline du matériau.

Lorsque la molarité augmente le désordre du matériau devient plus important, par conséquent les régions inter-cristallites seront plus vastes. Ceci est traduit, par l'existence des liaisons incomplètes entre les atomes, qui induisent un grand nombre de défauts dans la

couche. Ces derniers peuvent limiter le phénomène de transport qui induit une réduction de la conductivité [44,45].

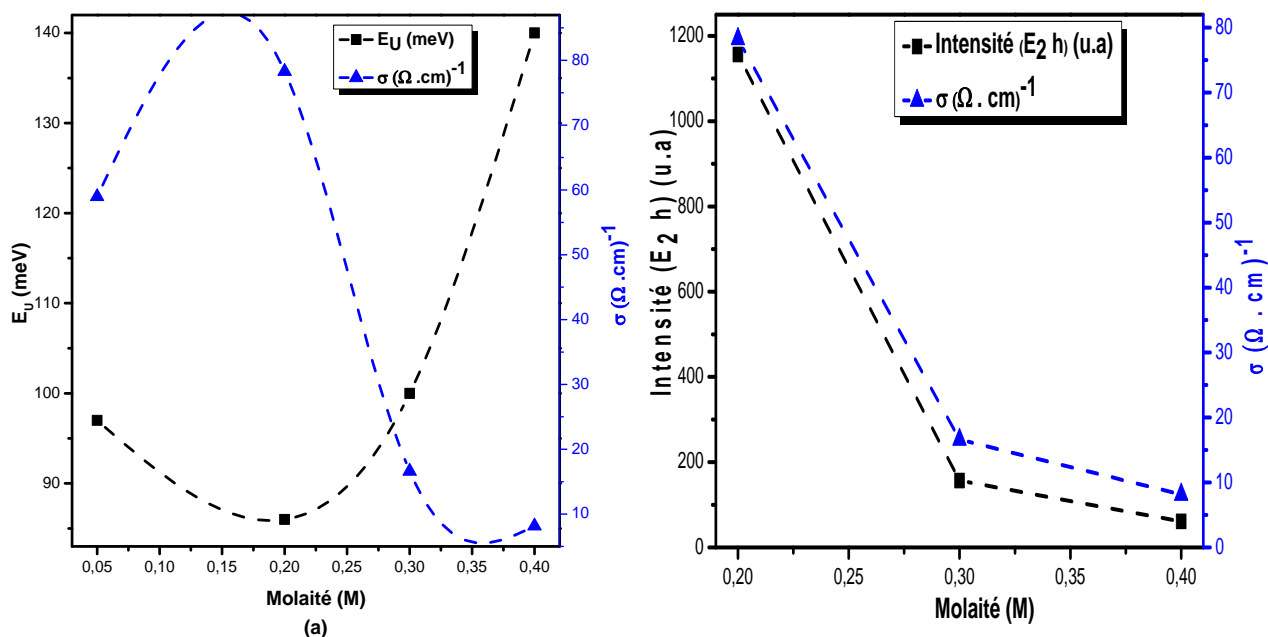


Figure III.25. Variation : a) Conductivité et désordre. b) Intensité de (E_2h) et conductivité en fonction de la molarité de la solution à une température du substrat de 350 °C.

Donc nous pouvons conclure que, à des molarités inférieures au égale 0.2M pour une température du substrat de 350°C, les films présentent une bonne conductivité (de 60 à 80 $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$), énergie de gap 3.29 eV et une bonne cristallinité. Ces films sont des bons candidats à des applications photovoltaïques.

5. CONCLUSION

Les couches minces d'oxyde de Zinc(ZnO) ont été déposées par la technique de spray pyrolyse. Les films sont élaborés à différentes concentrations de solution, à base d'acétate de Zinc sur des substrats en verre chauffés à différentes températures. L'effet des deux paramètres expérimentaux, la température de substrat et la molarité sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films sont étudiées.

En se basant sur le modèle de Swanepoal. Le calcul de l'épaisseur et de la vitesse de croissance du dépôt montre, que ces deux paramètres augmentent en fonction de l'accroissement de la molarité.

L'étude de l'influence de la température du substrat à 0.2M, montré une augmentation des tailles des cristallites. Par contre, l'effet de la température sur les propriétés optique et électrique n'est pas remarquable.

Finalement, l'effet de la variation de la molarité est très remarquable à 0.1M pour une température de 350°C, où la taille de cristallites est maximale (35nm), une bonne conductivité électrique autour de $60(\Omega\text{cm})^{-1}$ et une transmittance de 95%. Ce résultat est très encourageant pour des applications photovoltaïques.

Références

- [1] D. Poelman, and P. F. SmetP, “Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements: a critical review,” *Journal of Applied Physics*, vol. 36, pp. 1850–1857, (2003).
- [2] S. Benramache, and B. Benhaoua, “Influence of substrate temperature and Cobalt concentration on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by Ultrasonic spray technique ” *Superlattices and Microstructures*, vol. 52, pp. 807- 815, (2012).
- [3] S. Benramache, B. Benhaoua, and F. Chabane, “Effect of substrate temperature on the stability of transparent conducting cobalt doped ZnO thin films,” *Journal of Semiconductors*, vol. 09, pp. 093001-1, (2012).
- [4] T. Tharsika, A. S. M. A. Haseeb, and M. F. M. Sabri, “Structural and optical properties of ZnO–SnO₂ mixed thin films deposited by spray pyrolysis” *Thin Solid Films*, vol. 588, pp. 283-288, (2014).
- [5] S. Benramache, and B. Benhaoua, “Influence of annealing temperature on structural and optical properties of ZnO: In thin films prepared by ultrasonic spray technique” *Superlattices and Microstructures* vol. 52, pp. 1062–1070, (2012).
- [6] J. Zhao, J. Ni, X. Zhao and Y.Xiong, “Preparation and characterization of transparent conductive zinc doped tin oxide thin films prepared by radio-frequency magnetron sputtering” *Univ.Technol.Mater Sci*, vol. 26, pp. 388-392 (2011).
- [7] Z. Sofiani, B. Derkowska, P. Dalasinski, M. Wojdyła, S. Dabos-Seignon, M. A. Lamrani, L. Dghoughi, W. Bała, M. Addou, B. Sahraoui, “Optical properties of ZnO:Ce layer grown by spray pyrolysis” *Optics Communications* vol. 267, pp. 433-439 (2006).
- [8] V. Gupta, and A. Mansingh, “Influence of post deposition annealing on the structural and optical properties of sputtered zinc oxide films ” *J. Appl. Phys*, vol. 80, pp. 1063-1073, (1996)
- [9] S. M. Park, T. Ikegami, and K. Ebihara, “Effects of Substrate Temperature on the Properties of Ga-Doped ZnO by Pulsed Laser Deposition ” *Thin Solid Films*, vol. 513, pp. 90– 94, (2006).
- [10] K. A. Alim, V. A. Fonoberov, M. Shamsa et al., “Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals ” *J. Appl. Phys*, vol. 97, pp. 124313, (2005).
- [11] J. Zhao, X.Yan, Y. Lei, Y.Zhao, Y.Huang and Yue Zhang, “Size control of Co-doped ZnO rods by changing the solvent ” *Advances in Materials Research*, vol. 1, pp. 75-81, (2012).

- [12] Z. J. N, L. J. K, and R. Z. M, "Effect of deposition conditions on optical and electrical properties of ZnO films prepared by pulsed laser deposition," *Applied Surface Science* vol. 197-198, pp. 362-367, (2006).
- [13] T. C. Damen, S. P. S. Porto, and B. Tell, "Raman effect in zinc oxide," *Phys. Rev*, vol. 142, pp. 570-574, (1966).
- [14] N. Ashkenov, B. N. Mbenkum, C. Bundesmann, S. Krishnakumar, M. Shamsa, A. A. Balandin and Russell Kurtz, "Micro-Raman spectroscopic characterization of ZnO quantum dots, nanocrystals and nanowires " *Journal of Applied Physics*, vol. 93, pp. 1051 (2003).
- [15] M. Bouchard-Abouchacra, "Evaluation des Capacités de la Microscopie Raman dans la Caractérisation minéralogique et Physicochimique de Matériaux Archéologiques : Métaux, Vitraux & Pigments " Thèse de doctorat, Museum National D'histoire Naturelle laboratoire de Minéralogie.
- [16] K. Bouzid, "Elaboration et Caractérisation des couches Minces de ZnO par pyrolyse-pulvérisation par ultrasons et applications," Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah-ouargla, 2012.
- [17] X.-Y. Li, H.-J. Li, Z.-J. Wang, H. Xia, Z. Xiong, J. Wang, B. Yang, "Effect of substrate temperature on the structural and optical properties of ZnO and Al-doped ZnO thin films prepared by dc magnetron sputtering" *Optics Communications*, vol. 282, pp. 247–252, (2009).
- [18] H. Nian, S. H. Hahn, and K. K. Koo, "Sol-gel derived N-doped ZnO thin films " *Mater. Lett*, vol. 63 pp. 2246–2248, (2009)
- [19] M. Banetoa, A. Enescab, Y. Larea, K. Jondo, K. Napo, A. Duta "Effect of precursor concentration on structural, morphological and opto-electric properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis" *Ceramics International*, vol. 40, pp. 8397-8404, (2014).
- [20] F. Zahedi, R. S. Dariani, and S. M. Rozati, "Effect of substrate temperature on the properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis," *Materials Science in Semiconductor Processing* vol. 16, pp. 245-249, (2013).
- [21] N. Nagayasamy, S. Gandhimathination, and V. Veerasamy, "The Effect of ZnO Thin Film and Its Structural and Optical Properties Prepared by Sol-Gel Spin Coating Method," *Open Journal of Metal*, vol. 3, pp. 8-11, (2013).
- [22] M. Theelen, S. Dasgupta, Z. Vroon B. Kniknie, N. Barreau, J. Berkum, M. Zeman, "Influence of the atmospheric species water, oxygen, nitrogen and carbon dioxide on the degradation of aluminum doped zinc oxide layers" *Thin Solid Films*, vol. 565, pp. 149–154, (2014).

- [23] S. Ilican, M. Caglar, and Y. Caglar, "Determination of the thickness and optical constants of transparent indium-doped ZnO thin films by the envelope method" *Materials Science-Poland*, vol. 25, pp. 711, (2007).
- [24] C. Fathi, B. Yamina, and A. M. Salah, "Etude des propriétés structurale, optique et électrique des couches minces ZnO dopées et non dopées élaborées par spray pyrolyse pour une application photovoltaïque," 5^{ème} Congrès International sur les Energies Renouvelables et l'Environnement, (2010).
- [25] C. M. GHIMBEU, "Préparation et Caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques semiconducteurs pour la détection de gaz polluants atmosphériques," Thèses Doctorat, Université Paul Verlaine de Metz, (2007).
- [26] X. Xiu, Z. Y. Pang, M. Lv H. Xia, Z. Xiong, J. Wang, B. Yang, "Transparent conducting molybdenum-doped zinc oxide films deposited by RF magnetron sputtering" *Applied Surface Science* vol. 253, pp. 3345–3348, (2007).
- [27] L. A. Goodman, "Liquid-crystal displays - Electro-optic effects and addressing techniques" *RCA Rev*, vol. 35, pp. 613-635, (1974).
- [28] Y. Bouznit, "Etude des couches minces nanostructurées à base de semiconducteurs II-VI pour l'optoélectronique" Thèses Doctorat, Université de Jijel, (2013).
- [29] J. Tauc, A. Mentel, "States in the gap" *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 8-10, pp. 569--585, (1972).
- [30] J. H. Lee, and B. O. Park, "Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: Effects of Al doping and an annealing treatment" *Materials Science and Engineering*, vol. 106, pp. 242–245, (2004).
- [31] N. K. a. A. S. Kavasoglu, "Metal-semiconductor transition in undoped ZnO films deposited by spray pyrolysis," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 403, pp. 2807-2810, (2008).
- [32] A. Chakraborty, T. Mondal, S. K. Bera, S.K. Sen, R. Ghosh, G.K. Paul, "Effects of aluminum and indium incorporation on the structural and optical properties of ZnO thin films synthesized by spray pyrolysis technique" *Materials Chemistry and Physics*, vol. 112, pp. 162-166, (2008).
- [33] A. Mosbaha, and M. S. Aida, "Influence of deposition temperature on structural, optical and electrical properties of sputtered Al doped ZnO thin films," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 515, pp. 149– 153, (2012).
- [34] B. V. Rajendra, V. Bhat, and D. Kekuda, "Influence of Processing Parameters on the Optical Properties of Zinc Oxide Thin Films Grown by Spray Pyrolysis," *International*

- Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering, vol. 3, pp. 2250-2459, (2013).
- [35] M. Suche, S. Christoulakis, N. Katsarakis, T. Kitsopoulos, G. Kiriakidis, "Comparative study of zinc oxide and aluminum doped zinc oxide transparent thin films grown by direct current magnetron sputtering," *Thin Solid Films* vol. 515, pp. 6562–6566, (2007).
- [36] V. Musat, B. Teixeira, E. Fortunato, R.C.C. Monteiro, P. Vilarinho "Al-doped ZnO thin films by sol–gel method," *Surf. Coat. Technol*, vol. 659, pp. 180-181, (2004).
- [37] S. Rahmane, "Elaboration et caractérisation des couches minces par Spray Pyrolyse et Pulvérisation Magnetron," thèse de doctorat, Université de Biskra, (2008).
- [38] Z. Q. Xu, H. Deng, Y. Li et al., "Characteristics of Al-doped c-axis orientation ZnO thin films prepared by the sol–gel method," *Materials Research Bulletin*, vol. 41, pp. 354–358, (2006).
- [39] R. Cebulla, R. Wendt, and K.J. Ellmer, "Characterization of a magnetron sputtering discharge with simultaneous RF- and DC-excitation of the plasma for the deposition of transparent and conductive ZnO:Al-films " *Surface and Coatings Technology*, vol. 98, pp. 1251-1256, (1998)
- [40] S. Venkatachalam, and Y. Kanno, "Preparation and characterization of nano and microcrystalline ZnO thin films by PLD " *Current Applied Physics*, vol. 9, pp. 1232–1236, (2009).
- [41] H. Benzrouk, "Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) par pulvérisation chimique (ZnO, NiO) " Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba.
- [42] P. J.H. Lambert, *sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae, Sumptibus Vidae Eberhardi Klett*, 1760.
- [43] S. benramache, "Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium," thèse de doctorat, Université de Biskra, (2008).
- [44] A. Akkari, C. Guasch, and N. Kamoun-Turki, "Chemically deposited tin sulphide," *Journal of Alloys and Compounds* vol. 490, pp. 180–183, (2010)
- [45] P. Pramanik, P. K. Basu, and S. Biswas, "Preparation and Characterization of Chemically Deposited Tin(II) Sulphide Thin Films " *Thin Solid Films* vol. 150, pp. 269-276, (1987).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Le présent travail consiste à l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnO non dopée afin d'étudier l'influence des deux paramètres de dépôt : la température du substrat et la molarité de la solution, sur les propriétés structurales, optiques et électriques.

Les films minces ont été déposés sur des substrats en verre par la technique Spray Pyrolyses. Le choix de cette technique est motivé par la simplicité du procédé, son faible coût, ses nombreux paramètres modulables qui contrôlent le procédé de dépôt selon l'étude envisagée. Cette technique permet de déposer des films minces de grande surface.

Les couches élaborées ont été caractérisées par la diffraction des rayons X (DRX), spectrométrie Raman, la spectrophotométrie UV-Visible et la méthode des quatre points.

La diffraction des rayons X a montré, que toutes les couches caractérisées ont une structure hexagonale de type wurtzite indépendamment de la concentration de la solution et de la température du substrat. Une forte orientation préférentielle selon le plan (100) a été obtenue pour la majorité des films caractérisés avec l'apparition des autres orientations (002), (101) et (110) correspondant à la structure hexagonale Wurtzite de ZnO.

Les spectres Raman indiquent, l'apparition des modes de vibration propres au ZnO, l'un de type $E_2(\text{Low})$ liée à la fréquence de phonons et l'autre de type $E_2(\text{high})$ principalement associé à des vibrations de l'oxygène de la structure hexagonale des couches ZnO. Les résultats obtenus sont en accord avec la DRX.

La caractérisation électrique a donné des conductivités de l'ordre de quelques dizaines $(\Omega.\text{cm})^{-1}$. La réduction de la conductivité à des hautes températures du substrat et fortes concentrations de la solution peut être expliquée par le désordre du matériau en volume, l'augmentation de la rugosité en surface de la couche et le nombre de pores qui limite le déplacement des porteurs.

L'étude optique sur une gamme de 280 à 800 nm a montré que ; les films correspondant à des faibles molarités ($\leq 0.2 \text{ M}$) représentent une forte transparence (de l'ordre de 45 à 95 %) dans la région du visible et un large gap optique (3.16 à 3.3eV) et un faible désordre (il varie de 65.8 meV). Ces paramètres rendent ces films utilisables dans les dispositifs photovoltaïques. De plus, cette étude a exposé qu'une meilleure transparence est

obtenue en utilisant une molarité de 0.1M pour une température du substrat de 350 °C. Tandis que les films correspondent à des fortes molarités (>0.2 M) ont une faible transparence, ces films font des bons candidats pour les applications capteurs de gaz.

À partir, de cette étude optique nous avons déduit le gap optique et le désordre des différents films. Les valeurs obtenues varient de 3.16 eV à 3.3 eV, tandis que le désordre varie de 65.8 (meV) à 188 (meV) respectivement.

En perspective, nous projeterons des investigations microstructurales (MEB, AFM, MET,...) et optiques des films élaborées ainsi que l'étude d'effet de dopage et du recuit sur les différentes propriétés.

RÉSUMÉ
ARABE ET ANGLAIS

ملخص

الموضوع المقترح في سياق هذا البحث يركز على دراسة وتحضير وتوصيف شرائح رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) النقي التي تم ترسيبها فوق مساند من الزجاج بواسطة تقنية الرذاذ الحراري المعروفة بالرش البروليزي.

نهدف إلى دراسة تأثير درجة حرارة المسند و المولارية على الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك المتحصل عليها من عملية الرش. هذه الصفائح تم تحضيرها في درجات حرارة مختلفة للمساند الزجاجية تتراوح ما بين (300 إلى 450 م°) و تراكيز (0.05 إلى 0.4 مول) وذلك باستخدام السلائف العضوية للزنك $(Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O)$.

أظهرت التوصيفات البلورية بواسطة الأشعة السينية و مطيافية رامان أن الصفائح المحضرة ذات بنية سداسية Würtzite مع نمو تفضيلي وفق الاتجاه (100). وجدنا أيضا أن الحجم المتوسط للكريستالات يتراوح بين 8 و 30 نانومتر. أما بالنسبة للتوصيف الضوئي لشرائح فقد تم باستخدام مطيافية (UV-VIS) من 200 إلى 800 نانو متر. أثبتت هذه الأخيرة أن معدل الشفافية يتراوح بين 15 و 95%.

سمح لنا تحليل أطيف النفاذية بتحديد عرض النطاق الممنوع (3.16 إلى 3.3 إلكترون فولط) والاضطراب في شرائحنا يقدر ب 65.8 ميلي إلكترون فولط. هذه النتائج متوافقة مع تلك المذكورة في المراجع.

أجرينا أيضا دراسة توصيفية للخصائص الكهربائية بواسطة طريقة الأربع نقاط. القيم المستنتجة للناقلية الكهربائية لأكسيد الزنك تتراوح بين 15 و $80 \Omega cm^{-1}$ في مختلف درجات حرارة المساند و تراكيز المحلول. إن الشرائح المحضرة تظهر ناقلية مرتفعة عند الشريحة المحضرة بمولارية 0.2 مول ودرجة حرارة 350 م°.

في الختام النتائج المتحصل عليها تبين أن الشرائح المحضرة بمولارية منخفضة ($0.2 \geq$ مول/لتر) يمكن استخدامها كطبقات عازلة في الخلايا الضوئية في حين أن الشرائح المحضرة بمولارية كبيرة ($0.2 <$ مول/لتر) تعد الأكثر ترشيحا للاستعمال في أجهزة استشعار الغازات الضارة.

الكلمات الدالة: الشرائح الرقيقة, أكسيد الزنك, الرش البروليزي, الأشعة السينية, مطيافية رامان, أربع نقاط, UV-VIS.

Abstract

The proposed topic in the context of this thesis focuses on the study, elaboration and characterization of pure zinc oxide (ZnO) thin films deposited on glass substrates by pyrolytic spraying technique mostly called SPRAY PYROLYSIS.

It's the effect of temperature and molarities on the physicochemical properties of ZnO thin films obtained by the spray process that interest us in this study.

Note that these deposits were developed at various temperatures (300 to 450°C) and molarities (0.05 to 0.4 M), using $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ an organometallic precursor.

The structural characterization by X-ray diffraction and Raman spectroscopy showed that the deposited films have a hexagonal polycrystalline wurtzite type structure whose preferential crystallographic orientation is obtained according to the (100) plane.

Thus, we found an average crystallite size between 18 and 30 nm.

The optical characterization of the films was carried out using the UV-Visible spectroscopy in the spectral range from 200 to 800 nm. The results shows, that the transparence films are around 15 to 95%. The transmittance spectra analysis allowed us to determine the gap (3.16 to 3.3 eV) and the disorder of our estimated films (65.8 meV). These results are consistent with those obtained in the literature. We also conducted an electrical characterization of our samples by the four-point method. The deducted values of the pure zinc oxide electric conductivity are ranging from 8.15 to 80 $(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ at various temperatures and molarities. Thus, the deposited films have more conductive character for the deposit of ZnO in M=0.2 M and at 350°C.

In conclusion, the results show that films with low molarities ($\leq 0,2$ M) can be used as buffer layers in photovoltaic cells, while those with high molarities (>0.2 M) are more promoters candidates for applications as gas sensors.

Key words: *Thin film, zinc oxide (ZnO), Spray Pyrolysis, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, UV-visible, four-points method.*

Résumé

Le sujet proposé dans le cadre de ce mémoire porte sur l'étude, l'élaboration et la caractérisation de films minces d'oxyde de Zinc pur (ZnO) déposés sur des substrats de verre par la technique de pulvérisation pyrolytique dite SPRAY PYROLYSIS.

Nous nous sommes intéressés à l'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés physico-chimiques des couches minces de ZnO obtenues par le procédé Spray.

Notons, que ces dépôts ont été élaborés à diverses températures de substrat de 300°C à 450°C et pour les molarités de 0,05 M à 0,4 M, en utilisant le $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ comme précurseur organométallique.

Les caractérisations structurales par diffraction de Rayon X et par la Spectroscopie RAMAN ont montrées, que les films déposés présentent une structure polycristalline hexagonale de type Würtzite dont l'orientation cristallographique préférentielle est obtenue suivant le plan (100).

De plus, nous avons décelé une taille moyenne des cristallites comprises entre 18 et 30 nm. La caractérisation optique des films a été réalisée à l'aide de la spectrométrie UV-Visible dans la gamme spectrale allant de 200 à 800 nm. Cette dernière a révélée un taux de transparence de l'ordre de 15 à 95 %. L'analyse des spectres de transmittance nous a permis de déterminer le gap (3,16 à 3,3 eV) et le désordre de nos films. Ce dernier, a été estimé à 65,8 meV. Ces résultats restent conformes avec ceux obtenus dans la littérature.

Nous avons, également procédé à une caractérisation électrique de nos échantillons par la méthode des quatre pointes. Les valeurs déduites de la conductivité électrique d'oxyde de Zinc pur varient entre 8,15 à 80 (Ωcm)⁻¹ à diverses températures et molarités. Ainsi, les films déposés présentent un caractère plus conducteur pour le dépôt de ZnO obtenus à 0,2 M et à 350 °C.

En conclusion, les résultats obtenus montrent que les films à faible molarité ($\leq 0,2M$) peuvent être utilisés comme des couches tampons dans les cellules photovoltaïques, tandis que ceux à forte molarité ($>0,2 M$) sont de bons candidats pour les applications capteurs de gaz nocifs.

Mots Clés : *Couche mince, oxyde de zinc (ZnO), Spray Pyrolyses, Diffraction rayons X, Spectroscopie Raman, UV-visible, Méthode des quatre pointes.*