

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MENTOURI – CONSTANTINE**  
**FACULTE DES SCIENCES**

**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre.....  
Série.....

**MEMOIRE PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE**  
**DE SCIENCE DES MATERIAUX**

**OPTION**  
**SEMI-CONDUCTEURS**

**PAR**

**ABED SIHEM**

**THEME**

**Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de  
Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse**

Soutenu le :...../...../.....

**Devant le Jury**

<b>Président</b>	<b>R. HALIMI</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. Mentouri</b>	<b>Constantine</b>
<b>Rapporteur</b>	<b>M. S. AIDA</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. Mentouri</b>	<b>Constantine</b>
<b>Examineurs</b>	<b>F. MENSOUR</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. Mentouri</b>	<b>Constantine</b>
	<b>A. MEFTAH</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. Skikda</b>	<b>Skikda</b>

## *Dédicace*

*Je dédie ce mémoire :*

*A mes parents qui ont sacrifiés pour moi,  
pour tout leur soutien qu'ils m'ont toujours  
témoigné et leur dévouement pour que je réussis  
dans mes études et ma vie.*

*A mes frères et mes sœurs*

*A mes beaux frères et mes belles sœurs*

*A mes amis*

## REMERCIEMENTS

Ce fut pour moi une grande chance de pouvoir préparer cette thèse au laboratoire des couches minces et interfaces à l'université Mentouri -Constantine.

C'est avec beaucoup de plaisir que j'exprime ma profonde gratitude à **Mr AIDA M.S** professeur à l'université de Constantine, qui m'a efficacement orienté dans mes travaux. Ces quelques lignes suffisent-elles à exprimer ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a témoigné, pour l'attention jamais relâchée qu'il a porté à mon travail, la rigueur du travail scientifique à ses côtés et nos discussions sur la physique en générale ont fortement contribué a mon épanouissement scientifique.

Je remercie **Mr.Halimi**, professeur à l'université de Constantine, pour l'intérêt qu'il a porté a mon travail en me faisant l'honneur de présider le jury de ma soutenance.

Je remercie **Mr.Meftah**, professeur à l'université de Skikda, et Madame **F.Mansour**, professeur à l'université de Constantine pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinateurs de ce travail.

Je remercie **Mr.Meftah**, et Mr Chettah pour les mesures des épaisseurs par profilométrie au sein de leur laboratoire.

# Sommaire

<b>Chapitre I</b>	<b>Propriétés Physiques d'Oxyde de Zinc et leurs Applications</b>	<b>1</b>
<b>I.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>2</b>
<b>I.2</b>	<b>Les propriétés des semi conducteurs II-VI .....</b>	<b>2</b>
I.2.1	Les propriétés physiques et physico-chimique.....	2
I.2.2	structure cristalline des composés II-VI .....	3
I.2.2.1	structure blende .....	4
I.2.2.2	La structure de la wurtzite.....	5
<b>I.3</b>	<b>Les conducteurs transparents .....</b>	<b>6</b>
<b>I.4</b>	<b>L'oxyde de zinc.....</b>	<b>9</b>
I.4.1	Introduction.....	9
I.4.2	Les avantages principaux de ZnO.....	9
I.4.3	Propriétés générales de ZnO .....	10
I.4.3.1	Propriétés cristallographiques de ZnO.....	10
I.4.3.2	Structure électronique de bandes .....	12
I.4.3.3	Propriétés électriques de ZnO.....	13
I.4.3.4	Propriétés optiques.....	14
I.4.3.5	photoconductivité.....	15
<b>I.5</b>	<b>Les applications de ZnO en couche mince.....</b>	<b>17</b>
I.5.1	Application aux photopiles solaires.....	17
I.5.2	Applications optoélectroniques dans les régions visibles et UV.....	18
I.5.3	Optoélectronique de spin fonctionnelle dans les hétérostructures à base de ZnO.....	19
I.5.4	Applications piézoélectriques .....	20

<b>Conclusion.....</b>	<b>21</b>
------------------------	-----------

---

<b>Chapitre II Techniques d'Elaboration des Couches Minces et Méthodes de Croissance</b>	<b>22</b>
--	-----------

---

<b>II.1 introduction .....</b>	<b>23</b>
--------------------------------	-----------

<b>II.2 Notion de couche mince.....</b>	<b>24</b>
---	-----------

<b>II.3 Principe de dépôt de couches minces.....</b>	<b>25</b>
--	-----------

<b>II.4 Les méthodes physiques.....</b>	<b>27</b>
---	-----------

II.4.1 La pulvérisation cathodique .....	27
--	----

II.4.2 dépôt par évaporation.....	30
-----------------------------------	----

II.4.3 L'Epitaxie par Jets Moléculaires .....	32
---	----

II.4.4 Ablation laser .....	33
-----------------------------	----

<b>II.5 Méthodes chimiques.....</b>	<b>33</b>
-------------------------------------	-----------

II.5.1 Etalement par centrifugation (spin on).....	33
--	----

II.5.2 Dépôt chimique en phase vapeur ( CVD) .....	34
--	----

II.5.3 dépôt électrolytique.....	35
----------------------------------	----

II.5.4 Méthode sol gel.....	36
-----------------------------	----

II.5.5 Méthode spray pyrolyse .....	37
-------------------------------------	----

<b>II.6 -Mécanisme de croissance des couches minces .....</b>	<b>37</b>
---	-----------

II.6.1 Introduction .....	37
---------------------------	----

II.6.1.1 La nucléation .....	38
------------------------------	----

II.6.1.2 la coalescence.....	39
------------------------------	----

II.6.1.3 La croissance .....	39
------------------------------	----

II.6.2 Energie de surface, modes de croissance.....	40
---	----

II.6.3 Critère de pseudomorphie : modèle de Frank et Van der Merwe.....	43
---	----

II.6.4 Relations d'épitaxie, nucléation, structure.....	43
---	----

<b>Conclusion.....</b>	<b>44</b>
<hr/>	
<b>Chapitre III Techniques d'élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc</b>	<b>45</b>
<hr/>	
<b>III.1 Introduction .....</b>	<b>46</b>
<b>III.2 la technique de spray pyrolyse (pulvérisation pyrolytique).....</b>	<b>46</b>
III.2.1 principe de la technique .....	46
III.2.2 montage utilisé.....	47
<b>III.3 Procédure expérimentale.....</b>	<b>49</b>
III.3.1 choix du porte substrat .....	49
III.3.2 choix de la température de dépôt .....	50
III.3.3 Les substrats utilisées .....	50
III.3.3.1 choix du substrat de dépôt .....	50
III.3.3.2 préparation des substrats.....	51
III.3.3.3 Procédure de dépôt .....	51
III.3.4 Conditions expérimentales .....	52
<b>III.4 Techniques de caractérisation.....</b>	<b>52</b>
III.4.1 Analyse de la composition des couches .....	52
III.4.2 Observation de l'état de surface des films .....	53
III.4.3 mesures d'épaisseur de la couche.....	53
III.4.4 caractérisation structurale.....	54
III.4.4.1 Diffraction de rayon X .....	54
III.4.4.2 La taille des grains .....	56
III.4.5 caractérisation optique.....	56
III.4.6 caractérisation électrique .....	59
<b>Conclusion.....</b>	<b>62</b>

<b>Chapitre IV</b>	<b>Résultats expérimentales et interprétations</b>	<b>63</b>
<b>IV.1 Introduction</b>		<b>64</b>
<b>IV.2 Propriétés des films</b>		<b>64</b>
IV.2.1 La composition des couches		64
IV.2.2 La vitesse de croissance		65
IV.2.3 La morphologie de surface		65
IV.2.3.1 Etude en fonction de la température du substrat		65
IV.2.3.2 Etude en fonction de la solution		66
IV.2.3.3 Etude en fonction de molarité		67
IV.2.4 Propriétés structurales		69
IV.2.4.1 L'influence de la température du substrat		70
IV.2.4.2 L'influence de la molarité		73
IV.2.4.3 L'influence de la solution		75
IV.2.5 Propriétés optiques		77
IV.2.5.1 L'influence de la température		79
IV.2.5.2 L'influence de la molarité		81
IV.2.5.3 L'influence de la solution		83
IV.2.6 Propriétés électriques		85
IV.2.6.1 Etude en fonction de la température du substrat		86
IV.2.6.2 Etude en fonction de la molarité		89
<b>Conclusion</b>		<b>90</b>
<b>Conclusion générale</b>		<b>91</b>
<b>Références</b>		<b>94</b>

## Introduction générale

L'activité « oxydes semiconducteurs » est centrée sur l'oxyde de zinc (ZnO), et ses alliages. Comme la plupart des autres filières de semiconducteurs à large bande interdite, ZnO a d'abord été étudié dans les années 70 avant d'être délaissé en microélectronique. L'étude et la croissance de ce matériau reviennent en force depuis 2-3 ans en raison de ses propriétés fondamentales attractives, des progrès techniques réalisés en matière de synthèse et d'épitaxie de films minces et des premiers résultats indiquant la possibilité de convertir la conductivité de ce semiconducteur du type n vers le type p [1].

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semiconducteur de large gap par conséquent, transparent [2]. Une discussion assez détaillée de leurs propriétés importantes est reprise dans ce travail. En raison de ses propriétés physiques, de sa grande stabilité chimiques au traitement et ses propriétés photoélectriques, l'oxyde de zinc (ZnO) s'adapte bien pour différentes applications telles que les électrodes transparentes, les piles solaires, les varistances (dispositifs électroniques en céramique polycristalline avec des caractéristiques courant - tensions non linéaires) sont employés pour limiter de grandes coupures de tension.[3], les catalyseurs, les dispositifs électroniques, les capteurs à gaz, optoélectronique, cathodoluminescence [4], photoluminescence [5,6], électroluminescence[7]; comme sonde de produit chimique dans la couche mince [8]; et comme matériel piézoélectrique.[9] ZnO montre un grand degré de photoconductivité [10].

Ce travail est une étude qui porte sur la caractérisation de couches minces de ZnO déposées sur des substrats en verre chauffés à partir de différentes température du substrat par la technique de spray pyrolyse en utilisant des solutions différentes (le chlorure de zinc, le nitrate de zinc et l'acétate de zinc) en tant que précurseur dissout dans l'eau (solution de départ); c'est une étude systématique de l'influence des paramètres de dépôt sur la qualité des couches. Pour optimiser ces paramètres, on a effectué différentes caractérisations. Les propriétés physiques de ces films ont été étudiées en fonction de la température du substrat  $T_s$ , du type de solution de départ et de la concentration du précurseur (molarité). Pour ce faire, nous avons caractérisé nos films par diffraction X et au MEB afin de déduire l'évolution de leur microstructure.

Les propriétés optiques ont été étudiées à l'aide de la transmission dans l'UV-Visible. La caractérisation électrique a été portée sur la mesure de la conductivité électrique et l'étude du mécanisme de transport dans nos films.

Le mémoire comprend quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré aux caractérisations physiques, physico-chimiques et structurales des semi conducteurs II-VI. Une définition des conducteurs transparents et ensuite une présentation générale des propriétés optiques, structurales et électriques de l'oxyde de Zinc ont été aussi rappelées, enfin nous résumerons les principales applications technologiques en couches minces de ZnO.

Dans le deuxième chapitre, nous exposons les méthodes de préparation des couches minces. Nous présenterons deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces : les méthodes physiques et les méthodes chimiques, Dans ce chapitre nous présentons le principe de la croissance cristalline des couches minces.

Dans le troisième chapitre, nous exposerons notre méthode de dépôt utilisé pour la réalisation des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) en l'occurrence la technique de spray pyrolyse ainsi les différentes techniques expérimentales pour caractériser nos couches.

Enfin dans le dernier chapitre, nous présenterons les résultats obtenus ainsi leurs interprétations.

## Références

- [1] : [www.crhea.cnr.fr/crhea/zno-opto\\_spin.htm](http://www.crhea.cnr.fr/crhea/zno-opto_spin.htm).
- [2]: D. S. Ginley and C. Bright, MRS Bulletin, pp. 15–18, Aug. 2000.
- [3]: G. D. Mahan, J. Appl. Phys., vol. 54, pp. 3825–3832, July 1983.
- [4]: E. G. Bylander, J. Appl. Phys., vol. 49, pp. 1188–1195, Mar. 1978.
- [5]: H. Nanto, T. Minami, and S. Takata, Phys. Stat. Sol. (a), vol. 65, pp. K131–K134, 1981.
- [6]: S. A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, “J. Appl. Phys, vol. 84, pp. 2287–2294, Aug. 1998.
- [7]: S. Takata, T. Minami, and H. Nanto, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 20, no. 9, pp. 1759–1760, 1981.
- [8]: J. Muller and S. Weibenrieder, Fresenius J. Anal. Chem., vol. 349, pp. 380–384, 1994.
- [9] : B. T. Khuri-Yakub and G. S. Kino, Appl. Phys. Lett., vol. 25, pp. 188–190, Aug. 1974.
- [10]: Randy L. Hoffman «Development, Fabrication, and Characterization of Transparent Electronic Devices », degree of Master of Science, Oregon State University.(2003).

*« Pour expliquer un brin  
de paille, il faut démontrer tout  
l'univers »*

**Remy de Gourmont**

**Chapitre I :**

## **Propriétés Physiques d'Oxyde de Zinc et leurs Applications**

*« La pataphysique est la science  
des solutions imaginaires, qui accorde  
symboliquement aux linéament les  
propriétés des objets décrit par leur  
virtualité ».*

**Alfred Jarry**

## I.1 Introduction

L'existence des matériaux montrant simultanément le transparent optique et la conductivité électrique a été connue pendant plusieurs années; le premier rapport est de (CdO) qui a été réalisé par Badeker en 1907 [1]. Un certain nombre des oxydes transparents et conducteurs (transparentes conducting oxides (TCOs)), tel que ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et SnO<sub>2</sub>. Cependant, l'utilisation des conducteurs transparents a été limitée aux applications passives. C'est une conséquence du fait que les seuls conducteurs transparents connus étaient de type n. Cependant, la découverte récente d'un certain nombre de conducteurs transparents de type p, a ouvert la porte au développement des dispositifs électroniques actifs basés entièrement sur les matériaux transparents. [2]

Nous présentons dans ce chapitre les propriétés générales des semi conducteurs II-VI, des conducteurs transparents et l'oxyde de Zinc (la structure cristallographique, la structure électronique des bandes....) et enfin nous résumerons les principales applications technologiques en couches minces de ZnO.

## I.2 Les propriétés des semi conducteurs II-VI

### I.2.1 Les propriétés physiques et physico-chimique

A la différence de leurs éléments constitutants, les composés II-VI se caractérise par des points de fusion relativement élevés et des pressions de vapeur plus petites.

Ces matériaux se dissocient par élévation de température selon l'équation d'équilibre générale :



Des recherches [3] ont permis d'établir que la phase gazeuse est composée d'atome et de molécules des éléments constitutants et que la vapeur de éléments du groupe VI et essentiellement composée de molécules diatomiques ( $n = 2$ ). [4]

Les pressions de vapeur partielles des constituants M(II) et N(VI) sont reliées entre elles par l'équation :

$$K_p = P_M^n P_N^n \quad (\text{I.2})$$

Où  $K_p$  est la constante d'équilibre de la réaction. Certaines propriétés physico-chimiques de composés MN ont répertoriées dans le tableau I.1.

Composé	Poids moléculaire	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Température de fusion
ZnS- $\alpha$	97.45	4.102	Transformation allotropique 1800-1900
ZnS- $\beta$	97.43	4.087	
ZnSe	144.34	5.42	1400
ZnTe	192.99	6.34	1239
CdS- $\alpha$	144.46	4.82	1750
CdSe- $\alpha$	191.36	5.81	1350
CdTe	240	6.20	1040
ZnO	81.389	5.642	1975

*Tableau I.1 : propriétés physico-chimiques des composés II-VI [5-6]*

### I.2.2 Structure cristalline des composés II-VI

La cristallographie des composés II-VI pose quelques problèmes du fait du polymorphisme de ces composés. Ils peuvent avoir des structures cristallines de deux types principaux : structure cubique du type sphalérite et structure hexagonale du type wurtzite, dont toutes les deux se caractérisent par une disposition tétraédrique de atomes. Aussi ils peuvent former différents polytypes de structure analogues, qui maintiennent la disposition tétraédrique des atomes et qui ne sont en fait que des structures dérivées de la sphalérite et de la wurtzite.

Sous l'action de fortes pressions extérieures certains de ces composés peuvent acquérir une structure de sel gemme (NaCl), caractérisée par une disposition octaédrique des atomes, bien que ces phases soient instables dans les conditions usuelles, elles peuvent subsister aux basses températures [4].

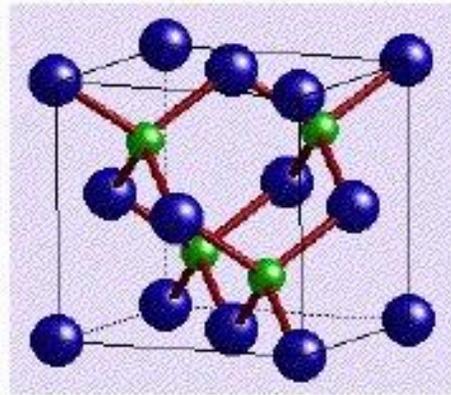
### I.2.2.1 Structure Blende

Tous les composés II-VI peuvent former de cristaux à structure blende ZnS (figure I.1). Le groupe spatial de ces composés est  $\bar{F}43m$ . Chaque maille élémentaire comporte quatre molécules de ZnS (fig. I.1), dont les atomes occupent des positions bien déterminées, définies par les coordonnées suivantes : quatre atomes de S dans les positions : (0,0,0) ; (0,1/2,1/2) ; (1/2,0,1/2) ; (1/2,1/2,0) et quatre atomes de Zn dans les positions : (1/4,1/4,1/4) ; (1/4,3/4,3/4) ; (3/4,1/4,3/4) ; (3/4,3/4,1/4).

Tout atome possède un entourage de quatre atomes de l'autre espèce (constituant) placés aux sommets d'un tétraèdre régulier, et se trouvant à une distance  $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ .

Tout atome est entouré de 12 atomes de la même sorte dans la deuxième sphère de coordination, ces derniers se trouvent à une distance de  $\frac{1}{\sqrt{2}}a$  de l'atome considéré.

Une caractéristique importante de la structure de la blende est dépourvue de centre d'inversion.



*Figure I.1 : Structure de blende de ZnS*

### I.2.2.2 La structure wurtzite

Les composés II-VI peuvent former des cristaux ayant la structure wurtzite ou du zincate (ZnO).

Chaque maille élémentaire comporte deux molécules de ZnS (fig.I.2), les deux atomes de Zn occupent les positions : (0, 0, 0) ; (1/2,2/3,1/2) et les deux atomes de S occupent les positions : (0,0,u) et (1/2,2/3,1/2+u) avec  $u \approx 3/8$ . Chaque atome Zn est lié à quatre atomes S disposés au sommets d'un tétraèdre, l'un se trouve à une distance égale au produit  $uc$  et les

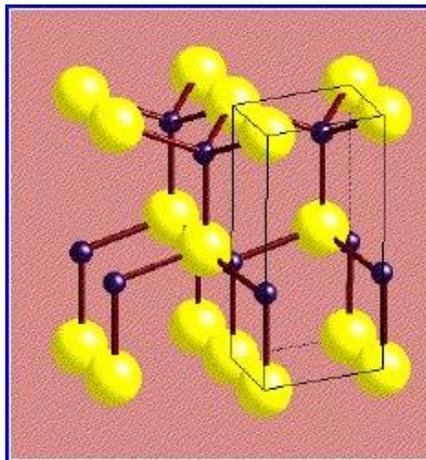
autres à des distances égales à  $\left[ \frac{1}{3}a^2 + c^2 \left( u - \frac{1}{2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$ .

Autour de chaque atome on trouve 12 voisins de la 2<sup>ème</sup> sphère de coordination. Les cristaux à structure wurtzite n'ont pas de centre de symétrie.

Il existe une corrélation étroite entre les structures zinc blende et la wurtzite qui permet d'établir une relation précise entre les paramètres de la maille élémentaire du réseau hexagonal et ceux de la variété cubique du même composé:

$$a \text{ (hexagonal)} = \frac{1}{2}(\sqrt{2}a) \text{ (cubique)} = \left( \frac{1}{\sqrt{2}} a \right) \text{ (cub)}. \quad (\text{I.3})$$

$$c \text{ (hexagonal)} = \left( 2 \frac{\sqrt{3}}{3} \right) a \text{ (cubique)} = \left( \frac{2}{\sqrt{3}} \right) a \text{ (cub)} [4].$$



**Figure I.2 :** Structure de wurtzite de ZnS

### I.3 Les conducteurs transparents

L'existence des matériaux montrant simultanément une transparence optique et une bonne conductivité électrique exige un gap d'énergie large ( $\geq 3$  eV). Ces matériaux peuvent être dopés (intentionnellement ou involontairement) afin de moduler la position du niveau de Fermi par rapport à la bande de conduction (valence) en introduisant les électrons mobiles (trous). En raison des mobilités relativement faibles ces matériaux, conducteurs transparents ont été utilisés dans des applications passives tout en les dopant afin de maximiser leur conductivité.

Récemment, tous les conducteurs transparents connus étaient de type n. Le premier travail relatif à la conductivité de type p dans un matériau transparent ( $\text{CuAlO}_2$ ) est en 1997 [7]. Depuis, un certain nombre de nouveau type p ont été découverts. Les tableaux I.2 et I.3 listent des valeurs typiques des propriétés électriques et optiques importantes des couches minces connus des conducteurs de type n et type p (le gap optique, transmittance moyenne dans la région visible, mobilité de hall, conductivité, et concentration des porteurs libres).

Il faut noter le rapport des matériaux transparents conducteurs par type de conductivité est tout à fait raisonnable. Dans ces matériaux la conductivité bipolaire est rare. Seulement dans deux semi-conducteurs transparents, en l'occurrence, il a été rapporté GaN [8] et  $\text{CuInO}_2$  [9], qu'il montré une conductivité bipolaire.

Material	$E_G^{opt}$ (eV)	$T^{typ}$ (%)	$\mu_H^{typ}$ (cm <sup>2</sup> /V s)	$\sigma^{typ}$ ( $\Omega^{-1}$ cm <sup>-1</sup> )	$n^{typ}$ (cm <sup>-3</sup> )
AgInO <sub>2</sub>	4.1-4.4	80	1	50	10 <sup>20</sup>
CdO	2.2-2.6		1-30	≤20	≤10 <sup>20</sup>
Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	2.9-3.1	80	30-50	≤10 <sup>4</sup>	≤10 <sup>21</sup>
CdSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	3.8-4.4	90	2	40	10 <sup>20</sup>
CuInO <sub>2</sub>	3.9	50-80		3.8 × 10 <sup>-3</sup>	
GaInO <sub>3</sub>	3.3	90	10	3 × 10 <sup>2</sup>	10 <sup>20</sup>
(Ga,In) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				2 × 10 <sup>3</sup>	
GaN	3.4		100	≤10 <sup>4</sup>	≤10 <sup>20</sup>
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.55-3.75	80-90	10-50	≤10 <sup>4</sup>	≤10 <sup>21</sup>
In <sub>4</sub> Sn <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	3.5	80	20	2.5 × 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>21</sup>
MgIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3.4	80	5	10 <sup>2</sup>	10 <sup>20</sup>
SnO <sub>2</sub>	3.9-4.3	80-90	5-30	≤10 <sup>3</sup>	≤10 <sup>20</sup>
SrTiO <sub>3</sub>	3.2	85-95	6.4	0.6	5.8 × 10 <sup>17</sup>
ZnO	3.2-3.3	80-90	5-50	≤10 <sup>4</sup>	≤10 <sup>21</sup>
Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.9	80	12	2.5 × 10 <sup>3</sup>	5x10 <sup>20</sup>
Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>				50	
ZnSnO <sub>3</sub>	~3.5	80	10	10 <sup>2</sup>	10 <sup>20</sup>

**Tableau I.2:** Les propriétés électriques et optiques de la couche mince des conducteurs transparents de type n.  $E_{opt}^G$  : Le gap optique ;  $T^{typ}$  : La transmittance optique typique dans le visible ;  $m_H^{typ}$  : La mobilité typique de Hall ;  $\sigma^{typ}$  : La conductivité typique ;  $n^{typ}$  : La concentration typique des porteurs. [2]

Material	$E_G^{opt}$ (eV)	$T^{typ}$ (%)	$\mu_H^{typ}$ (cm <sup>2</sup> /V s)	$\sigma^{typ}$ ( $\Omega^{-1}$ cm <sup>-1</sup> )	$p^{typ}$ (cm <sup>-3</sup> )
AgCoO <sub>2</sub>	4.15	40-60		0.2	
BaCu <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	2.3	60-80	3.5	17	10 <sup>19</sup>
CuAlO <sub>2</sub>	3.5	70-80	0.13	0.3	3 × 10 <sup>19</sup>
CuCrO <sub>2</sub>	3.1	30		220	
CuFeO <sub>2</sub>	3.35				
CuGaO <sub>2</sub>	3.6-4.3	70-85	0.23	6 × 10 <sup>-2</sup>	1.7 × 10 <sup>18</sup>
CuGa <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>2</sub>	3.4	50-70		1	
CuInO <sub>2</sub>	3.9	50-80		2.8 × 10 <sup>-3</sup>	
CuNi <sub>2/3</sub> Sb <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub>	3.4	60		5 × 10 <sup>-2</sup>	
CuScO <sub>2</sub>	3.3	40		30	
CuYO <sub>2</sub>	3.5	40-50		1	
diamond	5.5		10	1-10	10 <sup>17</sup>
GaN	3.4		5	≤10	≤10 <sup>18</sup>
LaCuOS	3.1	70		0.26	
NiO	3.6-4	40-80	1	≤10	≤10 <sup>19</sup>
SrCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3.3	70-80	0.46	4.8 × 10 <sup>-2</sup>	6 × 10 <sup>17</sup>
Sr <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> ZnO <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	2.7				

**Tableau I.3:** Les propriétés électriques et optiques de la couche mince des conducteurs transparents de type p.  $E_{opt}^G$  : Le gap optique ;  $T^{typ}$  : La transmittance optique typique dans le visible ;  $\mu_H^{typ}$  : La mobilité typique de Hall ;  $\sigma^{typ}$  : La conductivité typique ;  $p^{typ}$  : La concentration typique des porteurs. [2]

## I.4 L'oxyde de zinc

### I.4.1 Introduction

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semiconducteur de large gap par conséquent, transparent [10, 11]. Une discussion assez détaillée de leurs propriétés importantes est donnée dans ce chapitre. ZnO présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications: varistances (dispositifs électroniques en céramique polycristallins avec des caractéristiques courant - tensions non linéaires) sont employés pour limiter de grandes coupures de tension.[12] ZnO peut également trouver de applications en optoélectronique, cathodoluminescence [13], photoluminescence [14,15], électroluminescence [16]; comme sonde de produit chimique dans la couche mince [17]; et comme matériel piézoélectrique.[18] ZnO montre un grand degré de photoconductivité [2].

### I.4.2 Les avantages principaux de ZnO

Les avantages principaux de ZnO sont les suivants :

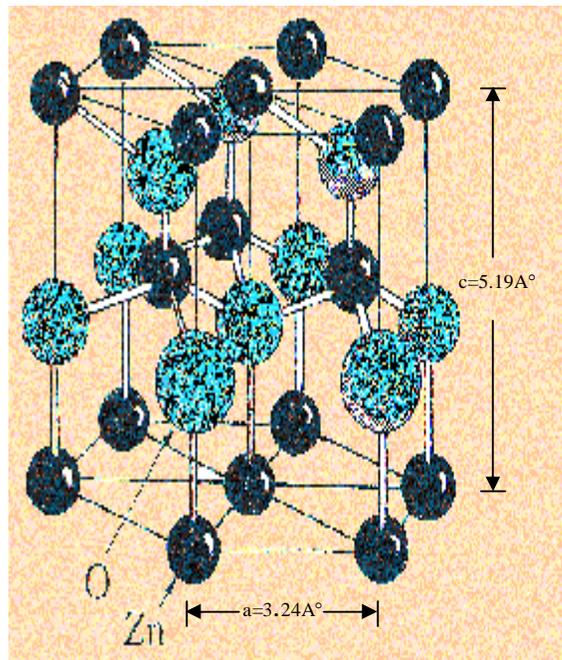
- Effet piézoélectrique élevé ( $e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$ . parmi le plus haut de tous les semiconducteurs).
- Conductivité thermique élevée de  $0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$  (comparés a 0.5 pour la GaAs).
- La plus grande énergie de liaison d'excitons des semiconducteurs 60 meV (émission légère stimulée excitonique jusqu'à 550K).
- La mobilité de dérive sature à des champs plus élevés et des valeurs plus élevées que GaN (attrayant pour les dispositifs à haute fréquence).
- Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350nm.
- Module de cisaillement très grand  $\sim 45.5 \text{ GPa}$  (ce qui indique la stabilité de cristal), par exemple: 18.35 pour ZnSe, 32.60 pour la GaAs, 51.37 pour le silicium.

### I.4.3 Propriétés générales de ZnO

#### I.4.3.1 Propriétés cristallographiques de ZnO

L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline 6mm, Il se cristallise en un réseau hexagonal de type wurtzite, dans lequel les ions d'oxygènes sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygènes (figure I.3).

En fait l'environnement de chaque ion n'est pas une symétrie exactement tétraédrique. Au lieu de cela, la distance entre les proches voisins dans la direction  $c$  est plus petite que pour les trois autres voisins. Ceci est à l'origine de la pyroélectricité du ZnO. Chaque atome de Zinc entouré par quatre atomes d'oxygène et vice-versa. On dit que le nombre de coordination est de 4:4 [19].



**Figure I.3 :** Structure cristalline du ZnO [20]

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

$$\text{O}^{2-} : (0, 0, 0) ; \quad (2/3, 1/3, 1/2).$$

$$\text{Zn}^{2+} : (0, 0, 3/8) ; \quad (2/3, 1/3, 7/8).$$

La maille hexagonale de la structure wurzite se caractérise par trois constantes de réseau  $a$ ,  $c$  et  $u$  ;  $a$  étant le coté d'un losange constituant la base,  $c$  étant le coté parallèle à l'axe  $oz$  et  $u$  est une coordonnée intérieure le long de l'axe  $c$ , qui détermine la position relative des sous réseaux de l'anion  $O^{2-}$  et de cation  $Zn^{2+}$ . la coordonnée  $u$  est définie par la relation suivante :

$$u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2} \quad (I.4)$$

D'après cette relation on remarque que le paramètre  $u$  est sans dimension.

La distance séparant les plans réticulaires d'indices  $(h,k,l)$  est donnée par la relation

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (I.5)$$

Réseau		Hexagonal, Wurtzite
Paramètre de maille		$a = 3,2499 \text{ \AA}$ $c/a = 1,6019$ $c = 5,2060 \text{ \AA}$
Distance entre $O^{2-}$ et $Zn^{2+}$ , les plus proches voisins		Suivant l'axe $c$ $d = 1,96$ Pour les trois autres $d = 1,98$
Rayon Ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	$Zn \text{ neutre} = 1,31 \text{ \AA}$ $O \text{ neutre} = 0,66 \text{ \AA}$
	Liaison ionique	$Zn^{2+} = 0,60 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		$Zn^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$

**Tableau I.4 :** Récapitulatif des caractéristiques de l'oxyde de Zinc [19]

La condition de stabilité de cette structure est donnée par la relation suivante :

$$0.225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad (\text{I.6})$$

Où  $R_a$  et  $R_c$  représentent le rayon de l'anion et celui du cation respectivement.

L'origine de cette condition provient des considérations suivantes ; on a :

□ Pour une structure H.C, on a :

$$R_a + R_c = \frac{3}{8}c, \quad \frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \quad (\text{I.7})$$

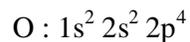
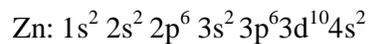
$$2R_a < a \quad (\text{I.8})$$

□ Comme la structure HC dérive de la structure C.F.C. de la blende, on a aussi [19]:

$$\frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad (\text{I.9})$$

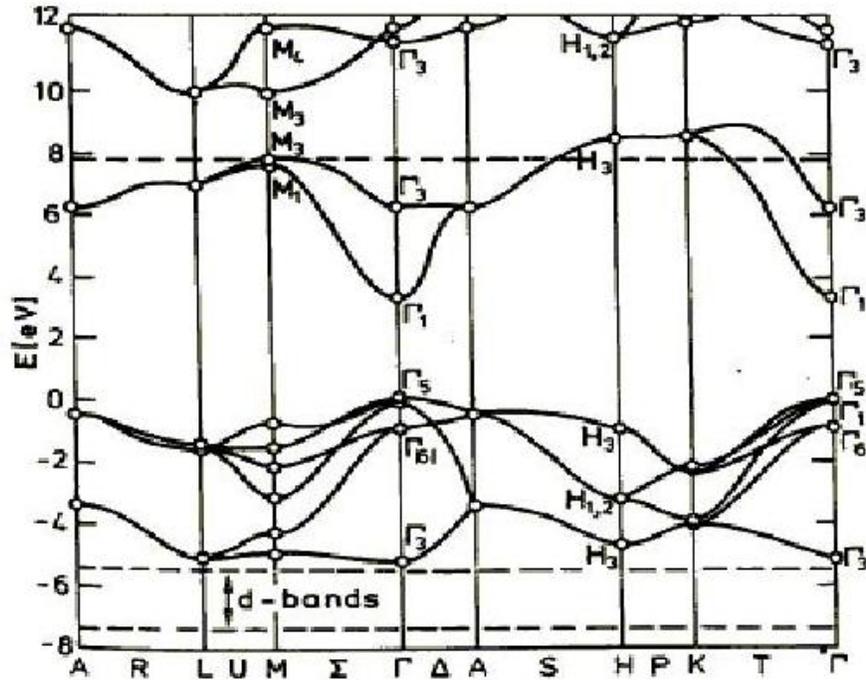
#### I.4.3.2 Structure électronique de bandes

On rappelle que les structures électroniques de l'oxygène et de zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence, les états 4s de zinc constituent la zone de conduction.

La figure I.4 montre l'allure de la structure de bande de ZnO. Il existe six bandes résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s de Zn.



**Figure I.4:** Structure de bande de ZnO en utilisant le pseudo potentiel de  $O^{6+}$ . La référence de zéro correspond au maximum de bande de valence [21].

La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap directe, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.2eV [19].

#### I.4.3.3 Propriétés électriques de ZnO

En général le ZnO est un semi conducteurs de type n, la grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stoechiométrie (ou défauts dans la structure) [19].

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau à gap direct [22]. Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap; Srikant et Clarke [23] réclament que le gap d'énergie à la température ambiante de ZnO est de 3.3 eV, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3.15 eV explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement 3.2 eV) est souvent rapportée. Ainsi, le gap à la température ambiante de ZnO peut être placé dans la gamme 3.2 à 3.3 eV [2].

La conductivité élevée ( $> 5000 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [24]. Les mobilités rapportés des électrons dans les couches minces ZnO sont typiquement de l'ordre  $\sim 20$  à  $30 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  [25, 26, 27]; par contre la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est  $\sim 200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  [22,28].

La déviation à la stœchiométrie peut être due aux vacances d'anions ou à un excès de cations en position interstitielle. La nature exacte des défauts de structure dans la plupart des cas est encore incertaine.

La réaction de formation de ZnO stœchiométrique :

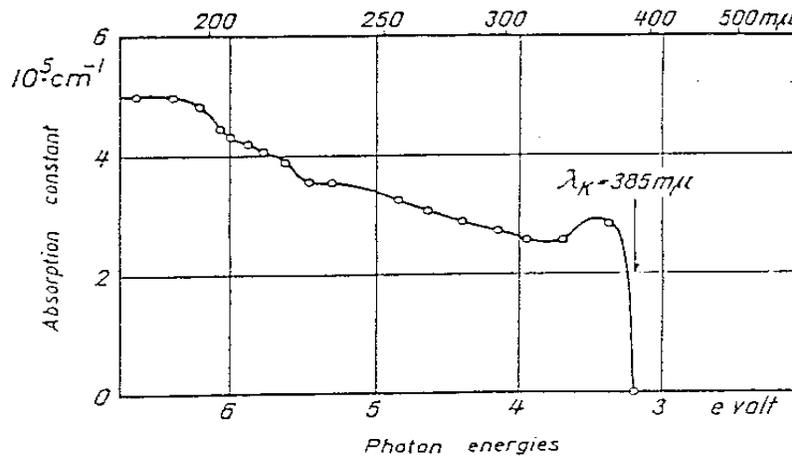


Actuellement, la conductivité de type p a été obtenue par T.Aoki et al [29], ce qui était impossible avant [19].

#### **I.4.3.4 Propriétés Optiques**

La transparence optique du ZnO dans les régions visibles et proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son large gap ( $E_g = 3.3 \text{ eV}$ ), le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet.

La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption. On observe une montée abrupte dans le coefficient d'absorption aux environs de  $\lambda = 385 \text{ nm}$  ( $E_g = 3.3 \text{ eV}$ ), comme on le voit sur la figure I.5 ci-dessous :



**Figure 1.5:** Le spectre d'absorption à la température ambiante, après recuit [19]

#### I.4.3.5 Photoconductivité

L'oxyde de zinc (ZnO) a été connu pour montrer une photoconductivité grande irrégulièrement et persistante. On peut observer le changement de la conductivité près de sept ordres de grandeur sous l'illumination UV; le retour à l'équilibre peut prendre des jours après que l'illumination a été enlevée. [30, 31].

Le photoréponse observé de ZnO se compose généralement de deux composants. Le premier est une réponse photoconductrice assez typique, rapide, et reproductible, tandis que la seconde est une réponse beaucoup plus lente qui dépend fortement du gaz ambiant et de la pression pendant la mesure de photoréponse, sur des conditions de traitement, et sur l'histoire du film. Le premier processus est la photoconductivité typique, où le rayonnement UV produit des paires électron – trou, de ce fait la densité de porteurs libres augmente. Le deuxième processus est presque toujours attribué à la sorption chimique et au photodesorption de l'oxygène sur la surface de film et/ou joints de grain, entraînant la modulation de la surface et/ou les régions de déplétion de joints de grain et une modulation correspondante de la charge piégée pour libérer les charges dans le film. [30, 31, 32, 33].

Le processus chimisorption/photodesorption de l'oxygène procède comme suit : les molécules ou les atomes adsorbés de l'oxygène sur la surface ou aux joints de grain dans le film piège les électrons (porteurs majoritaire). La charge négative résultante de l'espace induit une région de déplétion positive de charge dans le volume adjacent, de ce fait réduisant

Toute la densité libre de porteur et de conductivité du film. Quand l'illumination UV crée la paire électron-trou, les trous (porteur minoritaires) sont drainés par le champ de région de déplétion sur la surface et aux joints de grain où ils sont piégés près de l'oxygène chimisorbé. Ainsi, l'oxygène chimisorbé revient à un état adsorbé, et peut désorber (photodesorption) de la surface si le gaz ambiant est favorable (e.g: faible pression partielle d'oxygène). Lors du déplacement du rayonnement UV, les trous libres recombinaient avec les électrons libres, laissant une concentration en équilibre des électrons libres dans le volume. L'oxygène adsorbé commence à piéger des électrons, reforme de régions de charge d'espace, et les diminutions de conductivité à sa valeur d'équilibre. Clairement ce processus dépend fortement du gaz ambiant, comme pression partielle de l'oxygène influencent directement à la densité adsorbée de l'oxygène.

La nature persistante de cette photoconductivité est due à deux processus lents qui doivent se produire pour renvoyer le film à l'état d'équilibre (obscurité) de conductivité: l'adsorption/désorption de l'oxygène sur la surface et aux joints de grain, et la diffusion des électrons du volume à travers la surface et les régions de déplétion des joints de grain pour accomplir la sorption chimique de l'oxygène adsorbé. Sur la surface du film, l'oxygène qui a piégé un trou sous l'illumination UV peut rapidement désorber (selon la pression partielle de l'oxygène) de ce fait exigeant le remplacement par l'adsorption dans le renvoi à l'état (obscurité) de conductivité d'équilibre (l'oxygène adsorbé aux joints de grain dans le film peut être en faible quantité pour désorber en piégeant un trou, dû aux contraintes physiques). Deuxièmement, quand la densité de l'oxygène chimisorbé augmente, le champ de région de déplétion gênant la diffusion d'électron aux surfaces et aux joints de grain augmente aussi ; il en résulte un taux lent et décroissant de sorption chimique indépendamment du taux d'adsorption de l'oxygène [2].

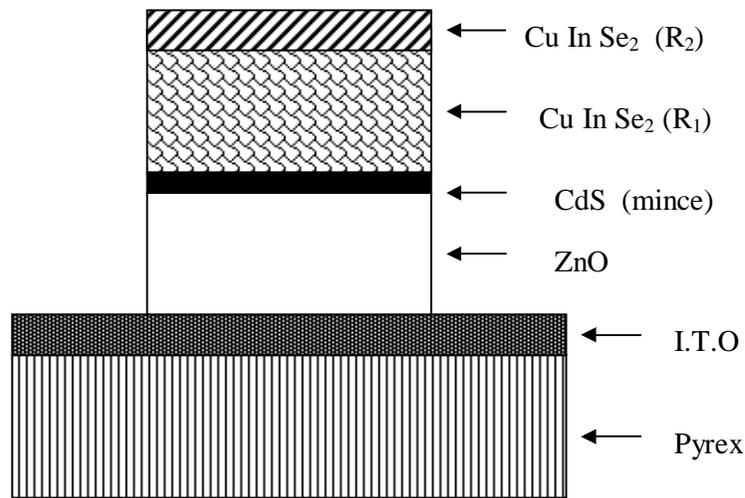
## I.5 Les applications de ZnO en couche mince

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles de recevoir des nombreuses applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique.

### I.5.1. Application aux photopiles solaires

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

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



**Figure I.6 :** Coupe de la cellule  $CuInSe_2 (R_2/R_1)/CdS (mince)/ZnO/I.T.O/Pyrex$ .

Cette cellule solaire est composée d'un empilement des couches déposées suivant l'ordre suivant :

Une électrode transparente et conductrice d'I.T.O (oxyde d'indium dopé étain) est déposée sur une lame de pyrex qui est utilisée comme contact arrière.

Ensuite une couche d'oxyde de zinc " ZnO " non dopée ou dopée à l'Al ou à l'In est déposée sur la couche d'I.T.O.

Pour former la jonction, on dépose le  $CuInSe_2$  en deux étapes :

- Une première couche  $R_1$  de grande résistivité ( $\rho = 10 \text{ K}\Omega \text{ cm}$  ;  $e = 1 \text{ à } 1.5 \text{ }\mu\text{m}$ ) formant l'hétérojonction avec le CdS mince.
- Une deuxième couche de faible résistivité ( $\rho = 10^{-1} \text{ }\Omega \text{ cm}$  ;  $e = 0.8 \text{ à } 1 \text{ }\mu\text{m}$ ) permettant la prise de contact et jouant le rôle de miroir pour les porteurs minoritaires [19].

Par rapport à la photopile type CdS/CuInSe<sub>2</sub>, l'introduction de ZnO permet un élargissement de la fenêtre. Ceci va permettre un accroissement du courant de court circuit.

L'augmentation du photocourant provient du fait que :

- Ø ZnO transmet les photons dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 520nm et 380 nm jusqu'au CuInSe<sub>2</sub> alors que normalement ils sont absorbés dans le CdS épais.
- Ø ZnO réduit les pertes par réflexion au delà du spectre visible.

Plusieurs facteurs limitent le photocourant et notamment :

- Ø les réflexions optiques
- Ø l'absorption optique non désirée dans la couche frontale
- Ø l'absorption optique incomplète dans la couche absorbante
- Ø la collecte incomplète des porteurs minoritaires

Pour y remédier, il faudrait :

- Ø améliorer la structure et la conductivité de la couche frontale transparente de ZnO, afin de réduire les pertes par réflexions et par absorption parasite.
- Ø Réduire l'épaisseur de la couche absorbante de CuInSe<sub>2</sub>
- Ø Utiliser un réflecteur arrière ce qui susciterait l'absorption des photons dans la région active du composant.

Améliorer la durée de vie des porteurs minoritaires et/ou utiliser des miroirs (par exemple : BSF : champ de surface arrière) pour les porteurs minoritaires, ce qui devrait augmenter la réponse vers les grandes longueurs d'ondes.

### **I.5.2 Applications optoélectroniques dans les régions visibles et UV**

Depuis plusieurs années, un effort de recherche important a été développé dans les domaines des applications des semiconducteurs à large bande interdite tel que le ZnO en optoélectroniques. Les principaux objectifs sont la réalisation de détecteurs ultraviolets UV et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. Cependant, l'enjeu du développement des émetteurs bleus est considérable puisque l'émission bleue est le dernier élément nécessaire en émetteur solide à la reconstitution de la lumière blanche. Les films de ZnO peuvent alors trouver des applications dans les affiches couleurs sur écrans plats. D'autre part, le développement de laser bleus et UV permet de réduire le diamètre de focalisation du faisceau émis, et donc, la mise au point de tête de lecteurs capables de lire des données stockées en grande densité [19].

L'énorme potentiel pour l'usage de ZnO dans les applications optoélectroniques peut être expliqué dans le tableau I.4

matériau	Structure cristalline	paramètres de la maille		Energie de gap (eV)	Energie de cohésion (eV)	Energie de fusion (eV)	Energie d'excitons (eV)
		A (Å)	C (Å)				
ZnO	Wurtzite	3.25	5.207	3.37	1.89	2248	60
ZnS	Wurtzite	3.82	6.261	3.8	1.59	2103	30
ZnSe	Zinc blende	5.66		2.7	1.29	1793	20
GaAs	Zinc blende	5.65		1.43	-	-	4.2
GaN	Wurtzite	3.19	5.185	3.39	2.24	1973	21
6H-SiC	Wurtzite	3.18	15.117	2.86	3.17	>2100	-

*Tableau I.4 : La comparaison des principales propriétés des composés semiconducteurs*

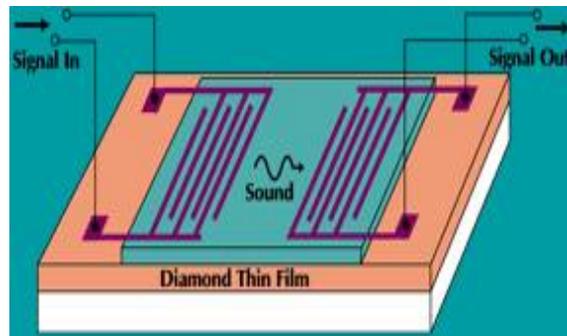
### I.5.3 Optoélectronique dans les hétérostructures à base de ZnO

Le formidable essor des filières industrielles assises sur le développement de la microélectronique et de l'optoélectronique repose sur une seule propriété de l'électron : sa charge électrique. L'autre caractéristique de l'électron, son spin, est utilisée pour le stockage d'information par des matériaux magnétiques, mais elle a été jusqu'à présent complètement ignorée dans les semiconducteurs. Un important effort de recherche se développe actuellement afin d'utiliser simultanément la charge et le spin de l'électron. L'espoir est de réaliser l'intégration simultanée des capacités de stockage et de traitement de l'information, mais aussi d'exploiter, à terme, la nature quantique de l'état de spin pour l'intégration ultime conduisant à l'ordinateur quantique. Les matériaux semiconducteurs magnétiques sont particulièrement bien adaptés pour cette application.

Les prédictions théoriques les plus récentes montrent que des alliages semi-magnétiques à base de ZnO pourraient être ferromagnétiques avec  $T_C > 300K$ . Ce résultat, s'il était observé expérimentalement, ouvrirait ainsi la voie extrêmement prometteuse de l'injection de courants de spins polarisés dans des hétérostructures semiconductrices non-magnétiques [34].

#### I.5.4. Applications piézoélectriques

Les matériaux piézoélectriques sont des composés particulièrement intéressants en électronique, notamment dans les filtres à ondes acoustiques de surface SAW (Surface Acoustic Wave). Des filtres ont été développés avec des matériaux conventionnels. Le schéma de principe d'un tel filtre est présenté sur la figure I.7. Le signal électrique d'entrée génère une déformation qui devient une onde progressive dans un matériau piézoélectrique recouvert avec des électrodes interdigitées et lithographiées en surface. Cette onde de déformation se propage à la vitesse du son vers l'extrémité opposée et engendre, par effet piézoélectrique inverse, une tension qui est la réplique de la tension d'entrée. L'effet filtre apparaît dans le fait que seuls sont propagés les signaux ayant une fréquence dans une bande de fréquence. Elle est centrée sur une fréquence moyenne  $F = V / \lambda$  où  $V$  représente la vitesse du son dans le matériau piézoélectrique et  $\lambda$  la distance interdigit de l'entrée. Avec les matériaux conventionnels tels que le quartz, le niobate de lithium ( $\text{LiNbO}_3$ ) ou l'oxyde de zinc, la vitesse du son varie de 2500 à 4500 m/s. La fréquence centrale  $F$  du filtre est de l'ordre de 2,5 GHz. Pour aller au-delà, les chercheurs ont imaginé de générer l'onde acoustique de déformation dans un matériau piézoélectrique et la faire propager dans le diamant qui présente une vitesse de propagation du son deux à trois fois plus élevée que dans les matériaux piézoélectriques conventionnels. En utilisant du  $\text{ZnO}$  ou du  $\text{LiNbO}_3$  sur du diamant CVD, la vitesse du son équivalente est de l'ordre de 10000 m/s. L'énergie transmise dépend fortement du couplage à l'interface entre les deux couches actives. La dimension d'un tel filtre est de l'ordre de quelques centaines de microns [35, 36].



**Figure I.7 :** Filtre à ondes acoustiques de surface utilisant un film piézoélectrique ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ) sur un film de diamant CVD polycristallin déposé sur un substrat de silicium[19]

**Conclusion**

Le ZnO en films minces sera le matériau du 21<sup>ème</sup> siècle, car il représente, grâce à ses propriétés uniques, le matériau ultime. Ces propriétés optiques et électriques font de lui un sérieux candidat pour plusieurs applications spécialement les structures optoélectronique et transducteurs.

*« La pensée n'est qu'un éclair dans la nuit. Mais c'est cet éclair qui est tout »*

**Henri Poincaré**

**Chapitre II :**

**Techniques d'Elaboration des Couches Minces et  
Méthodes de Croissance**

*« Je ne sais ce que des principes, sinon des règles qu'on prescrit aux autres pour soi »*

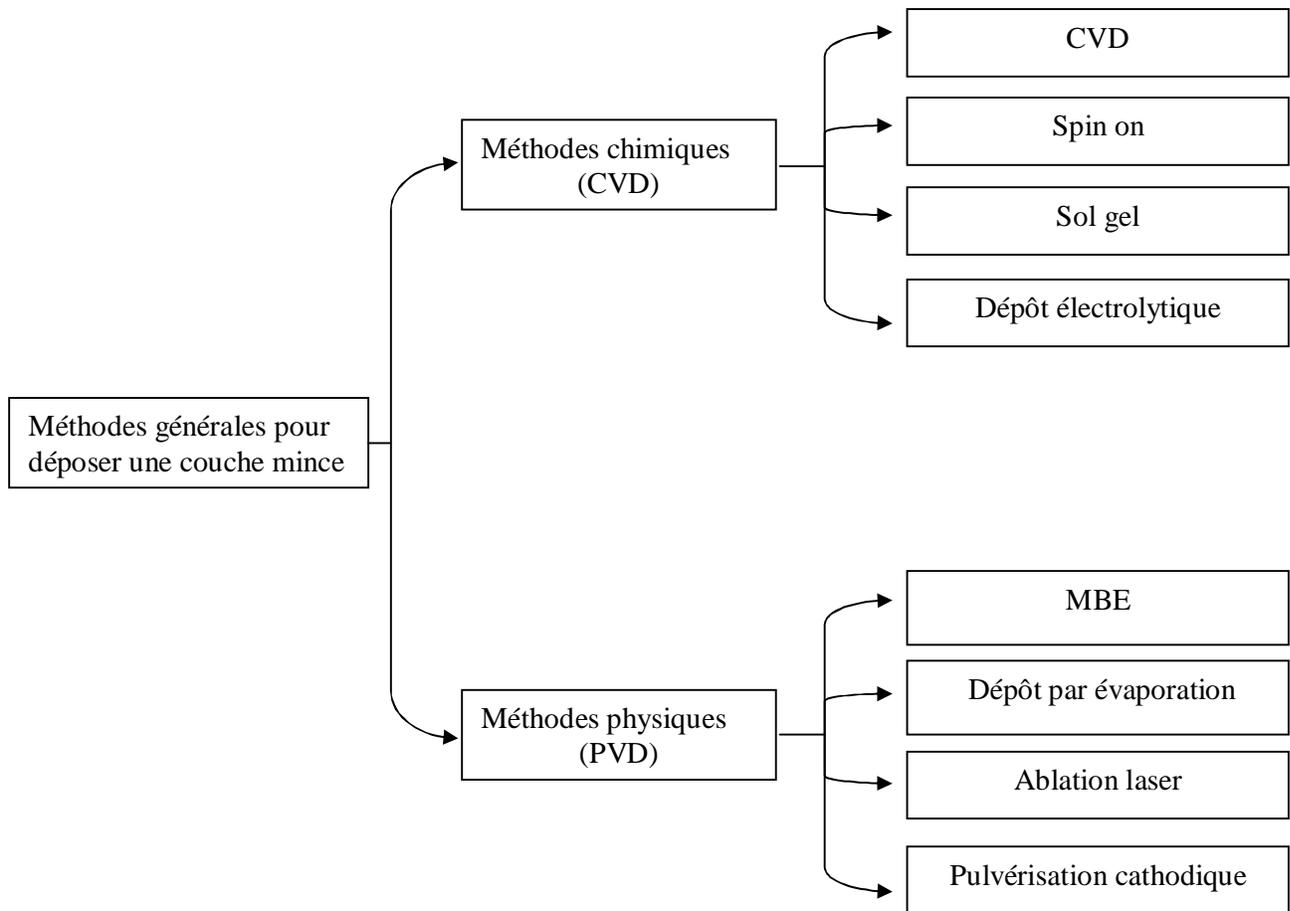
**Diderot**

## II.1 Introduction

Dans ce chapitre on s'intéresse aux méthodes de préparation des couches minces. On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces : les méthodes physiques PVD (Physical Vapor Deposition), telles que la pulvérisation ou l'évaporation, et les méthodes chimiques, comme la CVD (Chemical Vapor Deposition).

Les méthodes physiques sont en général utilisées dans la recherche, alors que les méthodes chimiques sont utilisées dans l'industrie, car ces méthodes permettant d'obtenir de films de meilleure qualité et avec une vitesse de dépôt plus grande. Dans ce qui suit nous donnons le principe des techniques utilisées. [1]

La classification de méthodes est présentée sur le schéma de la figure suivante :



**Figure II-1** : méthodes générale de dépôt de couches minces

## II.2 Notion de couche mince

Par principe une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est en effet liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites (les surfaces) dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnalité sera prononcé, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

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

Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante: une couche mince est anisotrope par construction. [2]

### II.3 Principe de dépôt de couches minces

Pour former une couche mince sur une surface solide (substrat) les particules du matériau du revêtement doivent traverser un milieu conducteur jusqu'à un contact intime avec le substrat.

A l'arriver du substrat une fraction de la particule de revêtement adhère (grâce aux forces de Van der Waals) ou réagissent chimiquement avec le substrat.

Les particules peuvent être des atomes, molécules, ions ou fragment de molécules ionisé. Le milieu de transport peut être solide, liquide, gaz, ou le vide.

**A/ Solide :** dans cette situation le substrat est en contact avec le solide, seuls les particules qui diffusent du solide vers le substrat forment une couche. Souvent il est très difficile d'obtenir des films minces par contact entre solides exemple : la diffusion de l'oxygène de la silice pour former une couches mince  $\text{SiO}_2$  sur un substrat de silicium.

**B/ Milieu liquide :** il est facilement utilisable que le premier cas, car le matériau est plus versatile dans cet état (épitaxie en phase liquide, et électrochimique, sol gel).

**C/ Gaz ou vide :** dépôt CVD la différence entre le milieu gazeux et le vide est le libre parcours moyen des particules.

Il n'existe pas une méthode standard de dépôt de couche mince qui peut être utilisée dans les différentes situations. La préparation de substrat est souvent une étape très importante pour les dépôts de couche mince afin d'obtenir une bonne adhésion.

Pour caractériser les différents processus de dépôt il faut spécifier les paramètres suivants :

- 1- le milieu transporteur (solide, liquide, gaz ou vide).
- 2- La nature des particules de revêtement (atomes, molécules, ions).
- 3- La méthode d'introduction du matériau de revêtement dans le milieu (mélange, dissolution, évaporation, réaction sur une des électrodes).
- 4- La nature de la réaction sur la surface de substrat (condensation, réaction chimique, implantation).

Dans le tableau II.1 sont résumés, le milieu transporteur, particules de revêtement, méthode d'injection et la surface de réaction de chaque technique de dépôt avec un exemple.

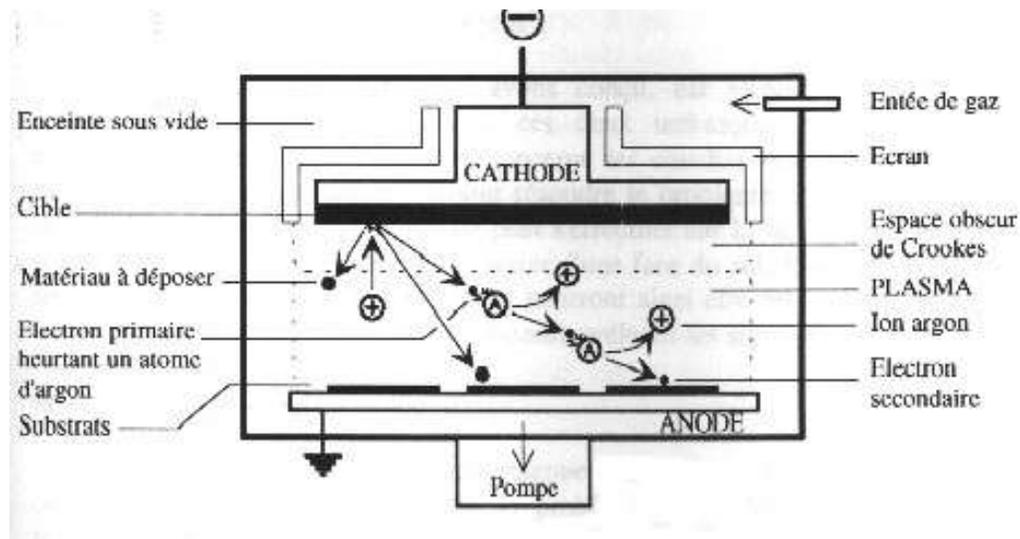
Processus	Exemple	Milieu	Particules de revêtement	Méthode d'injection	Surface de réaction
Oxydation	SiO <sub>2</sub> /Si	Solide	Atomes	Diffusion	Réaction chimique en surface
Spray	ZnO/verre	Air	Molécules	Pré mélange	Réaction chimique en surface
CVD	Tungstène/verre	Gaz	Molécules	Pré mélange	Réaction chimique en surface
Evaporation	Al/verre	Vide	Atomes	Chauffage	Condensation
Pulvérisation	Ag/Si	Gaz	Atomes	Bombardement de la cible	Condensation
Peinture		Liquide	Molécule	Dissolution	Evaporation du solvant
Epitaxie en phase liquide	GaAs	Liquide	Molécules/ Atomes	Le liquide	Croissance cristalline
MBE	GaAs	Vide	Molécules /Atomes	Chauffage	Condensation
Dépôt par faisceau d'ion	BN/silicium	Vide	Ions	plasma	Condensation

*Tableau II.1 : principe de dépôt pour différentes méthodes de dépôt [3]*

## II.4 Les méthodes physiques

### II.4.1 La pulvérisation cathodique

Le principe de base de la pulvérisation cathodique est de bombarder une cible qui est introduite dans une enceinte à vide, sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur et de dimensions sensiblement égale à celle de la pièce à recouvrir. Cette cible est fixée sur une électrode refroidie (la cathode) ; le bombardement de la cible se fait à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) afin de pulvériser les atomes constituant la cible. Ces atomes pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode (c'est une électrode qui est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques millimètres). Une tension de quelques kV appliquée entre l'anode et la cathode entraîne une décharge autoentretenue si la pression de gaz est suffisante (10 à 500 mTorr). Autour de ce dispositif de base peuvent se greffer d'autres fonctions qui permettent d'augmenter l'efficacité de la méthode de dépôt. Le schéma de principe de la pulvérisation cathodique est présenté sur la figure II.2, c'est une diode plane qui possède une cathode de diamètre variant entre 10 et 30 cm tandis que la distance cathode anode se situe entre 5 et 10 cm.



*Figure II.2 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique [2]*

Selon la nature de la tension appliquée entre les deux électrodes (cible et substrat) et la configuration géométrique on distingue les modes suivants:

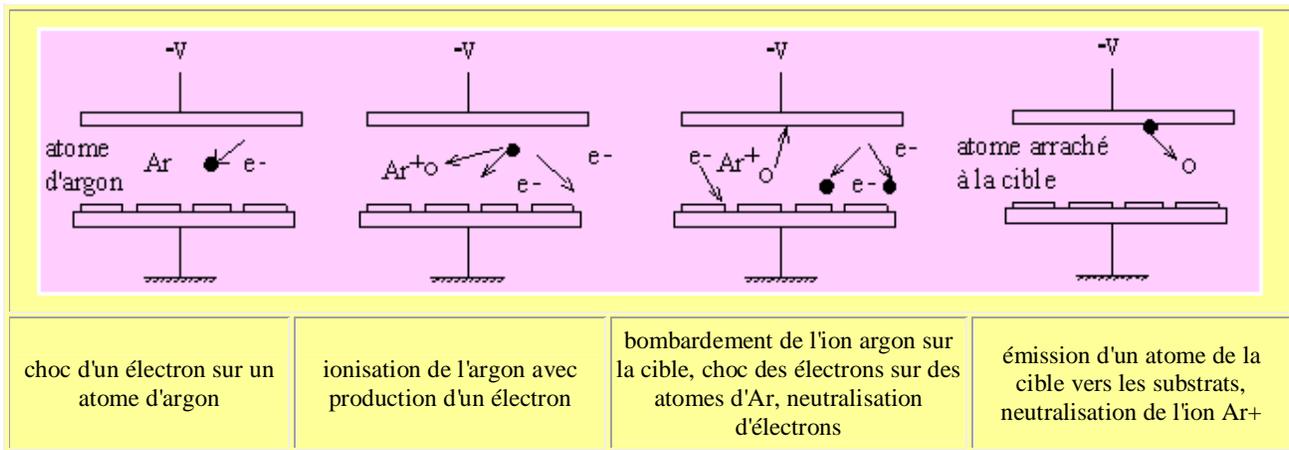
- 1- Le procédé D.C (pulvérisation cathodique diode) ou la tension appliquée est une tension continue. Ce procédé est appliqué exclusivement pour la préparation des couches minces.
- 2- le procédé radiofréquence R.F (pulvérisation cathodique radio fréquence), pour lequel on applique une tension radiofréquence, qui permet de pulvériser des isolants contrairement aux procédés précédents. Le grand intérêt de la pulvérisation cathodique est sa capacité à synthétiser rapidement un grand nombre d'échantillons de caractéristiques variables. Notons qu'il est maintenant possible, en diminuant la pression dans les enceintes, et en diminuant la vitesse de croissance, d'obtenir dans certains cas des dépôts épitaxiaux.
- 3- le procédé triode, qui inclue une source auxiliaire d'électrons et permet de travailler avec des pressions de gaz plus faibles (0,1 mTorr).
- 4- Le procédé magnétron, pour lequel des aimants permanents distribués autour de la chambre permettent de créer un confinement magnétique du plasma et par là même d'augmenter le rendement d'ionisation des électrons qui effectuent alors des trajectoires hélicoïdales. [1]

Une grande partie du potentiel électrique appliqué entre l'anode et la cathode est consommée dans l'espace obscur de Crookes au voisinage de la cathode. L'épaisseur de celui-ci varie de 1 à 4cm selon la pression et la densité de courant. Par conséquent, Si la pression résiduelle dans l'enceinte est comprise entre 1 Pa et  $10^2$  Pa, un champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel cette ionisation apparaît sous forme d'un nuage luminescent, localisé entre les deux électrodes. C'est ce phénomène que l'on observe dans les tubes fluorescents. Au même moment, un courant électrique s'établi entre les deux électrodes : le gaz résiduel est devenu conducteur, il contient alors :

- Des électrons, qui sont attirés par l'anode.
- Des ions positifs qui sont attirés par la cible (cathode).

Si on place une pièce devant la cible, on observe que cette pièce se recouvre progressivement d'une couche du même matériau que celui de la plaque constituant la cible. Le dépôt est dû à la condensation d'atomes provenant de la cible, expulsés de celle-ci sous l'effet de l'impact d'ions positifs (généralement des ions d'argon  $\text{Ar}^+$ ) contenus dans le gaz luminescent, et attirés par la cible du fait de sa polarisation négative. [4]

Lorsqu'un ion heurte la cible soit il est réfléchi (probablement il repart neutre), soit il peut causer l'éjection d'un électron, ce phénomène est connu sous le nom d'émission secondaire. Cette émission fournit le plasma en électrons énergétiques qui ionisent plus efficacement le gaz. L'électron secondaire émis acquiert souvent l'énergie de l'ion qui l'a produit. Comme il peut y avoir une série de collisions avec le réseau de la cible qui s'achèvera par une éjection d'atome qui sera recueillies sur le substrat, placé en face de la cible, et sur lequel elle forment une couche mince [5]. Toutes ces étapes sont présentées sur la figure II.3.



**Figure II.3 :** Schéma montrant les différentes interactions à l'intérieur d'un plasma lors du processus de dépôt par pulvérisation. [2]

### II.4.2 Dépôt par évaporation

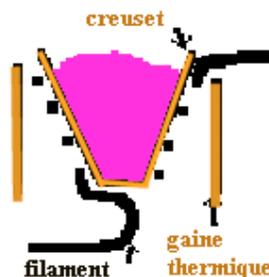
La technique la plus courante consiste à évaporer le matériau à déposer en le portant à une température suffisante. Dès que la température de liquéfaction est dépassée, il se trouve que la pression de vapeur du matériau est sensiblement supérieure à la pression résiduelle dans l'enceinte. Alors des atomes du matériau s'échappent et se propagent en ligne droite. Dans leurs trajets les atomes peuvent rencontrer soit une surface solide (substrat, paroi de l'enceinte) soit un atome ou une molécule se déplaçant dans l'espace. Dans le cas de rencontre d'une surface, il y aura séjour de l'atome sur la surface avec échange d'énergie et si la surface est sensiblement plus froide que l'atome il y a condensation définitive. La rencontre d'une molécule résiduelle se traduit généralement par une déviation de l'atome évaporé. Il est donc indispensable que la pression dans l'enceinte soit suffisamment faible pour que la probabilité de rencontre d'un atome résiduel soit quasi nulle, par ailleurs la réduction de la pression réduite aussi la température d'évaporation elle est liée à la pression par la relation suivante:

$$\ln P_s = a - (b/T_s) \quad (\text{II.1})$$

Cela est réalisé dans les systèmes courants dès que la pression est de l'ordre de  $10^{-6}$  Torr car alors le libre parcours moyen d'un atome dans l'enceinte est statistiquement supérieur aux dimensions de celle-ci.

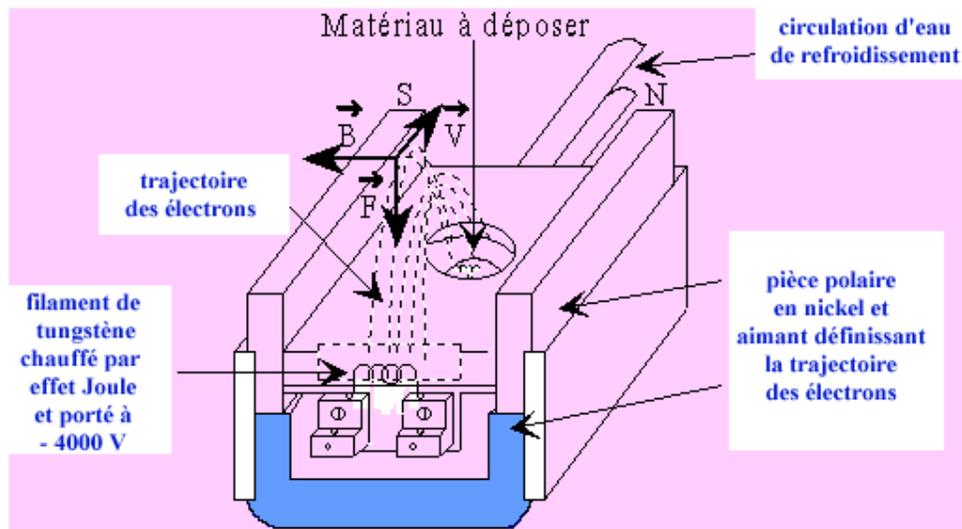
On utilise les faibles pressions pour les raisons suivantes:

- Éviter la contamination des films obtenus.
- Réduire la trajectoire d'évaporation en minimisant les chocs avec les molécules résiduelles.



*Figure II.4 : Creuset d'évaporation thermique*

La procédure de chauffage du matériau à évaporer peut être réalisée de plusieurs façons qui seront choisies en général en fonction de critères de qualité du résultat attendu. On note fréquemment l'emploi d'un creuset chauffé (comme de la figure II.4) par effet joule, limité aux matériaux s'évaporant à relativement basse température (et en tout cas très en dessous du point de fusion du creuset qui sera souvent en alumine frittée, tungstène, molybdène, et parfois en graphite ou en oxyde de béryllium).



*Figure II.5 : Principe du canon à électrons*

Une seconde technique consiste à user d'un canon à électrons à déflexion électromagnétique permettant en théorie l'évaporation de tout matériau (même très réfractaire) sans risque de pollution par le support (figure II.5). Notons que le faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène est focalisé ponctuellement sur le sommet de l'échantillon à évaporer. On condense ainsi jusqu'à 2 kW de puissance sur un volume inférieur au  $\text{mm}^3$ . Le matériau repose en pratique sur une nacelle de cuivre refroidie par une circulation d'eau afin d'éviter qu'elle ne s'évapore également. En jouant sur la tension d'accélération des électrons et sur le champ magnétique, il est aisé de déplacer le point d'impact du faisceau d'électrons. On dispose alors de la possibilité de déposer plusieurs matériaux différents placés dans des emplacements séparés sur la nacelle.

Une troisième technique plus récente use d'un faisceau laser focalisé sur le matériau à évaporer. L'intérêt de cette technique est que, à l'inverse des deux précédentes, la source principale d'énergie thermique est externe au système à vide et ne provoque pas d'effets secondaires de dégazage, dus au rayonnement d'un filament chauffant porté à 2000°C ou plus à l'intérieur de l'enceinte[2].

### II.4.3 L'Épitaxie par Jets Moléculaires

La technique MBE (Molecular Beam Epitaxiel) est une technique qui permet de réaliser des dépôts monocristallins. Cette technique a été développée pour la croissance des semi-conducteurs (Si, GaAs, CdTe, ZnSe, ...) car elle permet de réaliser des homo-épitaxies (matériau A sur support A) à basse température (400-600°C pour Si) contrairement à la CVD (1000°C). On élimine ainsi les problèmes de diffusion des dopants par exemple. En outre, les basses températures d'épitaxie impliquent de travailler avec des vitesses lentes (qq. Å/S) afin de laisser le temps aux atomes arrivant à la surface de migrer par diffusion de surface vers des sites cristallographiques. Pour obtenir des films purs, compte tenu de ces vitesses lentes, il est donc nécessaire de travailler avec des vides très poussés, appelé UHV ( Ultra-High-Vacuum), à savoir  $10^{-10}$  Torr classiquement. Le principe des dépôts est très simple : il suffit d'évaporer le matériau que l'on veut déposer en le chauffant par effet joule (fil résistif), par rayonnement (cellule de Knudsen) ou par bombardement électronique (canon à électrons). En outre, sous UHV, le libre parcours moyen parcouru par un atome est très grand (de l'ordre de 106 m à  $10^{10}$  Torr), ce qui implique que les flux d'atomes évaporés sont directionnels, les atomes se déplaçant en ligne droite sans aucun choc avant de se déposer sur le substrat. C'est pour cette raison qu'on parle de jets moléculaires ou atomiques. En outre, étant donné les faibles pressions (on devrait alors plutôt dire flux converti en pression), la théorie cinétique des gaz est tout à fait appropriée pour calculer les flux. Un tel vide impose de grosses contraintes (problème des frottements mécaniques sous UHV, dégazage, transfert des échantillons) qui rend cette technique lourde et demandant un savoir-faire important. Néanmoins, cette technique permet de réaliser couramment des hétéro-épitaxies (dépôt de B sur un support A différent), compte tenu des faibles températures d'épitaxie qui éliminent le mécanisme d'inter diffusion de A et B (contrairement à la CVD). De plus, on dispose d'un grand nombre de moyens de caractérisation in situ qui permettent de contrôler avec une grande précision la qualité chimique (Auger, XPS), et structurale (LEED, RHEED) des dépôts.

Cette technique, comme la pulvérisation cathodique, est couramment utilisée pour la synthèse de couches minces magnétiques [1].

L'Épitaxie en phase liquide qui est une variante de la MBE, dans cette méthode, le substrat est plongé dans un bain de composition adéquate à une température voisine de la température de fusion du matériau déposé. Belt et al [6] ont obtenu des films supraconducteurs d'YBaCuO et de BiSrCaCuO par cette méthode [7].

#### **II.4.4 Ablation laser**

Cette technique est proche de l'Épitaxie par Jets Moléculaires (MBE) puisqu'elle ne diffère de cette dernière que par le moyen d'évaporer le matériau à déposer. On utilise en effet un faisceau laser de forte intensité envoyé sur une cible constituée du matériau que l'on veut déposer sur le substrat. La différence avec la MBE est qu'on évapore alors des amas d'atomes. L'avantage de cette technique réside a priori dans sa capacité à conserver la stœchiométrie d'un alliage constituant la cible. Ce problème est particulièrement critique dans le cas des supraconducteurs à haut  $T_C$ , c'est pourquoi cette technique est surtout utilisée dans ce domaine. En outre, il existe une autre différence importante avec la MBE: dans cette dernière l'énergie des atomes se déposant sur le substrat est uniquement thermique et donc très faible (0,17 eV pour 1000°C) alors qu'elle peut être beaucoup plus importante en ablation laser. La thermalisation des atomes arrivant sur le substrat est donc très différente en MBE qu'en ablation laser, ce qui peut avoir des répercussions importantes sur les mécanismes de croissance [1].

### **II.5 Méthodes chimiques**

#### **II.5.1 Étalement par centrifugation (spin on)**

Cette méthode consiste à déposer une petite quantité de solution diluée du mélange de sels des éléments constitutifs du matériau, par exemple : une solution d'acétate des métaux, sur un substrat en rotation, l'étalement se fait alors par centrifugation, le film est ensuite recuit après séchage [7].

### II.5.2 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat chauffé. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte ou sont placés les substrats.

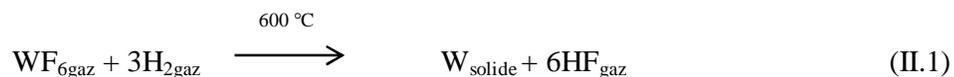
La réaction chimique des composés à la surface génère le produit solide. Cette réaction chimique demande un apport de chaleur du substrat réalisé : soit par effet joule, induction, radiation thermique, ou laser. Les variantes du procédé sont :

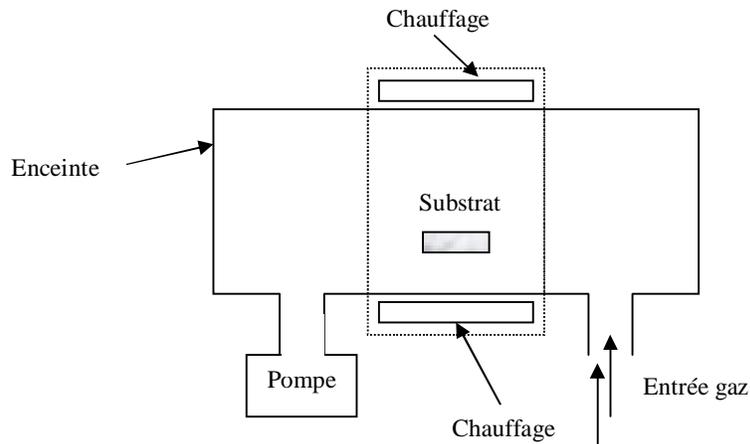
- la basse pression donne des dépôts uniformes sur des objets de formes diverses LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition); c'est le cas de réacteur à paroi chaude qu'il est chauffé directement.
- l'assistance d'un plasma pour obtenir des dépôts à des températures plus basses, ce qui augmente aussi la qualité et de la vitesse de déposition Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) ou Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition (PACVD).
- l'assistance d'un laser permet de localiser sur les pièces différentes zones - le recours aux composés organométalliques OMCVD abaissant considérablement les températures d'obtention du dépôt.
- également l'utilisation de composés inorganiques.

Selon la région chauffée on distingue deux types de réaction CVD :

- a- A paroi chaude (hot wall) dans ce cas toute l'enceinte est chauffée.
- b- A paroi froide (cold wall) seul les substrats sont chauffés.

Le principe de la technique CVD, dans le cas de la paroi chaude, et présenté dans la figure II.6. A titre d'exemple, l'obtention d'une couche de tungstène très réfractaire peut ce faire par la réalisation de la réaction chimique suivante :





**Figure II.6 :** Schéma de principe de principe de dépôt chimique par phase vapeur  
(Four à paroi chaude)

La technique CVD permet le dépôt de métaux, borures, oxydes, nitrures, siliciures. Cette technique utilisée également pour l'obtention de films minces de matériaux : conducteurs, semi-conducteurs ou magnétiques. Le choix des matériaux à déposer est immense, les dépôts multicouches sont possibles, La qualité des dépôts obtenus est bonne, la pièce revêtue peut être de géométrie variable ou complexe. Cependant, elle nécessite des températures élevées (1000 °C) qui peuvent déformer les pièces. Par le CVD assisté par un plasma, par cette méthode les molécules du gaz précurseur sont fragmentées en appliquant une décharge électrique ce qui par conséquent réduit la température de substrat qui ne dépasse pas 500°C. Cependant ce procédé reste onéreux [8].

### II.5.3 Dépôt Electrolytique

Les films doivent être développés sur une cathode en métal, et la grande variété de bains électrolytiques qui sont décrits dans les textes sont visés en donnant un dépôt avec la bonne adhérence, taille appropriée de cristallite pour le but envisagé, et uniformité. Un autre but du bain est pour empêcher les réactions secondaires, mais, néanmoins, cette dernière limite habituellement le taux de la croissance qui peut être obtenue. le type de croissance peut changer du cristal simple ou des agrégats cristallins, le mécanisme de la croissance sont toujours à l'étude.

Le dépôt est régi par la première et la deuxième loi d'électrolyses :

A / le poids de matériel déposé est proportionnel à la quantité de l'électricité passée.

B/ le poids de matériel déposé par la même quantité de l'électricité est en rapport d'équivalent chimique. L'équation qui présente cette loi est donnée par :

$$W = EIT \alpha \quad (\text{II.2})$$

Où :

W est le poids déposé /  $\text{cm}^2$ , E est l'équivalent électrochimique dans  $\text{g} / \text{C}$ , I est la densité de courant, T est le temps et  $\alpha$  l'efficacité courante.

Ce dernier facteur peut varier dans une large limite finie mais, pour les réactions qui sont acceptables pour la croissance, est prévu pour être entre 1 et 0.5. Les équivalents électrochimiques changent plus de deux ordres de grandeur, exemples : l'or ( $2.04 \times 10^{-3} \text{g} / \text{C}$ ) et aluminium ( $0.09 \times 10^{-3} \text{g} / \text{C}$ ).

les taux de croissance obtenus peuvent être très grands, par exemple, 1  $\mu$  de l'argent sera produit dans 1 sec pour une densité de courant de 1  $\text{A}/\text{cm}^2$  (supposant  $\alpha=1$ ), (ce sera équivalent au taux de croissance de 10  $\text{A}^\circ/\text{sec}$  à une densité de 1  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ). L'appareil requis pour la croissance de ces films est extrêmement simple à réaliser [9].

#### II.5.4 Méthode sol gel

Le principe de base du procédé sol- gel (correspondant à l'abréviation de «solution-gélification») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à la température ambiante.

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution.

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique, les biomatériaux. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques [10].

### **II.5.5 Méthode de spray pyrolyse**

Cette méthode repose sur la pulvérisation d'une solution contenant les atomes à déposer, généralement des chlorures ou des nitrates qui sont facilement soluble dans l'eau ou l'alcool. La solution est pulvérisée sur une surface chaude où il se produit une réaction chimique qui permet d'obtenir un film mince après évaporation des produits volatils de la réaction. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique en surface. L'avantage de cette technique est sa simplicité, elle ne nécessite pas de groupement de pompage comme la quasi totalité des méthodes des dépôts de couche mince. Nous revenons en détail sur cette méthode dans le chapitre III vu que nous l'avons utilisé dans notre travail.

## **II.6 -Mécanisme de croissance des couches minces**

### **II.6.1 Introduction**

Tous les procédés de films minces se font en trois étapes :

- La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées
- Le transport de ces espèces vers le substrat
- La condensation sur ce même substrat se fait soit directement soit par

l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide, cette étape passe souvent trois phases : la nucléation, la coalescence puis la croissance.

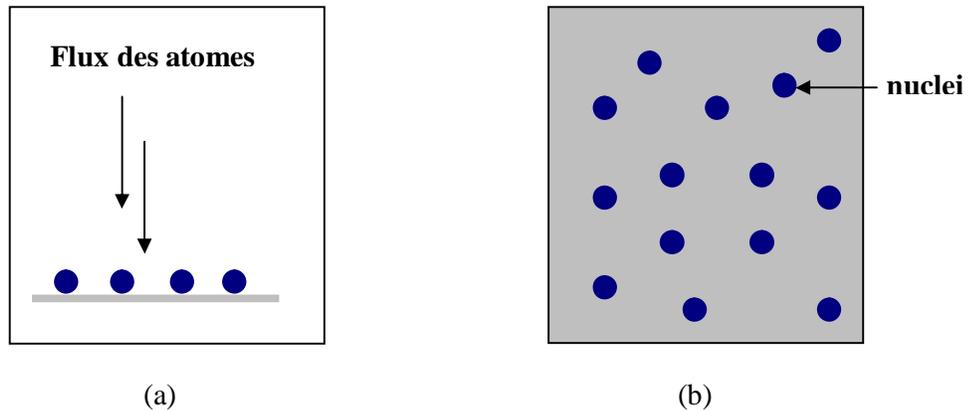
### II.6.1.1 La nucléation

C'est le phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière et qui consiste en l'apparition, au sein d'un milieu donné, de points de transformation à partir desquels se développe une nouvelle structure physique ou chimique.

Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se déplacent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de "clusters".

Ces "clusters" appelés également nuclei, sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie.

L'étape de la nucléation est représentée sur la figure II.7.



**Figure II.7 :** Schéma de la nucléation des couches minces.

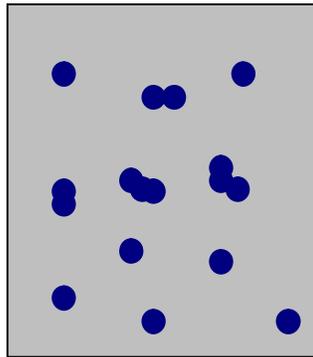
(a) : l'arrivée des atomes sur un substrat.

(b) : la morphologie du substrat.

### II.6.1.2 La Coalescence

Les noyaux croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Celle-ci ainsi que la taille moyenne de ces noyaux aussi appelés îlots dépendent d'un certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, de la diffusion thermique, de la température du substrat, de la topographie et de la nature chimique des substrats.

Un noyau peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées. Il peut également croître perpendiculairement au substrat par apport d'espèces pulvérisées. En général la croissance latérale dans cette étape est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire. La figure II .8 représente la phase de la coalescence.

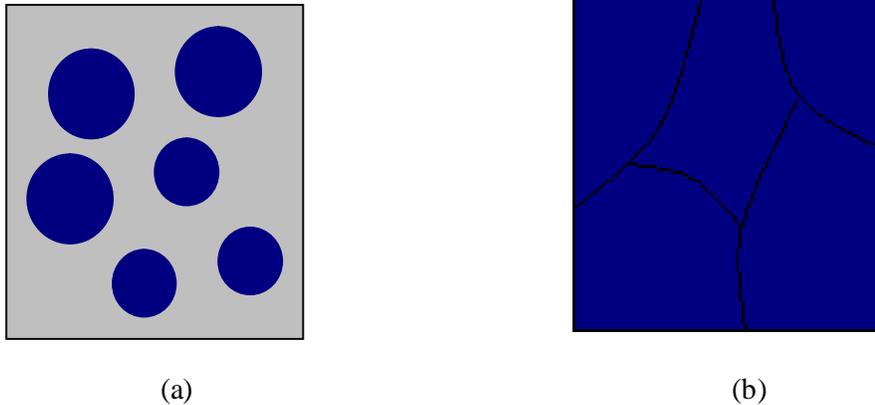


*Figure II.8 : un schéma qui représente la coalescence*

### II.6.1.3 La croissance

La dernière étape dans le procédé de fabrication du film est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus grand possède la terminologie d'agglomération et est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat.

Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous [11].



**Figure II.9 :** la croissance des couches minces  
(a) : étape après coalescence.  
(b) : la croissance.

### II.6.2 Energie de surface, modes de croissance

Lorsqu'on dépose un matériau B sur un support A, le matériau B ne va pas s'étaler obligatoirement pour recouvrir la surface de A. Expérimentalement, trois modes de croissance sont observables : le mode de croissance bi-dimensionnel (2D), où le matériau B se dépose couche atomique après couche atomique sur A, couramment appelé mode de croissance Frank-Van der Merwe, le mode de croissance tri-dimensionnel (3D), où le matériau B pousse en îlots 3D sur A, mode appelé Volmer-Weber, et un mode mixte qui commence par une croissance 2D puis devient 3D au bout d'une certaine épaisseur critique, appelé usuellement mode de croissance Stranski-Krastanov [1]. Tous ces modes sont présentés dans la figure II.10.

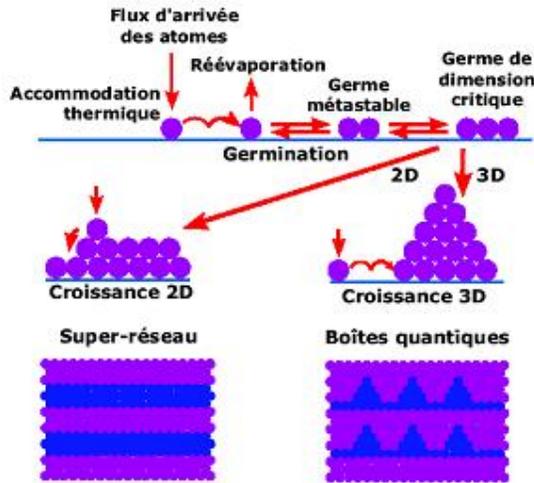


Figure II.10 : les modes de croissance de couches minces [12].

Nous présenterons ici l'état de l'art du point de vue formel qui permet de comprendre ces différents modes de croissance. Nous verrons en fait que l'origine principale provient des énergies de surface de A et B ( $\gamma_A$  et  $\gamma_B$ ) (figure II.11), mais également de l'énergie d'interface entre A et B ( $\gamma_{AB}$ ) et de l'énergie d'adhésion  $\beta$  définie selon la formule de Dupré comme :

$$\beta = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \tag{II.3}$$

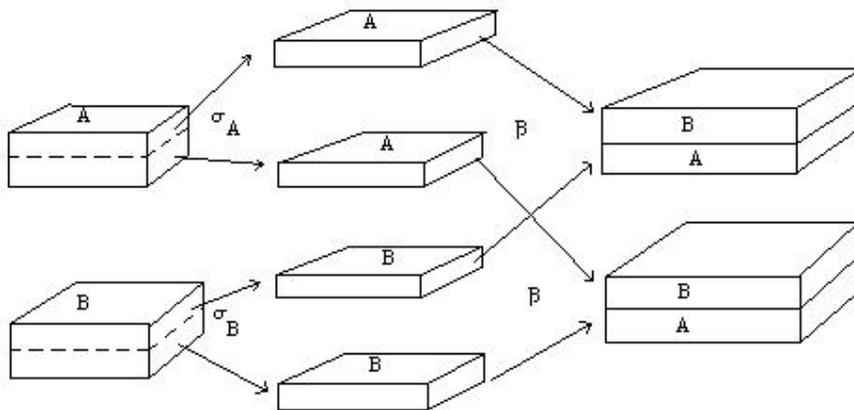


Figure II.11 : Schéma représentant le bilan énergétique [13].

Nous concéderons un état initial constitué du support A et de la phase gazeuse B, et un état final et une partie de B s'est condensée en îlots à la surface de A. En écrivant la différence d'énergie entre l'état final et l'état initial et en minimisant cette énergie, on aboutit à des relations qui nous permettent de prédire que :

- Si la surface de A est inerte pour B,  $\beta=0$ , la nucléation a lieu en phase gazeuse.
- Si la surface de A est réactive sur B,  $\beta > 0$ , la nucléation a lieu à la surface.
- Si  $\beta < 2\gamma_B$  la croissance est alors 3D et ne peut être 2D que si  $\beta \geq 2\gamma_B$ .

Ce dernier critère peut également s'écrire, en remplaçant  $\beta$  par son expression donnée par la formule de Dupré ou la forme décrite par Bauer [14], critère pour déterminer si la croissance est 2D :

$$2\gamma_B - \beta = \gamma_B - \gamma_A + \gamma_{AB} \leq 0 \quad (\text{II.5})$$

Dans la pratique, il est très difficile de déterminer les énergies de surface ou d'interface. De plus, dans cette approche, on ne tient absolument pas compte des contraintes élastiques, qui peuvent jouer un rôle très important. Nous examinerons les modèles récents qui apportent quelques éclaircissements sur le rôle de la contrainte sur le mode de croissance. Enfin, nous verrons que le mode de croissance peut être déterminé expérimentalement en utilisant la diffraction d'électrons en incidence rasante (RHEED) [1].

La diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (Reflection High Energy Electron Diffraction) consiste en un faisceau d'électrons monocinétiques envoyés sur le substrat en incidence rasante et on collecte après l'échantillon l'intensité diffractée par la surface sur un écran fluorescent. Cela donne des informations sur la cristallographie du dépôt. Cette technique détermine le mode de croissance grâce aux oscillations d'intensité observées dans le cas d'une croissance bidimensionnel [13].

### II.6.3 Critère de pseudomorphie : modèle de Frank et Van der Merwe

Jusque là, nous n'avons pas considéré la position des atomes de B par rapport à A. Pourtant, lorsque le matériau B arrive sur la surface de A, il va subir le potentiel de surface de A. En particulier, pour une portion de la surface de A monocristalline, les atomes de B ne vont pas s'arranger n'importe comment. Frank et Van der Merwe [15], ont proposé un modèle simple inspiré du travail de Frenkel et Kontorova [16], qui permet de bien rendre compte des différentes positions adoptées par B sur le réseau de A. On considère une monocouche d'un matériau B déposé sur un substrat A infiniment rigide et de paramètre  $a$ . Les atomes B vont être soumis à deux forces, l'une provenant de la surface de A, qui tendra à positionner les atomes B dans les minima de potentiel de la surface, l'autre provenant du matériau B lui-même, qui aura tendance à adopter le paramètre de sa structure stable non contrainte. La solution du problème s'obtient en faisant le bilan énergétique des forces en présence qui conduit aux résultats suivants : lorsque le potentiel de A est faible par rapport à l'énergie de cohésion de B, on trouve alors des solutions de croissance en vernier : on parle alors de délocalisation. Dans le cas contraire, le matériau B adopte alors exactement le paramètre de A : on parle alors de pseudomorphie ou de localisation.

### II.6.4 Relations d'épitaxie, nucléation, structure

Frank et Van der Merwe (FM) ont implicitement supposé que le matériau B adopte dans le plan de croissance le réseau de surface de A; ce n'est pas toujours le cas [17]. En outre, le modèle précédent prévoit que si le potentiel de A est très faible, le matériau B adopte son paramètre stable dans les conditions normales. Néanmoins, cette approche n'explique pas selon quelle direction cristallographique B va croître. C'est l'énergie de surface qui détermine alors le plus souvent le plan de croissance : comme l'énergie de surface est d'autant plus faible que le plan est dense, on observe des croissances en plan dense, (110) pour la structure cubique centrée ou (111) pour la structure cubique face centrée. Néanmoins, nous verrons que la chimie à la surface peut aussi jouer un grand rôle sur la relation d'épitaxie, notamment dans le cas des oxydes sur les métaux. [1].

C'est l'énergie de surface qui détermine le plan de croissance, d'autant plus la tension de surface est faible le plan est dense, on observe des croissances en plan dense pour la structure cubique centré ou cubique à face centrée par exemple.

De plus, en dessous de l'épaisseur critique, le matériau B est contraint dans le plan de croissance. En appliquant la théorie élastique on peut ainsi calculer la déformation globale du dépôt et déterminer la structure contrainte adoptée par B [13].

### **Conclusion**

Parmi les méthodes chimiques, nous noterons que les méthodes d'électrolyse donnent également de très beaux résultats. Dans la pratique, on a besoins d'obtenir des dépôts avec des interfaces les plus planes possibles. Il existe pour cela différentes méthodes. Mais ce ne sont pas les techniques les plus simples qui sont les meilleurs pour l'étude des mécanismes de croissance des métaux en films minces.

Les mécanismes de croissance sont nombreux, complexe et souvent imbriqués, ce qui rend difficile la compréhension des phénomènes. Cependant, l'étude de la croissance des matériaux a bénéficié du savoir-faire important acquis dans la croissance des semi-conducteurs. Il reste encore de nombreux points d'interrogation comme les mécanismes menant à la relaxation des contraintes qui vont souvent de paire avec un changement de mode de croissance.

*« Il y a deux choses que l'expérience doit être apprise: la première, c'est qu'il faut beaucoup corriger ; la seconde, c'est qu'il ne faut pas trop corriger »*

**Delacroix**

### **Chapitre III :**

## **Techniques d'élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc**

*« La liberté est pour la science ce que l'air est pour l'animal »*

**H.Poincaré**

### III.1 Introduction

On s'intéresse dans ce chapitre à notre méthode de dépôt utilisé pour la réalisation des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) en l'occurrence la technique de spray pyrolyse.

Les différentes méthodes de dépôt citées précédemment permettant d'obtenir de films minces, mais le critère de choix parmi ces méthodes de dépôt sera surtout la simplicité de mise en œuvre.

Dans notre travail, nous avons utilisé la technique de spray pyrolyse, pour les raisons suivantes :

- c'est une méthode attractive pour le dépôt des films avec une bonne uniformité et sur une large surface.
- C'est une technique simple et peut coûteuse.
- C'est une méthode développée pour les dépôts des oxydes conducteurs et les applications des cellules solaires : L'aspect rugueux des couches obtenus par cette méthode permet de piéger la lumière.
- C'est une méthode qui présente une vitesse de dépôt considérable. [1- 4]

Cette technique sera plus détaillée par la suite.

### III.2 La technique de spray pyrolyse (pulvérisation pyrolytique)

#### III.2.1 Principe de la technique

une solution contenant les différents constituants du composé est pulvérisée mécaniquement sur des substrats qui sont disposés sur un porte substrat chauffé à une température comprise entre 200 °C et 500 °C. A cause de la température, des éléments de la solution seront immédiatement éliminés (des éléments volatiles), ils restent notre composé à former (oxyde de zinc).

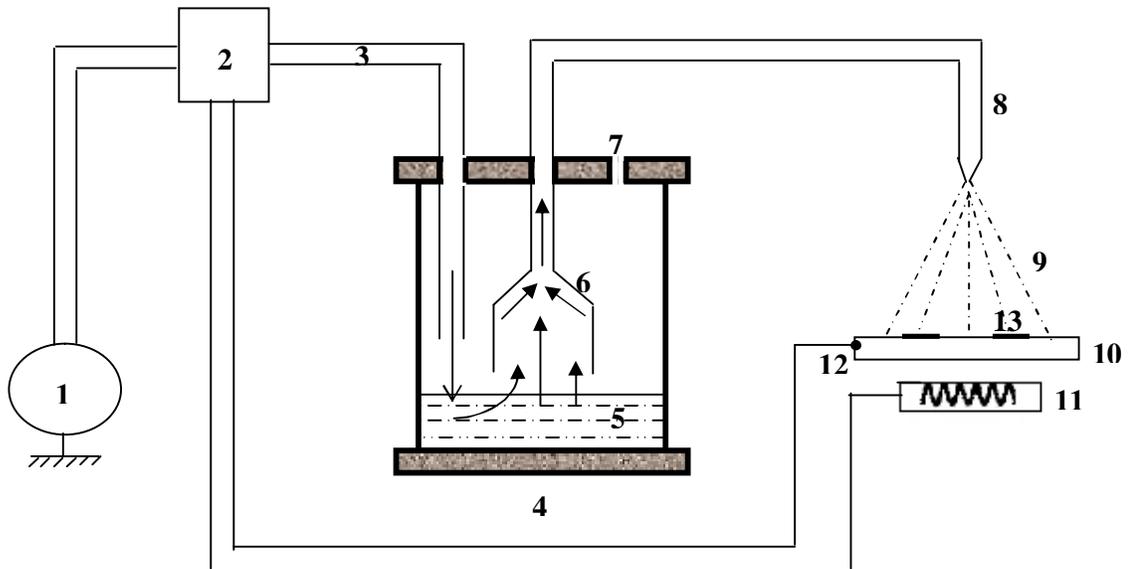
Un recuit à une plus haute température permet de cristalliser la phase désirée.

### III.2.2 Montage utilisé

Il s'agit d'un bâti réalisé au laboratoire des couches minces et interfaces de l'université de Constantine et construit à partir des éléments simples auquel nous avons apportés des modifications de façons à réaliser des films homogènes d'oxyde de zinc (figure III.1).

Les principaux aspects de ce système sont décrits ci dessous :

- un compresseur: il permet d'assurer un jet d'air sous pression réglable qui assure l'agitation aux solutions liquides utilisées pour la pulvérisation qui remonte jusqu'au bec, une vanne est reliée au compresseur pour contrôler les débits de l'air (la pression utilisée).
- Une chambre porte solution: elle est composée d'un cylindre fermé de 15 cm de hauteur et de 10 cm de diamètre, nous avons apporté à la face supérieure deux trous ; l'un pour entrer l'air, nécessaire pour l'agitation des solutions, l'autre pour entrer le bec, et un petit trou de diamètre de 1 mm pour éviter l'augmentation de la pression intérieure ce qui risque d'empêcher la volatilisation des gouttelettes. A l'intérieur du cylindre on a fixé un collecteur (entonnoir) qui permet de collecter les gouttes de la solution, ce dernier est relié au bec. Le cylindre est placé sur un support à hauteur réglable.
- Un porte substrat: c'est un plateau de diamètre de 25 cm, chauffé par effet joule, cette température du porte substrat est contrôlée par un régulateur de température, ce dernier est relié à un thermocouple de type K (chromelle – allumelle). Le porte substrat peut être fixé par une vis avec un axe de rotation qui traverse le centre de la résistance, l'axe est relié à un moteur à vitesse de rotation réglable.
- Boîtier de contrôle : c'est une boîtier qui permet d'alimenter tous le système, elle est composée d'une minuterie qui permet de contrôler la durée du dépôt; et de quatre interrupteurs, pour alimenter tous le système, le régulateur de température, le moteur à vitesse variable, et contrôler la pression nécessaire du dépôt.
- Les solution utilisées : Dans notre travail, nous avons utilisé trois solutions : acétate de zinc ( $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ ), nitrate de zinc ( $N_2O_6Zn \cdot 6H_2O$ ), et chlorure de zinc ( $ZnCl_2$ ), les solutions utilisées ont une grande pureté chimique (Fulka 99.995%). Ces solutions sont généralement utilisées pour le dépôt de ZnO.



- 1- Compresseur
- 2- Boîtier de contrôle
- 3- Entré d'air
- 4- Chambre porte solution.
- 5- La solution utilisée.
- 6- Collecteur
- 7- Soupape de control de pression dans la chambre.
- 8- Bec (nozzle).
- 9- Le jet.
- 10- porte substrat.
- 11- Résistance.
- 12- Thermocouple.
- 13- Substrat en verre

**Figure III.1** : schéma simplifié du banc de déposition de couches minces par la technique de spray pyrolyse

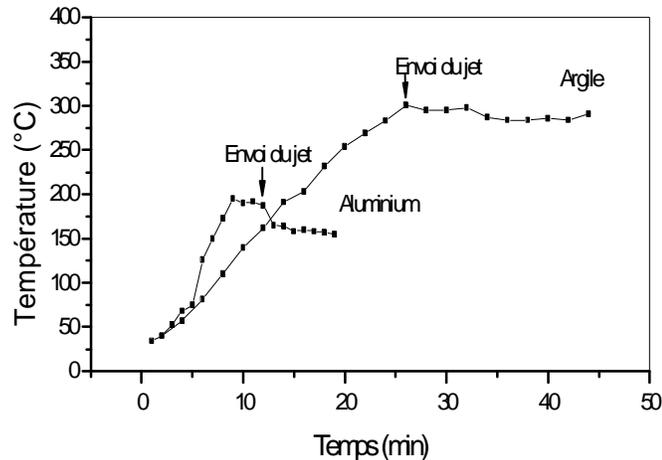
L'objectif de notre travail est tout d'abord la réalisation d'un système de dépôt par la technique de spray pyrolyse d'une part et d'optimiser le système d'autre part en étudiant l'influence des paramètres de dépôt tel que la nature de la solution d'où l'utilisation de ces trois solutions, leur molarité et la température de substrat.

### III.3 Procédure expérimentale

Avant de procéder au dépôt, un travail préliminaire de préparation et d'optimisation de chaque élément du système a été mené.

#### III.3.1 Choix du porte substrat

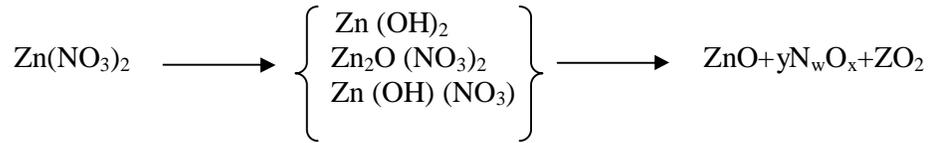
Durant le dépôt, la solution est pulvérisée sur le porte substrat, ce jet cause un refroidissement de ce dernier, l'écart de température est d'autant plus grand quand la température est élevée, ce qui rend très difficile sa régulation. Pour que la température du porte substrat soit la plus stable possible il faut que la capacité calorifique du matériau formant le porte substrat soit élevée. Pour cela nous avons testé un certain nombre de matériau : l'aluminium et l'argile. Nous avons rapporté les variations de la température en fonction du temps obtenu dans ces deux portes substrats (figure III.2). On remarque que la chute de température du porte substrat en argile est faible par rapport aux autres, ce qui nous a motivé à utiliser ce type de porte substrat.



**Figure III.2:** Variation de la température de la surface du substrat en fonction du temps pour deux types du substrat en argile et en aluminium pour une même puissance de chauffe

### III.3.2 Choix de la température de dépôt

La technique de spray pyrolyse est parmi les méthodes chimiques qui exigent des températures élevées pour la réalisation de la décomposition des solutions utilisées arrivant sur des substrats chauffés et converti en oxyde de zinc par la formation des produits intermédiaire, par exemple pour la conversion de nitrate de zinc en oxyde de zinc l'équation de conversion peut être écrite comme suit [5]:



Dans notre travail nous avons choisi la gamme de température qui varie entre 200 °C et 500 °C pour l'obtention d'oxyde de zinc.

La limitation des basses températures (200°C) est dictée par la température de dissociation de la molécule du précurseur. Nous avons testé des basses températures, l'analyse de la composition des films a révélé la présence des éléments de la solution (voir chapitre IV). Cependant la limitation supérieure de la température (500°C) est due d'une part à la nature des substrats utilisés, à savoir le verre qui se déforme au delà de 500°C et à cause de la dégradation cristalline des films (chapitre IV).

### III.3.3 Les substrats utilisés

#### III.3.3.1 Choix du substrat de dépôt

La réalisation des couches d'oxyde de zinc sera effectuée sur des substrats en verre (lame de verre), le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ( $\alpha_{\text{verre}}=8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{ZnO}}=7.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [6], de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche- substrat, et pour des raisons économiques, on peut espérer améliorer les couches (meilleure adhérence, bonne structure et une meilleure activité piézoélectrique) avec des substrats monocristallins. D'autre part les substrats en verre s'adaptent bien pour la caractérisation optique de nos films.

### III.3.3.2 Préparation des substrats

Le dépôt de ZnO s'effectuera sur des substrats de verre de 2000  $\mu\text{m}$  d'épaisseur environ et présentent une résistivité de  $10^{13} \Omega\cdot\text{cm}$ . Les substrats sont découpés par un stylo à pointe en diamant de surface carrée de (10 x 15  $\text{mm}^2$ ).

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état de la surface du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte, à l'œil, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et son uniformité (épaisseur constante).

Ces substrats sont nettoyés suivant les étapes suivantes :

- Nettoyage avec trichloréthylène pendant 15 min.
- Nettoyage dans un bain d'eau distillée soumis à des ultrasons pendant 15 min à la température ambiante.
- Nettoyage avec l'acétone pendant 15 min.
- Rinçage avec l'eau distillée.
- Nettoyage avec le méthanol pendant 15 min
- Rinçage avec l'eau distillée.
- Et enfin, séchage avec un papier optique.

### III.3.3.3 Procédure de dépôt

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

On place le porte substrats au dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température, le porte substrats est chauffé à partir de la température ambiante progressivement jusqu'au la température choisi pour le dépôt pour éviter le choc thermique des substrats. Lorsque le chauffage est réalisée, on ouvre la vanne d'air du compresseur à une pression choisie sur la solution qui subit des agitations et remontée jusqu'au bec, on régule le temps de la minuterie (temps de dépôt), pour commencer le dépôt. A la fin du dépôt, la minuterie est stoppée et tout le système est arrêté. On laisse les substrats refroidir au dessous du porte substrat jusqu'au la température ambiante, enfin on récupère nos échantillons.

### III.3.4 Conditions expérimentales

Dans notre travail, un certain nombre des paramètres ont été variées pour l'étude du dépôt des couches de ZnO, ces paramètres expérimentaux sont les suivants:

- la température de substrat qui varie entre 200 °C et 500 °C.
- la solution utilisée, nous avons utilisé trois solutions : nitrate de zinc, l'acétate de zinc et chlorure de zinc.
- La molarité de la solution utilisée qui varie entre 0.07 et 0.4 mol

Les paramètres fixes sont les suivants :

- La température de solution utilisée : 120 °C.
- La pression utilisée : 2 Kgf / cm<sup>-2</sup>.
- Le temps de dépôt : 15 min.
- La quantité de solution : 100 ml.

## III.4 Techniques de caractérisation

### III.4.1 Analyse de la composition des couches

La fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire non-destructive de l'échantillon. Elle est utilisée pour l'analyse de la composition chimique des matériaux minéraux (céramiques, verres, glaçures, pierres,...). L'analyse quantitative sert à différencier et à caractériser les matériaux.

La technique d'analyse comprend deux parties :

- une source d'excitation : provoque l'émission d'un spectre de rayons X caractéristique de la composition de l'objet ;
- un détecteur et un analyseur de rayonnement : identifient les raies composant le spectre. [7]

### III.4.2 Observation de l'état de surface des films

Nous avons caractérisé l'état de surface des films d'oxyde de zinc et leur morphologie par observation à l'aide d'un microscope électronique à balayage (M.E.B), cet appareil nous renseignera sur la rugosité de surface, la morphologie des couches et sur la structure.

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. [8]

Le principe de l'observation est simple: le microscope électronique à balayage fonctionne dans un vide secondaire de  $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  mbar qui rallonge le libre parcours moyen des électrons. Ainsi en réduisant ces collisions, on arrivera à détecter les électrons secondaires de faible énergie résultant de l'interaction faisceau – matériau.

Les échantillons quand à eux doivent supporter le vide et être suffisamment conducteur pour éviter les effets de charges sur la surface qui dévient le faisceau incident en fin de course.

La source d'électrons peut être soit par émission thermoélectronique soit à émission de champ. Dans le premier cas il s'agit d'un filament de tungstène chauffé par effet joule à une température conférant une énergie cinétique aux électrons supérieure au travail d'extraction, puis une électrode polarisée accélère ces électrons.

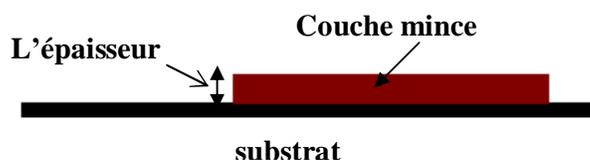
### III.4.3 Mesures d'épaisseur de la couche

La caractéristique essentielle d'une couche mince étant sa faible épaisseur, il paraît légitime de préciser celle-ci en premier lieu.

Ainsi que nous le verrons ultérieurement, les propriétés physiques d'une couche mince et tout particulièrement les propriétés de transport sont très fortement dépendantes de l'épaisseur, il importera donc de connaître celle-ci avec la plus grande précision possible.

En pratique, il faut savoir que la notion d'épaisseur d'une couche mince n'est pas du tout simple. En effet, lorsqu'une couche est tellement mince qu'elle n'est plus continue, on conçoit aisément que la notion d'épaisseur puisse être très ambiguë. D'autre part, une couche mince peut souvent s'apparenter à une sorte d'éponge sur le plan structural, ce qui revient à dire qu'elle possède dans sa structure de nombreux trous constitués, soit de molécules de gaz occlus, soit de vide.

Pour notre travail et pour mesurer l'épaisseur d'une couche mince, nous avons utilisé un profilomètre DEKTAK. Une marche est réalisée dans la couche en masquant une partie du substrat durant le dépôt. La profondeur de cette marche est ensuite mesurée par le déplacement d'un stylet sur celle-ci (Tallytep). La figure III.3 présentée un exemple de mesure d'épaisseur.



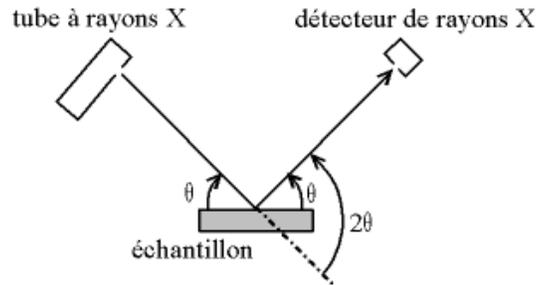
*Figure III.3 : Exemple de mesure d'épaisseur*

#### **III.4.4 Caractérisation Structurale**

##### **III.4.4.1 Diffraction de rayon X**

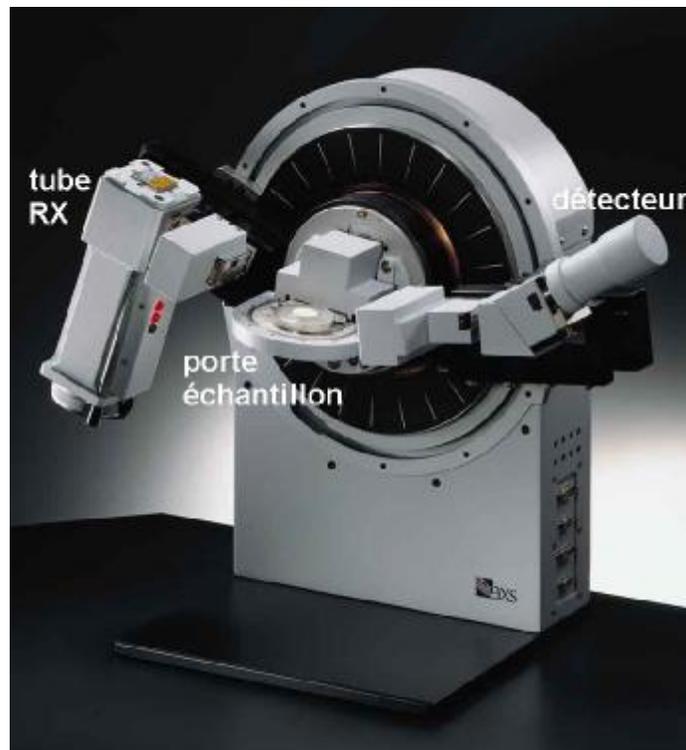
Nous avons utilisés un diffractomètre de poudre standard  $\theta - 2\theta$  en géométrie classique de Bragg-Brentano (figure III.4); C'est le montage le plus courant. L'échantillon se présente comme une plaquette ; cela peut être effectivement une plaquette solide, ou bien une coupelle remplie de poudre avec un niveau bien plan.

Le détecteur effectue un angle  $2\theta$  alors que la plaquette porte échantillon tourne d'un angle  $\theta$ .



*Figure III.4 : Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano*

Il y a au moins deux moteurs, un pour positionner le détecteur, et un pour le porte-échantillon ( $\theta$ - $2\theta$ ) ou pour le tube à rayons X ( $\theta$ - $\theta$ ). Ce dispositif s'appelle un «goniomètre» (figure III.5), puisqu'il sert à régler les angles d'incidence et de diffraction.



*Figure III.5 : Goniomètre de la marque Bruker-AXS, type D8*

On utilise un faisceau incident la raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) obtenue par un monochromateur germanium.

La théorie a été élaborée concomitamment par W.L. Bragg et G.Wulff : on l'appelle la relation de Wulff-Bragg. Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde  $\lambda$  ne sera réfléchi par une famille de plan (hkl) que dans la mesure où il rencontre ces plans  $\lambda$  sous un certain angle  $\theta$  dit angle de Bragg tel que[9] :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{III.1})$$

#### III.4.4.2 La taille des grains

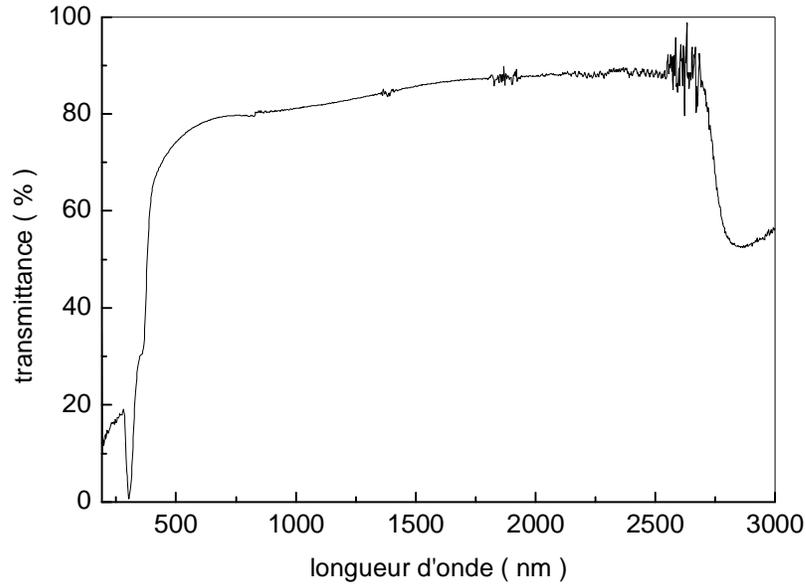
La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des images MEB prises sur ces films. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer [10, 11]:

$$D = 0.94 \lambda / \Delta \theta \cos (\theta_{hkl}) \quad (\text{III.2})$$

Où D est la taille des grains et  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X,  $\theta$  est l'angle de diffraction et  $\Delta \theta_{hkl}$  est la longueur à mi-hauteur.

#### III.4.5 Caractérisation Optique

L'aspect le plus important d'une caractérisation de couche mince est l'étude de ses propriétés optiques (la transmittance, le gap d'énergie, l'énergie d'activation...). pour cela nous avons utilisé un spectromètre UV- Visible (3101PC- SHIMADZU) [c'est une spectrométrie à double faisceau l'un pour la référence (verre) et l'autre pour notre échantillon (la couche mince d'oxyde de zinc + verre)] et dont la gamme spectrale s'étend de l'ultraviolet ( $\lambda = 190 \text{ nm}$ ) au proche de l'infrarouge ( $\lambda = 3200 \text{ nm}$ ) ; les spectres obtenus montrent une variation de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm) pour différents échantillons. Sur la figure III.6 nous avons rapporté une allure typique des spectres obtenus dans l'un de nos films.



**Figure III.6 :** spectre typique de transmittance en fonction de la longueur d'onde pour un film de ZnO préparé à partir de la solution de l'acétate de zinc de la molarité 0.1 mole/l pour la température du substrat 300 °C

Dans la gamme visible, on a remarqué une stabilité de la transmittance (un palier) qui présente une transmittance maximale.

A partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E = h\nu$ , on peut déduire le gap d'énergie,  $\alpha$  c'est le coefficient d'absorption.

Pour une onde électromagnétique défini par sa pulsation  $\omega$  et son vecteur d'onde  $K$ , la composante du champ électrique est donnée par la relation:

$$E = E_0 \exp[i(Kr - \omega t)] \quad (\text{III.3})$$

Ou :

$r$  est coordonnée de l'espace et  $t$  le temps.

Quand l'onde traverse un milieu absorbant, elle provoque des oscillations forcées de particule de milieu. Si la longueur d'onde  $\lambda$  est très supérieure aux distances interatomiques, le champ électrique  $E$ , la polarisation  $P$  et le déplacement électrique  $D$  sont liés par l'équation :

$$D = E + 4 \pi P \quad (\text{III.4})$$

Dans le cas des semiconducteurs, un électron ayant absorbé un photon va pouvoir passer de l'état fondamental qu'il occupe initialement dans la bande de valence vers un état excité proche de la bande de conduction tout en restant en interaction électrostatique avec le trou qu'il laisse dans la bande de valence.

La dépendance du coefficient d'absorption  $\alpha$  de la fréquence  $\omega$  ou de la longueur d'onde  $\lambda$  est appelée : spectre d'absorption du semiconducteur.

Le coefficient d'absorption est donné à partir de cette relation :

$$T = (1 - R) \exp (-\alpha \cdot d) \quad (\text{III.5})$$

Où  $R$  est le coefficient de réflexion

La détermination du gap optique des films est déduite de la pente de la courbe  $\alpha hv$  en fonction de  $hv$ . Plusieurs formules ont été proposées parmi lesquelles on cite:

$$\alpha hv = B (hv - E_g)^{1/2} \quad (\text{III.6})$$

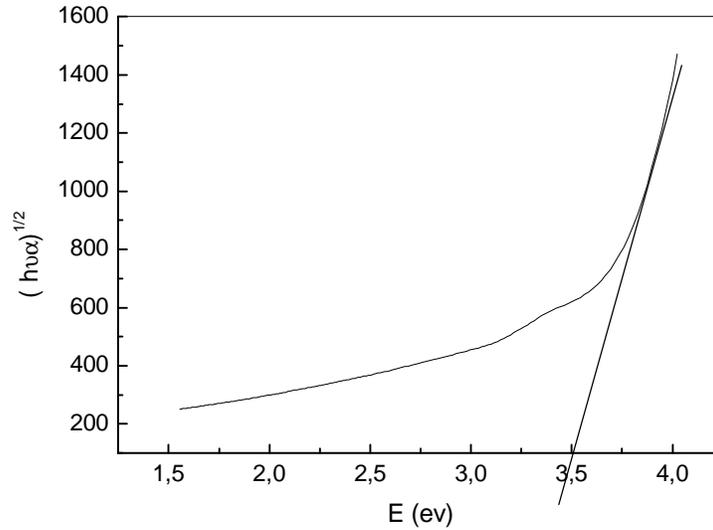
$$\alpha^2 = C \cdot (hv - E_g) \quad (\text{III.7})$$

$$(\alpha hv)^{1/2} = D (hv - E_g) \quad (\text{III.8})$$

Où :  $\alpha$  est le coefficient d'absorption,  $hv$  est l'énergie d'un photon,  $E_g$  est l'énergie du gap et  $d$  l'épaisseur de la couche.

Dans notre cas nous avons utilisé la relation (III.8), elle nous a permis d'obtenir des résultats comparables à celle de la littérature, par contre les deux autres formules nous ont donné des valeurs surestimées du gap.

La valeur de  $E_g$  peut être obtenue expérimentalement en extrapolant à  $\alpha = 0$ , les droites donnant  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$  ( figure III.7 ).



**Figure III.7:** Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$  pour la couche mince de ZnO.

### III.4.6 Caractérisation Electrique

Les mesures électriques sur les échantillons ont été réalisées au laboratoire à l'aide d'un dispositif de mesure à deux pointes sur une structure coplanaire. Ces mesures sont effectuées dans un cryostat, où on peut faire des mesures à différentes températures afin de déduire d'une part la conductivité de nos films et déduire leur énergie d'activation d'autre part.

La conductivité est l'inverse de la résistivité, elle traduit la capacité d'un film mince de conduire les porteurs électriques. Dans une couche métallique les porteurs sont les électrons, et dans un semiconducteur les porteurs peuvent être les électrons (matériaux de type n) ou les trous (matériaux de type p). La conductivité  $\sigma$ , dont l'unité de mesure est l'inverse de l'ohm.cm ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>-1</sup> est une propriété volumique du matériau. Elle est reliée à la concentration  $n$  et de la mobilité des porteurs  $\mu$  par la relation:

$$\sigma = nq\mu \quad (\text{III.9})$$

La préparation de la surface de la couche est un facteur très important avant le démarrage des mesures. Deux électrodes sont alignées et distantes du même espacement de 2mm, ces deux électrodes sont faites en or et les fils d'amenée de tension sont collés avec les électrodes par la laque d'argent. Une tension  $U$  est appliquée sur l'échantillon créant ainsi une variation de courant  $I$  (mesure à l'aide d'un pico ampèremètre (Keithley)). La mesure de la pente de la caractéristique courant - tension conduit à la valeur de résistance. A partir de la loi d'ohm :

$$U = RI \quad (\text{III.10})$$

Cette loi est interprétable au niveau atomique. Elle représente une variation linéaire entre le courant et la tension (contact ohmique).

Tenant compte de la géométrie, la résistance des échantillons est donnée par :

$$R = \rho \cdot e / S = (\rho \cdot e / w \cdot d) = (1 / \sigma) \cdot (e / w \cdot d) \quad (\text{III.11})$$

Donc la conductivité est donnée par l'expression suivante:

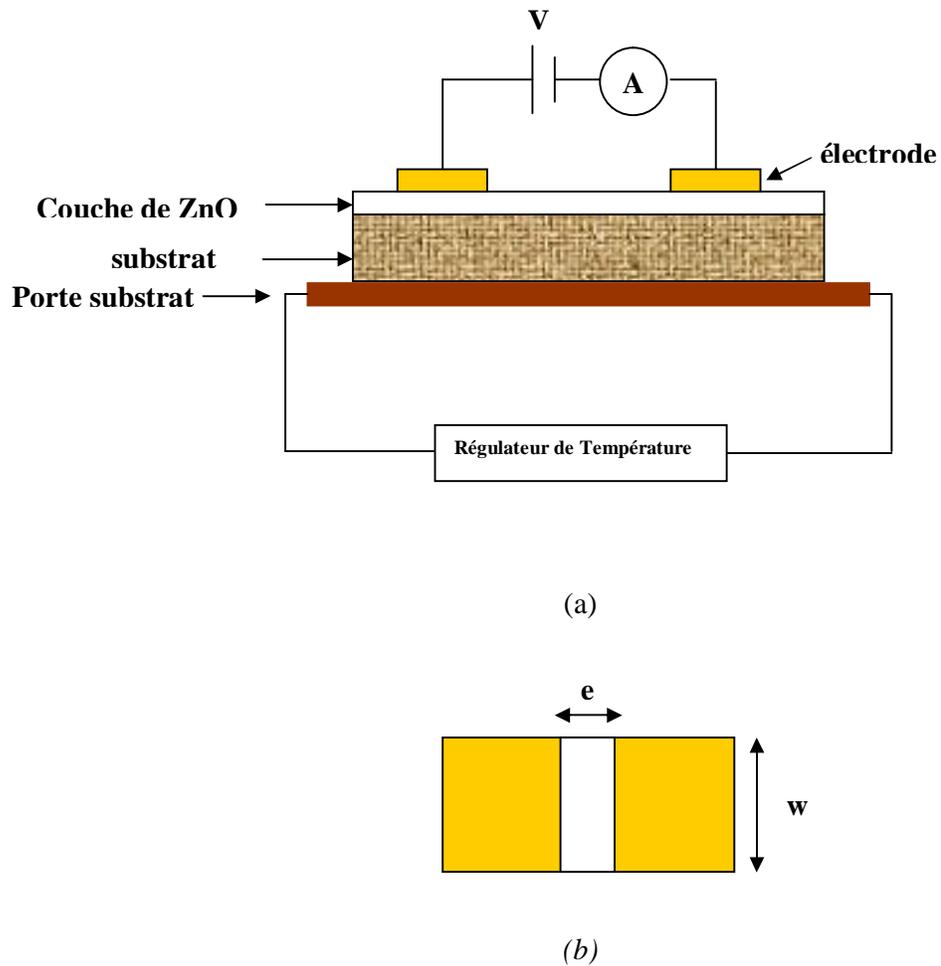
$$\sigma = (R \cdot w \cdot d / e) \quad (\text{III.12})$$

Ou :

$\sigma$  est la conductivité du film,  $R$  est la résistance,  $w$  est la hauteur de l'électrode,  $d$  est l'épaisseur du film à caractériser,  $e$  est la distance entre les deux électrodes ( 2 mm dans notre cas) et  $S$  la section du conducteur.

On mesure alors la résistance  $R$  qui est égale au rapport de la tension appliquée entre les deux électrodes et le courant  $I$ .

Les mesures sont effectuées dans l'obscurité à des différentes températures de l'ambiante à 200 °C. Ces températures peuvent être réglées avec un régulateur de température (figure III.8), À partir de la caractérisation ohmique  $I = f(V)$ , on peut déduire la résistance donc la conductivité à des différentes températures.



**Figure III.8 :** (a) : Schéma électrique du système (b): Les dimensions de la couche

On peut déduire l'énergie d'activation à partir de la pente de la courbe  $\ln \sigma = f(1/T)$ , sachant que la conductivité électrique varie avec la température suivant la loi :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \quad (\text{III.13})$$

D'où:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - (E_a/kT) \text{ ou encore } \ln \sigma = C - (E_a/kT) \quad (\text{III.14})$$

Avec :

$E_a$  est l'énergie d'activation,  $K$  la constante de Boltzmann et  $C$  une constante.

**Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons présenté la technique de dépôt et de caractérisation adoptés dans notre étude. Nous avons rappelé le principe de dépôt par spray et ensuite présenté le système de dépôt que nous avons réalisé au laboratoire. Dans la deuxième partie de ce chapitre nous avons décrit les différentes techniques de caractérisation utilisé pour analyser et déterminer les différentes propriétés optiques et électrique des films élaborés.

*« Il est bon de parler, et meilleur de se taire ;  
mais tous deux sont mauvais alors qu'ils sont outrés »*

**Jean de la Fontaine**

## **Chapitre IV :**

**Résultats expérimentaux et interprétations**

*« Il ne faut conclure que quand on ne peut pas faire  
autrement »*

**L.Pasteur**

## IV.1 Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les résultats de notre travail concernant l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par la technique de spray pyrolyse. De multiples paramètres tels que la température de substrat, la concentration de la solution, le type de solution utilisée sont à envisager pour optimiser cette technique. L'influence de chaque paramètre de dépôt sur les propriétés structurales, optiques et électriques a été étudiée.

Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques faisant appel à la diffraction des rayons X, ainsi qu'à diverses autres méthodes physiques, que ce soit pour déterminer la composition, ou pour étudier les autres propriétés physiques (optiques et électriques). Les différentes méthodes de caractérisation employées ont été développées dans le chapitre III.

## IV.2 Propriétés des films

### IV.2.1 La composition des couches

La composition des couches minces d'oxyde de zinc déposées par la technique de spray pyrolyse a été contrôlée par analyse de la fluorescence X, nous avons trouvé que toutes les couches réalisées sont bien stœchiométriques, le rapport O/Zn est proche de l'unité. D'autre part la composition des films est homogène en volume. L'analyse par fluorescence X est une méthode qui analyse sur une profondeur de  $2\mu\text{m}$  alors que les couches minces étudiées ont environ de  $0.05$  à  $2.2\mu\text{m}$  d'épaisseur (dans le cas des films trop minces on risque plutôt de caractériser le substrat que le film), cette composition nous semble approximative. Pour cela nous avons utilisé une méthode plus précise afin de calibrer les mesures de la fluorescence X. nous avons utilisé des films déposés sur des substrats en carbone vitreux afin d'éviter l'influence de l'oxygène du substrat tels que le verre ou le silicium. Les résultats de l'analyse RBS ont montré que nos films sont bien stœchiométriques.

Nous avons observé que les couches réalisées à partir de la solution de chlorure de zinc à basses températures ( $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ont un aspect huileux, ceci peut s'expliquer par la présence du chlore (Cl) dans la couche ( $\sim 19\%$ ), l'aspect huileux devient sec quand on augmente la température, donc la composition du chlore sera diminuée  $\sim 1\%$  (la réaction chimique de la décomposition est complète).

### IV.2.2 La vitesse de croissance

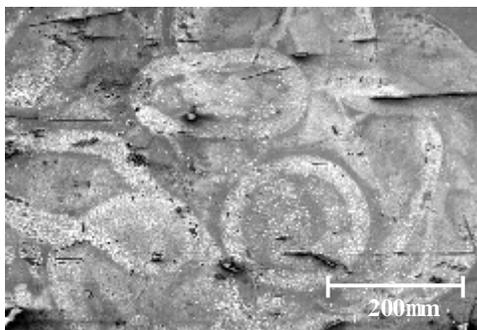
La vitesse de dépôt est déterminée à partir de l'épaisseur  $e$  de la couche et du temps de dépôt  $t$ . Les mesures d'épaisseur sont effectuées avec le profilomètre DEKTAK. En divisant  $e$  par  $t$ , on obtient la vitesse de dépôt  $V_d$ .

Nous avons trouvé que le taux de croissance varie en fonction de la température du substrat, de la molarité et de type de solution. Il faut noter qu'il est difficile dans notre cas, d'estimer exactement la vitesse de croissance parce que le flux des gouttelettes n'est pas continu.

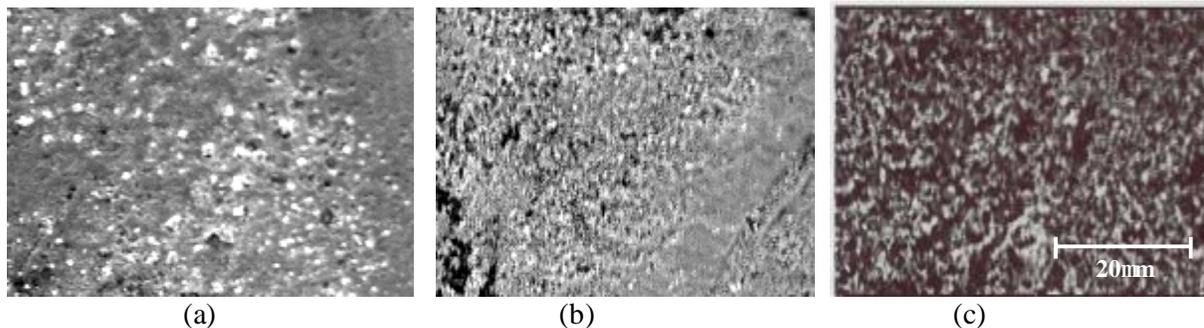
### IV.2.3 La morphologie de surface

#### IV.2.3.1 Etude en fonction de la température du substrat

La morphologie des différents films a été observée par microscope électronique à balayage (MEB). Cet appareil nous renseignera sur la rugosité de surface, la morphologie des couches et la structure (aspect colonnaire ou pas). Comme on peut le voir des anneaux plus visibles à basse température (figure IV.1. pour un film déposé à 200 °C), ceci peut être due à la variation de la réaction en surface avec la température du substrat. Peu d'intérêt a été accordé à ces anneaux malgré qu'ils ont été observés par plusieurs auteurs [1,2]. Le diamètre du spot est aussi fonction de la vitesse d'arrivée des gouttelettes et la tension de surface des gouttelettes. Sur la figure IV.2 nous avons rapporté les images MEB des films déposés sur des substrats en verre chauffés de 300 °C jusqu'à 500 °C à partir de chlorure de zinc de la molarité 0.1 mol/l. Nous observons sur ces images du MEB des anneaux du fait de l'impacte des gouttelettes, cet aspect a été aussi noté par Eberspacher et al [3].



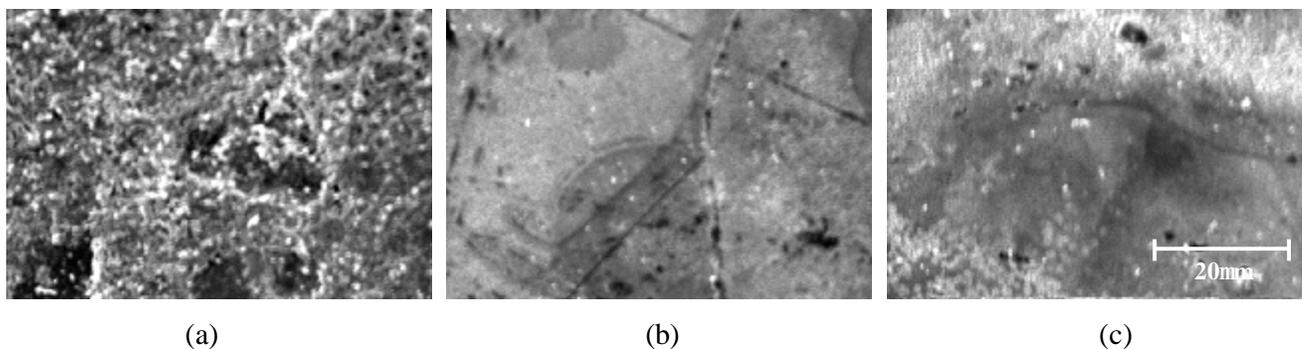
*Figure IV.1: image MEB d'une couche mince ZnO préparée avec une solution de chlorure de Zinc avec une molarité de 0.1 et une température  $T_s=200$  °C.*



**Figure IV.2 :** Les images du MEB des films déposés à partir de chlorure de zinc de la molarité 0.1 mole sur des substrat en verre chauffés à des différentes températures :  
 (a)  $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (b)  $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (c)  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$

#### IV.2.3.2 Etude en fonction de la solution

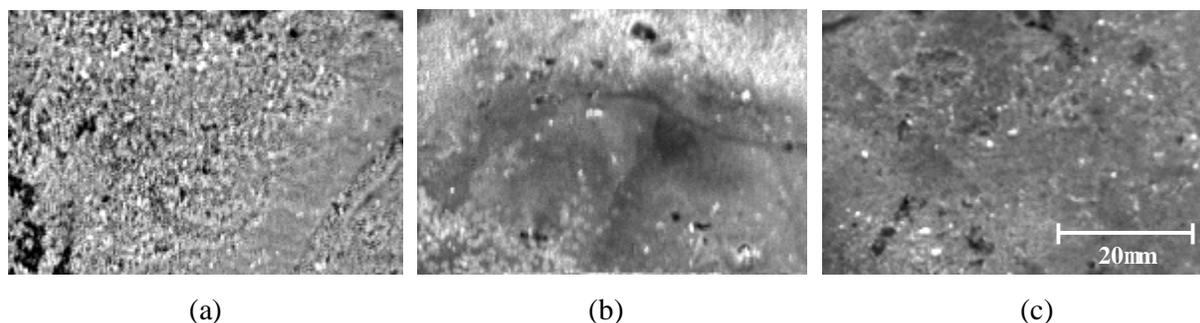
La texture des films déposés à partir de chlorure de zinc, l'acétate de zinc et le nitrate de zinc de la molarité 0.2 mol/l pour la température 400 °C est représentée sur la figure IV.3, on voit clairement que la structure des films dépend de la solution de départ. Les films préparés avec l'acétate de zinc ont un aspect rugueux par comparaison aux films préparés par les autres solutions. En réalité, plusieurs paramètres influent sur le devenir de la morphologie des films. Parmi ces paramètres, il faut citer la composition chimique de la solution, sa tension superficielle, la température et la nature du substrat. L'acétate de Zinc à la plus faible énergie de dissociation par comparaison aux autres solutions elle vaut 0.1Kcal/mol pour l'acétate, 10Kcal/mol pour le nitrate et 100 Kcal /mol pour le chlorure (tableau IV.1). Par conséquent les centres de nucléation durant la formation de la couche ZnO sont plus nombreux en utilisant la solution d'acétate de zinc. Par ailleurs une concentration élevée des nuclei engendre des films avec une structure colonnaire avec de grains fins tel le cas du film élaboré avec l'acétate (fig.IV.3). Les autres solutions produisent des films plus ou moins homogènes en structure ceci est du à la lenteur de la réaction en surface à cause de la rétention du zinc dans la solution de ce fait lors de la croissance de films les centres de nucléations sont faibles ce qui conduit à un aspect plus lisse de films.



**Figure IV.3:** Les images du MEB des films déposés à partir des différentes solutions de la molarité 0.2 mole/l pour la température 400 °C: (a) acétate de zinc, (b) nitrate de zinc, (c) chlorure de zinc.

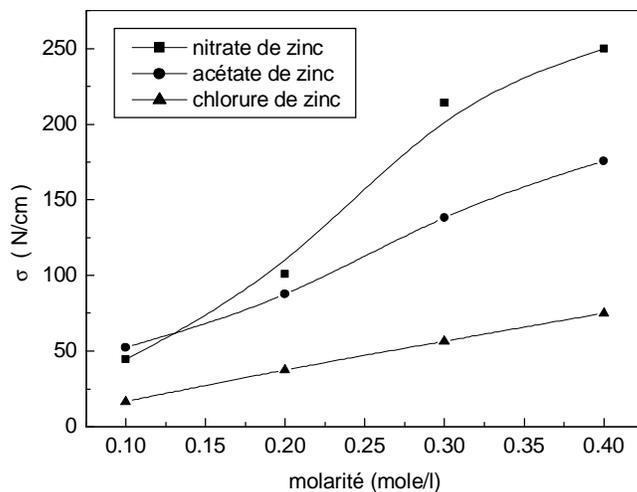
#### IV.2.3.3 Etude en fonction de molarité

La texture des films déposés à partir de chlorure de zinc de différentes molarités pour la température 400 °C est représentée sur la figure IV.4. Avec la variation de la molarité l'impact des gouttelettes change de relief, à première vue le diamètre de l'impact diminue avec l'augmentation de la molarité et son contour devient plus fin et moins visible quand on varie la molarité de 0.1 à 0.2 mol/l. Par contre pour une molarité de 0.4 mol/l, l'impact de gouttelette sur le substrat devient plus petit en se rejoignant il conduit à un dépôt qui se traduit par un aspect dense. Le diamètre de l'impact est en étroite liaison avec la tension superficielle de la solution. Quand la tension superficielle de la solution est élevée, le liquide reste regroupée et résiste à l'étalement une fois sur le substrat.



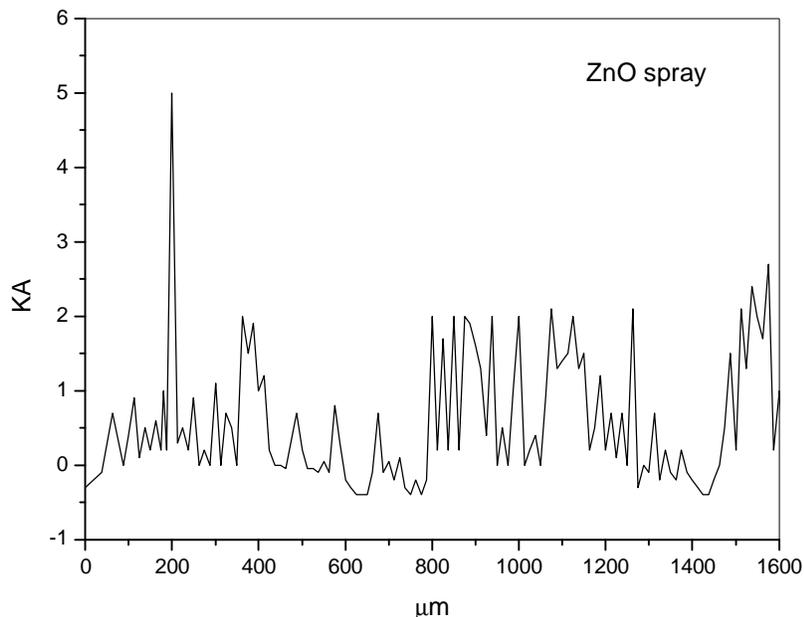
**Figure IV.4:** Les images du MEB des films déposés à partir de chlorure de zinc de différentes molarités pour la température 400 °C: (a)  $M = 0.1$ , (b)  $M = 0.2$ , (c)  $M = 0.4$  mole/l.

Les mesures de la tension superficielle de surface des solutions étudiées (nitrate, acétate et chlorure) a montré qu'elle augmente avec la molarité quelque soit la solution (figureIV.5). De ce fait la variation de la morphologie des films avec la solution s'explique par celle de la tension superficielle avec la molarité.



*Figure IV.5: Variation de la tension superficielle en fonction de la molarité pour les différentes solutions étudiées*

Sur la figure IV.6, nous avons rapporté un tracé obtenu par le déplacement du Stylus du profilomètre (Dektak) généralement pour la mesure des épaisseurs. D'après ce profil on voit que nos films présentent une forte texture de surface, la hauteur des pics de 200 nm. Une telle structure est très convoitée dans la fabrication des cellules solaires pour la conversion photovoltaïque. La lumière incidente sera piégée dans les vallées du matériau ce qui réduit ainsi la réflexion en surface et favorise par conséquent la transmission de la lumière à l'intérieur de la cellule vers les régions actives ou elle générera des photo-porteurs. En plus de sa grande transmittance (voir propriétés optiques dans ce qui suit) sa forte conductivité avec sa structure de surface, les films ZnO obtenus par spray sont un sérieux candidat pour son utilisation comme fenêtre optique dans la réalisation des cellules solaires.



*Figure IV.6: Tracé typique du Stylus du profilomètre obtenu par déplacement sur la surface d'un film obtenu par spray.*

#### IV.2.4 Propriétés structurales

La caractérisation structurale des solides cristallins peut être faite par plusieurs moyens et en particulier par la diffraction X. Le diffractomètre utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est du type SIEMENS D8 advance Bruker AXS avec un faisceau de RX de longueur d'onde de  $\lambda_{K\alpha}(\text{Cu}) = 1.54 \text{ \AA}$  et un monochromateur en graphite.

A partir des spectres du rayon X, on peut déterminer l'état des couches d'oxyde de zinc qui peuvent être cristallines, polycristallines, ou bien amorphe selon les conditions expérimentales utilisées dans le dépôt. Dans l'état cristallines, nos films présentent une orientation préférentielle selon l'axe c suivant la direction (002), ce qui confirme la structure de Wurtzite des films. Les spectres de diffraction des rayons x sont présenté ci-dessous avec l'influence de chaque paramètre de dépôt (la température du substrat, la molarité, et la solution).

#### IV.2.4.1 L'influence de la température du substrat

En vue d'étudier l'influence de la température de substrat sur les couches minces d'oxyde de zinc ZnO qui sont déposées sur des substrats en verre chauffés à des différentes températures, avec des durées de pulvérisation constantes (15 min), en utilisant pour la pulvérisation trois solutions (chlorure de zinc, nitrate de zinc, et l'acétate de zinc) avec une quantité constante pour tous les dépôts (100 ml) ; la pression utilisé est de 2 Kg.f/cm<sup>2</sup>.

Le but de cette étude, est de réaliser des films de ZnO orientés perpendiculairement à la surface du substrat. L'orientation cristalline des films de ZnO est fortement influencée par la température de substrat.

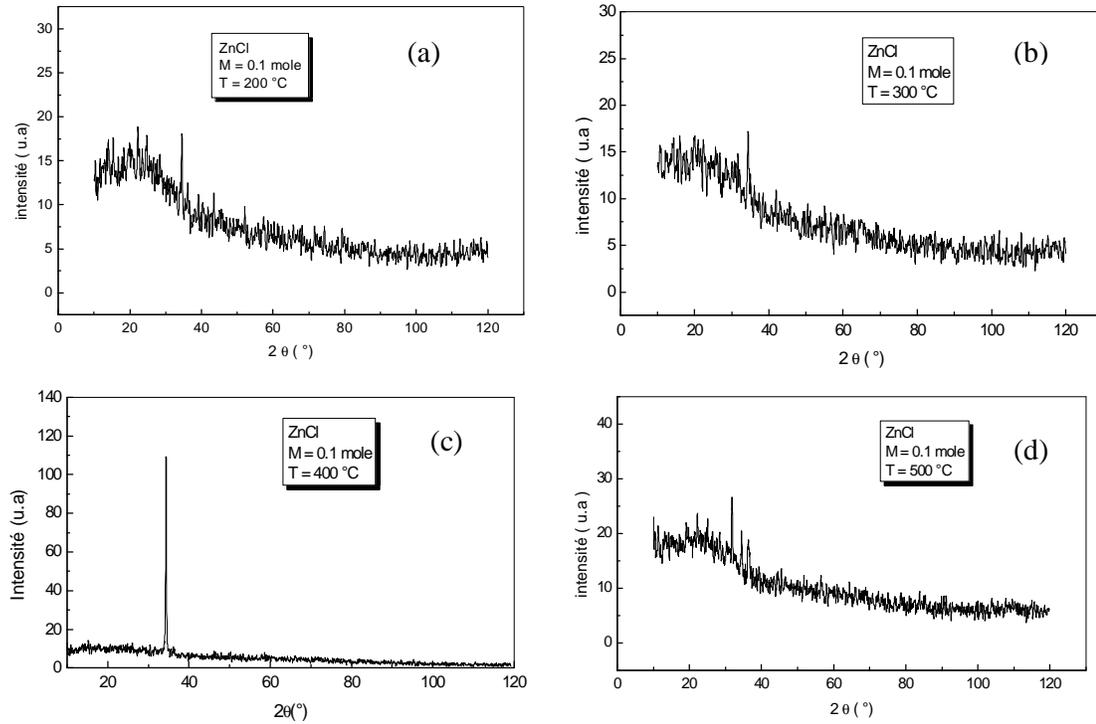
En effet, plusieurs mécanismes de croissance suivant différents axes cristallins peuvent se produire, celles-ci peuvent être formulées de la façon suivante :

✿ Les films de ZnO orientés (002), axe c est perpendiculaire à la surface, ont pour plan de base, un plan constitué soit d'atomes d'oxygène, soit d'atomes de zinc. Pour former cette structure, les atomes constituant le plan de base ont besoin d'une énergie cinétique suffisante pour arranger entre eux a la surface du substrat.

Ce plan est caractérisé par une faible énergie de formation ce qui explique la facilité de cristallisation suivant cette direction

✿ Les films de ZnO orientés (001) ou (110), axe c parallèle à la surface, ont pour plan de base un plan formé d'un mélange d'atomes d'oxygène et de zinc de nombre égaux, ce qui facilite les arrangements entre ces atomes, et par conséquent, cela nécessite moins d'énergie cinétique. [4]

L'influence de la température de substrat sur la structure cristalline des films de ZnO obtenus à partir de la solution de chlorure de zinc de la molarité de 0.1 mol/l est représenté dans la figure IV.7.

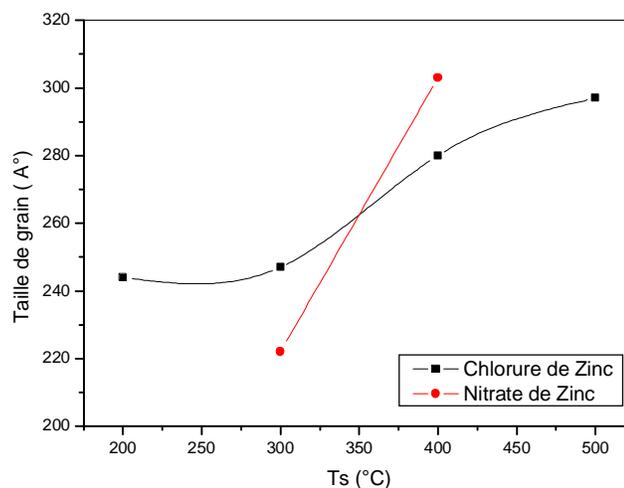


**Figure IV.7 :** Evolution des spectres de Diffraction des RX des couches minces du ZnO pour la solution ZnCl à des différentes températures de substrat : (a)  $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (b)  $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (c)  $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (d)  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A partir de ces spectres, nous remarquons que le spectre DRX obtenu dans les films élaboré à  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  (a) présente une phase amorphe (un fond continu sous forme d'une gaussienne) avec le début d'apparition des deux raies, la première raie ( $2\theta = 34.36^{\circ}$ ) correspondant au plan (002), elle est plus intense que la deuxième raie qui apparaît à ( $2\theta = 36.13^{\circ}$ ) correspondant au plan (101). Avec l'augmentation de la température de dépôt, nous remarquons une diminution de la raie relative au plan (101) et l'augmentation du pic relatif au plan (002). En revanche les films préparés à une température de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  présente une seule orientation suivant la direction (002) indiquant une orientation préférentielle de la croissance selon l'axe C, ce qui confirme la structure de Wurtzite des films de ZnO.

En augmentation davantage la température à 500°C, les spectres de DRX montrent l'émergence de plusieurs raies (Figure IV.7.d) indiquant que les films deviennent fortement texturés. Ce qui suggère que l'augmentation de la température de dépôt provoque la dégradation structurale des films. Ce phénomène a été rapporté par plusieurs auteurs [5-7]. L'influence de la température du substrat sur la structure cristalline des films ZnO a été rapportée par plusieurs auteurs [8,9]. Dans l'ensemble des travaux sur ZnO il a été la dominance de l'orientation (002) ceci est dû à la faible énergie de ces plans. Cependant il a été noté que [10] l'augmentation de la température du substrat favorise la texturation de la structure des films ZnO avec l'émergence de plusieurs pics, ce qui est en accord avec nos résultats. L'apparition de ces nouveaux pics peut s'expliquer par l'influence de la température du substrat sur la cinétique de croissance, à plus haute température les précurseurs jouiront d'une plus grande mobilité ce qui peut favoriser la croissance suivant plusieurs directions.

A partir de spectre des rayons X nous avons mesuré la taille des grains en fonction de la température du substrat pour des films préparés à partir de nitrate de zinc et chlorure de zinc, les résultats obtenus sont représentés dans la figure IV.8. On a observé que la taille des grains augmente avec la température du substrat. Ceci est logique car l'augmentation de la température du substrat ou de traitement sont toujours accompagnés par l'augmentation de la taille de grains quelque soit la technique d'élaboration utilisée.

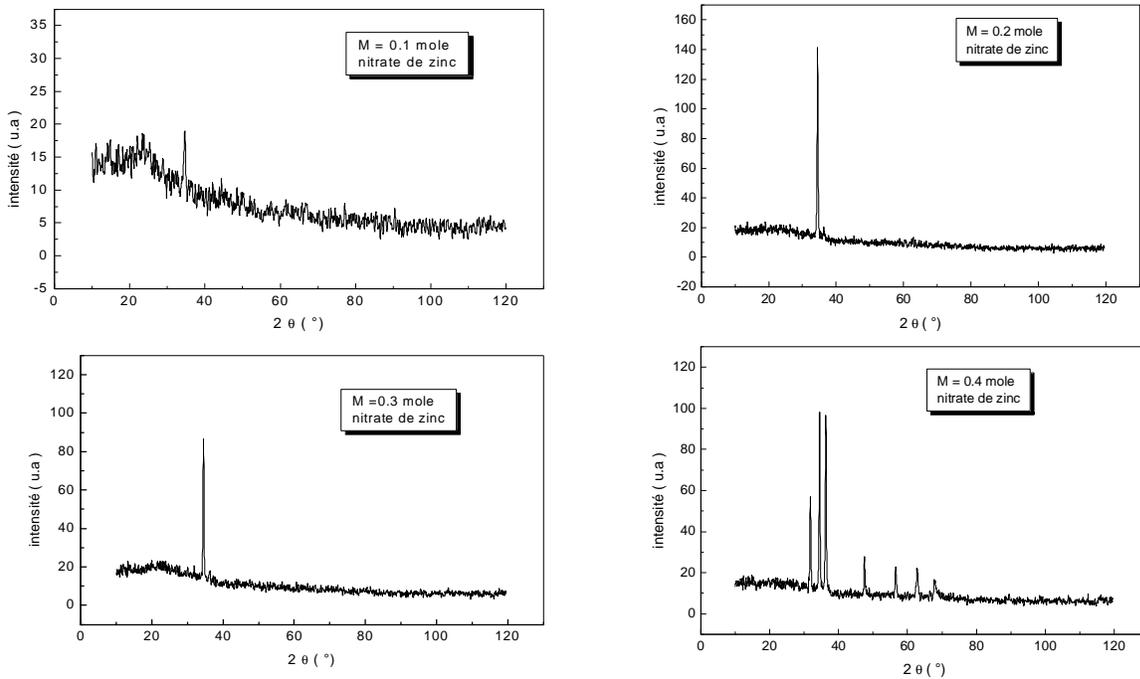


**Figure IV .8:** Influence de la température du substrat sur la taille des grains des films ZnO

#### IV.2.4.2 L'influence de la molarité

Afin d'étudier l'influence de la molarité des solution sur les propriété d'oxyde de zinc (ZnO), nous avons réalisé une série d'échantillons en faisant varier la molarité de la solution. La figure IV.9 représente l'évolution des spectres des rayons x du ZnO en fonction de la molarité pour la solution de nitrate de zinc à la température 400 °C.

On remarque que le spectre DRX obtenu dans les films élaboré à 0.1 mol/l présente une phase amorphe avec le début d'apparition d'un raie ( $2\theta = 34.50^\circ$ ) correspondant au plan (002). Avec l'augmentation de la température de dépôt, nous remarquons une augmentation de l'intensité du pic (002), ce pic est relatif à un axe c perpendiculaire au plan de substrat. Cette intensité varie de façon croissante avec la molarité jusqu'à la molarité 0.3 mole/l, en vue une légère diminution de l'intensité du pic (002). En augmentant la molarité de la solution jusqu'à 0.4 mole/l, on remarque que les films deviennent fortement texturés (l'existence de différents pics), ces pics on peut répertorier à l'aide des fichiers JCPDS du ZnO. En effet, on trouve les pics représentatifs du ZnO (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200) et (112) au angles respectifs  $2\theta = 31.87^\circ, 34.33^\circ, 36.24^\circ, 47.46^\circ, 56.49^\circ, 62.78^\circ, 66.78^\circ$  et  $67.95^\circ$ ; nous observons que le pic le plus intense c'est bien le pic (002).



**Figure IV.9:** Les spectres de Diffraction des RX des couches minces du ZnO pour la solution de nitrate de zinc à des différentes molarités pour la température de substrat  $T = 400$  °C.

En utilisant ces résultats, nous allons déterminer l'état de contraintes de la couche en calculant les paramètres de la maille. Si on répertorie les pics de diffraction, on trouve les angles de diffraction. Ceux ci sont donnés dans le tableau IV.1, on trouvera également dans ce tableau, les valeurs de  $d_{hkl}$  calculées à partir de la formule de Bragg (équation IV.1). Ainsi que la valeur des paramètres de maille obtenus par la formule (équation IV.2).

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

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2(h^2 + hk + k^2)} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{IV.2})$$

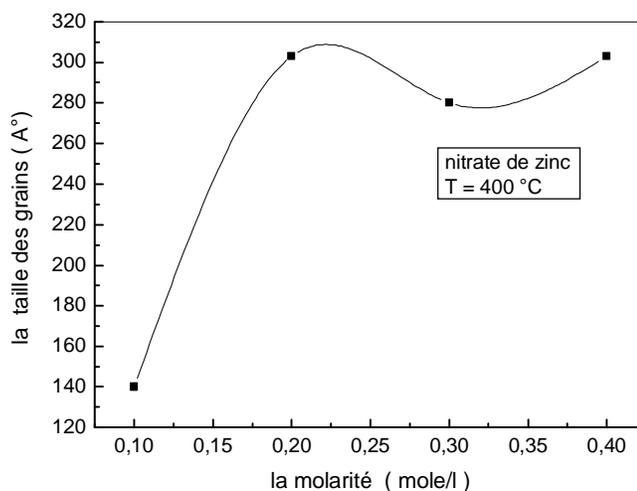
$2\theta$ (°)	(hkl)	$d_{hkl}$ (Å°)	$a_{\text{calculé}}$ (Å°)	$c_{\text{calculé}}$ (Å°)	$s$ (GPa)
31.87	(100)	2.805	3.238		
34.33	(002)	2.610		5.22	+1.021
36.24	(101)	2.476			
47.46	(102)	1.914			
56.49	(110)	1.627	3.254		
62.78	(103)	1.478			
66.78	(200)	1.399	3.230		
67.95	(112)	1.378			

**Tableau IV.1** : calcul des paramètres de maille

En comparant les valeurs des paramètres trouvées aux valeurs théoriques ( $a=3.249\text{Å}^\circ$  et  $C = 5.206\text{Å}^\circ$ ), nous pouvons en déduire que ces films sont sous contraintes. Ces contraintes sont de deux types : une composante thermique relative aux différences entre les coefficients d'expansion thermique et une composante intrinsèque qui dépend de divers paramètres (matériau sur lequel croit la couche et les paramètres du dépôt).

En effet, il existe une variation de (-0.4%) jusqu'à (-0.6%) ou bien (+0.15%) pour le paramètre  $a$  et de (+ 0.26%) pour  $c$ . Ces variations sont dues à celle des coefficients d'expansion thermique entre la couche et le substrat. Ces différences montrent bien que la cristallite de ZnO collée sur le substrat suivant une face parallèle à  $c$ , car nous avons une orientation préférentielle (002), se trouve en expansion ce qui implique aussi une compression suivant  $a$ .

La variation de la taille de grain avec la molarité est représentée sur la figure IV.10, nous avons trouvé que la taille des grains double en augmentant la molarité de 0.1 à 0.2 mol/l (elle passe de 140 à 300 nm) puis elle stabilise en diminuant légèrement. L'augmentation de la taille de grains est due à celle de la quantité de matière durant la croissance de films qui croît avec la molarité. A des molarités élevées nous avons constaté que les films deviennent plus texturés, ce qui est confirmé par l'émergence de plusieurs pics dans les spectres de DRX (figure IV.9). Cette structure texturée est accompagnée par l'augmentation du nombre de grains et par conséquent les joints de grains qui vont réduire la mobilité des électrons et la conductivité électrique (voir partie électrique).



**Figure IV.10 :** variation de la taille des grains en fonction de la molarité pour les films de ZnO préparés à partir de nitrate de zinc

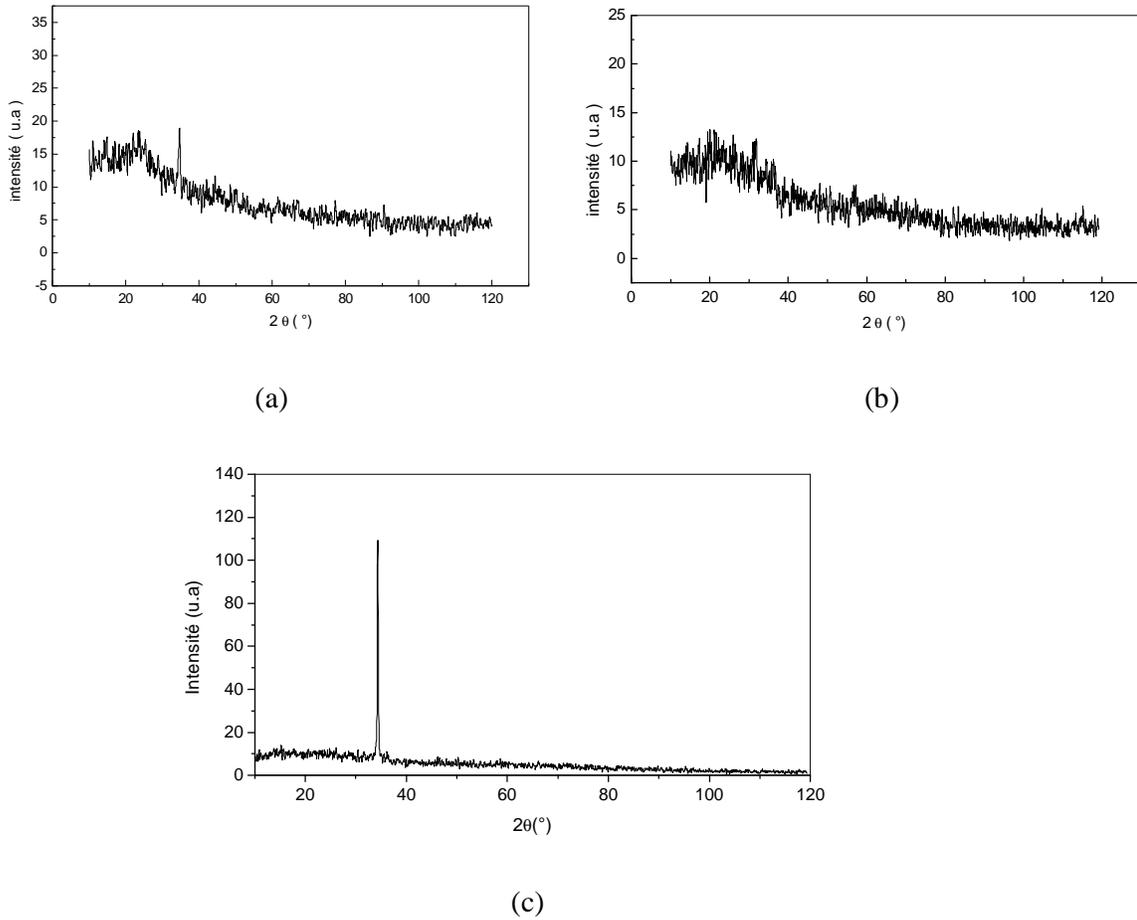
#### IV.2.4.3 L'influence de la solution

L'étude qu'on a entreprise ici concerne l'effet des solutions sur les propriétés structurales des films. Sur la figure IV.11 nous avons rapporté les spectres typiques de diffraction obtenus dans les films élaborés à partir des solutions étudiées ; comme on peut le voir, la solution de départ influence sur la structure cristalline du film. Les films élaborés à partir du chlorure de zinc présentent une structure cristalline avec une orientation préférentielle le long de l'axe c suivant la direction (002) comme ils ont montré les auteurs [11-13], le pic relatif à cette orientation y est bien résolu et intense indiquant la présence d'un grand nombre de cristallites ayant cette orientation.

Cependant dans les films élaborés à partir des autres solutions, le pic relatif à cette orientation est moins intense, en revanche on constate la présence d'une phase amorphe caractérisée par la gaussienne qui apparaît aux faibles angles dans les films élaborés à partir de l'acétate. Ces différences peuvent être expliquées en termes des différents mécanismes de réaction en surface durant la croissance des films. D'après le modèle de Thornton [14] relatif à la croissance des couches minces, quand la croissance de films est initiée par une forte concentration de nuclei, les films ainsi obtenus ont une structure avec des fines grains. Comme nous l'avons cité ci-dessus, l'acétate de zinc a une plus faible énergie de dissociation de ce fait il y a plus de centres de nucléation lors de la croissance de films ZnO à partir de l'acétate. Ceci explique le caractère amorphe observé dans les films préparé à partir de l'acétate et le caractère polycristallin des films élaborés à partir du nitrate et chlorure, Comme on peut le voir sur le tableau ci-dessous la taille de grain augmente avec l'énergie de dissociation de la solution.

<i>solution</i>	$\Delta H$ Dissociation (Kcal/mol)	Taille de grains (nm)
Acétate	0.1	Amorphe
Nitrate	10	220
Chlorure	30	245

**Tableau IV.2 :** Les valeurs de l'énergie d'activation et la taille des grains pour différentes solutions précurseurs



**Figure IV.11** : spectres de diffraction X des différents films ZnO élaboré à partir de solution : (a) Nitrate de zinc (b) Acétate de Zinc et (c) Chlorure de Zinc

#### IV.2.5 Propriétés optiques

Les mesures optiques peuvent être employées pour déterminer le gap d'énergie et le type de transition (direct direct et interdit permis, permis indirect, interdit indirect), aussi bien que le degré de transparence d'une couche mince. Pratiquement, la caractérisation du gap exige l'ajustage de précision des données expérimentales à un de plusieurs modèles idéaux, et faisant un jugement quant auquel des modèles qui fournit le meilleur ajustement au données. Bien que cette analyse puisse fournir des résultats assez concluants, un grand degré de l'incertitude existe souvent. Le degré de transparence, comme une quantité directement mesurée, n'exhibe pas une telle ambiguïté. La caractérisation optique du gap est accomplie en mesurant d'abord la transmittance optique du film et de calculer le coefficient optique d'absorption.

L'ensemble des spectres de transmission (qu'on peut le voir ensuite) obtenus dans nos échantillons se ressemblent, ils sont formés de trois régions :

a) une région de forte transparence située entre 600 et 2500 nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 60 à 80 %. Cette valeur est rapportée par plusieurs auteurs ; ce qui confère aux couches minces de ZnO le caractère de transparence.

D'autre part nos films sont épais (0.6 à 2.2  $\mu\text{m}$ ), en réalité dans cette région de forte transmittance on devrait obtenir des franges d'interférence, qui sont plus résolues quand le film est épais, ces franges sont dues à la réflexion multiple sur les deux interfaces du film. L'absence de ces franges d'interférence dans nos échantillons est due à la rugosité de la surface libre des nos échantillons (figure IV.6). Cette rugosité cause la diffusion de la lumière au lieu de la réflexion sur l'interface.

b) la région de forte absorption: cette région correspond à l'absorption fondamentale ( $\lambda < 500\text{nm}$ ) dans les films de ZnO, cette absorption est due à la transition électronique inter-bande, cette région est exploitée pour la détermination du gap.

c) une troisième région de moyenne absorption se situe vers les grandes longueurs d'onde (proche de l'infra rouge). La réduction de la transmittance est due à l'absorption des photons par les électrons libres, qui se comportent comme un plasma. La fréquence de coupure est appelée fréquence d'oscillation plasma  $\omega_p$ . Elle est rapportée par quelques auteurs.

Par ailleurs, il est admis que le bord d'absorption décale vers le bleu avec l'augmentation de la concentration des porteurs libres, ce phénomène est connu sous l'effet de Burstein-Moss [15]. Dans l'ensemble de nos échantillons nous n'avons pas observé ce décalage, le seuil d'absorption est situé à la même longueur d'onde ceci indique que la concentration des porteurs libres est constante et confirme la stœchiométrie des films car la concentration des porteurs libres est lié à la présence de lacune d'oxygène.

Cette constante est aussi déduite de la fréquence d'oscillation plasma (ou fréquence de coupure), La fréquence de coupure  $\lambda_c$  est constante quelque soit les conditions de dépôt. Ceci suggère donc que la stœchiométrie de nos films ne varie pas avec les conditions d'élaboration étudiées. Ceci est en parfait accord avec l'analyse par fluorescence X. En effet  $\lambda_c$  est une fonction de la concentration des porteurs libres par la relation :

$$l_c = 2p \sqrt{\frac{ec^2m}{e^2n}} \quad (IV.3)$$

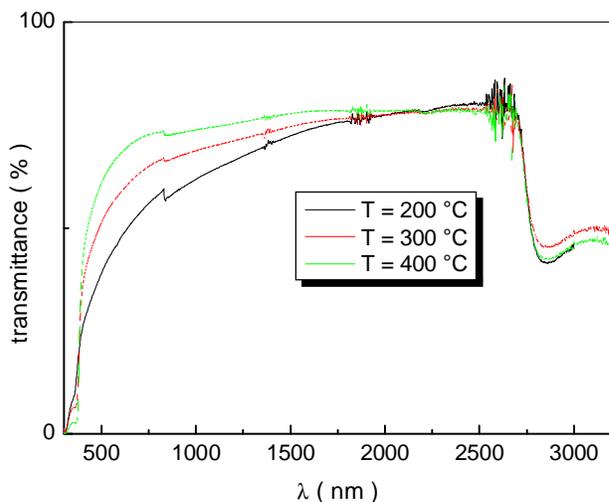
Où

$\epsilon$  est la constante diélectrique dans le vide,  $C$  est la vitesse de la lumière,  $m$  et  $e$  sont la masse et la charge respective de l'électron et  $n$  est la concentration des porteurs libres.

En utilisant la formule ci-dessus avec  $\lambda_c$  déduites des spectres de transmission obtenus dans les films élaboré par différentes solutions, les valeurs de la concentrations des électrons calculés sont de l'ordre de  $1.48 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Cette valeur de  $n$  est du même ordre de grandeur de ceux rapportés dans la littérature [16, 17] pour les films ZnO non dopés.

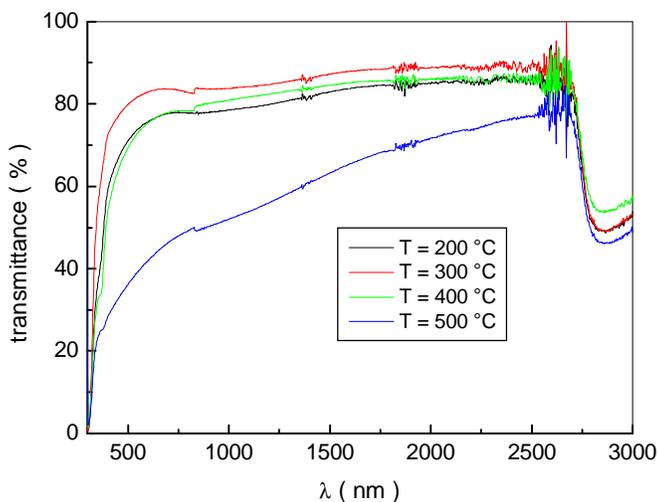
#### IV.2.5.1 L'influence de la température

La transmission est un important paramètre qui permet de mesurer la qualité de ZnO pour notre projet. Elle doit être maximale dans le visible. La figure IV.12 montre des spectres typiques de la transmittance des couches de ZnO mesurée à des différentes températures de substrat entre 200 °C et 400 °C dans l'intervalle de longueur d'onde 200-3200 nm, préparées à partir de la solution de nitrate de zinc de la molarité 0.2 mol/l, nous pouvons distinguer que le maximum de la transmittance est situé dans la gamme du visible qui est variée entre 60% jusqu'à 80% comme ils ont trouvé [18, 19]. On remarque que la transparence des films augmente en fonction de l'augmentation de la température du substrat, ceci est normale à cause du fait que lorsqu'on augmente la température du substrat la réaction chimique pour former l'oxyde de zinc sera complète donc plusieurs éléments qui sont en excès deviennent volatiles par conséquent la couche sera plus transparente.

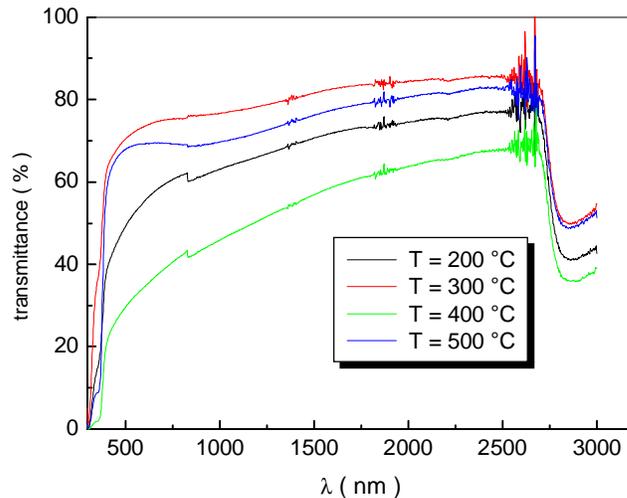


**Figure IV.12:** La variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde à des différentes températures de substrat pour la solution de nitrate de zinc de la molarité 0.2mol/l.

Pour les deux autres solutions (acétate de zinc et chlorure de zinc), on remarque que la transmittance est largement supérieure à 60% dans le visible et semble relativement indépendante de la température du substrat à cause de la différence de l'épaisseur de la couche. Les spectres typiques de la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les deux solutions sont représentés dans les figures IV.13 et IV.14.



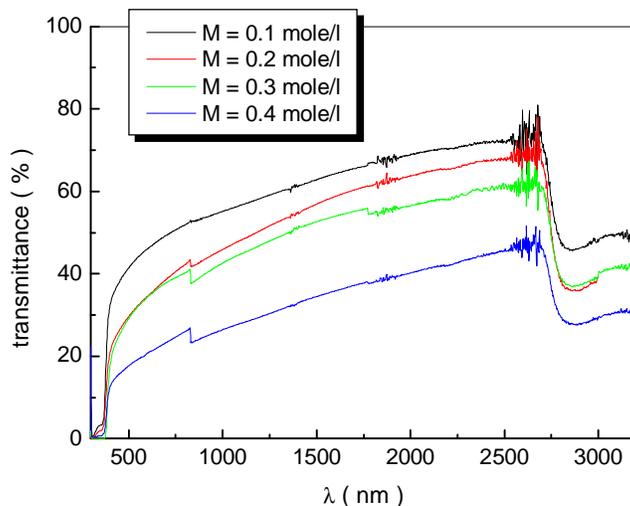
**Figure IV.13:** La variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde à des différentes températures de substrat pour la solution de chlorure de zinc de la molarité 0.1mol/l.



**Figure IV.14:** La variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde à des différentes températures de substrat pour la solution de l'acétate de zinc de la molarité 0.2 mole/l.

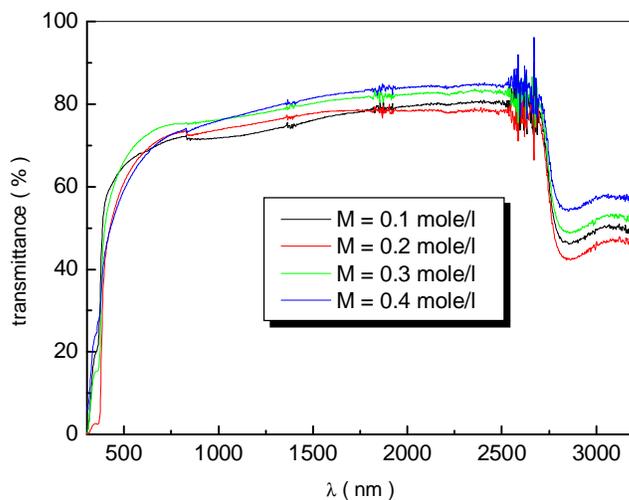
#### IV.2.5.2 L'influence de la molarité

La figure IV.15 montre la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans la gamme de 300 jusqu'à 3200 nm pour une température du substrat de 400°C pour des couches minces ZnO préparées à partir de la solution d'acétate de zinc à différentes valeurs de molarité. La caractérisation optique indique que les propriétés de ces couches sont sensibles à la variation de la molarité de solution. Les films obtenus ont montré que le coefficient de transmission optique augmente avec la diminution de la molarité, il évolue de 40 % à 70% pour un rayonnement de longueur d'onde de 600 nm. Quand la molarité des solutions augmente le nombre des molécules augmente et la couche devient épaisse par conséquent la transmittance de la couche diminue.

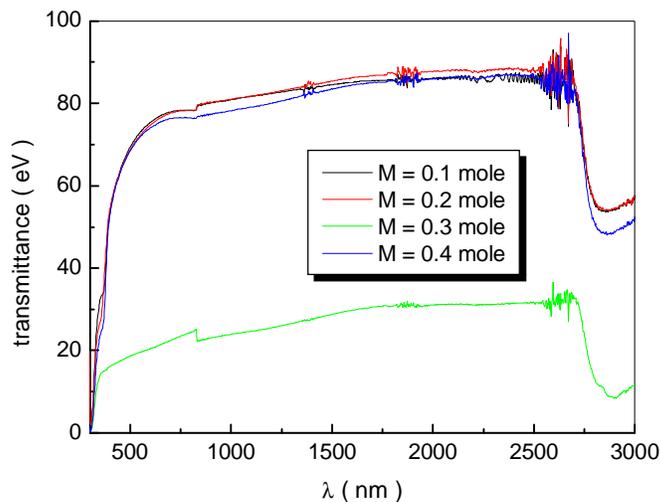


**Figure IV.15:** La variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour la solution de l'acétate de zinc à des différentes molarités pour la température du substrat 400°C.

Cette évolution n'est pas valable dans tous les cas, en l'occurrence les spectres de la transmittance obtenus à partir des autres solution (nitrate de zinc et chlorure de zinc) pour la même température de substrat (400 °C). On remarque dans ces spectres, une variation aléatoire de la transmittance en fonction de la variation de la molarité comme les deux figures IV.16 et IV.17 sont montrées, cette variation est due à celle de l'épaisseur des couches.



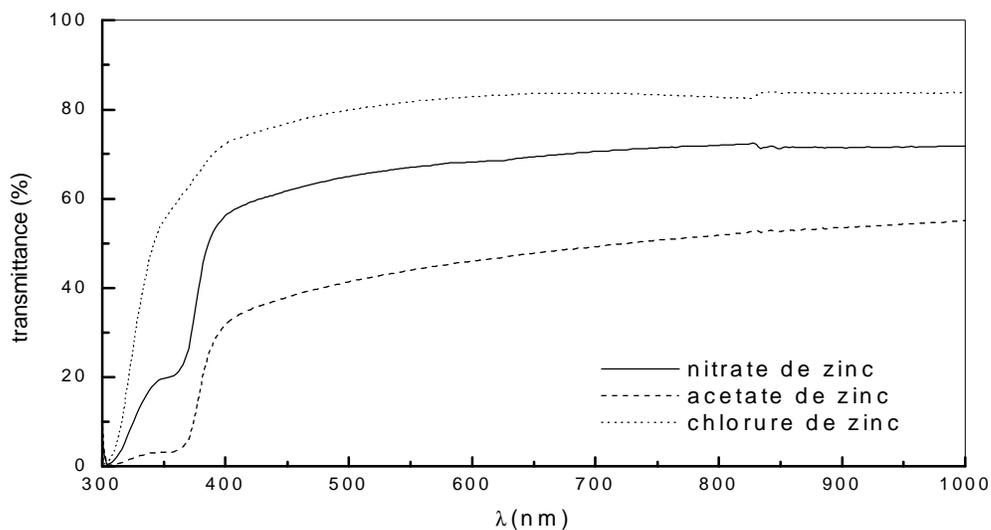
**Figure IV.16:** La variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour la solution de nitrate de zinc à des différentes molarités pour la température du substrat 400°C.



**Figure IV.17:** La variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour la solution de chlorure de zinc à des différentes molarités pour la température du substrat 400°C.

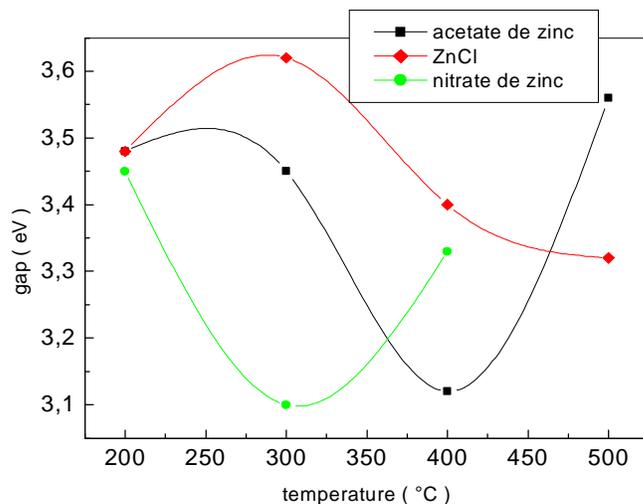
#### IV.2.5.3 L'influence de la solution

La figure IV.18 montre la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde à la température 400 °C. Les films obtenus à partir de la solution de chlorure de zinc sont les plus transparents relativement aux autres films préparés à partir des autres solutions. D'autre part les films, élaborés à partir de l'acétate de zinc sont les moins transparents. Ces différences sont dues à la différence dans les énergies de décomposition de chaque solution, comme nous l'avons cité ci-dessus (Tableau VI.1), l'acétate de zinc se décompose plus facilement que le nitrate et le chlorure. Comme on peut le voir sur la figure IV.18, la transmittance des films est classée suivant l'énergie de dissociation. A plus faible énergie de dissociation, tel que l'acétate, il y a plus de zinc disponible pour la formation du film, par conséquent, les films obtenus par cette solution sont plus denses et épais donc moins transparents. D'autre part nous avons remarqué que les films présentent pratiquement le même seuil d'absorption quelque soit la solution de départ ce seuil est situé à 300 nm. L'invariance du seuil d'absorption traduit que la composition du film n'est pas affectée par la solution de préparation, comme nous l'avons rapporté ci-dessus les films sont stœchiométriques indépendamment de la solution de préparation.



**Figure IV.18:** Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour la couche de ZnO préparée à partir de différentes solutions

Sur la figure IV.19, nous avons rapporté la variation du gap optique des films ZnO élaborés à partir des différentes solutions de départ et pour différentes températures de substrat. Comme on peut le voir, à une température de substrat égale à 200 °C, les films ont le même gap, il est de l'ordre de 3.5 eV, celle-ci est légèrement supérieure à la valeur théorique de 3.3 eV rapportée dans la littérature. Cependant, en augmentant la température du substrat, le gap diminue jusqu'à atteindre 3.1 eV pour les solutions d'acétate et de nitrate, et la valeur de 3.3 eV pour le chlorure. Par ailleurs, les températures qui correspondent à ces valeurs critiques du gap sont respectivement de 300, 400 et 500 °C pour les solutions de départ de nitrate d'acétate, et de chlorure. Ces températures, peuvent être considérées comme températures optimales relatives à chaque solution. La taille de la molécule de la solution de départ et par conséquent sa température de dissociation est à l'origine de la différence dans les températures optimales obtenues dans chacune solution.



**Figure IV.19 :** Variation du gap optique en fonction de la température du substrat pour les trois solutions

#### IV.2.6 Propriétés électriques

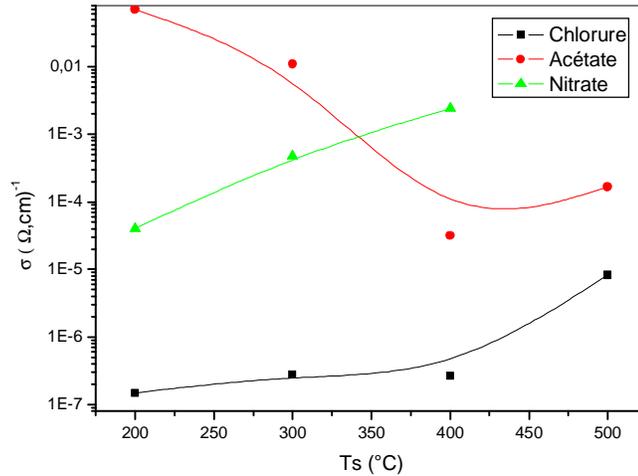
Les propriétés électriques des couches minces de ZnO sont d'un intérêt considérables. Mais nous avons trouvé une différence entre les valeurs de la conductivité rapportées dans la littérature et nos valeurs. Ceci peut être attribuée aux facteurs suivants :

- L'existence des impuretés.
- L'existence des pores résiduels dans les couches (les couches ne sont pas uniformes).

Nous avons déterminé ici les propriétés électriques de nos couches de ZnO. La microstructure des couches joue un rôle important sur les propriétés électriques d'un oxyde semiconducteur puisque la hauteur des barrières de potentiel qui existent entre les grains dépend essentiellement de la morphologie du matériau de départ utilisée et des conditions de synthèse. Le transport dans les couches minces de ZnO dépend de la présence de défaut essentiellement 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.

#### IV.2.6.1 Etude en fonction de la température du substrat

Nous avons étudié la variation de la conductivité électrique des couches minces de ZnO avec la température du substrat dans la gamme de température allant de 200 °C à 500 °C. Les résultats présentés sur la figure IV.20 ont été obtenus pour des films de ZnO qui sont préparés à partir de différentes solutions de départ.



**Figure IV.20** : variation de la conductivité en fonction de la température de substrat pour des films préparés avec différentes solutions précurseur

Pour une même température de substrat, les films élaborés à partir de la solution d'acétate de zinc présente une plus grande conductivité, les films élaborés à partir du chlorure de zinc sont les plus mauvais conducteurs. L'écart entre ces valeurs est de l'ordre de plusieurs décades. D'après les valeurs de l'énergie de dissociation des solution de départ (Tableau IV.1), les films élaborés à partir de l'acétate sont plus riches en zinc vu leur faible énergie de décomposition par conséquent, les défauts natifs tel que les atomes de zinc en position interstice sont plus fréquent dans les films élaborés à partir de cette solution. Ceci explique l'origine de la conductivité élevée de ces films, car les atomes de Zinc en interstice sont les principaux défauts donneurs dans le ZnO [20, 21].

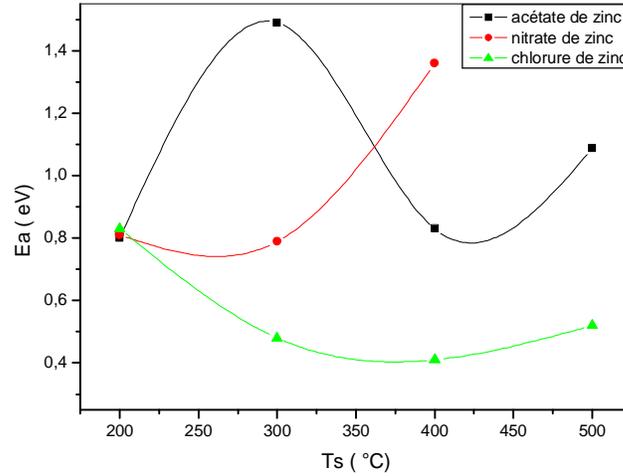
Comme on peut le voir avec l'augmentation de l'enthalpie de décomposition la conductivité des films diminue bien entendu cela est dû à la réduction des défauts donneurs qui sont essentiellement les atomes de zinc en interstices.

Avec l'augmentation de la température du substrat, les atomes en interstice dans les films réparés à partir de l'acétate de zinc se réorganisent en occupant de sites plus stables dans la maille par conséquent la concentration des défauts donneurs diminue, d'où la réduction de la conductivité comme on peut le voir sur la figure IV.20. Cependant pour les films élaborés avec les deux autres solutions : chlorure et nitrate de zinc, l'augmentation de la conductivité s'explique par celle de la taille de grains avec la température du substrat comme on peut le voir sur la figure IV.8 où nous avons rapporté la variation de la taille des grains en fonction de la température du substrat, cette dernière a été déduite des spectres de transmission DRX en utilisant la formule de Debye Scherrer. (voir chapitre III)

Sur la figure IV.21 nous avons rapporté la variation de l'énergie d'activation de la conductivité électrique. Cette dernière est déduite de la pente de la variation de la conductivité en fonction de la température de mesure. L'énergie d'activation renseigne sur la position du niveau de Fermi par rapport au bas de la bande de conduction. En effet, l'expression de la conductivité est donnée par la relation :

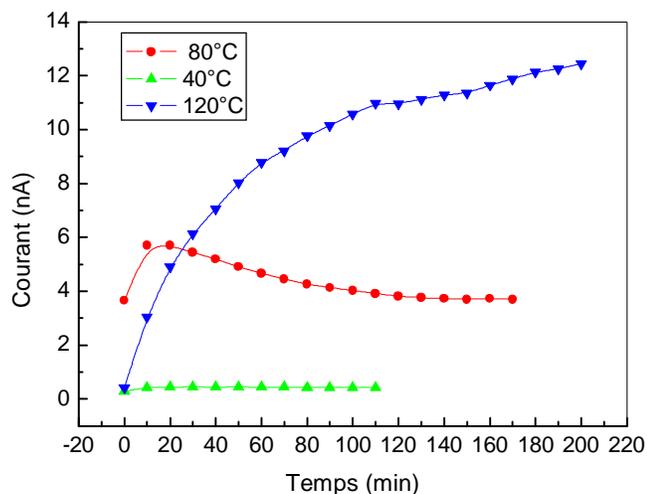
$$\sigma = q m n = q m N_e \exp (- E_a /kT) \quad (IV.4)$$

$$\text{Avec } E_a = E_C - E_F$$



**Figure IV.21:** Variation de l'énergie d'activation de la conductivité électrique en fonction de la température du substrat.

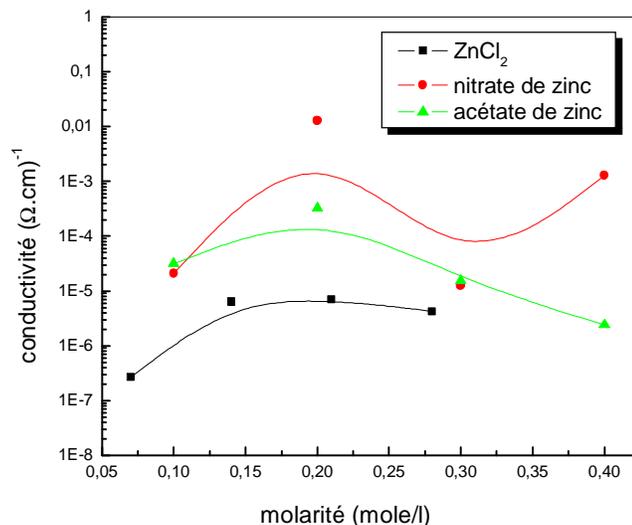
La valeur maximale de l'énergie d'activation trouvée dans nos échantillons est de l'ordre de 1.45 eV. Cette valeur est inférieure à la moitié du gap ce qui indique que les films sont de type n. Il est généralement admis que les couches minces de ZnO sont nativement du type n. L'énergie d'activation est déduite de la mesure de la conductivité à différentes températures. Durant la mesure de la conductivité nous avons remarqué un fait attrayant dans un bon nombre d'échantillon. Ce dernier se résume dans l'augmentation rapide et continue dans le courant quand la mesure est menée à des températures élevées, comme nous l'avons rapporté sur la figure IV.22. Cette instabilité dans le courant rend très difficile la mesure du courant à haute température, dans certain cas le courant atteint la stabilité après plus de trois heures, par conséquent la valeur de l'énergie d'activation dans certains échantillons est déduite avec une certaine erreur. Ceci complique l'interprétation de la variation de l'énergie d'activation en fonction de la solution et la température du substrat.



*Figure IV.22 : La variation du courant en fonction du temps*

#### IV.2.6.2 Etude en fonction de la molarité

Sur la figure IV.23, nous avons rapporté la variation de conductivité en fonction de la molarité pour différente solution de départ. Quelque soit la nature de la solution de départ la conductivité présente un maximum quand les films sont préparés à une molarité de 0.2. L'augmentation de la conductivité avec la molarité dans la gamme 0.07 à 0.2 mol/l est due à l'amélioration de la structure cristalline des films. Nous avons noté dans le cas du nitrate une nette augmentation du pic à (002) quand les films sont élaborés à une molarité «égale à 0.2 mol/l, cependant avec l'augmentation de la molarité les spectres de diffraction DRX sont caractérisés par l'émergence de nouveau pic indiquant les films devient plus texturés (voir figure IV.15). Le calcul de la taille de grains à partir des spectres DRX a montré l'augmentation brutale de la taille de grain à partir de la molarité 0.2 ( figure ci-dessous) ce qui est à l'origine de l'augmentation de la conductivité avec la molarité jusqu'à 0.2 mol/l. En revanche la réduction de la conductivité dans les films élaboré à de molarités au-delà de 0.2 mol/l est probablement du à la contribution des joints de grains dont leur concentration peut devenir importante avec la texturisation des films.



*Figure IV.23 : Variation de la conductivité en fonction de la molarité de la solution précurseur pour des films préparés à partir des différentes solutions*

## Conclusion

Nous avons réalisé par la technique de spray pyrolyse des couches minces d'oxyde de zinc sur des substrats en verre chauffés à des différentes températures du substrat. Ainsi ; nous avons montré, par diffraction des rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$  que ces films sont orientés préférentiellement selon l'axe c suivant la direction (002) ce qui confirme la structure de wurtzite. Nous avons étudié l'effet des différents paramètres expérimentaux tels que la température du substrat, la molarité, et le type de la solution de départ sur les propriétés des films d'oxyde de zinc, pour cela nous avons réalisé plusieurs séries d'échantillons que nous avons caractérisées sur le plan structural, morphologique, optique, et électrique. L'effet de chaque paramètre sur ces propriétés est déterminé en faisant varier successivement chacun des paramètres expérimentaux en gardant les autres constants.

## **CONCLUSION GENERALE**

*« Ce qui crée par l'esprit est plus vivant  
que la matière »*

**C. Baudelaire**

## Conclusion générale

Notre étude porte sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO).

Dans la première partie de notre travail, nous avons conçu et réalisé un système de dépôt des couches minces. Le principe de dépôt repose sur le transport de la solution de départ à l'aide d'un jet d'air sur une surface chauffée avec une température régulée. Avant de procéder au dépôt des films minces de ZnO nous avons calibré les différents organes de système (la pression, la quantité de la solution, la taille de gouttelette, le temps de dépôt.....).

Dans la deuxième partie de travail nous avons élaboré une série de dépôt des films avec différents paramètres (température, solution précurseur, molarité). Pour chaque série, les couches ont été caractérisées par différentes méthodes; les rayons X pour contrôler la cristallinité obtenue, la microscopie électronique à balayage pour le contrôle de la texture et de l'épaisseur. A ces méthodes, nous avons ajouté les mesures électriques pour déterminer la conductivité électrique des différents films élaborés. Les films réalisés ont été effectués sur des substrats en verre pour des raisons de connaissance de ces substrats et pour des raisons économiques.

L'étude de la composition des films et leur structure avec la température nous ont amené à définir deux gammes de température.

- a-  $T_s < 300 \text{ }^\circ\text{C}$  les films préparés avec cette gamme de température n'ont pas une orientation préférentielle avec présence d'une phase amorphe. L'aspect l'huileux et l'analyse de la composition des films ont montré la présence de la solution de départ (tel que  $\text{ZnCl}_2$ ) indiquant que à cette gamme de température la décomposition de la solution n'est pas complète, ceci est plus prononcé avec la solution de  $\text{ZnCl}_2$ .
- b-  $300 \text{ }^\circ\text{C} < T_s < 400 \text{ }^\circ\text{C}$  avec cette gamme de température, L'analyse par diffraction de rayon X (DRX) a confirmé que les couches sont cristallins préférentiellement orientés suivant les plans (002) perpendiculaire à la surface du substrat les films ont une structure de Wurtzite avec une orientation préférentielle (002) selon l'axe c. l'analyse de la composition par la fluorescence x et RBS ont montré que nos films sont stœchiométriques. L'analyse par MEB a révélé que les films ont un aspect rugueux, ce qui

suggère que les films préparés par spray peuvent être utilisés pour les applications photovoltaïques.

- c-  $T_s > 400$  Au delà de cette température nous avons constaté une dégradation structurale des films quelque soit la solution du départ. Cette dégradation se traduit par la forte texture dans l'orientation cristallographique.

La spectrophotométrie UV visible de ces films confirme qu'il est possible d'obtenir de bons films transparents de ZnO dans la région du visible. Ces films ont également un gap optique entre 3,2 et 3,5 eV selon les paramètres de dépôt. Les mesures électriques ont été effectuées aussi et ont donné des conductivités de l'ordre de  $8 \times 10^{-6} (\Omega.cm)^{-1}$ . Par ailleurs nous avons constaté que les films ZnO préparés par spray, quelque soit la solution de départ sont transparents dans le visible et présentent un aspect rugueux en surface ce qui suggère que notre méthode d'élaboration permet d'obtenir des films ZnO qui trouvent leur applications dans la conversion photovoltaïque en les intégrant comme couche avant dans la cellule solaire.

## **REFERENCES**

**Références du premier chapitre**

- [1]: K. Badeker Ann. Phys. (Leipzig), vol. 22, p. 749, 1907.
- [2]: Randy L. Hoffman « Development, Fabrication, and Characterization of Transparent Electronic Devices », degree of Master of Science, Oregon State University.(2003).
- [3]: P.Kiréev, « la physique des semi conducteurs », édition Mir, Moscou (1975).
- [4]: ZEROUAL Soraya, « dispersion des nanocristaux des semiconducteurs ZnS et CdTe dans la matrice cristalline KBr et étude de leurs propriétés optiques », thèse de magistère, université de Constantine (2000).
- [5]: [www.crystals.jp/e\\_ZnO.html](http://www.crystals.jp/e_ZnO.html).
- [6]: P.Baranski, V.Klotchkov.I.Potykevitch, « Electronique de semi conducteurs ». 2<sup>ème</sup> partie, Edition de Moscou (1978).
- [7]: H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, Nature, vol. 389, pp. 939–942, Oct. 1997.
- [8]: H. Morko, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns, J. Appl. Phys., vol. 76, pp. 1363–1399, Aug. 1994.
- [9]: H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda, and H. Hosono, Appl. Phys. Lett., vol. 78, pp. 1583–1585, Mar. 2001.
- [10]: [www.crhea.cnr.fr/crhea/zno-opto\\_spin.htm](http://www.crhea.cnr.fr/crhea/zno-opto_spin.htm).
- [11]: D. S. Ginley and C. Bright, MRS Bulletin, pp. 15–18, Aug. 2000.
- [12]: G. D. Mahan, J. Appl. Phys., vol. 54, pp. 3825–3832, July 1983.
- [13]: E. G. Bylander, J. Appl. Phys., vol. 49, pp. 1188–1195, Mar. 1978.
- [14]: H. Nanto, T. Minami, and S. Takata, Phys. Stat. Sol. (a), vol. 65, pp. K131–K134, 1981.
- [15]: S. A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, J. Appl. Phys., vol. 84, pp. 2287–2294, Aug. 1998.
- [16]: S. Takata, T. Minami, and H. Nanto, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 20, no. 9, pp. 1759–1760, 1981.
- [17]: J. Muller and S. Weibenrieder, Fresenius J. Anal. Chem., vol. 349, pp. 380–384, 1994.
- [18]: B. T. Khuri-Yakub and G. S. Kino, Appl. Phys. Lett., vol. 25, pp. 188–190, Aug. 1974.
- [19]: AMRANI Bouhalouane, « Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW », thèse de magister, université des science et de la technologie d'Oran (2003).
- [20]: [www.hokudai.ac.jp/.../H12\\_08/buturi/topics.html](http://www.hokudai.ac.jp/.../H12_08/buturi/topics.html)

- [21]: W.H. HIRSCHWALD et al, Current Topics in Materials Science, Vol(7), pp. 143-482 (1981).
- [22]: S. M. Sze, Physics of semiconductor devices. New York: John Wiley & Sons, second ed., 1981.
- [23]: V. Srikant and D. R. Clarke, J. Appl. Phys., vol. 83, pp. 5447–5451, May 1998.
- [24]: R. G. Gordon, “Criteria for choosing transparent conductors,” MRS Bulletin, pp. 52–57, Aug. 2000.
- [25]: Y. Igasaki and H. Saito, J. Appl. Phys., vol. 69, pp. 2190–2195, Feb. 1991.
- [26]: W. S. Lau and S. J. Fonash, J. Electron. Mater., vol. 16, no. 3, pp. 141–149, 1987.
- [27]: J. D. Merchant and M. Cocivera, Chem. Mater., vol. 7, pp. 1742–1749, 1995.
- [28]: D. C. Look, Mat. Sci. And Eng. B, vol. B80, pp. 383–387, 2001.
- [29]: T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi and Y. Hatanaka, Phys. Stat. Sol. (b) 229, No.2, pp. 911-914 (2002).
- [30]: Y. Takahashi, M. Kanamori, A. Kondoh, H. Minoura, and Y. Ohya, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, vol. 33, pp. 6611–6615, Dec. 1994.
- [31]: S. A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, J. Appl. Phys., vol. 87, pp. 2413–2421, Mar. 2000.
- [32]: D. H. Zhang and D. E. Brodie, Thin Solid Films, vol. 261, pp. 334–339, 1995.
- [33]: D. H. Zhang, J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 28, pp. 1273–1277, 1995.
- [34]: T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert and D. Ferrand, Science 287, 1019 (2000).
- [35]: N. Kiyoshi, H. Tanoaka, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32, pp. 2333-2336(1993).
- [36]: S. Yasutaka, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32, pp. 2183-2187 (1993).

**Références du deuxième chapitre**

- [1]: Introduction aux couches minces et réseaux ( Stéphane Andrieu).Ecole Franco-Roumaine : Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides - Brasov, 2003.
- [2]: Technologie des couches minces  
« [http://pero.wanadoo.fr/michel.hubin/physique/couches/chap\\_cm1](http://pero.wanadoo.fr/michel.hubin/physique/couches/chap_cm1) »
- [3]: Cours sur les couches (post-graduation) département physique
- [4]: La pulvérisation cathodique cours post-graduation département de physique
- [5]: S. ZERKOUT « Etude des propriétés des couches de  $TiN_x$  et  $TiN-Fe$  élaborées par pulvérisation magnétron réactive », thèse de doctorat, université Mentouri – Constantine (2004).
- [6]: R.F.Belt, J.Ings, G.Dierck, Appl. Phys. Lett.56, 1805 (1990).
- [7]: Maryline Guilloux-Viry « croissance epitaxiale caractérisations de films minces supraconducteurs a haute température critique déposés in situ par pulvérisation cathodique ou ablation laser », thèse de doctorat, université de rennes 1 (1991).
- [8]: [www.mediaun.ch/pvd](http://www.mediaun.ch/pvd).
- [9]: « The use of thin films in physical investigations », J.C.Anderson, Academic Press London and New York (1966).
- [10]: M. S. RABASTE, « Microcavités optiques élaborées par voie sol- gel », thèse de doctorat, université de CLAUDE BERNARD - LYON 1(2003).
- [11]: J.D.Torre « simulation à l'échelle atomique de la croissance de films minces », thèse de doctorat, université Paul Sabatier-Toulouse (2000).
- [12]: [www.cefi.org/fraDESS.old/dess\\_265.html](http://www.cefi.org/fraDESS.old/dess_265.html).
- [13]: [www.phys.polymtl.ca/Desjardins/Docs/Cristallo.pdf](http://www.phys.polymtl.ca/Desjardins/Docs/Cristallo.pdf) .
- [14]: Bauer, Z. Kristallogr., 110, (1958), 423.
- [15]: Frank, Van der Merwe, Proc. Roy. Soc. London, a198, (1949), 205.
- [16]: Frenkel, Kontorova, Phys. Z. Sovjetunion, 13, (1938), 1.
- [17]: voir par exemple Andrieu et al, J. Phys. IV, complément C3, 2, (1992), 107.

**Références du troisième chapitre**

- [1]: O. Kijatkina, M. Krunk, A. Mere, B. Mahrov and L.Dloczik, Thin Solid Film 431-432 (2003)105-109.
- [2]: T. Terasako, S. Shirakata and T. Kariya, Thin Solid Film 420-421 (2002)13-18.
- [3]: M.O. Abou Helal and W.T. Seeber; Journal of Non Cryst. Solid 218 (1997)139-145.
- [4]: A. Ortiz, M. Garcia, J.C. Alonso, C. Falcony and J.A. Hernandez, Thin Solid Film 293 (1997)103-107.
- [5]: S.A. Studenikin, N. Golego and M. Cocivera, J. Appl. Phys. 83 (1998)2104-2111
- [6]: AMRANI Bouhalouane, « Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW », thèse de magister, université des science et de la technologie d'Oran (2003).
- [7]: LRMF, Les méthodes scientifiques dans la lecture et la conservation des oeuvres d'art, Ecole du Louvre, Muséologie, La Documentation Française, 2e édition, Paris, 1985
- [8]: [www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/meb.htm](http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/meb.htm)
- [9]: [www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/diffra\\_x.htm](http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/diffra_x.htm)
- [10]: S.J.Chen, Y.C.Liu, J.G.Ma, D.X.Zhao, Z.Z.Zhi, Y.M.Lu, J.Y.Zhang, D.Z.Shen, X.W.Fan; journal of crystal growth 240 (2002) 467-472.
- [11]: H.Nanto, T.Minami, S.Takata, Phys. Stat. Sol. A 65 (1981) K 131.

**Référence du quatrième chapitre**

- [1]: L.Bahadur, M.Hamdani, J.F. Koenig and P.Chartier, *Solar Energy Mater.*14 (1986)107-120.
- [2]: F.Caillaud, A.Smith and J.F. Baumard, *J.of Europ.Cerami Soc.*9 (1992)447-452.
- [3]: Chris Eberspacher, A.L. Fahrenbruch and R.H.Bube; *Thin solid films*, 136 (1986) 1-10.
- [4]: AMRANI Bouhalouane, « Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW », thèse de magister, université des science et de la technologie d'Oran (2003).
- [5]: J.L.Van Heerden, R.Swanepoel ; *Thin solid films* 299 (1997) 72-77.
- [6]: F.Paraguay, W.Estrada L., D.R.Acosta N., E.Andrade, M.Miki Yoshida ; *Thin solid films* 350 (1999) 192-202.
- [7]: A.A.DaKhel ; *Materials chemistry and physics* 81 (2003) 56-62.
- [8]: R.Ondo-Ndong, G.Ferblantier, M.Al Kalfioui, A.Boyer, A.foucaran; *Journal of crystal growth* 255 (2003) 130-135.
- [9]: R.Ondo-Ndong, F.Pascal-Delannoy, A.Boyer, A.Giani, A.foucaran; *Materials Science and Engineering B*97 (2003) 68-73
- [10]: M.L. Olvera, A. Maldonado, R.Asozoza, O.Solorza and D .R. Acosta *Thin Solid Films* 394(2001)242-249.
- [11]: A.S. Riad, S.A. Mahmoud, A.A.Ibrahim; *Physica B* 296 (2001) 319-325.
- [12]: R.Ayouchi, D.Leinen, F.Martin, M.Gabas, E.Dalchiele , J.R.RamosBarrado; *Thin solid films* 426 (2003) 68-77.
- [13]: Vyacheslav F. Solovyov , Harold J. Wiesmann , Li-Jun Wu ,Masaki Suenaga , Kartik Venkataraman, Victor A. Maroni; *Physica C* 415 (2004) 125–132.
- [14]: J. Jouanapolous and G. Lucovsky, "The Physics of Hydrogenated Amorphous silicon I" Springer- Verlag (1984)
- [15]: G.H. Lee, Y. Yamamoto, M.Kourog, M.Ohtsu *Thin Solid Films* 386(2001)117
- [16]: M. Tului, F. Arezzo and L. Pawlowski, *Surface and Coatings Technology* 179 (2004) 47-55
- [17]: M.G.Ambia, M.N.Islam, *solar energy materials and solar cells* 28 (1992) 103-111
- [18]: L.Hadur, M.HaMdani, j.f. Koenig and P.Chartier, *Solar energy mater.* 14 (1986) 107-109.

- [19]: S.Uthanna, T.K.Subramanyam, B. Srinivasulu and G.M. Rao; optical mater. 19 (2002) 461-469.
- [20]: D.C. Look, J.W. hensky, J.R. Szelore Phys. Rev Lett. 82(1999) 2552.
- [21]: S.B.Zhang,S.H.Wei,A. Zunger Phys.Rev.B 63(2001)205

## RESUME

Notre travail a pour objectif d'une part la réalisation d'un système de dépôt de couches mince par spray pyrolysis et son exploitation pour l'obtention de couches minces de ZnO d'autre part. Dans la première partie de la thèse, nous avons conçu et réalisé le système de dépôt avec des moyens simples et disponibles.

Dans la deuxième partie de notre travail nous avons élaboré une série d'échantillon avec différents paramètres de dépôt afin d'optimiser ce dernier et comprendre également le processus de dépôt de couches minces par spray.

Les résultats de la caractérisation structurale physicochimique optique et électrique des films montre que la gamme de température 300-400 °C et la gamme optimale pour obtenir de films ZnO avec de bonne propriétés et ceci quelque soit la solution de départ. D'autre part les films ont une structure wurtzite avec une orientation préférentielle selon l'axe c l'axe de croissance du film. La surface libre est caractérisée par une forte texture de surface ce qui peut un bon piège de la lumière et une bonne couche anti-reflet pour les films ZnO destinés à la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire.

**Mots Clés :** *couches minces- ZnO- spray pyrolysis- cellules solaires- couches anti-reflets*

## ABSTRACT

The present study deals with the realization of thin deposition system by spray pyrolysis technique and its application for ZnO thin films elaboration. The first part of our work is related to the conception and the realisation of the deposition system. In the second part of the thesis we have deposited a set of ZnO thin films with various conditions namely air pressure, substrate temperature, nature and molarities of precursor solution. This part is carried in order to optimize the different parameters and to understand the growth mechanism of films deposited by spray method.

The results obtained with several characterisation techniques such as DRX, SEM observation, fluorescence X , UV Visible transmission and electrical measurements are well consistent and suggest that deposition temperature in the range 300-400 °C is the optimal range regardless the starting solution and the morality. On the other hand films exhibit the wurtzite structure with the preferential orientation [002]. We have noticed that the films surface is highly textured suggesting that ZnO thin films deposited by spray pyrolysis can successfully used as a front layer in solar cells, where it acts as a light trapping.

**Key Words:** *thin films- ZnO- spray pyrolysis-solar cells- antireflecting coating*

## ملخص

هذه الدراسة تتناول من جهة تحضير نظام ترسيب شرائح رقيقة بالرش الحراري للحصول على شرائح رقيقة و من جهة أخرى استغلاله لتحضير شرائح رقيقة لأكسيد الزنك. في الجزء الأول من عملنا قمنا بتصميم و صناعة الجهاز اعتمادا على الإمكانيات المتوفرة.

أما في الجزء الثاني من الدراسة قمنا بتحضير سلسلة من العينات مع عوامل متغيرة للترسيب قبل الحصول على هذا الأخير و فهم عملية الترسيب الشرائح الرقيقة بالرش.

نتائج الدراسة البنيوية، التركيبية، الضوئية و الكهربائية للشرائح بينت أن مجال الحرارة بين 300-400 °م هو المجال الأمثل للحصول على أفضل خصائص للشرائح رقيقة لأكسيد الزنك و هذا مهما كان نوع المحلول المستعمل. من جهة أخرى الشرائح المتحصل عليها كانت ذات بنية Wurtzite مع اتجاه وفق المحور c محور النمو للشريحة. السطح الحر كان متعدد الحبيبات مما يسمح بتخزين الضوء و جعلها طبقة عاكسة للضوء لأفلام أكسيد الزنك مما يسمح باستعمالها في التحويل الكهروضوئي للطاقة الشمسية.

## الكلمات المفتاحية

شريحة رقيقة – أكسيد الزنك – الرش الحراري – خلية شمسية – طبقة عاكسة.