

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministre de L'enseignement Supérieure et la Recherche Scientifique

Université Mohammed Khaider – Biskra –



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

Département Sciences de la Matière

Filière de Physique

N°d'ordre :

Série :

**MEMOIRE**

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en physique

Option : physique des Matériaux

**THEME**

***L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d'oxyde de zinc (ZnO).***

Par :

**DERBALI AMMAR**

Soutenu le : / / 2011 devant la commission d'examen

**Jury :**

Président :	A. Zerarka	Professeur	Univ. Mohamed Khider- Biskra
Rapporteur :	A. ATTAF	Professeur	Univ. Mohamed Khider- Biskra
Examineurs :	AF. Meftah	Maître de conférence	Univ. Mohamed Khider- Biskra
	AM. Meftah	Maître de conférence	Univ. Mohamed Khider- Biskra
Invité:	S. Rahmane	Maître de conférence	Univ. Mohamed Khider- Biskra

# *Didicace*

Je dédie ce travail :

- ✓ A ma mère et mon père pour leurs affections et amours
- ✓ A mes frères (Oilid , Khaled , Saleh)
- ✓ A tous mes amis
- ✓ A toute ma famille

Et à tous ceux qui m'ont soutenu.

# Remerciements

Ce mémoire est le fruit de trois années de recherche effectuées au Laboratoire de couche mince de l'université de Biskra.

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

Un grand merci à mon directeur de thèse, Monsieur **ATTAF. ABD ALLAH**, Maître de Conférences à l'université de Biskra, pour avoir accepté les rapporteurs de ma thèse et pour le temps qu'ils ont consacré pour ce travail de mémoire. Merci pour son soutien permanent et la confiance qu'il m'a accordée.

J'ai un grand plaisir à remercier Monsieur **A.ZERARKA** , Professeur à l'université de Biskra, pour avoir également accepté de présider le jury de cette thèse.

Je voudrais remercier Monsieur **AF. MEFTAH**, Maître de conférences à l'université de Biskra, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Mes remerciements les plus élogieux à Monsieur **AM. MEFTAH**, Maître de conférences à l'université de Biskra, d'avoir accepté de faire partie du jury.

Il m'est aussi très agréable de remercier Monsieur **S.RAHMANE**, Maître de conférences à l'université de Biskra, pour sa contribution aux mesures de diffractions de rayons X, et d'avoir accepté de participer au jury.

Il m'est aussi très agréable de remercier Monsieur **N.ATTaf**, Maître de conférence à Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri-Constantine, pour toutes les mesures optiques et électriques effectuées sur mes échantillons.

Il m'est particulièrement agréable de remercier **M.S. AIDA**, Professeur au Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université de Constantine.

Je tiens vivement à exprimer mes remerciements à mes camarades **Lehraki Nadia** et **A.Djdai** et **H.Belkasmi** et **S.Lamri** pour l'aide précieuse qu'elle n'a cessé de m'apporter tout le long de ce travail à travers ses conseils et son soutien, et toutes les autres personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail de recherche.

# Sommaire

Dédicaces.....	I
Remerciements.....	II
Sommaire.....	III
<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Couches minces d'Oxyde de Zinc et techniques des dépôts</b>	
I-1. Définition d'une couche mince.....	3
I-2. Mécanisme de formation d'une couche mince.....	4
I-3. Procédure de dépôt des couches minces.....	6
I-4. Quelques méthodes de dépôt de couches minces de ZnO.....	8
I-4.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	8
I-4.2. Dépôt physique en phase vapeur (PVD).....	9
I-4.2.1. Pulvérisation cathodique.....	9
I-4.2.2. Ablation laser.....	10
I-4.2.3. L'évaporation sous vide.....	10
I-5. Les oxydes transparents conducteurs (TCO).....	11
I-6. L'oxyde de Zinc (ZnO).....	12
I-6.1. Le choix du ZnO.....	12
I-6.2. Le choix du procédé de dépôt.....	12
I-7. Applications de l'oxyde de zinc.....	12
I-7.1. Utilisation de poudre de ZnO.....	12
I-7.2. Utilisation de ZnO en couche mince.....	13
I-7.3. Les principaux avantages de ZnO.....	13
I-8. Etude bibliographique sur des propriétés de ZnO.....	14
I-8.1. Propriétés cristallographiques.....	14
I-8.2. Propriétés électriques.....	16
I-8.3. Propriétés optiques et luminescences.....	17
I-8-3-1. photoconductivité.....	18
I-8-4. Structure électronique de bande.....	19
I-8-5. Propriétés chimiques et catalytiques.....	20
I-9. Différents types de défauts dans le ZnO.....	21
<b>Chapitre II : Elaboration des couches minces d'oxyde de zinc par spray ultrasonique</b>	
II-1. Introduction.....	22
II-2. Principe général du procédé spray (pulvérisation).....	22
II-2.1. Solution de départ (source).....	22

II-2.2. Génération des gouttelettes (transport).....	23
II-2.3. Réaction chimique sur le substrat (dépôt).....	23
II-3. La technique de spray ultrasonique.....	23
II-3.1. Pulvérisation ultrasonique des liquide.....	23
II-3.2. Montage expérimental utilisé.....	24
II-3.2.1. Description du rôle des éléments du montage.....	25
II-3.3. Préparation des substrat.....	25
II-3.3.1. Choix du substrat de dépôt.....	25
II-3.3.2. Nettoyage des substrats.....	26
II-3.4. Préparation des solutions.....	27
II-4. L'acétate de zinc.....	28
II-3-4.1. Propriétés physiques.....	28
II-5. conditions expérimentales.....	28
II-6. Procédure de dépôt.....	29
II-7. les paramètres modulables.....	30
<b>Chapitre III : Caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO)</b>	
III-1. Les méthodes des caractérisations.....	31
III-2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).....	31
III-2-1. Principe de (DRX).....	31
III-2-2. Détermin des contraintes et de la taille des grains.....	33
III-2-2-1. La contraint.....	33
III-2-2-2. La taille des grain.....	34
III-3. Caractérisation optique.....	35
III-3-1. Mesure de la transmittance.....	35
III-3-1-1. La spectroscopie UV-visible.....	35
III-3-1-2. Les spectres de transmittance.....	36
III-3-2. Mesure de l'épaisseur.....	37
III-3-2-1. Les franges d'interférence.....	37
III-3-2-2. Les profilométrie (mesure mécanique ).....	39
III-3-2-3. Visiomètre.....	41
III-3-3. Mesure du gap optique.....	41
III-3-3-1. détermination de l'énergie d'Urbach.....	42
III-4. Caractérisation électrique.....	43
III-4-1. Méthode de quatre points.....	43
III-4-2. Méthode de deux points.....	44

III.4-3. Mesure de la conductivité.....	45
III.4-4. calcul de l'énergie d'activation.....	45
<b>Chapitre IV : Résultats et discussions</b>	
Introduction.....	47
IV-1. Série 1 (variation de la température de substrat ( $T_S$ °C)).....	47
IV-1-1. Les propriétés structurales.....	47
IV-1-1-1. La taille des grains.....	49
IV-1-1-2. Les contraintes.....	49
IV-1-2. Propriété optique.....	50
IV-1-2-1. Désordre (énergie d'Urbach).....	52
IV-1-2-2. Gap optique.....	52
IV-1-2-3. L'indice de réfraction.....	53
IV-1-3. L'épaisseur.....	54
IV-1-4. Propriété électrique.....	55
IV-1-4-1. La conductivité.....	55
IV-2. Série 2 (variation de la distance du bec – substrat ( $H_B$ cm)).....	56
IV-2-1. Propriété structural.....	56
IV-2-1-1. Taille des grains.....	58
IV-2-1-2 : Les contraints.....	58
IV-2-2 : Propriété optique.....	59
IV-2-2-1. Désordre (énergie d'Urbach).....	61
IV-2-2-2. Gap optique.....	61
IV-2-2-3. L'indice de réfraction.....	62
IV-2-3. L'épaisseur.....	63
IV-2-4. Propriété électrique.....	63
IV-2-4-1. Conductivité électrique.....	63
<b>Conclusion générale</b> .....	65
<b>Références</b> .....	67

## **Introduction générale :**

Les études menées au cours de ces dernières années sur les applications des semi-conducteurs manifestant une tendance générale à la miniaturisation. Les couches minces présentent, en ce sens, un intérêt particulier dans la résolution des problèmes de l'heure dans la mesure où elles permettent d'allier une économie de matière et d'encombrement à une grande souplesse d'emploi.

Des efforts importants ont été accomplis dans le domaine des couches minces d'oxydes conductrices transparentes (TCO). Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque ou encore en fenêtres électrochromiques.

Ces matériaux, ont été déposés en couches minces à Plusieurs techniques comme, pulvérisation de magnétron de fréquence par radio (rf), dépôt pulsé de laser (PLD), pyrolyse de jet (PS), et pulvérisation cathodique, Néanmoins, la technique de spray ultrasonique est meilleure marché, plus simple et économique et plus souple que les autres et les laisse obtenant des films avec les propriétés requises pour des applications optoélectroniques.

L'objectif de cette thèse est de développer les outils nécessaires pour réaliser des couches minces de TCO à partir d'une technique de Spray Ultrasonique. Les couches minces sont de plus en plus utilisées dans des applications innovantes, d'une part dans l'industrie du verre et des céramiques et d'autre part dans l'industrie des polymères.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). La non-toxicité et l'abondance sur la Terre de ses composants font de lui un candidat idéal comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin. L'oxyde de zinc (ZnO) a émergé en tant qu'un des matériaux les plus prometteurs, en raison de ses propriétés optiques et électriques, produit chimique élevé et stabilité mécanique, ainsi que son abondance en nature, qui lui fait un matériel plus à prix réduit une fois comparée aux matériaux conducteurs transparents le plus actuellement utilisés d'oxyde (ITO et SnO<sub>2</sub>).

la technique de spray ultrasonique permette la possibilité d'obtention des couches minces de ZnO avec les propriétés requises pour différentes applications et aussi quand le grand secteur des films est nécessaire.

La finalité de cette thèse repose sur l'étude des propriétés optiques, électriques et structurales de ZnO non dopé en couches minces déposées sur un substrat de verre par la technique

d'élaboration « spray ultrasonique », et pour ce travail nous avons étudié l'influence de la température et l'influence de distance du bec - substrat sur les propriétés optique, structurale et électrique des couches minces d'oxyde de zinc, ces propriétés qui sont inexploitées et inexplorées jusqu'à présent.

Dans le premier chapitre, nous commençons par quelques méthodes de dépôt de ZnO sous forme des couches minces, et après l'étude bibliographique générale et la description du matériau étudié (ZnO) dans son aspect fondamental, à savoir les structures du réseau cristallin, la structure de bandes électroniques, et les caractéristiques optiques générales.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des techniques de déposition de couches minces de ZnO par spray (pulvérisation) ultrasoniques expérimentales utilisées dans cette étude, et la description de montage expérimental utilisé, préparation des substrats et la solution utilisée pour les dépôts, et différentes conditions expérimentales qui utilisées.

Le troisième chapitre est entièrement dédié à la description différentes méthodes d'analyses structurales, optiques et électriques des deux séries d'échantillons ( $T_S$ ,  $H_B$ ).

En dernier chapitre, nous avons donné les résultats expérimentaux concernant les propriétés optiques (transmission) et électriques (conductivité), structurales (DRX) des deux séries (température de substrat et la distance du bec-substrat) et la discussion de ces résultats.

**CHAPITRE I :**  
***Couches minces d'oxyde de zinc  
et technique de dépôts***

En ce chapitre, nous présentons quelques méthodes de dépôt des couches minces en plus une étude bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs (TCO), dont l'oxyde de zinc (ZnO).

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

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

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

L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Citons les métaux, alliages, composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères [2].

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

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

En pratique, on peut distinguer deux grandes familles de méthodes, celles qui font appel à un gaz porteur pour déplacer le matériau à déposer d'un récipient au substrat et qui s'apparentent aux techniques de diffusion utilisées dans la fabrication des composants actifs, et celles qui impliquent un environnement à pression très réduite et dans lesquelles le matériau à déposer sera véhiculé grâce à une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique [3].

## I-2. Mécanisme de formation d'une couche mince :

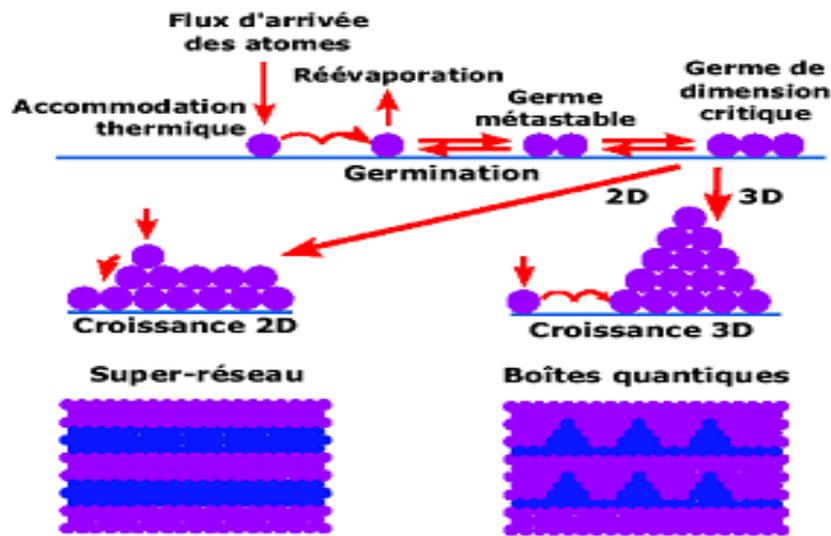
La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance. On décompose comme suit [4]:

- Les espèces, au moment de l'impact sur le substrat, perdent leur composante de vitesse de déplacement et sont absorbées physiquement sur la surface du substrat.
- Initialement, les espèces absorbées ne sont pas en équilibre thermique avec le substrat, et se déplacent donc sur sa surface. Pendant ces déplacements, elles vont interagir entre elles; créant des amas (clusters) qui iront en se développant.
- Ces amas, que l'on appelle îlots ou noyaux, sont thermo-dynamiquement instables et tendent naturellement à désorber. Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les uns avec les autres, il se développent dimensionnellement. Lorsqu'ils atteignent une certaine taille, les îlots deviennent thermo-dynamiquement stables. On dit que le seuil de nucléation a été franchi. Cette étape, qui voit la formation d'îlots stables, chimisorbés, et d'une dimension suffisante, s'appelle la nucléation [3].
- Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation dite la saturation. La densité de nucléation et la dimension moyenne des îlots dépendent de plusieurs paramètres tels que l'énergie des espèces incidentes, leur quantité par unité de temps et de surface, les énergies d'activation, d'absorption, de désorption, la diffusion thermique, la température, la topologie et la nature chimique du substrat. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces absorbées ou perpendiculaire par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.
- L'étape suivante du processus de formation de la couche mince s'appelle la coalescence. Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. On peut, pendant cette étape, observer la formation de nouveaux îlots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlot plus anciens.
- Les îlots deviennent des îles qui continuent à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions entre elles. La structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue à se former lorsque les trous et les canaux se remplissent [2].
- On peut donc résumer le processus de croissance d'une couche mince en disant que c'est une suite statistique de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'îlots, puis une formation d'îles de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une

couche continue par remplissage de espèces entre ces îles. Selon les paramètres thermodynamiques du dépôts et de la surface du substrat, les étapes de nucléation et de croissance d'îlots peuvent être décrites comme étant :

- ✓ Du type îles (appelé Volmer-Weber).
- ✓ Du type couche (appelé Frank-van der Merwe).
- ✓ Du type mixte (appelé Stranski-Krastanov).

La figure I.1, présente les trois types de formation d'une couche mince. En fait, dans la quasi-totalité des cas pratiques, la croissance de la couche se fait par formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue. Sauf dans les cas de conditions spéciales de dépôts (température du substrat, nature et énergie des espèces incidentes, nature chimique du substrat, caractéristiques du gaz ambiant,...), les orientations cristallographiques et les détails topographiques des îlots sont distribués d'une façon aléatoire. Ceci signifie que, lorsque ces îlots vont se rencontrer au cours du processus de croissance, des joints de grains et des défauts et dislocations diverses vont être inclus dans la couche à la suite des désaccords de configuration géométrique et d'orientation cristallographique [5].



**Figure I.1** : les deux modes de croissance d'une couche mince [3].

Si les grains sont orientés d'une manière aléatoire, les couches seront dites polycristallines. Toutefois, si la dimension des grains est très faible (de l'ordre de  $20\text{\AA}$ ), les couches auront des structures amorphes (non cristallines). Il est à noter que, même si l'orientation des différents îlots est la même sur l'ensemble de la surface du substrat (ce qui peut être obtenu par des conditions de dépôt spéciales) et que ce substrat soit un monocristal, on obtiendra pas une couche monocristalline. Dans ce cas, la couche sera formée de grains

monocristallins orientés parallèlement les uns par rapport aux autres et reliés par des joints de grains à faible angle. Ces couches sont appelées épitaxiales/ monocristallines.

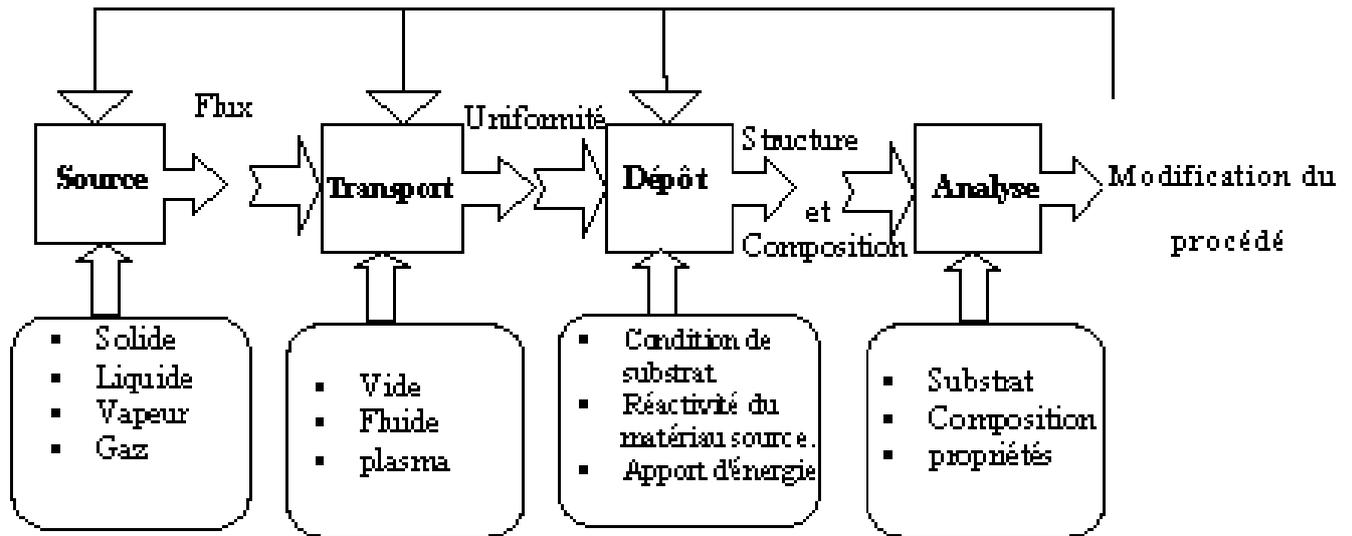
D'autres causes pouvant engendrer des défauts dans les couches minces telles que [6]

- ✓ Une différence très grande dans les paramètres de maille entre la couche et le substrat.
- ✓ La présence de contraintes importantes dans la couche.
- ✓ La prolongation dans la couche de dislocations présentes à la surface du substrat.

Après qu'une couche continue se soit formée, la croissance anisotropique s'effectue perpendiculairement à la surface du substrat sous forme de colonnes cylindriques. Le diamètre de ces colonnes est principalement déterminé par la densité initiale de nucléation. Toutefois, s'il se produit des recristallisations pendant la phase de coalescence, la quantité moyenne de grains par unité de surface de la couche sera inférieure à la densité initiale de nucléation. Pour des couches d'épaisseur inférieure à un micron, la dimension perpendiculaire à la surface des grains sera pratiquement égale à l'épaisseur de la couche. Pour des couches plus épaisses, une nucléation se produit à la surface des grains et chaque colonne verticale va croître d'une manière multigranulaire, avec des déviations possibles de la croissance perpendiculaire [3].

### **I-3. Procédure de dépôt des couches minces :**

Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la Figure I.2. La source qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs "pulvérisation". L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de dépôt physique en phase vapeur PVD " physical vapor deposition". La source solide est occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique. Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées. Les procédés qui utilisent, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connus sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur, i.e. CVD " Chemical vapor deposition "[6].



**Figure I.2 :** Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces[7].

Dans l'étape de *transport*, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat est un élément important, plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et dépendent du milieu dans lequel s'effectue le transport, une vide poussée ou un fluide "principalement des gaz ". Dans le cas d'une vide poussée, les molécules, provenant de la source et allant vers le substrat, traversent le milieu selon des lignes droites, tandis que dans un milieu fluide elles subissent plusieurs collisions au cours de leurs transports. En conséquence, dans le vide, l'uniformité du flux qui arrive sur le substrat est déterminée par la géométrie, tandis que dans un fluide il est déterminé par le débit du gaz et par la diffusion des molécules de la source dans les autres gaz présents. Souvent, les procédés qui utilisent une vide poussée sont équivalents aux procédés PVD alors que ceux qui utilisent un débit fluide sont des procédés CVD. Cette définition n'est pas toujours confirmée. Il existe plusieurs procédés de dépôt physique en phase vapeur opèrent dans une vide poussée, d'autres, comme l'ablation laser et la pulvérisation opèrent souvent à des grandes pressions caractéristiques du fluide. De la même manière, on trouve que la majorité des procédés de dépôts par CVD opèrent à des pressions modérées, l'épitaxie à transmission chimique " chemical beam epitaxy", quant elle, opère dans un vide.

Dans cette phase, plusieurs procédés de dépôt de couches minces utilisent un milieu plasma. En effet, la grande quantité d'énergie contenue dans ce milieu permet, à faible température, l'activation de la formation des couches. La pression de travail d'un plasma peut être celle d'un fluide ou celle d'une vide poussée.

La troisième étape dans les procédés d'élaboration des films minces est le dépôt du film sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence comme il est décrit dans le paragraphe précédent (c.f paragraphe I.1). Le comportement de déposition est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les trois principales conditions de la surface du substrat. Ces dernières sont l'état de surface "*Rugosité, niveau de contamination, degré de liaison chimique avec le matériau qui arrive*", la réactivité du matériau arrivant sur cette surface " Sticking coefficient" et l'énergie déposée sur la surface " Température de substrat, Photons, Ions positifs".

La dernière étape dans le processus de fabrication est la nécessité de *l'analyse* du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes. Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent de lever les éventuelles ambiguïtés d'un processus donné [2].

#### **I-4. Quelques méthodes de dépôt de couches minces de ZnO :**

Les couches minces d'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ce matériau. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques . Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont : le dépôt chimique en solution , l'électro-dépôt par synthèse électrochimique , la voie sol-gel . Par voie vapeur, on distingue les méthodes physiques « PVD » les méthodes chimiques « CVD ».

Dans le cadre de cette thèse, nous présenterons d'abord les quelques techniques utilisant la voie vapeur tout en réservant un développement plus approfondi à la pulvérisation cathodique, technique qui a été choisie pour ce travail [8].

##### **I-4.1. Dépôt chimiques en phase vapeur (CVD) :**

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

- le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique [9] ou à basse pression [10] ;
- le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi « spray pyrolysis » à partir de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel de zinc ; cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale [11,12] ;
- le dépôt par couche atomique (ALD) [13] ou épitaxie (ALE) [14] et la photo-ALE [15] ;
- le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [16], la photo-CVD [17], et récemment le dépôt électrophorèse pour les films « nanofils » de ZnO [18].

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

#### I-4.2. Dépôt physique en phase vapeur :

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

- la création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules),
- le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat,
- le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche [8].

##### I-4.2.1. Pulvérisation cathodique :

La pulvérisation cathodique (« sputtering » en anglais) est l'une des techniques les plus ancienne. Des ions lourds d'un gaz rare, généralement  $\text{Ar}^+$ , sont accélérés sous une forte tension jusqu'à la cathode constituée du matériau cible à déposer. Les atomes de surface vont alors être arrachés et projetés vers le substrat refroidi afin de s'y déposer [19].

Ce processus se déroule toujours dans une chambre à vide où l'on place la cible et le substrat. Les ions de bombardement sont créés à partir d'argon, qui est introduit dans la chambre à vide pour en abaisser la pression [20].

L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de production fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites [21].

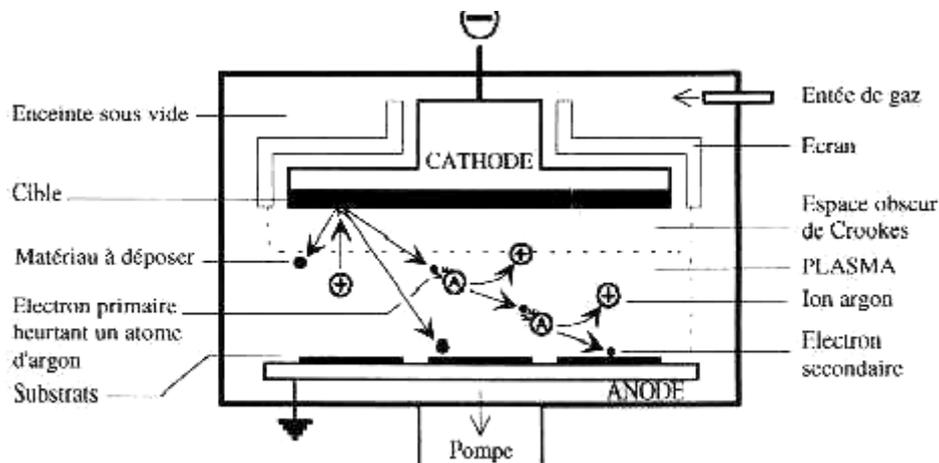
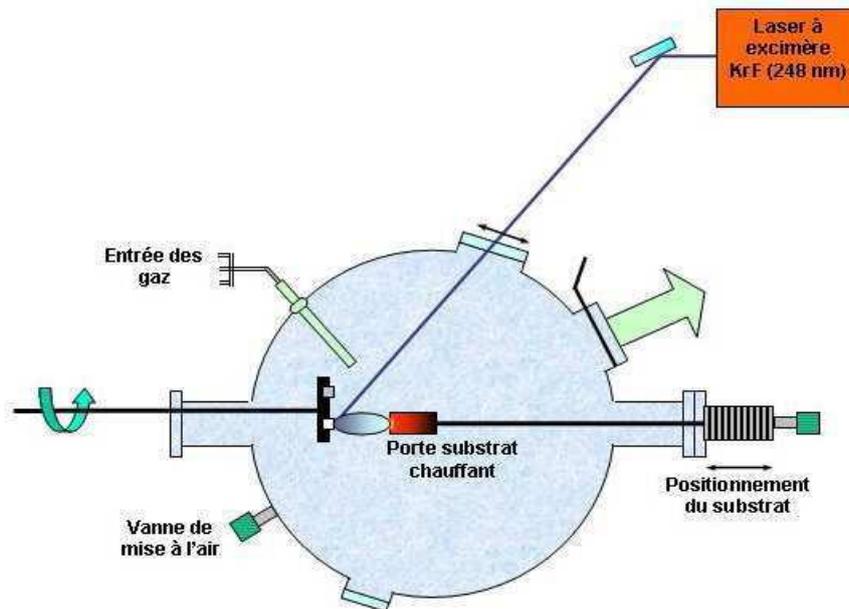


Figure I.3 : la technique de pulvérisation cathodique[22] .

### I-4.2.2. Ablation laser :

La cible et le substrat sur lequel le film mince va être déposé sont placés en vis-à-vis dans une enceinte sous vide. Avant le dépôt, le substrat est chauffé à haute température ( $500 < T < 720^{\circ}\text{C}$ ). Le faisceau laser de haute énergie ( $2\text{J}/\text{cm}^2$ ) est focalisé sur une cible en rotation du matériau massif (voir la figure I-4.). le processus de dépôt par ablation laser se fait donc les étapes suivantes :

- ✓ Interaction de la radiation avec la cible .
- ✓ Dynamique des matériaux ayant subi l'ablation .
- ✓ Dépôt des matériaux arrachés de la cible sur le substrat .
- ✓ Nucléation et croissance du film mince sur la surface du substrat.



*Fig I-4 : Schéma en coupe du bâti d'ablation laser.*

### I-4.2.3. L'évaporation sous vide :

Les vapeurs du matériau à déposer sont obtenues en chauffant celui-ci par différents moyens : effet Joule, induction (couplage d'un générateur haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique. L'évaporation est effectuée sous une vide poussée (pression de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  Pa) [23] dans le but d'augmenter sa vitesse.

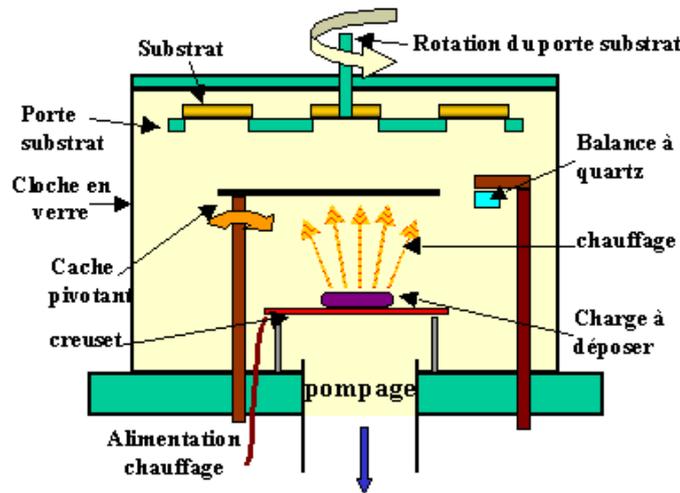
Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire d'imprimer au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur [24]. Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes.

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

- la dissociation des oxydes.
- la réaction des matériaux à évaporer avec ceux avec lesquels ils sont en contact.
- les dégazages, la décomposition, les micro-explosions des matériaux à évaporer.
- la difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ.

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car on élabore ainsi des matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression est faible, ce qui est le cas pour le procédé d'épitaxie par jets moléculaires [25,26]. Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors équilibre thermodynamique.

Différentes couches minces de ZnO dopé ou non, ont été préparées avec succès par évaporation sous vide [27,28].



*Fig I-5 : Bâti de dépôt par évaporation thermique. Le creuset contenant la charge du matériau à déposer est chauffé par effet joule [29].*

### I-5. Les oxydes transparents conducteurs (TCO) :

Il existe cependant une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stoechiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié. On appelle ces oxydes des oxydes transparents conducteurs (TCO). Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voire même à l'intérieur de cette bande, pour les TCO fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant

ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO (~ 3-4 eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce gap, et donc les rend transparents à la lumière visible [30].

Les principaux TCO utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps le SnO<sub>2</sub>, et l'ITO. Depuis les années 80, un troisième TCO est de plus en plus utilisé pour cette application, c'est l'oxyde de zinc (ZnO) [31].

## **I-6. L'oxyde de Zinc (ZnO) :**

### **I-6.1. Le choix du ZnO :**

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production. De plus, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, est beaucoup plus stable que le SnO<sub>2</sub> et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma [32]. Ceci est important car le procédé utilisé pour déposer les couches de silicium dans notre laboratoire implique un plasma d'hydrogène. Comme les couches de silicium sont, dans beaucoup de cas, déposées sur la couche de TCO, celle-ci est donc obligatoirement exposée à ce genre de plasma .

### **I-6.2. Le choix procédé de dépôt :**

Jusqu'à aujourd'hui, les couches de ZnO utilisées en tant que TCO pour les cellules solaires ont été principalement déposées par la méthode de pulvérisation cathodique [33,34]. Pour cette raison, la méthode de dépôts par projection-pyrolyse [35] ou pulvérisation chimique réactive en phase liquide [36] de précurseurs dissous dans l'eau se présentent comme une alternative ayant les avantages suivants :

- Mise au point relativement simple et réalisable en Algérie.
- Banc de dépôt non encombrant, non dangereux et surtout à bas prix .
- Donne des résultats satisfaisants .

## **I-7. Applications de l'oxyde de zinc :**

### **I-7.1. Utilisation de poudre de ZnO :**

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des

frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension [37]. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [38]. Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

### **I-7.2. Utilisation de ZnO en couche mince :**

Les couches de ZnO au sens de dépôts sont utilisées depuis des centaines d'années. L'émaillage constitue un exemple de réalisation de couches. Elles sont utilisées dans le domaine électrique avec les couches conductrices métalliques, la mécanique avec les couches abrasives ou résistantes à l'usure et la chimie avec les couches protectrices (*e.g.* fluorures). Les couches minces de ZnO ont connu un essor industriel important au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle, majoritairement dans les applications optiques, puis électroniques [19].

En ce qui concerne les oxydes de ZnO, les recherches sont moindres et surtout plus récentes. Cependant, on peut citer les avancées dans l'élaboration, la caractérisation microstructurale et la compréhension des propriétés des couches d'oxydes de ZnO épitaxiées semi-conductrices, supraconductrices, ferroélectriques, ferromagnétiques, ... [39, 40, 41, 42].

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques [43], l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications.

Aujourd'hui, les couches minces de ZnO sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optique, la photonique, le magnétisme dans ses applications pour les capteurs, les micro-actionneurs ou encore l'enregistrement magnétique (stockage de grande densité) [44], pour ne citer que ceux-là.

### **I-7.3. Les principaux avantages de ZnO :**

Les principaux avantages du ZnO sont :

- \_ Un  $\epsilon$  piézoélectrique élevé ( $e_{33} = 1,2 \text{ C/m}^2$ ) qui le situe parmi le plus élevé de tous les semi-conducteurs,
- \_ Une conductivité thermique élevée ( $\kappa = 0,54 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),
- \_ La plus grande énergie de liaison d'excitons de tous les semi-conducteurs ( $E_l = 60 \text{ meV}$  à 550K),

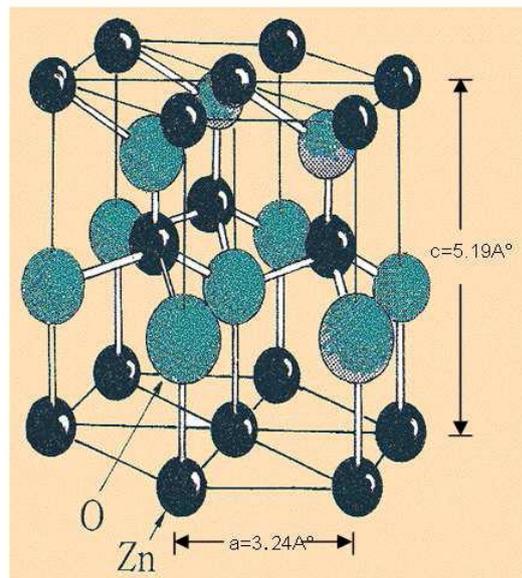
- \_ Une mobilité  $\mu$  de dérive qui sature à des champs plus élevés que GaN (attractif pour les dispositifs à haute fréquence),
- \_ Un Module de cisaillement très élevé ( $\sim 45.5 \text{ GPa}$ ) ce qui indique la stabilité du cristal (par exemple :  $18,35 \text{ GPa}$  pour ZnSe,  $32,6 \text{ GPa}$  pour GaAs,  $51,37 \text{ GPa}$  pour Si) [45].

### I-8. Etude bibliographique sur des propriétés de ZnO :

Il possède des propriétés électromécaniques très intéressantes, ce qui lui permet d'être utilisé, à grande échelle, comme conducteur transparent dans les dispositifs acoustiques et dans les lignes à retard micro-ondes. En raison de son faible coût, des recherches approfondies ont été élaborées sur le ZnO [45].

#### I-8.1. Propriétés cristallographiques :

ZnO est un matériau de semi-conducteur (II-VI) d'oxyde de métal montrant une structure en cristal appelée la structure de wurtzite [46]. Il est constitué de couches d'atomes de zinc en alternance avec des couches d'atomes d'oxygène (ABAB...)[47]. Les valeurs des paramètres de la maille dans les conditions ordinaires de pression et température (300 K) sont  $a = 3.2495 \text{ \AA}$  et  $c = 5.2069 \text{ \AA}$  [48]. Le rapport de  $c/a$  également 1.602. Dans la direction parallèle au  $c$ -axe, la distance de Zn-O est  $0,1992 \text{ nm}$ , et c'est  $0,1973 \text{ nm}$  dans toutes trois autres directions de l'arrangement tétraédrique des voisins les plus proches [49].



**Fig I-6 :** La structure cristallographique du ZnO en type de wurtzite[45]

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace  $P6_3mc$ .

Zn : ( 0,0,0 ) ; (1/3, 2/3, 1/2)

O : ( 0,0, $\mu$  ) ; (1/3, 2/3,  $\mu+1/2$  ) avec  $\mu = 0,375$  . [8] .

Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène et vice-versa. On dit que le nombre de coordination est de 4 : 4.

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

$$0.225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \dots\dots\dots(I-1)$$

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

L'origine de cette condition provient de la considération suivante:

○ Pour une structure H.C, on a :

$$\bullet \quad R_a + R_c = \frac{3}{8}c, \quad \frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \dots\dots\dots(I-2)$$

$$\bullet \quad 2R_a \pi a \dots\dots\dots(I-3)$$

○ comme la structure HC dérive de la structure C.F.C. de la blende, on a aussi :

$$\bullet \quad \frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \dots\dots\dots(I-4)$$

Dans le tableau I.1, on présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc [50].

**Tableau I.1:** Récapitulatif des caractéristiques de l'oxyde de zinc

Réseau	Hexagonal, wurtzite
Paramètre de maille	A= 3,2495 Å  c/a=1,602 c=5,2069 Å
Distance entre $O^{2-}$ et $Zn^{+2}$ , les plus proches voisins	Suivant l'axe c d=1,992 Å  Pour les trois autres d=1,973 Å
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique.	$Zn^{+2}=0,74$ Å $O^{2-}=1,24$ Å

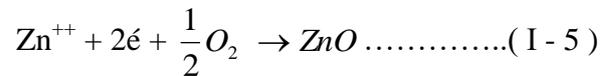
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre = 1,31 Å O neutre = 0,66 Å
	Liaison ionique	Zn <sup>2+</sup> = 0,60 Å O <sup>2-</sup> = 1,38 Å

### I-8.2. Propriétés électriques :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire de type (II-VI), il a un grand gap de l'ordre de 3.3 eV [51]. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [52,53]. En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de  $10^{20}$  atomes/cm<sup>3</sup>), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de  $10^{-4}$  Ω.cm) [54].

Une conductivité élevée ( $> 5.10^3$  Ω<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [55]. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 cm<sup>2</sup>/V.s. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de ~200 cm<sup>2</sup>/V.s.

La réaction de formation (stoechiométrie) est la suivante :



La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aoki et al. En 2001 [56].

**Tableau I.2 : Quelques propriétés électriques de ZnO.**

Nature de la bande interdite	directe
Largeur de la bande interdite à 4.2 k	3.4eV
Largeur de la bande interdite à 300 k	3.34 ± 0.02
Type de conductivité	n et (p)
Mobilité maximale des électrons	200 cm <sup>2</sup> /V.s
Masse effective des électrons	0.28 m <sub>0</sub>
Masse effective des trous	0.60 m <sub>0</sub>

Densité d'états dans BC	$3.71 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Densité d'états dans BV	$1.16 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Vitesse thermique des électrons	$2.2 \cdot 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$
Vitesse thermique des trous	$1.5 \cdot 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$
Résistivité maximale	$10^6 \text{ } \Omega.\text{cm}$
Résistivité minimale	$10^{-1} \text{ } \Omega.\text{cm}$

### I-8.3. Propriétés optiques et luminescences :

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau. L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à grand gap direct présentant des propriétés de luminescence dans le proche ultra-violet et dans le visible [57,58].

L'oxyde de zinc est un matériau transparent conducteur à bon transmittance (  $T > 80\%$  ), dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [59]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [60-61].

L'amélioration de la stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [62,63]. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (*transparent conductive oxide*). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

Les traitements thermiques tels que les recuits thermiques ont un effet important sur les propriétés optiques de ZnO, Wang et al a montré que l'absorption optique de ZnO dans la région violette et UV augmente considérablement après un recuit sous air ou sous une atmosphère de l'azote , et que l'intensité de l'émission verte dépend fortement des conditions d'élaboration et de la température de recuit , cette intensité varie en fonction de la température de recuit selon une loi d'Arrhenius [2,3] :

$$I = I_0 \exp(-E_a / KT_r) \dots\dots\dots(I-6)$$

Avec :

$T_r$  : température de recuit

$E_a$  : énergie d'activation = 1.035eV.

**Tableau I.3 :** Quelques propriétés optiques de ZnO.

Constante diélectrique	$\epsilon_{//} = 8.7$ $\epsilon_{\perp} = 7.8$
Coefficient d'absorption	$10^4 \text{ cm}^{-1}$
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	> 90%

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.

### **I-8-3-1. 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.

Le photoresponse observé de ZnO se compose généralement de deux composants. le premier est une réponse photoconductrice assez typique, rapide, et reproductible, tandis que le second est une réponse beaucoup plus lente qui dépend fortement du gaz ambiant et de la pression pendant la mesure de photoresponse, sur des conditions de traitement, et sur l'histoire de 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.

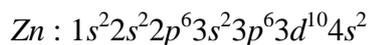
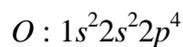
Le processus chemisorption/photodesorption de l'oxygène procède comme suit : les molécules ou les atomes adsorbés de l'oxygène sur la surface ou aux joints de grain dans le film pièger des électrons (porteurs majoritaire). La charge négative résultante de l'espace

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 chemisorbé. Ainsi, l'oxygène chemisorbé revient à un état adsorbé, et peut désorber (photodésorption) 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 son 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 de 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 chemisorbé 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-8-4. Structure électronique de bande :**

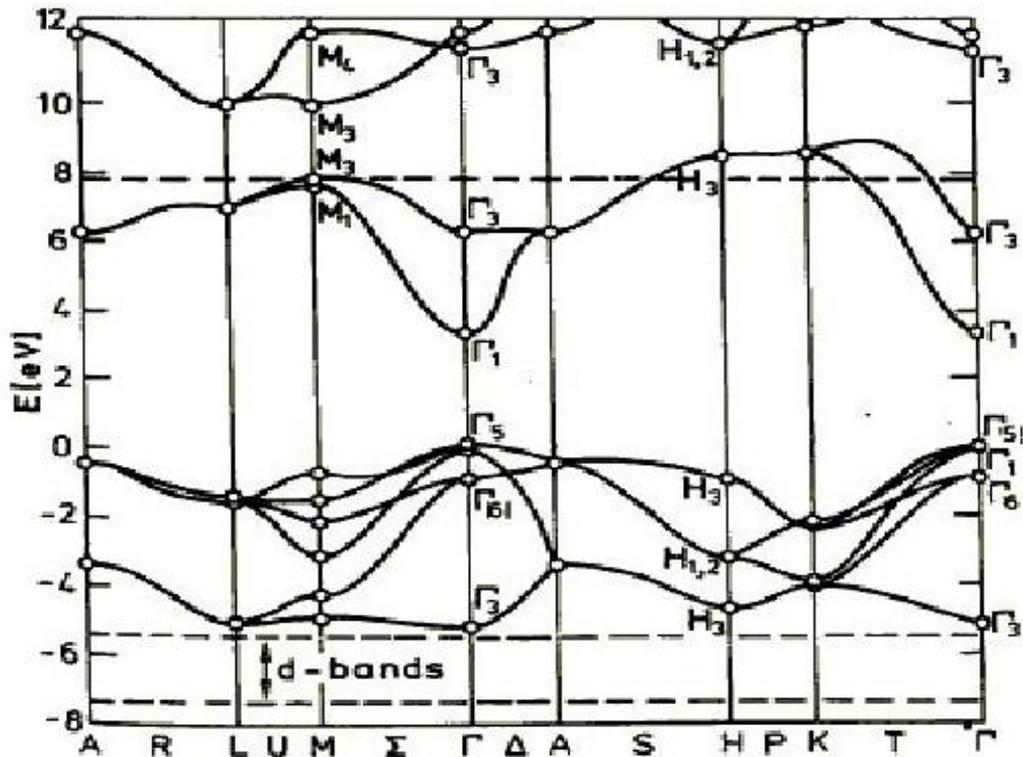
On rappelle que les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO.

La figure (I-7) illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes  $\Gamma$  résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc.

La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point  $\Gamma$ . La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,2 eV .[45]



*Figure I.7: Structure de bande de ZnO en utilisant le pseudo potentiel de  $O^{6+}$   
La référence de zéro correspond au maximum de bande de valence*

#### I-8-5. Propriétés chimiques et catalytiques :

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...)

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ). En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre .

Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation

acoustique à partir de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre  $\text{NH}_3$  et  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  par activation ultrasonique en milieu aqueux

### **I-9. Différents type de défauts dans le ZnO :**

Les défauts présents dans le ZnO dépendent de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau. On pourra énumérer les défauts suivants :

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

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (Phonon) ou électrique (électrons, trous, excitons,.....).

***CHABITRE II:***  
***élaporation des couche mince***  
***d'oxyde de zinc***  
***par spray ultrasonique***

## **II-1. Introduction :**

Les couches minces de ZnO ont été préparées par beaucoup de techniques comme : l'évaporation thermique - la pulvérisation de magnétron de la radiofréquence (rf) [64] - la pyrolyse de jet - ablation laser[65] - le sol – gel[66] – pulvérisation cathodique[67] – spray ultrasonique.....etc. [68].

Ce chapitre est consacré à la présentation des techniques de déposition de couches minces de ZnO par spray (pulvérisation) ultrasonique expérimentales utilisées dans cette étude.

Pour cette raison, nous avons réalisé, un banc de dépôt de couches minces par spray ultrasonique. Celui-ci sera détaillé a suite.

## **II-2. Principe général du procédé spray (pulvérisation) :**

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [69,70]. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être- préparée dans un enceinte (ou bien dans une chambre de réaction ) sous vide, environ, de 50 torrs [71].

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

- (1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne.
- (2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat.

### **II-2.1. Solution de départ (source) :**

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ). Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates de zinc qui sont rangés dans la catégorie des réactifs [72].

L'alcool (méthanol) et l'eau distillée employés comme dissolvants [73]. Dans la solution de base, il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, ou les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, il faut ajouter une petite quantité d'acide (par exemple : nitrique ). La concentration de la solution généralement peut être variée de 0,01 à quelque mol/l [74].

Dans la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci qui permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [75].

## **II-2.2. Génération des gouttelettes (transport) :**

L'homogénéité du matériau déposé peuvent être rudement à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produites par les atomiseurs [76]. Concernant l'atomiseur (bec), dispositif de la production des gouttelettes et leurs dispersion dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse [77], par exemples : pneumatique (l'air est le gaz vecteur), ultrasonique [78], par gravitation,... etc .

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat sous l'effet de la compression d'un gaz. La conduit de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, tel que  $O_2$  pour  $ZnO$ . Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de  $N_2$  ou un gaz inerte est employé pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de  $N_2$  et  $H_2$  est employé en tant que gaz porteur [79].

## **II-2.3. Réaction chimique sur le substrat (dépôt) :**

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200-600°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents.

On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer la décomposition des gouttelettes, et donnent la croissance de la couche [80].

## **II-3. La technique de spray ultrasonique :**

### **II-3.1. Pulvérisation ultrasonique des liquide :**

La pulvérisation ultrasonique est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (les ultrasons) pour fractionner des films liquides en une multitude de petites gouttelettes, ces dernières sortent du atomiseur (bec) sous forme de jet [81]. Les pulvérisateurs destinés à fonctionner à des fréquences relativement faibles (quelques dizaines de kHz) consistent en deux éléments piézoélectriques, générateurs de vibrations

mécaniques, fixés entre un support et un amplificateur d'amplitude des vibrations. Les travaux expérimentaux réalisés confirment les propriétés suivantes de la pulvérisation ultrasonique des liquides :

- distribution très étroite du diamètre des gouttelettes;
- possibilité de contrôler le diamètre moyen des gouttelettes et le débit du liquide à pulvériser de manière indépendante ;
- possibilité de pulvériser de très petits débits ;
- grande facilité de transport des gouttelettes par un gaz porteur et modification aisée de la forme du jet des gouttelettes ainsi que de leur concentration suivant le flux de ce gaz;
- très faible consommation d'énergie



**FigII.1** : Pulvérisation ultrasonique des liquide [82]

### **II-3.2. Montage expérimental utilisé :**

Il s'agit d'un banc expérimental, réalisé au laboratoire d'électrodéposition de l'université de Biskra, de dépôt de couches minces par pulvérisation ultrasonique. Ce dernier à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications de façon à réaliser des films homogènes d'oxydes de zinc (ZnO). Le schéma de principe du système de dépôt montré sur la figure II-2.



*FigII-2 : Le dispositif complet de dépôt de couche mince par la technique de Spray ultrasonique de l'université Mohamed Khaider-Biskra-*

### II-3.2.1. Description du rôle des éléments du montage :

Les principaux du montage sont :

- ❖ une porte substrat : c'est une plaque chauffant par l'effet joule (Résistance électrique) dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température (thermorégulateur) qui est relié à un thermocouple. Cette température consigne peut être fixée de la température ambiante jusqu'à 500°C.
- ❖ un flacon porte solution : alimente par gravité un atomiseur à faible
- ❖ un générateur à ultrason : qui permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelette très fines de 40µm diamètre, ces gouttelettes sortent du atomiseur (bec) et placé sur un substrat à hauteur  $H_B$  (distance entre le Bec – substrat) et cette distance peut être fixée ou varie (1-5cm).
- ❖ Contrôleur de débit : pour contrôlé la vitesse de pulvérisation.
- ❖ Dans notre travail, nous avons utilisé un seul type de solution source : Acétate de Zinc ( $ZnC_4H_6O_4 \cdot 2H_2O$ ), la solution utilisée a une grande pureté chimique.

### II-3.3. Préparation des substrat :

#### II-3.3.1. Choix du substrat de dépôt :

Les couches minces de ZnO étudiées sont déposées sur deux types de substrats :

**(1) Substrats en verre (solide glass) :**

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 ( $\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{ZnO}} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, et pour des raisons économiques, et aussi leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible.

**(2) Substrats en silicium monocristallin :**

ceux-ci sont adaptés avec la caractérisation optique dans le domaine de l'infrarouge, ou une résistivité élevée et une épaisseur relativement importante sont indispensables pour éviter, respectivement, l'absorption due aux porteurs libres et les effets d'interférence. Dans notre étude, nous avons choisi des substrats pour la détermination de l'indice de réfraction par ellipsométrie et éventuellement pour l'étude électrique de l'hétérojonction ZnO/C-Si.

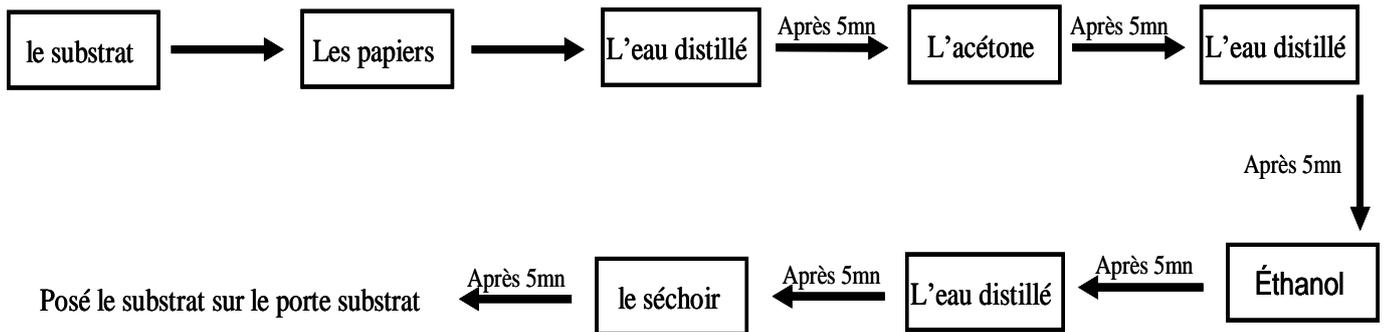
**II-3.3.2. Nettoyage des substrats :**

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

Nous avons utilisé des substrats en verre et en silicium monocristallin dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces de ZnO propres ; pour ce faire, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- Utiliser les papiers.
- Rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone pendant 10 mn.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 5mn.
- Lavage dans le éthanol à température ambiante pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés accrochées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyer dans un bain d'eau distillée pendant 10mn.
- En fin, utiliser le séchoir pendant 5mn.



**FigII.3 :** les étape de nettoyage de substrat.

Les substrats réactifs à l'air " cas de silicium" sont préalablement décapés par voie chimique dans un bain de l'acide fluorhydrique, afin d'éliminer la couche d'oxyde ainsi produite. Cette opération est fait juste avant le dépôt afin d'éviter la formation d'oxyde durant le stockage du substrat.

### II-3.4. Préparation des solutions :

Pour dépôt un couche mince de ZnO, il faut la préparation des solutions. Il y a plusieurs sources de zinc (par exemple : acétates, nitrate ou chlorures en métal ; sulfate,...etc.), ces précurseurs sont dissous dans le méthanol ou l'eau distillé (dissolvant) selon le rapport molaire désiré.

Dans ce travail, nous avons utilisé :

Acétate de zinc ( $\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), on a comme matériau source que nous avons dissous dans du méthanol avec une concentration de (0.1mol/L en 1<sup>er</sup> série de  $H_B$  et 0.2mol/L en 2<sup>eme</sup> série de  $T_S$ ). pour obtenue une concentration de solution 0.1mol/L et 0.2mol/L il faut dissoudre une masse de 2.195g et 4.39g d'acétate de zinc en 100ml du méthanol, mais de ce travail, on obtient un volume de 30ml, alors :

- $m_{0,1/30} = 2.195 \times 30/100 = 0.658\text{g}$
- $m_{0,2/30} = 4.39 \times 30/100 = 1.318\text{g}$

le but de cet travail est étudier les effets de la température de substrat  $T_S$  et la distance du Bec  $H_B$  sur les propriété des couches de ZnO.

**II-4. L'acétate de zinc :****II-3-4.1. Propriété physiques :**

Nom du Produit Chimique et Synonymes :

*Acétate de zinc, dihydraté*

Formule moléculaire :  $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ .

État Physique : *Solide*

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

Mass moléculaire : 219.49g/mol

Point de fusion : 237°C.

Densité : 1.735 g/ml à 20°C.



**FigII.4** :L'acétate de zinc.

**II-5. conditions expérimental :**

Les conditions expérimentales d'élaboration des C.M de ZnO sont représentées sur le tableau II-1 :

**Tableau II-1** : tableau représente les conditions expérimental des 2 série de dépôt.

Echantillon		Température du substrat (°C)	Molarité de la solution (mol/L)	Volume de solution (ml)	Distance Bec-substrat (cm)	Temps de dépôt (mn)
<b>Série 1</b>	T <sub>S</sub> 1	250	0.2	30	4	10
	T <sub>S</sub> 2	300				
	T <sub>S</sub> 3	400				
	T <sub>S</sub> 4	500				
<b>Série 2</b>	H <sub>B</sub> 1	400	0.1	30	1	10
	H <sub>B</sub> 2				2	
	H <sub>B</sub> 3				3	
	H <sub>B</sub> 4				4	
	H <sub>B</sub> 5				5	

## II-6. Procédure de dépôt :

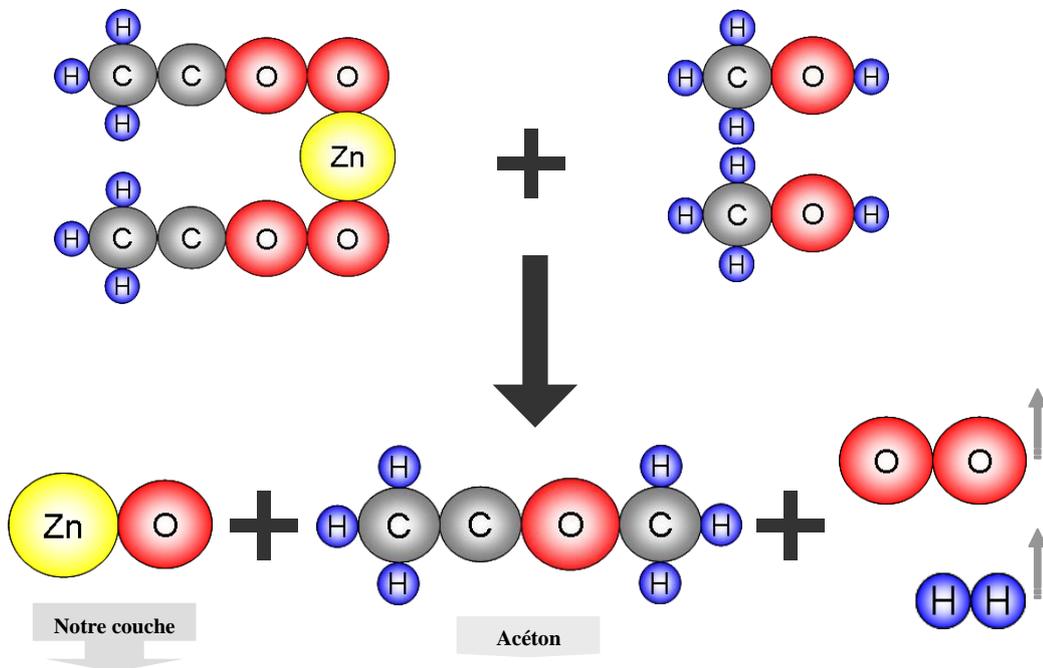
La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions.

Premièrement, nous avons placée le substrat sur la porte substrat qui est placée sur une résistance électrique, reliée à un régulateur de température pour contrôler la température de substrat. Pour éviter le choc thermique des substrats, le substrat se chauffe graduellement jusqu'à la température choisie pour le dépôts (1<sup>er</sup> série la température varie 250,300,400,500°C et le 2<sup>eme</sup> série la température fixée 400°C et varie la distance du bec – substrat : 1,2 ,3,4,5cm ). On fixe le débit de la solution (V=30ml) et l'amplitude de l'onde (A=35%).

On commence la pulvérisées, la solution sur le substrat se chauffe pour l'activation de la réaction chimique entre les composés, le dissolvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince.

En fin de processus de dépôt, nous arrêtons le chauffage et laissons les substrats se refroidir jusqu'à la température ambiante (25°C) pour éviter le risque de casser le verre, ensuite on récupère les échantillons.

Pendant le processus pyrolytique, la réaction suivante a lieu :



*Fig.II.5 : la réaction chimique entre la solution et le substrat*

**II-7. les paramètres modulables :**

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

La méthode spray ultrasonique est un processus de dépôt qui dépend des diverses conditions telles que, les propriétés du précurseur, la concentration de la solution (mol/L), la distance entre le bec et le substrat  $H_B$  (cm), le temps de dépôt  $t$ (s) et la température du substrat  $T_S$  (°C),.....etc [3].

Dans cette technique, le changement dans les concentrations de la solution peut être employé pour contrôler, facilement, la taille moyenne des gouttelettes pulvérisées. Le contrôle de vitesse du flux de matière, permet d'uniformiser le flux de matière qui arrive sur la surface du substrat plus la contrôlée la croissance des couches [30].

Dans ce travail, nous avons fixé tous les paramètres dépendant en la concentration de solution (0.1M,0.2M), la vitesse de flux arrivée sur le substrat, le temps de dépôt (10mn), l'amplitude d'onde ( $A=35\%$ ) et varier deux paramètres , la température de substrat  $T_S$  ou bien la température de réaction chimique des deux éléments chimiques formant la couche mince ( $Zn + \frac{1}{2}O_2 \Rightarrow ZnO$ ) et la distance entre l'atomiseur (bec) et la surface de substrat ( $H_B$ ).

***CHAPITRE III :***  
***Caractérisation***  
***des dépôts***

Dans ce chapitre, nous représentons les différentes méthodes utilisés pour l'étude de caractérisation et pour mesurer les différentes propriétés des couches minces de ZnO physico-chimiques.

### III-1. Les méthodes des caractérisations :

Après dépôt des couches minces de ZnO sur le substrat ,et pour étude de ZnO ,il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations ,servant à observer l'influence des paramètres de dépôts et de les optimiser. C'est dans ces buts que ces couches ont été analysées par différentes techniques de caractérisations des matériaux.

Les caractérisations des couches de ZnO s'appuient sur les méthodes fort variées suivantes :

- La diffraction de rayons X (DRX), pour la détermination la caractérisation structurale.
- La spectrophotométrie UV-VIS-NIR pour l'étude de la transmittance.
- La profilométrie pour les mesures d'épaisseurs des films.
- La méthode de quatre pointes (l'effet hall) pour les mesures électriques (conductivité, résistivité...).

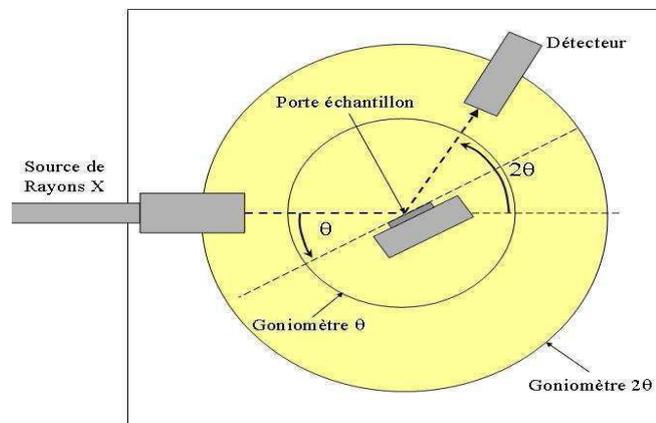
Nous présentons les différentes techniques auxquelles nous avons eu recours pour caractériser notre matériau.

### III-2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) :

Les propriétés les plus fondamentales à caractériser sont la structure en cristal, W.I. Bragg a dérivé une diffraction de traitement d'équation simple comme réflexion des avions dans le treillis.

#### III-2-1. Principe de (DRX) :

Ce dispositif utilise un montage dans la géométrie Bragg-Brentano. Comme on peut le voir sur la figure III-1, le détecteur se déplace d'un angle  $2\theta$  tandis que le porte échantillon se déplace d'un angle  $\theta$ . Par convention, le programme d'acquisition enregistre l'intensité en fonction de l'angle  $2\theta$ .



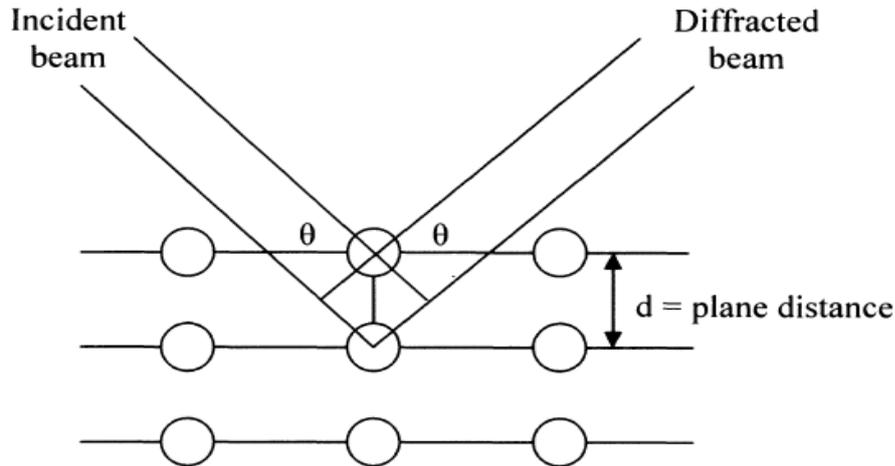
**FigIII-1** :diffractomètre Bragg-Brentano

D'après le diagramme de diffraction, la distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  est déterminée à partir de la position angulaire  $\theta_{hkl}$ , en utilisant la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n \cdot \lambda \dots\dots\dots(III-1)$$

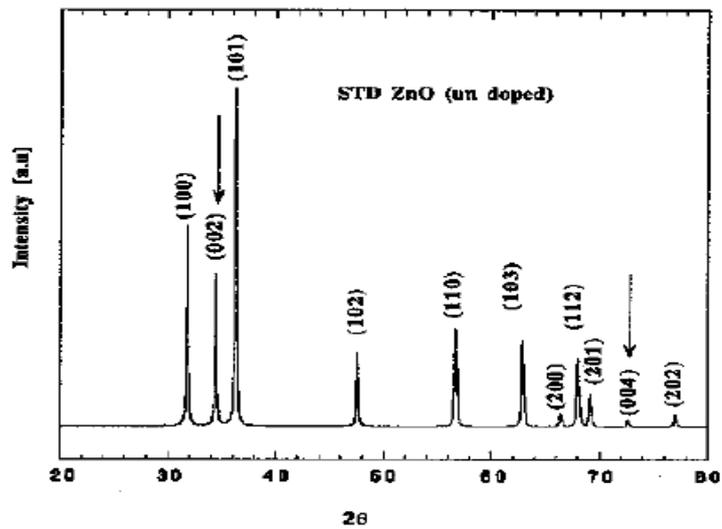
Dans laquelle :

$d_{hkl}$  est la distance inter-réticulaire du plan d'indice (hkl), n l'ordre de diffraction, et  $\lambda$  la longueur d'onde  $K_{\alpha 1}$  du cuivre ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) et  $\theta_{hkl}$  est l'angle de diffraction.



**FigIII-2** : condition de Bragg de diffraction RX [83].

Le balayage ( $\theta, 2\theta$ ) nécessite que le substrat soit parfaitement orienté par rapport au faisceau des rayons X incidents. Une légère désorientation entraîne un décalage des pics de diffraction ainsi qu'une importante diminution de leur intensité. Une erreur peut alors être commise lors de la détermination des paramètres de maille. Pour orienter le substrat dans la configuration la plus favorable, chaque analyse commence par un balayage en  $2\theta$  autour de la réflexion la plus intense du substrat, puis une fois calé sur le maximum, une rotation de  $360^\circ$  autour de ce maximum est réalisée afin d'obtenir la diffraction la plus intense de cette réflexion du substrat. Le spectre de diffraction des rayons-X (XRD) d'une poudre de ZnO stochiométrique standard, selon la table ASTM 36-1451, est présentée à la FigIII-3. C'est sur ce spectre de diffraction, propre au ZnO, que nous nous sommes basés pour identifier les différents pics de diffraction mesurés sur nos échantillons de ZnO.



**FigIII-3** : Spectre de diffraction des rayons-X (XRD) par une poudre de ZnO stochiométrique (ASTM 36-1451).

Ces études ont été réalisées par diffraction de rayons X, à l'aide du diffractomètre suivant :

\* BRUKER – AXS type D8 : les rayons X ont été produits d'une source de radiation  $CuK_{\alpha}$ , à anode de cuivre ayant une longueur d'onde de  $\lambda = 1.541838 \text{ \AA}$ , avec une tension d'accélération de 30 KV et un courant de 40 mA

**III-2-2. Déterminer des contraintes et de la taille de grains :**

**III-2-2-1. La contrainte :**

Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances inter réticulaires  $d$ , et donc décaler la position des pics. La relation qui lie entre la distance inter réticulaire et les paramètres de maille est donnée sous la forme suivante [45] :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{3}{4}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \dots\dots\dots(III-2)$$

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

Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections. Les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes :

$$\sigma = \left( 2C_{13} - \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33}^{couche}}{C_{13}} \right) e_{zz} \dots\dots\dots(III-3)$$

Avec  $C_{33}^{couche} = \frac{0,99C_{33}^{cristal}}{(1-e_{zz})^4}$  et  $e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0}$ ,  $C_0 = 5.205 \text{ A}^\circ$  paramètre de maille de ZnO .

Ou  $C_{ij}$  les constant élastiques de ZnO donnée par les valeurs suivantes [3] :

$C_{11} = 209.7 \text{ GPa}$  ,  $C_{12} = 121.1 \text{ GPa}$  ,  $C_{13} = 105.1 \text{ GPa}$  ,  $C_{33} = 210.9 \text{ GPa}$

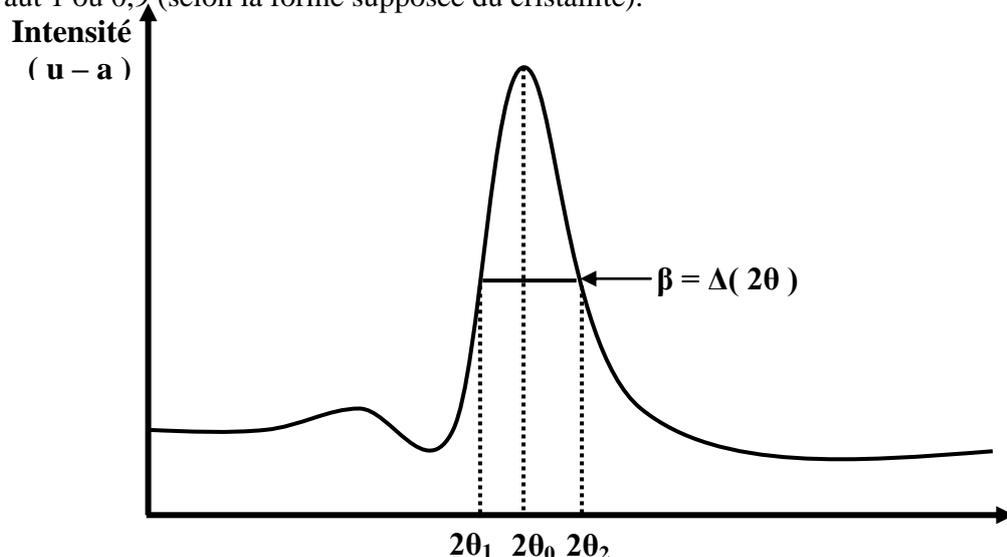
### III-2-2-2. La taille de grain :

Plus les cristallites sont petits, plus les pics sont larges. Lorsque l'on est en condition de Bragg pour un plan de famille (hkl) ( $2\theta = 2\theta_{hkl}$ ), les rayons diffractés par deux plans atomiques successifs sont en phase, donc les intensités s'additionnent. Si nous nous écartons légèrement des conditions de Bragg ( $2\theta = 2\theta_{hkl} + \varepsilon$ ), il n'y a alors qu'un léger déphasage entre les rayons diffractés par deux plans successifs mais les intensités s'additionnent également. En fait, le rayon diffracté par le premier plan atomique sera annulé par le premier rayon en opposition de phase, donc le rayon diffracté par le plan d'équation  $k_x + k_y + k_z = m$  avec  $m = \pi/\alpha$ . S'il y a moins de m plans dans le cristallite, l'intensité ne sera pas nulle pour cet angle de diffraction ( $2\theta_{hkl} = \varepsilon$ ) , ca sera le cas si le cristallite est plus petit que m.d, d étant la distance inter réticulaire des plans (hkl). Par rapport à un pic mesuré sur un échantillon présentant des cristallites de taille  $\gg m.d$  on observe un élargissement du pic  $D_{taille}$ , ou la largeur à mi hauteur, qui est donné par la formule de Scherrer [84] :

$$D_{taille} = \frac{f \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta_{hkl})} \dots\dots\dots(III-4)$$

Ou :

$D_{taille}$  est la taille des grains (nm),  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau de rayons X,  $\theta_{hkl}$  est l'angle de diffraction et  $\beta = \Delta(2\theta)$  est la largeur à mi-hauteur exprimé en radian,  $f$  le facteur de forme qui vaut 1 ou 0,9 (selon la forme supposée du cristallite).



FigIII-4 :Illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir de la courbe de diffraction RX

### III-3. Caractérisation optique :

#### III-3-1. Mesure de la transmittance :

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

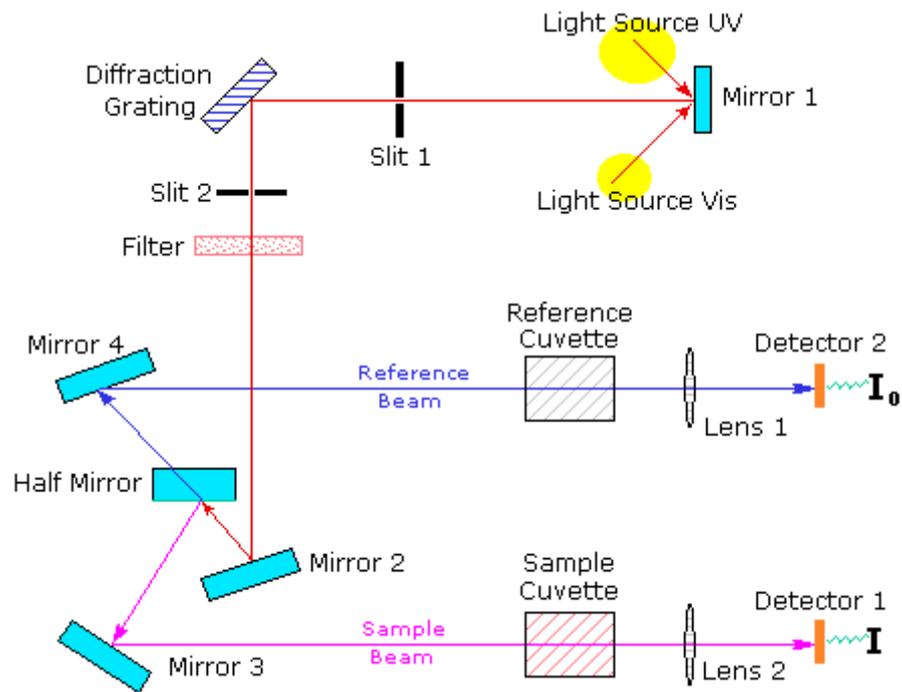
On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

- Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que photo et cathodo-luminescence.
- Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que ; les mesures de transmittance et de réflectance, et les mesures ellipsométriques. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'indice de réfraction optique, l'épaisseur du matériau et le gap optique

#### III-3-1-1. La spectroscopie UV-visible :

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont faites. On peut distinguer les domaines: ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. La figure III-5 représente le principe de fonctionnement de spectrophotométrie. Le fonctionnement de cet instrument est relativement franc. Un faisceau de lumière d'une source de lumière UV visible et/ou (rouge coloré) est séparé dans ses longueurs d'onde composantes par un réseau de prisme ou de diffraction. Chaque faisceau monochromatique (de longueur d'onde simple) alternativement est coupé en deux faisceaux égaux d'intensité par un dispositif moitié reflété. Un faisceau, le faisceau témoin (magenta coloré), passages par un petit récipient transparent (cuvette) contenant une solution du composé étant étudié dans un dissolvant transparent. L'autre faisceau, la référence (bleu coloré), passages par une cuvette identique contenant seulement le dissolvant. Les intensités de ces faisceaux lumineux sont alors mesurées par les détecteurs électroniques et comparées. L'intensité du faisceau de référence, qui devrait avoir souffert peu ou pas d'absorption de la lumière, est définie en tant qu'  $I_0$  L'intensité du faisceau témoin est définie en tant qu'  $I$  Sur une période courte, le spectromètre balaye automatiquement toutes les longueurs d'onde composantes de la façon décrite. La région (UV) ultraviolette balayée est normalement de 200 à 400 nm, et la partie évidente est de 400 à 1500 nm.

Si le composé témoin n'absorbe pas la lumière de d'une longueur d'onde donnée,  $I = I_0$  Cependant, si le composé témoin absorbe la lumière puis  $I$  est moins qu'  $I_0$  et cette différence peut être tracée sur un graphique contre la longueur d'onde. L'absorption peut être présentée comme **transmittance** ( $T = I / I_0$ ).



*Figure III.5 : Représentation schématique du spectrophotomètre*

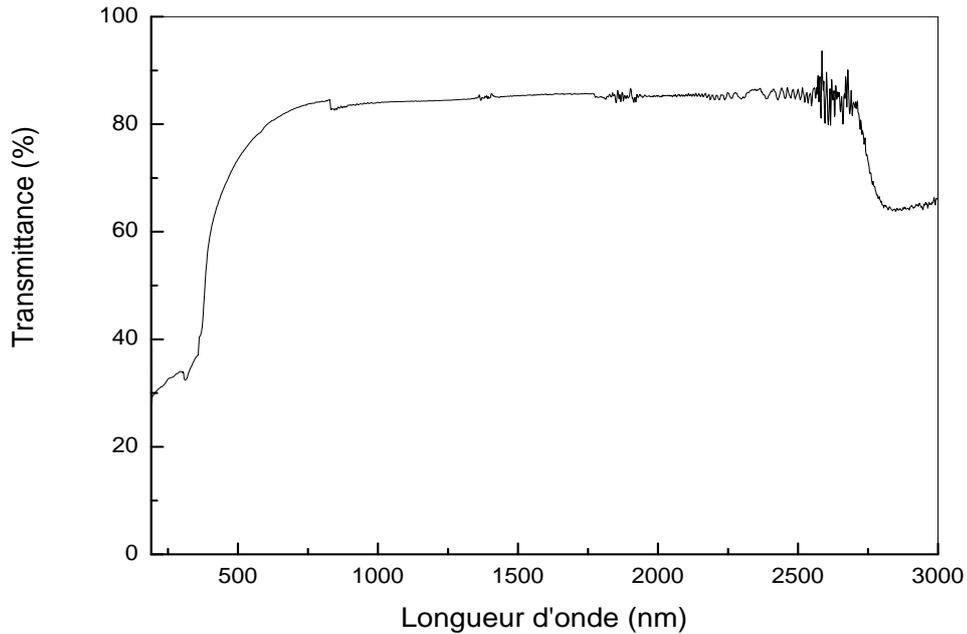
### III-3-1-2. Les spectres de transmittance :

Le coefficient de transmission, ou transmittance  $T$ , est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente .

Pour avoir les courbes de transmittance, nos couches de ZnO, ont été déposées sur les substrats en verre. Ce dernier est indispensable, car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral étudié. Un substrat vierge dans le faisceau de référence du spectrophotomètre, a été utilisé. Pour le tracé des spectres, un ordinateur connecté à cet appareil reproduit les spectres représentant la transmittance, en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident.

Un exemple de ces spectres est représenté sur la figure III.-6, où nous distinguons deux domaines :

- Un domaine vers les grandes longueurs d'onde, où la transmittance présente une série de franges d'interférences dues aux réflexions multiples dans la couche de ZnO. Ce domaine nous permettra de déterminer l'épaisseur de la couche et l'indice de réfraction.
- Le second domaine, où la transmittance commence à décroître rapidement, nous servira pour la détermination du seuil d'absorption optique.



*Figure III-6 : Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde*

### III-3-2. Mesure de l'épaisseur :

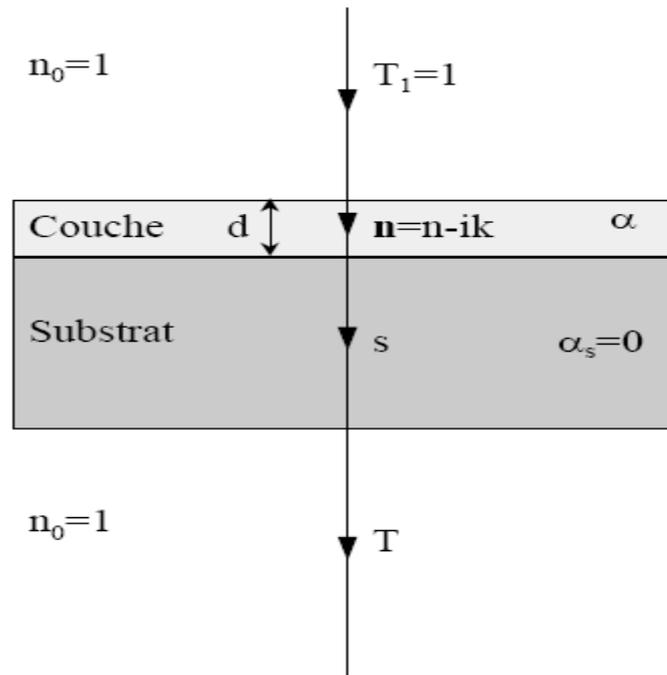
La caractéristique essentielle d'une couche mince étant sa faible épaisseur, il paraît légitime de préciser celle-ci en premier lieu. Pour la mesure d'épaisseur des films minces nous avons utilisé trois méthodes pour mesurer l'épaisseur de nos échantillons :

#### III-3-2-1. Les franges d'interférence :

La couche mince d'épaisseur  $d$  a un indice de réfraction complexe  $\mathbf{n}' = n - ik$  ;  $n$  est l'indice de réfraction et  $k$  le coefficient d'extinction qui peut être exprimé en fonction du coefficient d'absorption  $\alpha$  :

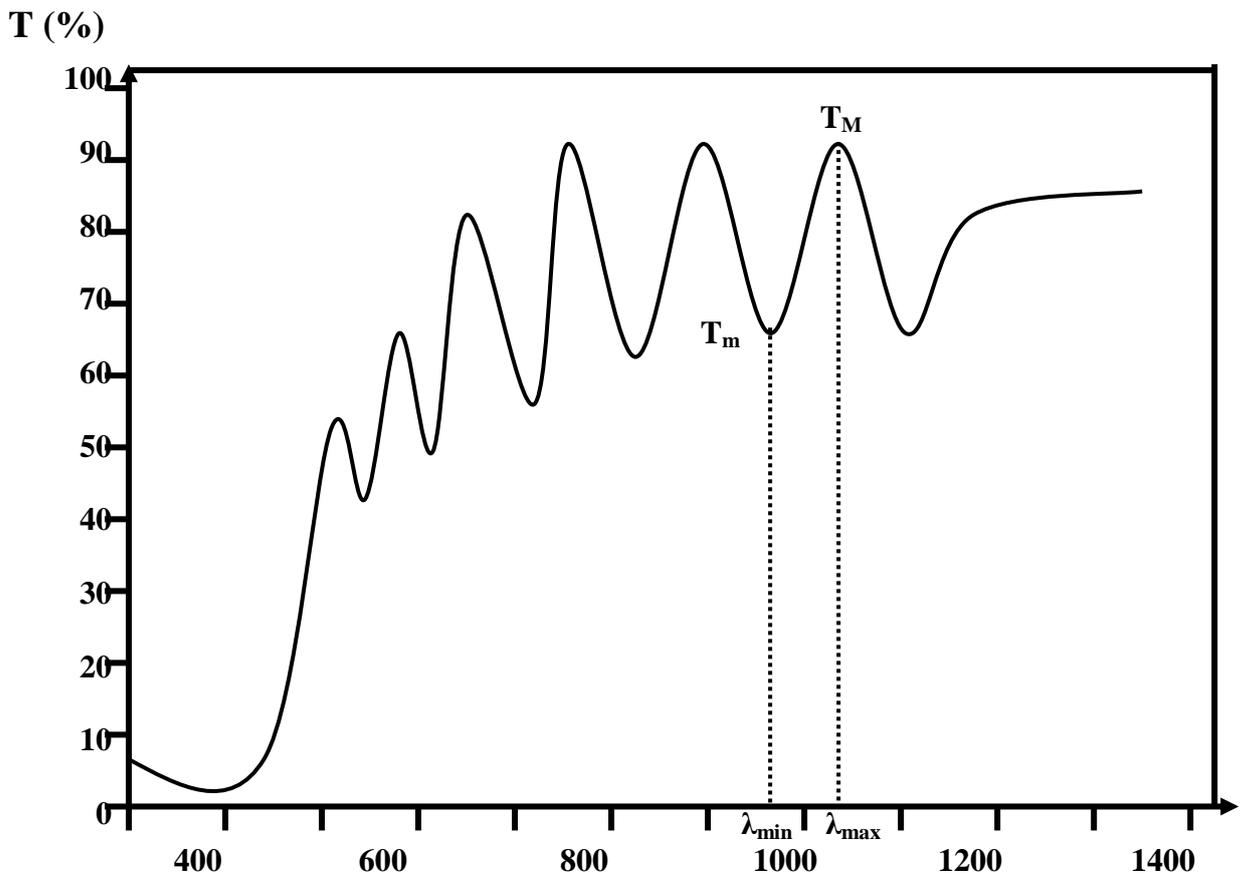
$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \dots\dots\dots(III-5)$$

Le substrat transparent dont l'épaisseur est très supérieure à  $d$ , a un indice de réfraction  $s$  et un coefficient d'absorption  $\alpha_s = 0$ . L'indice de l'air est  $n_0 = 1$ , figure III-7.



**FigIII-7 :** Système d’une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.

En utilisant les paramètres physiques définis dans la figure III-8 et le spectre de transmission obtenu, nous pouvons déterminer l’épaisseur de la couche comme suit :



**FigIII-8 :** Méthode des franges d’interférence pour la détermination de l’épaisseur.

Dans le cas où la couche est épaisse d'une part et lisse d'autre part, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences comme on l'a déjà signalé avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde. Soit  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  corresponde les longueur d'onde des deux maxima, et  $T_{M1}$  et  $T_{M2}$  les transmissions respectives,  $T_m$  la transmission du minima qui se trouve entre les deux (fig III-8). L'épaisseur de la couche est déterminée par la relation suivante [3] :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \dots\dots\dots(III-6)$$

Les indice de réfraction  $n_1$  et  $n_2$  de la couche pour les longueur d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont calculée de la relation :

$$n_{1,2} = \left[ N_{1,2} + (N_{1,2}^2 - S^2)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(III-7)$$

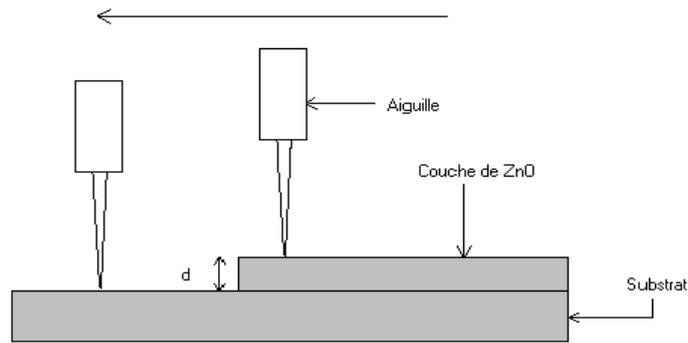
S : indice de réfraction du substrat

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

$$N_{1,2} = 2S \left[ \frac{(T_{M1,M2} - T_m)}{T_{M1,M2} T_m} \right] + \left( \frac{S^2 + 1}{2} \right) \dots\dots\dots(III-8)$$

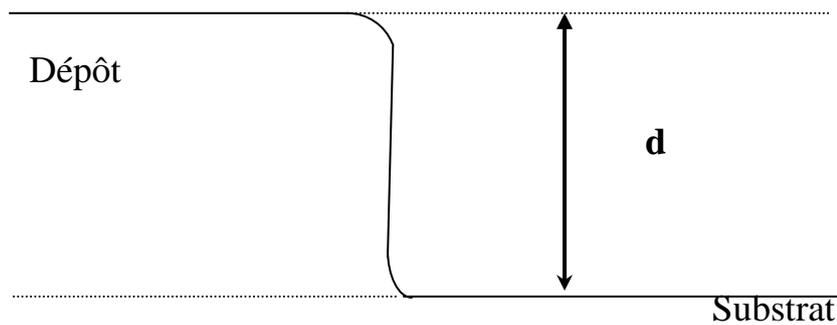
### III-3-2-2. Les profilométrie (mesure mécanique) :

- **Description :** Le profilomètre est utilisé pour mesurer le profil extérieur vertical d'un échantillon. Une micro aiguille est abaissée sur l'échantillon posé sur une estrade de haute précision. Le diamètre de cette estrade est 125mm, sa translation suivant l'axe des x et l'axe des y est respectivement 800 et 20mm (figure III-9). L'estrade translate l'échantillon (selon une vitesse et une longueur précisées par l'utilisateur), faisant déplacer l'aiguille en haut et en bas verticalement au cours de son déplacement le long de la surface. Le mouvement verticale de l'aiguille est mesuré électriquement est converti en format numérique. Avec cet appareil, un échantillon avec une surface raisonnablement dure et une gamme verticale de 100Å à 655KÅ peut être mesuré. La résolution verticale peut être aussi basse que 10Å (elle est de 5Å à une gamme verticale de 655KÅ). Le profil topographique est visualisé sur écran et sauvegardé sur disque dur de l'ordinateur pour traitement ultérieur.



**Figure III-9** : Schéma représente le principe de mesure de l'épaisseur par le DEKTAK<sup>3</sup>

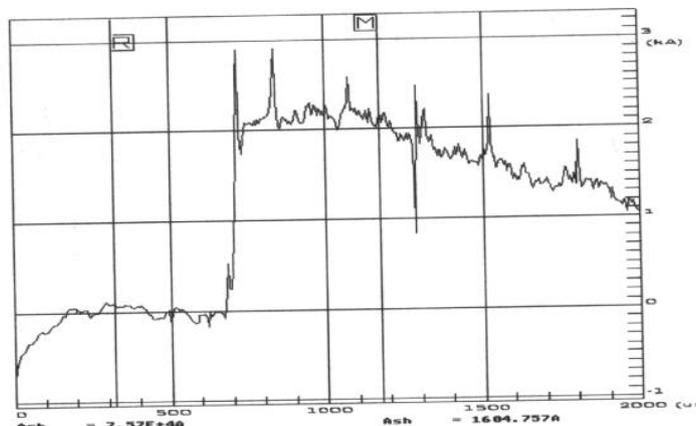
- **Procédé de mesure** : Nous avons mesuré l'épaisseur des films de forme montrée dans la figure III-10 en faisant déplacer l'estrade lentement sur une longueur qui s'appelle une marche



**Figure III-10** : Exemple de mesure d'épaisseur

La variation de surface entraîne le déplacement de l'aiguille sont amplifiés et permettent d'obtenir un profil topographique de la couche (figure III-11).

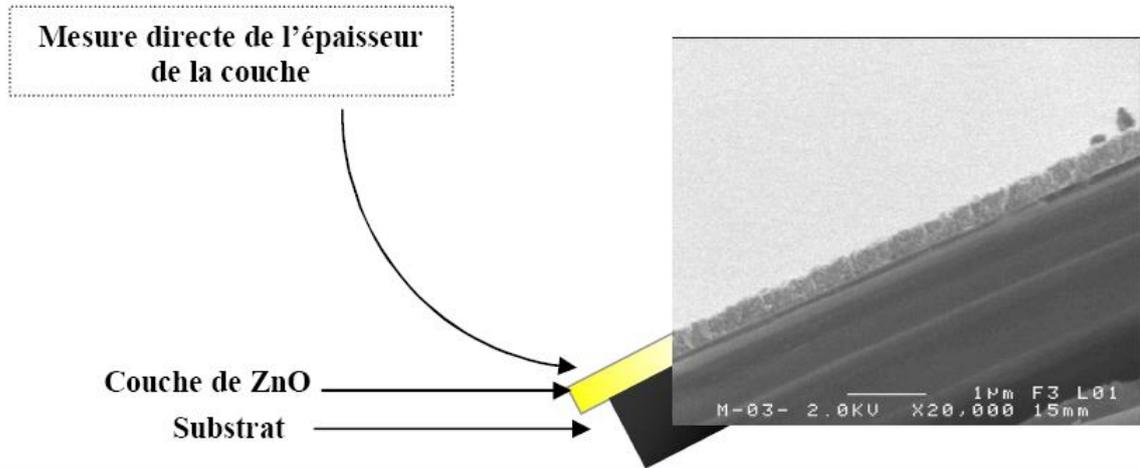
Quelques mesures convergentes entraînent une détermination précise de l'épaisseur de la couche.



**Figure III-11** : Profil topographique d'une couche mince.

**III-3-2-3. Visiomètre :**

On peut mesurer l'épaisseur des couches minces directement à partir la micrographie MEB (Jeol, modèle JSM 6301F scanning microscopy), à l'aide d'un logiciel qui s'appelle Visiomètre . regarde la figure III-12



**Fig III-12 :** Mesure directe de l'épaisseur de la couche de ZnO à partir l'image obtenue par MEB [85].

**III-3-3. Mesure du gap optique :**

Le gap optique se déduit de la courbe d'absorption  $\alpha(\lambda)$ , qui est obtenue à partir de T et selon l'équation :

$$T = e^{-\alpha d} \dots\dots\dots(III-9)$$

Ou :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \dots\dots\dots(III-10)$$

d : épaisseur de l'échantillon.

T : transmission totale mesurée.

L'absorption fondamentale, qui correspond à l'excitation électronique de la bande de valence à la bande de conduction peut être utilisée pour déterminer la nature et la valeur de la bande interdite  $E_g$  d'un semi-conducteur. Le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) est une fonction de l'énergie des photons incidents  $h\nu$  et le gap optique  $E_g$ , et rollier par l'équation suivante :

$$\alpha h \nu = A(h \nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(III-11) [67]$$

Ou :

A : est une constante .

$E_g$ [ev] : gap optique.

En traçant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  (sachant que  $h\nu[\text{ev}] = hc/\lambda(\text{\AA}) = 12400/\lambda(\text{\AA})$ ) .

On peut déterminer par extrapolation jusqu'à  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  et on obtient la valeur de  $E_g$  , comme l'exemple de la figure III-13

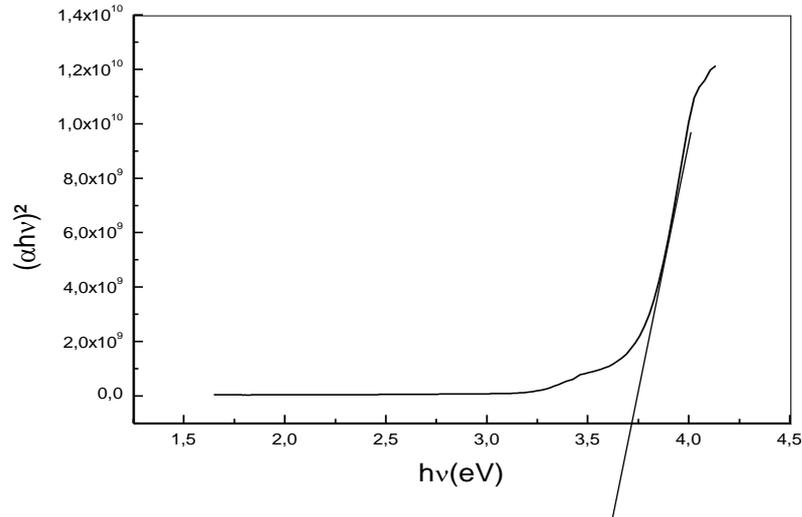


Figure III.13 : Détermination du gap optique selon la méthode du Tauc

**III-3-3-1. détermination de l'énergie d'Urbach :**

Nous avons reporté en coordonnées semi-logarithmiques la variation du coefficient d'absorption, en fonction de l'énergie des photons. Dans cette région, appelée la région d'Urbach, le coefficient d'absorption peut être exprimé par la relation suivante :

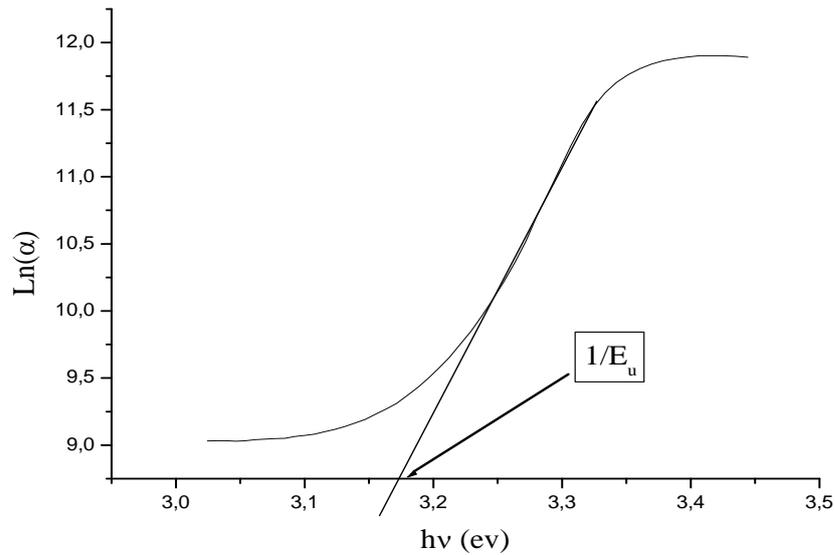
$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \dots\dots\dots(\text{III-12})$$

$\alpha_0$  : est constant

$E_u$  : l'énergie d'urbach

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

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{h\nu}{E_u} \dots\dots\dots(\text{III-13})$$



**FigIII-14** :Détermination d'énergie d'Urbach de la couche mince cristalline de ZnO.

**III-4. Caractérisation électrique :**

Pour calculer la résistivité de nos échantillons nous avons utilisé la méthode de quatre pointes ou méthode de deux pointes .

**III-4-1. Méthode de quatre points :**

Des contacts métalliques sont déposés soit en ligne soit en carré sur la surface de l'échantillon. Quatre pointes sont ensuite posées sur ces contacts. On applique un courant I entre les deux points les plus éloignés l'un de l'autre et on mesure la tension ΔV entre les deux autres points (regardé la figure III-15) . On utilise cette configuration afin que la mesure ne soit pas gênée par la résistance de contact.

Cette mesure permet de connaître R très rapidement. R est donnée par la loi d'Ohm :

$$R = \frac{V}{I} \dots\dots\dots(III-14)$$

multiplié par un facteur de correction f(R<sub>A</sub>/R<sub>B</sub>) , ou R<sub>A</sub>=U<sub>43</sub>/I<sub>12</sub> et R<sub>B</sub>=U<sub>41</sub>/I<sub>23</sub>

La résistivité est donnée par l'équation :

$$\rho = R.d \dots\dots\dots(III-15)$$

Ou :

R : la résistance de la couche

d : est l'épaisseur de la couche

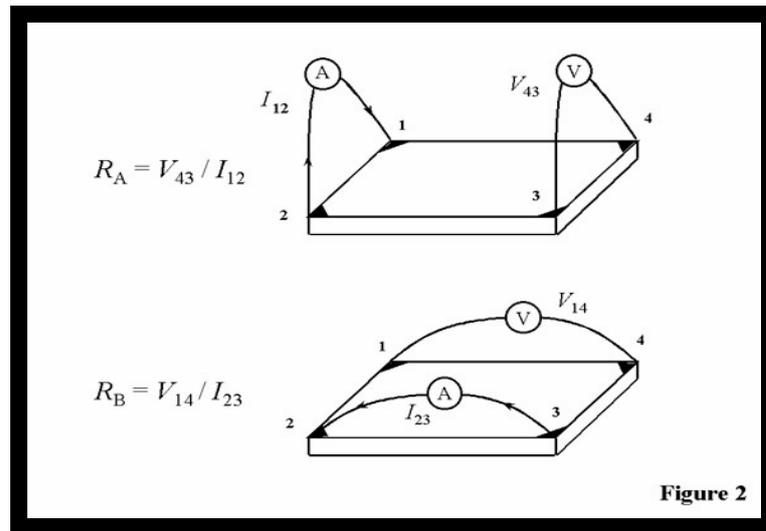


Fig III-15 :Schéma de mesure de 4 points

### III-4-2. Méthode de deux points :

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

La différence de potentielle  $V$  entre les deux points [12] est :

$$V = R.I \dots\dots\dots (III.16)$$

Cette relation représente une chute de tension entre deux points.

$I$  : c'est le courant qui passe entre les points.

$R$  : la résistance de la couche.

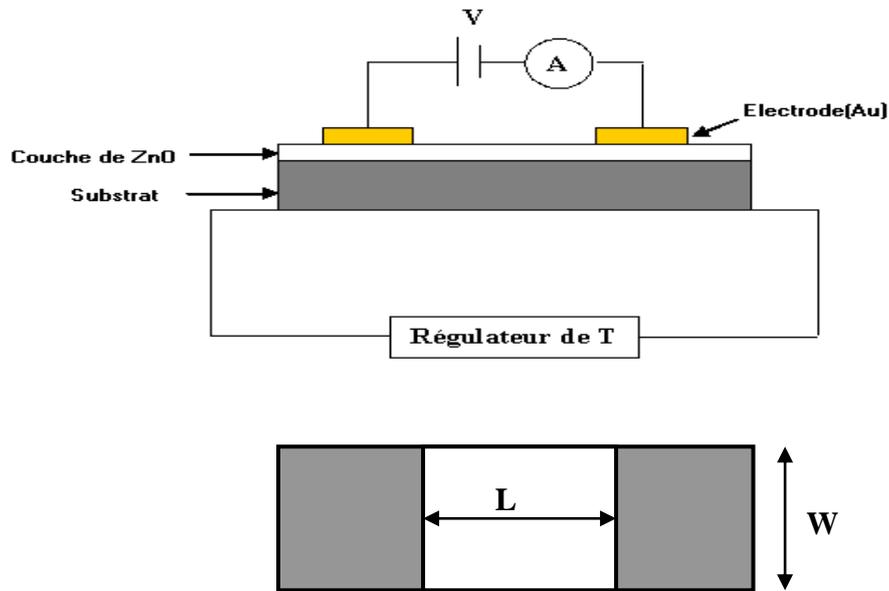


Figure III.16 : Schéma électrique du système deux pointes.

**III.4-3. Mesure de la conductivité**

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension (I (V)). En variant la tension de polarisation de 0-40V le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un micro-voltmètre qui peut mesurer des courants jusqu'à  $10^{-12}$  A. Ces courbes nous serviront pour calculer la résistance de la couche intrinsèque à partir de la pente de la courbe linéaire I (V) (fig.III.17). Le calcul de la conductivité électrique dépend de la résistance électrique, R, de la couche intrinsèque, ainsi que des paramètres géométriques : distance inter-électrodes L, l'épaisseur d, et S la section de la couche conductrice et donnée par la relation  $S = W \times d$ . La conductivité  $\sigma$ , est reliée à ces paramètres par la relation suivante :

$$\sigma = \left(\frac{L}{S}\right)\left(\frac{1}{R}\right) \dots\dots\dots(III-17)$$

**III.4-4. calcul de l'énergie d'activation**

Lorsque' on augmente la température du semi-conducteur, les densités de porteurs libres augmentent progressivement, et par conséquent la conductivité croit suivant la relation :

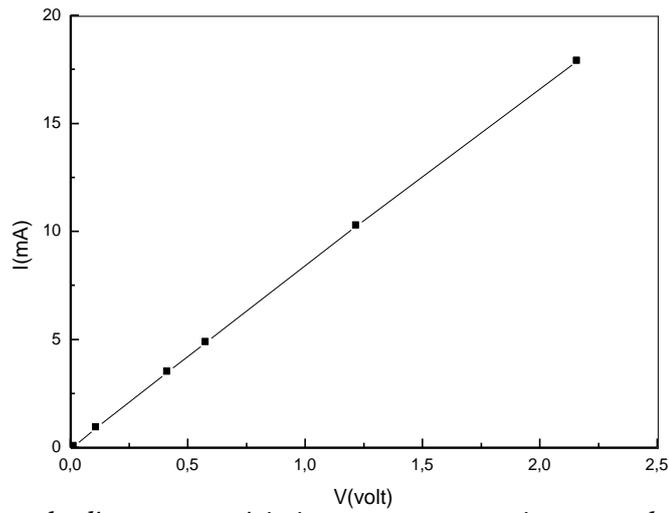
$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{KT}\right) \dots\dots\dots(III-18)$$

Ea : est l'énergie d'activation.

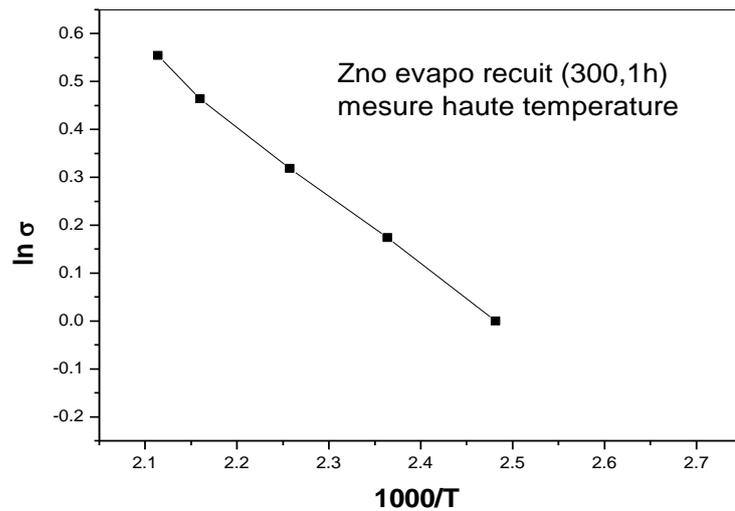
K : est la constante de Boltzmann

En variant la température de l'échantillon d'un pas de 20°, dans l'intervalle 25-100°C, nous avons calculé la conductivité pour chaque température, suivant la relation donnée dans le

paragraphe précédent. Le tracé logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, donne une courbe linéaire, dont la pente donne l'énergie d'activation (Fig. III.18)



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



**Figure.III.18** : Tracé du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, pour de la détermination de l'énergie d'activation.

# *CHAPITRE IV :* *Résultats et Discussions*

### **Introduction :**

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de notre travail portant sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par la technique de spray ultrasonique. La température de substrat et la distance du bec-substrat ont été variés sur de larges gammes de valeurs, afin d'obtenir des couches de ZnO suffisamment transparentes, conductrices et rugueuses.

Les couches minces obtenues ont été caractérisés par différentes techniques. La diffraction des rayons X pour l'étude de la structure, la taille des grains et les contraintes. La transmission optique dans le UV-visible pour la détermination des propriétés optiques fondamentales, en l'occurrence, le gap optique et l'indice de réfraction. Enfin, la technique des deux pointes pour la conductivité électrique et l'énergie d'activation. Notons que ces différentes méthodes de caractérisation ont été développées dans le chapitre III.

#### **IV-1. Série 1 (variation de la température de substrat ( $T_S$ °C)) :**

Dans cette étude, nous avons étudiés l'effet de la variation de la  $T_S$  sur les propriétés structurales, optiques, et électriques des couches minces de ZnO. Pour cette série, la  $T_S$  variée entre 250-500°C et l'autre paramètre de dépôt est fixé.

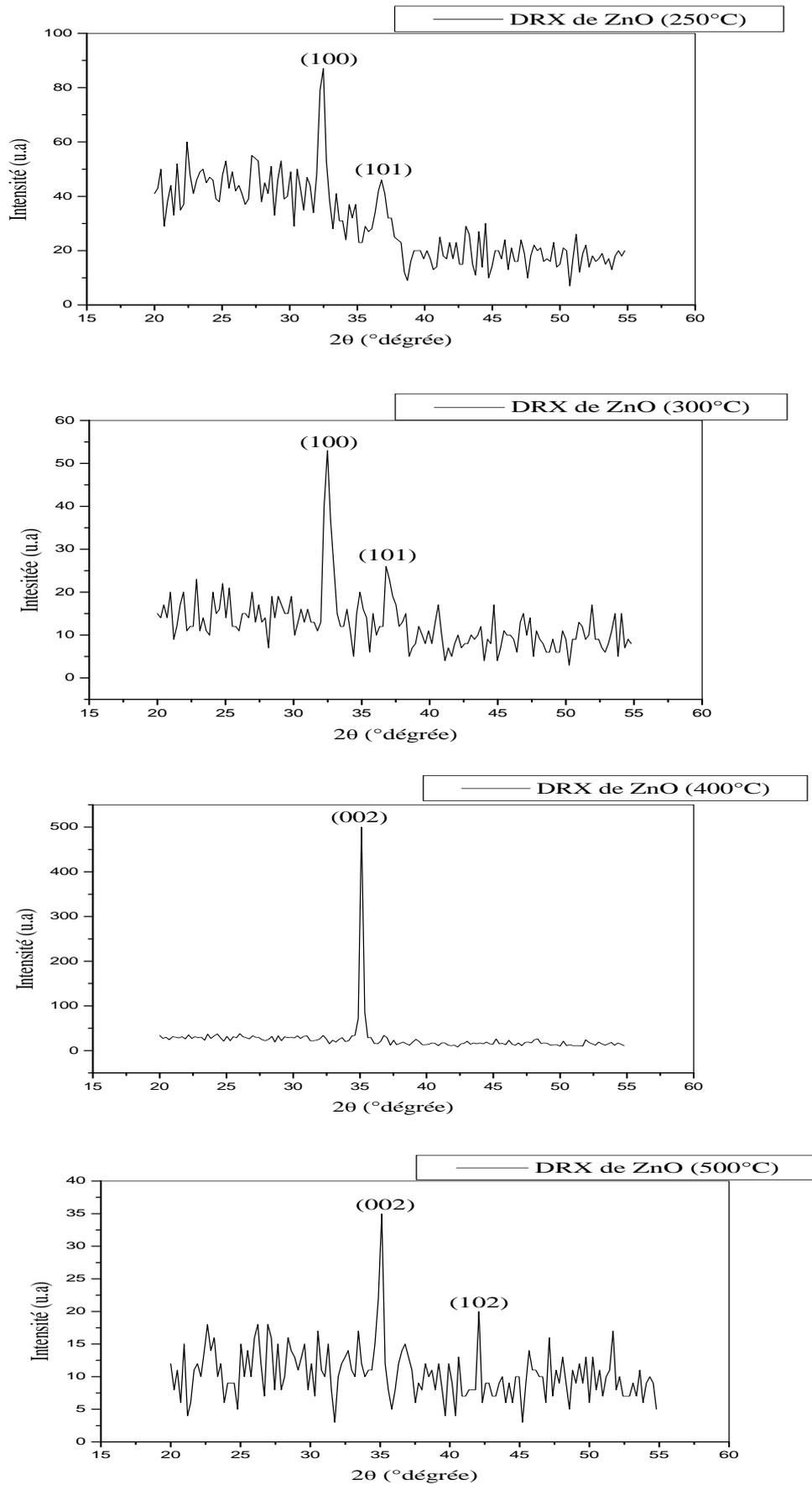
##### **IV-1-1. Les propriétés structurales :**

Les caractéristiques structurales de la couche mince de ZnO ont été basées sur la diffraction des rayons X. Les spectres de diffraction de rayon X pour la couche mince cristalline de ZnO préparée avec différente température de substrat montrée dans la figure(IV-1)

Dans l'ensemble, on observe plusieurs directions de croissance : (100) , (002) , (101) , (102) correspond aux les angles 32.5°, 35.12°, 36.8°, 42.08° respectivement, ces pics indiquent que les couches déposées sont de ZnO.

La température de substrat  $T_S$  joue un rôle important en déterminant la structure du ZnO filme, et on observe :

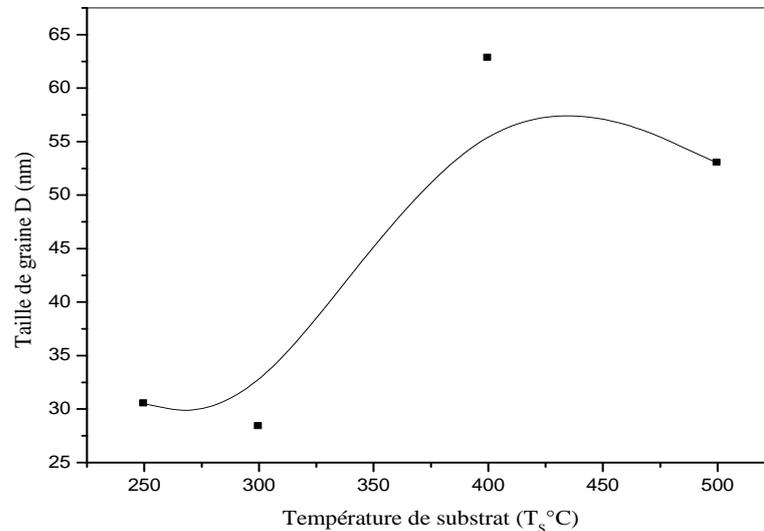
- le film déposé à 250°C et 300°C a une poly structure cristalline, avec l'orientation préférée de a (100) et (101).
- Pour augmenter la température jusqu'à 400°C, le diffractogramme du film déposé à 400°C montre un accroissement plus ultérieur (des 200) intensités maximales.
- La continuité d'augmentation de la température jusqu'à 500°C diminue le pic (002) intensités maximales plus loin, crêtes deviennent augmentés le pic (102).
- Un faible décalage des pics vers la gauche avec l'augmentation de la température qui traduit par la création des contraintes.



**Fig IV.1 :** Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO pour différentes température de substrat (250°C,300°C,400°C,500°C)

### IV-1-1-1. La taille des grains :

Sur la figure (IV-2) nous avons rapporté la variation de la taille des grains en fonction de la température du substrat.



**Fig IV.2 :** Variation de la taille des grains des couches minces de ZnO en fonction de la température de substrat (T<sub>s</sub>)

La taille moyenne de cristallite de l'échantillon est évaluée au moyen de la formule de

Scherrer :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}}$$

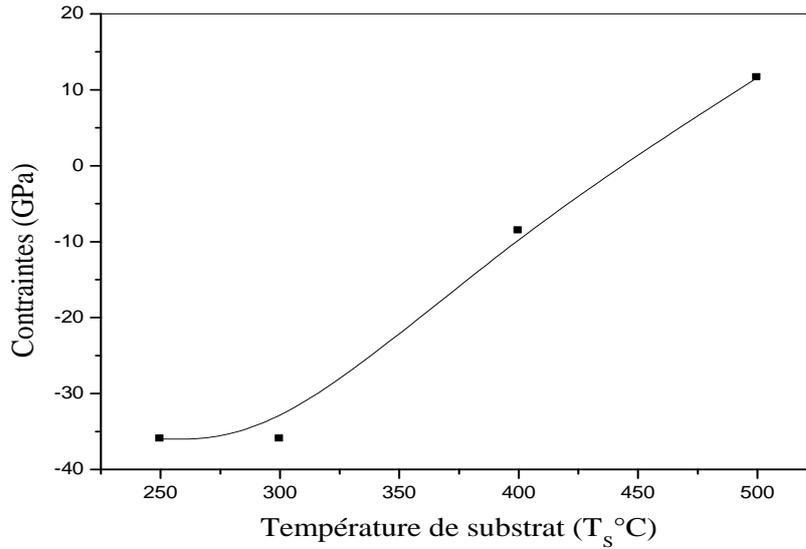
Où  $\beta$ ,  $\theta_{hkl}$ ,  $\lambda$  sont la largeur à mi hauteur de pic (002), la longueur d'onde des rayons X qui correspond à la raie K $_{\alpha}$  du Cu elle vaut 1.54183Å, et l'angle de diffraction lié au pic (002).

Nous avons observé une croissance généralement des tailles des grains entre 28nm et 62.8nm avec l'augmentation de la température de substrat. La température de substrat élevée joue le rôle d'un recuit, ce qui donne une meilleure cristallisation et d'organisation du réseau cristallin.

### IV-1-1-2. Les contraintes :

D'une manière générale, la température de dépôt et la présence des impuretés sont des moyens très efficaces pour réduire les contraintes internes des matériaux élaborés sous forme de couche mince. Les contraintes dans des couches minces de ZnO ont été estimées à partir de l'exploitation du décalage de la position du pic (002) des spectres de diffraction des rayons X par rapport à 35°.

D'après la figure (IV-3) nous avons rapporté la variation de la contrainte en fonction de la température de substrat.



**Fig IV.3 :** Variation des contraintes en fonction de la température de substrat

A partir de la figure, on peut noter que les contraintes augmentées avec l'augmentation de la température, cette augmentation est cohérente avec l'augmentation de la cristallinité et de la taille des grains dans une couche mince de ZnO.

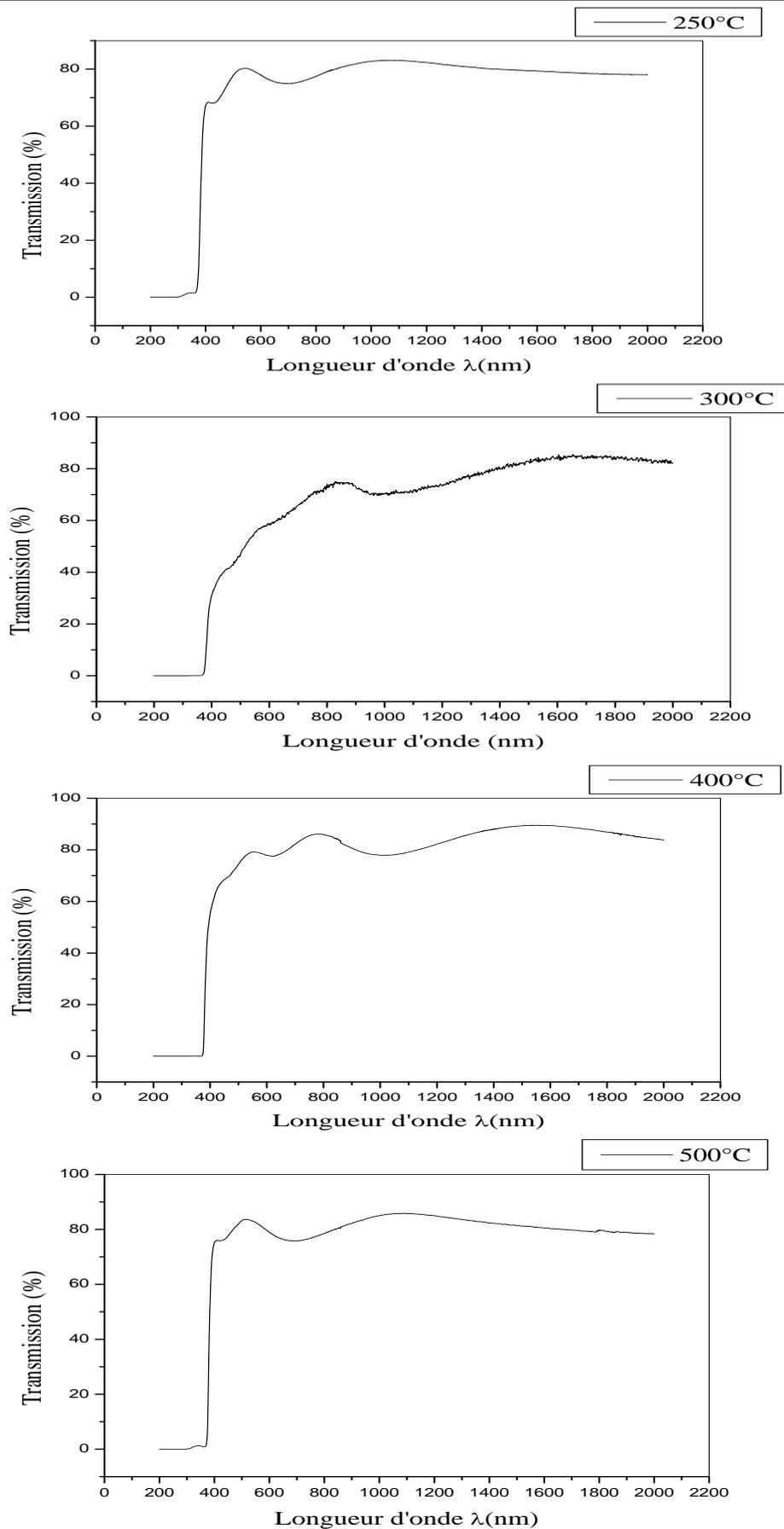
#### IV-1-2. Propriété optique :

Les caractérisations optiques ont été basées sur la spectroscopie de transmission dans l'UV-Visible.

Les courbes de transmission en fonction de la longueur d'onde des couches minces de ZnO pour différentes température de substrat sont représentées à la figure (IV-4).

On peut observer dans cette figure que la transmission optique des films augmente avec la croissance de température de substrat. Dans tous les cas, les films se sont avérés fortement transparents entre ( 80 - 90%) dans la gamme évidente (visible) avec une limite d'absorption pointue à environ la longueur d'onde de 380 nm qui correspond très étroitement à l'espace intrinsèque de ZnO (par exemple = 3,2 eV).

Cette augmentation de la transmittance optique avec la température dans cette région des températures (fig IV-4) peut être attribuée à la diminution de l'épaisseur de film, à l'augmentation de la homogénéité structurale et à la cristallinité [86].

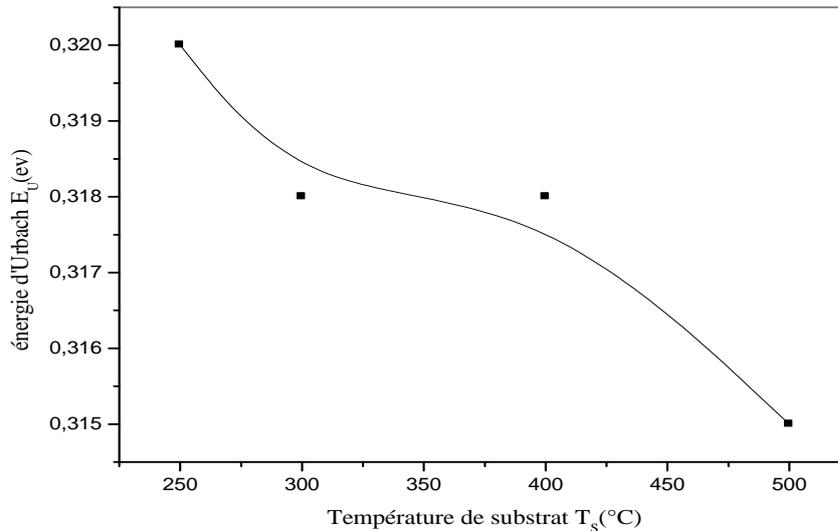


**Fig IV.4 :** Courbes de transmission en fonction de la longueur d'onde des couches minces de ZnO pour différentes température de substrat (250°C, 300°C, 400°C, 500°C)

#### IV-1-2-1. Désordre (énergie d'Urbach) :

Pour déterminer le désordre (l'énergie d'urbach) des couches minces de ZnO, en traçant  $\ln(\alpha)$  en fonction de  $h\nu$  :  $\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{h\nu}{E_u}$  on peut accéder la valeur de  $E_u$  (regardée chapitre III).

La variation de désordre (énergie d'urbach) en fonction de température  $T_S$  est représentée sur la figure (IV-5).



**Fig IV.5 :** Variation de désordre (d'énergie d'Urbach) des couches minces de ZnO en fonction de température de substrat ( $T_S$ )

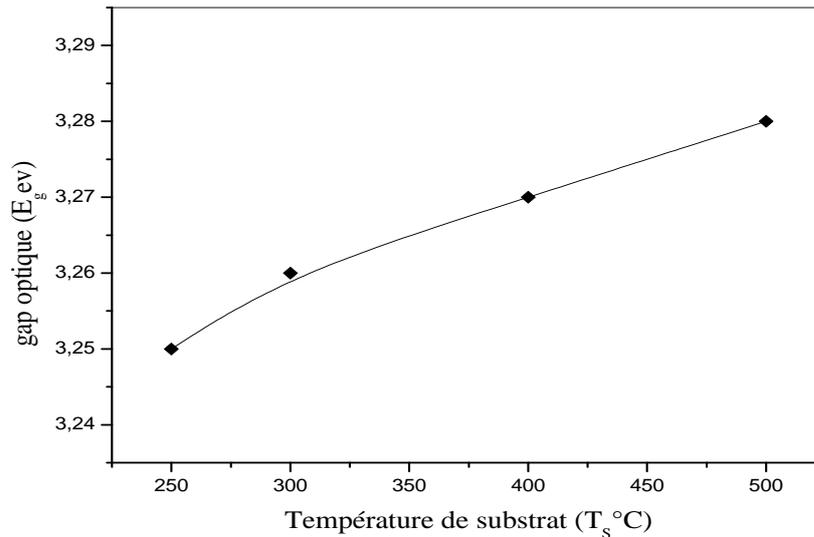
On remarque, au départ, une décroissance de désordre à l'intervalle (0.32eV-0.315eV) avec l'augmentation de température  $T_S$  et nous avons expliqué ont diminution de désordre :

- Si la température s'élève, les atomes arrivant au surface suffisamment d'énergie pour se déplacer sur le substrat afin de trouver un site favorable.
- Pour la température augmentée, il en résulte une meilleure organisation du film parce que la taille de grains augmente et cette cause traduit par diminution de la disparition des défauts et des impuretés provenant d'atome interstitiel de Zinc, c'est-à-dire nos couches deviennent homogènes et bien cristallisées.

#### IV-1-2-2. Gap optique :

L'espace de bande direct ( $E_g$ ) de la couche mince de ZnO a été estimé par la traçage  $(\alpha h\nu)^2$  contre  $h\nu$  et extrapolation de la partie linéaire près du début de la limite d'absorption à l'axe d'énergie.

La variation de gap optique en fonction de température de substrat est indiquée à la figure (IV-6)



**Fig IV.6 :** Variation de gap optique des couches minces de ZnO en fonction de température de substrat ( $T_s$ )

Comme vu de figure (IV-6) les énergies de bande optique des films de ZnO augmentées sur la gamme de 3,25 à 3,28 eV avec l'augmentation de la température de substrat, et l'explication ou bien la cause de cette croissance de gap optique (L'élargissement de l'espace de bande optique) est pourrait être relié à l'augmentation en la concentration des porteurs charges, cette dernière création des défauts interstitiels de Zn et des lacunes d'Oxygène. Ces défauts attribués à l'augmentation des porteurs des charges libres, à cause de cet accroissement le gap optique est augmenté [78].

#### IV-1-2-3. L'indice de réfraction :

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

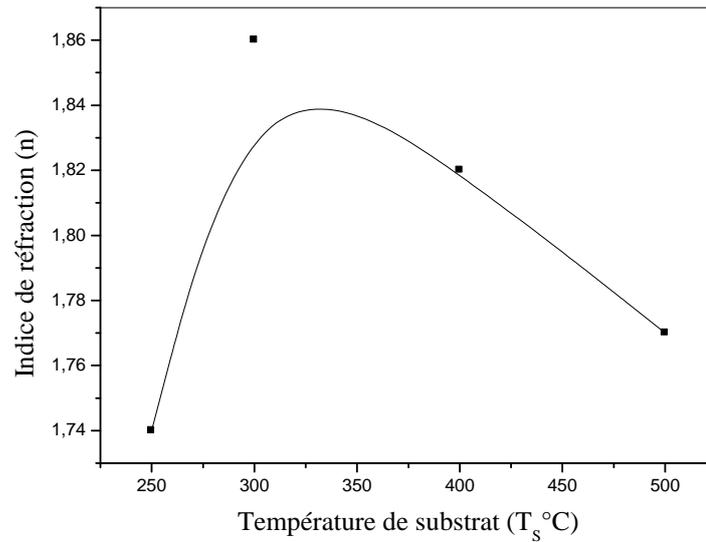
Sur la figure (IV-7), nous avons rapporté la variation de l'indice de réfraction en fonction de la température de substrat.

On observe deux cas :

- Le premier cas que l'indice de réfraction augmente avec croissance de  $T_s$ .
- Le deuxième cas que l'indice de réfraction diminue avec croissance de  $T_s$ .

L'explication de cette variation de l'indice de réfraction est relié à variation de l'épaisseur de film (densité de ZnO) parce que l'augmentation de l'épaisseur correspond l'augmentation de  $n$  (250-300°C), et diminution de l'épaisseur correspond décroissance de  $n$  (300-500°C)

Dans les deux cas, les valeurs de  $n$  obtenues sont situées entre 1,75 et 1,85

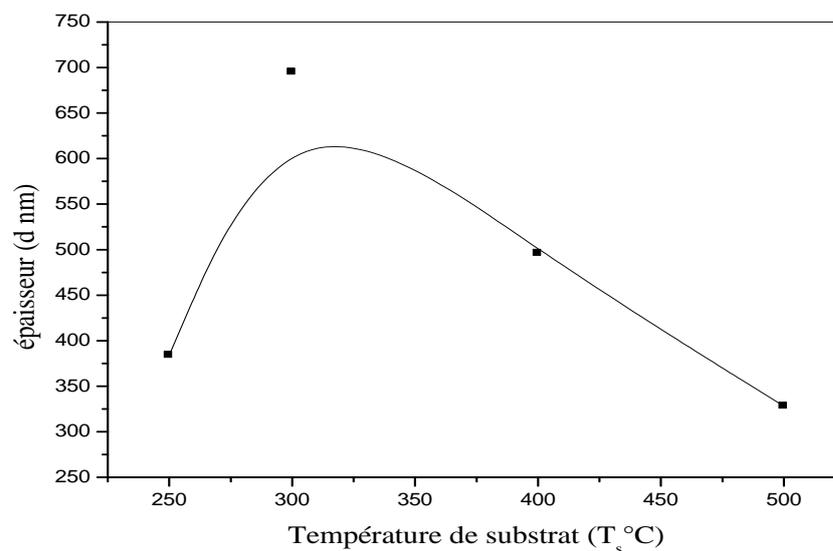


**Fig IV.7 :** La variation de l'indice de réfraction en fonction de la température de la substrat.

#### IV-1-3. L'épaisseur :

On peut mesurer l'épaisseur des couches minces directement, nous avons utilisé un logiciel qui s'appelle Visiomètre (voir chapitre III).

La variation de l'épaisseur en fonction de température de substrat est indiquée à la figure (IV-8).



**Fig IV.8 :** Variation de l'épaisseur des couches minces de ZnO en fonction de la température de substrat ( $T_s$ )

On peut distinguer deux parties :

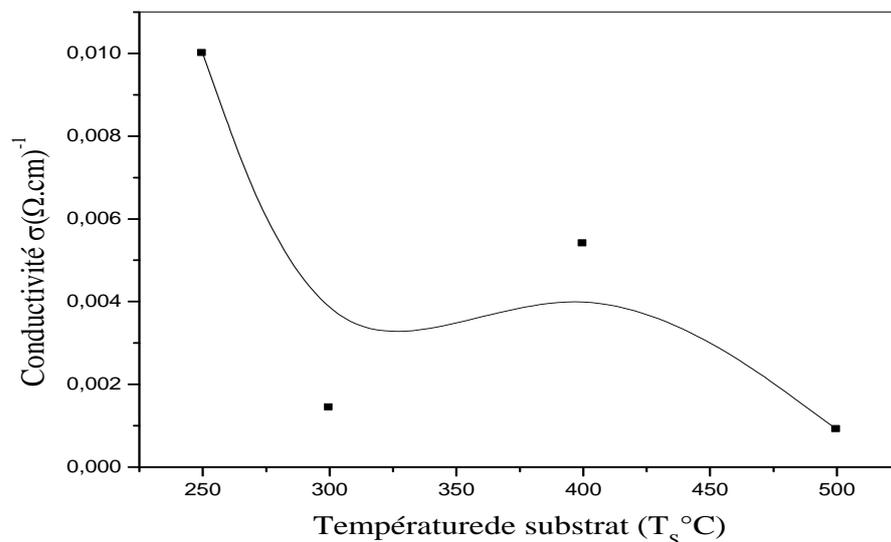
- La première partie (250-300°C), l'épaisseur augmente régulièrement avec l'augmentation de  $T_s$ . Cette augmentation de l'épaisseur probablement due à l'augmentation de la cinétique des réactions chimiques entre la solution et la surface de substrat. En effet, l'énergie thermique disponible augmente avec la température, et ces réactions chimiques sont donc accélérées. Cette observation signifie donc que de hauts taux de dépôts sont atteignables à cette intervalle de température.
- La deuxième partie (300-500°C), On a constaté que l'épaisseur de film diminue avec l'augmentation de la température de croissance malgré le fait que la cinétique du ZnO formant la réaction devrait augmenter avec la température. La dépendance observée peut être expliquée par le transport de masse diminué au substrat chauffée à des températures élevées. En plus, la diminution de l'épaisseur de film peut être attribuée à une augmentation du taux d're-évaporation à températures élevées, est dues à la convection de gaz du bain éloignant les gouttelettes du précurseur [86].

#### IV-1-4. Propriété électrique :

##### IV-1-4-1. La conductivité :

Pour calculé la conductivité de la couche de ZnO, nous avons utilisé la méthode de deux pointes (chapitre III).

La figure (IV-9) représente l'évolution de la conductivité électrique des couches minces de ZnO en fonction de la température de substrat.



**Fig IV.9 :** Evolution de la conductivité électrique des couches minces de ZnO en fonction de la température de substrat ( $T_s$ )

On observe la diminution de la conductivité électrique généralement sur la gamme  $10^{-2} - 1.43 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  avec l'augmentation de la température de substrat, on peut expliquer cette diminution de la conductivité à cause la couche ZnO polycristallin est due aux vacances d'emploi de l'oxygène ou aux atomes interstitiels de zinc, puisque ZnO stoechiométrique est un matériel fortement résistif et la bonne cristallinité de la couche mince de ZnO, cette cause évite l'augmentation du nombre de défauts (l'insuffisance de l'oxygène).

#### **IV-2. Série 2 (variation de la distance du bec – substrat ( $H_B$ cm)) :**

Dans cette étude, nous avons étudié l'effet de la variation de la distance bec - substrat sur les propriétés structurales, optiques, et électriques des couches minces de ZnO. Pour cette série la distance varie entre 1cm jusqu'à 5cm et l'autre paramètre de dépôt est fixé (voir le tableauII-1).

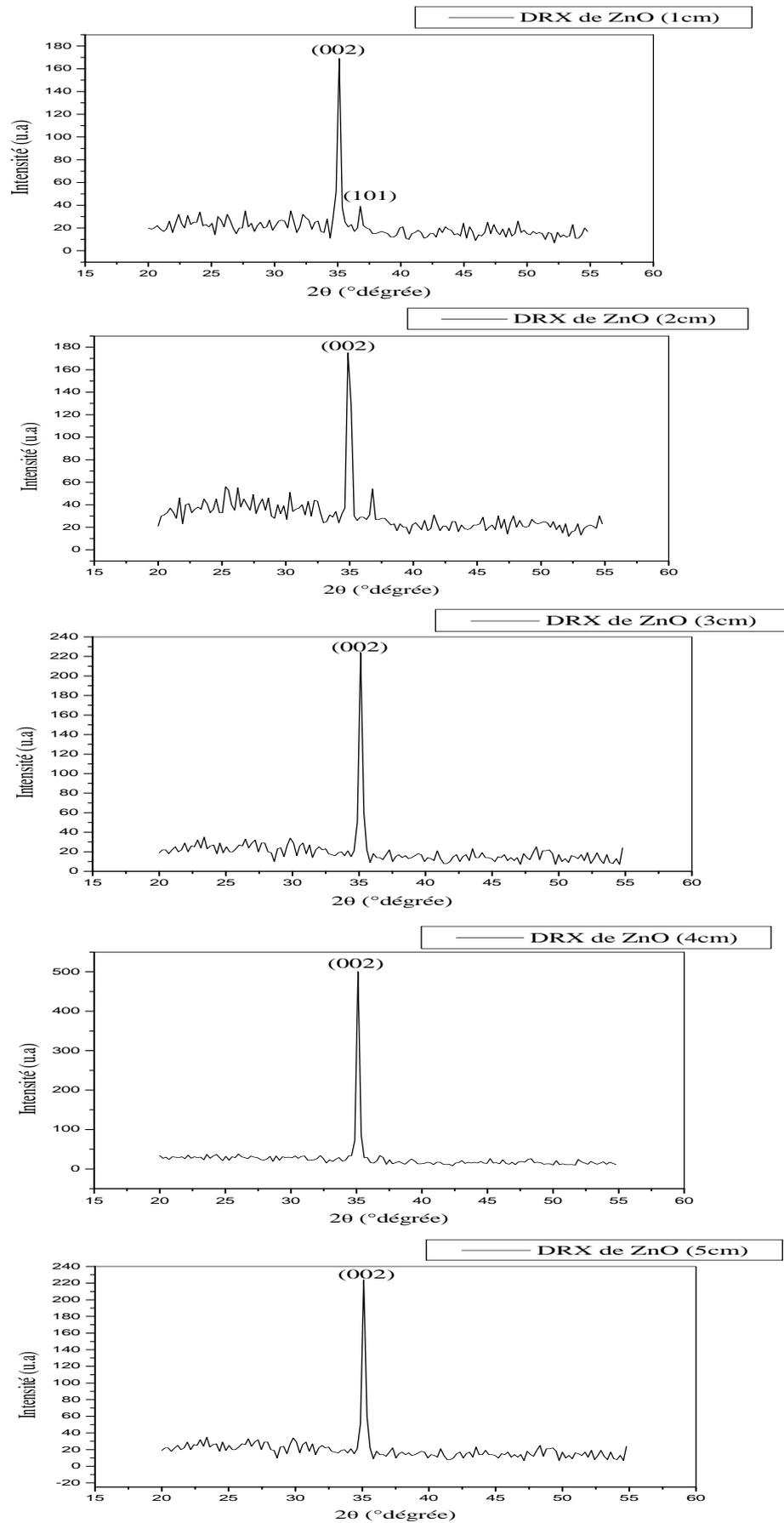
##### **IV-2-1. Propriété structural :**

La caractérisation structurale des films a été effectuée par des mesures de la diffraction de RX (DRX) en utilisant un diffractomètre d'anode en cuivre ayant un faisceau de RX de longueur d'onde de  $\lambda_{\text{Cu}} = 1.5404 \text{ \AA}$ , avec une tension d'accélération de 30 KV et un courant de 40 mA.

Les spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO pour différentes distance bec – substrat représentée a la figure (IV-10).

Des diagrammes diffraction de rayon X, on peut observer que :

- tous les échantillons sont poly cristallins, il peut être vu que les films présentent une structure hexagonale (wurtzite).
- On a observé une contribution marginale le pic ( **002**) a l'angle  $35.12^\circ$  et le pic (101) a l'angle  $36.8^\circ$
- Quand la distance de bec-substrat augmente, les pic( 002) d'orientations deviennent plus dominantes, au-dessus de 4cm (les 002) diminutions pic. Krunk et autres ont rapporté cette orientation préférée dans (les 002) directions en films pulvérisés à la pureté chimique plus élevée des films à hautes températures (la température plus haut qu'  $300^\circ\text{C}$ ) [87].

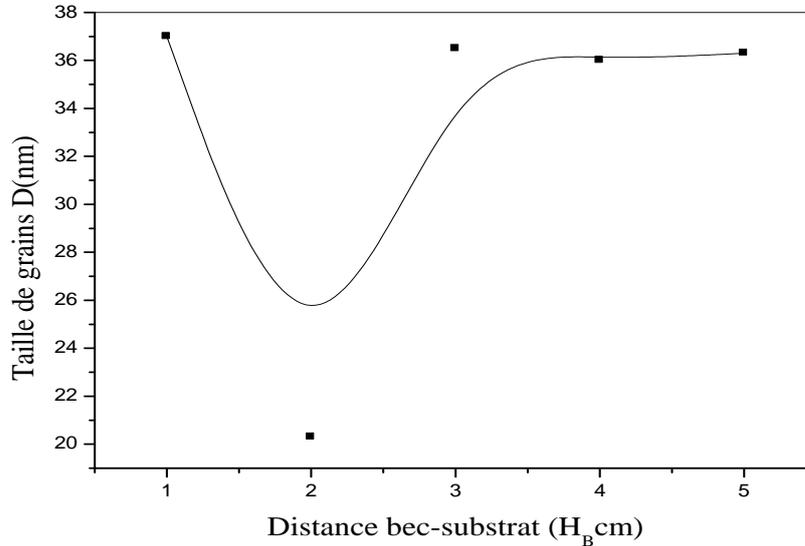


**Fig IV.10 :** Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO pour différentes distance du bec- substrat (1cm,2cm,3cm,4cm,5cm)

### IV-2-1-1. Taille de grains :

Figure(IV-11) montre la taille de grain moyenne en fonction du distance du bec- substrat, calculée en utilisant la formule de Scherrer pour le plane (002):

$$D(nm) = \frac{0.9 \times \lambda}{\beta \cos \theta}$$



*Fig IV.11 :Variation de la taille des grains des couches minces de ZnO en fonction de la distance du bec- substrat (H<sub>B</sub> cm)*

De ceci résulte il peut être remarqué que la taille de grain est presque constante pour tous les échantillons avec peu de tendance d'augmenter avec l'augmentation de la distance du bec – substrat.

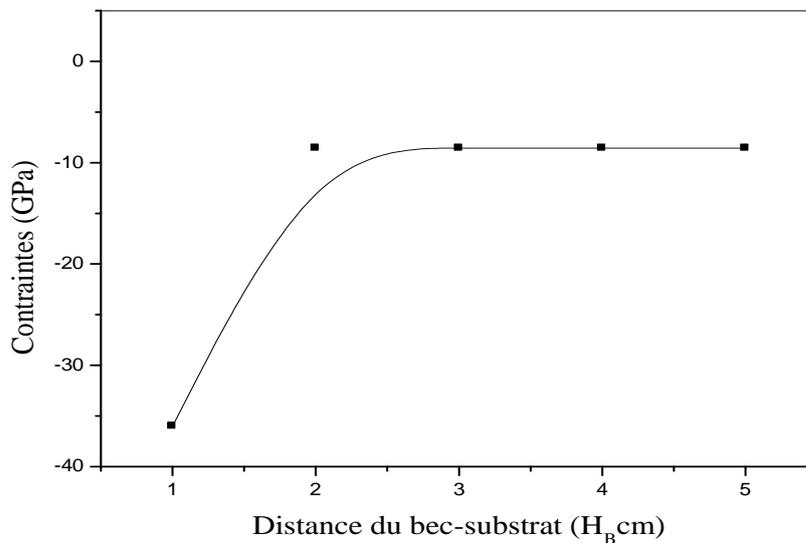
Les tailles des grains données sur le tableau (IV.1) :

*Tableau IV.1 :Valeur de taille de grains pour différentes distance bec - substrat*

Distance du bec – substrat (cm)	Taille de grains D(nm)
1	37
2	20.3
3	36.5
4	36
5	36.3

### IV-2-1-2 : Les contraintes :

Sur la figure (IV.12) nous avons rapporté la variation des contraintes en fonction de la Distance du bec - substrat :



**Fig IV.12 :** Variation des contraintes en fonction de la distance du bec-substrat

Nous avons remarqué la constante généralement les contraintes avec l'augmentation de température de substrat, et cette variation à cause de variation de tailles des grains. Nous avons également rapporté des valeurs trouvées par d'autres auteurs [88]

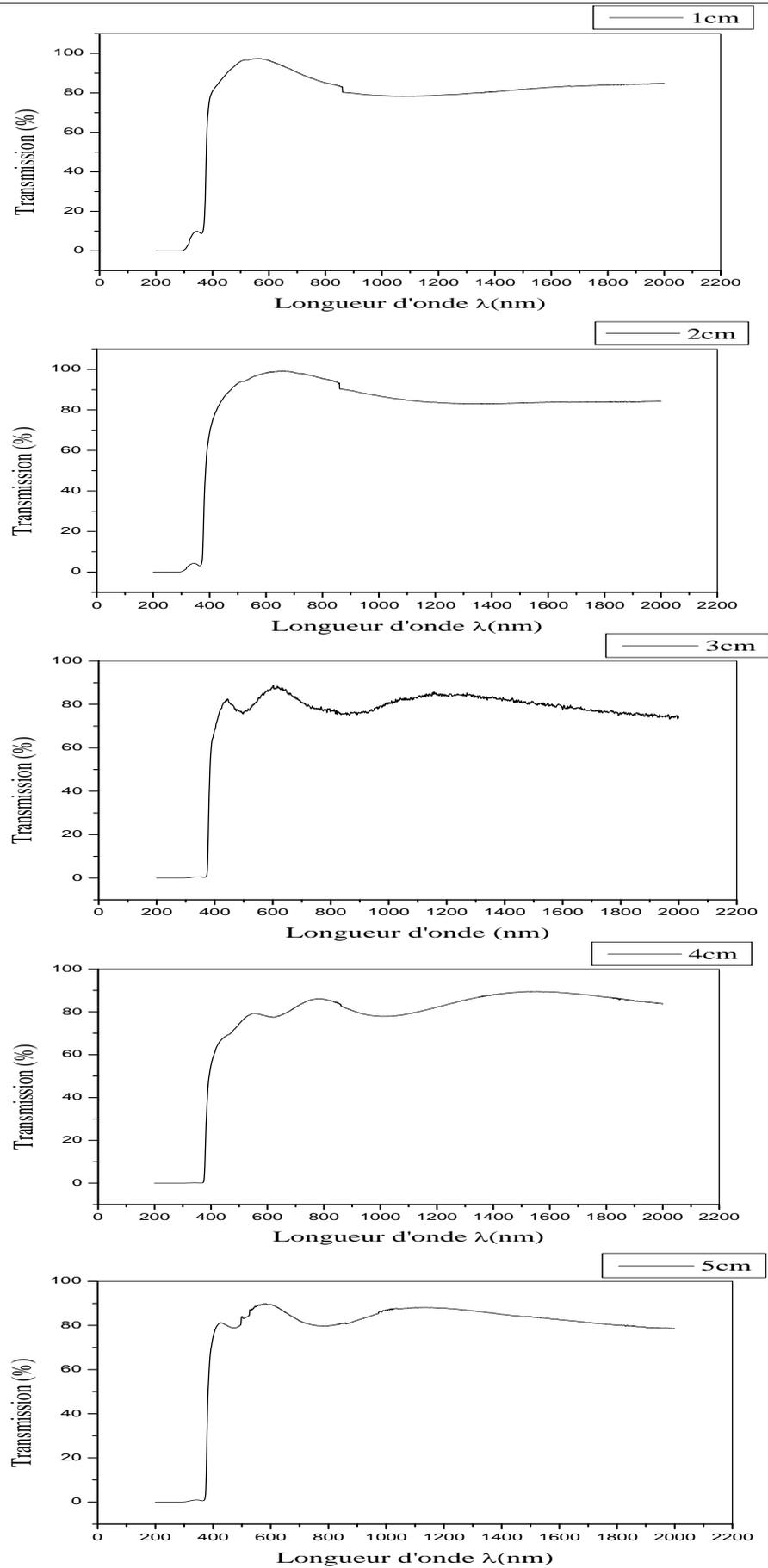
#### IV-2-2 : Propriété optique :

Pour déterminer les constantes optiques, nous avons réalisé les mesures à l'aide des spectres de transmission dans le domaine de l'ultraviolet et de visible.

Les spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde des couches minces de ZnO pour différentes distances du bec - substrat (1cm,2cm,3cm,4cm,5cm) sont présentés à la figure (IV-13) :

Les spectres optiques de transmission des couches minces de ZnO sont déposés sur le substrat de verre enregistré en fonction de la longueur d'onde dans la gamme 200-2200 nm. Une transmittance plus élevée dans la région visible (> 80%) indique que le film a eu moins de défauts et de meilleure cristallinité.

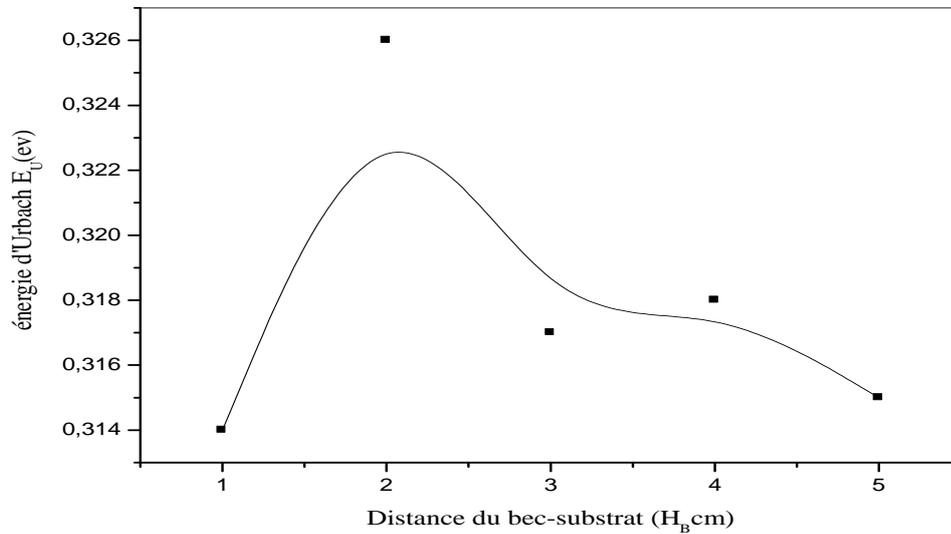
On observe au même temps des résultats que la transmittance dans la région évidente a augmenté avec la distance du bec – substrat indiquant que moins de défauts et de meilleure structure en cristal pourraient être obtenus à une distance plus élevée de bec-substrat au-dessus de 3cm,4cm,5cm qui était en bon accord avec l'analyse de DRX.



**Fig IV.13 :** Courbes de transmission en fonction de la longueur d'onde des couches minces de ZnO pour différentes distance du bec - substrat (1cm,2cm,3cm,4cm,5cm)

#### IV-2-2-1. Désordre (énergie d'urbach) :

La figure (IV-14) montre la variation du désordre (énergie d'urbach) en fonction de distance du bec – substrat.



**Fig IV.14 :** Variation d'énergie d'Urbach des couches minces de ZnO en fonction de distance du bec - substrat ( $H_B$  cm)

On remarque deux cas :

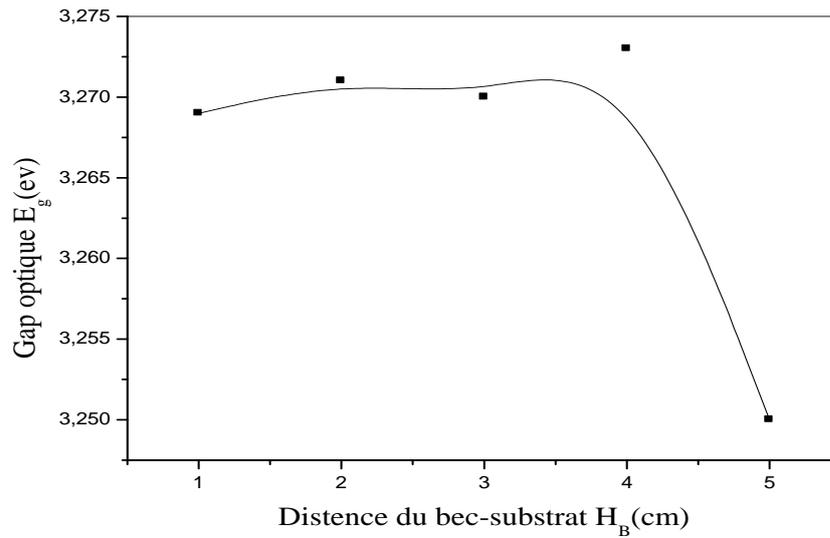
- 1<sup>er</sup> cas : une augmentation de désordre jusqu'à  $E_u = 0.326\text{eV}$  pour la distance inférieure à 2cm parce que cette distance ne permet pas les atomes arrivant sur la surface de substrat pour trouver un bon site favorable (les atomes déposés aléatoires sur la surface) .
- 2<sup>eme</sup> cas : une diminution de désordre sur l'intervalle  $0.326 - 0.315\text{eV}$  à la distance supérieure à 2cm (3,4,5cm), parce que cette distance permet les atomes trouvent un bon site c'est-à-dire une meilleure organisation du film de ZnO, c'est-à-dire des couches devient homogènes et bien cristallisées.

#### IV-2-2-2. Gap optique :

Sur la figure (IV-15), nous avons rapporté la variation du gap optique des couches minces de ZnO en fonction de distance du bec – substrat.

Le gap optique est défini comme l'énergie minimum à l'exciter un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Dans les cristaux non dopés purs le gap optique égale la séparation d'énergie entre les bords de bande (BV et BC).

Les valeurs de la bande interdite dans nos couches de ZnO se situent entre 3,25 et 3,273 eV.



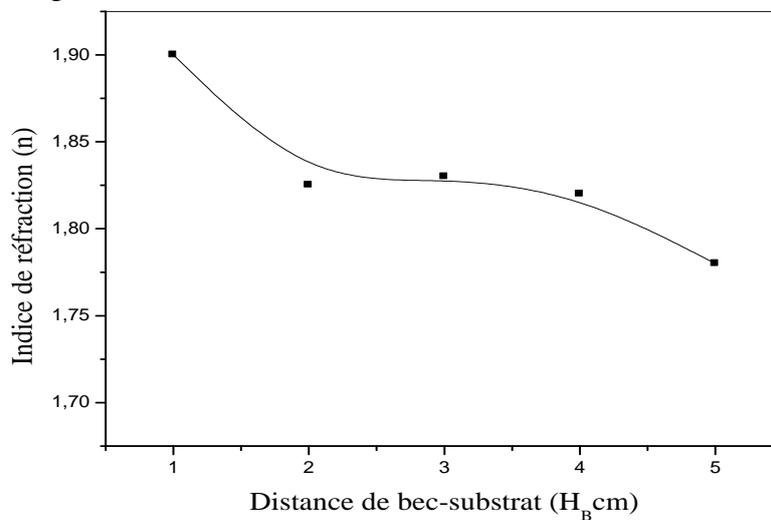
**Fig IV.15 :** Variation de gap optique des couches minces de ZnO en fonction de la distance du bec - substrat ( $H_B$  cm)

On remarque, le gap optique augmente avec l'augmentation de distance bec-substrat pour la distance inférieure à 4cm, et après la distance de 4cm nous observons un gap optique qui diminue jusqu'à 3.25eV.

En cas de nano poudre de ZnO, la bande de gap s'est trouvé égale à 3.3eV, qui était plus grand que la bande de gap de cette couche. En cas de ZnO saupoudrent la limite d'absorption de la transmittance décale à une plus longue région de longueur d'onde et il y a augmentation de l'absorption optique dans la région UV [89].

#### IV-2-2-3. L'indice de réfraction :

L'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la distance du bec – substrat représentée à la figure (IV-16).

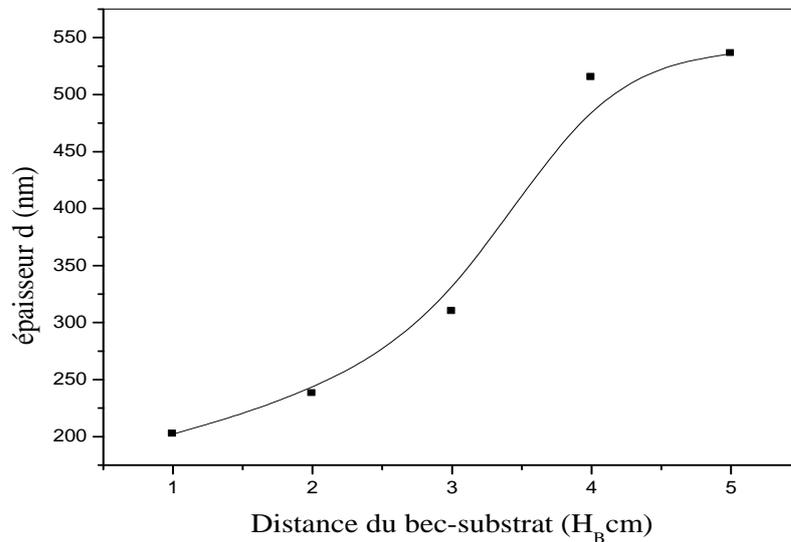


**Fig IV.16 :** Variation de l'indice de réfraction des couches minces de ZnO en fonction de la distance du bec - substrat ( $H_B$  cm)

On observe la diminution de l'indice de réfraction sur à l'intervalle 1.78 – 1.9 avec croissance de distance bec-substrat , parce que Nos échantillons ont des diverses épaisseurs, l'indice de réfraction diminue lorsque l'épaisseur de la couche augmente .

#### IV-2-3. L'épaisseur :

Dans la figure (IV-17), nous avons rapporté la variation de l'épaisseur des couches minces de ZnO en fonction de la distance du bec – substrat.



**Fig IV.17 :** Variation de l'épaisseur des couches minces de ZnO en fonction de la distance du bec- substrat ( $H_B$  cm)

On observe une croissance de l'épaisseur de la couche de ZnO avec l'augmentation de distance bec-substrat.

Nous avons expliqué cette augmentation de l'épaisseur parce que les gouttelettes évaporent plus de molécules d'eau bien au-dessous du substrat, réduisant la taille des gouttelettes, et une réaction homogène trouve une place [90].

#### IV-2-4. Propriété électrique :

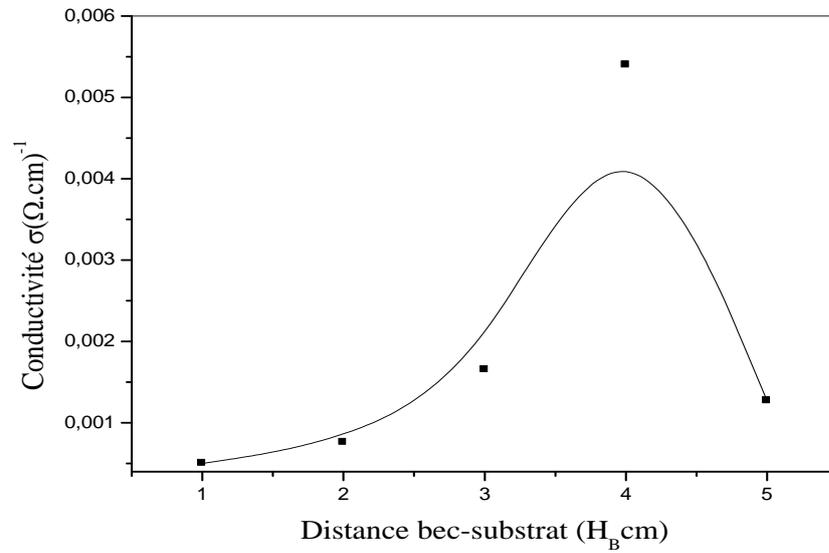
##### IV-2-4-1. Conductivité électrique :

La variation de la conductivité électrique des films de ZnO en fonction de la distance du bec-substrat est indiquée à la figure (IV-18).

On remarque la croissance de conductivité électrique à la gamme  $5 \times 10^{-4} - 5.4 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  pour la distance inférieure 4cm et pour la distance supérieure 4cm, nous avons indiqué la diminution de conductivité électrique jusqu'à  $1.27 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ .

L'explication de l'augmentation en premier cas ( $>4\text{cm}$ ) à cause de cette distance ne permet pas de donner une meilleure cristallisation à la surface de la couche c'est-à-dire l'augmentation des nombres des défauts.

En deuxième cas, la distance (<4cm) permet à donner une bonne cristallinité de la couche mince de ZnO c'est-à-dire diminution des nombres des défauts.



**Fig IV.18:** Evolution de la conductivité électrique des couches minces de ZnO en fonction de la distance du bec - substrat ( $H_B$  cm)

### *Conclusion générale :*

Le travail présenté dans cette thèse est porté sur l'élaboration et l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces d'oxyde de zinc préparées par la méthode « spray ultrasonique ». Pour ce faire, notre travail est décomposé en deux points essentiels à la concrétisation de l'objectif :

- La réalisation d'un banc de dépôt des couches minces au niveau de notre laboratoire (*laboratoire des couches minces de l'université de Biskra*).
- Les caractérisations des couches minces de ZnO (TCO), élaborées par spray ultrasonique.

Dans la première partie, nous avons prouvé la possibilité de mettre au point un banc de dépôt des couches minces de ZnO par notre système de spray ultrasonique.

Dans la deuxième partie, des couches de ZnO ont été élaborées sur de substrat en verre « quartz » par l'intermédiaire de notre système qu'utilise la technique spray ultrasonique. Pour montrer l'efficacité de notre système, nous avons donc été amené à explorer diverses possibilités expérimentales en vue de l'obtention des bonnes qualités optoélectriques des couches minces de ZnO

L'objectif principal du présent travail était d'optimiser les propriétés optiques, électriques et structurales des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) par la variation de deux paramètres à savoir :

La première série consiste à température de substrat et la deuxième série de distance du bec - substrat.

Nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) non dopées par des méthodes variées : la diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la spectroscopie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques et enfin la méthode des deux pointes pour déterminer les propriétés électriques de nos couches.

L'étude par diffraction de rayons X (DRX) a montré que les dépôts ont une phase cristallisée à structure hexagonale de type würtzite et qu'ils sont orientés préférentiellement à partir de pic (002) selon l'axe c de la maille perpendiculaire au substrat. Cette phase cristallisée avec orientation préférentielle augmente avec la température de la couche de ZnO et la distance bec-substrat. D'autre part l'analyse de ce dernier pic a montré une augmentation de la taille des grains, la température est constante avec la distance bec-substrat.

Pour l'étude des propriétés optiques des couches minces de ZnO, nous avons utilisé la spectroscopie UV-Visible. Les caractéristiques optiques des couches minces de ZnO sont modifiées par la température et la distance bec-substrat.

Les échantillons élaborés ont présenté une transmission élevée qui est supérieure à 80 % dans la région UV-Visible et une augmentation du gap optique avec l'augmentation de la température et la distance bec-substrat entre 3.25 et 3.28 eV. L'indice de réfraction diminue presque généralement avec les deux paramètres ( $T_S$  et  $H_B$ ). Ce résultat est lié à la variation de l'épaisseur de la couche de ZnO. La diminution de l'énergie d'Urbach avec les deux paramètres ( $T_S$  et  $H_B$ ) se traduit par la diminution du désordre structural et l'amélioration de la stoechiométrie.

Pour l'étude des propriétés électriques nous avons utilisé la méthode de deux points, et après l'étude expérimentale nous avons trouvé que la conductivité électrique varie avec la température et la distance du bec-substrat entre  $1.43 \times 10^{-4}$  et  $10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , ce résultat est lié à la variation de nombre des porteurs des charges en structure cristalline des couches minces de ZnO de nos échantillons.

Au terme de cette étude, nous pouvons dire que la spray ultrasonique est une technique bien adaptée à l'élaboration des couches minces de ZnO et donne une bonne propriété pour l'utilisation industrielle.

# ***Références***

- [1] T. Ait Ahcene, Thèse de magister, Université de Constantine.
- [2] S. aida , Thèse de magister, Université de Constantine.
- [3] A. Hafdallah , « *Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray Ultrasonique* », Thèse de magister, Université de Constantine, (2005)
- [4] K. Badeker. 1970 Ann. Phys. (Leipzig) 22-749.
- [5] L. A. Goodman, RCA Rev. 1974; 35:613.
- [6] K. L. Chopra. S. Major, D.K. Panday, Thin Solid Films 1983, 102-105.
- [7] N. Attaf «*Etude Energétique d'une Décharge lumineuse Utilisée dans le Dépôt de Couches Minces de a-Si : H*» .Thèse de doctorat, Université de Constantine.
- [8] A. Moustaghfir , « *Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate* » .Thèse doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-ferrand, France (2004).
- [9] X. Wang, S. Yang, J. Wang, M. Li, X. Jiang, G. Du, X. Liu, R.P.H. Chang, J. Cryst. Growth, **243** (2002).
- [10] C. H. Lee, L. Y. Lin, Thin Solid films, App. Surf .Sci. 92 (1996) 163-166.
- [11] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, Materials Letters 57 (2002)573-579.
- [12] R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen, J.R. Ramos-Barrado, J. Cryst, Growth, **247** (2003)497.
- [13] J.W. Elam , Z.A. Sechrist, S.M. George, Thin Solid Films, **414** (2002) 43.
- [14] E.B. Yousfi, J. Fouache, D. Lincot, App. Surf. Sci.,**153**(2000)223.
- [15] A.Bougrine, A.Elhichou, M.Addou, J.Ebothé, A.Kachouma, M.Troyon, « *Material Chemistry and physics* », **80**(2003)438-445.
- [16] J. Lu, Z. Ye, J. H. huang, L. Wang, B. Zhao, App. Surf. Sci., **207** (2003)295.
- [17] S.J. Baik, J.H. Jong, C.H. Lee, W.Y. Cho, &K.S. Lim, App. Phys. Lett., **70** (1997) 3516.
- [18] J.L, Van Heerden, R.Swanepoel, Thin Solid Films, **299**(1997)72-77.
- [19] R.Bachelet, « *Couches minces d'oxyde élaborées par voie sel-gel, épitaxiées et nano structurées par traitement thermiques post-dépôt* », Thèse de doctorat, Université de limoges, (2006)
- [20] G.Ferblantier, A.Foucaran, « *Elaboration de couches d'oxyde de zinc pour des applications à des capteurs piézoélectriques* », CEM2-CNRS Place Eugène Bataillon.
- [21] L.Tomasini (SOLLAC, Groupe Usinor), « *les traitements de surface sous vide* », La Revue de Métallurgie-Cit Avril (2001).
- [22] [www.Wikipédia.com](http://www.Wikipédia.com)
- [23] T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, Thin Solid Films, **445** (2003) 268.
- [24] N. Nakamura, H. Nakagawa, K. Koshida, M. Niiya, Proceeding of the 5<sup>th</sup> International Display workshops, (1998) 511.

- [25] H. Koinuma, N. Kanda, J. Nishino, A. Ohtomo, H. Kuboto, M. Kawasaki, M. Yoshimoto. *App. Surf. Sci.*, **109-110** (1997) 514.
- [26] D. Dijkamp, Y. H. Min-Lee et W.L.Mc, *Appl. Phys. Lett.* 51, (1987) 619.
- [27] D. Vaufrey, Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512, (2003).
- [28] A.A.Dakhel, *Mat.Chem.Phys.* 81(2003)56.
- [29] <http://www.microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/chap8b.htm> .
- [30] Maache. Mostafa, « *Dépôt et Caractérisation De Couche Minces de ZnO par Spray pyrolysis* ». Thèse de magister, Université de Biskra (2005) .
- [31] S. Fay, « *L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires* », Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2003).
- [32] S.Major, S.Kumar, M.Bhatnagar, and K.L.Chopra, *Applied Physics Letters*, (1986), p394-396 .
- [33] O. Kluth, A. Löffl, S. Wieder, C. Beneking, W. Appenzeller, L. Houben, B. Rech, H. Wagner, S. Hoffmann, R. Waser, J. A. A. Selvan, and H. Keppner, *Proceedings of the 26<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim CA (1997)*, p.715-718.
- [34] J.A.A.Selvan, Thèse doctorat, Université de Neuchâtel, (1998).
- [35] W.T.Seeber, M.O.Abou.Helal, S.Barth, D.Beil, T.Hoche, H.H.Afify, S.E.Demain, *Mate.Scie.In.Semi.Processing*, 2(1999)45-55.
- [36] B.Corea-Lozano, Ch.Comninellis, A.De battisti, *Journal of Applied electrochemistry*, (1996)83-89.
- [37] A.S.Peral, *Am. Ceram.Soc.Bull.* 73(1994)140.
- [38] K.Kukae, *Ceramic Bulletin*, 66(1987)1329.
- [39] Hari Singh Nalwa (EDS), « *Ferroelectric and dielectric thin films, Hand book of thin film materials* », Vol.3,(2002), San diego. Academic. Press.
- [40] D.P.Norton, « *Synthesis and properties of epitaxial electronic oxide thin film materials* », *Mat, Sci.Eng.*R43(2004)139.
- [41] M.Dawber, K.M.Rabe, J.F.Scott, « *Physics of thin films ferroelectric oxide* », *Rev. Mod. Phys.* 77(2005)1083.
- [42] R.M.Waser, « *Microstructure of ceramic thin films, Current opinion in solide state and materials science* », 1(1996)706
- [43] S.Liebus, Thèse de doctorat, Université Bernard. Lyon, 1(2000).
- [44] B.D.Terris, T.Thomson, « *Nanofabricated and self. Assembled magnetic structures as data storage media* », *J.Phys.D, Appl.Phys.* 38(2005), R199.

- [45] Z. Sofiani, « *Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nano particules en couches minces à base de ZnO* », Thèse doctorat, (2007).
- [46] L.Yu Hang, «*Fabrication and characterization of zinc oxide (ZnO) nanostructures*», Thèse de master, Université de Hongkong, (2006).
- [47] Thin film ZnO-Properties and Application- Frans, C.M, Van de pol- Department of Electrical Engineering, University Twente- From Ceramic bulletin, Vol 69, N°12, (1996).
- [48] S.Shenlei, «*Exciton Related optical properties of ZnO*», Thèse de doctorat, Université de Hongkong, (2006).
- [49] T.Steiner, «*Semiconductor Nanostructures for optoelectronic Application*», Artech House, Inc.Boston.London.
- [50] J. Jousot-Dubien, «*Nouveau Traité de Chimie Minérale*», Vol. 5, Masson & Cie, Paris (1962) .
- [51] M.S Sahal, B.Hartiti, B.Mari, A.Ridah, M.Mollar, Afrique Science, 02(3)(2006)245-254.
- [52] J. D. H. Donnay and Helen.M.Ondik, Crystal data. Inorganic Compounds, Vol 2,3<sup>ème</sup> Edition JCPOS (1973).
- [53] R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, Inter Science Publishers, INC.New York (1960).
- [54] T.L.Chu, S.S.Chu, Solid-State Electronics, 38(1995)533.
- [55] K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, Thin Solid Films, (1983).
- [56] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, «*p-Type ZnOLayer Formation by Excimer Laser Doping*», physica status solidi ,(2001).
- [57] M.L.Khan, M.Monge,V.Collière, F.Sencoq, A.Maisonnat, B.Chaudret, Adv.Func.Mater, 15(2005)245
- [58] M.Monge, M.L.Khan, A. Maisonnat, B.Chaudret, Angew.Chem.Int.Ed, 42(2003)5321.
- [59] Yan-mei Jiang, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud (1992).
- [60] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348, 165 (1999).
- [61] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Cryst. Res. Technol., 35, (2000) 1193.
- [62] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, App. Phys. Lett., 80, (2002) 3518.
- [63] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D : Appl. Phys., 31, (1998), L71.
- [64] T. Minami, H. Nanto, and S. Takata, Japanese Journal of Applied Physics 23(1985), p.L280.
- [65] H.Agura, A.Suzuki, T.Matsushita, T.Aoki, M.Okuda, Thin Solid Films, 445(2003)263.

- [66] S.Rahmane, M.s.Aida, A.Chala, H.Ben temam, A.Djouadi, Plasma process polym, 4(2007), S356-358.
- [67] M.Caglar, Y.Caglar, S.Ilican, Journal of optoelectronics and advanced materials, Vol.8, (2006), p1410-1413.
- [68] A.N.Banerjee, C.K.Ghosh, K.K.Chattopadhyay, Hideki Minoura, Ajay K.Sarkar, Atsuya Akiba, Atsushi Kamiya, Tamio Endo, Thin Solid Films, 496(2006)112-116.
- [69] F.Caillaud, A.Smith & J.F.Boumard, Jour of Europ.Ceram.Societ, 9(1992)447-452.
- [70] [www.Crhea.Cnrs.fr/Crhea/ZnO.Opto](http://www.Crhea.Cnrs.fr/Crhea/ZnO.Opto) Spin.Htm
- [71] L.Wnled Lenggoro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikno Okuyama and Noboru Tohge, Jpn.J.Appl.Phys, Vol.37, (1998), L288-290.
- [72] C. Pedoussat, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse, (1999).
- [73] S.Ilican, Y.Caglar, M.Caglar, F.Yakuphanoglu, Science Direct, Physica; E.35, (2006)131-138.
- [74] M.Hee Choi, T.Young Ma, Materials letters, (2007).
- [75] G. K.Weher, Phys.Rev. (1971) pp.690.
- [76] E.Stauffer, Science & Justice, (2003) 43,29- 40.
- [77] A.Al-Ahmadi, Thèse pour obtenu grade de master de science, (2003).
- [78] U.Alver, T.Kilinc, E.Bacaksiz, S.Nezir, «*Materials Chemistry and Physics*», 106(2007) 227-230.
- [79] R.Schroeder, « *Characterization of organic and inorganic optoelectronic semiconductor devices using advanced spectroscopic methods* », University Blacksburg, (2001).
- [80] F.Jousef Haug, Thesis of doctorat, Swiss Federal Institute of technologie Zurich, (2001).
- [81] M.Dobre, These présentée en vue de l'obtention du grade de docteur en sciences appliquées, (2003).
- [82] D.Sindayichebura, « *Pulverisation Ultrasonique de films liquide de faible épaisseur* », Université Catholique de Louvain, (1995).
- [83] Aurangzeb Khane, « *Synthesis characterization and luminescence properties of zinc oxide nanostructures* », August (2006).
- [84] B.Cullity, « *Elements of X-ray diffraction* », 2<sup>nd</sup> edition, Addison-Wiley Publishing Company, Reading MA, (1978).
- [85] O.Mohamed, « *Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique* », Thèse de magister, Université M<sup>ed</sup> Khaider Biskra, (2010).
- [86] M. Krunk, E. Mellikov, Thin Solid Films 270 (1995) 34
- [87] M. Krunk, E. Mellikov, E. Sork, Thin Solid Films 145 (1986) 105.
- [88] T.P.Rao, M.C.Santhoshkumar, Applied Surface Science, (2008).11.079

[89] D. Zaouk et al. / *Microelectronics Journal* 37 (2006) 1276–1279.

[90] P. Singh et al. / *Journal of Crystal Growth* 306 (2007) 303–310.

## تأثير درجة حرارة المسند و المسافة المرذاذ – المسند على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO)

### ملخص :

أكسيد الزنك هو مادة تنتمي لعائلة الأكاسيد الشفافة الناقلة (TCO) ، ذو عصابة ممنوعة كبيرة من رتبة  $(E_g = 3.3\text{eV})$ . له خصائص كهروضوئية جيدة، حيث يستعمل في مجال الشرائح الرقيقة ، هذه الشرائح لها عدة تطبيقات نذكر منها : الخلايا الشمسية ، كاشف للغازات ، موصل للأموج.....الخ.  
تحضر هذه الشرائح مخبريا بعدة طرق منها : الرش المهبطي ، الرش فوق صوتي ، التبخر الحراري ، البتر بالليزر.....الخ.

في هذا العمل حضرنا شرائح (ZnO) بتقنية الرش فوق الصوتي على صفائح من الزجاج، والهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير حرارة المسند الزجاجي و المسافة المرذاذ – المسند على الخصائص الفيزيائية المختلفة (الضوئية ، الكهربائية ، البنيوية) لهذه الشرائح قصد تحديد شروط التحضير المناسبة و تحسين خصائصها .

حضرت هذه الشرائح على سلسلتين :

- ✓ السلسلة الأولى: تغيير درجة حرارة المسند الزجاجي من  $250^{\circ}\text{C}$  إلى  $500^{\circ}\text{C}$  مع تثبيت باقي الوسائط مثل تركيز المحلول المرسب و مدة الترسيب و المسافة المرذاذ - المسند.
- ✓ السلسلة الثانية:تغيير المسافة المرذاذ – المسند من 1cm إلى 5cm مع تثبيت باقي الوسائط مثل درجة حرارة المسند و تركيز المحلول المرسب و مدة الترسيب.

تمت دراسة هذه الشرائح بعدة تقنيات كالتالي :

الخصائص الضوئية لهذه الشرائح حقت بمطيافية UV-Vis في المجال 200-800nm حيث سمحت لنا بتحديد السمك والعصابة الممنوعة و قرينة انكسار لهذه الشرائح.  
انعراج الأشعة السينية سمح لنا بدراسة الخصائص البنيوية، من خلال أطياف الأشعة السينية قمنا بحساب حجم الحبيبات و الإجهادات المتكونة في هذه الشرائح.

درست الخصائص الكهربائية بتقنية (Deux pointes) حيث سمحت لنا بإيجاد الناقلية الكهربائية

**الكلمات الدالة :** أكسيد الزنك، الشرائح الرقيقة، تقنية الرش فوق الصوتي، الخصائص (الضوئية ، الكهربائية ، البنيوية).

## ***L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO)***

### **Résumé :**

L'oxyde de zinc est une matière à partir de famille des oxydes transparents conducteurs (TCO), à large gap de l'ordre de 3.3 eV. Vu leurs bonnes propriétés optoélectroniques, il est le plus utilisé dans le demains de couches minces, ces couches minces trouvent plusieurs applications telles que : cellules solaires, capteurs à gaz, capteurs piézoélectrique, guides d'ondes...etc. Les films minces ZnO peuvent être préparés élaboration par plusieurs techniques, il faut citer : spray pyrolyse, spray ultrasonique, évaporation thermique, pulvérisation réactive, sol gel, ablation laser...etc.

Dans ce travail, des couches minces d'oxyde de Zinc ont été déposées par la technique de spray ultrasonique sur des substrats en verre. Le but de ce travail est l'étude de l'effet de la température de substrat et la distance bec-substrat sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO pour la détermination des conditions d'élaboration de couche mince de ZnO et améliorer les propriétés de ces couches.

Ces couches se divisent à deux séries:

- ✓ la première série : Changement de la température de substrat verre à 250°C jusqu'à 500°C, et on fixe les autres paramètres, tels que la concentration de la solution, le temps de dépôt et la distance bec-substrat.
- ✓ la deuxième série: variation de distance bec-substrat à 1cm jusqu'à 5cm en même temps on fixe les autres paramètres, également la température de substrat, le temps de dépôt et la concentration de la solution.

Ces couches sont analysées à plusieurs techniques :

La caractérisation optique des films a été réalisée à l'aide d'un spectrométrie UV- Visible dans la gamme spectrale allant de 200 à 2200 nm. L'analyse des spectres de transmittance nous a permis de déterminer les épaisseurs, les gaps des films et l'indice de réfraction.

Les spectres de diffraction des RX permet à l'études des propriétés structurales par l'analyse des spectres de RX et nous a permis de déterminer les tailles des grains et les contraintes. Les mesures électriques ont été réalisées à l'aide de la technique des deux pointes qui permet de déduire la conductivité électrique de ces couches.

**Mots Clés :** *oxyde de zinc ,couche mince,technique spray ultrasonique , propriété (optique, électrique, structurale)*

## *The effect of the nozzle-substrate distance and the temperature substrate on the proprieties of ZnO thin films*

### **Abstract :**

The zinc oxide (ZnO) is a materials from family of Transparent conductive oxides (TCO), has a wide band gap ( $E_g = 3.3$  eV). Considering their good properties optoelectronics, it used much there in the domains of thin films, these thin films of ZnO find several applications such as: solar cells, gas sensors, piezoelectric sensors, waves guides... etc. The thin films ZnO can be prepared elaboration by several techniques, such as : spray pyrolysis, spray ultrasonic, thermal evaporation, reactive sputtering, sol gel, laser ablation... etc.

In the present work and in the order to obtain conducting transparent layers, ZnO thin films were deposited by ultrasonic spray technique on glass substrates. The but of this work is study The effect of the distance nozzle-substrate and the temperature substrate on the proprieties of ZnO thin films for determination conditions of development of thin layer of ZnO and to improve the property of these layers.

These layers dividing with two series:

- ✓ first series : Change substrate temperature ranging from 250 to 500 °C, with the fixing of the rest of the factors, such as solution concentration deposited and the duration of deposition and nozzle – substrate distance.
- ✓ Second series : Change nozzle – substrate distance ranging from 1cm to 5cm, with the fixing of the rest of the factors, such as substrate temperature and duration of deposition and solution concentration deposited.

These films are analyzed by several techniques :

The optical characterization of films was carried out using a UV-Visible spectrometry in the spectral range going from 200 to 2200nm. The analysis of the transmittance spectra enabled us to determine the thicknesses and the optical band gaps films and the index of refraction.

The spectra of diffraction of the X-ray allows has the studies of the structural properties by the analysis of the spectra X-ray and allowed us to determine the grains sizes and the constrained .The electrical measurements were carried out using the technique of the two points which makes it possible to deduce electric conductivity from these layers.

**Key Words:** *Zinc oxide, thin films, technique ultrasonic spray, properties(optical, electrical, structural).*