



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Med Khider Biskra

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

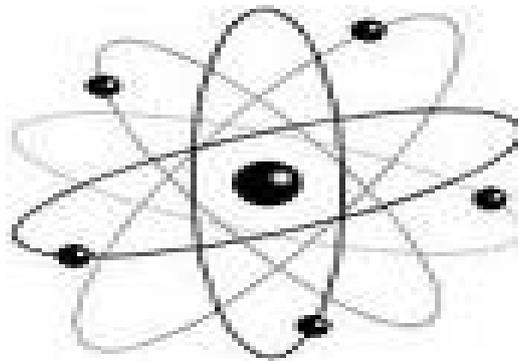


Département des Sciences de la Matière

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique photovoltaïque



Mémoire de fin d'étude en Master

Intitulé :

*L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces
d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray pyrolyse*

Presenté par:

Taouririt Takjeddine

Devant le Jury Composé par :

Zerarka Abdelouahab

Professeur

Université Med Khider- Biskra

Président

Attaf Abdallah

Professeur

Université Med Khider- Biskra

Rapporteur

Lehraki Nadia

M.A. « A »

Université Med Khider - Biskra

Examineur

Année Universitaire

2013-2014

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



Remerciements

Je remercie ALLAH tout puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser ma mémoire.

*Je remercie vivement Monsieur **Attaf. Abdallah**, Professeur à l'université de Biskra pour m'avoir dirigé au cours de ce travail et pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques, ses qualités humaines et sa constante disponibilité.*

Dédicaces

Je dédie ce travail :

À ma mère et mon père pour leurs affections et amours

À mes frères et mes sœurs

À toute ma famille

À toute mes collègues

À mes amis

À tous les étudiants de science de la matière.

Table des matières

Remerciements.....	i
Dédicaces.....	ii
Table de matière.....	iii
Abréviations et symboles	iv
Liste des tableaux.....	v
Liste des figure	vi
Introduction générale.....	vii
Chapitre I :	Généralités sur les (TCOs) et les couche de (ZnO)
I.1 Les oxydes transparents conducteurs (TCO).....	2
I.1.1. Définition d'un matériau TCO	03
I.1.2. Historique.....	05
I.1.3. Enjeu économique.....	05
I.1.4. Critères de choix des oxydes transparent conducteurs (TCO).....	08
I.1.4.1 Facteur de mérite.....	11
I.1.5. Les propriétés des TCO.....	13
I.1.5.1. Propriétés électriques des TCO.....	13
I.1.5.1.1. La largeur de la bande interdite des TCO (Gap).....	13
I.1.5.1.2. La conductivité électrique σ ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	14
I.1.5.1.3. La résistance surfacique : R_s (Ω), (Ω/\square).....	14
I.1.5.1.4. La mobilité μ ($\text{cm}^2/\text{V.S}$).....	14
I.1.5.1.4.1. Les oxydes transparents conducteurs à l'état intrinsèque et dopés.....	15
I.1.5.1.4.1.1. Les TCO intrinsèques.....	15
I.1.5.1.4.1.2. Le dopage des TCO.....	15
I.1.5.1.4.1.2.1. Dopage type n.....	15
I.1.5.1.4.1.2.2. Dopage type p.....	16
I.1.5.2. Les propriétés optiques des oxydes transparents conducteurs (TCO).....	17
I.1.5.2.1. Le facteur de transmission T.....	17
I.1.5.2.2. Le facteur de transmission T.....	17

I.1.5.2.3. Le facteur d'absorption A.....	17
I.1.5.2.3.1. Le coefficient d'absorpt.....	18
I.1.6. Applications des Oxydes transparent conducteurs.....	20
I.1.6.1. Capteurs à gaz.....	20
I.1.6.2. Revêtements couches protectrices ou intelligentes.....	22
I.1.6.3. Systèmes optoélectroniques.....	24
I.1.6.4. Cellules solaires.....	24
I.2. L'oxyde de zinc (ZnO)	28
I.2.1. Les avantages principaux de ZnO.....	29
I.2.2. Le choix du ZnO	29
I.2.3. Le choix du procédé de dépôt du ZnO	39
I.2.4. Les dopants du ZnO	30
I.2.4.1. Dopage n du ZnO.....	30
I.2.4.2. Dopage p du ZnO.....	30
I.2.5. Propriétés de l'oxyde de zinc(ZnO).....	31
I.2.5.1. Propriétés physiques de l'oxyde de zinc (ZnO).....	31
I.2.5.1.1. Propriétés cristallographiques de l'oxyde de zinc (ZnO).....	32
I.2.5.1.2. Structure électronique de bande.....	37
I.2.5.1.2.1. Paramètres caractéristiques de la structure de bandes de GaN et de Zn....	38
I.2.5.1.2.2. Influence des défauts sur la structure de bandes.....	40
I.2.5.1.3. Propriétés optiques.....	41
I.2.5.1.4. Les propriétés électromécaniques du cristal de ZnO.....	43
I.2.5.1.5. Propriétés électriques de ZnO.....	43
I.2.5.2. Propriétés chimiques et catalytiques	45
I.2.6. Différent types de défauts dans l'oxyde de zinc (ZnO).....	46
I.2.7. Intérêt technologique de ZnO.....	46
I.2.8. Applications de l'oxyde de zinc	47
I.2.8.1. Application aux photopiles solaires.....	47

I.2.8.2. Applications optoélectroniques dans les régions visibles et UV.....	48
I.2.8.3. Optoélectronique dans les hétérostructures à base de ZnO.....	49
I.2.8.4. Applications piézoélectriques.....	49
I.2.8.5. Autres applications.....	51
I.2.8.6. Utilisation de poudres de ZnO.....	51
Chapitre I I : Technique de dépôt et caractérisation des couches minces de (ZnO)	
II.1. définition d'une couche mince	54
II.2. fabrication d'un couche mince	55
II.3. Le principe d'une couche mince	55
II.4. La procédure de dépôt des couches minces	57
II.5. Les techniques de dépôt des couches minces	59
II.5.1. Sol-Gel	60
II.5.2. dépôts chimiques en phase vapeur (CVD).....	61
II.5.3. dépôts physiques en phase vapeur (PVD).....	62
II.5.4. La pulvérisation cathodiques	65
II.5.5. Dépôt par spray pyrolytique	67
II.5.5.1. Principe général du procédé spray	69
II.5.5.2. Principe du procédé Spray pyrolytique par ultrason	71
II.6. Les méthodes de caractérisation	71
II.6.1. Préparation des substrats	71
II.6.2. Mesure d'épaisseur	71
II.6.3. Techniques de caractérisation structurale	73
II.6.3.1. Diffraction de rayons X	73
II.6.3.2. Taille des grains	77
II.6.3.3. Les contraintes	77
II.6.4. La microscopie électronique à balayage (MEB)	77
II.6.4.1. Le principe	78
II.6.4.1.1. Les électrons secondaires	80
II.6.4.1.2. Les électrons rétrodiffusés	80
II.6.4.1.3. Les Rayons X (ou photons X)	80
II.6.4.2. Mesure d'épaisseur par MEB	81
II.6.5. Technique de caractérisation optique	81
II.6.5.1. Principe	81
II.6.5.2. la spectroscopie (UV-VISIBLE)	82

II.6.5.3. Mesures de transmission UV-Visible	83
II.6.5.4. Procédure pour la détermination des constantes optiques des couches.....	85
II.6.5.5. Détermination des paramètres de la couche.....	85
II.6.5.6. L'énergie de gap	86
II.6.5.7. Epaisseur et porosité	87
II.6.5.8. Désordre (l'énergie d'Urbach)	88
II.6.5.9. L'indice de réfraction	89
II.6.6. Technique de caractérisation électrique	90
II.6.6.1. Mesure de résistivité	90
II.6.6.1.1. La méthode quatre points	90
II.6.6.1.2. La technique de deux pointes	91
II.6.6.2. Mesure de la concentration en charges libres : Effet Hall	92
II.6.6.2.1. Principe	92
II.6.6.2.2. Effet Hall en fonction de la température	93

Chapitre I I I : Préparation et caractérisation des couches minces de (ZnO)

III.1. Montage expérimental utilisé	97
III.1.1. Les caractéristiques principales.....	98
III.1.2. Les spécifications.....	98
III.1.3. Les composants de base de l'appareil	99
III.1.3.1. Le mécanisme de pulvérisation XY.....	100
III.1.3.2. Le distributeur.....	100
III.1.3.3. La pompe seringue.....	100
III.1.3.4. Compresseur.....	100
III.1.3.5. Le contrôleur de pulvérisation pyrolytique.....	100
III.1.3.6. Le chauffage de substrat.....	101
III.1.3.7. L'interrupteur de débit.....	101
III.1.3.8. La tête de spray.....	101
III.1.3.9. La tête de pulvérisation ultrasonique (optimale).....	101
III.1.3.10. Le régulateur de pression.....	101
III.2. Conditions expérimentales	101

III.3. Procédure expérimentale	103
III.3.1. choix du substrat de dépôt	103
III.3.2. Préparation des substrats	103
III.3.3. Préparation de la solution	104
III.3.4. Procédure de dépôt de couche mince.....	104
III.3.5. Reaction chimique sur le substrat (Dépôt)	106
III.4. Caractérisation de dépôt	107
III.4.1. L'adhérence des films	107
III.4.2. Caractérisations structurales par DRX (Diffraction de rayons X)	108
III.4.3. Détermination de la taille des grains.....	111
III.4.4. La variation des paramètres de la maille a, b et c	112
III.4.5. la variation des contraintes	114
III.4.6. Caractérisations optiques par spectroscopie UV-VISIBLE	116
III.4.6.1. Spectres de transmittance	116
III.4.6.2. La variation de l'énergie de gap (E_g) et le désordre (E_{00})	118
III.4.6.3. La variation de l'indice de réfraction	123
III.4.7. Caractérisations électriques par la technique des quatre pointes	123
Conclusion générale.....	128
Bibliographies.....	129

Abréviations et symboles

BC : Bande de Conduction.

BV : Bande de Valence.

CVD : Chemical vapor deposition.

DC : Diode à courant Continu.

HC : Hexagonale Compacte.

HMF: Heat Mirror Films.

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbitals.

ITO : Indium doped Tin Oxide.

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

MEB : Microscope Electronique à Balayage.

MO: Metal Oxides.

OLED: Organic light emitting diodes.

OTC : Oxydes Transparents et Conducteurs.

P : Porosité.

PECVD : dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma.

PVD : Physical Vapor Deposition.

RF : diode à courant alternatif.

RS : Résistance Surfacique.

SAW : Surface Acoustic Wave.

SEM: Scanning Electron Microscopy.

UV: Ultra-Violet.

WZ : La phase wurtzite.

XRD: X-Ray Diffraction.

ZB : Zinc Blende.

ZnO: Zinc Oxide.

ZTO : Zinc Tin Oxide.

LPCMA : Laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications.

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralités sur les (TCOs) et les couche de (ZnO)

Tableau I.1 : Caractéristique minimale pour un TCO	9
Tableau I.2 : Rapport de qualité entre différents TCOs	10
Tableau I.3 : Facteurs de qualité de quelle que TCO.....	12
Tableau I.4 : Largeurs des bandes interdites de quelques TCO.....	14
Tableau 5 : Propriétés physiques de l'oxyde de zinc à structure hexagonale.....	32
Tableau 6: Comparaison entre les propriétés des deux structures de ZnO.....	34
Tableau. 7 : Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO	37
Tableau. 8 : Paramètres caractéristiques de la structure de bandes de GaN, AlN et ZnO	39
Tableau I.9 : Quelques propriétés optiques de ZnO	43
Tableau I.10 : Quelques propriétés électriques de ZnO.....	45
Tableau I.11 : La comparaison des principales propriétés des composés semiconducteurs....	49

Chapitre II : Technique de dépôt et caractérisation des couches minces de (ZnO)

Chapitre III : Préparation et caractérisation des couches minces de (ZnO)

Tableau III.1 : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales de la série de dépôt....	103
Tableau III.2 : Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour de la taille des grains (D).....	111
Tableau III.3 : Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour Les paramètres de maille (a, b et c).....	113
Tableau III.4 : Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour les contraintes (σ).La variation des contraintes en fonction du débit de la solution est illustrée dans la figureIII.11.....	114
Tableau III.5 : Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour de la résistivité et de la conductivité.....	124

Liste des figure

Chapitre I : Généralités sur les (TCOs) et les couche de (ZnO)

Figure I.1 : Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In ₂ O ₃ et SnO ₂ depuis 1970 à 2008 (Recherche effectuée sur la base de données Scopus).....	3
Figure I.2 : Structure de bande d'énergie des TCO.....	4
Figure I.3 : Evolution du rendement de différentes cellules solaires au cours des dernières années	7
Figure I.4 : Les TCOs les plus couramment utilisés comme électrode transparente pour les cellules solaires	10
Figure I.5 : Structure des bandes du : a) TCO non dopé et b) TCO dopé.....	17
Figure I.6 : Facteurs de transmission, réflexion et absorption d'un oxyde transparent conducteur	18
Figure I.7 : Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO ₂	21
Figure I.8 : Exemple d'une fenêtre électrochromique avec les différentes couches la composan.....	23
Figure I.9 : Exemple d'une structure de base d'une cellule OLED	24
Figure I.10 : Exemple de réalisation d'une cellule solaire.....	25
Figure I.11 : Schéma électrique équivalent d'une cellule solaire (a) idéale et (b) réelle.....	26
Figure I.12 : Structure de bandes typiques d'une cellule solaire organique.....	28
Figure I.13 : Représentation des structures de ZnO : (a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc blende et (c) hexagonal wurtzite. Les sphères grises représentent les atomes de Zn et les noires ceux d'oxygène	33
Figure I.14 : Représentation schématique de la structure cristallographique (a) blende de zinc et (b) wurtzite. Les séquences d'empilement de couches atomiques sont mises en évidence en (c) et (d) : ABCABC en blende de zinc et ABAB en wurtzite.....	34

Figure. 1.15 : Représentation schématique de la structure de bandes d'un semiconducteur de structure cristallographique de type (a) blende de zinc (exemple pour GaN, d'après) et (b) wurtzite, d'après (exemple pour ZnO, d'après).....	38
Figure1.16 : Energie de bande interdite en fonction du paramètre de maille pour plusieurs familles de semiconducteurs,	39
Figure I.17 : Structure de bande de ZnO en utilisant le pseudo-potential de O^{6+} (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence).....	40
Figure I.18 : Schéma de bandes pour ZnO.....	41
Figure I.19 : Courbe de dispersion des indices de réfraction n_e (a) et n_o (b) dans ZnO	42
Figure I.20 : La structure de base d'une cellule solaire.....	47
Figure I.21 : Filtre à ondes acoustiques de surface utilisant un film piézoélectrique (ZnO, LiNbO3) sur un film de diamant CVD polycristallin déposé sur un substrat de silicium.....	50
 Chapitre I I : Technique de dépôt et caractérisation des couches minces de (ZnO)	
Figure II.1 : Les trois modes de croissance d'une couche mince	55
Figure II.2 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces.....	56
Figure II.3 : Classification des techniques de dépôt des couches minces	57
Figure II.4 : Schéma de principe de sol-gel, (a) spin-coating (b) dip-coating.....	58
Figure II.5 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD).	60
Figure II.6 : (a) Schéma de principe de l'évaporation (b) les procédés de chauffage en évaporation sous vide.....	61
Figure II.7 : Schéma de principe de l'ablation laser.....	62
Figure II.8 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode.....	64
Figure II.9: Schéma de principe du dispositif magnétron.....	65

Figure II.10 : Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray pyrolytique selon la température de dépôt	67
Figure II.11 : Clichés MEB de couches minces de ZnO:Al en coupe, déposées avec:200W,0,002mBar et 5% O ₂ , montre que l'épaisseur est d'environ 600 nm.....	70
Figure II.12: (a) principe de profilométrie (b) Profil établi sur un échantillon comportant une marche créée durant le dépôt par un cache.....	70
Figure II.13 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg.....	71
Figure II.14 : Spectre de diffraction des rayons-X (XRD) par une poudre de ZnO stœchiométrique (ASTM 36-1451).....	73
Figure II.15 : Diffractomètre D8 ADVANCE.....	74
Figure II.16: Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.....	77
La Figure II.17 : illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.	77
Figure II.18 : Mesure directe de l'épaisseur de la couche de ZnO à partir l'image obtenue par MEB	79
Figure II.19 : le principe de fonctionnement d'UV-visible	80
Figure II.20 : Spectre typique de transmittance d'une couche mince de ZnO préparé à partir de la solution acétate de zinc; M: 0.15 mol/l, T=350°C.....	81
Figure II.21 : Evolution du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie des photons incidents [136].....	32
Figure II.22: la trace de (αhv) et de l'énergie de photon incident (hv) pour calculer le gap de bande. [138].....	84
Figure II.23 Schéma pour la détermination de la porosité.....	85

Figure II.24 : Image MEB d'une couche poreuse à 40% et d'autre à 0% de porosité, à l'échelle de 100 nm. L'image montre bien la forme de diagramme de transmission de couche poreuse ou pas.....	86
Figure II.25: Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.....	86
Figure. II.26: Détermination d'énergie d'Urbach.....	87
Figure II.27 : Dispositif quatre pointes, modèle JANDEL RM 3000.....	88
Figure II.28 : Schéma d'un dispositif quatre pointes	89
Figure II.29 : Schéma électrique du système deux pointes.....	90
Figure II.30 : Schéma d'un barreau de Hall de hauteur d auquel on applique un courant I et un champ magnétique B	91
Figure II.31 : Schéma de câblage d'un échantillon pour la mesure par effet de Hall.....	92
Figure II.32 : Variation de la concentration en porteurs de charges en fonction de la température dans un semi-conducteur de type n	93

Chapitre III : Préparation et caractérisation des couches minces de (ZnO)

Figure III.1 : schéma montrer montage externe d'appareil « spray pyrolyse équipement » modèle HO-TH-04 de compagnie (HOLMARC « OPTO - MECHATRONICS PVT.LTD »)	97
Figure III.2 : schéma montrer Les composants de base de l'appareil « spray pyrolyse équipement » modèle HO-TH-04 de compagnie (HOLMARC « OPTO-MECHATRONICS PVT.LTD »).....	99
la figure III.3 : Remplacement de l'aiguille de la seringue	105
Figure III.4 : la méthode de mise de substrat de verre sur la surface de chauffage et la mise d'un morceau d'aluminium sur le bord du substrat.....	105
Figure III.5: Schéma de la méthode (Tape Test).....	107
Figure III.6: Micrographies en microscopie optique du (tape test) sur une couche mince de ZnO.....	108
Figure II.7 : la fiche (ASTM) de specre de diffraction des rayons X (DRX) par une poudre de ZnO pur non dopée et stochiométrique.....	108

Figure III.8: les spectres de diffraction de rayons X de notre couches minces de ZnO.....	109
Figure III.9: Taille des grains D en fonction du débit de la solution	111
Figure III.10: Les paramètres des mailles (a, b et c) en fonction du débit de la solution.....	113
Figure III.11 : La variation des contraintes et le paramètre c en fonction du débit de la solution.....	115
Figure III.12: Spectres de transmittance de nos films de ZnO.....	117
Figure III.13: la méthode de calcule d'énergie de gap de nos films de ZnO.....	119
Figure III.14: la méthode de calcule d'energie d'urbach (le désordre) de nos films de ZnO.....	120
Figure III.15: Variation de l'énergie de gap et le désordre en fonction du débit de la solution de nos films de ZnO.....	121
Figure III.16: l'indice de réfraction en fonction du débit de la solution de nos films de ZnO.....	123
Figure III.17: Montage expérimental utilisée dans la la technique des quatre pointes.....	124
Figure III.18 : la variations de résistivité et de conductivité en fonction de débit de solution.....	125

Introduction général

Les études portées sur les oxydes transparents et conducteurs (OTC) ont attiré l'attention de nombreux chercheurs à cause de leurs diverses applications dans l'industrie de la microélectronique, mécanique, optoélectronique, traitement de surface et surtout en photovoltaïque etc. grâce à leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible.

Les matériaux en oxydes métalliques déposés en couches minces tels que l'Oxyde de Cadmium (CdO), l'Oxyde d'Indium (InO) sont connus depuis longtemps. Les couches de 100-200Å d'épaisseurs qui sont à base des éléments comme Au, Ag, Cu, Fe,...etc. possèdent aussi des propriétés physiques similaires mais sont, en général, instables au cours du temps et subissent des dégradations. D'autre part, les revêtements des surfaces par les matériaux semi-conducteurs trouvent de larges champs d'applications à cause de leur stabilité et leur dureté qui sont nettement supérieures à celles des couches métalliques.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (OTC). 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'objectif de ce travail est de comparer l'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par Spray pyrolyse. Ainsi la détermination des valeurs du débit favorable pour les applications photovoltaïques et photo-électriques.

D'après l'étude bibliographique, nous touchons le rôle important des oxydes transparents conducteurs dans plusieurs domaines d'applications. Nous exposerons par la suite les propriétés de l'oxyde de zinc (cristallographiques, optiques et électriques) et ses applications selon les formes poudre et couche mince.

Le deuxième chapitre présente les différentes techniques d'élaboration des couches selon le processus physique (PVD) et chimique (CVD). Ainsi les techniques de caractérisation comme : la diffraction de rayons X, quatre pointes et la spectroscopie UV-Visible, etc.

Dans le troisième chapitre nous présenterons la croissance des couches de ZnO sur des substrats de verre ainsi l'effet des variations du débit de la solution sur les propriétés structurales (Spectre de DRX), optiques (transparence) et électrique (conductivité) des couches de ZnO.

Chapitre I:

Généralités sur les (TCOs) et les couche de (ZnO)

Ce chapitre est consacré sur quelque propriétés et applications des oxydes transparents et conducteurs (OTC), puis quelque propriétés de l'oxyde de zinc (cristallographiques, optiques,...) et les applications de l'oxyde de zinc .

I.1 Les oxydes transparents conducteurs (TCO) :

La découverte des TCO remonte au début du vingtième siècle, quand Bädeker [1] a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge luminescente étaient à la fois conductrices et transparentes. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure après un siècle un sujet d'actualité. De nombreux matériaux TCO sont apparus ensuite, citons en Particulier: In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Cd_2SnO_4 , CdSnO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), $\text{ZnO}:\text{Al}$, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{SnO}_2:\text{Cd}$, $\text{SnO}_2:\text{F}$, CdInO_x , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$...etc. L'obtention de tels matériaux, présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important [2].

Un des facteurs illustrant l'activité liée à une recherche spécifique est le nombre de publications éditées par année portant sur ces matériaux. La figure I.1 montre l'évolution des publications concernant l'oxyde de zinc, d'indium et d'étain depuis les années 70 jusqu'en 2008 [3]. Ces trois oxydes métalliques sont les plus étudiés car ils ont démontré les meilleures propriétés. Nous remarquons que l'oxyde de zinc est le plus étudié récemment. L'explication peut venir du fait que l'oxyde de zinc est aussi utilisé dans de nombreuses applications optoélectroniques telles que les diodes électroluminescentes (LED) émettant dans les UV. Les deux autres oxydes sont principalement étudiés comme électrodes transparentes. Néanmoins, de nombreux autres oxydes métalliques existent avec des propriétés plus ou moins similaires.

Les TCO se présentent comme des semiconducteurs dégénérés de type n. Ces dernières années quelques TCO dopés p sont étudiés [4-5]. Durant les premières années où ces matériaux furent découverts leurs utilisations étaient limitées, essentiellement dans les dégivreurs de pare-brise et dans l'industrie aéronautique. Depuis l'année 1975, les domaines d'utilisation des TCO se sont diversifiés, ils sont employés dans les cellules solaires [6-7], les capteurs de gaz [8-9], l'isolation des fenêtres et l'isolation thermique, les cellules électrochimiques et le revêtement des satellites en orbite.

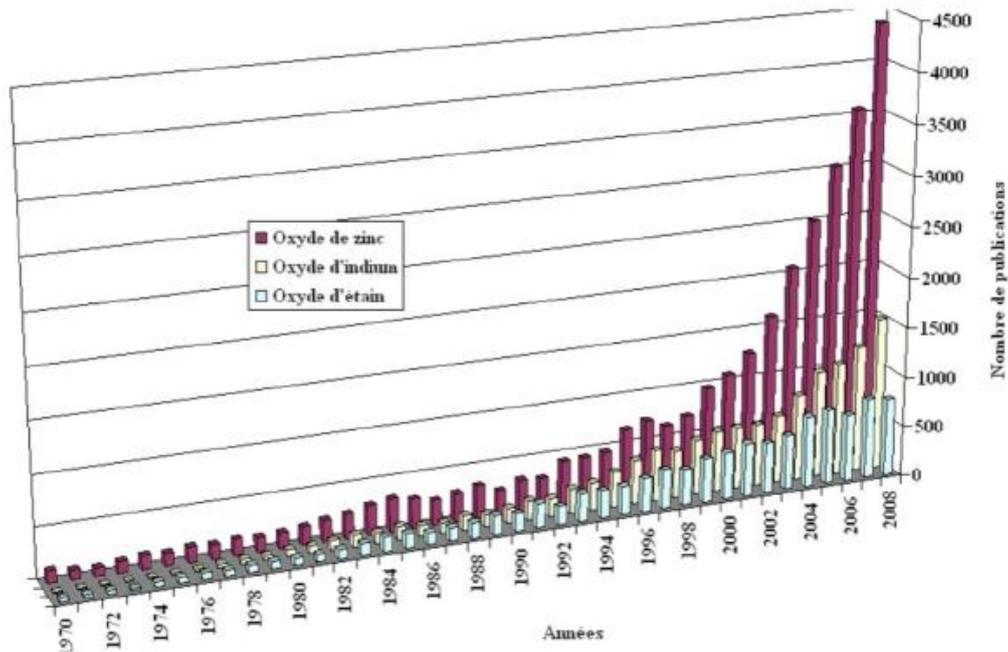


Figure I.1 : Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In₂O₃ et SnO₂ depuis 1970 à 2008 (Recherche effectuée sur la base de données Scopus).

Ces TCO sont des matériaux très utilisés , car beaucoup d'applications recherchent cette combinaison de la transparence optique avec la conductivité électrique . Quelques-unes de ces sont listées ci-dessous:

- Ecrans plats ;
- Fenêtres anti-gel ;
- Fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours, ...) ;
- Miroirs et fenêtres électrochromiques ;
- Ecrans de contrôle tactile ;
- Protection électro-magnétique ;
- Dissipation des charges électro -statiques ;
- Cellules solaires : comme contact avant à travers lequel la lumière doit passer afin d'entrer dans la cellule solaire.

I.1.1. Définition d'un matériau TCO :

Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles : métal, isolant et semi-conducteur. Dans le métal, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, permettant la libre circulation des électrons. Le semi-conducteur, quant à lui, a une bande interdite qui sépare BV et BC communément appelée gap et notée E_g . Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans BC. Pour un gap supérieur, on parle d'isolant car même à température ambiante, BC est vide. Leur gap est supérieur à 4 eV [10].

Un matériau, avec une transparence dans le visible et des propriétés de conduction, a des propriétés antinomiques d'un point de vue physique. En fait, les matériaux conducteurs tels que les métaux réfléchissent une grande partie du spectre électromagnétique dont la partie du visible grâce à leurs électrons libres.

Les verres sont des matériaux communs transparents dans le visible. Un verre est un matériau amorphe, c'est-à-dire sa structure n'est pas cristallisée. Ce matériau a une valeur de gap très élevée et ne peut conduire un courant électrique. Il est alors dit isolant. A première vue, l'association des deux propriétés est incompatible.

Cependant, les semi-conducteurs possédant un large gap (au minimum supérieur à 3.1 eV correspondant à une longueur d'onde de 400 nm [11]) sont théoriquement transparents dans le domaine du visible. Le dépôt en couche mince de ce type de matériau assure une faible absorption. Grâce au dopage du matériau, soit un apport d'impuretés qui augmente le nombre d'électrons libres, la conduction est accrue pour en faire un « mauvais métal ».

Les oxydes métalliques sont en général des semi-conducteurs à grand gap. Ils peuvent être symbolisés par MO avec M un atome de métal et O un atome d'oxygène.

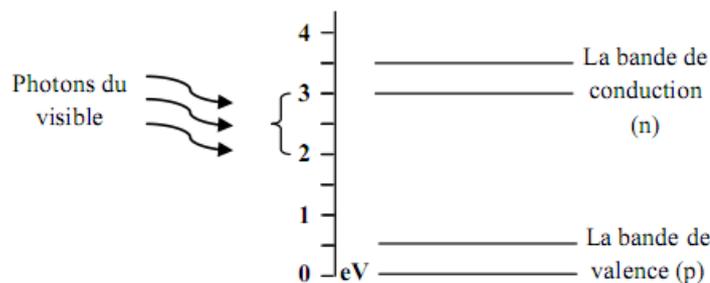


Figure I.2 : Structure de bande d'énergie des TCO.

I.1.2. Historique:

Historiquement, Le premier TCO étudié et synthétisé est l'oxyde de cadmium en 1907 par K. Badeaker ; il a remarqué qu'après exposition à l'air d'un film d'oxyde de cadmium, celui-ci devient transparent tout en maintenant son aspect conducteur [12]. Le premier oxyde transparent conducteur qui a été breveté pour sa découverte à l'état non dopé et à l'état dopé est l'oxyde d'étain SnO₂, ceci, respectivement en 1931 et 1942 [13-14]. En 1951, il y a eu la synthèse de l'oxyde d'indium dopé étain par la technique de pulvérisation "sputtering" par J.M. Mochel [13]. L'oxyde de zinc ZnO a été découvert en 1971 par M. Matsuoka [15]. Durant les années 2000, les recherches sur les TCO se sont concentrées sur l'étude et la synthèse des oxydes transparents conducteurs binaires et ternaires tels que : l'oxyde de zinc étain ZTO [16,17], l'oxyde de cadmium indium Cd-In-O et l'oxyde d'indium étain gallium (Ga-In-Sn)-O [17,18].

I.1.3. Enjeu économique:

Du point de vue industriel, l'oxyde d'indium dopé étain (ITO) est le matériau le plus utilisé. L'ITO avec ses défauts et ses insuffisances, continuera de dominer l'industrie des oxydes transparents et conducteurs dans un futur proche selon NanoMarkets [19], une firme d'analyses d'industrielles. Les revenus de la part de ces industries devraient passer de 3.2 milliards de dollars en 2009 à plus de 8.3 milliards de dollars en 2014. Le revenu des entreprises du photovoltaïques est également englobé dans ces chiffres.

L'utilisation de l'ITO peut être hésitante au vu de l'instabilité de son prix d'achat. En conséquence, un regain d'effort est entrepris pour obtenir un conducteur transparent compétitif pouvant égaliser ou surpasser les performances de l'ITO. Cependant les analystes de NanoMarkets ne prévoient pas l'arrivée d'un challenger dominant de l'ITO sur le marché avant 2015.

En effet, l'indium est un élément rare sur terre. Il se trouve en faible quantité dans les mines de zinc et de plomb. Il est moins répandu sur la croûte terrestre que le zinc ou l'étain. Les proportions naturelles de ces éléments dans l'écorce terrestre sont [20]:

- Indium : 250 µg/kg.
- Etain : 2 300 µg/kg.

- Zinc : 70 000 µg/kg.

De part sa rareté, son prix d'achat n'était pas très élevé car la demande du marché était très faible. Le prix de l'indium était de 70\$/kg en 2001. Désormais, la grande demande de l'industrie des écrans plats a fait envoler son prix en quatre ans jusqu'à 1000\$/kg en 2005. Cette flambée a créé un regain d'intérêt pour trouver des remplaçants à l'ITO. Mais depuis cette hausse, son prix ne fait que diminuer au point d'atteindre une baisse récente de plus de 70 % par rapport à son ancien maximum de 1000\$. En effet, en novembre 2008, le kilogramme d'indium s'achetait à 540 \$ et atteint aujourd'hui en août 2009, le prix de 362 \$/kg.

Les fabricants de système à écran plat ne montrent aucun signe de changement dans l'utilisation de l'ITO. Sachant que ce secteur d'activité est le plus grand consommateur d'ITO, rien ne suggère le développement de solutions sans ce matériau. Seuls de nouveaux développements chez les fabricants sont recherchés pour diminuer le coût de l'utilisation de l'indium comme le recyclage de vieux écrans plats.

Néanmoins, quelques signes de changement apparaissent. NanoMarkets souligne que le développement de produits tels que les OLED (Organic LED) ou les cellules solaires photovoltaïques favorise la recherche d'une alternative sérieuse à l'utilisation de l'ITO. Ils prévoient même un marché de plus de 567 millions de dollars pour 2014.

A cela s'ajoute, les nanotechnologies qui, part le développement de nouveaux matériaux nanostructurés, vont pouvoir surpasser les performances de l'ITO non seulement de part sa conduction électrique et sa transparence mais également de part son coût. Un tel marché de 331 millions de dollars de ces nouveaux matériaux est prévu pour 2014.

L'une des utilisations des conducteurs transparents est l'électrode transparente des cellules solaires. Avec les enjeux environnementaux actuels, la recherche dans la conversion de l'énergie solaire en électricité s'intensifie. Le graphique de la figure I.3 montre l'évolution du rendement pour différents types de cellules depuis plusieurs décennies. Grâce à des technologies telles que la triple jonction absorbant tout le spectre solaire, des rendements de plus de 35 % peuvent être atteints. Des chercheurs à l'institut Fraunhofer des systèmes à Energie solaire ont obtenu l'un des plus hauts records : un rendement de 41.1 %. Leur système associe un concentrateur solaire d'un facteur de 454 qui concentre la lumière sur une cellule multi-jonction de 5 mm² de

surface. Les couches actives sont composées de la superposition de GaInP/GaInAs sur substrat de germanium. Depuis quelques décennies, l'industrie solaire est très active. Par exemple en 2006, l'industrie photovoltaïque en Allemagne a réalisé un chiffre d'affaires de l'ordre de 4 milliards d'euros et emploie près de 40 000 personnes.

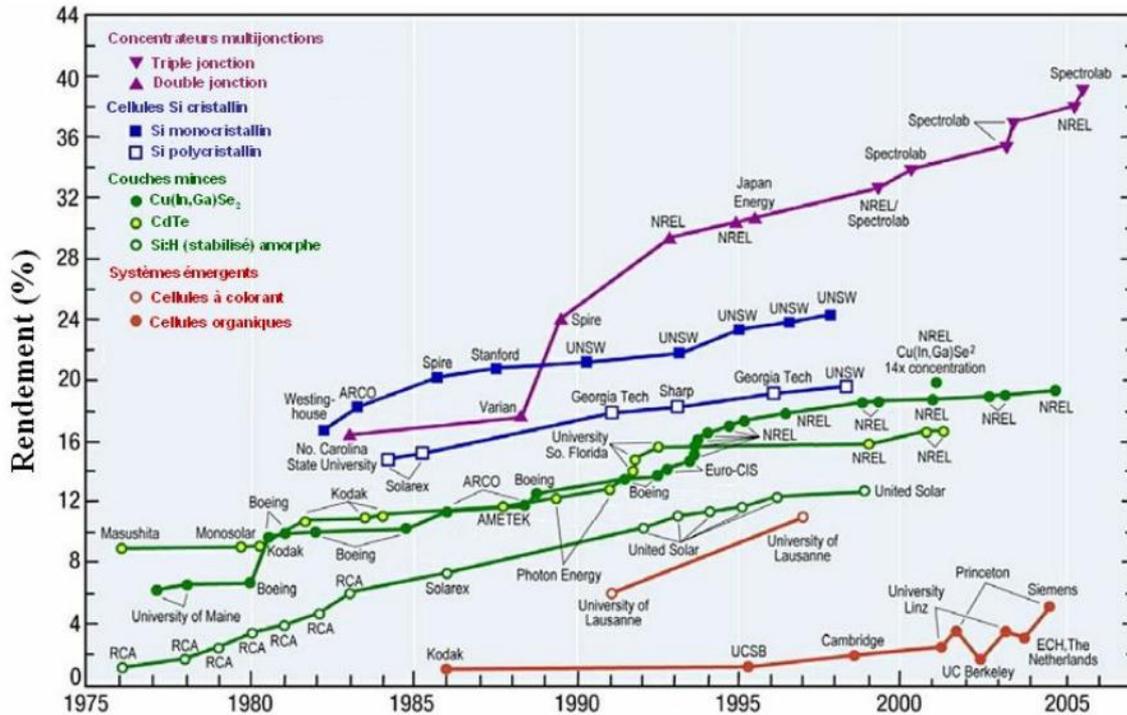


Figure I.3 : Evolution du rendement de différentes cellules solaires au cours des dernières années (Source : NREL [21])

Pour des cellules solaires compétitives, trois paramètres sont importants du point de vue de l'industriel, des phénomènes physiques et du consommateur :

- Le coût de fabrication.
- Le rendement.
- La longévité.

Selon ces trois paramètres, les modules à base de silicium sont, de nos jours, les plus rentables et les plus commercialisés. En effet, avec un rendement de 15 % à 18 % et un coût abordable pour le grand public, ils possèdent une longévité de 15 à 20 ans.

De nombreuses recherches se tournent vers la courbe en rond plein orange, en bas à droite de la figure I.3 : les cellules solaires organiques. L'utilisation de molécules

ou polymères comme couches actives pouvant être déposées par spin-coating ou jet d'encre en font la technologie la moins coûteuse. Cependant, des efforts doivent être fournis en ce qui concerne le rendement qui est de 5 % pour les meilleures cellules avec une longévité faible due à l'oxydation des couches par l'oxygène de l'air.

L'amélioration de conducteurs transparents est une des nombreuses voies pour améliorer les cellules solaires organiques. Cette contribution permettra éventuellement l'accès à une énergie propre pour un coût compétitif.

I.1.4. Critères de choix des oxydes transparent conducteurs (TCO) :

Pour chaque application, le TCO le plus approprié est celui qui montre une bonne conductivité électrique avec une bonne transparence optique, cependant une limite supérieure de conductivité σ et de transmission α déterminée par la théorie de transport des électrons dans un métal selon l'équation (I-1) [7].

$$\frac{\sigma}{\lambda} = 4\pi\epsilon_0 c^3 n(m^* \cdot \mu)^2 \lambda^{-2} e^{-2} \quad (I.1)$$

ϵ_0 : la permittivité du vide .

c : la vitesse de la lumière .

n : l'indice de réfraction de film .

m^* : la masse effective des électrons de conduction .

μ : la mobilité .

λ : la longueur d'onde .

e : la charge électronique.

Puisque les (TCOs) ont des indices proches de 2 dans le visible, le meilleur TCO présentera le plus grand produit de mobilité et de masse effective.

Par ailleurs dans de nombreuses applications et en particulier dans les systèmes d'affichage, il est souhaitable et nécessaire que le film ait une épaisseur minimale afin de conserver une surface aussi lisse que possible. Le paramètre important devient alors la conductivité c'est à dire le produit de la mobilité par la concentration de porteurs. Le tableau I.1, représente la caractéristique minimale pour un TCO.

Tableau I.1 : Caractéristique minimale pour un TCO [22].

Paramètre	Matériaux conducteur transparent
Gap	$>3.1 \text{ eV}$ (380) nm
Transparence (550) nm	$>90\%$ type (n) , $> 85\%$ type (p)
Resistivité	$> 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ type (n) , $> 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ type (p)
Concentration de porteurs	$> 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ type (n) , $> 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ type (p)
Mobilité	$> 40 \text{ cm}^2 (\text{vs})^{-1}$ type (n) , $> 40 \text{ cm}^2 (\text{vs})^{-1}$ type (p)
Resistance carrée	$< 10 \text{K } \Omega / \text{carrée}$ (pour 20nm d'épaisseur)

Outre les facteurs susmentionnés, il ya quelques autres facteurs pertinents [23], par exemple: le travail de sortie (l'énergie minimale nécessaire pour arracher un électron à partir de la bande de conduction à vide), la stabilité thermique (une certaine plage de températures élevées dans laquelle le TCO montre une résistivité stable, cette température est légèrement au-dessus de la température de dépôt optimisées), la température de dépôt joue un rôle clé dans le cas de substrats flexibles et sensibles à la chaleur, la barrière de diffusion entre le film et le substrat (pour éviter la diffusion de matériaux de substrat dans les films et vice versa à températures de dépôt élevées et post-dépôt des procédés thermiques), la gravure (gravure facile des films minces TCO est favorisée dans certaines applications), la durabilité chimique (la capacité du TCO pour résister à l'environnement chimique corrosif), la dureté mécanique (résistance aux rayures), le coût de production (y compris le coût des matières premières et le processus de préparation) et la toxicité (supplémentaires doivent encapsuler comme un bouclier pour TCO utilisant élément toxique pour protéger la fuite de matières toxiques dans l'environnement), etc. Le tableau I.2 présente les propriétés physiques des différents TCO.

Tableau I.2 : Rapport de qualité entre différents TCOs .

Matériaux	Propriétés
ZnO : F ; Cd ₂ SnO ₄	Haute transparence
In ₂ O ₃ : Sn	Haute conductivité
SnO ₂ : F ; ZnO : F	Faible fréquence du plasma
In ₂ O ₃ : Sn	Haute fréquence du plasma
SnO ₂ : F ; ZnSnO ₃	Travail de sortie important, bon contact avec p-Si
ZnO : F	Faible travail de sortie, bon contact avec n-Si
SnO ₂ : F ; Cd ₂ SnO ₄	Très bon stabilité thermique
SnO ₂ : F	Très bon dureté mécanique
ZnO : F	Très bon dureté chimique
ZnO : F	Très bon résistance au plasma d'hydrogène
In ₂ O ₃ : Sn ; ZnO :B :AG	Faible température de déposition
ZnO : F ; SnO ₂ : F	Faible toxicité
SnO ₂ : F	Faible coût

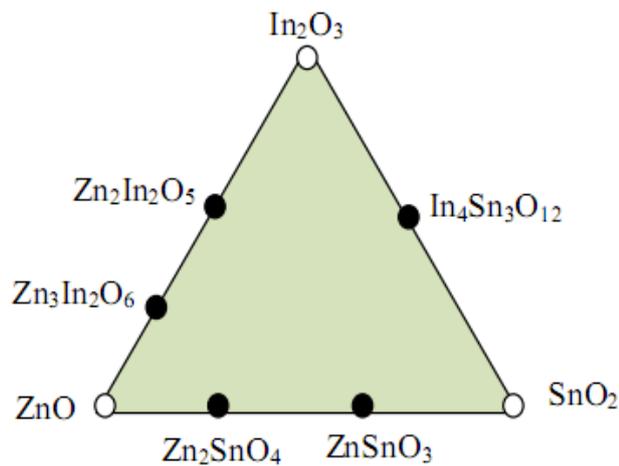


Figure I.4 : Les TCOs les plus couramment utilisés comme électrode transparente pour les cellules solaires [24].

I.1.4.1 Facteur de mérite :

En plus de bonnes propriétés optiques et électriques, d'autres critères influencent les choix des matériaux et des méthodes de dépôt. La gravure des couches, le coût de production ou encore la toxicité sont importants. La fréquence de plasma, la dureté des couches et l'adhérence, la tenue thermique et chimique des couches sont également des paramètres essentiels. De nombreuses études ont été menées sur les différentes influences de tous ces paramètres donnant des critères pour diverses applications [25].

Le contrôle des paramètres de la méthode de dépôt est d'une grande importance pour la croissance de films de TCO de haute qualité. Les propriétés physiques du film mince de TCO sont fortement liées à la structure, à la morphologie et à la composition du dépôt. Ces facteurs sont influencés par les paramètres de dépôts des différentes techniques. Pour les TCOs, une grande variété de techniques de dépôt est utilisée. Les TCOs doivent posséder une haute conductivité électrique et une faible absorption dans le visible. C'est pourquoi, des essais d'évaluation quantitative de la qualité du TCO ont été proposés sous la forme de « figures de mérite » [Hacicke ,1976] dont un exemple est décrit par l'équation de Gordon (I.3) [26] :

Afin de mieux évaluer et comparer la qualité des différentes électrodes transparentes et conductrices, une cette figure de mérite à été défini l'équation (I.6) considérant la transmission optique du visible (T) et la résistance carrée (R_{\square}) .

$$\phi_{tc} = (T10/ R_{\square}) \quad (I.2)$$

$$\frac{\sigma}{\alpha} = - \frac{1}{R_{\square} \cdot \ln (R + T)} \quad (I.3)$$

σ ($\Omega^{-1}cm^{-1}$): Conductivité électrique .

(cm^{-1}) : Coefficient d'absorption .

R_{\square} : Résistance carrée .

T [%] : Transmission totale .

R [%] : Réflexion totale.

Le tableau I.3, donne quelques facteurs de qualité cités dans la littérature [27], pour des TCOs

dopés obtenus par CVD.

Tableau I.3 : Facteurs de qualité de quelle que TCO.

Matériaux	Resistance carrée $\Omega/$	Absorbance dans le visible	Facteur de qualité
ZnO :F	5	0.03	7
Cd ₂ SnO ₄	7.5	0.02	7
ZnO : Al	3.8	0.05	5
In ₂ O ₃ : Sn	6	0.04	4
SnO ₂ :F	8	0.04	3
ZnO :Ga	3	0.12	3
ZnO :B	8	0.06	2
SnO ₂ :Sb	20	0.12	0.4
ZnO :In ₂	20	0.2	0.2

Le tableau I.3, met en évidence les facteurs de mérites de quelle que TCO, ainsi leurs résistances carrées, car lorsque l'on parle de caractéristiques électriques des couches constituant une cellule solaire, on indique en général la résistance carrée (Rs_q) plutôt que la résistivité (ρ) En effet, elle est utilisée pour caractériser un matériau et le comparer avec d'autres matériaux de même type. Lorsque l'on étudie les performances d'une cellule solaire, on s'intéresse plutôt à la (Rs_q) des couches conductrices et des courants que l'on peut obtenir, indépendamment de leurs épaisseurs. , un certain type de TCOs peut avoir une Rs_q Plus élevée qu'un autre type de TCO, il sera quand même celui qu'on préfèrera utiliser, si l'on peut en déposer une plus grande épaisseur, donnant lieu ainsi à une (Rs_q) plus faible, Les propriétés électriques des couches de TCO mesurées sont:

- La résistance carrée (Rs_q), exprimée en Ω /sq : cette grandeur est définie comme la résistance d'une surface conductrice carrée d'épaisseur d , Plus (d) est grand ,

plus R_{sq} est faible.

- La résistivité (ρ), exprimée en Ω / cm cette grandeur est une caractéristique intrinsèque au matériau (le TCO). C'est -à- dire que pour un matériau ayant une structure isotrope (ce qui n'est pas le cas de quelques TCO), ρ est indépendante de l'épaisseur de la couche de l'échantillon. ρ se déduit de R_{sq} par l'équation (I.4):

$$\rho = R_{s.S} \quad (I.4)$$

La concentration (N) et la mobilité (μ) des porteurs de charge, (les électrons dans notre cas, car les TCOs sont de type n), exprimées respectivement en cm^{-3} et cm^2/Vs : ces deux grandeurs sont les composants de ρ , avec laquelle ils sont liés par l'équation (I.5):

$$\rho = \frac{1}{\mu q n} \quad (I.5)$$

q: charge de l'électron $1.6022 \times 10^{-19} \text{C}$.

I.1.5. Les propriétés des TCO :

En général, un TCO doit présenter trois qualités importantes: haute transparence optique, une bonne conductivité électrique et la durabilité mécanique, y compris la flexibilité [28]. Les propriétés d'un coût total de possession ne dépendent pas seulement de sa composition chimique, mais aussi sur la méthode utilisée pour sa préparation [28].

I.1.5.1. Propriétés électriques des TCO :

Les propriétés électriques des oxydes transparents conducteurs sont étudiées depuis les années 1970 [29]. Ces propriétés électriques sont décrites par celles de :

I.1.5.1.1. La largeur de la bande interdite des TCO (Gap) :

Les oxydes transparents conducteurs ont un large gap qui varie entre 3,01 et 4,6 eV (tableau I.4) [30]. Les largeurs des bandes interdites des oxydes transparents varient selon la méthode utilisée pour leurs dépôts.

Tableau I.4 : Largeurs des bandes interdites de quelques TCO.

TCO	Gap (eV)
SnO ₂	(3,6-4,2)
ZnO	(3,2-3,3)
ITO	4,2
ZTO	>3
TiO ₂	(3-3.2)

Du fait de l'aspect semi-conducteur dégénéré de ces matériaux, leur conductivité σ se réduit à :

$$\sigma = qn\mu = \frac{1}{\rho} \quad (1.6)$$

I.1.5.1.3. La résistance surfacique : R_s (Ω), (Ω/\square) :

Comme les oxydes transparents conducteurs sont utilisés sous forme de couches minces, leurs propriétés électriques sont définies par la résistance surfacique R_s , connue sous le nom de la résistance carrée. Elle s'exprime par le rapport entre la résistivité « ρ » et l'épaisseur « d » de la couche d'oxyde:

$$R_s = \rho/d \quad (1.7)$$

I.1.5.1.4. La mobilité μ ($\text{cm}^2/\text{V.S}$) :

La mobilité des porteurs de charge est un paramètre qui influe sur la conductivité électrique, et l'augmentation de cette grandeur améliorera les propriétés électriques du TCO. La mobilité dépend essentiellement de la diffusion des porteurs de charge dans le réseau du matériau. En effet, plus la concentration des porteurs est élevée, plus la diffusion devient importante donc la mobilité diminue.

Pour qu'un matériau soit conducteur, il a besoin d'une certaine densité de porteurs appelée concentration critique, notée « n_c ». En dessous de « n_c », le matériau est considéré comme isolant et au-dessus comme conducteur. Le critère pour définir n_c , est appelé critère de Mott [31] défini selon la relation suivante :

$$\alpha_c^{1/3} \cdot a_0^* \approx 0.25 \quad (1.8)$$

Où :

a_0^* : Rayon de Bohr effectif du matériau.

La mobilité est essentielle pour une bonne conductivité des TCO. La mobilité peut également être définie selon la formule :

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* \cdot v_f} \quad (1.9)$$

Où : τ : le temps de relaxation entre deux collisions .

l : le libre parcours moyen .

v_f : la vitesse de l'électron .

m^* : masse effective des électrons.

I.1.5.1.4.1. Les oxydes transparents conducteurs à l'état intrinsèque et dopés :

I.1.5.1.4.1.1. Les TCO intrinsèques :

Les TCO sont des semi-conducteurs dégénérés de type n. La conductivité électrique de ces matériaux est due essentiellement au non stœchiométrie de ces matériaux déposés en couches minces qui fait apparaître des lacunes d'oxygène lors de la synthèse de ces films minces. Ces lacunes augmentent la conduction, du fait qu'elles créent sous la bande de conduction des niveaux qui s'ionisent. L'oxyde d'étain présente une énergie d'une première ionisation de 30 meV sous la bande de conduction. Les atomes interstitiels participent aussi à la conduction des TCO non dopés.

I.1.5.1.4.1.2. Le dopage des TCO :

Le dopage des oxydes transparents conducteurs se fait généralement avec des dopants de type n au regard de l'aspect dégénéré n de ce type de matériaux. Le premier dopage TCO type n est réalisé en 1947 par J.M. Mochel [31], qui a dopé l'oxyde d'étain par de l'antimoine (Sb). Ces dernières années certains travaux de recherche se sont dirigés vers l'étude des TCO dopés P.

I.1.5.1.4.1.2.1. Dopage type n :

Ce type de dopage se fait par le remplacement des atomes du métal ou de l'oxygène. Un tel dopage dépend de la taille du dopant et de sa solubilité dans le réseau de l'oxyde

transparent conducteur. Le dopage de l'oxyde d'étain est possible avec les éléments comme : le fluor (F), l'antimoine (Sb), le niobium (Nb), le Tantale (Ta), ainsi que par certains métaux comme : le cuivre (Cu), le fer (Fe), le cobalt (Co) et le nickel (Ni). Quant à l'oxyde de zinc il est dopé généralement par l'aluminium (Al) mais aussi par du gallium (Ga) et de l'indium (In).

I.1.5.1.4.1.2.2. Dopage type p :

Les TCO à l'état intrinsèque sont de type n alors le dopage des TCO de type p reste à l'état de la recherche. Ces dernières années le dopage type p fait partie des études faites sur certains oxydes transparents conducteurs. L'oxyde de zinc dopé p est le TCO le plus étudié pour ce type de dopage. Il est obtenu par substitution de l'oxygène, par l'aluminium-azote (Al-N) et par l'azote (N).

La figure (I.5) illustre les structures de bandes paraboliques du TCO non dopé et de TCO dopé. Les parties grisées représentent les états occupés. Où « E_{g0} » la valeur du gap de matériau intrinsèque et E_g : la valeur du gap après dopage soit la valeur extrinsèque [28].

$$E_v^0(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_v^0} \quad (I.10)$$

$$E_c^0(k) = E_g^0 - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^0} \quad (I.11)$$

Le changement du gap est dû au dopage : l'augmentation du gap résultant de la concentration en porteur se traduit par l'équation :

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_g \quad (I.12)$$

Avec :

E_{g0} : Le gap original (correspond au matériau non dopé) .

ΔE_g : Le décalage du gap (quantité positive) dû à l'effet Burstein-Moss [28].

La valeur ΔE_g est donnée par la théorie de Burstein-Moss [28] :

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2}{(2m_v^*) (3n_g \pi^2)^{-2/3}} \quad (I.13)$$

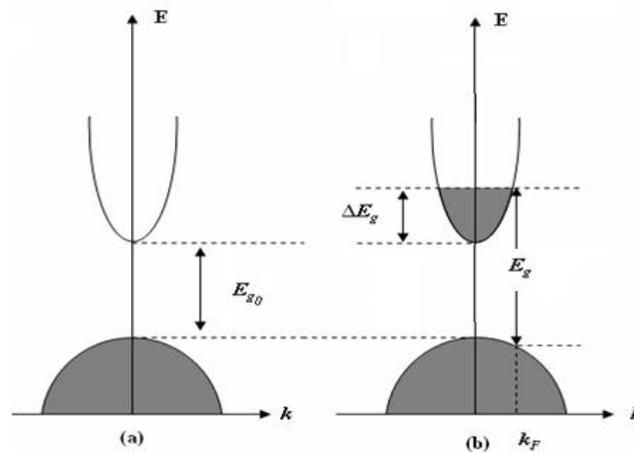


Figure I.5: Structure des bandes du : a) TCO non dopé et b) TCO dopé.

I.1.5.2. Les propriétés optiques des oxydes transparents conducteurs (TCO) :

Les propriétés optiques des matériaux sont régies par trois phénomènes essentiels qui sont la transmission T (Transmittance ou facteur de transmission), la réflexion R (Réflectance ou facteur de réflexion) et l'absorption A (absorbance ou facteur d'absorption).

I.1.5.2.1. Le facteur de transmission T :

Il est définie comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière transmise (ϕ) à travers un matériau par rapport à l'intensité de la lumière incidente à sa surface (ϕ_0).

$$T = \frac{\phi_T}{\phi_0} \quad \text{et} \quad T_{\%} = 100.T \quad (\text{I.14})$$

I.1.5.2.2. Le facteur de réflexion R :

C'est l'intensité de la lumière qui est réfléchi au niveau de sa surface (ϕ) par rapport à l'intensité lumineuse incidente (ϕ_0).

$$R = \frac{\phi_R}{\phi_0} \quad \text{et} \quad R_{\%} = 100.R \quad (\text{I.15})$$

I.1.5.2.3. Le facteur d'absorption A :

C'est le rapport entre l'intensité de la lumière absorbée (ϕ) et l'intensité lumineuse incidente (ϕ_0).

$$A = \frac{\phi_A}{\phi_0} \quad \text{et} \quad A_{\%} = 100.A \quad (\text{I.16})$$

La conservation du flux donne les relations :

$$\phi_0 = \phi_T + \phi_R + \phi_A \quad (I.17)$$

On obtient alors la relation : $1 = T + R + A \quad (I.18)$

I.1.5.2.3.1. Le coefficient d'absorption :

La loi de Beer-Lambert permet de relier le flux transmis et l'épaisseur de la couche « d » au coefficient d'absorption illustré par l'équation suivante.

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d} \quad (I.19)$$

Avec T et R : transmission et réflexion du film TCO.

« α » étant le coefficient d'absorption du film, il est lié au coefficient d'extinction k qui traduit l'absorption du rayonnement par le matériau par la relation suivante :

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (I.20)$$

Les mesures de la transmission, de la réflexion et de l'épaisseur des oxydes transparents conducteurs permettent de déduire l'indice de réfraction « n », le coefficient d'extinction « k » et le gap « E_g ».

La figure (I.6), représente les évolutions des facteurs de transmission, de réflexion et d'absorption avec la longueur d'onde d'une couche fine de SnO2 dopé Fluor d'épaisseur 1,14 μm .

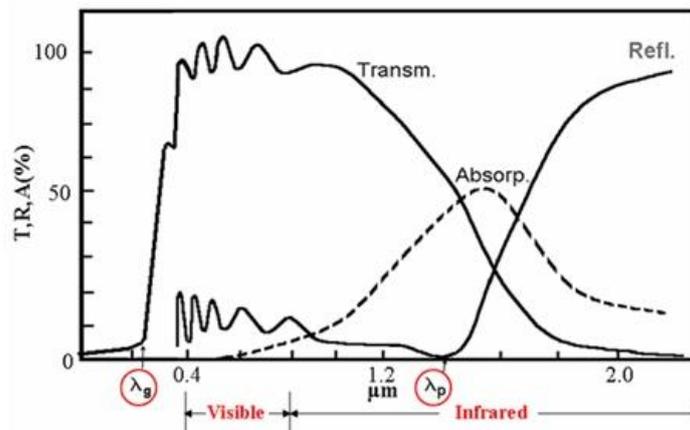


Figure I.6 : Facteurs de transmission, réflexion et absorption d'un oxyde transparent conducteur [30-32-33].

Cas où $\lambda < \lambda_g$: c'est le domaine ultra violet des longueurs d'ondes, l'énergie des photons qui est supérieure ou égale à celle du gap est absorbée et les électrons de la bande de valence sont transférés dans la bande de conduction. Ce sont les transitions bande à bande qui dominent dans ce cas.

Les TCO ont une bande interdite large qui varie entre 3 et 4 eV. Ce gap correspond aux photons de longueurs d'ondes comprises entre 300 et 400 nm (gamme UV). Lorsque ces photons sont absorbés, leur énergie induit la transition des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Dans cet intervalle de longueur d'ondes, le gap optique peut

être estimé en utilisant la relation suivante :

$$\alpha \approx (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1.21)$$

Où :

α : Coefficient d'absorption .

h : Constant de Planck .

ν : La fréquence de l'onde lumineuse .

E_g : Largeur du gap.

Cas où $\lambda_g < \lambda < \lambda_p$: l'oxyde conducteur est transparent dans toute cette gamme qui englobe les longueurs d'ondes visibles et proche infrarouge. L'oxyde transparent conducteur joue le rôle d'une couche antireflet conductrice.

Cas où $\lambda \geq \lambda_p$: dans le proche infrarouge (au-delà de 1200 nm), le TCO ne transmet plus la lumière. Dans cet intervalle, le TCO présente une forte absorption. La diminution de la transmission peut s'expliquer par le modèle de Drude qui illustre la théorie classique des électrons libres. Dans ce modèle, les électrons libres sont assimilés à un plasma oscillant à la fréquence ν_p , liée à la longueur d'onde λ_p dont l'expression est donnée par l'équation suivante :

$$\lambda = \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon - 1} \right)^{1/2} \lambda_0 \quad (1.22)$$

ε : La permittivité électrique relative mesurée dans le visible.

λ_0 : Longueur d'onde pour laquelle la réflexion atteint sa valeur minimale.

L'augmentation de l'absorption à la longueur d'onde λ_p dans la couche de l'oxyde transparent conducteur est provoquée par les électrons libres. La fréquence plasma ν_p s'exprime en fonction de la concentration des électrons libres « n_e », les permittivités « ϵ_1 » et « ϵ_0 » qui est la permittivité du milieu et du vide, ainsi que de la masse effective des électrons.

$$\nu_p = \left(\frac{n_e^2}{\epsilon_0 \epsilon_1 m^*} \right) \quad (I.20)$$

La relation entre la longueur d'onde λ_p et la fréquence plasma ν_p est :

$$\lambda_p = \frac{2 \cdot \pi \cdot c}{\nu_p} \quad (I.21)$$

Avec c : célérité de la lumière.

La permittivité diélectrique « ϵ » est liée à l'indice de réfraction « n » et au coefficient d'extinction « k » comme le montre l'équation suivante :

$$\epsilon = (n - jk)^2 \quad (I.22)$$

Les grandeurs « n » et « k » varient selon la gamme du spectre lumineux.

Si $\nu < \nu_p$ ou $\lambda \gg \lambda_p$: La partie imaginaire de « ϵ » devient élevée et la partie réelle est négative. Ceci donne un indice de réfraction élevé.

Si $\nu \gg \nu_p$ ou $\lambda \ll \lambda_p$: La partie imaginaire tend vers zéro et l'absorption du TCO est faible. L'indice de réfraction sera défini par la formule:

$$n = \epsilon \sqrt{1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2} = \sqrt{\epsilon_\infty} \quad (I.23)$$

ϵ_∞ : Permittivité à haute fréquence.

I.1.6. Applications des Oxydes transparent conducteurs :

Les propriétés des TCO démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans cette partie, nous allons présenter les principales utilisations de ces matériaux.

I.1.6.1. Capteurs à gaz :

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des TCO peuvent changer. Le gaz considéré s'absorbe à la surface de la couche mince. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique.

Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité. Un exemple de capteur à gaz à base de SnO_2 est présenté à la figure I.7. Pour la détection du monoxyde de carbone CO. Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz :

- un faible cout de fabrication .
- une facilité de son emploi.

-la sensibilité : Variation d'une grandeur physique caractérisant le matériau sensible (conductivité par exemple) avec la concentration en gaz. Cette sensibilité devra être associée à une dynamique importante de la concentration.

-la sélectivité : Elle caractérise la capacité du matériau sensible à pouvoir isoler l'action d'un gaz parmi certains autres gaz interférents.

-la stabilité : Conditionne tout le traitement de l'information possible en aval du capteur. Le signal ne doit pas dériver dans le temps afin que le traitement de l'information soit correct.

-Réversibilité : Caractérise le retour à l'état initial de la réponse après disparition du gaz détecté. Il est important de savoir que la mise au point d'un capteur passe d'abord par le choix du matériau le constituant et sa réponse vis-à-vis de l'environnement en contact.

On insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis.

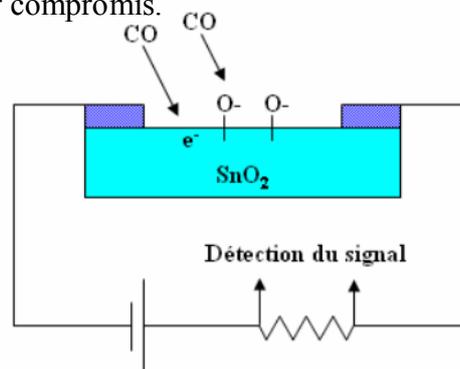


Figure I.7 : Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO_2 [34].

Les TCO ont démontré une grande réactivité en présence de nombreux gaz. Des capteurs à éthanol et à humidité peuvent être ainsi réalisés grâce à des couches minces de SnO₂ et ZnO [35]. Leur sensibilité est accrue grâce au dopage au lanthane. Des capteurs à NO₂ sont aussi réalisés avec du ZnO dopé à l'étain. Le dopage joue également un rôle important et Shishiyau et al. montrent que le dopage étain détient la plus grande sensibilité comparé aux dopages Al, Cu ou Pd [36]. D'autres études optimisent la concentration du dopant pour augmenter la sensibilité comme, par exemple, le dopage à l'indium de couche de SnO₂ pour détecter du CO [37]. En associant des TCO à multiéléments tels que Zn₂In₂O₅- MgIn₂O₄, l'équipe de T. Minami a obtenu un capteur à Cl₂ d'une très grande sensibilité : 7ppm [38].

Les capteurs à gaz sont plus sensibles en augmentant leur surface active. Plusieurs solutions existent comme, par exemple, l'augmentation de la porosité du SnO₂ [38] ou l'utilisation de nanostructures telles que des nanofils de ZnO [39].

I.1.6.2. Revêtements couches protectrices ou intelligentes :

Les TCO sont aussi utilisés en tant que revêtements de surface. La plus simple des applications est l'application directe d'une de leurs caractéristiques. En effet, les TCO réfléchissent les proches et lointains infrarouges à cause des charges libres. Cette réflexion peut être mise à profit pour réaliser des couches laissant passer la lumière visible mais réfléchissant les infrarouges. Ces matériaux sont utilisables pour réaliser des dispositifs tels que des miroirs chauffants (Heat Mirror films (HMF)). Chen Jie et Ge Xin-shi présentent leurs travaux sur une application de HMF avec des couches minces d'ITO [40]. Des multicouches à base de TiO₂ sont aussi étudiées pour réaliser la même fonction [41]. Le dioxyde de vanadium, quant à lui, est un matériau présentant une transition métal semi-conducteur à 68°C. Cette propriété est utilisée afin de créer des couches thermiquement actives. À basse température, la couche est un semi-conducteur avec une fenêtre optique s'étalant du visible aux infrarouges. Lorsque la température du film dépasse la température de transition, la couche a un comportement métallique et réfléchit les infrarouges. Des études sur le dopage comme pour le dopage au tungstène de cet oxyde permettraient de diminuer la température de transition pour atteindre la température ambiante [42]. Des couches de revêtements à faible émissivité peuvent également être réalisées. Différentes associations de couches permettent de réaliser des couches anti-réflexion qui

augmentent le nombre de photons atteignant la couche active d'une cellule solaire.

Les applications décrites ci-dessus sont des couches dites passives car elles utilisent les propriétés intrinsèques des couches minces de TCO. Les applications dites actives sont enclenchées principalement par un courant électrique. Par exemple, l'ITO est aussi utilisé dans le monde de l'automobile comme revêtement chauffant de rétroviseurs extérieurs par l'effet Joule.

Les oxydes métalliques sont utilisés dans le domaine des fenêtres électrochromiques. Ces films peuvent être de plusieurs types. Une fenêtre électrochromique est constituée de la superposition de plusieurs couches comprises entre deux plaques de verre. Deux couches de TCO y assurent les contacts électriques. Au centre, une solution d'électrolyte permet le passage des ions d'une électrode électrochromique à l'autre. Avec le passage d'un courant, la première couche électrochromique libère un ion qui se dirige vers l'autre couche par l'intermédiaire de l'électrolyte. Cet ion réagit avec la seconde couche électrochromique et le produit devient alors absorbant dans le domaine du visible. L'équipe de Granqvist a étudié l'ensemble oxyde de nickel NiO et trioxyde de tungstène WO_3 [43]. Un exemple de cellule est donné à la figure I.8. D'autres chercheurs étudient ce domaine d'application [44-45].

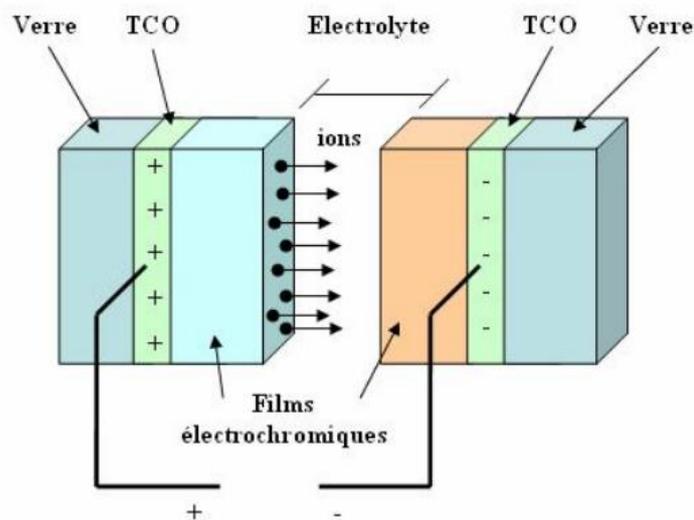


Figure I.8 : Exemple d'une fenêtre électrochromique avec les différentes couches la composant [46].

I.1.6.3. Systèmes optoélectroniques :

Vu leur intérêt, de nombreuses études ont été orientées vers ce domaine d'application.

Les oxydes transparents conducteurs ont souvent servi comme électrodes (figure I.9) pour des diodes électroluminescentes organiques (OLED). Une cellule OLED reprend en fait le principe de la diode électroluminescente qui produit de la lumière lorsqu'elle est parcourue par un courant électrique qui circule de l'anode (+) vers la cathode (-). Elle est constituée d'une pile de couches organiques fines prises en sandwich entre une anode positive transparente et une cathode métallique négative. La diode repose sur un support transparent, appelé substrat, en plastique ou en verre, l'ensemble étant de l'ordre du millimètre d'épaisseur. D'autres études de photoluminescence ont été effectuées sur des nanoparticules d'oxyde d'indium déposées sur le silicium poreux [47].

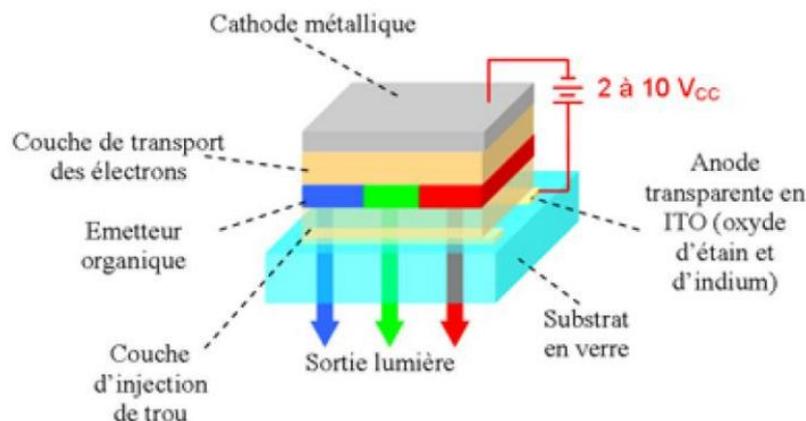


Figure I.9 : Exemple d'une structure de base d'une cellule OLED [48].

I.1.6.4. Cellules solaires :

Les TCO dans les cellules solaires sont employés comme électrodes transparentes. Ils doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photogénérées. Ces deux propriétés sont liées à la concentration n_v : la transmission est inversement proportionnelle et la conductivité est proportionnelle. Une

concentration élevée, par exemple, augmente la conductivité électrique mais diminue aussi la transmission dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Ceci est dû à une absorption et une réflexion des charges libres. La valeur optimale de n_V dépend du rendement quantique de la couche active [49].

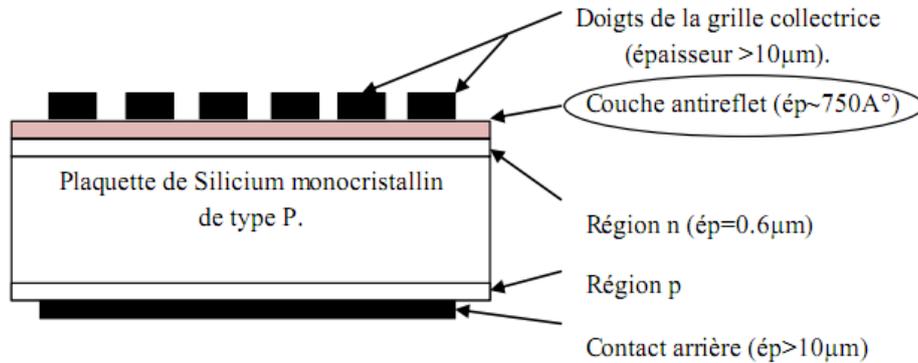


Figure I.10: Exemple de réalisation d'une cellule solaire.

Les TCO les plus couramment utilisés comme électrode transparente pour les cellules solaires est présenté à la figure I.24.

La tenue du matériau est aussi un élément clé pour une cellule performante. Concernant les cellules en silicium amorphe, par exemple, le TCO doit être inerte au flux d'hydrogène présent dans la phase de dépôt du silicium. En sa présence, l'ITO peut se brunir et perdre de sa transparence sous de telle condition, contrairement à une couche mince de ZnO qui reste stable [50]. De plus, la couche doit être stable dans le but de maintenir ces propriétés optico-électriques pendant au moins quinze ans.

Les TCO se trouvent dans différents types de cellules solaires. Ils peuvent être utilisés dans tous les types de cellules tels que a-Si:H, poly-Si:H, CIGS, polymères, etc. Avec leurs propriétés qui diffèrent d'un TCO à l'autre, chacun sera plus ou moins efficace dans un type de cellule précis. Fortunado et al. dressent un panorama des différentes utilisations des TCO pour les cellules solaires transparentes [51]. Principalement deux types de structures sont déposés :

- L'homojunction : deux couches distinctes en contact.
- L'hétérojunction : un réseau interpénétré de donneurs et d'accepteurs.

Pour ce travail de thèse, nous allons décrire le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique à l'aide de son schéma électrique équivalent et de sa

structure de bande.

L'illumination d'une cellule solaire produit un courant photogénéré indépendant de la tension aux bornes de la cellule. Mais, lorsque la tension augmente, une partie de ce courant est redissipé dans la jonction selon l'équation de la diode, formule I.24. Cette formule décrit le schéma électrique idéal (a) de la figure I.11. La caractéristique I / V d'une cellule solaire s'écrit donc :

$$I = I_{ph} - I_D = I_{ph} - I_S \left(\exp\left(\frac{qV}{k_b.T}\right) - 1 \right) \quad (I.24)$$

où : I_D : courant traversant la diode.

I_{ph} : courant photogénéré .

I_S : courant de saturation inverse de la diode .

T : la température.

I : le courant de sortie .

V : la tension aux bornes de la cellule .

C'est une équation implicite dont la résolution $I = f(V)$ doit faire appel à des méthodes d'approximations successives. On définit deux points importants sur cette courbe :

- le courant de court-circuit, lorsque $V = 0$, vaut: $I_{sc} = I_{ph}$.

- la tension de circuit ouvert, lorsque le courant est nul, s'écrit : $V_{oc} = \frac{k_b T}{q} \ln\left(1 + \frac{I_{ph}}{I_S}\right)$

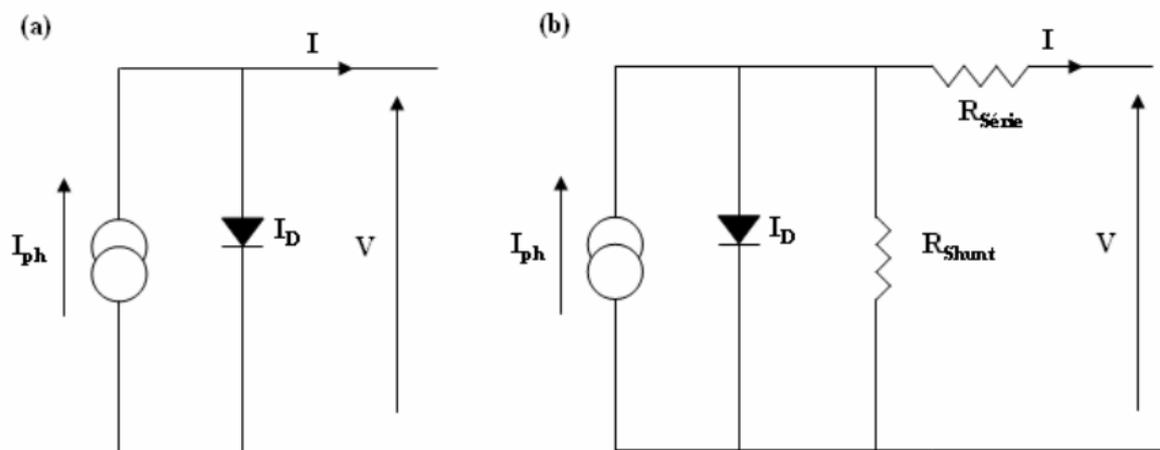


Figure I.11 : Schéma électrique équivalent d'une cellule solaire (a) idéale et (b) réelle

Dans un cas réel, le schéma équivalent de la cellule solaire (figure I.11 (b)) est complété en ajoutant deux résistances pour tenir compte des pertes internes :

- $R_{Série}$ représente la résistance série qui tient compte des pertes ohmiques du matériau et du contact métal - semi-conducteur.
- R_{Shunt} représente une résistance parallèle provenant de courants parasites. Entre le dessus et le dessous de la cellule, par le bord en particulier et à l'intérieur du matériau par des inhomogénéités ou impuretés.

L'équation de la caractéristique I/V devient alors :

$$I = I_{ph} - I_S \left(\exp \left(\frac{q(V + IR_{Série})}{k_b \cdot T} \right) - 1 \right) - \left(\frac{V + I \cdot R_{Série}}{R_{Shunt}} \right) \quad (I.25)$$

La figure I.12 représente la structure de bande des couches typiques d'une cellule solaire organique. L'électrode transparente est constituée d'un film mince de TCO. La couche active est une jonction PN de deux semi-conducteurs organiques : l'un de type n, l'accepteur et l'autre de type p, le donneur. LUMO sont les orbitales moléculaires les plus basses non occupées et HOMO les orbitales moléculaires les plus hautes occupées par des électrons. Φ_{TCO} et $\Phi_{métal}$ sont les travaux de sortie des électrodes.

Le fonctionnement d'une telle cellule commence par l'absorption d'un photon qui génère un exciton. Celui-ci diffuse dans la couche avec une longueur typique de 10 nm. A l'interface donneur – accepteur, l'exciton se dissocie en deux charges distinctes. Ensuite, le transport des charges s'effectue jusqu'aux électrodes où la collecte des charges a lieu. Afin d'assurer une meilleure extraction des charges photogénérées, les travaux de sortie des électrodes doivent être au même niveau que ceux des couches actives. Le niveau HOMO du donneur doit correspondre à Φ_{TCO} et le niveau LUMO de l'accepteur à $\Phi_{métal}$.

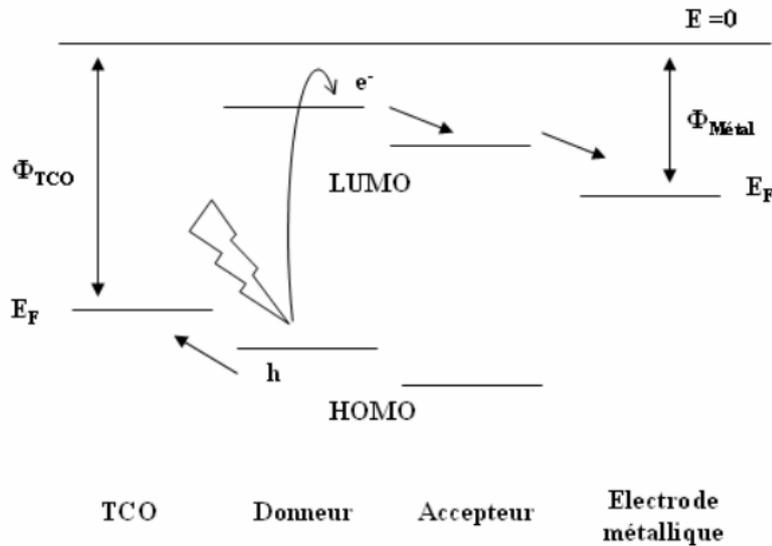


Figure I.12 : Structure de bandes typiques d'une cellule solaire organique.

I.2. L'oxyde de zinc (ZnO) :

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets [52].

Le **ZnO** est un semi-conducteur de large gap, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications comme par exemple des varistances employées pour limiter de grandes coupures de tension (dispositifs électroniques en céramique polycristallins possédant des caractéristiques courant-tension non linéaires). Il peut également trouver des applications en optoélectronique, cathodoluminescence, photoluminescence, électroluminescence, comme capteur de produit chimique dans les couches minces [52]. Il possède aussi 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 ou encore comme matériel piézoélectrique. [52].

I.2.1. Les avantages principaux de ZnO:

Les avantages principaux de ZnO sont les suivants ,[54]:

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

I.2.2. 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 [53].

De plus, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, est beaucoup plus stable que le SnO₂ et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma [54].

I.2.3. Le choix du procédé de dépôt du ZnO :

La technique de spray pyrolyse, a été attrayant pendant longtemps en raison de sa simplicité de concevoir, à prix réduit et principe fonctionnant facile. En cela le processus, les gouttelettes de jet frappent le substrat directement là où la réaction pyrolytique a lieu menant au formation d'une couche mince. La qualité du déposée le film souffre de la grande irrégularité et du microporos-ity. Il n'est pas toujours possible

d'employer de tels films pour dispositifs. Pour obtenir un film de ZnO de dispositif-qualité, on peut employer une méthode de la déposition en phase vapeur (CVD). Bien que La CVD peut produire le film de qualité très bonne, il est compliquée et coûteux.

Récemment, Singh et Basu [55] développés une nouvelle méthode indigène connue sous le nom de méthode de spray-CVD. C'est une combinaison de pyrolyse chimique de jet et CVD. Ils ont modifié la pyrolyse de jet méthode de sorte que le dépôt se produise de la phase de vapeur. Un modèle de couche de frontière du dépôt a été suggéré par Dutta et Basu [56], La qualité de film est lointaine améliorer que le film déposé par pyrolyse de jet, pourtant le système est peu coûteux et simple.

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

I.2.4. Les dopants du ZnO, [57] :

I.2.4.1. Dopage n du ZnO :

1. Groupe III: Al, Ga, In.

- En substitution sur les sites Zn.
- Conductivité élevée ex: $6.2 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ (Al) .

2. Groupe VII: Cl, I.

- En substitution sur les sites O.

I.2.4.2. Dopage p du ZnO :

1. Groupe I: Li, Na, K, Cu, Ag.

- Lacunes des sites Zn (pb solubilité faible , niveau profond dans le gap , pb en interstitiel : donneurs !!).

2. Groupe V: N, P, As.

- Lacunes en site O. (faible contribution à la conduction p).
- L'approche Azote (N) est la plus prometteuse.

- N_2 , N_2O , NO , NH_3 , Zn_3N_2 .

Le dopage p du ZnO est un challenge important et une des clefs du développement des composants en ZnO [58].

Non intentionnellement dopé le ZnO est un semi conducteur de type n.

Type ZnO :

- Zn en site O.
- Zni en site interstitiel.
- Lacune O, V_o .
- Présence de H.

En général les semi-conducteurs ZnO, GaN, ZnS, ZnSe sont aisément dopés n et très difficilement p [54].

I.2.5. Propriétés de l'oxyde de zinc(ZnO) :

Le ZnO est un semi-conducteur de large gap, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications comme par exemple des varistances employées pour limiter de grandes coupures de tension (dispositifs électroniques en céramique polycristallins possédant des caractéristiques courant-tension non linéaires). Il peut également trouver des applications en optoélectronique, cathodoluminescence, photo - luminescence, électroluminescence, comme capteur de produit chimique dans les couches minces [59].

Il possède aussi 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 ou encore comme matériel piézoélectrique. [60-61].

I.2.5.1. Propriétés physiques de l'oxyde de zinc (ZnO) :

Les principales propriétés physiques de l'oxyde de zinc de structure hexagonale [62] sont regroupées dans le tableau 5.

Tableau 5 : Propriétés physiques de l'oxyde de zinc à structure hexagonale.

Propriété	Valeur
Paramètres de maille à 300 K :	
a_0	0,32495 nm
c_0	0,52069 nm
c_0/a_0	1,602 (1,633 pour la structure hexagonale idéale)
Masse volumique	5,606 g cm ⁻³
Phase stable à 300 K	wurtzite
Point de fusion	1975°C
Conductivité thermique	1-1,2 W m ⁻¹ K ⁻¹
Coefficient d'expansion linéaire (/°C)	a_0 : 6,5 10 ⁻⁶ , c_0 : 3,0 10 ⁻⁶
Permittivité relative	8,656
Indice de réfraction	2,008-2,029
Energie de la bande interdite (gap)	3,4 eV (direct)
Concentration de porteurs intrinsèques	$< 10^6$ cm ⁻³
Energie de liaison des excitons	60 meV
Masse effective de l'électron	0,24
Mobilité Hall de l'électron à 300 K pour une conductivité de type n faible	200 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
Masse effective du trou	0,59
Mobilité Hall du trou à 300 K pour une conductivité de type p faible	5 – 50 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹

I.2.5.1.1. Propriétés cristallographiques de l'oxyde de zinc (ZnO) :

Les semi-conducteurs II-VI cristallisent dans la structure zinc blende ou wurtzite. Ces deux types de structure sont formés de l'empilement de plans d'anions et de cations successifs de maille hexagonale. Cette structure permet des liaisons sp^3 de symétrie tétraédrique caractéristiques des liaisons covalentes des semi-conducteurs. Les semi-conducteurs II-VI sont formés d'anions A^{-2} ($A=O, S, Se, Te$) et de cations B^{+2} ($B=Zn, Cd,$

Hg). Les composés ZnA et CdA sont semi-conducteurs. On limitera l'étude aux composés à base de ZnO.

On connaît actuellement trois phases cristallographiques différentes pour l'oxyde de zinc (figure I.13) : la phase c (Wurtzite), la phase b (Blende) et la phase a (Rocksalt). La structure Wurtzite (hexagonale) est la structure thermodynamiquement stable à température ambiante. La structure Blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique, La structure Rocksalt (NaCl) est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (10-15 GPa) est appliquée sur la structure Wurtzite. Cette dernière est une phase métastable qui peut persister à pression atmosphérique.

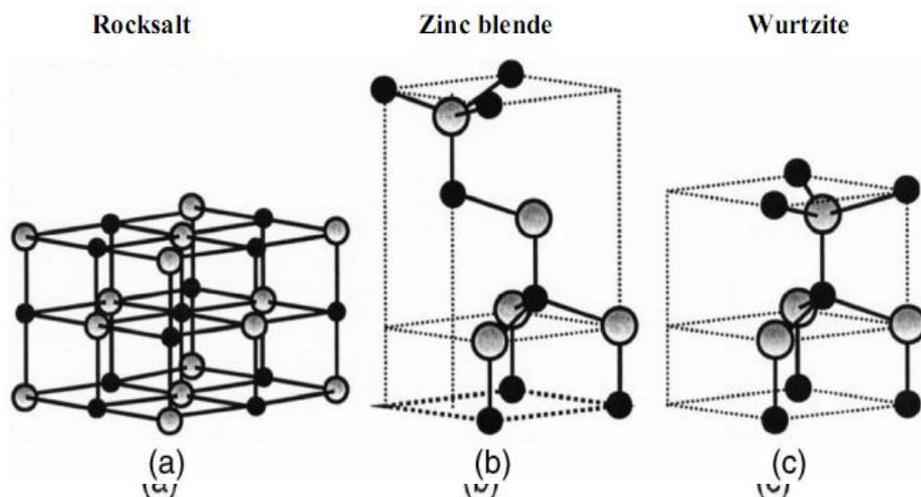


Figure I.13 : Représentation des structures de ZnO : (a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc blende et (c) hexagonal wurtzite. Les sphères grises représentent les atomes de Zn et les noires ceux d'oxygène [63].

La phase wurtzite (WZ) se distingue de la phase blende de zinc (ZB) seulement par la séquence d'empilement des couches d'atomes. Les plans hexagonaux s'empilent suivant la séquence ABCABC selon [111] en phase ZB (figure I.14(c)) et suivant la séquence ABAB selon [0001] en phase WZ (figure I.14(d)).

La structure blende de zinc appartient au groupe d'espace $F43m$ (T_d) et correspond à deux sous-réseaux cubiques à face centrées formés respectivement des atomes de la colonne III et V décalés l'un de l'autre du quart d'une diagonale du cube. Le paramètre de maille a correspond à la longueur d'une arête du cube.

La structure wurtzite appartient au groupe d'espace $P63mc$ (C_{6v}^4) et correspond à deux sous-réseaux hexagonaux compacts composés d'atomes de chacune des deux colonnes

(III-V ou II- VI) décalés de $3/8c$, c et a étant les paramètres de maille (figure I.14(b)). Ils forment un empilement de type ABAB selon l'axe $[0001]$ aussi appelé axe c de la structure wurtzite. Dans cette thèse nous nous intéresserons uniquement à la structure de type Wurtzite.

Le tableau (6) illustre la différence entre ces deux structures.

Tableau 6: Comparaison entre les propriétés des deux structures de ZnO.

	Structure wurtzite	Structure cubique
Paramètre de réseau (Å)	$a=3.24$ $c=5.20$	$a=4.28$
Coordination (Z)	2	4
Densité (g/cm)	5.6	6.9
Groupe spatial	P63mc	Fm3m
Condition d'apparition (kbar)	Pression atmosphérique	Haute pression $p \geq 100$

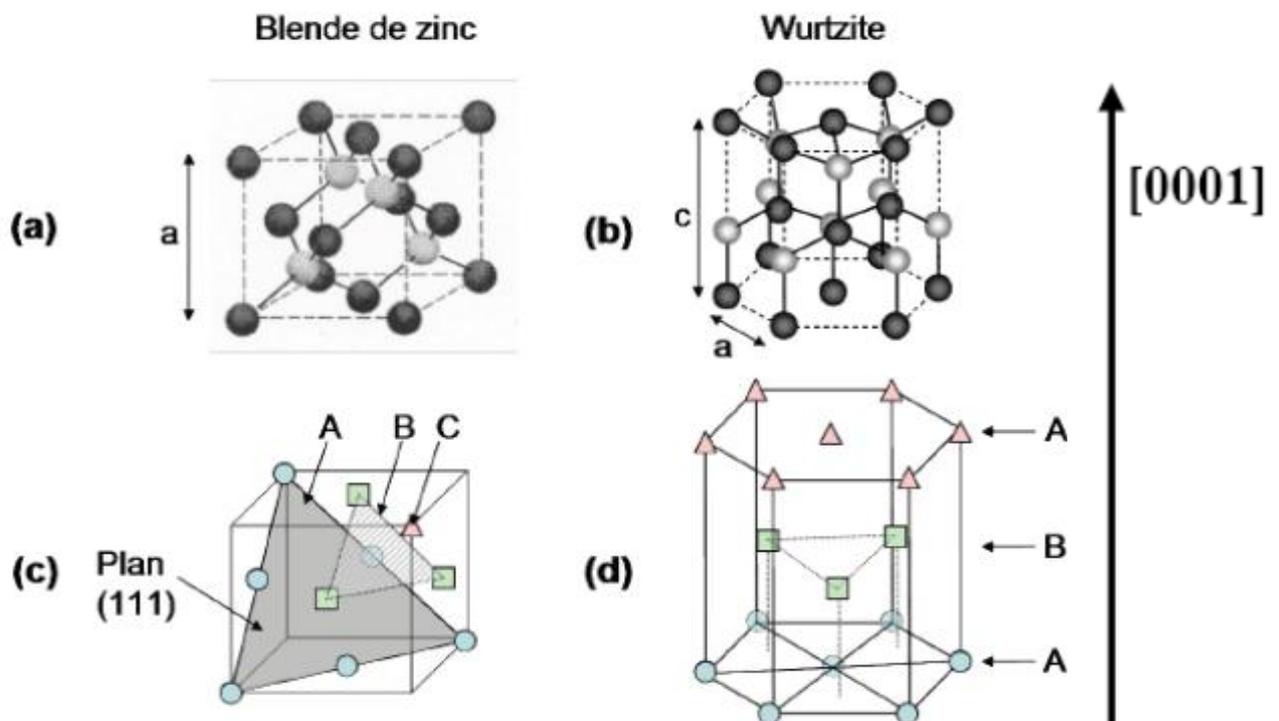


Figure I.14 : Représentation schématique de la structure cristallographique (a) blende de zinc et (b) wurtzite. Les séquences d'empilement de couches atomiques sont mises en évidence en (c) et (d) : ABCABC en blende de zinc et ABAB en wurtzite.

L'oxyde de zinc cristallise dans les conditions normales suivant une structure de type wurtzite, donnée par la figure I.14.b.

La maille hexagonale de la structure Wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau a , c et u ; a étant le côté d'un losange constituant la base, c le côté parallèle à l'axe oz et u est une coordonnée intérieure le long de cet axe [52]. Ces constantes déterminent la position relative des sous-réseaux de l'anion O^{2-} et du cation Zn^{2+} . La coordonnée u est définie par la relation suivante (I.7) :

$$u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2} \quad (I.26)$$

D'après cette relation, on remarque que le paramètre u est sans dimension. La distance séparant les plans réticulaires d'indices (h,k,l) est donnée par la relation (I.27) :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (I.27)$$

La condition de stabilité de cette structure est donnée par la relation (I.28):

$$0,225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0,414 \quad (I.28)$$

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

L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

- Pour une structure hexagonale compacte (H.C.), on a :

$$R_a + R_c = \frac{3c}{8} \quad (I.29)$$

Avec

$$\frac{c}{a} = 2 \sqrt{\frac{2}{3}} \quad (I.30)$$

Et

$$2R_a < a \quad (I.31)$$

- Comme la structure H.C dérive de la structure cubique à face centré (C.F.C.) de la blende, on a aussi :

$$\frac{R_a}{R_c} \leq 0,414 \tag{I.32}$$

Dans le tableau I.7, on présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [64], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide [65].

Tableau. 7 : Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO ,[52].

Réseau		Hexagonal Wurtzite	
Paramètres de maille		 $a = 3,2499 \text{ \AA}$ $c/a = 1,6019$ $c = 5,2060 \text{ \AA}$	
Distance entre O^{-2} et Zn^{+2} , (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c $d = 1,96 \text{ \AA}$ Pour les trois autres $d = 1,98 \text{ \AA}$	
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre = $1,31 \text{ \AA}$	O neutre = $0,66 \text{ \AA}$
	Liaison ionique	$Zn^{+2} = 0,60 \text{ \AA}$ $Zn^{+2} : 0,70 \text{ \AA}$ $Zn^{+2} : 0,78 \text{ \AA}$ $Zn^{+2} : 0,60 \text{ \AA}$	$O^{-2} = 1,38 \text{ \AA}$ $O^{-2} : 1,32 \text{ \AA}$ (Pauling) [66] $O^{-2} : 1,24 \text{ \AA}$ (Goldsmith)[67] $O^{-2} : 1,38 \text{ \AA}$ (Shannon) [68]
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		$Zn^{+2} = 0,74 \text{ \AA}$ $O^{2i} = 1,24 \text{ \AA}$	

I.2.5.1.2. Structure électronique de bande :

Dans un matériau semiconducteur, les porteurs sont libres de se mouvoir selon les trois directions de l'espace. Les états d'énergie qui leur sont accessibles sont répartis selon des bandes d'énergie dont la structure exacte est déterminée par le potentiel cristallin et ses symétries. La description des propriétés optiques de semiconducteurs à gap direct ne nécessite généralement que la connaissance des états électroniques au voisinage du centre de la zone de Brillouin, au point Γ .

Nous allons donc décrire ici les structures de bandes des semiconducteurs de chacune des deux phases ZB et WZ qui diffèrent en raison des différences entre leurs structures cristallographiques.

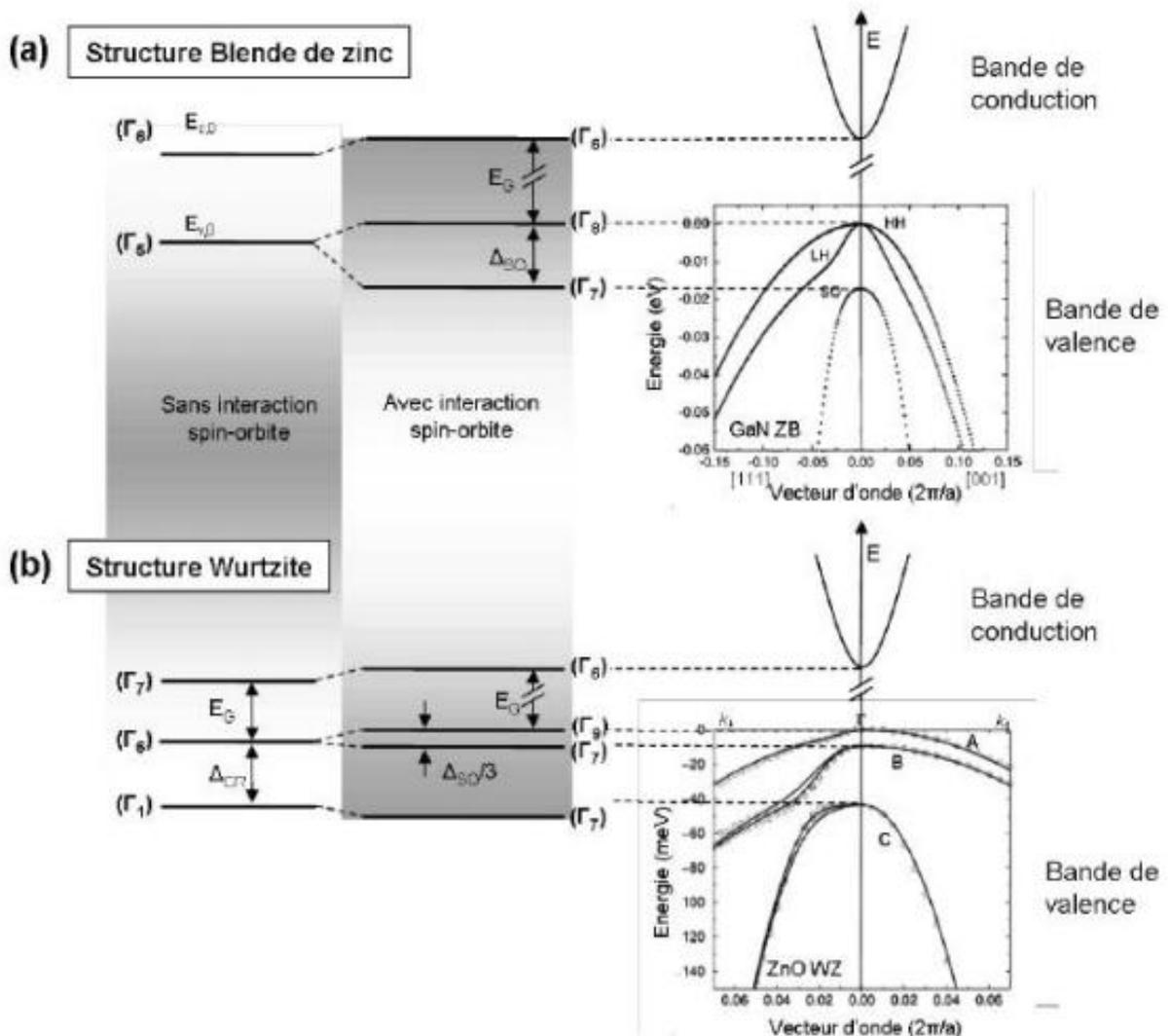


Figure. 1.15 : Représentation schématique de la structure de bandes d'un semiconducteur de structure cristallographique de type (a) blende de zinc (exemple pour GaN, d'après [69]) et (b) wurtzite, d'après [70] (exemple pour ZnO, d'après [71]).

Plus de détails sur la structure de bandes peuvent être trouvés dans la référence [72] et les références incluses.

Dans le cas de la structure wurtzite (groupe ponctuel C_{6v}), l'abaissement de la symétrie du cristal entraîne une levée de dégénérescence partielle de la bande de valence par l'interaction avec le champ cristallin. L'écart entre les bandes de valence est alors donné par l'énergie ΔC_R . L'interaction spin-orbite conduit ensuite à lever la dégénérescence de la bande de valence de plus haute énergie donnant ainsi lieu à trois bandes de valence non dégénérées, appelées bandes A, B et C (voir Figure. I.15(b)).

Dans ZnO, la nature exacte des états de valence A et B en terme d'ordre des états de symétrie Γ_7 ou Γ_9 a fait l'objet d'un débat très animé [73-74]. Les calculs théoriques et les mesures expérimentales ont du mal à trancher dans la mesure où $\Delta_{SO} < \Delta_{CR}$ tandis que pour les autres semiconducteurs II-VI, l'énergie de couplage spin-orbite est toujours plus grande que l'énergie du couplage avec le champ cristallin [75]. Nous verrons par la suite que nos expériences sont insensibles à cet ordre des bandes de valence A et B.

I.2.5.1.2.1. Paramètres caractéristiques de la structure de bandes de GaN et de ZnO :

La valeur des énergies de bande interdite, de spin-orbite et de champ cristallin pour les semiconducteurs auxquels nous allons nous intéresser sont donnés dans le tableau 8. La Figure I.16 permet de comparer les valeurs des énergies de bande interdite de GaN et de ZnO par rapport à celles de plusieurs autres familles de semiconducteurs III-V et II-VI.

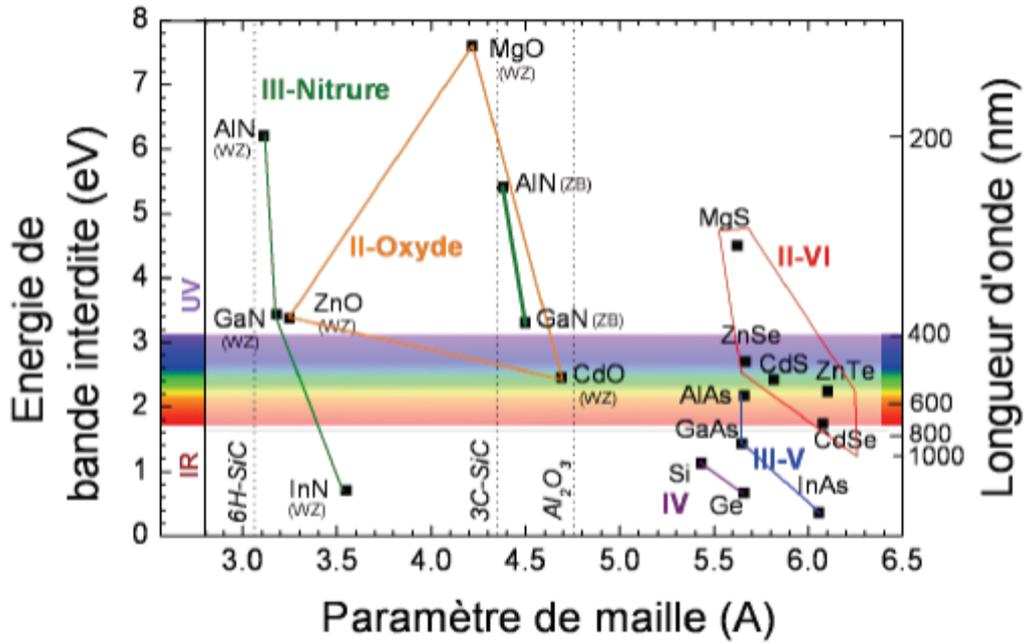
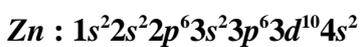
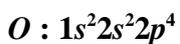


Figure 1.16 : Energie de bande interdite en fonction du paramètre de maille pour plusieurs familles de semiconducteurs, [74-76].

Tableau. 8 : Paramètres caractéristiques de la structure de bandes de GaN, AlN et ZnO (d'après [74-77-78-73]).

	Phase	GaN	AlN	ZnO
Eg (eV) à 300 K	WZ	3.39	6.28	3.37
	ZB	Γ : 3.299 X : 4.52	Γ : 5.4 X : 4.9	Γ : 3.27 -
Δ _{SO} (meV)	WZ	17	19	8-16
	ZB	17	19	-
Δ _{RC} (meV)	WZ	10	-169	39-42

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.17 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc[52].

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 Γ . La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,2 eV.

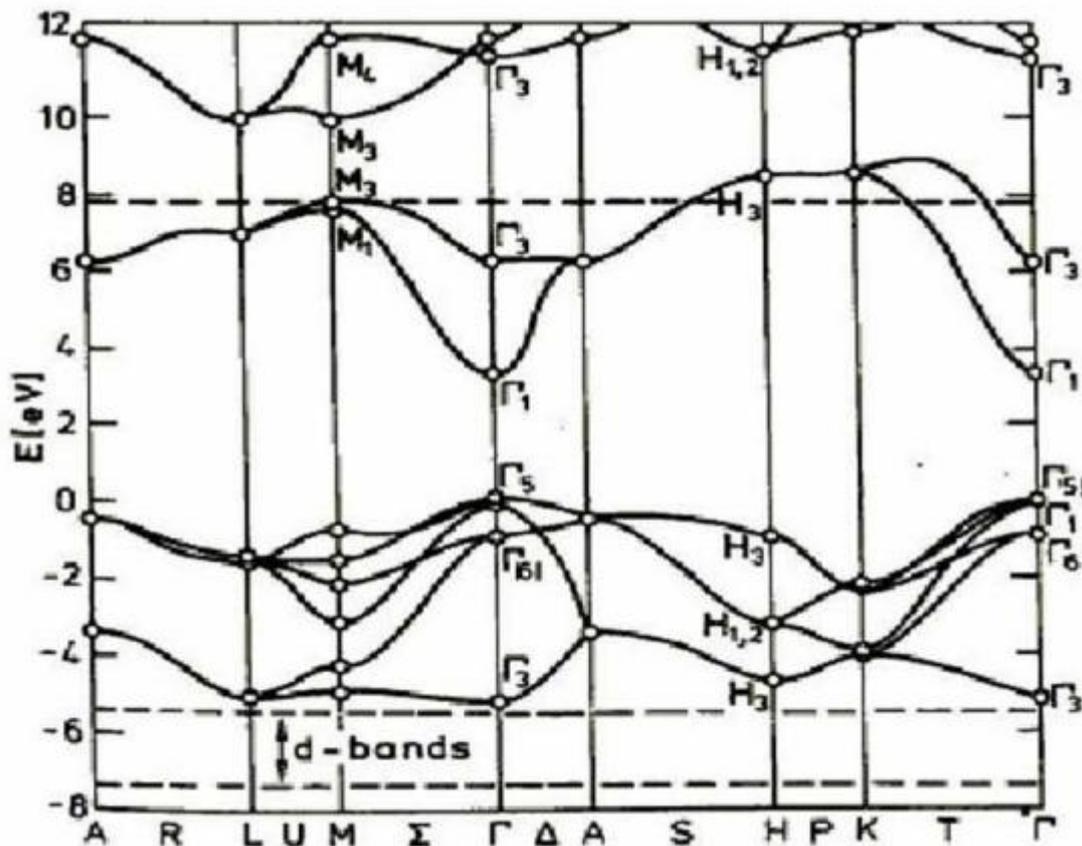


Figure I.17 : Structure de bande de ZnO en utilisant le pseudo-potentiel de O^{6+} (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence[52].

I.2.5.1.2.2. Influence des défauts sur la structure de bandes :

Les solides cristallins ne sont jamais parfaits, et il existe toujours des défauts qui affectent les diagrammes de bandes des solides. Par exemple, pour le cristal de ZnO, les défauts dans le réseau cristallin peuvent se présenter sous forme d'atomes manquants ou d'atomes en position interstitielle, mais également sous forme d'impuretés métalliques.

Ces défauts induisent alors des niveaux d'énergie discrets dans le diagramme électronique de ces matériaux comme le montre la Figure I.18. Les conditions d'élaboration sont responsables de la création des défauts.

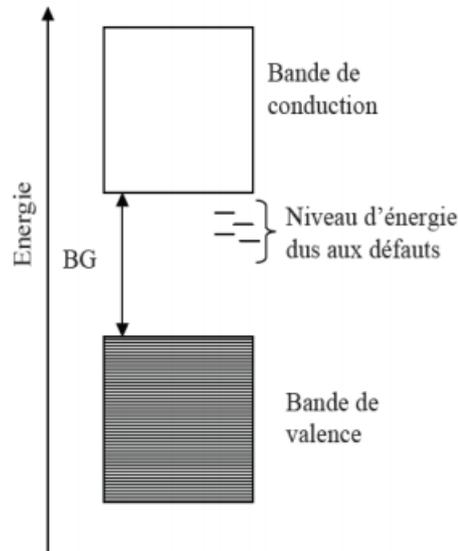


Figure I.18 : Schéma de bandes pour ZnO.

I.2.5.1.3. Propriétés optiques :

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer les propriétés optiques d'un matériau.

Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau est qualifié de diélectrique. Le cas échéant, le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption interbandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction.

Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite.

L'indice de réfraction (n) est un paramètre physique important caractéristique des matériaux. La structure du cristal de ZnO est de type hexagonal compact, ce qui conduit à une anisotropie des propriétés physiques. Dans le cas de l'indice de réfraction, on obtient deux indices différents selon l'orientation du cristal, l'un noté n_o (polarisation $E //$ à l'axe c du cristal) et l'autre noté n_e (polarisation $E \perp$ à l'axe c du cristal). La figure I.19 montre la dispersion des indices de réfraction n_e et n_o en fonction de la longueur d'onde [79].

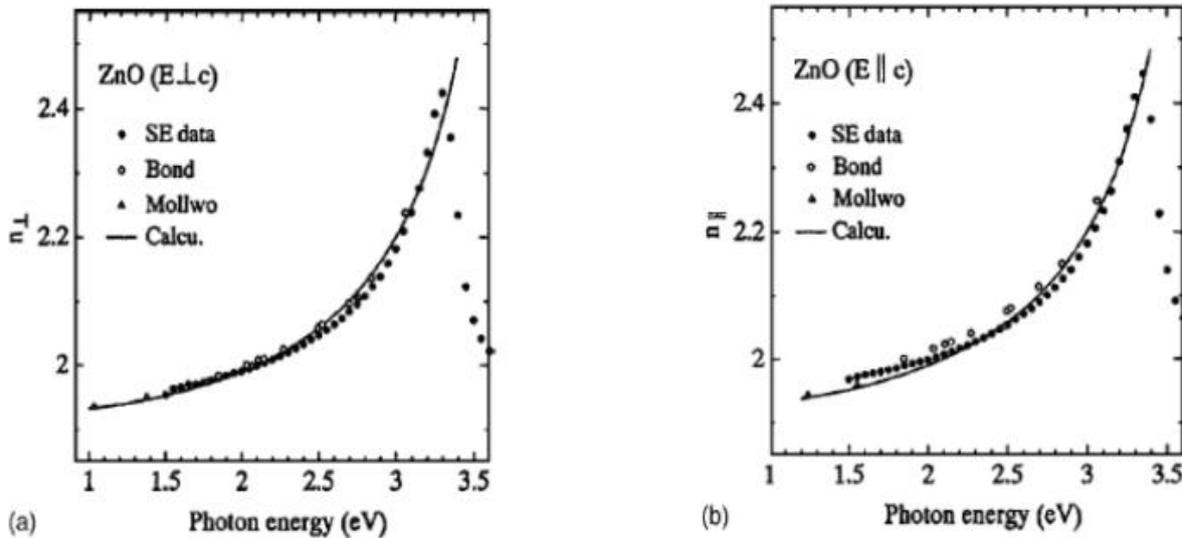


Figure I.19 : Courbe de dispersion des indices de réfraction n_e (a) et n_o (b) dans ZnO [79].

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2,0 [80]. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1,7 et 2,2 [81-82]. 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 [83-84]. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO. Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence [85].

Sous l'effet d'un champ électromagnétique intense, d'une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite (dans notre cas supérieure à 3,37 eV), l'oxyde de zinc émet des photons, c'est ce qu'on appelle la photoluminescence. En pratique, différentes émissions (bandes de luminescence) peuvent être observées en fonction des méthodes d'élaboration et de traitement. Dans les couches minces de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts

liés aux émissions des niveaux profonds (niveaux virtuels entre la bande de conduction et la bande de valence), tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [86].

Le tableau (I.9) indique quelques propriétés optiques de ZnO :

Tableau I.9 : Quelques propriétés optiques de ZnO [54].

Constante diélectrique	$E_{//\square} = 8.7$ $E_{\square\perp\square} = 7.8$
Coefficient d'absorption	10^4 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%

I.2.5.1.4. Les propriétés électromécaniques du cristal de ZnO :

La structure du cristal ZnO appartient au groupe de symétrie C_{6v}^4 (P63mc). Le cristal de ZnO présente des propriétés de piézoélectricité, c'est-à-dire que sous l'effet d'une tension mécanique le cristal se polarise (effet direct) et que à l'inverse, l'application d'un champ électrique conduit à une déformation du cristal (effet inverse). Le cristal de ZnO étant anisotrope, ses constantes de piézoélectricité sont différentes selon son orientation. Les coefficients piézoélectriques e_{31} et e_{33} varient respectivement autour de $-0,52 \text{ C/m}^2$ et de $+1,20 \text{ C/m}^2$ [87].

I.2.5.1.5. Propriétés électriques de ZnO :

ZnO possède des propriétés piézoélectriques dues à sa symétrie axiale [88]. C'est également un semi-conducteur II-VI intrinsèquement de type n. Le type p est très difficile à obtenir. Récemment il a été préparé, à partir de méthodes physiques [89] mais il n'a jamais été synthétisé à partir d'une méthode en solution. C'est un semi-conducteur dégénéré de type n, La grande conductivité des couches d'oxydes ZnO purs est due à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches

est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure).

Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Srikant et Clarke [90] suggèrent que le gap d'énergie de ZnO à la température ambiante est de 3,3 eV, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3,15 eV explique le fait qu'une valeur faible plus (typiquement 3,2 eV) est souvent rapportée.

Ainsi, le gap de ZnO à température ambiante est compris entre 3,2 et 3,3 eV.

Une conductivité élevée ($> 5 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) est possible dans ZnO de type n en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F, autres) ou en combinaison [91].

Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de 200 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$.

La réaction de formation de ZnO (stœchiométrique) est la suivante :



La conductivité de type p a été découverte pour la première fois par Aoki et al. en 2001 [92]. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage :

- soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [93].
- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F^- , Cl^-).

Il est intéressant de noter ici que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn [94]. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'adsorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent.

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/cm³), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10^{-4} Ω. cm) [95].

De nombreuses études ont montré qu'un traitement thermique adéquat après la croissance des cristaux de ZnO (recuit à haute température) peut changer considérablement les propriétés électriques des cristaux, Par exemple il a été remarqué que pour des cristaux de ZnO présentant une haute résistivité et avec une grande concentration des porteurs de charge [96-97], un traitement sous air ou sous oxygène donne un effet opposé pour des cristaux de faible résistivité [98-99].

Le tableau (I.10) indique quelques propriétés électriques de ZnO :

Tableau I.10 : 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	$200 \text{ cm}^2 / \text{V.s}$
Masse effective des électrons	$0.28 m_0$
Masse effective des trous	$0.60 m_0$
Densité d'états dans BC	$3.71 \cdot 10 \text{ cm}^{-3}$
Densité d'états dans BV	$1.16 \cdot 10 \text{ cm}^{-3}$
Vitesse thermique des électrons	$2.2 \cdot 10 \text{ cm.s}^{-1}$
Vitesse thermique des trous	$1.5 \cdot 10 \text{ cm. s}^{-1}$
Résistivité maximale	10 Ω.cm
Résistivité minimale	10 Ω.cm

I.2.5.2. 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,...) [100].

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [101-102]. 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 [103], ou encore l'oxydation des phénols [104]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [105].

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 $Zn(OH)_2$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $Zn(OH)_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [106].

I.2.6. Différent types de défauts dans l'oxyde de zinc (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,.....).

I.2.7. Intérêt technologique de ZnO :

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles de recevoir des applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique. La mise en oeuvre de technologies de fabrication de couches minces de ZnO a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citerons, sans

prétendre être exhaustif, le domaine des composants électroniques, celui des transducteurs pour capteurs, l'optique, la décoration et la protection des surfaces. Selon le type d'application des procédés de fabrication sont plus ou moins complexes dont on va parler dessus dans le deuxième chapitre. Nous allons expliciter ci-dessous ces principaux domaines d'application en insistant évidemment un peu plus sur ceux liés à l'instrumentation.

I.2.8. Applications de l'oxyde de zinc :

I.2.8.1. Application aux photopiles solaires :

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

La structure de base d'une cellule solaire est donnée par la figure (I.20) :

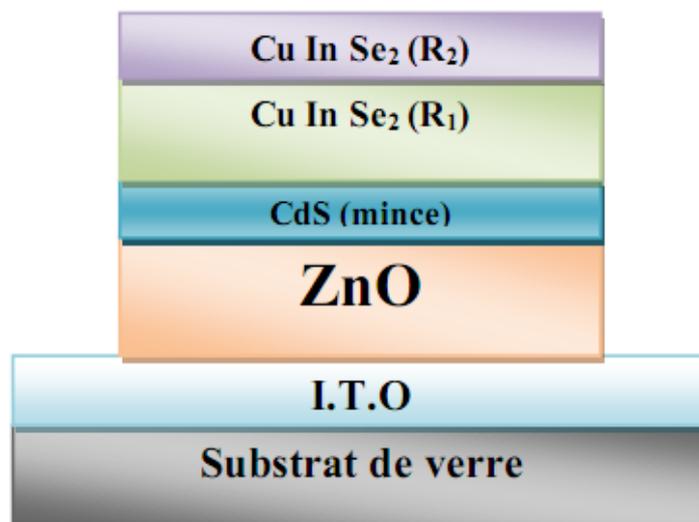


Figure I.20 : La structure de base d'une cellule solaire.

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

- Une électrode transparente et conductrice d'I.T.O (oxyde d'indium dopé à l'étain) est déposée sur un substrat de verre utilisée comme contact arrière.
- Ensuite une couche d'oxyde de zinc non dopée ou dopée à l'aluminium ou à l'indium est déposée sur la couche d'I.T.O.

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

- Une première couche R_1 de grande résistivité formant l'hétérojonction avec la couche mince de CdS.
- Une deuxième couche R_2 de faible résistivité permettant la prise de contact.

Par rapport à la photopile type CdS/CuInSe₂, l'introduction du ZnO permet un élargissement de la fenêtre de capture. Ceci va permettre un accroissement du courant de court-circuit. L'augmentation du photocourant provient du fait que :

- Le ZnO transmet des photons dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 380nm et 520nm jusqu'au CuInSe₂ alors que normalement ils sont absorbés dans le CdS plus épais.
- Il réduit les pertes par réflexion au-delà du spectre visible.

Plusieurs facteurs limitent le photocourant comme [107] :

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

I.2.8.2. Applications optoélectroniques dans les régions visibles et UV :

Depuis plusieurs années, un effort de recherche important a été développé dans les domaines des applications des semiconducteurs à large bande interdite tel que le ZnO en optoélectroniques. Les principaux objectifs sont la réalisation de détecteurs ultraviolets UV et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. Cependant, l'enjeu du développement des émetteurs bleus est considérable puisque l'émission bleue est le dernier élément nécessaire en émetteur solide à la reconstitution de la lumière blanche. Les films de ZnO peuvent alors trouver des applications dans les affiches couleurs sur écrans plats. D'autres part, le développement de laser bleus et UV permet de réduire le diamètre de focalisation du faisceau émis, et donc, la mise au point de tête de lecteurs capables de lire des données stockées en grande densité [108].

L'énorme potentiel pour l'usage de ZnO dans les applications optoélectroniques peut être expliqué dans le tableau I.11.

Tableau I.11 : La comparaison des principales propriétés des composés semiconducteurs.

matériau	Structure cristalline	paramètres de la maille		Energie de gap (eV)	Energie de cohésion (eV)	Energie de fusion (eV)	Energie d'excitons (eV)
		a (nm)	c (nm)				
ZnO	Wurtzite	0.325	0.5207	3.37	1.89	2248	60
ZnS	Wurtzite	0.382	0.6261	3.8	1.59	2103	30
ZnSe	Zinc blende	0.566		2.7	1.29	1793	20
GaAs	Zinc blende	0.565		1.43	-	-	4.2
GaN	Wurtzite	0.319	5.185	3.39	2.24	1973	21
6H-SiC	Wurtzite	0.318	1.5117	2.86	3.17	>2100	-

I.2.8.3. Optoélectronique dans les hétérostructures à base de ZnO :

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

Les prédictions théoriques les plus récentes montrent que des alliages semi-magnétiques à base de ZnO pourraient être ferromagnétiques avec $T_C > 300K$. Ce résultat, s'il était observé expérimentalement, ouvrirait ainsi la voie extrêmement prometteuse de l'injection de courants de spins polarisés dans des hétérostructures semiconductrices non- magnétiques [109].

I.2.8.4. Applications piézoélectriques :

Les matériaux piézoélectriques sont des composés particulièrement intéressants en électronique, notamment dans les filtres à ondes acoustiques de surface SAW (Surface Acoustic Wave). Des filtres ont été développés avec des matériaux conventionnels. Le schéma de principe d'un tel filtre est présenté sur la figure I.21. Le signal électrique d'entrée génère une déformation qui devient une onde progressive dans un matériau piézoélectrique recouvert avec des électrodes interdigitées et lithographiées en surface. Cette onde de déformation se propage à la vitesse du son vers l'extrémité opposée et engendre, par effet piézoélectrique inverse, une tension qui est la réplique de la tension d'entrée. L'effet filtre apparaît dans le fait que seuls sont propagés les signaux ayant une fréquence dans une bande de fréquence. Elle est centrée sur une fréquence moyenne $F = V / \lambda$ où V représente la vitesse du son dans le matériau piézoélectrique et λ la distance interdigit de l'entrée. Avec les matériaux conventionnels tels que le quartz, le niobate de lithium (LiNbO_3) ou l'oxyde de zinc, la vitesse du son varie de 2500 à 4500 m/s. La fréquence centrale F du filtre est de l'ordre de 2,5 GHz. Pour aller au-delà, les chercheurs ont imaginé de générer l'onde acoustique de déformation dans un matériau piézoélectrique et la faire propager dans le diamant qui présente une vitesse de propagation du son deux à trois fois plus élevée que dans les matériaux piézoélectriques conventionnels. En utilisant du ZnO ou du LiNbO_3 sur du diamant CVD, la vitesse du son équivalente est de l'ordre de 10000 m/s. L'énergie transmise dépend fortement du couplage à l'interface entre les deux couches actives. La dimension d'un tel filtre est de l'ordre de quelques centaines de microns [110 - 111].

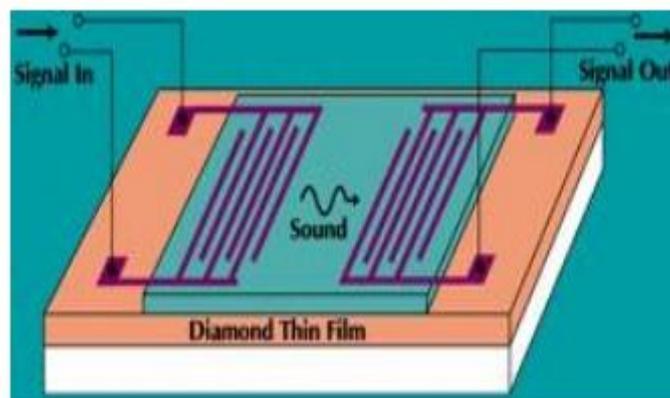


Figure I.21 : Filtre à ondes acoustiques de surface utilisant un film piézoélectrique (ZnO, LiNbO_3) sur un film de diamant CVD polycristallin déposé sur un substrat de silicium[112].

I.2.8.5. Autres applications :

Quant aux appliqueons de ZnO, ce matériau est très recommandé pour un grand nombre d'autres d'applications, parmi les quelles on peut citer :

- La catalyse.
- Les varistances.
- La peinture.
- La détection des gaz.
- LASER.
- Substrats pour l'épitaxie de GaN.
- Guides d'ondes.
- Diode Schottky et photodiode.
- Composants électroniques (MSM, transistors ...).

Utilisation de poudres de ZnO (L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc) [113].

I.2.8.6. Utilisation de poudres 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 [114]. 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 [115].

Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

Chapitre II:

Chapitre II:

Technique de dépôt et caractérisation des couches minces de (ZnO)

Technique de dépôt et caractérisation des couches minces de

L'intégration sans cesse plus poussée des dispositifs, exige le développement de techniques de dépôt de plus en plus sophistiquées pour l'élaboration des matériaux sous forme de couches minces. Dans ce chapitre, on va commencer par une présentation des définitions et des mécanismes de formations des couches minces. Après on va mettre l'accent sur quelques méthodes de dépôt de la couche mince selon la voie physique et chimique et on présentera aussi quelques méthodes de caractérisation des couches minces telles que (la diffraction des rayons x, la microscopie électronique à balayage, etc.).

II.1 Définition d'une couche mince :

La couche mince est une pellicule fine d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé 'substrat' dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du μm , ce qui confère à la couche la quasi bidimensionnelle, ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est 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 qu'à chaque épaisseur plus faible, cet effet de bidimensionnelle sera plus important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [116].

Le but de la couche mince est de donner des propriétés particulières à la surface de la pièce tout en bénéficiant des propriétés massives du substrat, par exemple [117]:

- Conductivité électrique : métallisation de la surface, par exemple ; pour observer un échantillon isolant au microscope électronique à balayage.
- Optique : tain du miroir, traitement antireflet des objectifs de l'appareil photo, nickelage des casques des pompiers pour réfléchir la chaleur (infrarouges), dorure de leur visière pour éviter l'éblouissement.
- Economique : l'élaboration des composants électroniques avec un peu d'étape technologique.

II.2 Fabrication d'une couche mince :

La première méthode pour fabriquer des couches minces fut par voie humide : une réaction chimique entre une solution et un substrat. Un exemple célèbre est le miroir d'argent : réduction d'ions Zn^{2+} (par exemple solution d'oxyde de zinc ZnO) par des sucres.

Actuellement les principales techniques utilisées sont [118] :

- La déposition sous vide : le matériau à déposer est sublimé ou fondu, puis vaporisé et il va se condenser sur le substrat.
- La réaction en phase gazeuse : c'est une méthode similaire à la voie liquide, mais la réaction se fait entre un gaz et un substrat.
- La projection plasma : une haute tension est établie dans un gaz ce qui crée un plasma ; les ions accélérés viennent s'implanter sur la surface.
- L'ablation laser.
- La déposition par voie Sol-gel.

II.3 Le principe d'une couche mince :

Le principe de fonctionnement d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance qu'on peut décrire comme suit :

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 thermodynamiquement instables et tendent naturellement à désorber. Toutefois, si les paramètres de dépôt (tels que les îlots) sont entres en collision les unes avec les autres, ils se développant dimensionnellement. Lorsqu'ils atteignent une certaine taille, les îlots deviennent thermodynamiquement 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, elle s'appelle la nucléation.

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, de 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 adsorbées 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 se former lorsque les trous et les canaux se remplissent.

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 des espèces entre ces îles. Selon les paramètres thermodynamiques des 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**).

En fait, dans la quasi-totale 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, etc.), 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 des dislocations diverses vont être inclus dans la couche à la suite des désaccords de configuration géométrique et d'orientation cristallographique [119].

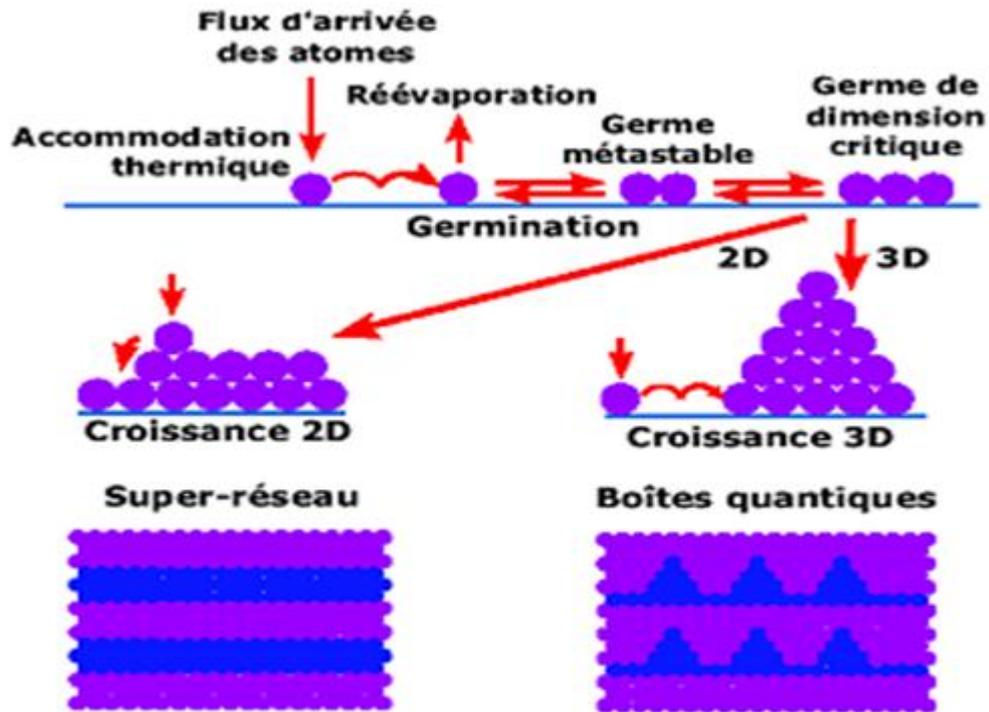


Figure II.1 : Les trois modes de croissance d'une couche mince [120].

II.4 La procédure de dépôt des couches minces :

Tous les procédés de déposition des couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives (Figure II.2). La source qui constitue le matériau de base de la couche mince à élaborer il 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 une évaporation thermique, un canon à électrons, une 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 les matériaux de base, les gaz, les liquides évaporés ou les solides évaporés par voie chimique sont connues sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur, CVD "Chemical vapor deposition".

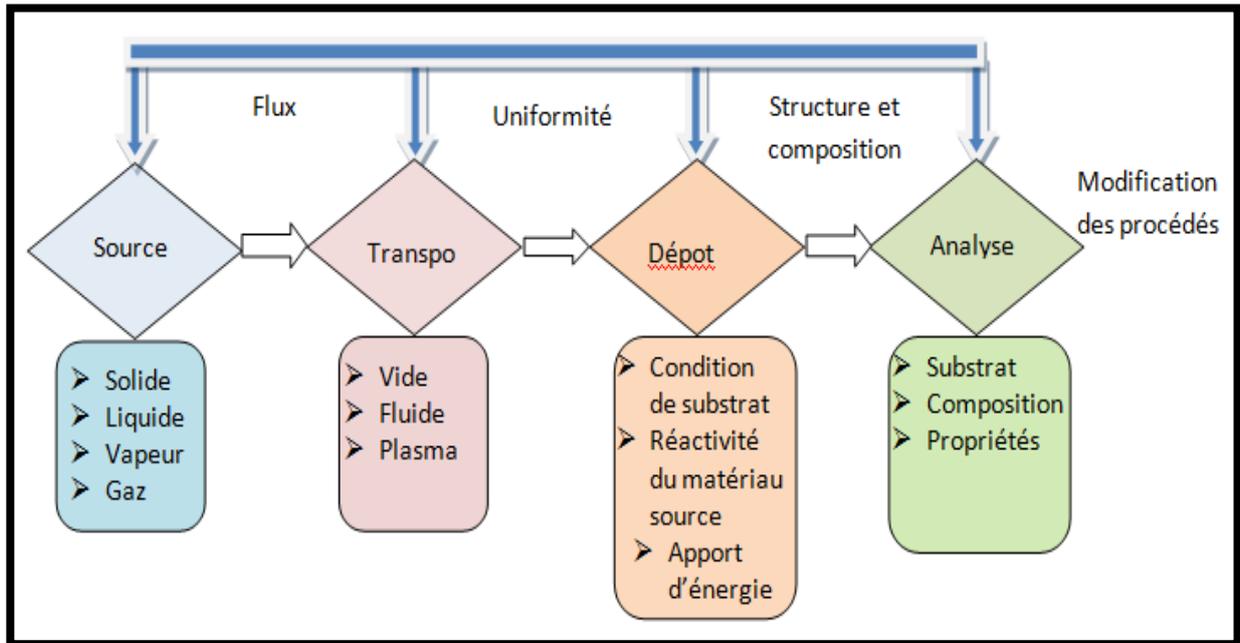


Figure II.2 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces.

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, un vide poussé ou un fluide "principalement des gaz". Dans le cas d'un vide poussé, 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 de la réaction, 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 un vide poussé sont équivalents aux procédés PVD alors que ceux qui utilisent un débit fluide sont des procédés CVD. Il existe plusieurs procédés de dépôt physique en phase vapeur qui opèrent dans un vide poussé, 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", quand 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.

La troisième étape dans les procédés d'élaboration des couches minces est le dépôt de la couche sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence. Le comportement de déposition est déterminé par les facteurs source, par transport et aussi par les trois principales conditions de la surface du substrat. Ces dernières sont l'état de surface "Rugosité, niveau de contamination, potentiel chimique avec le matériau qui arrive", la réactivité du matériau arrivant sur cette surface " Coefficient de collage" 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 de la couche obtenue. 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 [121].

II.5 Les techniques de dépôt des couches minces :

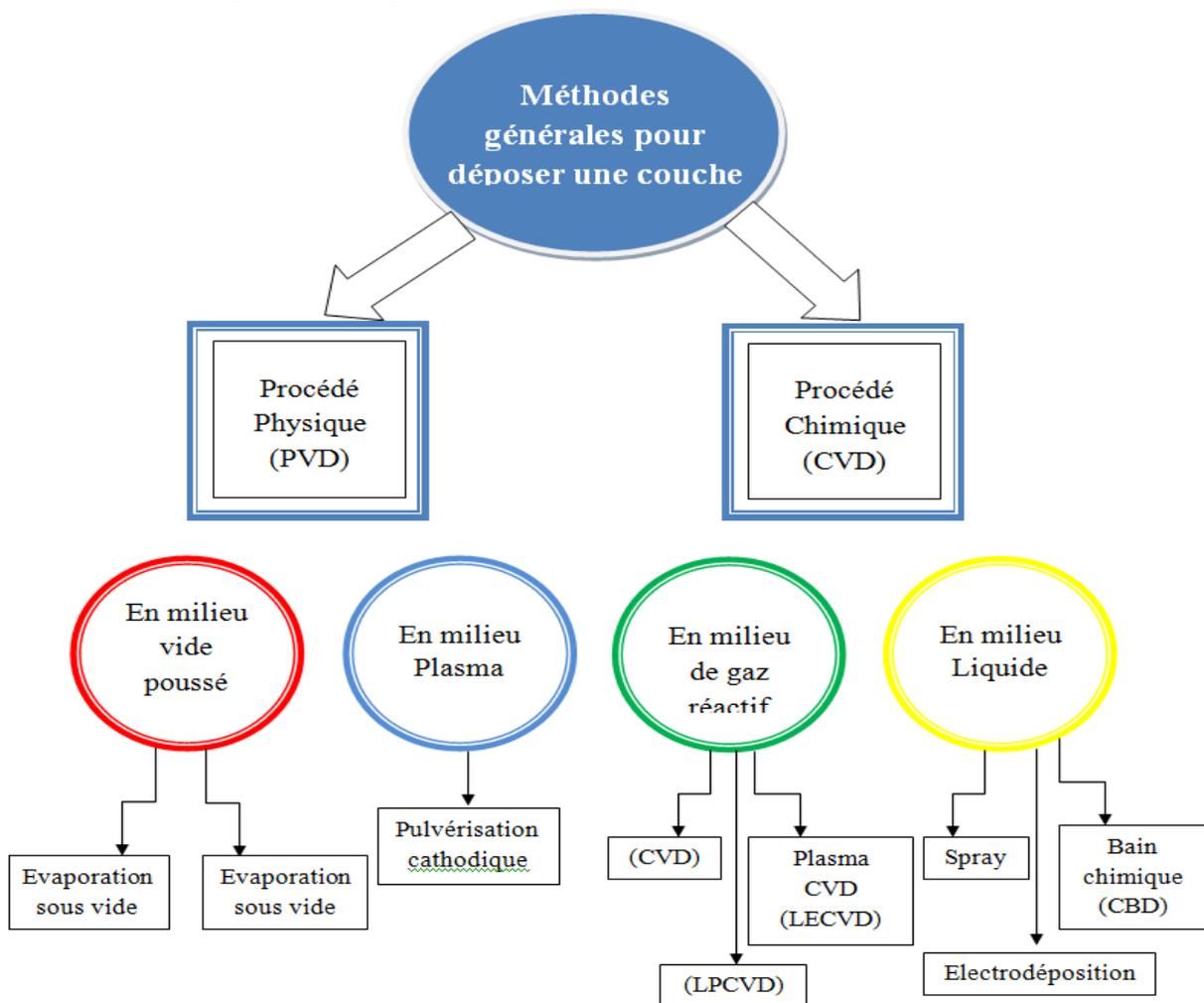
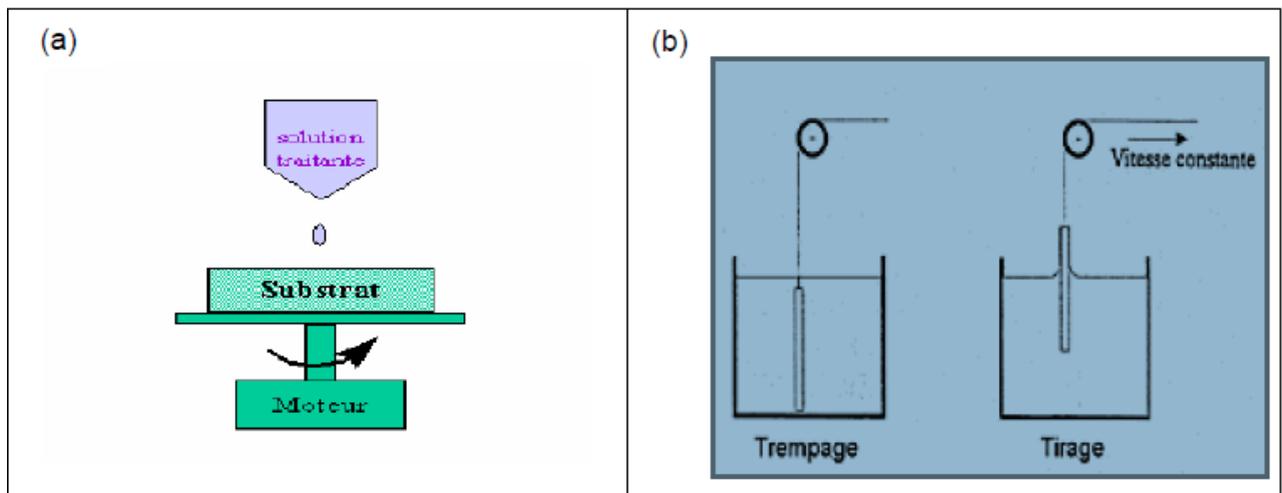


Figure II.3 : Classification des techniques de dépôt des couches minces [122].

II.5.1 Sol-Gel :

Le Sol-Gel est une technique assez récente de synthèse de matériaux céramiques à l'état solide sous forme des couches minces. Il consiste en l'hydrolyse et la condensation de Précurseurs chimiques. L'idée de base du procédé sol-gel est simple : un mélange de précurseurs liquides se transforme en un solide par une réaction chimique de type polymérisation à basse température. Deux familles de précurseurs sont fréquemment utilisées: les sels métalliques en solution aqueuse (nitrates, chlorures, etc.) et les métal-organiques (alcoxydes, acétates, etc.). Le procédé sol-gel est lorsqu'un substrat est recouvert par une solution, l'évaporation du solvant provoque le rapprochement des espèces chimiques qui, ensuite, peuvent réagir entre elles pour former une couche (xérogel). Les techniques les plus utilisées pour le sol-gel sont Le "spin-coating" et le "dip-coating" (Figure II.4). Pour le dip-coating, le revêtement de la couche sur le substrat s'effectue par tirage lent (quelques cm/min) et vertical d'un substrat immergé préalablement dans le sol de façon à y déposer une couche mince liquide qui conduit, après évaporation du solvant, drainage du liquide en excès et polymérisation du dépôt, à une couche xérogel (gel contenant encore du solvant).

Figure II.4 : Schéma de principe de sol-gel, (a) spin-coating (b) dip-coating.



Le spin-coating consiste à étaler le sol par centrifugation sur un substrat tournant à une vitesse élevée (plusieurs milliers de tours par minute). Ce procédé commence tout d'abord par dépôt d'un excès de sol sur le substrat immobile, puis ce dernier est mis en rotation, de cet effet le liquide est étalé et l'excédai de liquide déposé est évacué. L'évaporation continue du solvant et la polymérisation du dépôt conduit à une couche xérogel tout comme pour le dip-coating.

La technique du sol-gel est un processus à basse température qui peut être utilisé pour déposer des couches de ZnO intrinsèque ou dopé en utilisant des solvants tels que methoxyethanol ou éthanol / propanol.

Cette technique présente l'avantage d'être assez simple à mettre en oeuvre car elle ne nécessite pas d'équipement lourd comme il est facile d'ajuster les quantités des différents constituants de la couche (Zn, O, Al,...) par le biais du dosage des précurseurs. En contrepartie la stœchiométrie finale de la couche est assez délicate à obtenir. Le principal inconvénient de cette technique est l'épaisseur faible de dépôt qui est de l'ordre (50 nm) après une passe du procédé. Ainsi, une itération des étapes d'étalement et d'évaporation du solvant doit être effectuée afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelure car les premières couches déposées subissent tout les recuits successifs d'évaporation contrôler l'orientation cristallographique.

II.5.2 Dépôts Chimiques en phase vapeur (CVD) :

La déposition par les techniques de dépôt chimique en phase vapeur est réalisée grâce à une réaction chimique initiée par des précurseurs gazeux. La réaction est activée par la température du substrat qui fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique (Figure II.5). Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont : la nature et la température du substrat, la composition chimique des produits de départ, le ou les flux de gaz, la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction. Parmi les méthodes de synthèse on distingue:

- Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD).
- Le CVD à pression atmosphérique (AP-CVD).
- Le CVD à basse pression (LP-CVD).

Ces procédés permettent d'obtenir des couches cristallisées sans avoir recours à un recuit avec des épaisseurs très variables aussi bien sur substrats isolants que conducteurs possédant en plus une excellente adhérence.

Les principales faiblesses associées à ces techniques sont la déformation du substrat due au gradient thermique et la diffusion d'impuretés provenant du substrat chauffé.

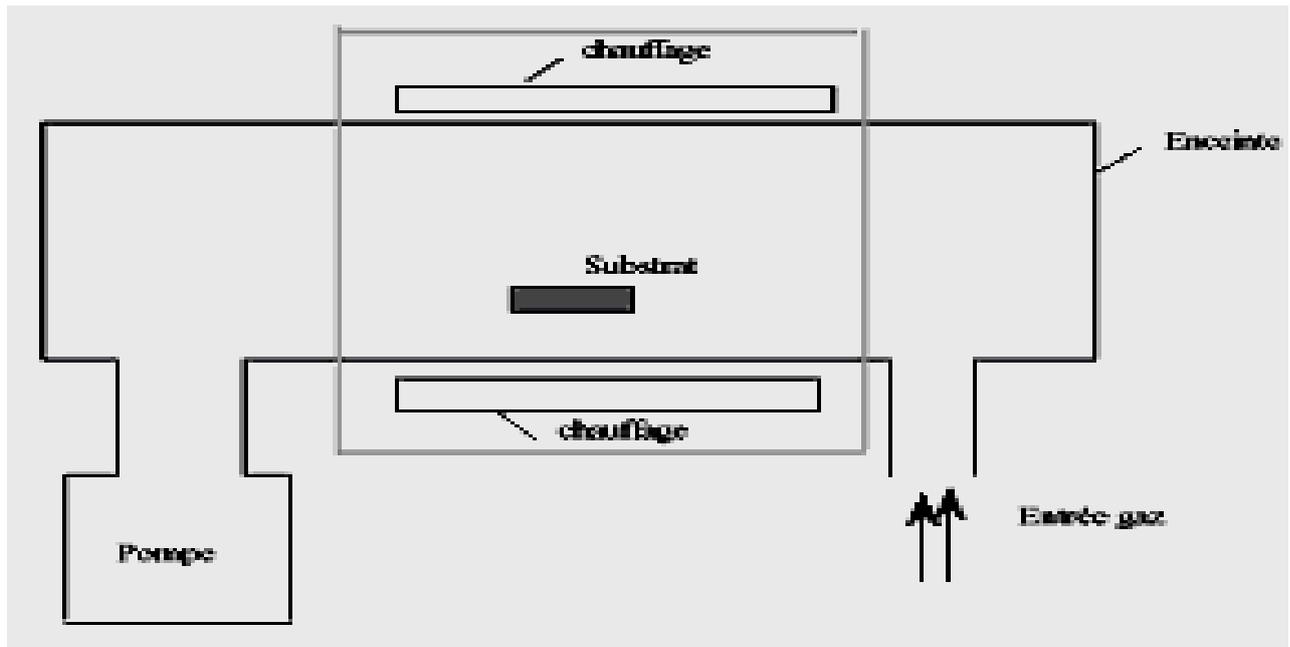


Figure II.5 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD).

II.5.3 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD) :

Les procédés de dépôts physiques en phase vapeur regroupent différentes techniques (l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes). Toutes ces techniques reposent sur le même principe dont le processus comporte trois étapes fondamentales:

- La vaporisation des espèces à déposer,
- Le transport de ces espèces en phases vapeur de la source vers le substrat,
- La condensation de ces mêmes espèces à la surface du substrat et la croissance de la couche.

A. Evaporation sous vide :

La vapeur du matériau à déposer est obtenue en chauffant ce dernier, par différents procédés: le four à résistance ou à effet Joule; induction; bombardement électronique (Figure II.6) et faisceau laser.

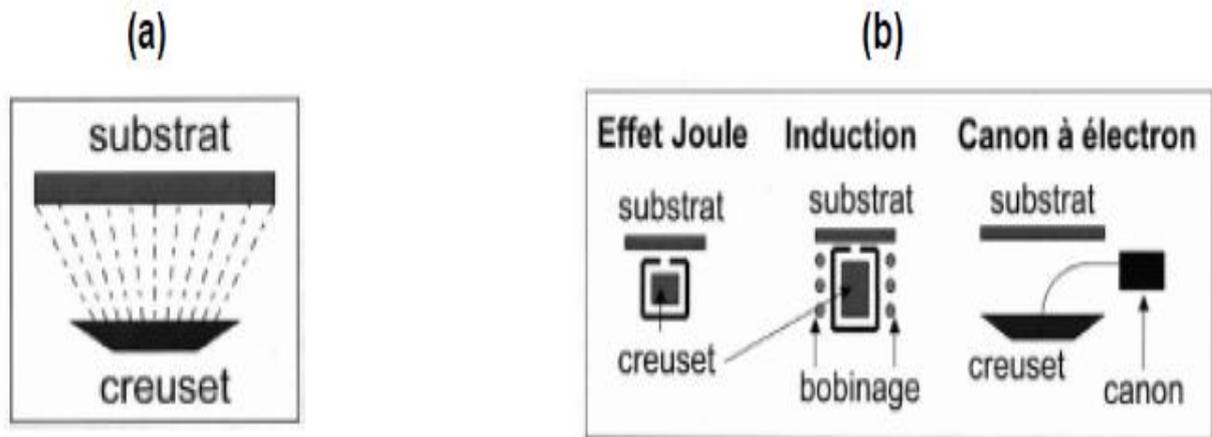


Figure II.6 : (a) Schéma de principe de l'évaporation (b) les procédés de chauffage en évaporation sous vide.

En évaporation, la vitesse de dépôt dépend essentiellement de la pression de vapeur du matériau à évaporer c'est pour ça que le processus de dépôt s'effectue sous un vide secondaire (en général 10^{-3} à 10^{-5} mBar).

Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est nécessaire d'imprimer au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser des dépôts homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur. Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes [123].

Les principaux problèmes rencontrés généralement 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 et 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 parfois une méthode particulièrement appréciée car on élabore ainsi des matériaux purs et d'autant plus purs que la pression est faible, ce qui est le cas pour le procédé d'épitaxie par jets moléculaires. Cependant, elle ne convient pas à la fabrication des couches hors équilibre thermodynamique.

B. Ablation Laser :

Les dépôts des couches minces par cette technique sont réalisés en irradiant par un faisceau laser la surface d'un matériau pour en extraire des atomes qui, évaporés, viennent se condenser sur le substrat (Figure II.7). La longueur d'onde du laser dépend du matériau déposé. Elle permet d'obtenir des alliages complexes, dont l'oxyde de zinc. Où l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et de réaliser des couches cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température [124].

La surface de substrat recouvert par le matériau à déposer par cette technique avec une bonne homogénéité est très petite, le manque de fiabilité des lasers et leurs coûts élevés sont les principales limitations de l'ablation laser.

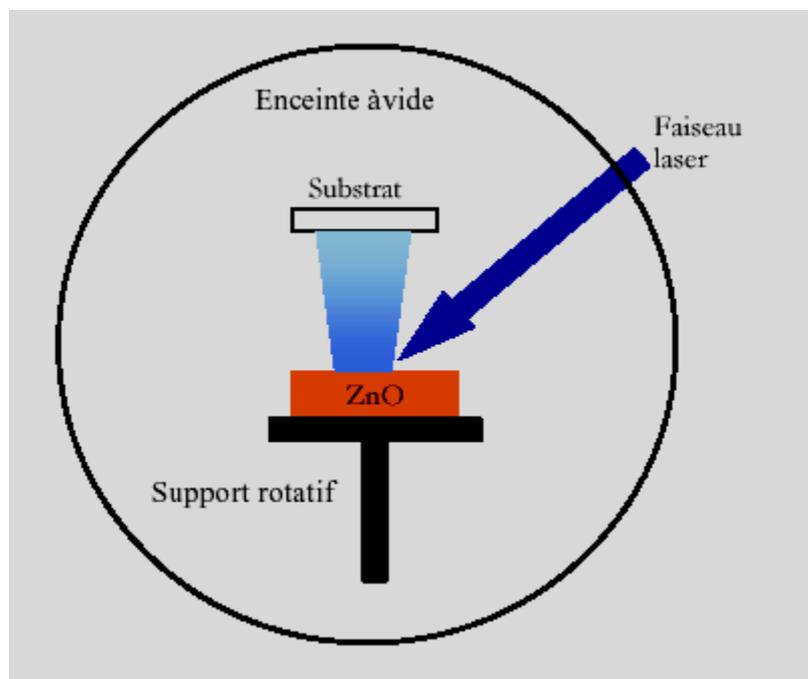


Figure II.7 : Schéma de principe de l'ablation laser.

II.5.4 La pulvérisation cathodique :

Les systèmes de pulvérisation cathodique bénéficient d'une très grande popularité en milieu industriel. Ils sont moins performants que le procédé CVD au niveau du nombre de couches traitées simultanément et de la vitesse de dépôt, mais incontestablement, ils sont plus simples à mettre en œuvre et ils permettent le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ordinaire, surtout des matériaux difficiles à évaporer. Bien entendu, on ne peut pas pulvériser les solides organiques peu stables à cause de l'augmentation de la température. Les matériaux très volatils posent souvent des problèmes de déficience conduisant à des couches non

stœchiométriques à cause du système de pompage. Ces mêmes effets sont observés dans le cas de la méthode d'évaporation.

La pulvérisation cathodique connaît un grand succès dans le domaine de l'élaboration des métaux et des diélectriques. Elle a donné lieu à de nombreuses publications [125].

En pulvérisation cathodique nous distinguons la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre, c'est-à-dire que l'on produit un vide de 10^{-6} Torr. On injecte ensuite le gaz d'argon pur pour créer le plasma. Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon, par exemple de l'oxygène O_2 ou de l'azote N_2 . Dans chacun de ces cas, la cible peut être constituée d'un élément simple ou bien d'un composé. Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) : diode à courant continu (DC), diode à courant alternatif (RF), et DC (ou RF) magnétron.

La pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau (cible), lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules énergétiques, afin qu'ils aillent se déposer sur un substrat, situé face à cette cible. Le schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode est présentée dans la figure II.8.

Le matériau à déposer est fixé sur la cathode et le substrat sur l'anode. Un gaz de décharge (généralement de l'argon) est alors introduit à une pression comprise entre 10^{-3} et 10^{-2} mbar. Il apparaît une décharge luminescente (plasma) entre les électrodes lorsqu'une haute tension (500 à 5000 V) est appliquée entre celles-ci. La décharge est auto-entretenu grâce à l'émission d'électrons secondaires [126].

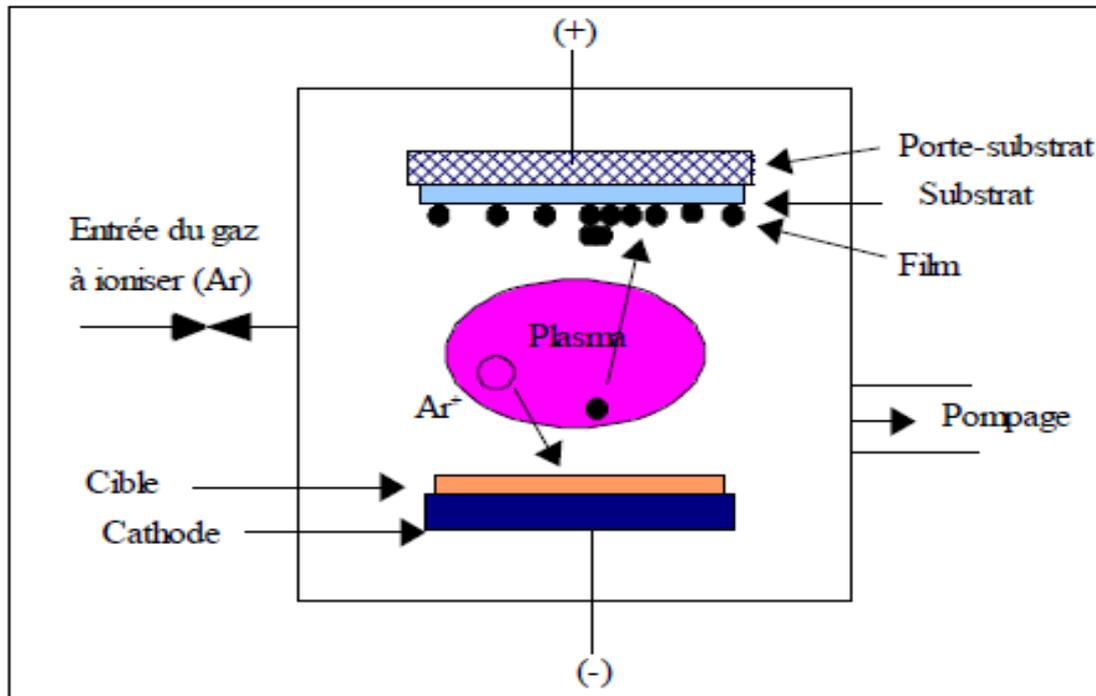


Figure II.8 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode.

Lorsque la décharge est déclenchée, les ions d'argon chargés positivement vont être attirés par l'électrode polarisée négativement (cible) d'où ils vont expulser sous l'effet de l'impact, des atomes de la cible et des électrons. Ces derniers vont être accélérés par le champ électrique et vont rencontrer sur leur parcours des atomes d'argon (entre autres) qu'ils vont ioniser en produisant de nouveaux électrons. Le substrat placé à quelques centimètres de la cible se recouvre alors d'une couche de matériau constituant la cible, tout comme les parois de l'enceinte d'ailleurs mais dans une moindre mesure.

Le système de pulvérisation DC que nous venons de décrire ne permet de pulvériser que des conducteurs. La pulvérisation des isolants nécessite une polarisation alternative de la cible (pulvérisation cathodique RF).

La faible densité du plasma et la faible vitesse de dépôt sont les problèmes rencontrés lors d'un dépôt par pulvérisation DC ou RF. Un dispositif supplémentaire peut augmenter le rendement de la pulvérisation DC et RF: l'effet magnétron (Figure II.9).

Ce perfectionnement consiste à superposer au champ électrique un champ magnétique intense (plusieurs centaines de Gauss) perpendiculaire à celui-ci. Ce champ magnétique est parallèle à la cathode et par conséquent, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique, augmentant considérablement les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode.

La décharge magnétron se caractérise par un degré d'ionisation élevé. En effet, les électrons possèdent un mouvement cycloïdal autour des lignes de champ, ceci augmente donc le taux de collisions entre ces électrons et les molécules de gaz (Argon). La pression de travail dans une enceinte équipée d'une cathode magnétron peut aller de quelques 10^{-3} Torr à quelques 10^{-4} Torr. Les particules pulvérisées vont donc se déplacer en lignes droites avec un minimum de collisions.

Dans des systèmes de pulvérisation magnétron, le champ magnétique augmente la densité du plasma ce qui a pour conséquences une augmentation de la densité de courant sur la cathode.

De grands taux de pulvérisation ainsi qu'une diminution de la température du substrat peuvent être ainsi obtenus.

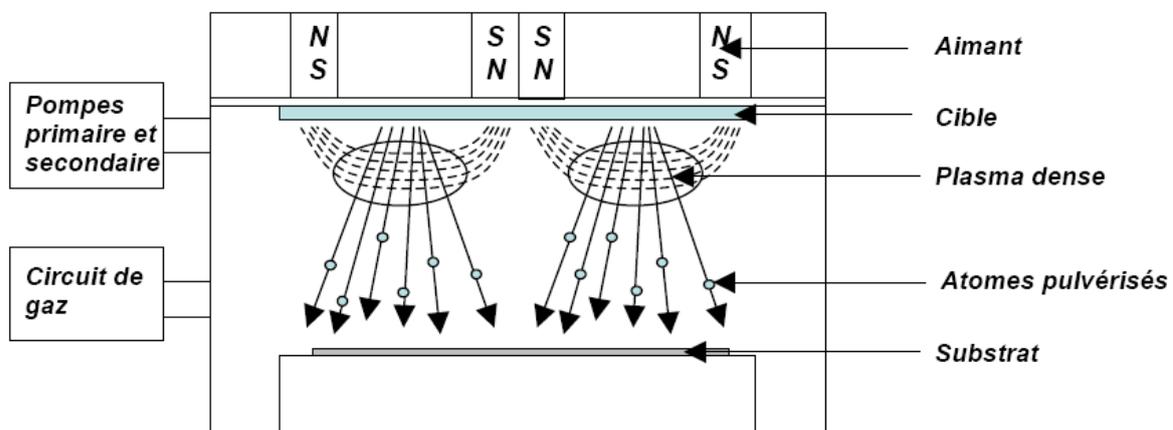


Figure II.9: Schéma de principe du dispositif magnétron.

II.5.5 Dépôt par spray pyrolytique :

Le choix de cette technique pour a été motivé au regard de nombreux avantages :

- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.
- Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray.
- Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé.
- Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.
- Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation des gouttelettes générées [116]. De fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. En d'autres termes, si

les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction de spray pyrolyse prend la place du mécanisme de Spray attendu. En effet, selon la zone où l'évaporation arrive, quatre processus différents peuvent avoir lieu, la figure II.10 illustre les différentes configurations possibles. Ces processus dépendent de la température, de dépôt et de la diffusion des précurseurs dans ce gradient.

- Processus I : Les gouttes de la solution sont directement projetées sur le substrat chaud. Le solvant s'évapore et la décomposition du précurseur prend place pour donner la couche de produit. Pour des couches épais, le procédé nécessite un dépôt séquentiel pour obtenir des couches denses ($<1 \mu\text{m}$). Evidemment, ce processus nécessite du temps. Ce processus correspond au principe de spray pyrolyse.
- Processus II : Le solvant est évaporé avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précurseur réagit à la surface et se décompose ou subit les réactions chimiques pour former la couche du matériau désiré. Il ne passe pas par la phase gazeuse.
- Processus III : Le solvant est aussi évaporé pendant l'approche de la surface du substrat. Le précurseur passe en phase gazeuse au voisinage de la surface chaude. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former le produit en se décomposant et / ou suivant les réactions chimiques. Ce mécanisme est similaire au dépôt hétérogène des procédés de CVD.
- Processus IV: Si la température de dépôt est très élevée, la décomposition et / ou les réactions chimiques ont lieu en phase vapeur, donnant lieu à une nucléation homogène (similaire à une réaction homogène de CVD). La formation de fines particules de produits se déroule en phase gazeuse. Elles se déposent ensuite sur le substrat. La couche ainsi formé présente un caractère poreux et une très faible adhésion au substrat. La poudre peut être directement collectée dans la phase gazeuse pour la production de particules ultrafines.

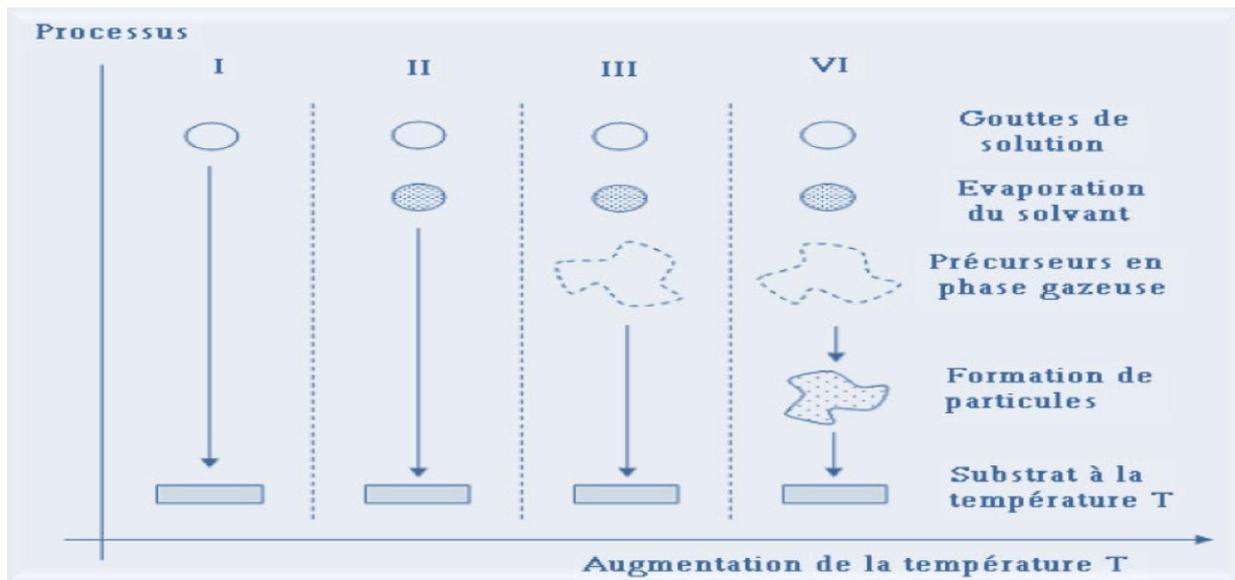


Figure II.10 : Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray pyrolytique selon la température de dépôt [116].

II.5.5 .1 Principe général du procédé spray :

Une solution de différents composés réactifs est défragmentée par un atomiseur en fines gouttelettes, puis projetée sur un substrat chauffé. La haute température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [127]. L'expérience peut être réalisée à l'air libre si les constituants ne sont pas nocifs, et peut être préparée dans une enceinte sous un vide, environ, de 50 Torr dans le cas inverse. La description de la formation des couches par la méthode pulvérisation pyrolytique « Spray pyrolysis » peut être résumée comme suit:

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

A. Solutions de départ (source) :

La composition de la solution de départ est déterminée par les corps ou les réactifs dissous dans le dissolvant selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux chimiques, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactifs.

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des

dissolutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique). La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque mole /litre. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des gouttes fluides éjectées

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat.

Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité de couches résultantes.

B. Génération des gouttelettes (transport) :

L'homogénéité du matériau déposé peut être déterminée 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 produite par les atomiseurs. Concernant l'atomiseur, dispositif de la production des gouttelettes et leurs dispersions dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples : pneumatique (l'air sous pression est le gaz vecteur), ultrasonique, 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 conduite de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, tel que l'oxygène pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote N₂ 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 N₂ et H₂ est employé en tant que gaz porteur [128].

C. 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 couches fortement adhérentes. 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 activent la croissance de la couche.

II.5.5.2 Principe du procédé Spray pyrolytique par ultrason :

Une solution contenant les différents constituants du composé est pulvérisée, en fines gouttes par un générateur à ultrasons de 40 KHz. Il permet la transformation de la solution au niveau du bec en un nuage homogène de gouttelettes très fines dépendent du diamètre de l'atomiseur. Le jet arrive par gravité sur la surface des substrats qui sont chauffé, à une température comprise entre 250 et 400°C, qui permet l'activation de la réaction chimique. À ces températures, certains produits de la réaction seront immédiatement éliminés (des éléments volatiles), il ne reste que le composé à former (ZnO , SnO_2 , In_2O_3 ...) qui se dépose sur le substrat [116].

II.6 Les méthodes de caractérisation :

Après l'étude des différentes propriétés des couches minces, nous allons citer plusieurs techniques de caractérisation qui sont les techniques de caractérisation structurale, électrique et optique et les moyens mis en œuvre.

II.6.1 Préparation des substrats :

Un agent important dans la formation de la zone d'interface pendant le dépôt est la présence des contaminants de surface qui empêchent les réactions chimiques et/ou la diffusion des atomes. Dans tous les cas, le non propreté des substrats entraîne la formation de trous et de porosité dans les couches déposés. Donc la bonne préparation des substrats est une condition essentielle pour l'obtention des couches homogènes.

Les substrats en verre de différentes dimensions sont nettoyés préalablement à tout dépôt. L'eau utilisée tout au long du processus de nettoyage est une eau bi-distillée. Le nettoyage des substrats consiste en un rinçage à l'eau froide suivi d'une ébullition dans l'acétone pendant 30 sec afin de les dégraisser. Elles sont ensuite nettoyées aux ultrasons dans l'alcool pendant 10 min et rincés enfin à l'eau pour enlever toute trace de substances organiques ou minérales. Le séchage des substrats se fait sous jet d'azote ou à l'air libre.

II.6.2 Mesures d'épaisseur :

Les mesures d'épaisseur de couches déposées ont été déterminées par trois méthodes différentes : la microscopie électronique à balayage, la profilométrie et la spectrophotométrie.

- Le microscope électronique à balayage: (MEB) a permis d'obtenir, après clivage des échantillons, des photographies en coupe transverse permettant la mesure de l'épaisseur des couches (voir l'exemple sur la figure II.11).

Cette technique permet d'obtenir des mesures d'épaisseur avec une précision d'environ 5 nm, pour des couches dont l'épaisseur est supérieure à 100 nm. En revanche, pour les couches moins épais, la résolution du microscope ne permet pas d'évaluer précisément l'épaisseur des couches en raison des difficultés de visualisation aux grossissements élevés.

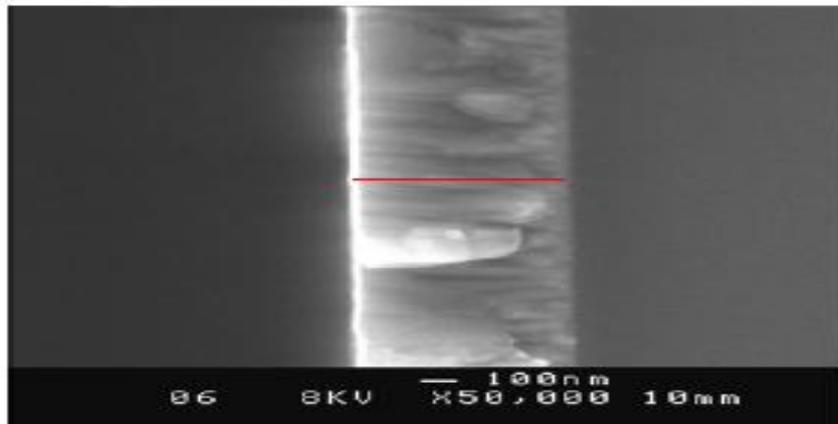


Figure II.11 : Clichés MEB de couches minces de ZnO:Al en coupe, déposées avec: 200W, 0,002mBar et 5% O₂, montre que l'épaisseur est d'environ 600 nm.

- La profilométrie: est une technique qui consiste à effectuer le balayage, entre deux points fixés, de l'échantillon par un palpeur à pointe diamant en contact avec celui-ci. L'enregistrement des variations de hauteur de la pointe permet d'obtenir le profil de l'échantillon dans le plan vertical considéré. Ainsi, lorsqu'une marche est créée sur un substrat revêtu d'une couche mince, c'est-à-dire lorsqu'il existe sur celui-ci une transition abrupte entre une zone de substrat nu et une zone recouverte de la couche, l'enregistrement du profil de la marche permet alors d'évaluer l'épaisseur de la couche (voir la figure II.12). Les profilomètres utilisés dans cette figure sont: un Veeco Dektak 8, DACTAK 3 et DEKTAK 3030.

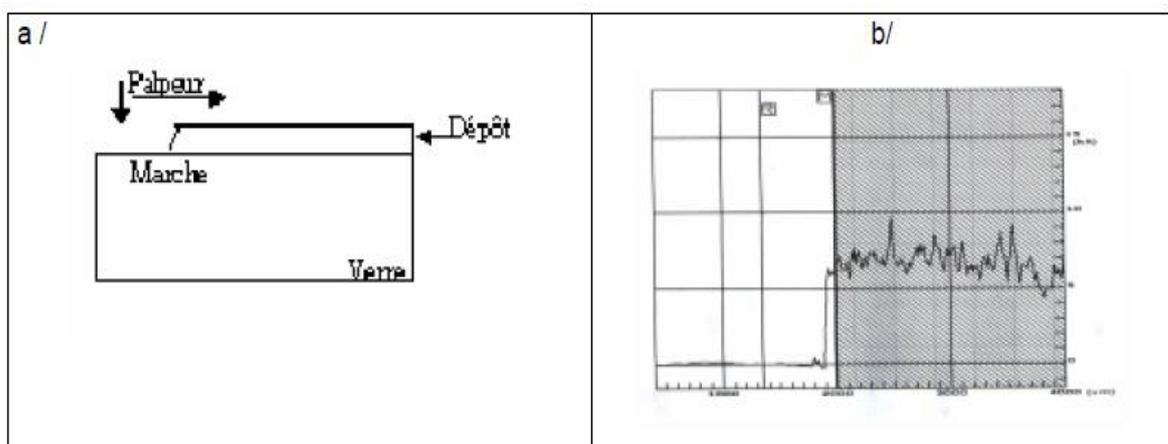


Figure II.12: (a) principe de profilométrie (b) Profil établi sur un échantillon comportant une marche créée durant le dépôt par un cache.

- La spectrophotométrie: on peut extraire l'épaisseur de la couche déposée à partir d'un spectre de transmission obtenu dans le domaine Vis-NIR s'il présente des franges d'interférences (dus aux multiples réflexions à l'intérieur de la couche analysée), par la relation:

$$d = \lambda_1 \lambda_2 / 2 (\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1) \quad (\text{II.1})$$

Au vu des limitations de mesure liées à l'utilisation du MEB et de la spectrophotométrie, et étant donné la simplicité d'utilisation du profilomètre par rapport au MEB, qui nécessite une préparation d'échantillon (clivage, métallisation, ...), l'utilisation de la profilométrie semble le choix le plus intéressant pour les mesures d'épaisseur dans notre cas.

II.6.3 Techniques de caractérisation structurale :

II.6.3.1 Diffraction de rayons X :

Le principal outil utilisé pour la détermination de la cristallinité des matériaux est la diffraction des rayons X (XRD, X-Ray diffraction). Lors d'une analyse par cette technique, un faisceau de rayons X, émis par une source, est envoyé sur l'échantillon à analyser sous un angle θ (figure II.13), et un détecteur reçoit le faisceau des rayons X diffracté par cet échantillon et enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée est obtenu sur le diffractogramme.

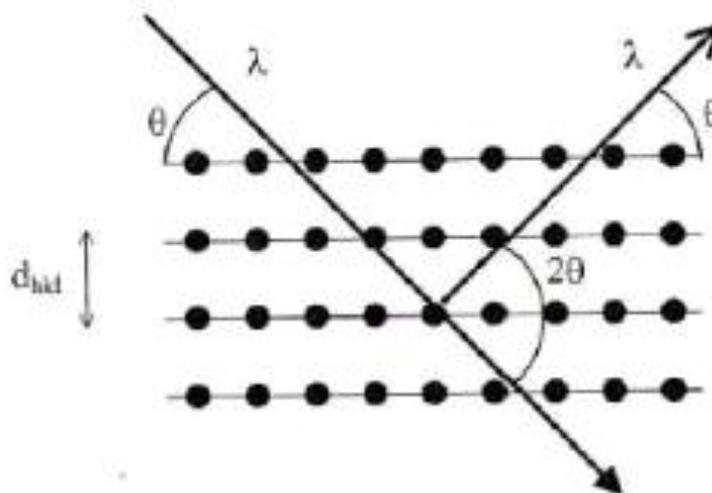


Figure II.13 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

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

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

Où :

d_{hkl} : la distance inter-réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l) exprimé en (Å°).

θ : l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à les plans (hkl) exprimé en degrés.

λ : la longueur d'onde des photons X exprimé en (Å°).

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sur :

- La ou les phases cristallines (position des pics).
- La taille des cristallites (largeur des pics à mi-hauteur).
- Les défauts d'empilement (forme des pics).
- L'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions).

L'identification des composés et/ ou des phases est établie en comparant les valeurs des distances inter-réticulaires et des intensités correspondantes d_{hkl} et I_{hkl} fournis par la diffraction des rayons X à celles des références JCPDS.

Cette technique permet aussi d'évaluer les paramètres de maille du réseau cristallin qui s'expriment, à partir des distances d_{hkl} pour un réseau hexagonal (cas du ZnO) par :

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

La comparaison de la valeur obtenue pour les paramètres de maille (a et c) avec les valeurs théoriques ($a_0 = 3,249 \text{ \AA}$ et $c_0 = 5,206 \text{ \AA}$, fiche JCPDS n° 36-1451, figure II.14) donne des informations sur l'état de contraintes dans la couche considérée.

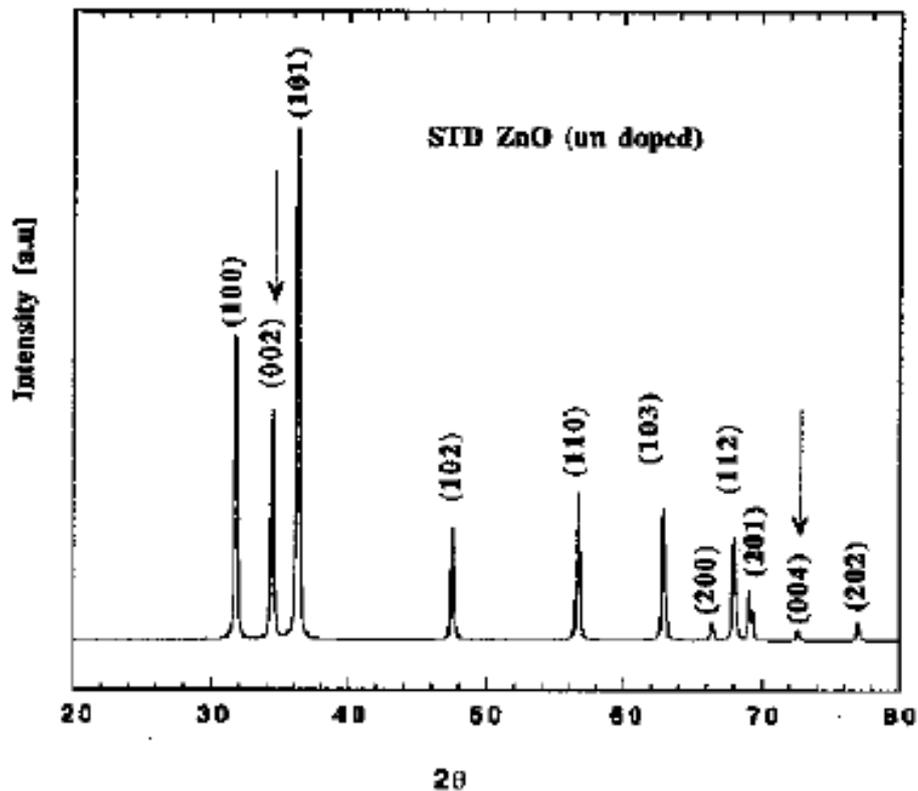


Figure II.14 : Spectre de diffraction des rayons-X (XRD) par une poudre de ZnO stœchiométrique (ASTM 36-1451).

Par ailleurs, en mesurant la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics les plus intenses, on peut estimer la taille moyenne des cristallites (grains) D par la formule de Scherrer [129]:

$$D = 0.9 \lambda / \Delta(2\theta) \cos(\theta) \quad (\text{II.4})$$

Où : λ est la longueur d'onde des rayons X utilisées, $\Delta(2\theta)$ est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian et θ la position du pic de diffraction considéré.

Les études de l'état cristallin et des phases présentes ont été faite de manière systématique sur toutes les couches. Ces études ont été réalisées par diffraction de rayons X, à l'aide des deux diffractomètres différents :

- SIEMENS D500 (30kV- 50mA) avec une anticathode de cobalt de longueur d'onde 0,178 nm comme source (La. Bo. Ma. P. de l'ENSAM Cluny).
- SIEMENS D5000 (40kV- 30mA); la source utilisée était une anticathode de cuivre, utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre de longueur d'onde 0,15406 nm. La résolution était de $0,02^\circ$ (IMN- Nantes).

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les macros et micro contraintes et la présence d'une texture.

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances inter réticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de mailles.

Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon [130].

Les études de l'état cristallin et des phases présentes ont été faite de manière systématique sur toutes les couches. Ces études ont été réalisées par diffraction de rayon X à l'aide d'un diffractomètre D8 ADVANCE (université de Med Khaider Biskra); les rayons ont été produits à partir d'une source de radiation CuK_α à anode en cuivre ayant une longueur d'onde de $\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$ (figure II.15).



Figure II.15 : Diffractomètre D8 ADVANCE.

II.6.3.2 Taille des grains :

La taille de grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des images MEB prises sur ces couches. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille de grains de nos couches, nous avons utilisé la relation de Sherrer [130].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\Delta\theta_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{II. 5})$$

Où

D : la taille des grains exprimé en (nm).

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayon X en (\AA),

θ_{hkl} : l'angle de diffraction en degrés

$\Delta\theta_{hkl}$: la largeur à mi-hauteur (**FWHM**).

II.6.3.3 Les contraintes :

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. 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 [131].

L'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de mailles. En effet à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (h, k, l) et une distance d par la formule de Bragg. Or nous savons que pour une maille, il existe une relation reliant les plans (h, k, l) et la distance inter-réticulaires d_{hkl} intervenir des paramètres de maille de l'échantillon.

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

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad (\text{II. 6})$$

Avec : a et c étant les paramètres de maille en (\AA).

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

La mesure des paramètres de maille donnera une indication sur l'état de contraintes des couches déposées si les comparaisons aux valeurs théoriques $C_0=5.205 \text{ \AA}^\circ$ paramètre de maille de ZnO [130].

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

$$\sigma = \left[2 \cdot c_{13} - \frac{(c_{11} + c_{12}) \cdot c_{33}^{couche}}{c_{13}} \right] \cdot e_{ZZ} \quad (\text{II. 7})$$

Avec :

$$c_{33}^{couche} = \frac{0.99 c_{33}^{cristal}}{(1 - e_{ZZ})^4} \quad (\text{II. 8})$$

$$e_{ZZ} = \frac{c_0 - c}{c} \quad (\text{II. 9})$$

Pour les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{13} et C_{33} apparaissant dans ces formules, nous avons utilisé respectivement les valeurs 209,7, 121,1, 105,1 et 210,9 GPa [132].

II.6.4 La microscopie électronique à balayage (MEB) :

Le microscope électronique à balayage (MEB) (scanning electron microscopy-SEM en anglais) a été imaginé pour la première fois en Allemagne, dans les années 1930, par Knoll et Von Ardenne et développé par Zworykin, Hillier et Snyder dans les laboratoires RCA aux Etats-Unis (1940). Mais La microscopie électronique à balayage a connu son véritable essor entre 1948 et 1965, grâce aux progrès techniques de la télévision et des détecteurs d'électrons et grâce aux recherches d'Oatley et de ses condisciples à Cambridge. Cette nouvelle technologie a permis, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs.

II.6.4.1 Le principe :

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteur approprié : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons transmis, émission de rayons X (figure II.16). Captée de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon, l'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité d'écran de télévision donnant des images noir et blanc que l'on peut mixer entre elles.

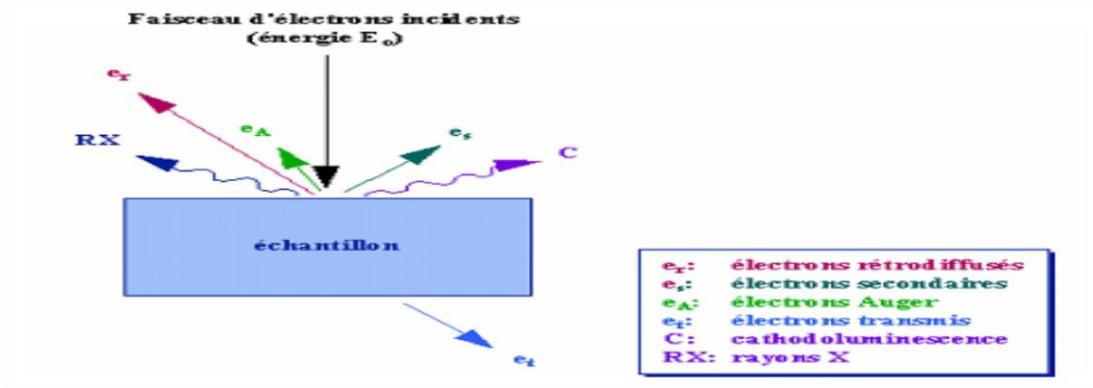
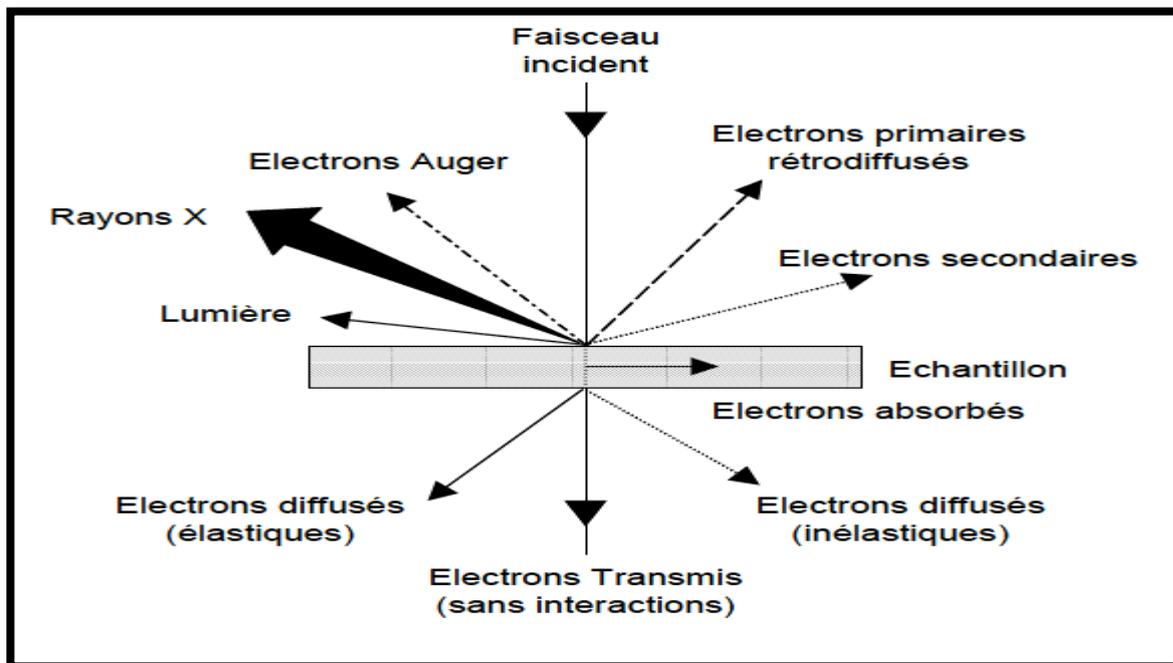


Figure II.16: Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

Des électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction".

Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires : réémission d'électrons et de photons, absorption d'électrons, courants induits, potentiels électriques, élévation de température locale, vibration du réseau.



La Figure II.17 : illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. [133].

Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi (par exemple des inclusions sur une surface de rupture).

II.6.4.1.1. Les électrons secondaires :

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron.

L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires.

A cause de leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proches de la surface (<10nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés.

II.6.4.1.2. Les électrons rétrodiffusés :

Les électrons rétrodiffusés sont émis lors de la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie.

Du fait de leur forte énergie, les électrons rétrodiffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure.

Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétrodiffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

II.6.4.1.3. Les Rayons X (ou photons X) :

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X.

Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction d'un volume de l'ordre du micron cube [134].

Le microscope utilisé est le modèle JEOL JSM6060 Les tensions d'accélération sont comprises entre 1 et 30 kV par pas de 1 kV.

II.6.4.2. Mesure d'épaisseur par MEB :

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

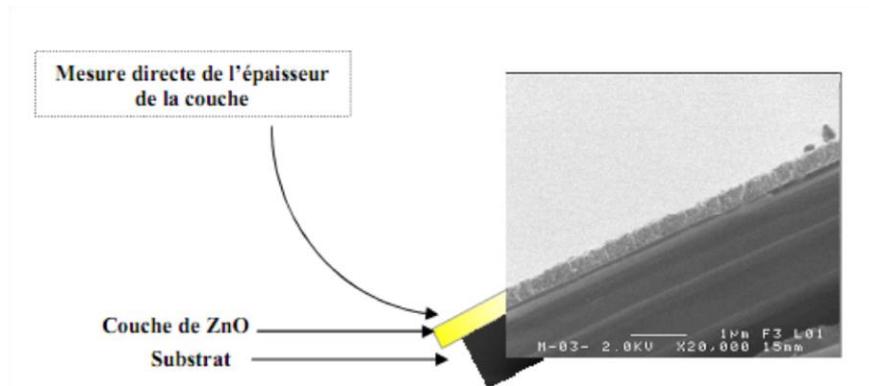


Figure II.18 : Mesure directe de l'épaisseur de la couche de ZnO à partir l'image obtenue par MEB [130].

II.6.5. Technique de caractérisation optique :

II.6.5.1.Principe :

Si on considère un matériau homogène, d'épaisseur d, en incidence normale, un faisceau d'intensité I_0 sur la face d'entrée de l'échantillon est atténué selon la loi de Beer-Lambert: la lumière transmise en sortie s'écrit:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \tag{II.10}$$

Avec : α le coefficient d'absorption du matériau ($= 4\pi k/\lambda$).

La quantité de lumière transmise ou transmittance T, exprimée en % est définie par :

$$T = (I/I_0) \times 100$$

Donc à partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α et d'extinction k du matériau qui la constitue, en utilisant les deux relations suivantes:

$$\alpha = (1/d) \ln(1/T) \text{ et } k = \alpha\lambda/4\pi \tag{II.11}$$

Il faut remarquer que ce calcul sous-entend que $(1-T)$ est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais est réfléchi. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible.

II.6.5.2. la spectroscopie (UV-VISIBLE) :

On peut aussi mesurer l'épaisseur d'un échantillon par la méthode des franges d'interférences qui sera décrite dans le paragraphe suivant. Cette technique repose sur la connaissance des interfranges dans les spectres de transmission dans le visible et proche infrarouge.

Nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.19.

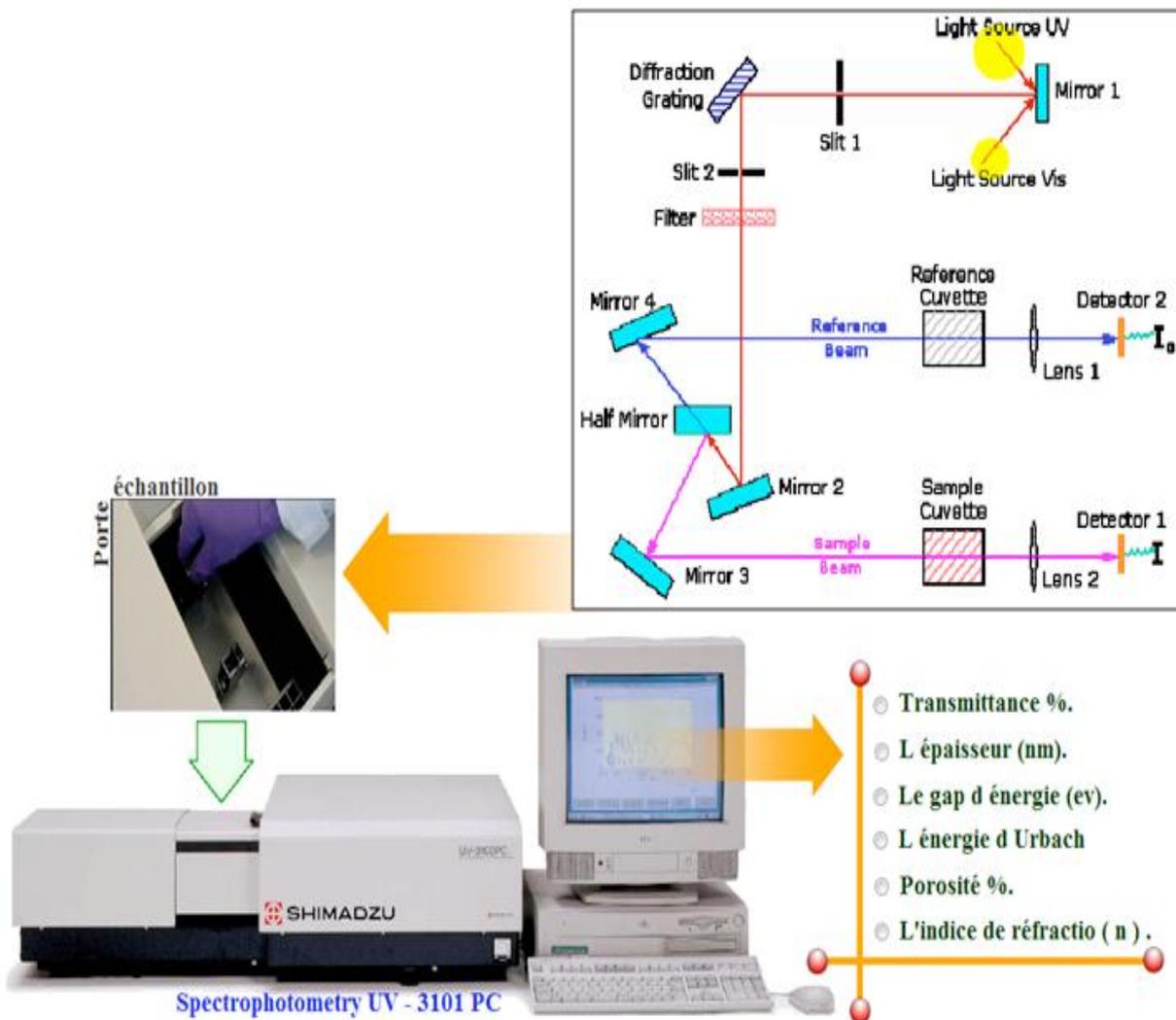


Figure II.19 : le principe de fonctionnement d'UV-visible [135].

A l'aide d'un spectromètre on peut mesurer les propriétés optiques (la transmittance, le gap d'énergie, l'énergie d'activation...), le spectromètre de transmission est un spectrophotomètre UV-VIS-NIR (UVI-3101 PC SHIMADZU) à double faisceau l'un pour la référence (le verre) l'autre à l'échantillon (le verre – la couche), ce dernier est indispensable, car il n'absorbe pas la lumière dans la domaine spectrale et l'autre pour verre- couche; la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde $\lambda = 200$ nm à 800 nm. Les spectres obtenus donnent la variation de la transmittance en pourcentage en fonction de la longueur d'onde (figure II.20).

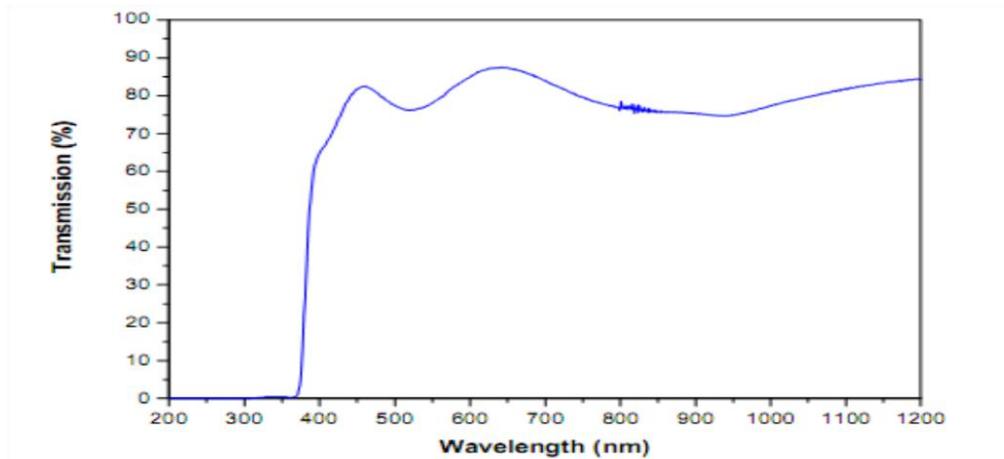


Figure II.20 : Spectre typique de transmittance d'une couche mince de ZnO préparé à partir de la solution acétate de zinc; M: 0.15 mol/l, T=350°C.

II.6.5.3 Mesures de transmission UV-Visible :

Le principe est de mesurer l'intensité lumineuse transmise à travers les couches.

L'évolution du coefficient d'absorption α , présentée sur la figure II.21, met en œuvre différentes transitions électroniques en fonction de l'énergie des photons :

- Des transitions entre états localisés de milieu de gap et des états étendus. Elles sont peu probables en raison de la faible densité des états localisés mis en jeu. Ces transitions entraînent une faible absorption qui apparaît aux grandes longueurs d'onde dans la zone de transparence représentée par la zone A sur la figure II.21.
- Des transitions entre des états localisés des queues de bande et des états étendus (queue de la bande de valence • bande de conduction ou bande de valence • queue de la bande de conduction). Les énergies d'absorption sont légèrement inférieures à l'écart énergétique entre les deux bandes d'énergies permises. Ces transitions donnent lieu à une zone de moyenne absorption qui correspond à la

zone B. Le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie dans cette zone suit une loi exponentielle appelée loi d'Urbach :

$$\alpha = \alpha_0 e^{E/E_U} \quad (\text{II. 12})$$

Avec : α_0 : le coefficient d'absorption d'Urbach, E_U : l'énergie d'Urbach. Le paramètre E_U détermine la pente des queues de bande exponentielles et caractérise le désordre dû aux variations des longueurs interatomiques et d'angles entre les liaisons.

- Des transitions entre des états étendus (délocalisés) de la bande de valence et de la bande de conduction. Ces transitions sont responsables d'une forte absorption qui correspond à la zone C. Elle suit une loi de puissance appelée loi de Tauc :

$$\alpha E = B(E - E_g)^{1/2} \quad (\text{II. 13})$$

Avec B, le coefficient de Tauc (en $\text{cm}^{-1} \text{eV}^{-1}$), et E_g , le gap de Tauc. Le gap de Tauc est une valeur très communément employée dans la littérature pour caractériser le gap des matériaux amorphes.

Expérimentalement, les limites des zones sont déterminées en traçant $\ln \alpha = f(E)$. La partie linéaire de la courbe correspond à la zone d'Urbach.

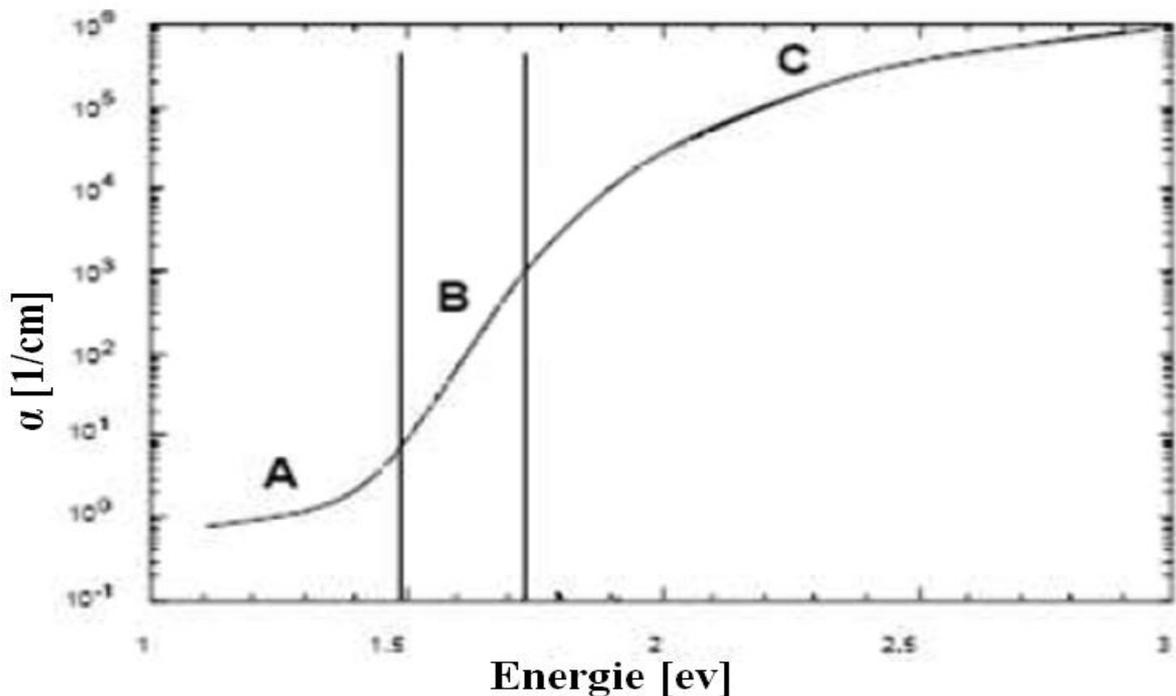


Figure II.21 : Evolution du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie des photons incidents [136].

II.6.5.4 Procédure pour la détermination des constantes optiques des couches :

Les caractérisations optiques de couches déposées sont réalisées par spectroscopie de transmission UV-Visible 3101 PC.

La procédure consiste en l'acquisition d'un spectre de transmission en fonction de la longueur d'onde, puis en la simulation des spectres théoriques.

Les valeurs des constantes optiques de la couche sont obtenues en optimisant le modèle théorique de façon à avoir un bon accord entre les deux courbes.

Ces analyses permettent d'obtenir des informations concernant la bande interdite (gap de Tauc Eg, énergie d'Urbach Eu) ainsi que de remonter à l'indice et à l'épaisseur de la couche.

II.6.5.5 Détermination des paramètres de la couche :

Afin de déterminer les paramètres des couches minces, l'expression de la transmission du système substrat + couche mince suivante est utilisée : [136].

$$T = \frac{Ae^{-ad}}{B - Ce^{-ad} + De^{-2ad}} \quad (II.14)$$

$$\text{Avec : } A = 16 n_s(n^2 + k^2) \quad (II.15)$$

$$B = [(n+1)^2 + k^2] [(n+1)(n+n_s^2)+k^2] \quad (II.16)$$

$$C = 2\cos(\emptyset)[(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - n_s^2 + k^2) - 2k^2(n_s^2 + 1)] \\ - 2k \sin(\emptyset)[2(n^2 - n_s^2 + k^2) + (n_s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)] \quad (II.17)$$

$$D = [(n-1)^2 + k^2] [(n-1)(n-n^2)+k^2]$$

$$\emptyset = \frac{4\pi nd}{\lambda} \quad II. ? \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (II.18)$$

Dans cette expression, λ représente la longueur d'onde du photon, n l'indice réel de la couche, n_s celui du substrat, k le coefficient d'extinction de la couche et d l'épaisseur de la couche. La modulation du spectre due aux interférences est portée par le paramètre C . Le coefficient d'extinction du substrat n'apparaît pas dans cette expression, celui-ci étant considéré comme nul sur toute la gamme de longueur d'onde étudiée.

Le spectre de transmission du substrat seul T_s permet de remonter à l'indice expérimental de la silice fondue.

Il est déduit du spectre de transmission en utilisant l'expression [136] :

$$n_s = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (II.19)$$

L'indice de réfraction de la couche quant à lui est estimé à partir de la relation de dispersion de Cauchy :

$$n = n_0 + \frac{n_1}{\lambda^2} + \frac{n_2}{\lambda^4} \quad (II.20)$$

Où n_0 , n_1 et n_2 sont des paramètres qui permettent de modéliser les variations de l'indice en fonction de la longueur d'onde.

L'ajustement des données expérimentales aux courbes théoriques se fait successivement dans les 3 différentes zones d'absorption avec les expressions des coefficients d'absorption correspondants (figure II.22).

On commence par ajuster la courbe dans la zone de transparence (en considérant $k=0$) pour déterminer n_0 et l'épaisseur d . On ajuste ensuite la zone d'Urbach (moyenne absorption) en commençant par les paramètres n_1 et n_2 tout d'abord, puis sur les paramètres a_0 et E_u .

Enfin, l'ajustement dans la zone de Tauc (forte absorption) permet de remonter à E_g et B [137].

II.6.5.6 L énergie du gap :

L'énergies de gap direct des couches peut être déduit à partir des mesures de l'absorption (qui correspond à l'excitation des électrons de la bande de valence à la bande de conduction) en projetant la partie linéaire de la courbe : $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ (II.21) [138].

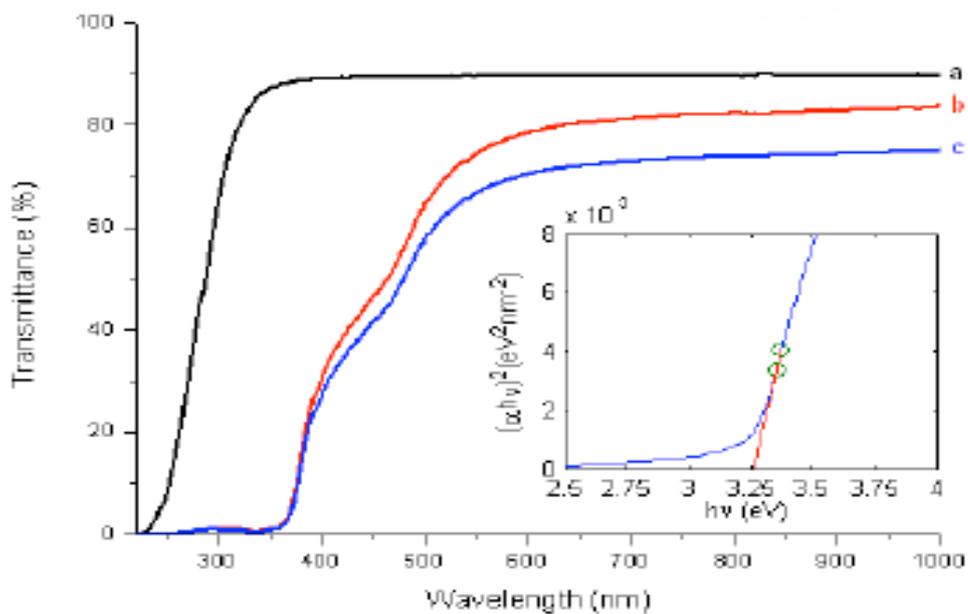


Figure II.22: la trace de $(\alpha h\nu)$ et de l'énergie de photon incident ($h\nu$) pour calculer le gap de bande. [138].

II.6.5.7 Epaisseur et porosité :

La porosité et l'épaisseur de la couche mince sont parmi les paramètres les plus intéressants qui la caractérisent.

L'épaisseur de la couche formée au cours d'un dépôt est liée directement a la quantité de vapeur créée, donc a la durée du dépôt.

La porosité, définie comme étant la fraction de vide dans le volume de la couche poreuse, dépend du couple température de dépôt – temps de dépôt.

Nous avons déterminé ces deux caractéristiques au moyen de mesures en utilisant le diagramme optique de transmission, La porosité "P" est simplement données par la relation suivante :

Ou T1 est la transmission maximale à la longueur d'onde $\lambda=800$ nm et T2 est la transmission à la longueur d onde $\lambda=350$ nm (UVA).

$$p(\%) = \frac{T_2}{T_1} 100 \quad (II.22)$$

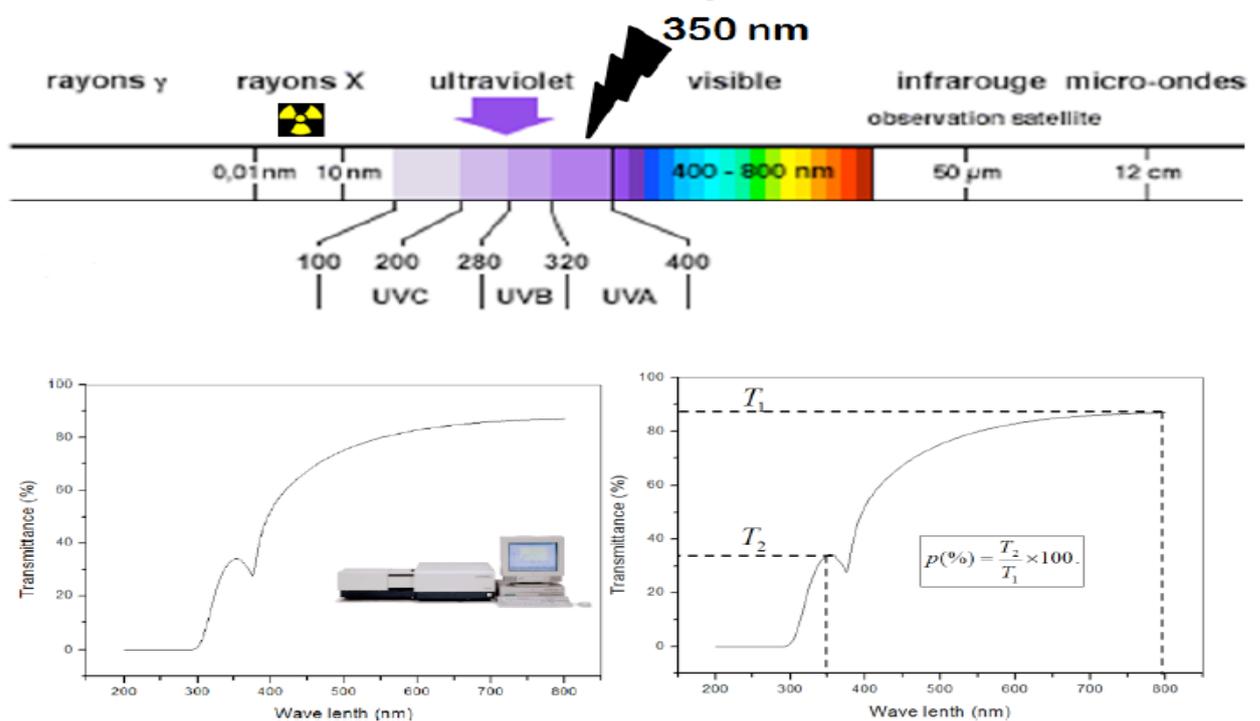


Figure II.23 Schéma pour la détermination de la porosité.

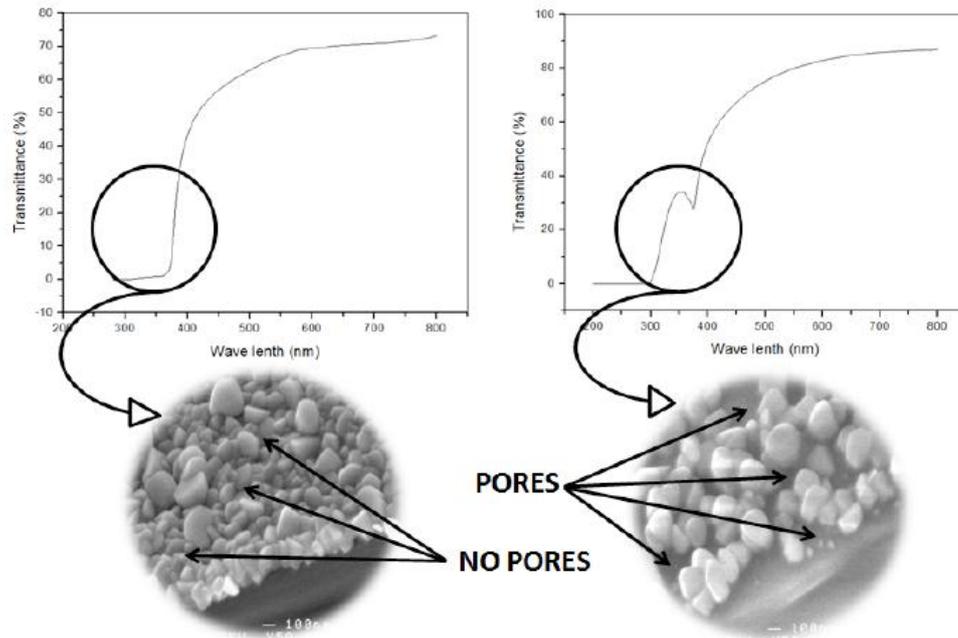


Figure II.24 : Image MEB d'une couche poreuse à 40% et d'autre à 0% de porosité, à l'échelle de 100 nm. L'image montre bien la forme de diagramme de transmission de couche poreuse ou pas.

II.6.5.8 Désordre (l'énergie d'Urbach) :

Spray pyrolyse ultrasonique est une méthode de dépôt dans laquelle la croissance de la couche se fait par condensation. Dans cette situation les atomes arrivant sur le substrat peuvent se coller au point de leur atterrissage. Par conséquent, les atomes dans le réseau de la couche ne sont pas généralement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la largeur de la liaison Zn-O. Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par E_v et E_c peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus (Figure II.25), cet écart est connu sous le nom de désordre [130].

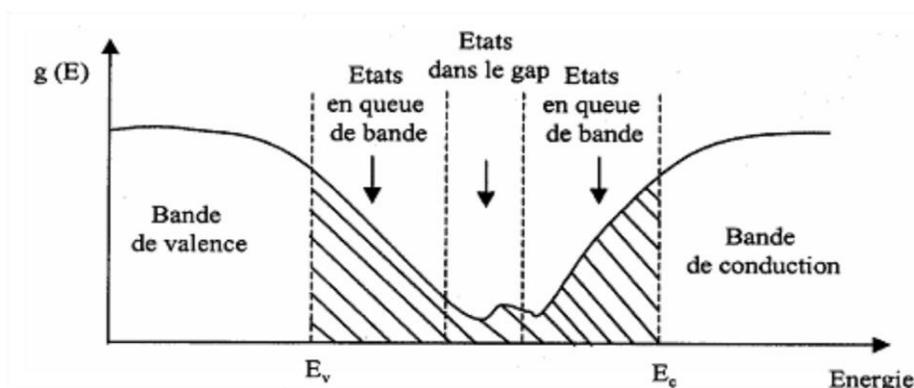


Figure II.25: Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.

D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{II. 23})$$

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ (figure. II.26), on peut accéder à la détermination de la valeur de E_{00} [130, 139].

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \quad (\text{II. 24})$$

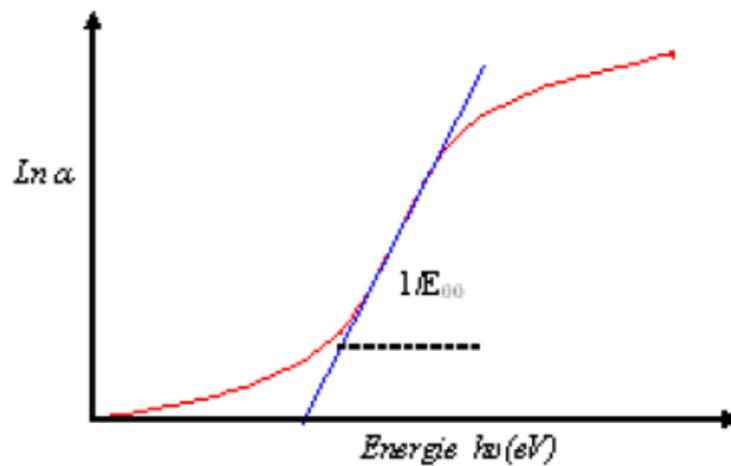


Figure. II.26: Détermination d'énergie d'Urbach.

II.6.5.9 L'indice de réfraction :

Ravindra et al. a été proposé une relation linéaire entre l'énergie de gap et l'indice de réfraction d'un matériau semi-conducteur est exprimer selon la relation II.25 [140,141].

$$n = 4.08 - 0.62 * E_g \quad (\text{II. 25})$$

II.6.6. Technique de caractérisation électrique:

II.6.6.1 Mesure de résistivité :

II.6.6.1.1 La méthode quatre points :

Nous allons étudier les propriétés électriques de nos couches à l'aide d'une technique, qui est la méthode de quatre pointes.

Pour connaître directement la résistance surfacique R_S , nous avons employé un dispositif quatre pointes, modèle **C4S4 –Point Probe Head**.



Figure II.27 : Dispositif quatre pointes, modèle C4S-4 –Point Probe Head.

La sonde est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés, figure II.28. Une source fournit un courant I circulant par les bornes extérieures. La tension U est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon. Lorsque la distance a entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur de la couche mince, i.e. $e \ll a$, les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne :

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{e} \quad (\text{II. 26})$$

Où : ρ : la résistivité de la couche

e : l'épaisseur

Le rapport ρ/e caractérisant la couche se note R_S et s'exprime en $\Omega/\mu\text{m}$. A un coefficient K prêt, R_S est le rapport entre la tension U et le courant I .

En considérant une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince, le coefficient K vaut $\ln 2/\pi$.

D'après la relation (II.26) et les considérations précédentes, nous avons la formule (II.27) pour déduire la résistivité de la mesure quatre points en connaissant l'épaisseur:

$$\rho = \left[\frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I} \right] \cdot e = R_s \cdot S \quad (\text{II. 27})$$

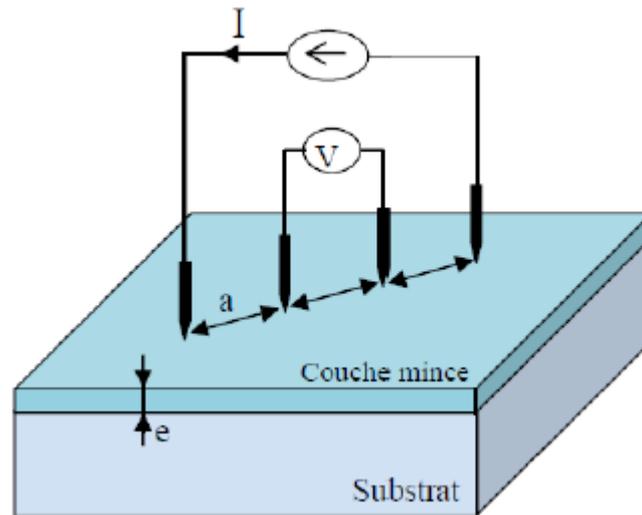


Figure II.28 : Schéma d'un dispositif quatre points [142].

II.6.6.1.2 La technique de deux points :

La caractérisation électrique de la couche intrinsèque, nécessite dans le cas le plus simple, deux électrodes métalliques entre les quelles 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.29).

La différence de potentielle V entre les deux points est :

$$V = R \cdot I \quad (\text{II. 28})$$

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.

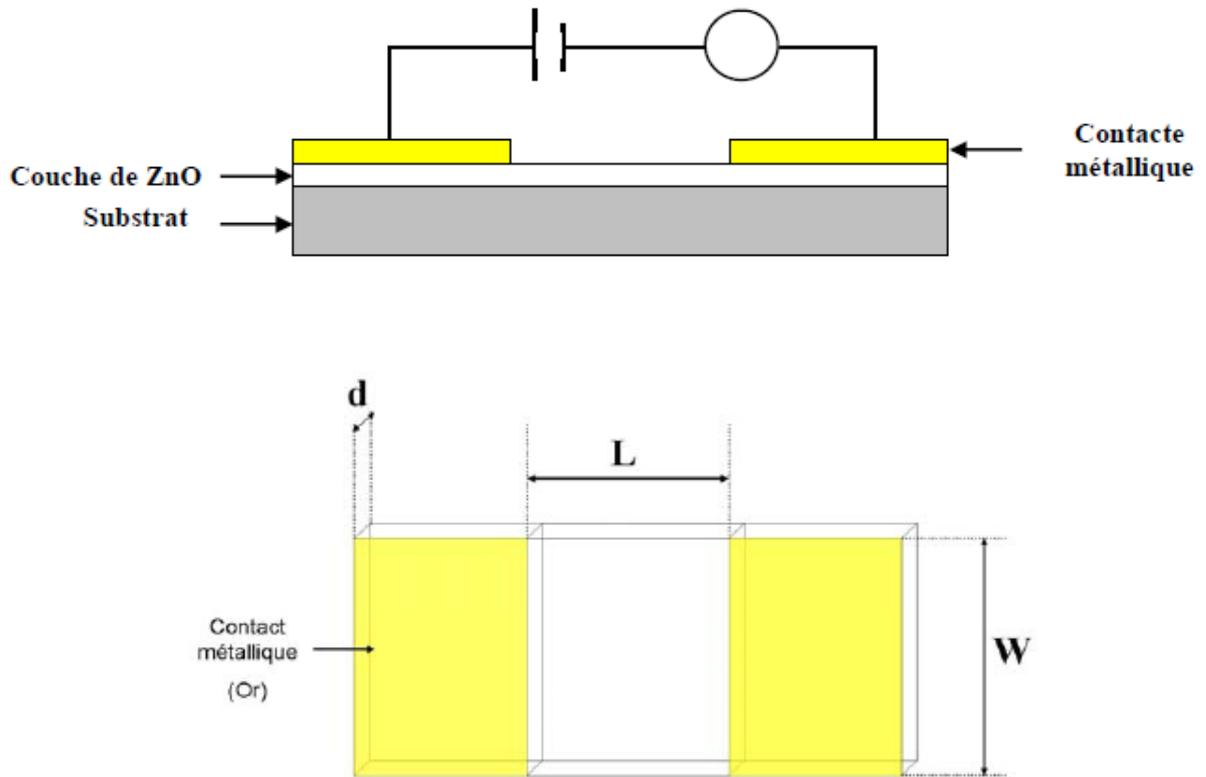


Figure II.29 : Schéma électrique du système deux points.

II.6.6.2 Mesure de la concentration en charges libres : Effet Hall :

II.6.6.2.1 Principe :

Soit un barreau de Hall, long conducteur parallélépipédique de hauteur d , traversé par un courant \vec{I} dont le vecteur unitaire \vec{e} a la direction de la longueur du barreau (Figure II.30). Le champ électrique \vec{E} ainsi créé a alors le sens et la direction de \vec{e} . Les charges q se déplacent à la vitesse \vec{V} de même direction que \vec{e} si $q > 0$. Un champ magnétique \vec{B} est ensuite appliqué dans la direction perpendiculaire au champ \vec{E} (le barreau de Hall est en fait placé dans l'entrefer d'un électro-aimant). q subit alors la force de Lorentz $\vec{F}_B = q\vec{V} \wedge \vec{B}$. Une des parois latérale du barreau de Hall subit un excès des charges positives tandis que l'autre subit un excès de charges négatives. Un champ électrique \vec{E}_H est ainsi créé et est normal à \vec{E} . q est donc aussi soumis à une force $\vec{F}_H = q\vec{E}_H$ de sens opposé à la force de Lorentz. Lorsque les forces s'équilibrent, la migration des charges s'arrête. C'est-à-dire quand $\vec{E}_H = v\vec{B}$. Une différence de potentiel apparaitre les faces du barreau de Hall et on peut ainsi mesurer la tension de Hall V_H .

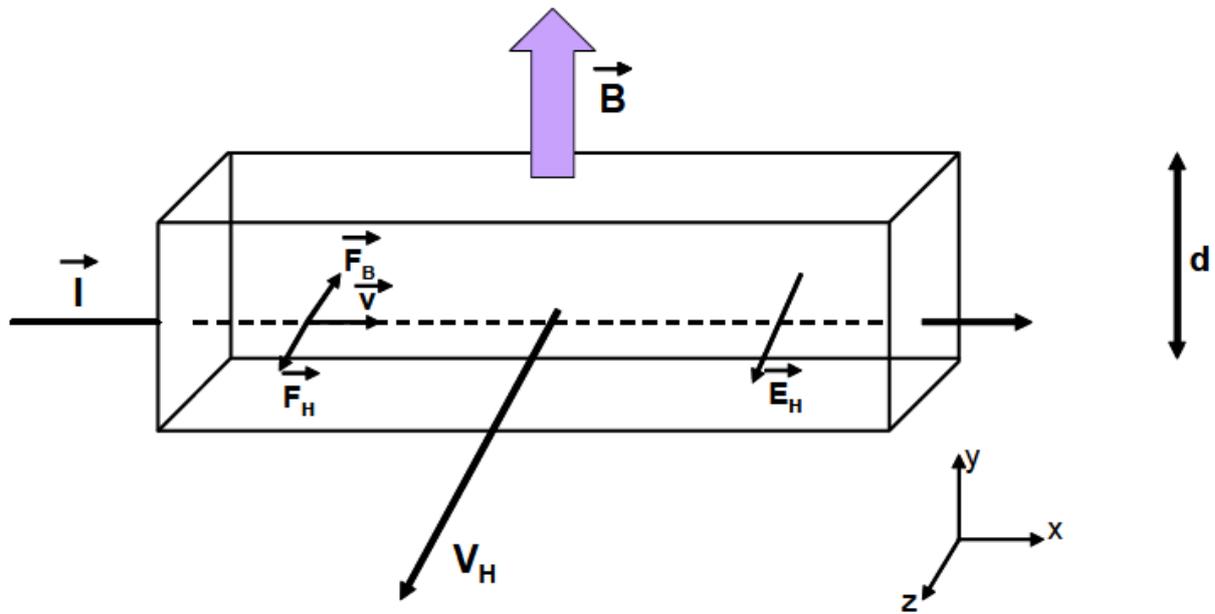


Figure II.30 : Schéma d'un barreau de Hall de hauteur d auquel on applique un courant I et un champ magnétique B.

On obtient finalement l'expression de la tension de Hall :

$$V_H = \frac{IB}{Nqd} \quad (\text{II.29})$$

Où N, est la concentration en porteurs de charges, q, la charge de l'électron, et d, l'épaisseur de la couche.

Il est donc possible à partir de la tension de Hall de déterminer la concentration en porteurs de charges.

A partir de cette valeur, et en connaissant la résistivité, il est possible d'obtenir la mobilité des porteurs de charges :

$$\mu = \frac{1}{q\rho N} \quad (\text{II.30})$$

De même que pour la méthode de Van der Paw, il faut déposer un contact métallique aux quatre coins de l'échantillon. Le courant doit par contre traverser l'échantillon, il faut donc l'appliquer entre deux contacts diagonalement opposés (Figure II.31).

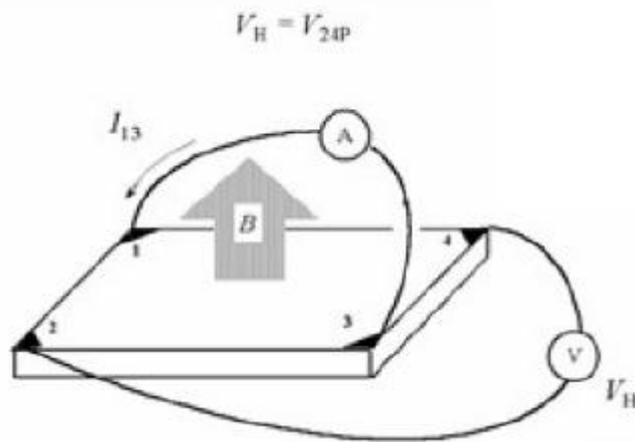


Figure II.31 : Schéma de câblage d'un échantillon pour la mesure par effet de Hall.

II.6.6.2.2 Effet Hall en fonction de la température :

Un cryostat placé dans l'entrefer de l'électro-aimant permet de mesurer la tension de Hall, et donc la concentration en charges libre, en fonction de la température.

La figure II.32 montre la variation de la concentration en porteurs de charges en fonction de $1/T$. A très basse température, la concentration en porteurs de charges n est petite. La plupart des donneurs ne sont donc pas ionisés. Lorsque la température augmente, les donneurs s'ionisent progressivement. C'est le régime d'ionisation extrinsèque. Dans ce cas :

$$n = n_0 e^{-(E_C - E_D) / 2K_B T} \quad (\text{II. 31})$$

Où n_0 , est la concentration en porteurs de charge intrinsèque, $E_C - E_D$ est l'énergie d'ionisation des donneurs. Dans ce régime, le nombre d'électrons provenant de l'ionisation extrinsèque est bien plus grand que le nombre d'électrons provenant de l'ionisation intrinsèque.

En continuant à augmenter la température jusqu'à un certain seuil, jusqu'auquel l'ionisation intrinsèque est toujours négligeable, tous les donneurs vont s'ioniser et n est à peu près constant ($n \sim N_D$). C'est le régime de saturation extrinsèque. Lorsqu'on augmente encore la température, on se trouve, à partir d'un certain seuil (supérieur à 300K), dans le régime intrinsèque. Dans ce cas, l'ionisation intrinsèque n'est plus négligeable et :

$$n \propto e^{-E_G / 2K_B T} \quad (\text{II. 32})$$

Où E_G , est l'énergie de bande interdite du semi-conducteur.

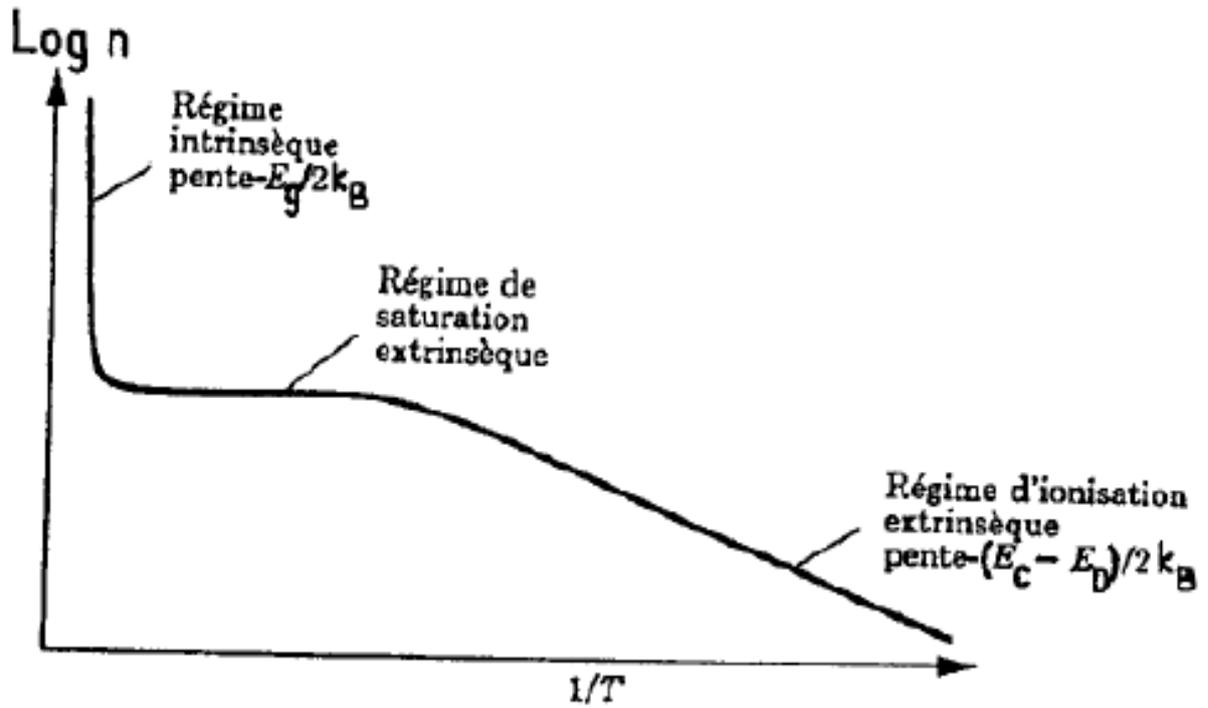


Figure II.32 : Variation de la concentration en porteurs de charges en fonction de la température dans un semi-conducteur de type n [143].

Chapitre III:

Préparation et caractérisation des couches minces de (ZnO)

Ce chapitre consiste à la déposition des couches minces de ZnO au niveau de notre laboratoire (LPCMA) à partir de l'utilisation d'une méthode chimique très simple qui s'appelle « spray pyrolyse ». Puis, on a caractérisé ces couches par différentes techniques telles que la diffraction des RX, la spectroscopie UV-VISIBLE et technique de quatre pointes. Ces techniques ont été utilisées pour connaître les propriétés générales de l'oxyde de Zinc telles que les propriétés cristallographiques, optiques et électriques.

III.1. Montage expérimental utilisé :

Dans ce travail, nous allons utiliser le dispositif de «Spray pyrolyse», modèle HO_TH_04 de compagnie (HOLMARC «OPTO-MECHATRONICS PVT.LTD»), spécial de laboratoire des couches minces de l'université de Biskra, représenté dans la figure III.1.

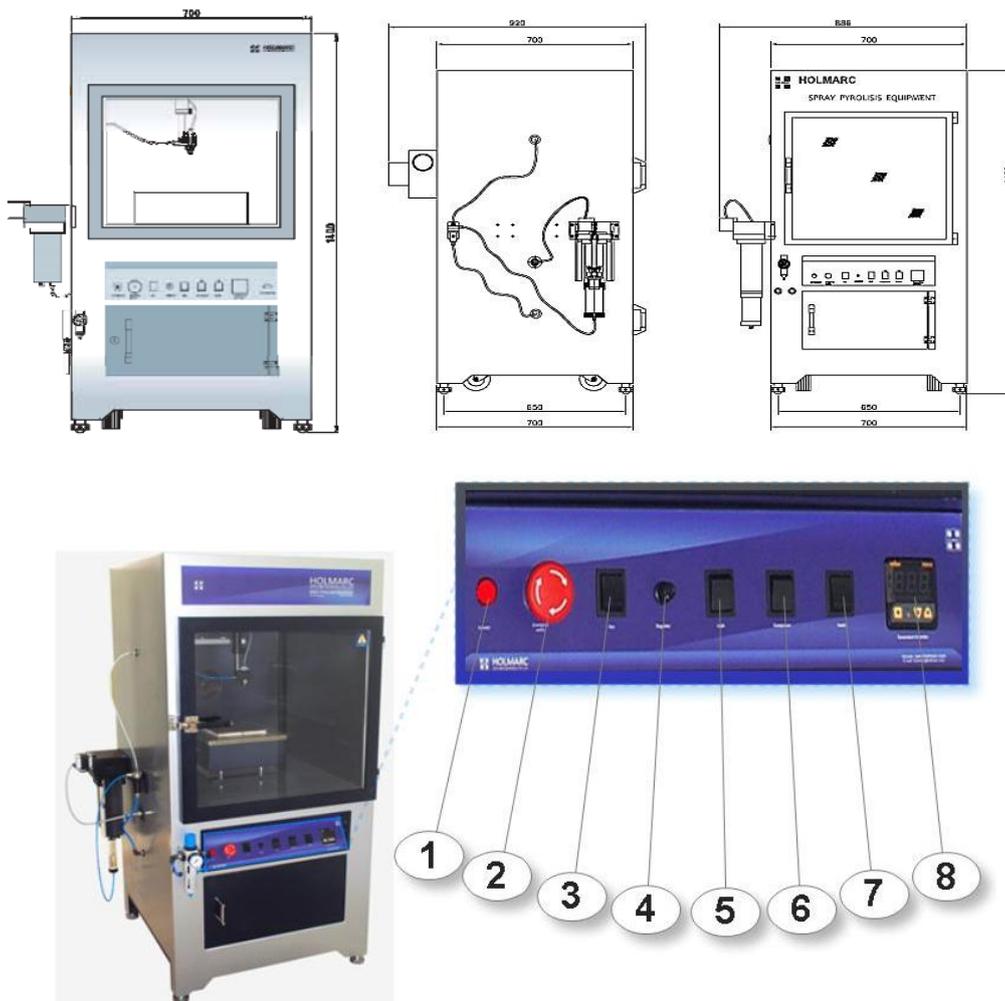


Figure III.1 : schéma montrer montage externe d'appareil de spray pyrolyse modèle HO-TH-04 de compagnie (HOLMARC « OPTO-MECHATRONICS PVT.LTD »).

- 1- Indicateur. 2- Interrupteur d'urgence. 3- Fan. 4- Régulateur.
 5- Lumière. 6- Compressor. 7- Chauffage. 8- Régulateur de Température.

III.1.1. Les caractéristiques principales :

- Un système de distribution à base de microprocesseur.
- Un motif de pulvérisation programmable.
- Atomisation d'air comprimé.
- La buse de pulvérisation ultrasonique facultative.
- Chauffage de substrat avec un contrôle de température PID.
- Fonctionnement sur PC via le port RS232.

III.1.2. Les spécifications :

Le mécanisme de pulvérisation XY

Le déplacement X / Y 200/200 mm
 La vitesse X / Y 10 – 800 / 1 – 12 mm/s

Le distributeur

Le volume 250 ml, 50 ml
 Le taux de distribution ... 1 – 20 ml / min

La pompe seringue

Le volume de la seringue 20 ml
 Le taux de distribution ... 50 – 10000 µl /min.

Le Chauffage de substrat

La température La température de la pièce – 500°C
 Le contrôle de température PID
 La consommation électrique 2000 W
 Les dimensions de surface 175 x 175 mm

Le compresseur

La consommation électrique 1 hp

Le Contrôleur du moteur pas-à-pas

Le type d'unité Bipolaire
 Le nombre d'unités 3
 La connectivité du PC La série (RS232C)

Le logiciel

Les configurations minimales requises:

- Système d'exploitation Windows 9x / xp / 2000
- La mémoire 64 MB
- L'espace de Disque Dur 10 MB
- Le port La série (RS232C)

III.1.3. Les composants de base de l'appareil :

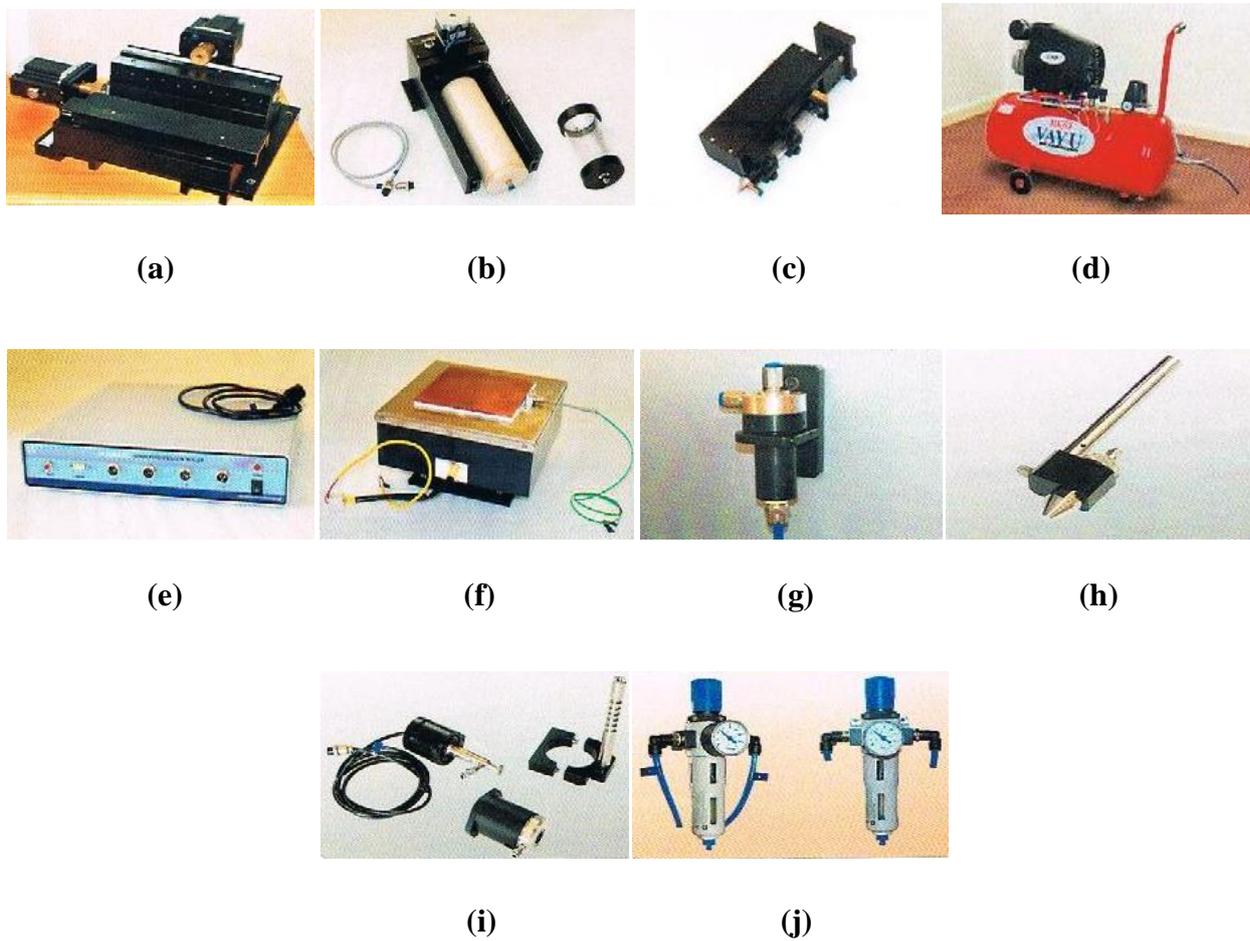


Figure III.2 : schéma montrer Les composants de base de l'appareil de spray pyrolyse modèle HO-TH-04 de compagnie (HOLMARC « OPTO-MECHATRONICS PVT.LTD »).

III.1.3.1. Le mécanisme de pulvérisation XY :

Le mouvement de la tête de pulvérisation dans le plan XY est réalisé grâce à des étapes entraînées par un moteur pas à pas. Il y a des interrupteurs de position au niveau des deux extrémités des étapes de prévention de surmenage. Ces étapes sont entraînées en utilisant des moteurs pas à pas qui peuvent être contrôlés par le contrôleur de Spray pyrolyse qui est placé à l'intérieur de la machine ; (voir figure III.2.a).

III.1.3.2. Le distributeur :

Les distributeurs fournis avec la machine d'enrobage sont fabriqués en Nylon pour résister la corrosion. La distribution de la solution d'enrobage est réalisée en utilisant des pistons contrôlés du moteur pas-à-pas qui est placé à l'intérieur. Ces distributeurs sont également connectés au contrôleur de spray pyrolyse; (voir figure III.2.b).

III.1.3.3. La pompe seringue :

Le compresseur vient comme une unité séparée. Il fournit l'air comprimé nécessaire à pulvériser la solution d'enrobage sur le substrat. Un régulateur de pression contrôle la pression de l'air à un niveau spécifique en allumant et éteignant automatiquement le compresseur en fonction du niveau de pression prévaut; (voir figure III.2.c).

III.1.3.4. Compresseur :

Le compresseur vient comme une unité séparée. Il fournit l'air comprimé nécessaire à pulvériser la solution d'enrobage sur le substrat. Un régulateur de pression contrôle la pression de l'air à un niveau spécifique en allumant et éteignant automatiquement le compresseur en fonction du niveau de pression prévaut; (voir figure III.2.d).

III.1.3.5. Le contrôleur de pulvérisation pyrolytique :

Il s'agit d'une unité de contrôleur à base de microprocesseur avec trois entraînements du moteur pas-à-pas, un circuit de commande qui s'interface ces enchainements avec le PC, conduire à l'électrovanne qui commande l'alimentation de l'air comprimé dans la buse de pulvérisation et enfin une alimentation intégrée; (voir figure III.2.e).

III.1.3.6. Le chauffage de substrat :

La puissance à l'appareil de chauffage est commandé par un régulateur de température monté à l'avant de la machine qui permet à l'utilisateur de régler une température de son choix; (voir figure III.2.f).

III.1.3.7. L'interrupteur de débit :

L'interrupteur de débit permet de contrôler l'écoulement du fluide d'enrobage et évite le gaspillage en coupant son écoulement. Il emploie un mécanisme à ressort pour couper l'écoulement du fluide d'enrobage en appliquant une pression en utilisant l'air comprimé à partir de l'unité du compresseur. La pression est détendue lorsque le processus de pulvérisation est repris; (voir figure III.2.g).

III.1.3.8. La tête de spray :

La tête de spray est fixée à la platine XY à l'intérieur de l'enceinte de pulvérisation. Une aiguille est fixée à la buse de la tête de pulvérisation pour permettre le processus de pulvérisation; (voir figure III.2.h).

III.1.3.9. La tête de pulvérisation ultrasonique (optimale) :

En utilisant une tête de spray ultrasonique, la taille des molécules de pulvérisation peut être variée. La tête de spray ultrasonique est disponible seulement avec notre modèle ultrasonique et non fourni avec notre équipement de spray pyrolytique standard; (voir figure III.2.i).

III.1.3.10. Le régulateur de pression :

Le régulateur de pression contrôle la pression de l'air provenant de l'unité du compresseur. Il est fixé à l'avant de l'équipement; (voir figure III.2.j).

III.2. Conditions expérimentales :

Les précurseurs (par exemple, nitrates, acétates ou chlorures en métal) sont dissous souvent dans l'eau distillée (dissolvant) pour donner le rapport molaire désiré.

Dans notre travail, nous allons utiliser un seul type de précurseurs qui est le chlorure de Zinc ($ZnCl_2$) avec ses propriétés physiques qui sont :

Identification :

- Nom IUPAC : Chlorure de zinc.
- Apparence : 1)- solide de forme variable.
2)- hygroscopique et blanc.

Propriétés chimiques :

- Formule brute : ZnCl_2 .
- Masse molaire : 136,30 g/mol

Propriétés physiques :

- Température de fusion : 290 °C.
- Température d'ébullition : 732 °C.
- Solubilité : dans l'eau à 25 °C : très bonne (4 320 g·l⁻¹).
- Masse volumique : 2,9 g·cm⁻³.

La solution utilisée contient du chlorure de zinc (ZnCl_2) comme source de zinc dissous dans un volume de méthanol (CH_3OH) bien connue. Pour l'étude du dépôt des couches d'oxyde de Zinc « ZnO », on a varié le paramètre du débit de la solution de 100 µl/min jusqu'à 400 µl/min avec un pas de 100 µl/min et on a fixé les autres paramètres tels que :

- le temps de dépôt : **10** min.
- la quantité de la solution : **30** ml.
- la pression : **1** bar.
- la molarité de la solution : **0.1** mol/l.
- la température de substrat : **350** °C.
- Distance Bec-substrat : **11.5** cm.

Les conditions expérimentales d'élaboration des couches de ZnO sont représentées sur le tableau III.1:

Tableau III.1 : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales de la série de dépôt.

Echantillons	Débit de solution ($\mu\text{l}/\text{min}$)	Concentration de la solution (mol/l)	Pression (bar)	Température de substrat ($^{\circ}\text{C}$)	Temps de dépôt (min)	Distance bec-substrat (cm)
E1	100	0.1	1	350	10	11.5
E2	200	0.1	1	350	10	11.5
E3	300	0.1	1	350	10	11.5
E4	400	0.1	1	350	10	11.5

III.3. Procédure expérimentale :

III.3.1. choix du substrat de dépôt :

Les substrats utilisés sont des lames de verre de surface carrée de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ et d'épaisseur égale à 1 mm, découpés par un stylo à pointe en diamant. Ce choix de verre est dû à deux raisons :

- Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des couches qui s'adapte bien pour leur transparence.
- Après le dépôt, l'échantillon (substrat + couche) va subir un refroidissement de la température de dépôt ($\sim 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$) jusqu'à la température ambiante ($\sim 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$) ce qui cause une compressibilité des deux matériaux constituant l'échantillon. Dans ce cas, ils ont des coefficients de dilatation très proches, d'où une minimisation des contraintes.

Signalons que l'augmentation de la température du substrat entraîne l'augmentation des contraintes. Ceci est lié au stress compressif causé par la différence entre les coefficients de dilatation du substrat et du matériau déposé $\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 7,2 \cdot 10^{-6}$

K^{-1} [144,145] et pour des raisons économiques.

III.3.2. Préparation des substrats :

La qualité du dépôt et celle de l'échantillon dépend de la propriété et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, à l'œil, 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).

Pour effectuer une étude opto-electrique des couches minces de ZnO, 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.
- Nettoyage Acétone (CH_3COCH_3) (5 min).
- Rinçage avec l'eau distillée (5 min).
- méthanol (CH_3OH) (5 min).
- Rinçage avec l'eau distillée (5 min).

III.3.3. Préparation de la solution :

On a préparé une solution qui contient le chlorure de Zinc (ZnCl_2) avec une concentration molaire de 0.1 mol/l, à cet effet, nous mettons 0.658 g de Le chlorure de zinc (ZnCl_2) dans 30 ml de méthanol, avec l'ajout de quelques gouttes d'acide acétique.

On laisse le mélange dans une température ambiante pour une durée de 10 min, nous obtenons une solution de ZnCl_2 , sa concentration molaire est de 0,1 mol /l.

III.3.4. Procédure de dépôt de couche mince :

Après la préparation de substrat et la solution nous déposons des couches minces par le suivi des étapes suivantes :

On met la solution dans la seringue, ensuite on confirme cette dernière dans sa place dans l'appareil de Spray pyrolyse par le suivi des étapes représentées dans la figure III.3.

Remplacement de l'aiguille de la seringue :

1. Retirer la pompe de la seringue du Platine XY.
2. Détachez les boutons sur la pompe seringue comme indiqué sur la figure.
3. Détachez la seringue de son support.
4. Retirer la buse de la seringue comme dans la figure.
5. Enlevez le support de l'aiguille fournie, comme indiqué dans la figure.
6. L'aiguille peut être remplacée par une nouvelle.

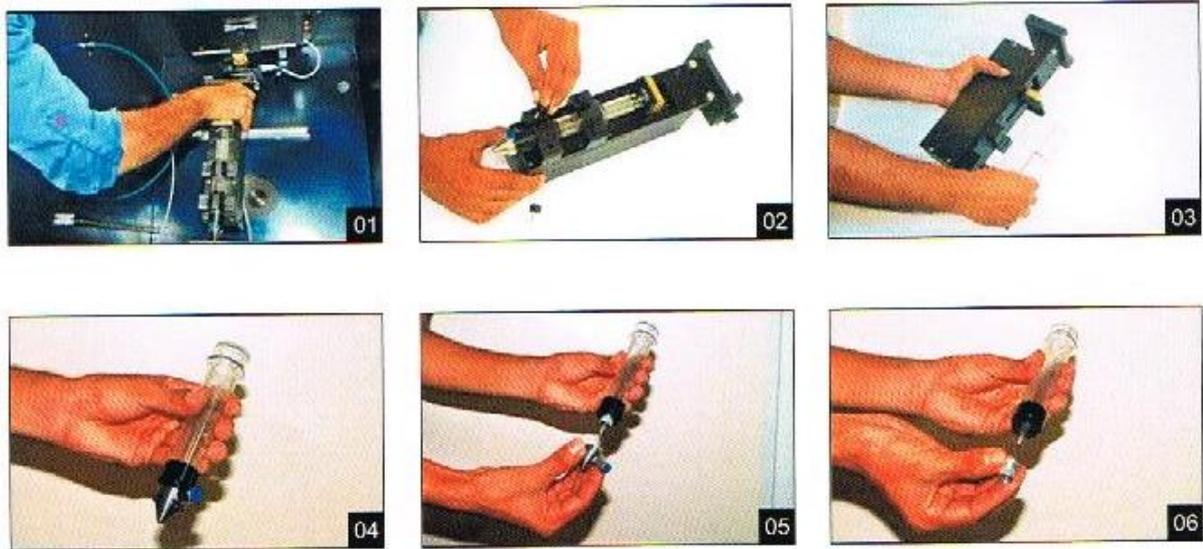


Figure III.3 : Remplacement de l'aiguille de la seringue .

Ensuite on met le substrat de verre sur la surface de chauffage existant dans l'appareil de Spray pyrolyse comme il est représenté dans la figure III.4.a , ensuite on met un morceau d'aluminium au dessus de bord du substrat comme il est représenté dans la figure III.4.b :

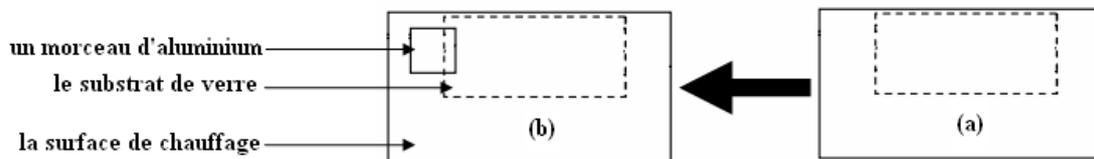


Figure III.4 : la méthode de mise de substrat de verre sur la surface de chauffage et la mise d'un morceau d'aluminium sur le bord du substrat.

Ensuite, on réchauffe le substrat progressivement et lentement de la température ambiante à une température de (350 C°), en utilisant les deux fonctions : (Chauffage) et (Température contrôler) dans le panneau de commande d'appareil de Spray pyrolyse.

Nous fixons la pression en valeur de 1bar, et cela par l'utilisation de la fonction de commande en la pression existant sur la surface de (Le régulateur de pression) raccordé par l'appareil (Spray pyrolyse équipement), ensuite, on détermine la valeur du débit choisie dans la pilote de dispositif de Spray pyrolyse annexer avec l'appareil .

Puis on clique sur (démarrer) dans ce programme, on remarque la sortie des gouttelettes très fines (aérosol) du seringue.

Donc après l'exécution de l'appareil de Spray pyrolyse de la fonction (démarrer) Existe dans le programme annexé avec l'appareil, la seringue commence à pulvériser des gouttelettes très fines sous la forme d'aérosol sur le substrat chaud, cela permet l'activation de la réaction chimique entre les composés d'aérosol sur la surface de substrat, lequel est défini comme réaction endothermique.

Cette interaction s'emploie à déposer l'oxyde de zinc (ZnO) sur la surface de substrat et mettre le reste des composés de l'aérosol sous forme des gaz.

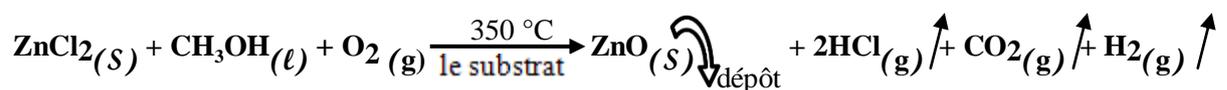
Après l'achèvement du processus de déposition on laisse le substrat refroidi progressivement et lentement jusqu'à ce qu'il atteigne la température ambiante.

III.3.5. Réaction chimique sur le substrat (Dépôt) :

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (350°C), dans des conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface de substrat. Ce phénomène se produit au-dessus d'une certaine température, appelée la température de Leidenfrost [146]. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de la couche fortement adhérente [146].

On note que la réaction de la décomposition, en phase gazeuse, de ZnCl₂ se produisant sur la surface de substrat est une réaction endothermique qui exige des températures relativement élevées pour la réalisation de la décomposition (pyrolyse) des solutions utilisées (gouttelettes) arrivant sur des substrats chauffés [147].

Cette réaction chimique peut se résumer par une équation :



III.4. Caractérisation de dépôt :

Dans cette partie, les différentes caractérisations réalisées sur nos échantillons d'oxyde de Zinc « ZnO » non dopé sont présentées. Les résultats de ces analyses ont permis de déterminer la valeur du débit optimale de dépôt d'oxyde de Zinc « ZnO » pour les applications photo-électrique et la fabrication des senseurs de gaz, par la technique de spray pyrolyse chimique.

Avant les caractérisations structurales, optiques et électriques, nous avons commencé par la vérification de l'une des propriétés importantes pour une couche mince, qui concerne l'interface substrat/dépôt. Il s'agit de l'adhérence de la couche d'oxyde de Zinc « ZnO » sur le substrat [148].

III.4.1. L'adhérence des couches :

L'une des propriétés de base d'un substrat recouvert est l'adhérence de la couche sur le substrat. Il existe plusieurs méthodes pour évaluer la résistance inter-faciale d'une couche sur un substrat : indentation, méthode pull-off, méthode shockwave-loading, méthode du scratch test, méthode Ultra Centrifuge, méthode tape test [148].

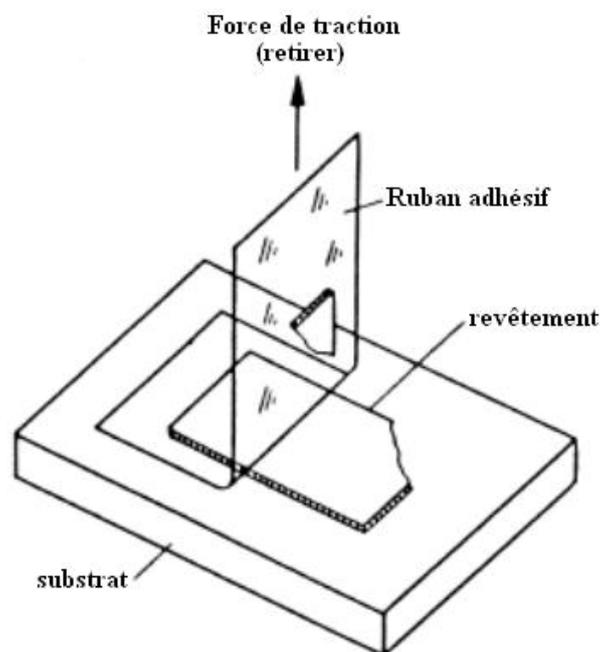


Figure III.5: Schéma de la méthode (Tape Test).

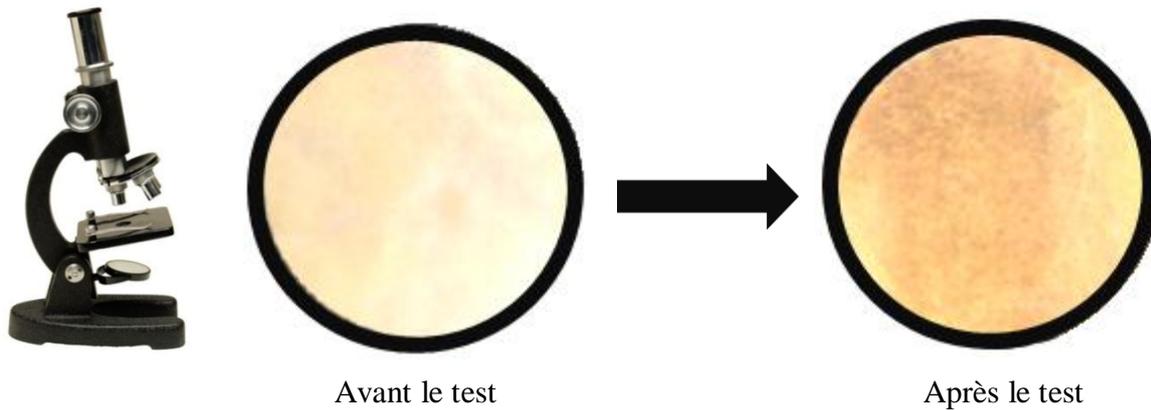


Figure III.6: Micrographies en microscopie optique du (tape test) sur une couche mince de ZnO.

A partir l’allure de la couche avant et après le test pour ces dépôts de ZnO, le résultat est beaucoup satisfaisant et place ce type de la couche dans la catégorie des couches moyennement adhérent[148].

III.4.2. Caractérisations structurales par DRX (Diffraction de rayons X) :

La caractérisation structurale des couches minces de ZnO a été faite à l’aide d’un diffractomètre (mentionnée dans le chapitre II). Les résultats obtenus à l’aide de ce dernier sont illustrés dans la figure III.8 et qui sont comparable à celle de la fiche ASTM représentée sur la figure suivante (figure III.7).

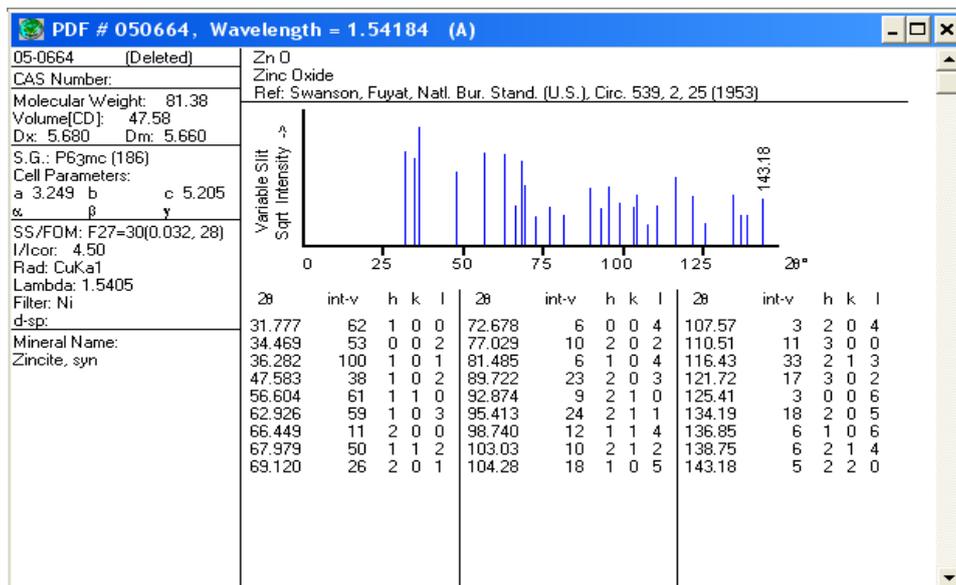


Figure II.7 : la fiche (ASTM) de spectre de diffraction des rayons X (DRX) par une poudre de ZnO pur non dopée et stochiométrique.

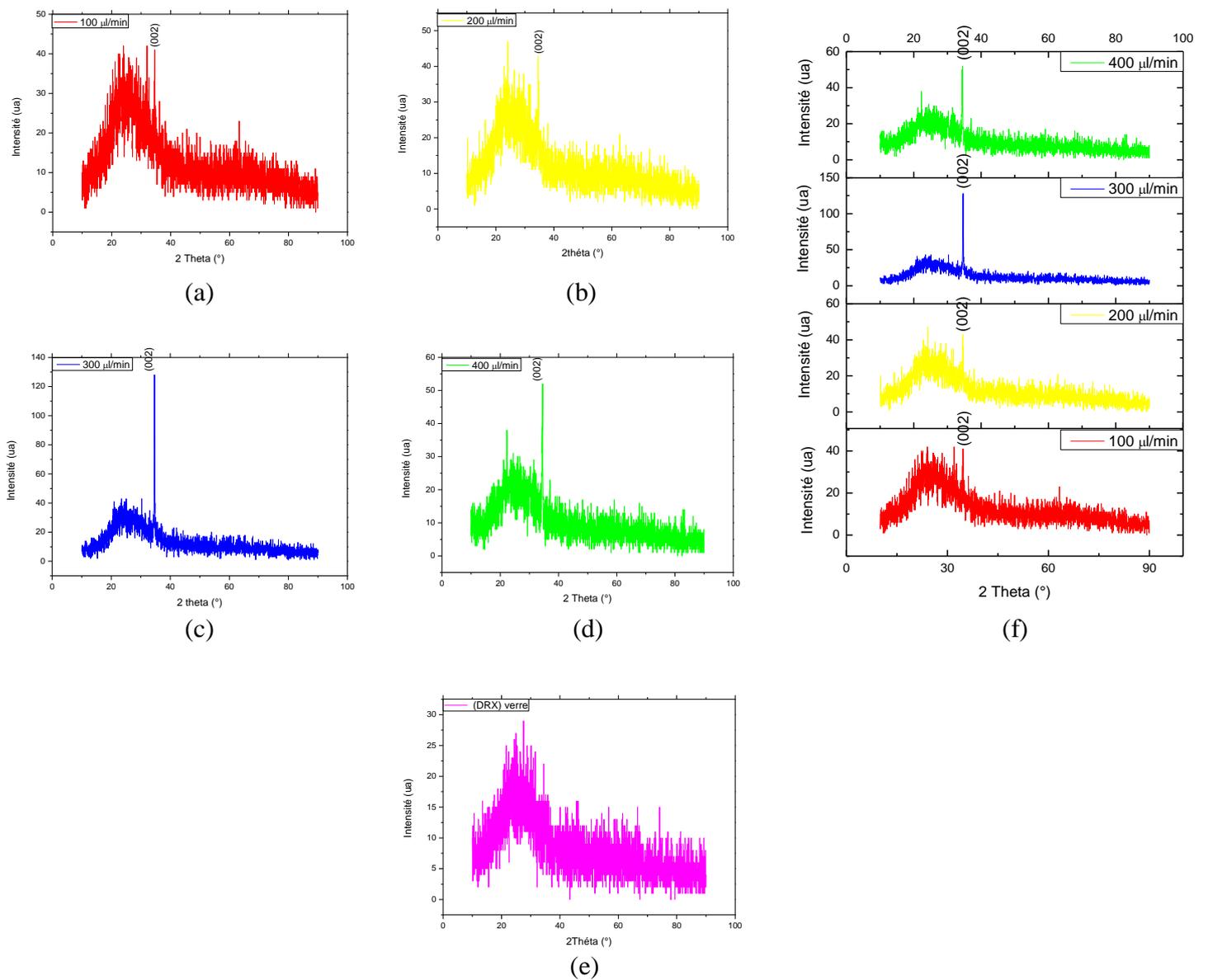


Figure III.8: les spectres de diffraction de rayons X de notre couches minces de ZnO.

Le spectre de diffraction des rayons X de substrat qui est du verre nu, représenté dans la figure III.8.e. on remarque la présence d'une bosse située presque entre les deux valeurs $2\theta=20^\circ$ et $2\theta=30^\circ$, qui discrimine la structure amorphe du verre (bosse du verre) [149].

Les spectres de diffraction des rayons X de nos couches minces représentés dans la figure III.8.a,b,c,d.

D'après la comparaison de ces spectres avec la fiche ASTM d'oxyde de zinc pur (la figure III.7), nous pouvons dire qu'il y a un seul pic dans tous les spectres de diffraction de nos couches minces qui correspondant le plan (002) parallèle de substrat et perpendiculaire sur la direction [002] à des valeurs différentes du 2θ , et proche de la valeur: $34,58^\circ$, qui discrimine

l'oxyde de zinc (ZnO) poly-cristalline d'une structure hexagonale de type (Wurtzite) [118-147]. Et cette petite différence est due dans l'angle de diffraction correspondant au pic du plan (002) à la différence des contraintes issues entre les joints des grains de l'échantillon à l'autre et nous remarquerons qu'il est différent par la différence de la valeur de débit.

Ainsi on remarque que d'après la comparaison des spectres de diffraction des rayons X de nos couches minces avec le spectre de diffraction des rayons X de substrat du verre, que la bosse de verre reste existante dans tous les spectres de diffraction des rayons X de nos couches minces déposées pour chaque valeur de débit.

La figure III.8.a. montre le spectre de diffraction des rayons X de la couche mince déposé pour la valeur de débit 100µl/min, ce spectre montre la prééminence d'une seul pic du plan (002) lors de: $2\theta = 34,66^\circ$.

Les figures III.8.b et III.8.c. représentent les deux spectres de diffraction des rayons X pour les deux couches minces déposées pour le débit 200µl/min et 300µl/min respectivement, on remarque que l'intensité du pic du plan (002) augmente avec l'augmentation de débit, lorsque elle change du 43(u.a) lors de débit de 200µl/min à 128(u.a), lors de débit de 300µl/min, qui prouve que cette augmentation dans le débit améliore le processus de la cristallisation de l'Oxyde de Zinc (ZnO). Donc, lorsque le débit augmente, cela signifie qu'un grand nombre d'atomes s'orienter vers le plan (002) qui correspond à l'énergie favorable pour la formation ou la croissance des cristaux d'Oxyde de Zinc (ZnO) [118-147-150].

Pour le débit de 400µl/min, on remarque que l'intensité de la pic du plan (002) reste clair et elle a une valeur considérable (environ 51.91(u.a)) cependant, elle est inférieure à l'intensité du plan (002) concernant l'échantillon de débit de 300µl/min, et cela est due que la valeur de débit de 400µl/min ne permet pas aux atomes de choisir l'orientation [002] qui correspond à l'énergie favorable pour la formation ou la croissance des cristaux d'Oxyde de Zinc (ZnO) [118]. En conséquent l'incidence ce qu'on appelle le dépôt aléatoire des moléculaires d'Oxyde Zink (ZnO), cela est dû à l'insuffisance de la valeur au moins l'un des autres paramètre qui peuvent se changer dans la technique (spray pyrolyse) et représentée dans (température de substrat, pression, temps de dépôt, distance Bec-substrat et la concentration de la solution) a cause de l'augmentation du nombre des gouttelettes de la solution qui provoquent le dépôt aléatoire des molécules de l'oxyde de zinc (ZnO) [147].

Lors de l'augmentation du débit de 400µl/min ou plus, nous prédirent que l'intensité de pic du plan (002) diminuera pour atteindre l'état amorphe.

Nous concluons de cette discussion que nos couches minces se composent de deux phases, la première aura poly-cristallin et présente une structure hexagonale de type (Wurtzite) et le second est non cristallin (amorphe) et son intensité varie d'un échantillon à l'autre en raison de la différence dans la valeur du débit. Cependant, lorsqu'on se déplace de débit du 100µl/min à 300µl/min l'intensité de la phase cristalline augmente et l'intensité de la phase amorphe diminue, et lorsqu'on se déplace du débit de 300µl/min ou plus, l'intensité de la phase cristalline diminue et l'intensité de la phase amorphe augmente jusqu'à ce que nous arrivons à la phase unique, qui est la phase amorphe.

En fin, on peut dire que la valeur de débit de 300µl/min représente la valeur critique du processus de cristallisation des molécules d'Oxyde de Zinc (ZnO).

III.4.3. Détermination de la taille des grains :

L'exploitation des diffractogrammes (figure III.8.), nous a permis de déduire la taille des grains. Les différentes tailles calculées pour nos échantillons de ZnO sont regroupées dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux de la taille des grains (D).

Ech.	Débit (µl/min)	2θ _{hkl}		θ _{hkl}		λ (nm)	Δθ _{hkl} ou 'FWHM'		Plan (hkl)	D (nm)
		(°)	(rad)	(°)	(rad)		(°)	(rad)		
E1	100	34.66	0.6050	17.33	0.3025	0,154183	0.8640	0,0151	(002)	9.62
E2	200	34.56	0.6032	17.28	0.3016	0,154183	0.2880	0.0050	(002)	29.06
E3	300	34.64	0.6047	17.32	0.3023	0,154183	0.2160	0.0038	(002)	38.25
E4	400	34.46	0.6015	17.23	0.3007	0,154183	0.2880	0.0050	(002)	29.05

La variation de la taille moyenne des grains en fonction du débit de la solution est illustrée dans la figure III.9.

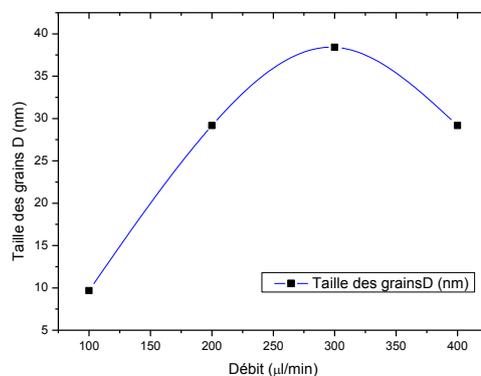


Figure III.9: Taille des grains D en fonction du débit de la solution.

D'après les variations de la taille des grains D en fonction de débit de la solution on remarque que la taille des grains D augmente avec la augmentation de débit de la solution de la valeur du $100 \mu\text{l}/\text{min}$ au $200 \mu\text{l}/\text{min}$, lorsque le changement de valeur 9.66 nm , lors le débit $100 \mu\text{l}/\text{min}$ vers la valeur 29.06 nm Lors le débit $200 \mu\text{l}/\text{min}$, qui prouve que cette augmentation dans le débit améliore le processus de la cristallisation de l'Oxyde de Zinc (ZnO), donc, lorsque le débit augmente, cela signifie qu'un grand nombre d'atomes s'orienter vers le plan (002) qui correspondant à l'énergie favorable pour former ou croissance des cristaux d'Oxyde Zinc (ZnO) [118].

Lors du changement de débit de la valeur de $200 \mu\text{l}/\text{min}$ à la valeur de $300 \mu\text{l}/\text{min}$, on remarque que la valeur de la taille des grains D augmente de la valeur du 29.06 nm jusqu'à 38.25 nm , cela est dû, que pendant le processus de croissance ces couches minces qui se produit un rassemblement des grains et cela par l'absorption des grands grains aux petits grains qui sont en voisinage de ces derniers et qui ont la même orientation [147].

Mais avec l'augmentation de la valeur du débit de $300 \mu\text{l}/\text{min}$ à $400 \mu\text{l}/\text{min}$, nous remarquons que la valeur de la taille des grains diminue jusqu'à ce qu'elle atteigne la valeur 29.05 nm , a cause de l'insuffisance de la valeur de paramètre au moins l'un des paramètres qui peuvent modifié dans la technique de « Spary pyrolyse » et représentée dans (Pression, Température de substrat, temps de dépôt ,la concentration de la solution et distance Bec–substrat) en raison de l'augmentation du nombre de gouttelettes de la solution qui provoquent le dépôt aléatoire moléculaires de l'oxyde de zinc (ZnO) [151-152] .

Lors l'augmentation du débit sur la valeur $400 \mu\text{l}/\text{min}$, nous attendions que l'intensité de pic du plan de diffraction (002) diminue pour se rendre à l'état amorphe, Ainsi, nous attendions également que la taille des grains D diminue aussi jusqu'à ce que nous arrivons à l'état amorphe.

III.4.4. La variation des paramètres de la maille:

Les paramètres de maille (a , b et c) est calculée à partir de la formule de la distance inter-réticulaire d_{hkl} (mentionnée au chapitre II), en utilisant les raies qui apparaît dans chaque échantillon de ZnO . Les différentes valeurs du paramètre de maille de nos échantillons de ZnO sont regroupées dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour Les paramètres de maille

Ech.	Débit ($\mu\text{l}/\text{min}$)	$2\theta_{\text{hkl}}$		θ_{hkl}		λ (nm)	n	d_{hkl} (nm)	c/a	a (nm)	b (nm)	c (nm)
		($^{\circ}$)	(rad)	($^{\circ}$)	(rad)							
E1	100	34.66	0.6050	17.33	0.3025	0,154183	1	0.2587	1.60	0.3233	0.3233	0.5174
E2	200	34.56	0.6032	17.28	0.3016	0,154183	1	0.2595	1.60	0.3243	0.3243	0.5190
E3	300	34.64	0.6047	17.32	0.3023	0,154183	1	0.2589	1.60	0.3236	0.3236	0.5178
E4	400	34.46	0.6015	17.23	0.3007	0,154183	1	0.2602	1.60	0.3252	0.3252	0.5204

Les variations des paramètres des mailles (a, b et c) en fonction du débit est illustrée dans la figure III.10.a et figure III.10.b.

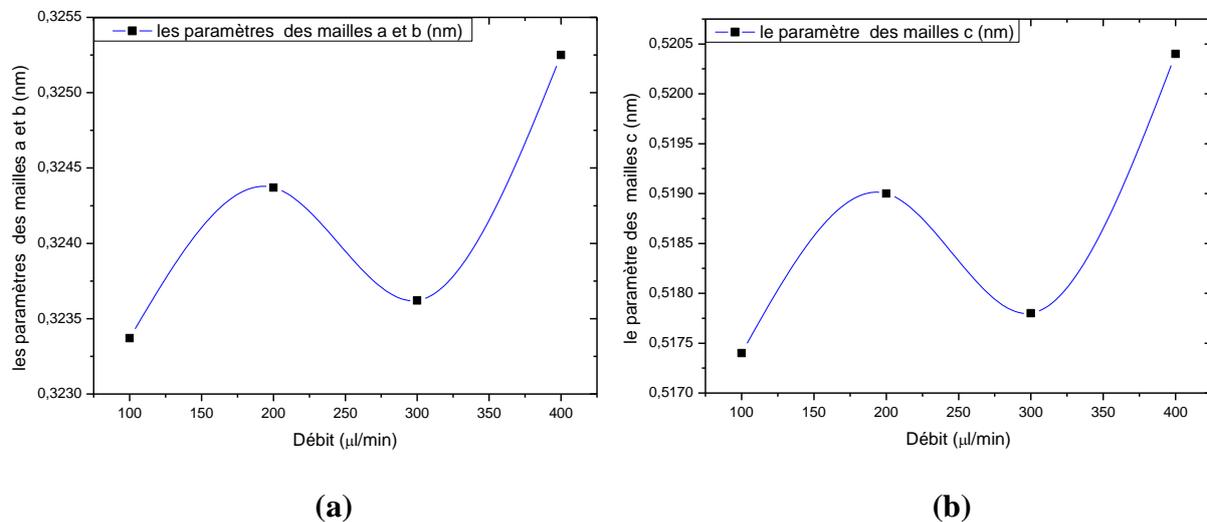


Figure III.10: Les paramètres des mailles (a, b et c) en fonction du débit de la solution.

À travers les courbes des figures III.10.a et III.10.b, nous remarquons que la valeur des paramètres des mailles (a), (b) et (c) augmentent avec l'augmentation du débit, et cela lors du changement de débit de la valeur de 100 $\mu\text{l}/\text{min}$ à la valeur de 200 $\mu\text{l}/\text{min}$. Cela est dû à une diminution des contraintes compressives entre les cristaux (les grains) en raison de la diminution de création des défauts entre les cristaux (les grains), résultant de la diminution du nombre des joints des grains à cause de l'augmentation de la taille des grains (D) par le mécanisme de croissance [147].

Lors du changement de débit de la valeur de 200 $\mu\text{l}/\text{min}$ à la valeur de 300 $\mu\text{l}/\text{min}$, on remarque que la valeur des paramètres des mailles (a), (b) et (c) diminue. Cela est dû à l'augmentation des contraintes compressives entre les cristaux (les grains) en raison de

l'augmentation de la taille des grains (D) par le mécanisme de l'absorption (Absorption des gros grains aux petites grains voisines qui ont la même orientation).

Lors du changement de débit de la valeur de 300 $\mu\text{l}/\text{min}$ à la valeur de 400 $\mu\text{l}/\text{min}$, on remarque que la valeur des paramètres des mailles (a), (b) et (c) augmente pour une autre fois, cela est dû à la diminution de la taille des grains et son retour à la formation par le mécanisme de croissance[152].

Lors de l'augmentation de débit de la valeur 400 $\mu\text{l}/\text{min}$, nous avons prédit que la taille des cristaux (les grains) sera diminuée jusqu'à ce qu'elle atteigne l'état amorphe, par conséquent, nous prédiront aussi que la valeur des paramètres des mailles (a), (b) et (c) diminue jusqu'à ce qu'elle atteigne l'état amorphe, cela est dû à une diminution de la taille des grains formées par le mécanisme de croissance et donc l'augmentation du nombre des cristaux(les grains) qui conduit à l'augmentation du nombre de joints des grains, et donc une augmentation de la création de défauts entre les cristaux (les grains) et donc l'augmentation dans les contraintes compressives entre les cristaux (les grains) qui conduit à une diminution de la valeur des paramètres des mailles (a), (b) et (c).

III.4.5. la variation des contraintes :

A partir de la relation des contraintes σ (mentionnée dans le chapitre II). On a calculé les valeurs des contraintes, les différentes valeurs sont regroupées dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour les contraintes (σ).

Ech.	Débit ($\mu\text{l}/\text{min}$)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{13} (GPa)	C_{33} = $C_{33}^{cristal}$ (GPa)	c (nm)	C_0 (nm)	e_{zz}	C_{33}^{couche} (GPa)	σ (GPa)	$ \sigma $ (GPa)
E1	100	209.7	121.1	105.1	210.9	0.5174	0.5205	0.0060	213.8707	-2.7738	2.7738
E2	200	209.7	121.1	105.1	210.9	0.5190	0.5205	0.0029	211.2223	-1.3139	1.3139
E3	300	209.7	121.1	105.1	210.9	0.5178	0.5205	0.0052	213.2032	-2.4031	2.4031
E4	400	209.7	121.1	105.1	210.9	0.5204	0.5205	0.0002	208.9516	-0.0860	0.0860

La variation des contraintes en fonction du débit de la solution est illustrée dans la figure III.11.

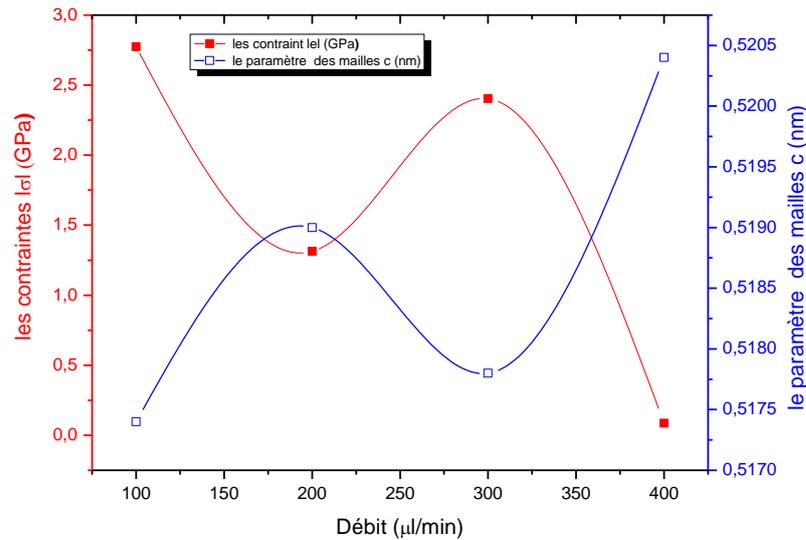


Figure III.11 : La variation des contraintes et le paramètre c en fonction du débit de la solution.

D'après la figure III.11 nous remarquons qu'il existe une diminution de la valeur des contraintes (contraintes internes) en fonction du débit de la solution et cela lorsque le débit change de la valeur 100 $\mu\text{l}/\text{min}$ à 200 $\mu\text{l}/\text{min}$, où elle soit 2,7738 GPa lors de la valeur de débit 100 $\mu\text{l}/\text{min}$, et deviendra 1,3139 GPa, lors de la valeur de débit 200 $\mu\text{l}/\text{min}$, et cela est dû à l'augmentation de la taille des cristaux (la taille des grains) par le mécanisme de croissance, qui mène à une diminution du nombre de joints des grains et donc une diminution de la création des défauts dans les réseaux cristallins (les joints des grains), ces derniers (les défauts) conduit à une diminution de la valeur des contraintes compressives entre les grains et par conséquent l'augmentation dans le paramètre des mailles (c) et cela correspond aux résultats présentés sur la figure III.11[147].

Lors le changement de débit de la valeur de 200 $\mu\text{l}/\text{min}$ à la valeur de 300 $\mu\text{l}/\text{min}$ la valeur des contraintes (contraintes internes) augmente de la valeur 1,3139 GPa à 2,4031GPa, et cela dû à l'augmentation de la taille des cristaux (la taille des grains) par le mécanisme d'absorption (absorption des gros grains aux petits grains voisins qui ont la même orientation). Cet effet permet d'augmenter la création des contraintes compressives puissantes entre les gros grains résultants par le mécanisme d'absorption.

Nous constatons que l'effet de cette absorption qui se produit entre les gros grains et les petits grains voisins, qui ont la même orientation tend sur l'effet de diminution des défauts résultant de la diminution du nombre de joints de grains a cause de l'augmentation de la taille des grains. Pour cela on enregistre l'augmentation dans la valeur des contraintes compressives entre

les grains, donc la valeur de paramètre des mailles (c) augmente, et cela correspond également avec les résultats montrés sur la figure III.11.

Lors le changement de débit de la valeur de 300 $\mu\text{l}/\text{min}$ à la valeur de 400 $\mu\text{l}/\text{min}$ la valeur des contraintes (contraintes internes) diminué de la valeur de 2, 4031 GPa à la valeur du 0,0860 GPa, Cela est dû à une diminution de la taille des cristaux (la taille des grains) et son retour à la formation par le mécanisme de croissance, Alors, on enregistre encore une augmentation dans la valeur de paramètre des mailles (c).

Lors l'augmentation du débit de la valeur 400 $\mu\text{l}/\text{min}$ ou plus, nous avons prédit une diminution de la taille des grains, donc on va prédire aussi l'augmentation de la valeur des contraintes (σ) et la diminution de la valeur du paramètre des mailles (c).

Cela est dû à l'augmentation du nombre des grains en raison de la diminution de taille des grains, et donc une augmentation du nombre de joints de grains, qui conduisent à une augmentation de la création des défauts entre les joints des réseaux cristallins (les joints de grains), ces derniers (les défauts) conduisent à une augmentation de la valeur des contraintes de compressive entre les grains, ce qui provoque la diminution de la valeur du paramètre des mailles (c) [148].

III.4.6. Caractérisations optiques par spectroscopie UV-Visible :

III.4.6.1. Spectres de transmittance :

La caractérisation optique de nos couches minces de ZnO a été faite par la spectroscopie UV-VIS (université de Eloued) dont la gamme spectrale de longueur d'onde de 200 nm jusqu'à 900 nm. Cette spectroscopie qui donne la transmittance en fonction de longueur d'onde. Les courbes de transmittance de nos échantillons de ZnO sont illustrées dans la figure III.12.

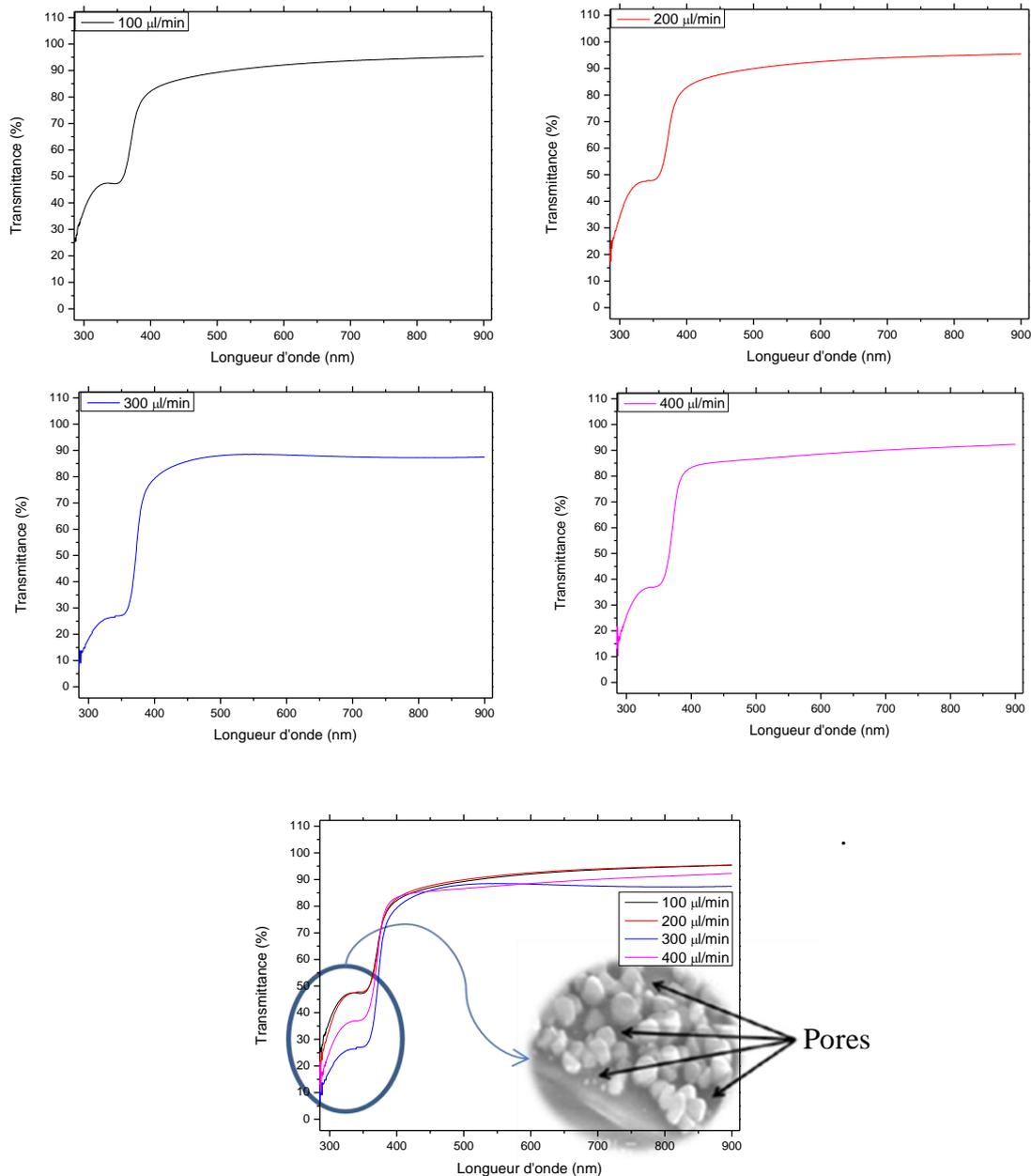


Figure III.12: Spectres de transmittance de nos couches de ZnO.

D'après la figure III.12, on remarque que les valeurs transmittance de nos couches minces préparés d'Oxyde de Zinc dans le domaine visible, changent entre les limites de l'intervalle (80 %, 95 %), Ainsi on remarque dans les deux échantillons d'oxyde de zinc qui sont préparés pour les débits 100 μl/min et 200 μl/min portent la même valeur de la transmittance dans le domaine visible, cela est due à cause des faibles épaisseurs. Comme on remarque aussi dans les deux échantillons préparés pour les débits 300 μl/min et 400 μl/min les valeurs de la transmittance sont proches et beaucoup moins que les valeurs des deux premiers échantillons. Cela est due à l'augmentation de l'épaisseur selon (loi de Beer-Lambert) [153].

Nous indiquons également que pour la qualité de la surface de la couche et pour la taille des grains un rôle dans la diminution de la dispersion ce qui entraîne l'augmentation de transmittance[147].

Lors de l'augmentation du débit de la valeur 400 $\mu\text{l}/\text{min}$ ou plus, nous prédirons que la transmittance sera diminuée jusqu'à ce que nous arrivons à l'état amorphe, où il y aura une augmentation soudaine et qui commence à diminuer elle aussi avec une augmentation du débit selon (loi de Beer-Lambert) cela à cause de l'augmentation de l'épaisseur des couches minces de ZnO[147].

Nous indiquons que dans ce cas, et avant d'arriver à l'état amorphe, la transmittance diminue à cause de deux effets ou peut être trois:

- 1- L'effet de l'épaisseur[153].
- 2- La dispersion de la lumière à cause de la différence de la qualité de la surface de la couche. la taille des grains[147].
- 3- La dispersion de la lumière à cause de la différence de la taille des grains [147].

Mais après l'arrivée à l'état amorphe, la transmittance diminue à cause d'effets ou peut être deux:

- 1- L'effet de l'épaisseur selon (loi de Beer-Lambert) [153].
- 2- La dispersion de la lumière à cause de la différence de la qualité de la surface de la couche [147].

Et d'après la figure III.12, d'après l'apparition de la bosse de transmittance, nous pouvons conclure que l'épaisseur de nos couches minces soit petite et poreuse (contient des pores) [148].

Nous remarquons aussi que l'intensité de la bosse de transmittance varie d'un échantillon à l'autre, ce qui signifie que l'épaisseur des couches minces de nos échantillons et le nombre de pores existents varient d'un échantillon à l'autre [148].

III.4.6.2. La variation de l'énergie de gap (E_g) et le désordre (E_{00}) :

On a calculé les valeurs de l'énergie de gap et le désordre (Energie d'Urbach) à partir des relations précédentes (mentionnées dans le chapitre II), regardez la figure III.13 et la figure III.14 .

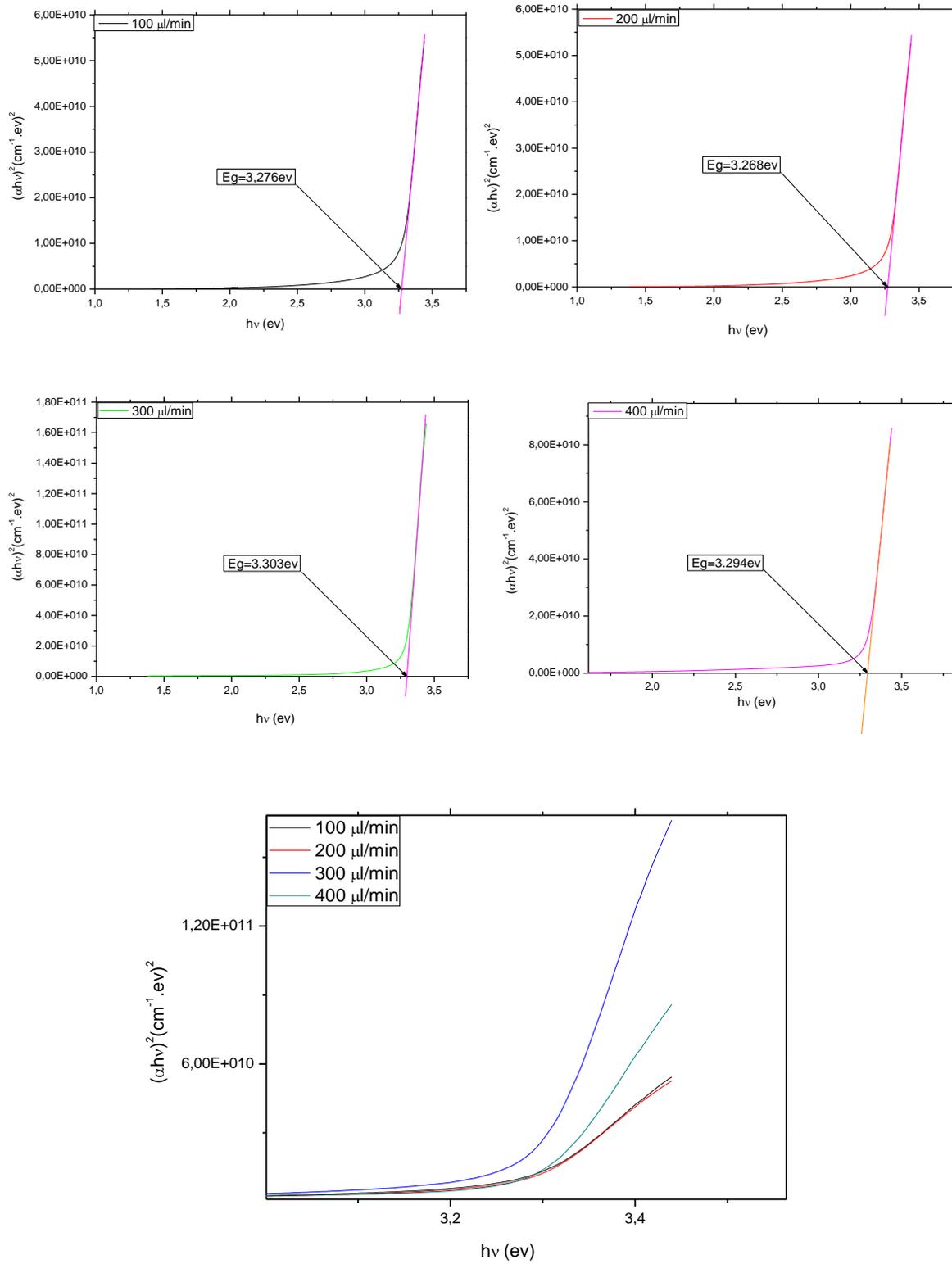


Figure III.13: la méthode de calcul de l'énergie de gap de nos couches de ZnO

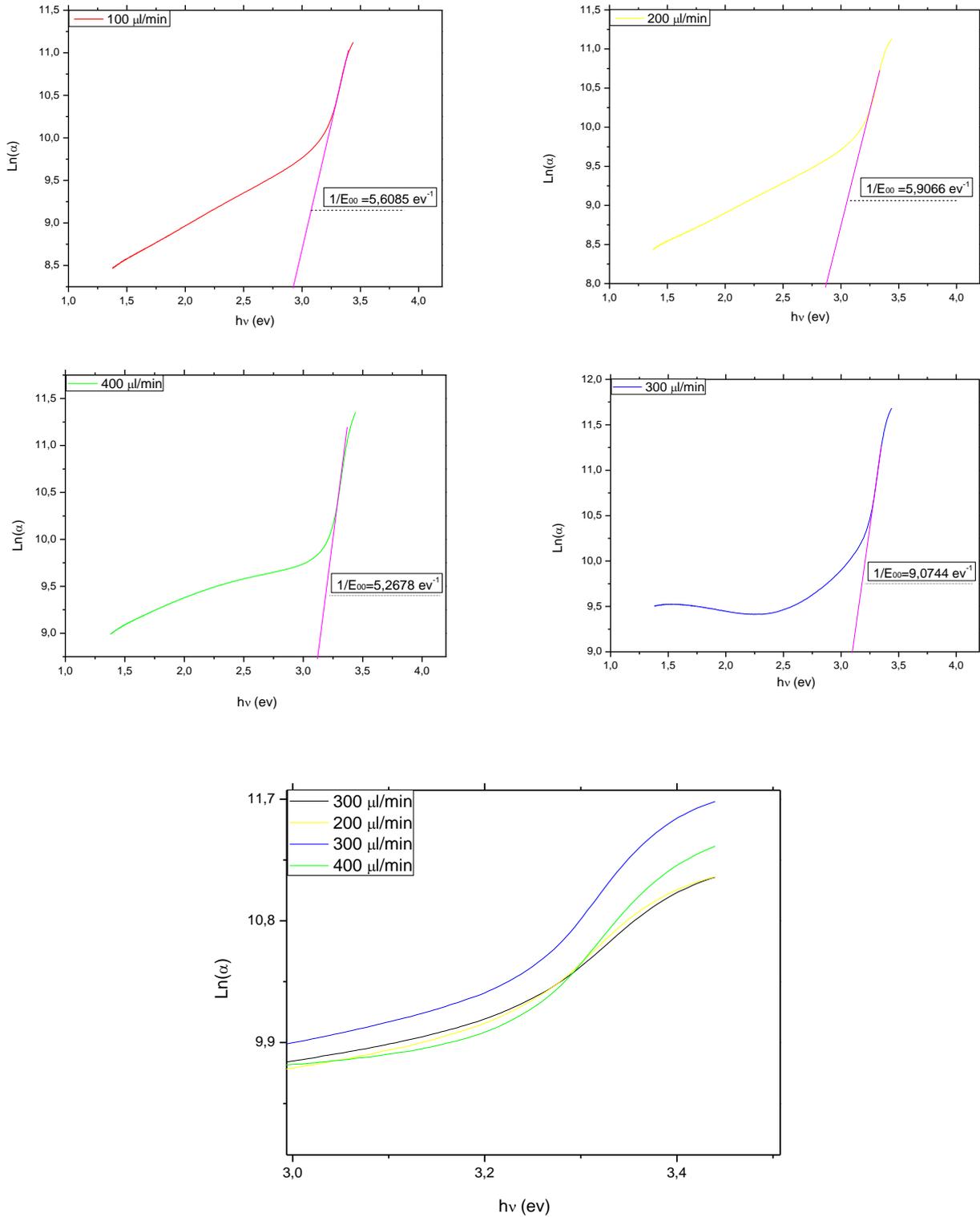


Figure III.14: la méthode de calcul de l'énergie d'urbach (le désordre) de nos couches de ZnO.

La figure III.15 montre la variation de l'énergie de gap et le désordre en fonction du débit de la solution.

Comme cela est bien connu, que les variations de l'énergie de gap de ZnO pur, correspondent inversement avec la taille moyenne des grains [154-155]. Cependant, la raison principale est l'augmentation de nombre des porteurs libres dans la matière semi-conductrices en raison de l'augmentation des défauts [147-148-156-157], savoir ; des défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers), des défauts linéaires (dislocations et sous joints de grains) ou des défauts plans (macles, joint de grains).

La figure III.15 montre la variation de l'énergie de gap et le désordre en fonction du débit de la solution.

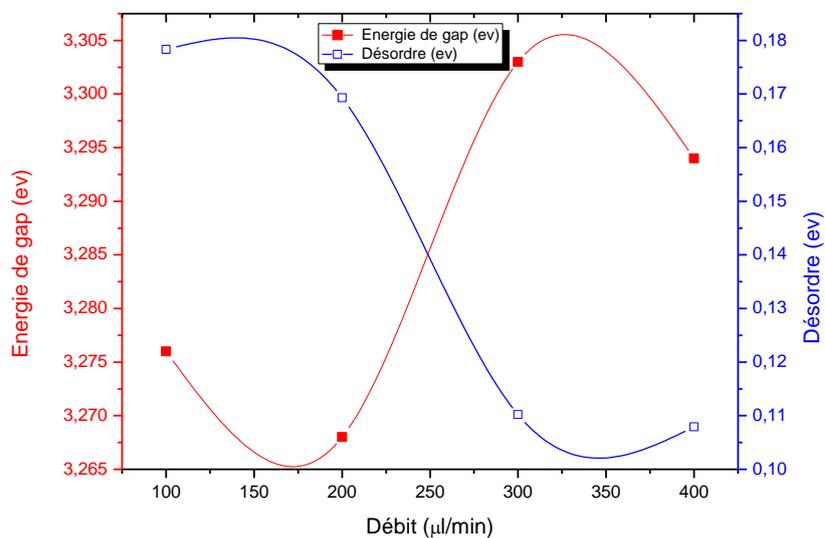


Figure III.15: Variation de l'énergie de gap et le désordre en fonction du débit de la solution de nos couches de ZnO.

À travers la figure III.15 et lors de l'augmentation du débit de la valeur de 100 µl/min à la valeur de 200 µl/min, on remarque une diminution dans le gap énergétique (Eg) de la valeur 3,276 eV à la valeur de 3,268 eV et cela est due à l'augmentation de la taille des grains par le mécanisme de croissance et donc une diminution du nombre des grains, ce qui conduit à une diminution du nombre de joints de grains qui conduisent à une diminution des défauts et par conséquent une diminution du nombre de porteurs libres. Et selon l'effet de « Burstein-Moss » [151-155-156], les porteurs libres (les électrons) qui existent dans la bande de conduction commencent à diminuer du plus haut niveau moléculaire inoccupé à un niveau moléculaire inoccupé inférieur (LUMO), ce qui conduit à une diminution dans le gap énergétique (Eg).

La cause de cette diminution dans le nombre des électrons libres est la diminution de la présence d'atomes de zinc dans les positions interstitiel ou la diminution dans les lacunes d'oxygène dans les couches de ZnO [156].

Lors du changement de débit de la valeur de 200 $\mu\text{l}/\text{min}$ à la valeur de 300 $\mu\text{l}/\text{min}$, on remarque une augmentation dans l'énergie de gap (E_g) de la valeur 3,268 eV à la valeur de 3,303 eV et cela est due à l'augmentation de la taille des grains par le mécanisme d'absorption (absorption des gros grains aux petits grains voisins qui ont la même orientation), ce qui conduit à une augmentation des défauts et par conséquent une augmentation du nombre de porteurs libres. Et selon l'effet de « Burstein-Moss » [151-155-156], ces porteurs libres (les électrons) commencent à se rassembler dans les zones inoccupées existant dans la bande de conduction du plus haut niveau moléculaire inoccupé à un niveau moléculaire inoccupé inférieur, ce qui conduit à une augmentation dans le gap énergétique (E_g).

La cause de cette augmentation dans le nombre des électrons libres est l'augmentation de la présence des atomes de zinc dans les positions interstitiel ou bien augmentation dans les lacunes d'oxygène dans les couches ZnO [156].

Lors du changement de débit de la valeur de 300 $\mu\text{l}/\text{min}$ à la valeur de 400 $\mu\text{l}/\text{min}$, on remarque une diminution dans le gap énergétique (E_g) de la valeur 3,303 eV à la valeur de 3,294 eV et cela est due à la diminution des porteurs libres (les électrons) à cause de la diminution des défauts, par suite de la diminution de la taille des grains et son retour de la formation par le mécanisme d'absorption à la formation par le mécanisme de croissance. Ceci, comme nous l'avons mentionné précédemment dans le premier cas par l'effet de « Barstein_Moss » ce qui conduit à une diminution dans le gap énergétique (E_g) [151-155-156].

Lors de l'augmentation du débit de la valeur de 400 $\mu\text{l}/\text{min}$ ou plus, nous prédirons que la taille des grains sera diminuée, jusqu'à l'arriver à l'état amorphe et donc nous attendons aussi que le gap énergétique sera augmenté jusqu'à l'arriver à la valeur de débit où le gap diminue, à cause de l'augmentation excessive des défauts [148].

On remarque également d'après la figure III.15 que le désordre (énergie d'urbach) varie inversement au sens de variation de courbe du gap énergétique, et cela lorsque le débit varie de la valeur 100 $\mu\text{l}/\text{min}$ à la valeur de 400 $\mu\text{l}/\text{min}$.

Enfin, d'après ces résultats nous concluons que le gap énergétique dans un semi-conducteur non dopé (ZnO pur) n'est pas significativement affecté par les défauts structuraux, soit ponctuels, linéaires ou planaires, et contrairement pour le gap énergétique des semi-conducteurs dopés (ZnO dopé), qui est affecté d'une façon radicale et cela est cohérent avec les recherches publiées [147-148-150-157].

III.4.6.3. La variation de l'indice de réfraction :

Les valeurs de l'indice de réfraction sont calculées à partir la relation de Ravindra et al[170,171], (mentionné dans le chapitre II). La variation de l'indice de réfraction en fonction du débit de la solution est illustrée dans la figure III.16.

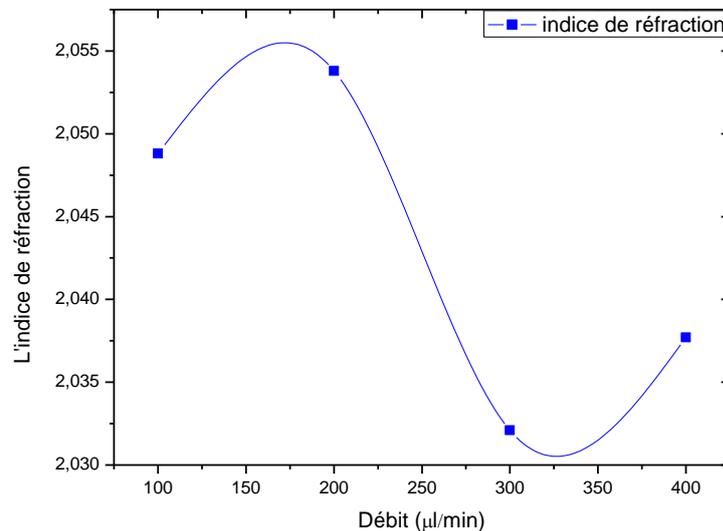


Figure III.16: l'indice de réfraction en fonction du débit de la solution de nos couches de ZnO.

Nous remarquons que les valeurs de l'indice de réfraction varient d'une façon non-monotone mais avec des valeurs très proches (presque égaux). Lorsqu'elles changent dans l'intervalle (2.0321-2.0538), cette petite différence est due à l'effet de la différence d'épaisseur de nos couches minces préparées de l'Oxyde de Zinc [157], et à des changements dans les valeurs de dispersion à cause des changements dans la taille des grains et la qualité de la surface de la couche [148].

On remarque aussi que les valeurs de l'indice de réfraction de nos couches minces sont proches aux valeurs de l'indice de réfraction de ZnO dans les recherches publiées [158, 159,160].

III.4.7. Caractérisations électriques par la technique des quatre pointes :

La caractérisation électrique de nos couches minces préparés de l'oxyde de Zinc (ZnO) fait par l'appareil de quatre points (concernant l'université de Biskra). "C4S4 –Point Probe Head" qui on utilise avec lui l'appareil (2400 Source Meter) de la Compagnie "KEITHLEY" comme une source de courant et l'appareil (2182 NANOVOLTMETER) de la compagnie "KEITHLEY", pour mesurer la tension de Sortie.

Montage expérimental représenté dans la figure III.17.

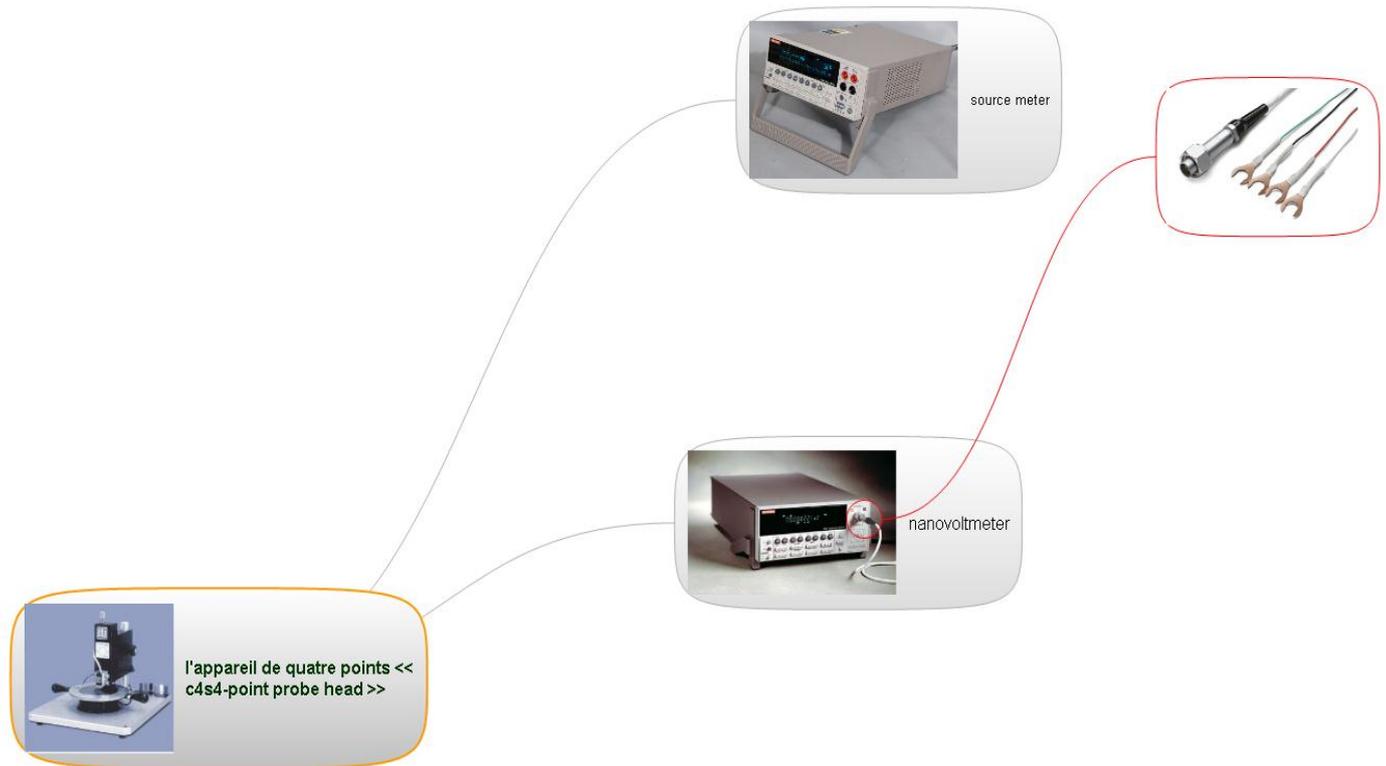


Figure III.17: Montage expérimental utilisée dans la technique des quatre pointes.

Les résultats obtenus sont montrés dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour de la résistivité et de la conductivité.

Ech.	Débit (µl/min)	I (mA)	V (v)	R _S (Ω)	L (cm)	W (cm)	e (cm)	R (Ω)	ρ (Ω.cm)	σ (Ω.cm) ⁻¹
E1	100	30	0.74	111.798	2	2	0.0001	111.798	111.798x10 ⁻⁴	89.446
E2	200	30	0.77	116.330	2	2	0.0001	116.330	116.330x10 ⁻⁴	85.961
E3	300	30	0.71	92.158	2	2	0.0001	92.158	92.158x10 ⁻⁴	108.509
E4	400	30	0.62	93.668	2	2	0.0001	93.668	93.668x10 ⁻⁴	106.759

Les courbes des variations de résistivité et de conductivité en fonction de débit de solution représentés sur la figure III.18.

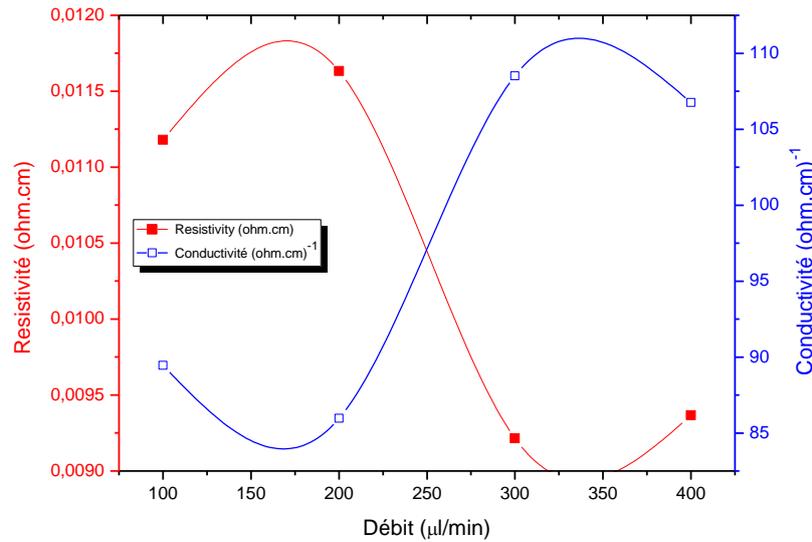


Figure III.18: La variations de résistivité et de conductivité en fonction de débit de solution.

Lors le débit change de la valeur de 100 µl/min à la valeur de 200 µl/min, on Remarque une augmentation dans la résistivité et cela est dû à une diminution de Porteurs libres car dus en raison de la diminution des défauts du fait de l'augmentation de la taille des grains par le mécanisme de croissance (Diminution du nombre d'atomes de zinc existent dans les positions interstitielles ou augmentation dans les lacunes d'oxygène dans les couches de ZnO) [147-148]. Ce qui conduit à une diminution des électrons libres dans la matière semi-conducteurs, ce qui conduit à une augmentation dans la résistivité et donc une diminution de la conductivité [147-148].

Lors le débit change de la valeur de 200 µl/min à la valeur de 300 µl/min, on remarque une diminution dans la résistivité et cela est dû à une augmentation de Porteurs libres car gratuits dus en raison d'augmentation des défauts du fait de l'augmentation de la taille des grains par le mécanisme de l'absorption (absorption des gros grains de petites grains voisins qui ont la même orientation), (augmentation du nombre d'atomes de zinc existent dans les positions interstitielles et Les lacunes d'oxygène augmentent dans les couches de ZnO) [147-148]. Cela conduit à une augmentation des électrons libres dans la matière semi-conducteurs, ce qui conduit à une diminution de la résistivité ainsi que une augmentation dans la conductivité.

Cette diminution de la résistivité est également due à une diminution des nombres des Barrières et les pièges de porteurs libres car existent entre les grains en raison de l'augmentation de la taille des grains, Ce qui conduit à une diminution du nombre de joints de grains qui fonctionnent Comme des barrières entre les grains de porteurs libres car [147].

Lors le débit augmente de la valeur de 300 $\mu\text{l}/\text{min}$ à la valeur de 400 $\mu\text{l}/\text{min}$, on remarque une augmentation dans la résistivité et cela est dû à une diminution dans la taille des grains et son retour à la conformation par le mécanisme de croissance donc une augmentation dans le nombre des grains qui résulte une augmentation du nombre des joints des grains qui fonctionnent comme des barrières contre le transport et comme des pièges de porteurs libres car, en tant que des positions des défauts [147].

Lors l'augmentation de débit sur la valeur 400 $\mu\text{l}/\text{min}$, on attend une augmentation dans la résistivité et cela est dû à une diminution dans la taille des grains conformés par le mécanisme de croissance, ce qui conduit à une augmentation du nombre de joints des grains et donc une augmentation des barrières et les pièges de porteurs libres car entre les grains, qui entravent la circulation des porteurs, et qui se traduit par une augmentation de résistivité et donc une diminution de la conductivité.

On indique que la variation de l'épaisseur a une grande importance dans la commande des valeurs de la résistivité ce qui nous rend capable à commander dans la conductivité. Cependant, malgré si on varie les valeurs de l'épaisseur de nos couches minces d'Oxide de Zinc pur la conductivité reste faible et insuffisante pour les applications photovoltaïques et photoélectriques. Alors, il faut doper nos couches mince jusqu'on obtient des bonnes propriétés électriques (une conductivité élevé).

Remarque :

Les résultats des caractérisations optiques et électriques sont calculés en considérant l'épaisseur de tous les échantillons constants et égaux à 1 μm en raison du manque des équipements.

Conclusion générale

Notre étude a porté sur la déposition et la caractérisation des couches minces de l'oxyde de zinc élaborées par la technique de spray pyrolyse.

Dans ce travail nous avons élaboré une série de couches minces de ZnO. Et nous avons étudié l'influence du débit de la solution sur les propriétés structurales, optiques et électriques, la caractérisation des couches nous a ramené à porter les conclusions suivantes :

- Pour les valeurs de débit dans l'intervalle [100 $\mu\text{l}/\text{min}$, 400 $\mu\text{l}/\text{min}$], les couches minces polycristallin présentent une structure hexagonale de type (Wurtzite) avec orientation favorable est perpendiculaire sur le plan (002).
- La taille des grains est variée avec le débit de la solution entre 9,62 nm et 38,25 nm.
- Les paramètres de maille a et b est varié entre 0,3233 nm et 0,3252 nm et c est varié entre 0,5174 nm et 0,5204 nm (proche de ZnO massif).
- Les valeurs de transmittance des couches minces de ZnO entre 80 % à 95 % dans le domaine visible.
- La largeur de la bande interdite est variée avec le débit entre 3,268 eV et 3,303 eV.
- L'énergie d'Urbach (le désordre) est variée avec le débit de la solution entre 0,1079 eV et 0,1783 eV.
- Les valeurs de l'indice de réfraction de nos couches sont situées entre 2,0321 et 2,0538.
- la conductivité est varié entre 85,961 ($\Omega.\text{cm}$)⁻¹ et 108,509 ($\Omega.\text{cm}$)⁻¹.

Finalement, on peut déduire que la meilleure valeur du débit de la solution est 300 $\mu\text{l}/\text{min}$ selon les meilleures propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (la cristallinité, la transmittance et la conductivité), mais elles ne sont pas suffisantes pour les applications photovoltaïques et photo-électriques. Cela est dû à cause des propriétés électriques (conductivité) de l'oxyde de zinc pur qui sont moyennes. C'est pour ça on doit doper les couche de ZnO jusqu'à l'obtenons des bonnes propriétés électriques (Haute conductivité).

Bibliographies

- [1] P.F. Gerhardinger and R.J. McCurdy, Thin Films for Photovoltaic and Related Device Applications, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 426, Pittsburg, p. 399, (1996).
- [2] K. Daoudi « Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel », Thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon 1, (2002).
- [3] J. Garnier, « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2009).
- [4] A.J. Freeman et al, MRS Bulletin, 25, p. 45-51, (2000),.
- [5] K. Numera, Nature , 432, p. 488-491, (2004).
- [6] D.G. Baik et al, Thin Solid Films, 354, P. 227- 231, (1999).
- [7] S. Fay et al, Solar Enegy Materials & Solar Cells, 86, p. 385-397, (2005).
- [8] H. Bo et al, Superlattices and Microstructures, 46, p. 664-671 ,(2009).
- [9] K.D. Schierbaum et al, Sensors and Actuators B, 3, p. 205-214, (1991).
- [10] B.S. Jeong et al , «Conductivity in transparent anatase TiO₂ films epitaxially grown by reactive sputtering deposition», Solid-State Electronics 47, p. 2275–2278, (2003).
- [11] J. Garnier, « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques», Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris, (2009).
- [12] D. Lambe et al, Thin solid films 518 , p.1222-1224, (2009).
- [13] G. Gordon, MRS Bulletin, 25, p. 52-57, (2000).
- [14] Y. Saadeddin, thèse université Bordeaux I, (2009).
- [15] M. Matsuoka, Japanese Journal of Applied Physics, 10 , p. 736-746, (1971).
- [16] P.T. Erslev et al, Journal of Non-Crystalline solids, 354, p. 2801-2804, (2008).

- [18] A.J. Freeman et al, MRS Bulletin, 25, p. 45-51, (2000).
- [19] B.J. Lokhande and M.D. Uplane, Structural, optical and electrical studies on spray deposited highly oriented ZnO films, Applied Surface Science, 167(3), p. 243-246, (2000),.
- [20] J. Ye, S. Gu, S. Zhu, S. Liu, W. Liu, X. Zhou, L. Hu, R. Zhang, Y. Shi, and Y. Zheng, Comparative study of diethylzinc and dimethylzinc for the growth of ZnO, Journal of Crystal Growth, 274(3-4), p. 489-494, (2005).
- [21] M.E. Fragala and G. Malandrino, Characterization of ZnO and ZnO:Al films deposited by MOCVD on oriented and amorphous substrates, Microelectronics Journal, 40(2), p. 381-384, (2009).
- [22] A.KHAN, thèse de doctorat , université de grenoble, (2006).
- [23] O. BOUSSOUM, Mémoire de magister, université mouloud mammeri Tizi- Ouzou, (2011).
- [24] K. Laga, «Etude et réalisation du semi conducteur Transparent SnO₂ par APCVD. Application Photovoltaïque ». Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou,, (2003).
- [25] K. BADEKER, , Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds», Ann. Phys, p22, 749, (1997).
- [26] J. GARNIER, Thèse de Doctorat , école Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris, (2009).
- [27] D. VAUFREY, Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures.
- [28] G. Jérôme, « Elaboration de couches minces d'oxyde transparents conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques ». Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Paris, (2009).
- [29] K. Afzal, « Synthèse de Cuprates de Strontium (SrCu₂O) par MOCVD comme couche mince d'oxyde transparent conducteur de type P ». Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, (2011).
- [30] O. Boussoum, « Etude de l'effet d'une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium ». Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011).

- [31] M. Madani, « réalisation des couches antireflets dans les cellules solaires à couches minces ». Mémoire de Magister, Université Abou-Baker Belkaid de Tlemcen, (2006).
- [32] L. Remmache, « Silicium poreux passivé par des nitrures et des oxydes de silicium. Application aux revêtements anti réfléchissants». Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2011).
- [33] F. Ynineb, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) ». Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, (2010).
- [34] J. Garnier « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2009).
- [35] I. Stambolova, K. Konstantinov, *Materials Chemistry and Physics*, 63, p. 104-108,(2000).
- [36] S.T. Shishiyanu, T.S. Shishiyanu., *Sensors and Actuators B*, 107, p. 379-386, (2005).
- [37] A. Salehi, M. Gholizade, *Sensors and Actuators B*, 89, p. 173-179, (2003).
- [38] T. Miyata, T. Hikosaka, T. Minami, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 69(1), p. 16-21, (2000).
- [39] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 3(2), p. 147-155, (1991).
- [40] C. Jie, G. Xin-shi., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 55, p. 323-329, (1998).
- [41] P. Jin, L. Miao, *Applied Surface Science*, 212-213, p. 775-781, (2003).
- [42] Z. Peng, Y. Wang, Y. Du, D. Lu, and D. Sun, *Journal of Alloys and Compounds*, 480(2), p. 537-540, (2009).
- [43] G.A. Niklasson and C.G. Granqvist, *Journal of Materials Chemistry*, 17(2), p. 127- 156, (2007).
- [44] D.R. Rosseinsky and R.J. Mortimer, *Advanced Materials*, 13(11), p. 783-793, (2001).
- [45] P.R. Somani and S. Radhakrishnan, *Materials Chemistry and Physics*, 77(1), p. 117- 133, (2003).
- [46] T.J. Coutts, D.L. Young, and X. Li, *MRS Bulletin*, 25(8), p. 58-65, (2000).

- [47] R. Azouani, « Elaboration de nouveaux nanomatériaux photo catalytiques actifs sous rayonnement visible », Thèse de Doctorat, Université Paris 13, (2009).
- [48] B. J. Baliga, «Power Semiconductor Device Figure of Merit for High-Frequency Applications». Rev. IEEE Electron Device Letters, Vol.10, N0.10,p. 455-457, (1989).
- [49] G. Jérôme, « Elaboration de couches minces d'oxyde transparents conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques ». Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Paris, (2009).
- [50] Aktaruzzaman, A.F., Sharma, G.L., Malhotra, L.K., Electrical, optical and annealing characteristics of ZnO:Al films prepared by spray pyrolysis, Thin Solid Films 198 (1-2), p. 67-74, (1991).
- [51] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, D. C.Paine, Conducting Oxides for Photovoltaics, MRS Bulletin, vol. 32, (2007).
- [52] F.Ynineb, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », Mémoire de Magister en Physique, Univ-Mentouri- Constantine, (2010).
- [53] 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).
- [54] A. Hafdallah, Etude du Dorage des couches minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique. Mémoire de magister, Université de Constantine,(2007).
- [55] S.K. Singh, S. Basu, Mater. Chem. Phys. 20 ,p. 381-396, (1988).
- [56] A. Dutta, S. Basu, Mater. Chem. Phys. 34, 41, (1993).
- [57] Dr J.Y. Haggège, Technologie generale, Support de cours, Institut Supérieur des Études Technologiques de Rad`es Département de Génie Électrique, (2003)
- [58] Jean-Louis Santaller, Guy Chichignoud, Bernard Ferrand, Guy Feuillet, François Levy, Claude Calvat, Gérard Basset, Maurice Couchaud, Alain Basset. CEA , LETI , DOPT, Croissance de monocristaux de ZnO: état de l'art, Journée thématique INP Grenoble – Minatec Cristallogenèse Haute Température: Application aux semiconducteurs grand Gap, (2007).

- [59] I. Saadeddin, "Preparation and characterization of new transparent conducting oxides based on SnO₂ and In₂O₃: ceramics and thin films", thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2007).
- [60] N. Ito, Y. Sato, P.K. Song, A. Kaijio, K. Inoue, Y. Shigesato, *Thin Solid Films*, p. 99-496, (2006)
- [61] W. Siefert, *Thin Solid Films* p. 121-275, (1984).
- [62] D.P., Norton ; Y.W., Heo ; M.P., Ivill ; K., Ip ; S.J., Pearton ; M.F., Chisholm ; T., Steiner *Mater. Today* 7, p. 34, (2004).
- [63] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç ; *journal of applied physics* 98. 041301, (2005).
- [64] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Vol. 5, Masson & Cie, Paris, (1962).
- [65] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, *Phys. Rev.B*, 61, 15019, (2000).
- [66] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, *App. Surf. Sci.* 167 p.243-246, (2000).
- [67] Van Heerden, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, *Materials Science and Engineering B103*, p. 9-15, (2003).
- [68] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, *Material Chemistry and Physics* 80 ,p. 438-445, (2003).
- [69] I. Vurgaftman and J. R. Meyer. Band parameters for nitrogen-containing semiconductors. *J. Appl. Phys*, 94 ,3675, (2003) .
- [70] S. L. Chuang and C. S. Chang. k.p method for strained wurtzite semiconductors. *Phys. Rev. B*, 54 ,2491, (1996).
- [71] W. R.L. Lambrecht, A. V. Rodina, S. Limpijumnong, B. Segall, and B. K. Meyer. Valence-band ordering and magneto-optic exciton _ne structure in ZnO. *Phys. Rev. B*, 65 ,075207, (2002).
- [72] G. Bastard. *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*. Les éditions de physique, (1992).
- [73] D. G. Thomas. The exciton spectrum of zinc oxide. *J. Phys. Chem. Solids*, 15 , 86, (1960).

- [74] B. Gil, A. Lusson, V. Sallet, S. A. Said-Hassani, R. Triboulet, and P. Bigenwald. Strain-fields effects and reversal of the nature of the fundamental valence band of ZnO epilayers. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40 ,1089, (2001).
- [75] C. Klingshirn. ZnO : from basics towards applications. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 244, 3027, (2007).
- [76] A. Ashra_ and C. Jagadish. Review of zincblende ZnO : stability of metastable ZnO phase. *J. Appl. Phys.*, 102, 071101, (2007) .
- [77] Landolt-Börnstein. Numerical data and functional relationship in science and technology, Vol. III/17a et Vol. III/17b. Springer, Berlin, (1982).
- [78] C. F. Klingshirn. *Semiconductor Optics*, volume 45. Springer, (1997).
- [79] A. Mosbah, « élaboration et caractérisation de couches mince d'oxyde de zinc », Thèse doctorat, de Univ. Mentouri Constantine, (2009).
- [80] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975).
- [81] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 165, 348, (1999) .
- [82] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Cryst. Res. Technol*, 35 , 193, (2000) .
- [83] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, *App. Phys. Lett*, 80 , 3518, (2002) .
- [84] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31 ,71, (1998) .
- [85] D. Vaufrey, « Optimisation de structures ITO , semiconducteurs organiques », Thèse de doctorat de l'école centrale de lyon», (2003).
- [86] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li and J. Xu, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B*169, 59, (2000).
- [87] U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc, *Journal of Applied Physics*, 98, 041301, (2005).
- [88] Özgür Ü ; Y.I. Alivov ; C. Liu ; A. Teke ; M.A. Reshchikov ; M.A. Dogan ; V. Avrutin ;S.J. Cho ; H. Morkoc *J. Appl. Phys* 98, 041301_1, (2005).

- [89] J.P. Monsier ; S. Chakrabarti ; B. Doggett ; E. McGlynn ; M.O. Henry ; A. Meaney Pro. SPIE. 6474, 64740I, (2007).
- [90] V. Srikant, D.R. Clarke, J. App. Phys., 83, 5447, (1998).
- [91] K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, Thin solid films 1, 102, (1986).
- [92] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, p-Type ZnO Layer Formation by Excimer Laser Doping, physica status solidi b, , 911, p. 229- 232, (2001).
- [93] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, Phys. Rev.B, 61 15019, (2000).
- [94] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, Thin Solid Films, 386, 267, (2001).
- [95] T.L.Chu, S.S.Chu, Solid-State Electronics, 38, 533, (1995).
- [96] De la torre Y Ramos J. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, (2003).
- [97] J. Nishino, Shigeo Ohshio, and Kiichiro Kamata, J. Am. Ceram. Soc, 75,p. 3469-72, (1992).
- [98] I. Wuled Lengooro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, Jpn. J. Appl. Phys,p. 288–290, (1998).
- [99] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000-1156. IEEE, (1991).
- [100] G.C. Bond, "Heterogeneous catalysis, Principale and Applications", second edition (Oxford) ,(2002).
- [101] J.M. Davidson, C.H. Lawrie, K. Sohail. Ind. Eng. Chem. Res. 34,p. 2981–2985, (1995).
- [102] G. Gordillo, and C. Calderon, Adv. Mat. Sci & Tech. 70,p. 2230–2234, (1997).
- [103] T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, J. Am. Chem. 57,p. 2850–2854, (1953).
- [104] M.C. Markham, M.C. Hanan, S.W. Evans., J. Am. Chem. Soc. 76,p. 820–823, (1954).

- [105] H. Yoshiki, K. Hashimoto, A. Fujishima, J. Electrochem. Soc. 142,p. 428–432, (1995).
- [106] Y. Iida, AIST Today 3, p. 14–17, (2003).
- [107] Z. SOFIANI, Thèse de doctorat, Université d'Angers - Université d'Ibn Tofail, (2007).
- [108] S.Uthanna, T.K.Subramanyam, B. Srinivasulu and G.M. Rao; optical mater. 19, p. 461-469, (2002).
- [109] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert and D. Ferrand, Science 287, 1019, (2000).
- [110] N. Kiyoshi, H. Tanoaka, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32, p. 2333-2336,(1993).
- [111] S. Yasutaka, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32, p. 2183-2187, (1993).
- [112] A. Bouhalouane, « Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW », Mémoire de magister, université des science et de la technologie d'Oran, (2003).
- [113] L. Baghriche, Mémoire de magister, Université de Constantine,(2006).
- [114] A.S. Perl, Am. Ceram.Soc. Bull., 73, 140, (1994).
- [115] K. Mukae, Ceramic Bulletin, 66, 1329, (1987).
- [116] A. Mosbah, «Elaboration et caracterisation de couches minces d'oxyde de zinc », Thèse de Doctorat, UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE, (2009).
- [117] K. Zine Ali, Mémoire de magister, Université Houari Boumediene Alger, (2003).
- [118] N. Bouhssira, «Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc par Evaporation», Mémoire de magister, Universite Mentouri – Constantine, (2005).
- [119] K. L. Chopra. S. Major, D. K. Panday, Thin Solid Films.p. 102-105, (1983).
- [120] C.M. Lampert. Energy Mater,p. 6-11, (1981).
- [121] M.Boubeche, «Molarity effect on the properties of indium oxide thin films deposited by ultrasonic spray technique »,mémoire de master en physique, univ- Med Khaider Biskra, (2010).
- [122] S.Guitouni, « Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray », mémoire de magister univ- Mentouri- Constantine, (2010).

- [123] N. Nakamura, H. Nakagawa, K. Koshida, M. Niiya, Proceeding of the 5th International Display workshops, 511, (1998).
- [124] W.S. Hu, Z.G. Liu, S.N. Zhu, Q.Q. Xu and D. Feng, Z.M. Ji, J. Phys. Chem. Solids, 58, 953, (1997).
- [125] J. L. Vossen and W. Kern (eds.), Thin Film Processes, Academic Press, New York, (1978).
- [126] Y. JIANG, Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur, These de Doctorat, Université de Paris-Sud, Centre D'orsay, (1992).
- [127] J. Hirunlabh, S. Suthateeranet, K. Kirtikara and Ralph D. Pynn, Thammasat Int. J. Sc.Tech.,Vol.3,No.2, July, (1998).
- [128] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, Materials Letters 57,p. 573-579, (2002).
- [129] P. Scherrer,Gottinger Nachr, 2, 98, (1918).
- [130] M. Othmane, « Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse ultrasonique», Mémoire de Magister, univ – Med Khaider -Biskra, (2010).
- [131] M. Othmane, Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique, Magister thesis, Mohamed kheider University ,Biskra, 2010.
- [132] A. Taabouche, « Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser», mémoire de magister, Université Mentouri Constantine, (2007).
- [133] A. Moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc- Application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse de doctorat, Université blaise pascal, (2004).
- [134] M. Aljerf, Propriété Mécaniques des Verres Métalliques ; Mise en Forme et Applications, Thèse de doctorat, Univ de Grenoble,(2011).
- [135] S.MENAKH, Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO, mémoire de master, Mentouri University, Constantine, 2010.
- [136] R. Swanepoel, J. Phys. E: Sci Instrum 16,1214, (1983).
- [137] S. BULOUE, Synthèse de couches minces de SiCN par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde. Caractérisation du procédé et des films élaborés dans le

- mélange N₂/Ar/CH₄/H₂/ hexaméthylidisilazane ,Thèse de Doctorat, Univ de Nancy, (2010).
- [138] A.Khan, ((Synthèse de Cuprates de Strontium (SrCu₂O) par MOCVD comme couche mince d'oxyde transparent conducteur de type P)),Tèse de doctorat, Univ de Grenoble, (2011).
- [139] McCarthy, G. Welton, J. Powder Diffraction, 4, 156, (1989).
- [140] N.M. Ravindra, V.K. Srivastava, Infrared Phys. 19, 603, (1979).
- [141] V.P. Gupta, N.M. Ravindra, Phys. Stat. Sol. B 100, 715, (1980).
- [142] D.K. Schroeder, Semiconductor Material and Device Characterization, Wiley 1990.
- [143] A. Dussaigne, Etude des Couches Minces, Notice de TPA, Ecole de polytechnique fédérale de Lausanna,(2005).
- [144] R. Singh, K. Rajakanan, D. E. Brodie and J. H. Morgan, IEEE Transaction on electron devices, Vol. ED 27(4), p.656, (1980).
- [145] I. Irodov, Problème de physique général, ed. Mir- Moscou, (1983).
- [146] K. Haga, M. Kamidaira, Y. Kashiwaba, T. Sekiguchi, and H. Watanabe, Journal of Crystal Growth, 77 ,p. 214-215 ,(2000).
- [147] S.RAHMANE, « élaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron».Thèse de Doctorat, Université Mohamed Kheider – Biskra, (2008).
- [148] T. Abdelaziz, «Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray». Mémoire de Magister, Université Mohamed Kheider – Biskra, (2013).
- [149] S. Laghrib et al, Revue des Energies Renouvelables ,Vol. 10 N°3,p. 357 – 366, (2007).
- [150] M.Menssor, Revue «المجلة الاردنية للفيزياء». n° 02, P. 89 - 103, (2012).
- [151] B. Youcef, «L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique». Mémoire de fin d'étude en Master, Université Mohamed Kheider – Biskra,p.49, (2013).
- [152] A.Tiburcio-Silver, J.C.Joubert et M. Labeau, Thin Solid Films, 197 ,p. 195-214 ,(1991).

- [153] Caglar, M., Caglar, Y. and Ilican, S., Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 8(5), 1867 ,(2006).
- [154] Pesika N S, Stebe K J, Searson P C Determination of the particle size distribution of quantumnanocrystals from absorbance spectra. Adv. Mater. 15:,p.1289–1291, (2003).
- [155] A. Mosbaha, S. Abeda, N. Bouhssira , M.S. Aida , E. Tomasella , Materials Science and Engineering B 129 ,p.144–149, (2006).
- [156] H.Abdelkader et al, Revue « Nature & Technologie ». n° 06, P. 25 - 27, (2012).
- [157] M. krunks, EnnMellikov, Thin solid films 270 ,P.33-36, (1995).
- [158] S.Ilican, M.Caglar, Y. Caglar, Materials Science-Poland, Vol. 25, No. 3, (2007).
- [159] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975).
- [160] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348,165, (1999).

ملخص

تأثير تدفق المحلول على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) الموضوعة بواسطة تقنية التحلل الكيميائي الحراري

قمنا في هذا العمل بتحضير شرائح رقيقة من أكسيد الزنك النقي (ZnO) على مسند من الزجاج باستخدام تقنية التحلل الكيميائي الحراري. حيث تم تغيير التدفق من القيمة $100 \mu\text{l}/\text{min}$ إلى القيمة $400 \mu\text{l}/\text{min}$ بالخطوة $100 \mu\text{l}/\text{min}$ و تثبيت باقي الوسائط المتمثلة في الضغط و درجة حرارة المسند و تركيز المحلول و مدة التوضيع (الترسيب) و المسافة التي تفصل بين المرذاذ و المسند. من أجل دراسة تأثير معدل تدفق المحلول على خصائص الشرائح الرقيقة، قمنا باستخدام عدة تقنيات للتشخيص مثل انعراج الأشعة السينية لتحديد الخصائص البنيوية و مطياف الأشعة فوق البنفسجية و الأشعة المرئية من أجل تحديد الخصائص الضوئية و تقنية الأربع نقاط لتحديد الخصائص الكهربائية. حيث تبين من خلال نتائج انعراج الأشعة السينية أن الأغشية متعددة البلورات ذات بنية سداسية من نوع (Wurtzite) مع اتجاه مفضل عمودي على المستوى (002) و مقاس الحبيبات يتغير من القيمة $9,6269 \text{ nm}$ إلى $38,2522 \text{ nm}$ مع وجود إجهادات ضاغطة بين الحبيبات تتغير من القيمة $0,0860 \text{ GPa}$ إلى $2,7738 \text{ GPa}$ تعمل على إحداث تشوه لثابت الشبكة البلورية « C » فيتغير من القيمة $0,5174 \text{ nm}$ إلى القيمة $0,5207 \text{ nm}$. كما بينت نتائج دراسة الخصائص الضوئية بأن نفاذية الشرائح تتغير في المجال المرئي من % 80 إلى % 95 و أن الفاصل الطاقى المباشر يتغير من القيمة $3,268 \text{ eV}$ إلى $3,303 \text{ eV}$ مع وجود فوضى (عشوائية) تتغير من $0,1079 \text{ eV}$ إلى $0,1783 \text{ eV}$ ، كما وجد أيضا من خلال علاقة رافيندرا بأن قيم قرينة الانكسار تكون متقاربة و تتغير من القيمة $2,0321$ إلى $2,0538$. أما بالنسبة إلى دراسة الخصائص الكهربائية فقد أعطت قيم مقبولة بالنسبة لنقلية أكسيد الزنك النقي و التي تتراوح بين $85,961 (\Omega.\text{cm})^{-1}$ و $108,509 (\Omega.\text{cm})^{-1}$.

Abstract

The effect of flow rate of the solution on the properties of thin films of zinc oxide deposited by spray pyrolysis

In this work, we have prepared thin films of pure zinc oxide (ZnO) on a glass substrate using the technique of chemical spray pyrolysis. When the flow rate has been changed from the value of $100 \mu\text{l}/\text{min}$ to the value of $400 \mu\text{l}/\text{min}$ by the step of $100 \mu\text{l}/\text{min}$ by fixing the other parameters that are (pressure, deposition time, substrate temperature, distance Bec_substrat and concentration of the solution). To study the effect of flow rate of the solution on the properties of thin films, using different characterization techniques such as X-ray diffraction to determine the crystallographic properties and UV visible spectroscopy to determine the optical properties and the technique of four points to determine the electrical properties. It was found from the results of X-ray diffraction (XRD) that polycrystalline films of hexagonal structure of the type (Wurtzite) with a favorable direction, perpendicular to the plane (002), the grain size change from the value of $9,6269 \text{ nm}$ to the value of $38,2522 \text{ nm}$ with the existence of compressive constraints between the grains that are changed from the value of $0,0860 \text{ GPa}$ to the value of $2,7738 \text{ GPa}$, which cause a deformation of the mesh parameter « C » therefore it changes from the value of $0,5174 \text{ nm}$ to the value of $0,5204 \text{ nm}$. The results of the study of the optical properties showed that the transmittance of films exchange in the visible area from 80 % to 95 % and that the directed energetic gap exchange value from the $3,268 \text{ eV}$ to $3,303 \text{ eV}$ with the presence of a disorder changing from $0,1079 \text{ eV}$ to $0,1783 \text{ eV}$. It was also found from the relation of Ravindra that the values of the refractive index is near and varied from the value of $2,0321$ to the value of $2,0538$. As regards the study of the electrical properties, it gave acceptable values for the conductivity of the pure Zinc oxide which are found between $85,961 (\Omega.\text{cm})^{-1}$ and $108,509 (\Omega.\text{cm})^{-1}$.

Résumé

L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'Oxyde de Zinc déposée par Spray pyrolyse

Dans ce travail, nous avons préparé des couches minces d'oxyde de zinc pur (ZnO) sur un substrat de verre en utilisant la technique de spray pyrolyse chimique. Lorsque le débit a été changé de la valeur de $100 \mu\text{l}/\text{min}$ à la valeur de $400 \mu\text{l}/\text{min}$ par le pas de $100 \mu\text{l}/\text{min}$ en fixant les autres paramètres qui sont (pression, temps de dépôt, température de substrat, distance Bec_substrat et la concentration de la solution). Afin d'étudier l'effet de débit de la solution sur les propriétés des couches minces, en utilisant des différentes techniques de caractérisation, telles que la diffraction des rayons X afin de déterminer les propriétés cristallographiques et la spectroscopie UV visible afin de déterminer les propriétés optiques et la technique de quatre points afin de déterminer les propriétés électriques. Il a été constaté d'après les résultats de diffraction des rayons X (DRX) que les couches poly cristalline d'une structure hexagonale du type (Wurtzite) avec une direction favorable, perpendiculaire sur le plan (002), la taille des grains change de la valeur de $9,6269 \text{ nm}$ à la valeur de $38,2522 \text{ nm}$ avec l'existence des contraintes compressives entre les grains qui se changent de la valeur de $0,0860 \text{ GPa}$ à la valeur de $2,7738 \text{ GPa}$, qui provoquent une déformation du paramètre des maille « C » par conséquent il se change de la valeur de $0,5174 \text{ nm}$ à la valeur de $0,5204 \text{ nm}$. Les résultats de l'étude des propriétés optiques ont montré que la transmittance des couches change dans le domaine visible de 80 % à 95 % et que le gap énergétique directe change de la valeur $3,268 \text{ eV}$ à la valeur $3,303 \text{ eV}$ avec la présence d'un désordre varie de $0,1079 \text{ eV}$ à $0,1783 \text{ eV}$. On trouve également d'après la relation de Ravindra que les valeurs de l'indice de réfraction sont proches et varient de la valeur $2,0321$ à la valeur $2,0538$. En ce qui concerne l'étude des propriétés électriques, elle a donné des valeurs acceptables de la conductivité de l'Oxyde de Zinc pur qui se situe entre $85,961 (\Omega.\text{cm})^{-1}$ à $108,509 (\Omega.\text{cm})^{-1}$.