

REPUBLIQUE ALGERIENE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed kheider-Biskra



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

Département Sciences de la Matière

Filière de Physique

N° d'ordre :

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **Magister en Physique**

Option :

Physique des Matériaux

Par

Othmane Mohamed

Thème :

*Dépôt et caractérisation des couches minces
d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique*

Soutenue le : ... /... /2010 devant la commission d'examen

Jury :

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

DEDICACES

A mes chers parents

A toute ma famille

A mes amis «en particulier Fouad»

Pour tous les bons moments passés ensemble qui ont rendu

cette thèse tellement plus agréable

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**, Maître de Conférences 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.

Il m'est aussi très agréable de remercier Monsieur **A.ZERARKA**, Professeur à l'université de Biskra, qui me fait l'honneur de présider le jury de mémoire.

Mes remerciements les plus élogieux **A.CHALLA**, Professeur à l'université de Biskra, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

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

Mes remerciements les plus élogieux à **S. RAHMANE**, Maître de conférences à l'université de Biskra, il m'a principalement encouragé à travers ses orientations, ses conseils et d'avoir accepté de faire partie du jury.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **M.S. AIDA**, Professeur à Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri-Constantine. Ces quelques lignes sont insuffisantes à exprimer ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a témoignée, pour l'attention jamais relâchée qu'il a porté mon travail.

Il m'est aussi très agréable de remercier Monsieur **N.ATTaf**, Maître de conférence à Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri-Constantine.

Je tiens vivement à exprimer mes remerciements à mes camarades **Lehraki Nadia** et **Fouad Bouaichi** pour l'aide précieuse qu'elle n'a cessé de m'apporter tout le long de ce travail à travers ses conseils et son soutien.

Je tiens également à exprimer mes remerciements aux membres du laboratoire de recherche de Couches mines de l'Université de Biskra.

Je tiens aussi à remercier toutes les personnes qui ont collaborés pour caractériser nos matériaux : **D. Ouarda, H. Abdelkader, Abdellatif**.

Je tiens à remercier tous (tes) mes amis (es) qui m'ont aidé de loin ou de près dans la réalisation de ce travail: **F.Guttaf, A.Othman, R.Baissa**.

Sommaire

Dédicaces.....	i
Remerciement.....	ii
Sommaire.....	iii
Introduction	1
Chapitre I: Couches minces d'Oxyde de Zinc et techniques des dépôts	
Introduction	3
I. Quelques méthodes de dépôt des couches minces de ZnO	3
I.1 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	3
Définition.....	3
I.1.1. Evaporation.....	3
I.1.1.1. Evaporation réactive.....	3
I.1.1.2. Evaporation directe à deux étapes	4
I.1.2. Pulvérisation cathodique	4
Principe	4
I.1.2.1. magnétron DC.....	5
I.1.2.2. pulvérisation Radio Fréquence : Sputtering	5
I.1.2.3. Pulvérisation réactive	7
I.1.2.4. Ablation laser.....	8
Principe	8
I.2. Dépôt en phase vapeur (Chemical vapor deposition CVD)	9
I.2.1. Principe et conditions d'expérience.....	9
I.2.2. Technique de Spray CVD.....	9
I.3. Les oxydes transparents conducteurs (TCO).....	11
I.3.1. Définition d'un OTC	11
I.3.2. Choix d'un OTC	12
I.3.3. Rapport des matériaux transparents conducteurs.....	13
I.4. L'oxyde de zinc (ZnO).....	16
I.4.1. Le choix du ZnO.....	16
I.4.2. Le choix de procédé	16
I.4.3. Bibliographiques de propriétés de ZnO	16
I.4.3.1. Propriétés cristallographiques	16
I.4.3.2. Propriétés électriques	18
I.4.3.3. Propriétés optiques et luminescence du ZnO.....	19

I.4.4. Les avantages principaux de ZnO	20
I.4.5.Applications optoélectroniques	20
I.5. conclusion	21

Chapitre II : Réalisation et caractérisation des dépôts

Introduction	22
II.1. Montage expérimental utilisé.....	22
II.2. Conditions expérimentales.....	23
II.3. Procédure expérimentale	24
II.3.1. choix du substrat de dépôt	24
II.3.2. Préparation des substrats	24
II.3.3. Préparation de la solution.....	24
II.3.4. procédure de filme.....	25
II.3.5. Les paramètres expérimentaux	26
II.4. Génération des gouttelettes.....	26
II.5. Techniques de Caractérisation	27
II.5.1. Muser structurale	27
II.5.1.1. Diffraction de rayon X	27
II.5.1.2. Taille des gains.....	29
II.5.1.3. La contrainte	29
II.5.1.2. Microscope électronique à balayage.....	31
II.5.1.2. 1 Mesure d'épaisseur par MEB.....	32
II.5.2. Mesure optique	32
II.5.2.1. la spectroscopie (UV-VIS)	32
II.5.3. mesures électriques.....	37
II.5.3.1. technique de deux pointes.....	37
II.5.3.1.1. Mesure de la conductivité.....	39
II.5.3.2. La mesure par effet Hall	39
II.6. Conclusion.....	42

Chapitre III : Résultats et discussions

Introduction	43
III.1. Variation de la température.....	43
III.1.1. Taux de croissance	43
III.1.2. Propriétés structurales	44

III.1.2.1. la taille de grains	45
III.1.2.2. les contraintes	46
III.1.3. Propriétés électriques.....	47
III.1.3.1 La conductivité	47
III.1.3.2. La mesure par effet Hall	49
III.1.4. Propriétés optiques.....	49
III.1.4.1. Mesure du gap optique.....	50
III.1.4.2. Le désordre	51
III.1.4.3. L'indice de réfraction	52
III.2. Variation de la molarité	53
III.2.1. Taux de croissance.....	53
III.2.2. Propriétés structurelles.....	53
III.2.2.1. la taille des grains	55
III.2.2.2. les contraintes.....	55
III.2.4. Propriétés électriques.....	56
III.2.5. Propriétés optiques	57
III.2.5.1. Mesure de gap optique	57
III.2.5.2. Le désordre	59
III.2.5.3. L'indice de réfraction.....	59
III.3.Conclusion.....	59
Conclusion générale	60
Références.....	62

Introduction :

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

Ces matériaux, ont été déposés en couches minces à l'aide d'une technique de Spray pyrolyse ultrasonique, méthode simple et économique. l'objectif de cette thèse est de développer les outils nécessaires pour réaliser des couches minces de TCO à partir d'une technique de Spray pyrolyse Ultrasonique.

Les couches minces sont de plus en plus utilisées dans des applications innovantes, d'une part dans l'industrie du verre et des céramiques et d'autre part dans l'industrie des polymères.

Dans ce contexte, des avancées ont été faites dans le domaine de cellule solaire.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). La non-toxicité et l'abondance sur la Terre de ses composants font de lui un candidat idéal comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin.

La technique de dépôt spray pyrolyse ultrasonique permet d'obtenir des couches de ZnO rugueuses et donc diffusant de façon efficace la lumière qui les traverse. Ce haut pouvoir diffusant des couches de ZnO permet de rallonger le chemin que la lumière parcourt dans la cellule solaire, et donc d'augmenter l'absorption optique et le courant photogénéré dans la cellule.

Ce travail de mémoire étudie en détails les couches minces d'Oxyde de Zinc déposé par la technique spray pyrolyse ultrasonique; l'objectif de cette mémoire est de développer les outils nécessaires pour réaliser des couches minces de ZnO à partir d'une technique de Spray pyrolyse Ultrasonique.

Nous avons étudié l'influence de la température et l'influence de la molarité de la solution sur les propriétés des couches d'oxyde de zinc, nous avons réalisé deux séries d'échantillons que nous avons caractérisées sur le niveau optique, structural, et électrique.

Pour répondre à cette problématique, nous avons entrepris une démarche commençant par l'étude de ces dépôts dans un réacteur réalisé par nos soins puis confirmé ces résultats dans un réacteur industriel. La présentation de ces résultats est exposée selon trois

chapitres distincts :

Dans le premier chapitre, nous créons une présentation suffisamment générale des propriétés de l'oxyde de zinc et de ses applications sous forme de couches minces.

Le deuxième chapitre est consacré à la description de montage expérimentale utilisé, préparation des substrats et la solution utilisé pour les dépôts et les méthodes de caractérisations des couches minces de ZnO.

Le troisième chapitre étudie en détail la croissance des couches de ZnO sur un substrat de verre et aussi nous avons consacré l'impact des variations des divers paramètres de dépôt sur les propriétés structurelles, électriques (conductivité), et optiques (transparence) des couches de ZnO. Les paramètres de dépôt qui sont variés sont des différentes molarités, et la température du substrat.

Chapitre I

Couches minces d'Oxyde de
Zinc et techniques des dépôts

Introduction :

Ce chapitre est consacré aux méthodes de dépôt dans le domaine de couches minces. D'après les procédés de dépôt en détaillant les propriétés générales du matériau ZnO <<oxyde de zinc >>. Nous parlerons de sa structure cristallographique, sa structure électronique des bandes et ces propriétés optiques. A la fin du chapitre, nous résumerons Les avantages principaux d'oxyde de Zinc et leurs applications technologiques en couches minces

I. Quelques méthodes de dépôt des couches minces de ZnO

Nous décrivons brièvement ces méthodes et nous mentionnons aussi leurs limitations relatives au dépôt de ZnO.

I.1 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Définition:

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

- la création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules).
- le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat.
- le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche [1].

I.1.1. Evaporation:

I.1.1.1. Evaporation réactive:

Le chauffage de l'évaporation formé du matériau composé à haute température provoque souvent une décomposition partielle ou totale de la molécule. On observe généralement dans la couche déposée une perte de l'élément le plus volatil surtout si celui-ci est un gaz à l'état pur ($N_2, O_2 \dots$). Pour conserver la stoechiométrie, on doit composer cette perte par l'évaporation réactive; on introduisant l'élément déficitaire sous forme de gaz réactif dans l'enceinte d'évaporation. C'est le cas de nombreux Oxydes pour les quels on peut introduire un flux d'Oxygène dont le débit et la pression doivent être ajustés en réaction d'oxydation qui se produit en général au niveau du substrat. Notons que la température du substrat joue un rôle très important dans le mécanisme de dépôt.

I.1.1.2. Évaporation directe à deux étapes :

Les couches de ZnO sont déposés par évaporation directe de Zn sur des substrats de verre portés à 200° C. la pression dans la chambre est de l'ordre de 10^{-4} Pa. Après le dépôt, les films seront oxydés dans un four thermique. Afin d'empêcher l'évaporation du Zn, on traite les échantillons avec un recuit par étape comme suit:

La première étape est effectuée dans une atmosphère à oxygène ambiant à 300° C pendant 2h. elle sera suivie par les recuits, sous oxygène, suivant 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, respectivement [2].

I.1.2. Pulvérisation cathodique :

Principe :

Tous les appareils de pulvérisations reprennent le schéma de base ci-dessous. Une cible et un substrat sont placés dans une chambre, où un vide secondaire est réalisé. Les ions de bombardement sont créés par le gaz introduit dans la chambre de pulvérisation (en général de l'argon), sous une pression de 10^{-3} Torr à 10^{-1} Torr selon les cas. Le plasma est, alors créé par l'application d'une tension électrique (continue ou haute fréquence) sur la cible.

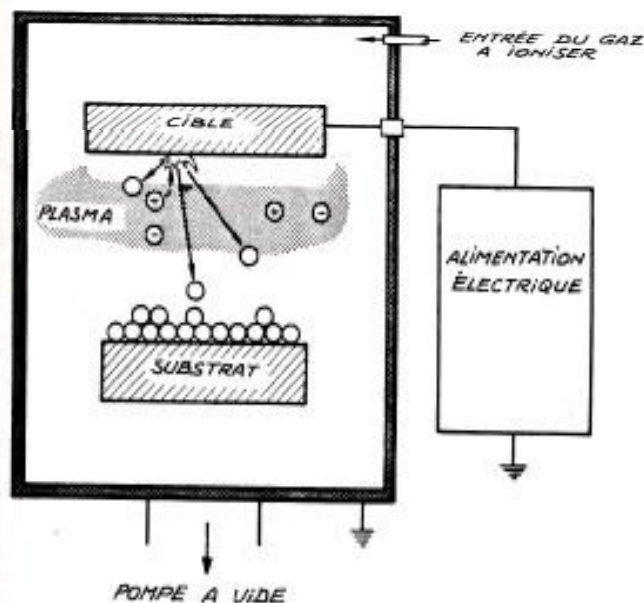


Fig. I.1 : schéma de base de la technique de pulvérisation cathodique.

Cette tension peut varier entre 500 et 5000 Volts. Les ions positifs viennent alors bombarder la cathode alors que les électrons se déplacent vers l'anode. Il se crée autour de la cathode, à la suite de la différence de vitesses entre les ions et les électrons, un espace sombre

appelé gaine. Il existe entre les parois de cet espace un champ électrique important qui accélère les ions qui se dirigent vers la cathode. Les ions bombardés sur la cible éjectent des atomes et créent des électrons secondaires, qui sont à leur tour accélérés par le champ électrique de l'espace sombre et ainsi entretiennent le plasma par des collisions. En somme pour que le plasma soit entretenu, il est nécessaire de créer suffisamment d'électrons secondaires (soit par une pression élevée, soit par une distance inter-électrode importante) [3].

I.1.2.1. magnétron DC:

La décharge électrique continue (DC) est obtenue par application d'une tension continue V sur l'électrode qui, crée un champ électrique. L'addition d'un aimant sur cette électrode crée un champ magnétique et la combinaison des deux oblige les électrons à suivre un trajet non linéaire, généralement spiroïdal ou cycloïdal, ce qui provoque beaucoup plus de collision avec l'argon et augmente son taux d'ionisation [4].

I.1.2.2. pulvérisation Radio Fréquence : Sputtering

La pulvérisation est un processus qui peut se définir comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible par des atomes ionisés d'un gaz neutre et le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat que l'on désire recouvrir d'une couche mince. Ce processus se déroule toujours dans une chambre à vide où l'on place la cible et le substrat. Les ions de bombardement sont créés à partir d'argon, qui est introduit dans la chambre à vide pour abaisser la pression. L'application d'une tension variant de 500 à 5000 volts sur la cible, produit une décharge électrique qui ionise l'argon et déclenche alors la formation d'un plasma qu'il faut, par la suite, entretenir. Dans le cas particulier de la formation du ZnO, nous utilisons une cible de zinc, et l'on injecte conjointement à l'argon, de l'oxygène qui s'associe au Zinc pour former des molécules de ZnO. L'intérêt de l'emploi d'une tension RF (13.56 MHz) réside dans le fait que grâce à la différence de mobilité entre les ions et les électrons, une auto polarisation négative va se développer sur la surface isolante en contact avec le plasma lorsque l'on doit déposer un isolant. De ce fait, on va pouvoir déposer des matériaux isolants sans accumulation de charges sur la surface de la cible (ce qui provoquerait l'arrêt de la formation de plasma). (Voir Figure I.2).

Mais pour qu'un tel procédé fonctionne, il faut que :

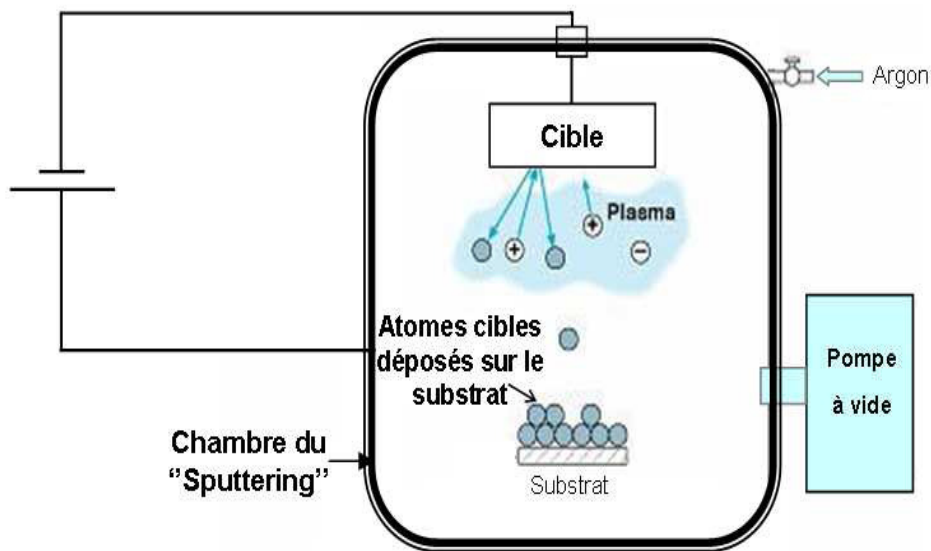


Fig. I.2 : Schéma de la technique de pulvérisation cathodique "Sputtering"

_ La décharge soit continûment maintenue durant toute une période de la forme d'onde AC. Cette condition est vérifiée si la fréquence est supérieure à 1 MHz. Dans ce cas, une période est plus courte que le temps nécessaire pour charger l'isolant et éteindre la décharge (temps de 1 à 10 ms). La plupart des plasmas sont générés à 13,56 MHz (fréquences réservées aux équipements industriels).

_ Les électrons perdus par la surface isolante sont périodiquement régénérés. Cette condition est réalisée en régime établi, lorsque la charge positive accumulée à la surface de la cible lors de l'alternance négative est remplacée par des électrons incidents lors de l'alternance positive.

_ Une configuration de champ électrique soit créée dans la chambre permettant aux ions d'énergie suffisante de bombarder et de pulvériser l'isolant de la cible. Pour vérifier cette condition un champ électrique doit exister en face de la cible pour accélérer les ions avec un énergie suffisante pour pulvériser le matériau de la cible.

Un tel champ électrique est produit dans les systèmes RF par un phénomène appelé "auto polarisant" ou "self-bias".

_ la pulvérisation dans la chambre soit limitée sur toutes les surfaces exceptée la cible. Cette condition est remplie si la surface de la cible montée sur une électrode est petite devant

la surface de l'autre électrode constituée de la chambre et du porte substrat ayant un point commun avec la masse du générateur RF.

_ la puissance RF soit accordée à la décharge pour optimiser la vitesse de dépôt [5].

I.1.2.3. Pulvérisation réactive :

La pulvérisation réactive est une technique dans laquelle une des espèces destinées à composer la couche entre dans la chambre de dépôt en phase gazeuse. Pour pulvériser l'ITO, il est nécessaire d'introduire un flux d'oxygène qui contrôlera la stoechiométrie de la couche. Les avantages de la pulvérisation réactive sont :

- La possibilité de déposer des couches et de nombreux composés complexes à partir de cibles métalliques.

- Le dépôt des couches de composition variable en faisant varier le pourcentage de gaz réactif.

Le principal inconvénient de la pulvérisation réactive est sa complexité. En effet des réactions peuvent se produire sur la surface de la cible, à la suite de quoi le matériau réagi est pulvérisé. Elles peuvent également se produire en phase gazeuse pendant le transport des atomes éjectés et sur la surface du substrat. Lorsqu'on pulvérise avec un mélange argon gaz réactif, les caractéristiques de la couche et le pourcentage de gaz réactif injecté sont, en général, largement non linéaires. La couche en cours de formation peut être considérée comme une pompe supplémentaire. Donc la non linéarité va dépendre d'un ensemble complexe de facteurs liés à la vitesse de pompage de la couche : vitesse de croissance, composition, structure et température.

Par exemple, pour l'ITO, lorsqu'on pulvérise dans un mélange argon oxygène, avec un faible pourcentage d'oxygène, pratiquement tout l'oxygène réagit avec la couche. Donc cet oxygène disparaît du gaz de pulvérisation et le processus redevient un processus mécanique de pulvérisation de la cible par les ions d'argons. Les couches déposées ont alors la composition de la cible. Il faut augmenter la quantité de gaz réactif injectée, ce qui va augmenter sa pression partielle, diminuer l'effet de pompage de la couche et modifier considérablement le processus de pulvérisation à la surface de la cible. Les réactions superficielles de cette surface vont produire un flux considérable de particules énergétiques. Toutes ces particules vont arriver sur le substrat et se déposer pour former une couche proche de la stoechiométrie.

Le rendement de pulvérisation est ralenti principalement par la formation de composé à la surface de la cible.

Cette contamination de la cathode a deux conséquences :

- □ diminution de la vitesse de dépôt
- □ transition abrupte pour laquelle la couche déposée passe de la composition de la cible à un composé presque totalement stoechiométrique. Ce phénomène rend difficile l'obtention de matériaux intermédiaires (sous oxydes).

Nous montrerons que l'ITO présente typiquement ce genre de comportement. En effet nous souhaitons déposer une couche mince de résistivité la plus faible possible. Or la conductivité de l'ITO est liée à la proportion de lacunes d'oxygène et donc à la non stoechiométrie de l'ITO. Plus simplement sans (*avec*) O₂ les couches auront une meilleure (*mauvaise*) conductivité mais les vitesses de dépôts seront plus (*moins*) grandes. Cette variation importante du rendement nous permettra de déterminer rapidement la gamme de pression partielle d'oxygène nécessaire au dépôt d'oxyde non stoechiométrique [3].

I.1.2.4. Ablation laser :

- Principe :

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

Le principe de ce dépôt, représenté sur la figure (I.3) est relativement simple. Il consiste à focaliser un faisceau laser impuissance sur une cible massive, placée dans une enceinte sous vide. Les impulsions laser permettent la vaporisation de matériaux sous forme de panache plasma. Le panache de matière ainsi éjecté perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis à vis pour former un revêtement.

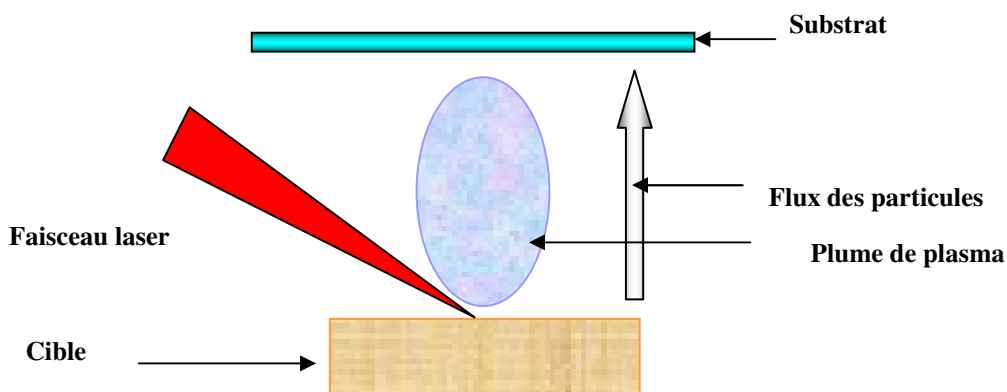


Fig.I.3 : principe du dépôt de couches minces par ablation laser.

I.2. Dépôt en phase vapeur (Chemical vapor deposition CVD)

I.2.1. Principe et conditions d'expérience :

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

La réaction est activée par la température du substrat. Pour que les réactions chimiques voulues puissent avoir lieu, le substrat doit être chauffé à une température comprise, selon le matériau déposé, entre 500°C et 2000°C [6].

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

- Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique [7] ou à basse pression [8].
- Le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi « spray pyrolysis » à partir de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel de zinc ; cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale [9,10] .
- Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [11], la photo-CVD [12], et récemment le dépôt électrophorèse pour les films « nanofils » de ZnO [13].

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence. Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée [14].

I.2.2. Technique de Spray CVD

Le choix de cette technique 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 du spray généré. 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 CVD attendu. En effet, selon la zone où l'évaporation arrive, quatre processus différents peuvent avoir lieu, la figure (I.4) 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 l'aérosol 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 films épais, le procédé nécessite un dépôt séquentiel pour obtenir des films denses ($<1 \mu\text{m}$). Evidemment, ce processus nécessite du temps. De plus, quand l'épaisseur du film croît, la couche tend à devenir poreuse et des craquelures peuvent apparaître. 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. Ce procédé tend à produire des films denses avec une excellente adhésion.

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. Le film 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

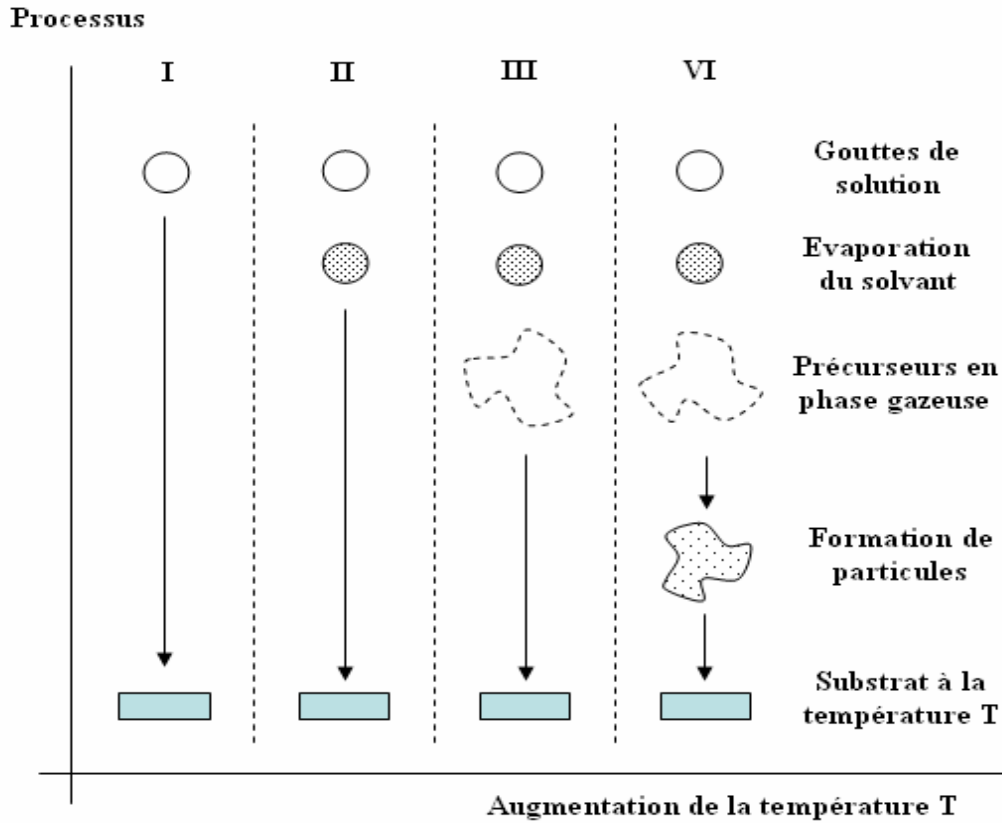


Fig.I.4 : Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray CVD selon la Température de dépôt. [15].

I.3. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

I.3.1. Définition d'un OTC :

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

Couramment les oxydes sont dopés par un métal. Cependant ce dopant métallique n'est actif que lorsqu'il se substitue au métal primaire. La bande de conduction est alors, fortement perturbée par chaque atome dopant, la diffusion des électrons de conduction est alors accrue, et la mobilité et en conséquence la conduction chute. C'est pourquoi certains oxydes sont dopés avec du fluor, qui, lorsqu'il se substitue à l'oxygène, engendre une perturbation de la bande de valence, ce qui minimise la diffusion des électrons de conduction.

I.3.2. Choix d'un OTC :

Les oxydes ont cependant une limite supérieure de conductivité σ et de transmission α , déterminée par la théorie de transport des électrons dans un métal. $\sigma/\alpha=4\pi^2\varepsilon_0c^3n(m^*\mu)2\lambda^{-2}e^{-2}$
 Ou ε_0 est 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 et e la charge électronique. Puisque les OTC ont des indices proches de 2 dans le visible, le meilleur OTC 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. Cependant en accroissant le nombre de dopants, ces derniers se comportent alors comme des défauts neutres qui limitent la mobilité. En comparant les OTC, on constate une concentration d'électrons rangée dans l'ordre suivant :
 $ZnO : F < SnO_2:F < ZnO:Al < In_2O_3:Sn < TiN < Ag$.

Pour comparaison avec d'autres matériaux « non OTC », nous avons adjoint le TiN et Ag.

Les propriétés optiques sont gérées par la fréquence de plasma. A haute fréquence, supérieure à la fréquence de plasma, les électrons ne peuvent suivre l'excitation et le matériau se comporte comme un diélectrique transparent. En revanche pour des fréquences inférieures à la fréquence de plasma, le matériau réfléchit et absorbe la radiation incidente.

En conclusion si TiN et Ag présentent de meilleures propriétés électriques, ils ne peuvent être employés dans les OLEDs car leur fréquence de plasma se situe dans le visible (0,7 et 0,4 μm respectivement), le choix ITO est donc judicieux.

En comparaison avec d'autres oxydes transparents ayant de grandes fréquences de coupure comme $ZnO(:F)$, l'ITO présente également l'avantage d'avoir un travail de sortie plus grand.

Enfin un paramètre important dans le choix d'un OTC, selon son utilisation, est la température minimale de déposition. Sur ce point précis, on constate une fois de plus que ITO et Ag sont les plus adaptés à des dépôts sur substrat sensible (comme les organiques).

Si l'évaporation des métaux sur semi-conducteur est extrêmement détaillée dans la littérature, il n'en est pas de même pour les OTCs. Ces derniers sont généralement pulvérisés.

Or la pulvérisation cathodique s'avère, en pratique, être une technique de dépôt plus violente [3].

Les OTCs sont principalement étudiés comme électrodes transparentes. Néanmoins, de nombreux autres oxydes métalliques existent avec des propriétés plus ou moins similaires. De nombreux exemples seront donnés dans cet état de l'art.

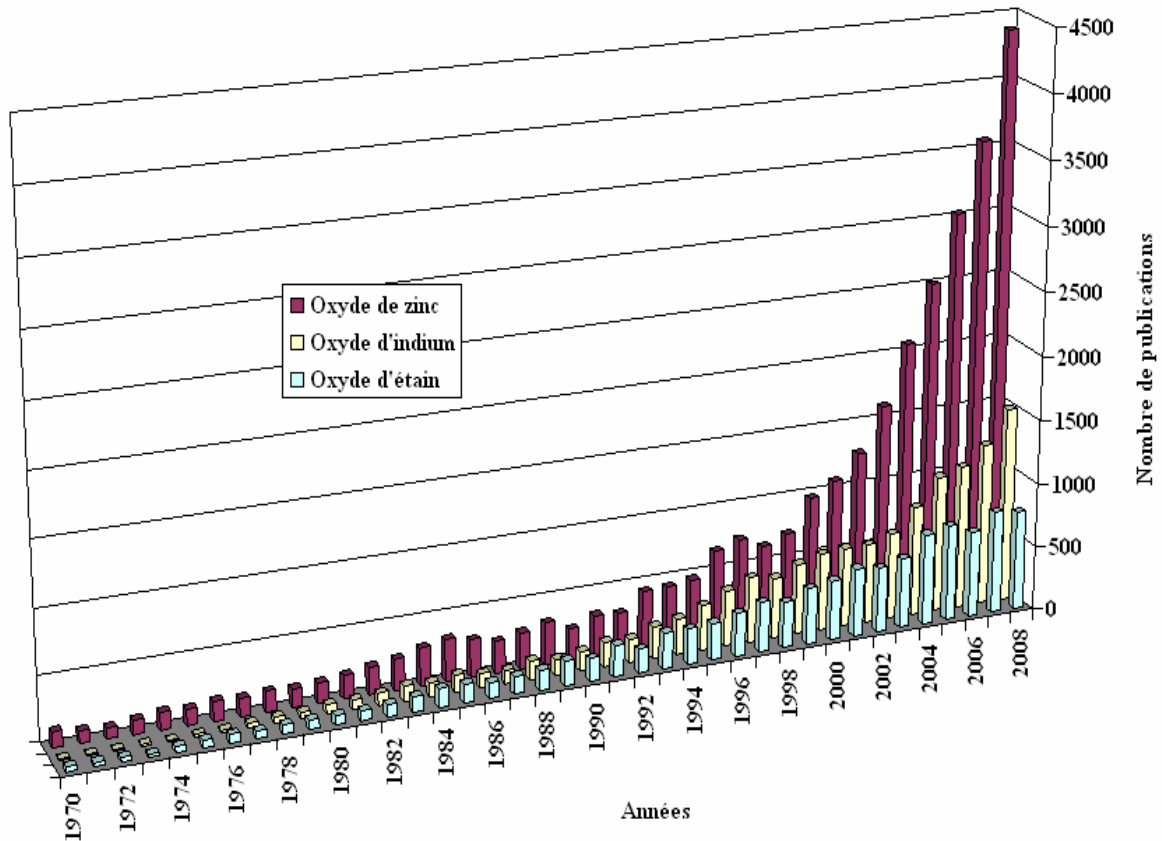


Fig.I.5 : Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In₂O₃ et SnO₂ depuis 1970 à 2008 (Recherche effectuée sur la base de données Scopus [16]).

I.3.3. Rapport des matériaux transparents conducteurs

Les tableaux (I.1) et (I.2) listent des valeurs typiques des propriétés électriques et optiques importantes des couches minces connus des conducteurs de type n et type p (le gap optique, transmittance moyenne dans la région visible, mobilité de hall, conductivité, et concentration des porteurs libres).

Il faut noter le rapport des matériaux transparents conducteurs par type de conductivité est tout à fait raisonnable. Dans ces matériaux la conductivité bipolaire est rare. Seulement dans deux semi-conducteurs transparents, en l'occurrence, il a été rapporté GaN [9] et CuInO₂ [10], qu'il montré une conductivité bipolaire.

Tab.I.1: Les propriétés électriques et optiques de la couche mince des conducteurs transparents de type n. E_{opt}^G : Le gap optique ; T^{typ} : La transmittance optique typique dans le visible ; μ_H^{typ} : La mobilité typique de Hall ; σ^{typ} : La conductivité typique ; n^{typ} : La concentration typique des porteurs. [17].

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

Tab.I.2: Les propriétés électriques et optiques de la couche mince des conducteurs transparents de type p. E_G^{opt} : Le gap optique ; T^{typ} : La transmittance optique typique dans le visible ; μ_H^{typ} : La mobilité typique de Hall ; σ^{typ} : La conductivité typique ; p^{typ} : La concentration typique des porteurs [17].

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

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

I.4.1. Le choix du ZnO:

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production [18] 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 [14].

I.4.2. Le choix de procédé :

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 [19] 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 [20], 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.4.3. Bibliographiques de propriétés de ZnO

I.4.3.1. Propriétés cristallographiques :

ZnO est un semiconducteur d' II-VI, montre des effets piézoélectriques, et a un espace de bande dans la gamme UV proche (3.3 eV) à la température ambiante. La plupart du temps, les semi-conducteurs composés binaires d'II-VI de groupe ont la zinc-blende cubique ou la structure hexagonale de wurtzite. Bien que ZnO puisse former en wurtzite, blende de zinc, ou structures en cristal de rocksalt dans différentes conditions, sa seulement

thermodynamiquement phase stable est la structure en cristal de wurtzite hexagonale. Ainsi, normalement, ZnO se cristallise en structure en cristal de wurtzite hexagonale où chaque atome de zinc est tétraédrique coordonné à quatre atomes d'oxygène et dont les constantes de treillis et sont 3.24 Å et 5.2 Å, respectivement. Un diagramme schématique de la structure en cristal de wurtzite de ZnO est montré dans figure (I.6-a). La structure se compose de deux sublattices hexagonal-fermer-emballés enterpénétrants. La cellule d'unité de wurtzite, montrée dans Figure (I.6.b), contient quatre atomes, deux anions et deux cations. Le primitif vecteurs **A1**, **A2**, **A3** et les vecteurs **B1**, **B2**, **B3**, **B4** de base sont donnés comme suivant, où le paramètre de u est exprimé comme la longueur en esclavage ou la distance de proche-voisin s'est divisée près ($u=b/c=3/8$ pour le cristal idéal) :

Vecteurs Primitifs [21].

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace 6 cm^3 [22].

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

O : 0,0, μ ; 1/3, 2/3, $\mu+1/2$ avec $\mu = 0,375$

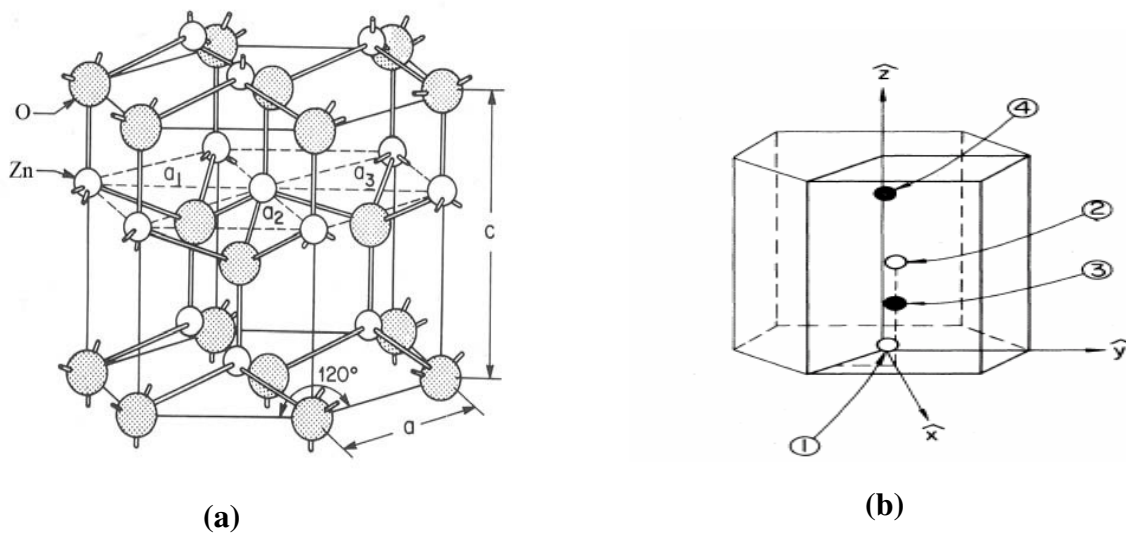


Fig.I.6: *a*- leschéma diagramme schématique de la structure en cristal de wurtzite de ZnO.

b- Hexagonal close-packed structure with four basis atoms.

Tab.I.3 : Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.

Liaison covalente	Zn neutre : 1,31 Å	O neutre : 0,66 Å
Liaison ionique	Zn ²⁺ : 0,70 Å	O ²⁻ : 1,32 Å (Pauling) [23]
	Zn ²⁺ : 0,78 Å	O ²⁻ : 1,24 Å (Goldsmith) [24]
	Zn ²⁺ : 0,60 Å	O ²⁻ : 1,38 Å (Shannon) [25]

I.4.3.2. Propriétés électriques

Le ZnO est un semi-conducteur dégénéré à conductivité de type N, due notamment à un excès de zinc en position interstitielle [26]. Ses propriétés électriques peuvent être largement modifiées par traitement thermique sous hydrogène [27], ou par dopage approprié, en particulier par substitution cationique [28, 29, 30]. Dans ce dernier cas, des atomes de zinc sont substitués par des atomes trivalents, si l'on veut augmenter la conductivité, ou par des atomes monovalents, si l'on veut la réduire. Ceci modifie également les propriétés optiques du matériau [31, 32]. Pour des couches minces de ZnO non dopé, la valeur du gap optique (E_g) est d'environ 3.3 eV [33], Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [34, 35].

Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage :

- soit en s'écartant de la stoechiométrie 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) [36].
- 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 [37]. 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) [38].

I.4.3.3. Propriétés optiques et luminescence du ZnO

Les propriétés optiques de ZnO sont très sensibles à la présence d'impuretés. L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [39], Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [40,41]. 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 [42,32].

L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (*transparent conductive oxide*). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence. Dans les couches minces stoechiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [43]. Fons et *al.* [44] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau.

Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité lumineuse élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV). Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21 meV) [45] et de plus, ZnO peut être préparé à une plus basse température que ces deux autres matériaux.

Le tableau I.4 regroupe quelques propriétés optiques de ZnO

Tab.I.4 : Quelques propriétés optiques de ZnO

Constante diélectrique	$\epsilon_{//} = 8.7$ $\epsilon_{\perp} = 7.8$
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.4.4. Les avantages principaux de ZnO :

Les avantages principaux de ZnO sont les suivants :

- Effet piézoélectrique élevé ($e^{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$, parmi le plus haut de tous les semiconducteurs).
- Conductivité thermique élevée de $0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (comparés a 0.5 pour la GaAs).
- La plus grande énergie de liaison d'excitons des semiconducteurs 60 meV (émission légère stimulée excitonique jusqu'à 550K).
- La mobilité de dérive sature à des champs plus élevés et des valeurs plus élevées que GaN (attrayant pour les dispositifs à haute fréquence).
- Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350nm.

Module de cisaillement très grand $\sim 45.5 \text{ Gpa}$ (indique la stabilité de cristal), par exemples : 18.35 pour ZnSe, 32.60 pour la GaAs, 51.37 pour le silicium[14].

I.4.5. Applications optoélectroniques :

Depuis plusieurs années, un effort de recherche important a été développé dans les domaines des applications des semi-conducteurs à large bande interdite tel que le ZnO en optoélectronique.

Les principaux objectifs sont la réalisation de détecteurs ultraviolets, détecteur à gaz 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 à la reconstitution de la lumière blanche. Les films de ZnO peuvent alors trouver des applications dans les affiches couleurs sur écrans plats. D'autres part,

le développement de lasers bleus et UV permet de réduire la longueur d'onde du faisceau émis, et donc le stockage de données en grande densité [5].

I.5. conclusion :

L'oxyde de Zinc « ZnO » est un semiconducteur transparent, de type de conductivité n à fort gap (3.3 eV), suscite depuis peu un intérêt important. En effet, il a été démontré que son dopage pouvait conduire à la formation d'un matériau semi-conducteur ferromagnétique dilué, composant fondamental dans la conception des dispositifs pour l'électronique de spin. De plus, la possibilité d'élaborer un ZnO de type p est un enjeu majeur pour sa future utilisation dans les cellules photovoltaïques.

Chapitre II

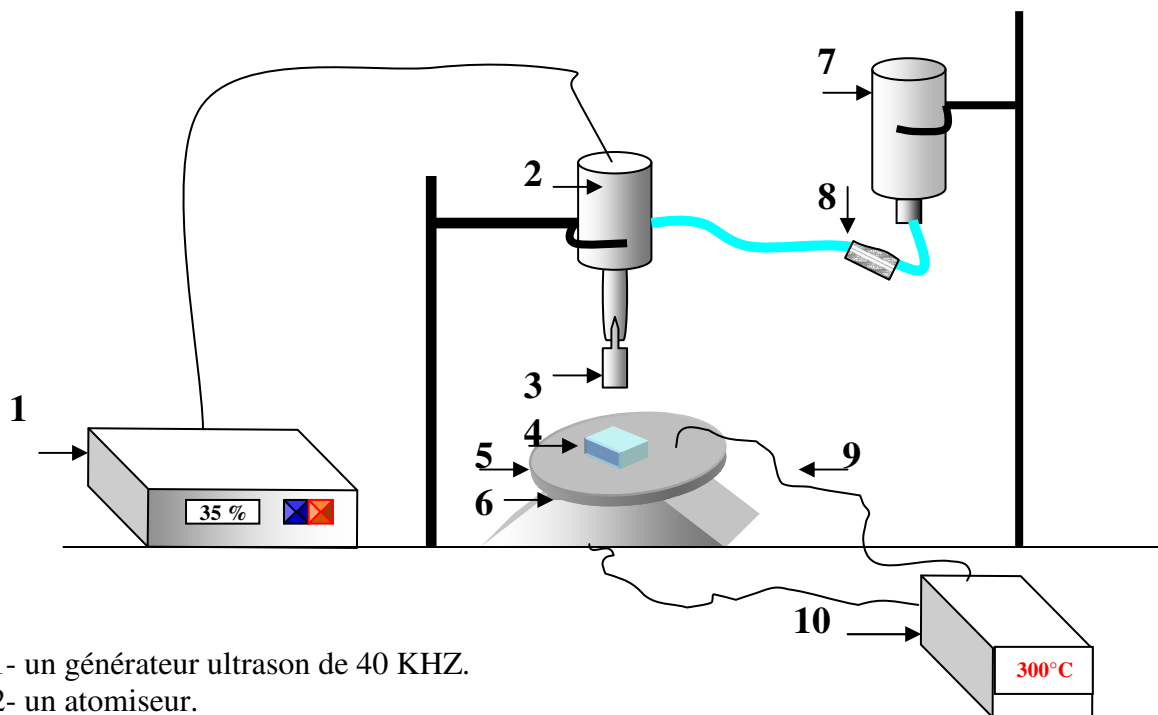
Réalisation et caractérisation des dépôts

Introduction :

Dans ce chapitre nous avons réalisé d'un banc des couches minces au niveau de notre laboratoire par la méthode de spray pyrolyse ultrasonique, et caractérisé nos films par différentes méthodes tel que le diffractomètre, UV visible, MEB, technique de deux pointes, et l'effet Hall ces derniers pour connue les propriétés générales de d'oxyde de Zinc tel que les propriétés cristallographiques, optiques, électriques, et magnétiques.

II.1. Montage expérimental utilisé

Il s'agit d'un bâti réalisé au laboratoire des couches mince de l'université de Biskra, de dépôt de couche mince par « spray pyrolyse ultrasonique ». Ce dernier est construit à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications. Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point est montré sur la figure (II.1) :



- 1- un générateur ultrason de 40 KHZ.
- 2- un atomiseur.
- 3- le jet.
- 4- substrat.
- 5- porte substrat.
- 7- flacon porte solution.
- 8- contrôleur de débit.
- 9- thermocouple.
- 10- régulateur de température.

Fig.II.1 : schéma simplifié du banc de déposition de couche mince par la technique Spray pyrolyse ultrasonique.

II.2. Conditions expérimentales

- Dans notre travail, La solution utilisée, est l'acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn.2H_2O$).

Un certain nombre des paramètres ont été variées pour l'étude du dépôt des couches d'oxyde de Zinc « ZnO », ces paramètres expérimentaux sont suivants :

- la molarité de la solution qui varie entre 0.05 mol/l et 0.5 mol/l.
- la température de substrat qui varie entre 250°C et 500°C.

Les paramètres fixés sont les suivants :

- le temps de dépôt : 10min.
- la quantité de la solution 100 ml.

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

Tab.II.1 :tableau récapitulatif des conditions expérimentales des deux séries de dépôt

<i>La solution</i>	<i>échantillons</i>	<i>Température du substrat (°C)</i>	<i>La molarité (mol)</i>	<i>La quantité de la solution (ml)</i>	<i>Temps de dépôt (min)</i>
<i>Acétate de Zinc</i>	M01	350	0.05	100	10
	M02	350	0.075	100	10
	M03	350	0.10	100	10
	M04	350	0.15	100	10
	M05	350	0.20	100	10
	M06	350	0.30	100	10
	M07	350	0.40	100	10
	M08	350	0.50	100	10
	T01	250	0.10	100	10
	T02	300	0.10	100	10
	T03	350	0.10	100	10
	T04	400	0.10	100	10
	T05	450	0.10	100	10
	T06	500	0.10	100	10

II.3. Procédure expérimentale

II.3.1. choix du substrat de dépôt :

Les couches de ZnO étudiés sont déposées sur un type de substrats:

- Substrats en verre (solide glass) :

Le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ($\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, et pour des raisons économiques, et aussi leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible.

II.3.2. Préparation des substrats

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 :

- Papiers hygiéniques.
- un bain d'eau distillée.
- un bain d'alcool (acétone).
- un bain d'eau distillée.
- un bain d'éthanol.
- Séchoir.

Le dégraissage dans chaque bain duré cinq minutes et il est suivi par un rinçage dans de l'eau distillée. On sèche la lame en la remontant très doucement du bain. On évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toutes contaminations.

II.3.3. Préparation de la solution :

Les couches minces de la terre non dopée et rare ZnO enduit ont été déposées sur un substrat de verre nettoyé en employant à dés ionisé l'eau et l'acétone et l'éthanol pour réaliser le dépôt réussi. Pour non dopé les couches minces, la solution de pulvérisation ont été préparées par l'acétate dissous de zinc déshydratent ($\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) avec une concentration molaire de (0.1M) pour la série de la température, et avec une molarité variée entre 0.05 et 0.5 pour la série de la molarité dans un méthanol, Employer l'acétate de zinc comme précurseur permet pour obtenir des couches sans contamination [46].



Fig.II.2 : l'acétate de zinc.

II.3.4. procédure de filme:

Après la préparation des substrats et la solution; la procédure de couche mince viennent tout selon les étapes suivantes :

on place le porte substrat au dessus d'une résistance dont l'alimentation, cette dernière est reliée à un régulateur pour contrôler la température, le porte substrat est chauffé à partir de la température ambiante progressivement jus qu'à la température choisi.

Lors que le chauffage est réalisé, on fixé le débit de la solution du signal ultrason; des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé. Ce qui permet l'activation de la réaction chimique entre les composés, les dés solvant évaporent en raison de la réaction endothermique des deux composés formant le dépôt.

A la fin du dépôt, on laisse les substrats se refroidir au dessus de la porte substrat jusqu'à la température ambiante.

Pendant le processus pyrolytique, la réaction suivante a lieu :

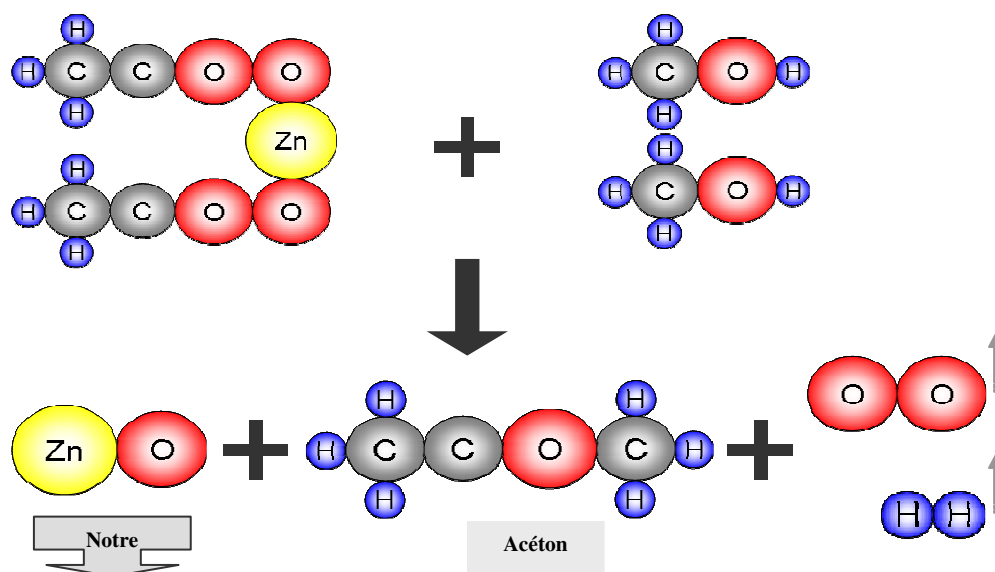


Fig.II.3 : la réaction chimique de la solution de l'acétate de Zinc sur le substrat.

II.3.5. Les paramètres expérimentaux :

Pour étudier l'influence des paramètres de dépôt, sur nos échantillons, nous avons réalisé une variété de séries d'échantillons.

Ces paramètres expérimentaux sont suivants:

- Nous avons utilisé méthanol comme précurseur
- la solution utilisée, est l'acétate de zinc hydraté ($ZnC_4H_6O_4 \cdot 2H_2O$).
- température du substrat 250-500°C « La série de la température »
- la molarité de la solution du précurseur est entre 0.05 - 0.5 mole/l « La série de la molarité »

Les autres paramètres dans chaque série sont gardés constantes, les résultats relatifs à ces variations sont présentés au chapitre III.

Les échantillons déposés sont classés en deux séries: la première série ont pour le but d'étudier les influences relatives aux molarité de la solution du précurseur, les propriétés électriques, les propriétés structurales et les propriétés optiques des nos échantillons. Ensuite ont été caractérisées optiquement et structurellement, afin d'étudier plus en détail l'influence de ces variations sur les propriétés optique et structurales de ces couches.

II.4. Génération des gouttelettes

La taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être rudement déterminé à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminé par la concentration et la vitesse des gouttelettes produit par les atomiseurs [47, 48,10] Concernant l'atomisation ou de manière identique à la production des gouttelettes et leur dispersion dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employée dans les études de spray pyrolyse, par exemples: pneumatique (l'air et le gaz vecteur), ultrasonique (pyrosol)[49, 50] par gravitation ... etc.

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être transportée jusqu'au substrat par l'effet de la pression d'un gaz. La conduite par pression de gaz a deux avantages d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité, et d'autre part, les gaz peuvent également. Être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du peu matériau à déposer, en l'occurrence, le semi-conducteur, tel que O_2 pour ZnO. cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, N_2 ou un gaz inerte est employés peut éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et/ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N_2 et H_2 est employé en tant que gaz porteur [51].

II.5. Techniques de Caractérisation

Dans ce paragraphe nous allons rappeler brièvement le fonctionnement des différents moyens de caractérisation mis en œuvre, à savoir, la diffraction des rayons X (DRX), pour la caractérisation structurale, l'orientation cristallographique et la détermination de la taille moyenne des grains. Pour l'étude des états de surface, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB), et la spectrophotométrie UV-VIS, ($\lambda=0.19-3 \mu\text{m}$) pour la détermination de la transmittance, et la profélocmètre pour des mesures des épaisseurs des films. Et pour Les propriétés électriques (conductivité, résistivité...) nous avons utilisé la technique de deux pointes et l'effet Hall.

Nous détaillerons les montages des techniques aux quelles nous avons eu recours pour caractériser notre matériau.

II.5.1. Muser structurale

II.5.1.1. Diffraction de rayon X :

La diffraction de rayons X permet d'avoir des informations sur les directions de croissance cristallographiques des couches minces de ZnO [52,53, 54].

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau poly- cristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photos X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à l'interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré à la Figure (II.4).

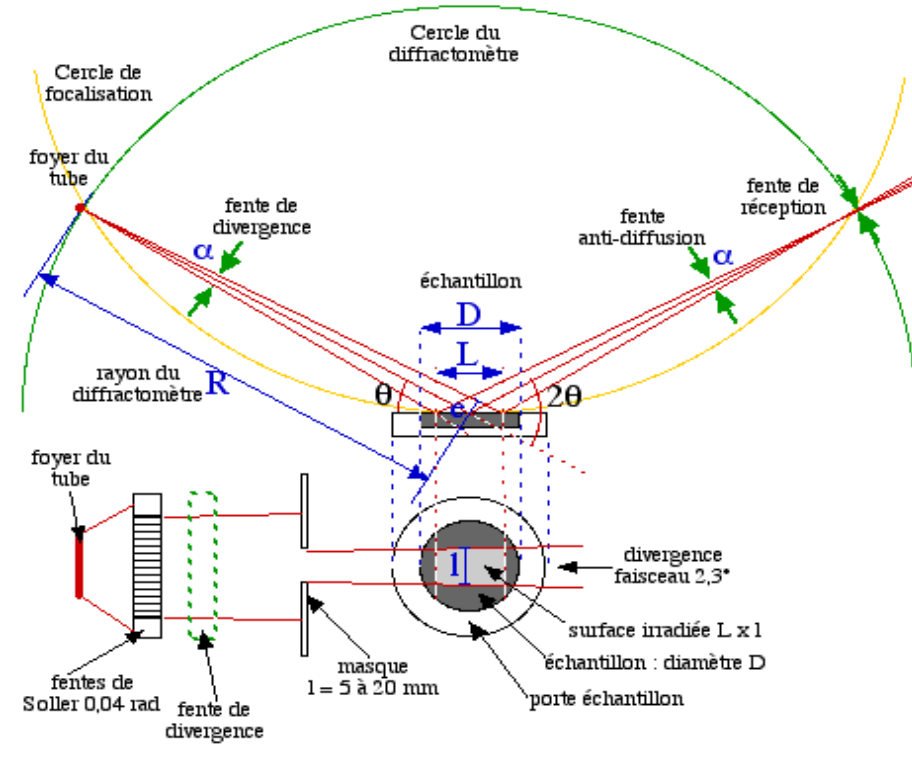


Fig.II.4 : Schéma de principe du diffractomètre

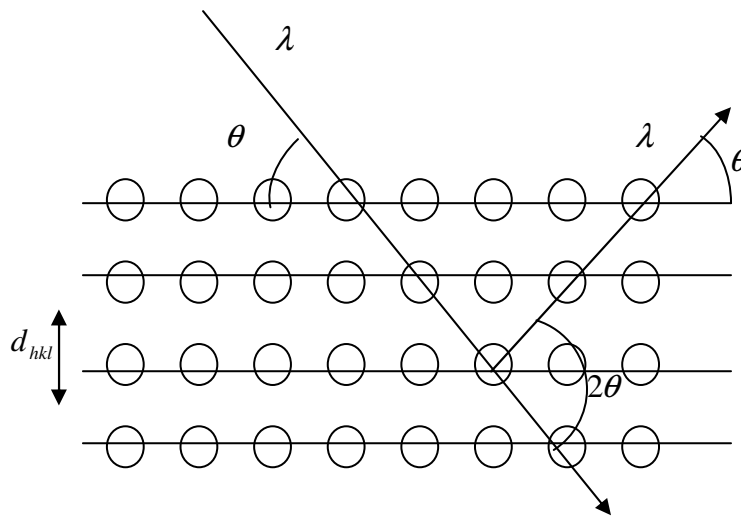


Fig.II.5 : famille de plans cristallins en condition de Bragg

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

$$2.d_{hkl} \sin \theta = n.\lambda \tag{II.1}$$

Où d_{hkl} est la distance inter réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, et l), θ l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans et enfin λ la longueur d'onde des photons X.

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 macro 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.

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**; les rayons ont été produits à partir d'une source de radiation CuK_{α} à anode en cuivre ayant une longueur d'onde de $\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$.

II.5.1.2. Taille des gains :

La taille de gains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des images MEB prises sur ces films. Afin de s'assure de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Sherrer [52,53]

$$D = \frac{(0.94.\lambda)}{\Delta\theta_{hkl} \cdot \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{II.2})$$

Où D est la taille des grains et λ est la longueur d'onde du faisceau de rayon X

θ est l'angle de diffraction et $\Delta\theta_{hkl}$ est la largeur à mi-hauteur (**FWHM**).

II.5.1.3. La contrainte :

Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumis à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (dé-formation élastique),

elles vont faire varier les distances interréticulaires d , et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections [5].

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 interréticulaires d_{hkl} intervenir des paramètres de maille de l'échantillon [14].

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

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

a et C étant les paramètres de maille.

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 $C_0=5.205 \text{ \AA}$ paramètre de maille de ZnO [14].

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

$$\sigma = \left[2c_{13} \cdot \frac{(c_{11} + c_{12})c_{33}^{couverte}}{c_{13}} \right] e_{zz},$$

$$avec : c_{33}^{couverte} = \frac{0.99c_{33}^{cristal}}{(1 - e_{zz})^4} \text{ et } : e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c}$$

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. [1]

II.5.1.2. Microscope électronique à balayage:

Cette technique est maintenant bien connue et utilisée dans beaucoup de laboratoires. Pour notre étude, les images MEB ont été obtenues sur un appareil « JEOL, model JSM 6301F Scanning Microscopy ». Les grossissements vont de 20 à 200000 fois. Le principe de fonctionnement est le suivant :

Dans une enceinte sous vide, un faisceau d'électrons focalisés balaye la surface de l'échantillon. En fonction de la nature physico-chimique de la surface, des électrons secondaires, rétro diffusés ou Auger sont émis, certains électrons sont transmis et d'autres encore donnent lieu à de la cathodo-luminescence et des rayons X (figure II.6)

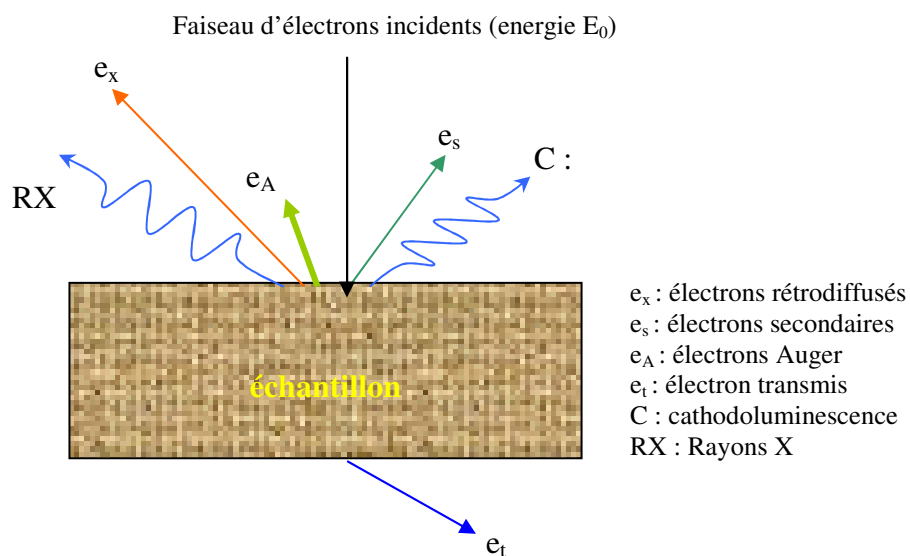


Fig.II.6 : de l'interaction des électrons issus de la colonne avec la surface

Suivant le type de détecteur utilisé, les électrons rétro diffusés fournissent une image topographique (contraste fonction du relief) ou une image de composition (contraste fonction du numéro atomique). Pour l'observation du PZT, une légère métallisation est nécessaire afin d'évacuer les charges.

Description du microscope:

- Une colonne contient le canon à électron à effet de champ (FEG Field Effet Gun). La colonne sous vide poussé proche de l'ultravide au niveau du canon.
- La chambre d'analyse, maintenue sous vide secondaire, contient d'objectif focalisant le faisceau sur l'échantillon.
- Système de pompage: 3 pompes ioniques (vide de la colonne), une pompe à diffusion équipée d'une pompe à palettes (vide de la chambre) et une pompe à palette pour le sas.

- Une console regroupe l'électronique de gestion et de commande du microscope.
- Une chambre d'environnement à double couche de métal protège la chambre colonne contre les rayonnements magnétiques.

Tensions d'accélération : entre 5 et 30 KV.

Taille de spot moyenne : 12 nm.

Distance de travail : entre 5 et 8 mm

Courant d'émission : 10 μ A

II.5.1.2. 1 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

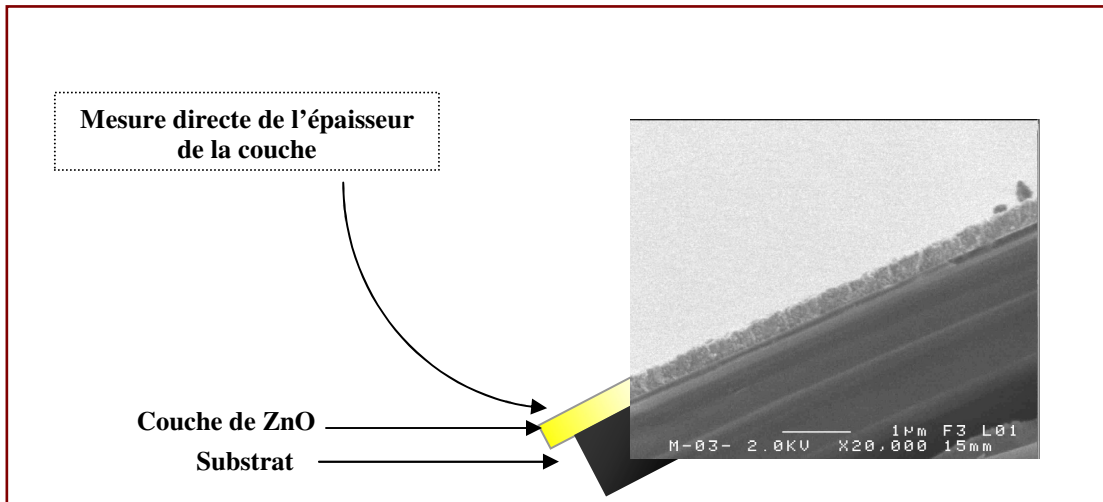


Fig.II.7 : Mesure directe de l'épaisseur de la couche de ZnO à partir l'image obtenue par MEB.

II.5.2. Mesure optique :

II.5.2.1. la spectroscopie (UV-VIS)

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.8).

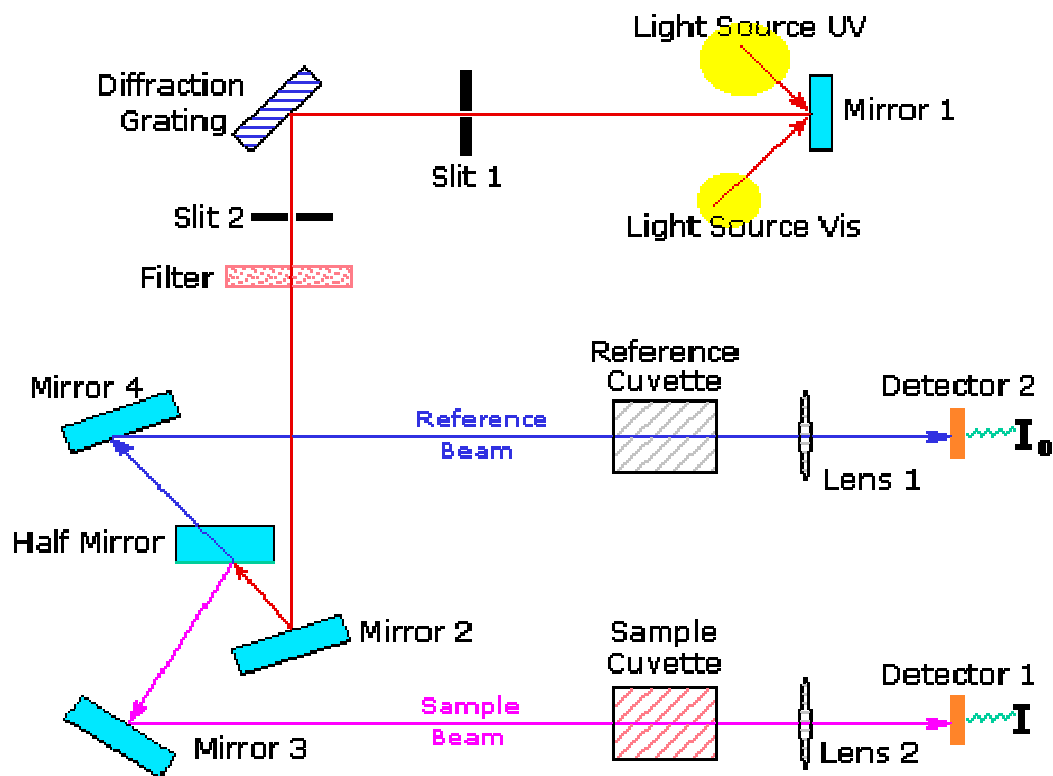


Fig.II.8 : le principe de fonctionnement de UV-visible.

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 UVI-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 $\lambda = 190$ nm (UV) à 300 nm (NIR). Les spectres obtenus donnent la variation de la transmittance en pourcentage en fonction de la longueur d'onde (la figure II.9).

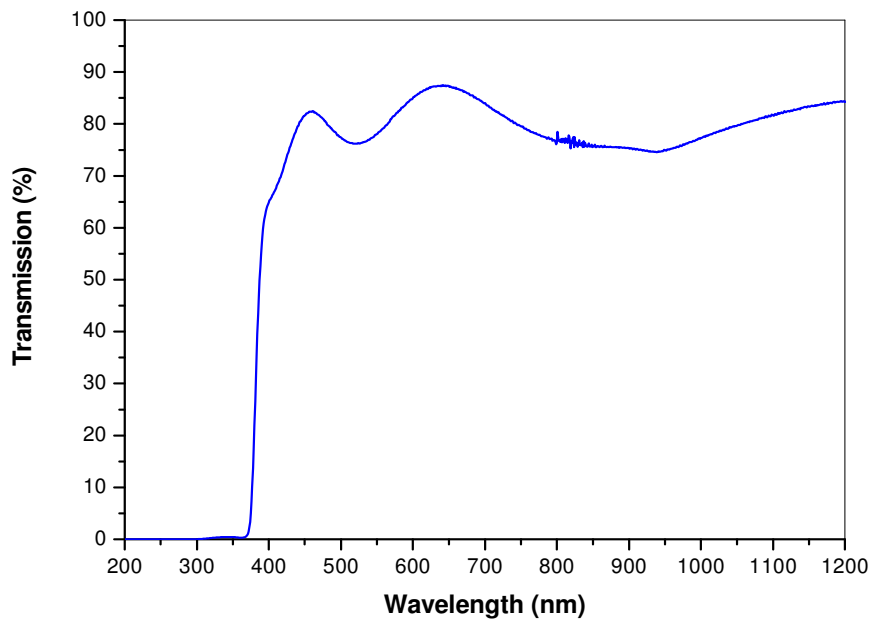


Fig.II.9 : spectre typique de transmittance d'une couche mince de ZnO préparé à partir de la solution acétate de zinc; M: 0.15 mol/l, T=350°C

Par ailleurs, grâce aux interférences, nous pouvons déterminer les paramètres suivants : l'épaisseur de couche, gap optique, le coefficient d'absorption, le largeur de queue de bande de valence et l'indice de réfraction.

Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la figure (II.10):

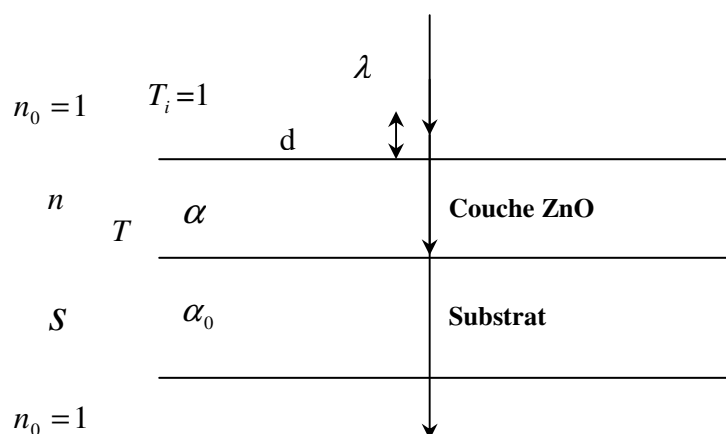


Fig.II.10 : système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.

T est la transmittance, α est le coefficient d'absorption du film, λ est la longueur d'onde de la lumière incidente, n et s sont les indices de réfractifs du film et du substrat respectivement et d représenté l'épaisseur du film.

En utilisant les paramètres physique définis dans la figure (II.11) et le spectre de transmission obtenu, nous pouvons déterminer l'épaisseur de la couche comme suit:

$$d = \lambda_1 \lambda_2 / 2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1) \quad (\text{II.3})$$

n_1 et n_2 sont des indices de réfraction de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 , n_1 et n_2 sont tirés de la relation:

$$n_{12} = \left[N_{12} + (N_{12}^2 - s^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (\text{II.4})$$

Et N_{12} peut être calculé par la relation :

$$N_{12} = 2s(T_M - T_m) / T_M T_m + (s^2 + 1) / 2 \quad (\text{II.5})$$

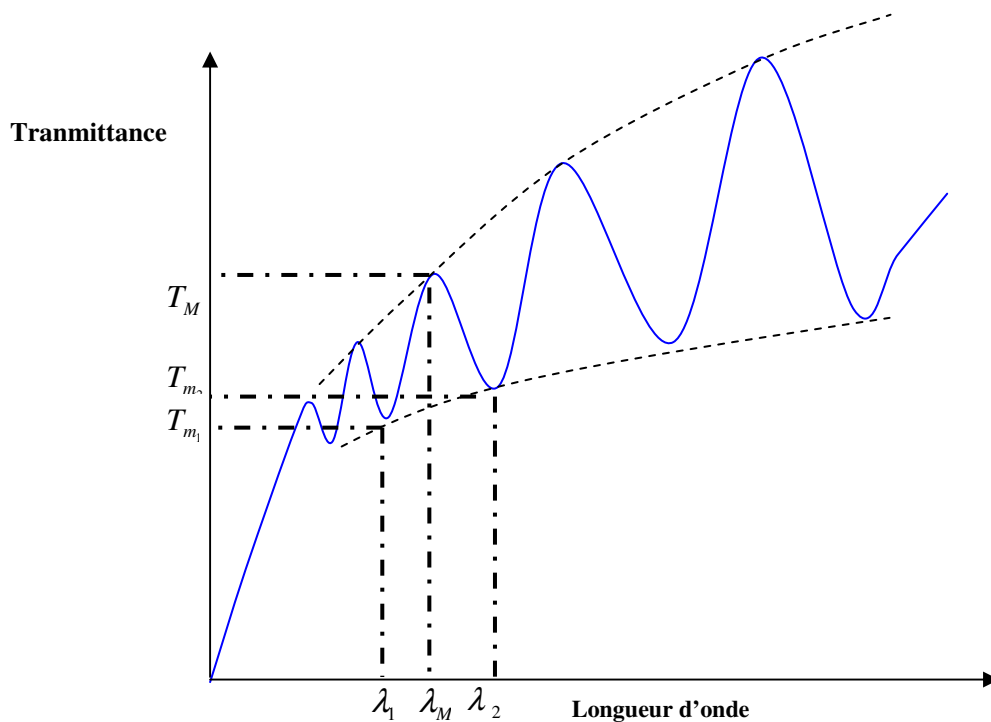


Fig.II.11 : Méthode des franges d'interférences pour la détermination de l'épaisseur [14-55]

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance T en (%) qui correspond à une énergie par la loi de Beer-Lambert.

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (\text{II.6})$$

Où

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} = \frac{T}{100} = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.7})$$

T_0 est l'intensité de la lumière incidente, I l'intensité lumineuse transmise, α le coefficient d'absorption et d l'épaisseur de la couche. Cette relation peut s'écrire :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{II.8})$$

Et si l'on exprime T (λ) en %, cette expression devient:

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

Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions à toutes les interfaces; air/couche, air/substrat :

Dans le domaine de fort absorption ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) pour un gap direct tel que celui du ZnO, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante :

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{II.10})$$

A: constant.

E_g [eV]: gap optique.

$h\nu$: L'énergie d'un photon.

On balayant tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ et que l'on extrapole la partie linéaire de α jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha = 0$), on obtient la valeur de E_g , figure (II.12):

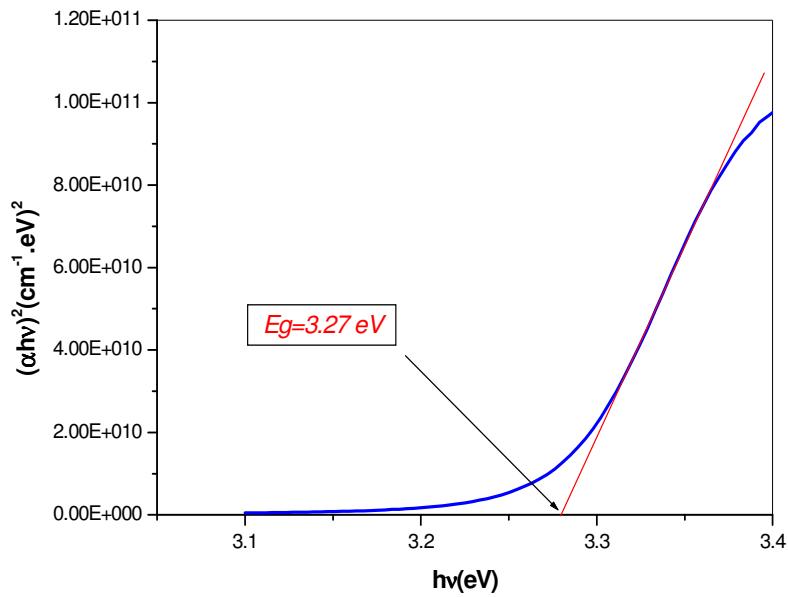


Fig.II.12 : détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ pour une couche mince de ZnO.

Spray pyrolyse ultrasonique est un procédé de dépôt dans laquelle la croissance du film se fait par condensation. Dans cette situation les atomes arrivant sur le substrat peuvent se coller au point de leur atterrissage. Par conséquent, les atomes dans le réseau du film ne sont pas habituellement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la largeur de la liaison Zn-O, cet écart est connu sous le nom de désordre. Il est possible de déduire le désordre à partir de la variation des coefficients d'absorption. Au fait le coefficient d'absorption est lié au désordre par la loi $\alpha = \alpha_0 \cdot \exp(h\nu/E_{00})$, E_{00} est la largeur de queue de bande (ou queue d'Urbach) ; qui caractérise le désordre.

II.5.3. mesures électriques

II.5.3.1. technique de deux pointes:

Les mesures des propriétés électriques ont été menées pour déterminer la conductivité électrique, son énergie d'activation dans nos films.

Deux électrodes métalliques entre lesquelles un champ électrique externe oriente les porteurs vers une direction bien déterminée. Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. Ces dernières, dans un même plan, donnent une structure appelée coplanaire. Si les électrodes sont intercalées par une ou plus de couche, la structure résultante est appelée *sandwich*. Dans notre caractérisation,

nous avons utilisé la structure coplanaire. Sur un substrat verre, nous avons déposé par pulvérisation deux électrodes métalliques en or séparées par une distance inter électrodes valant 2mm, figure (II.13).

La différence de potentiel V entre les deux points est donnée par:

$$V=R.I$$

Cette relation représente une chute de tension entre deux points.

I: le courant qui passe entre les points.

R: la résistance de la couche.

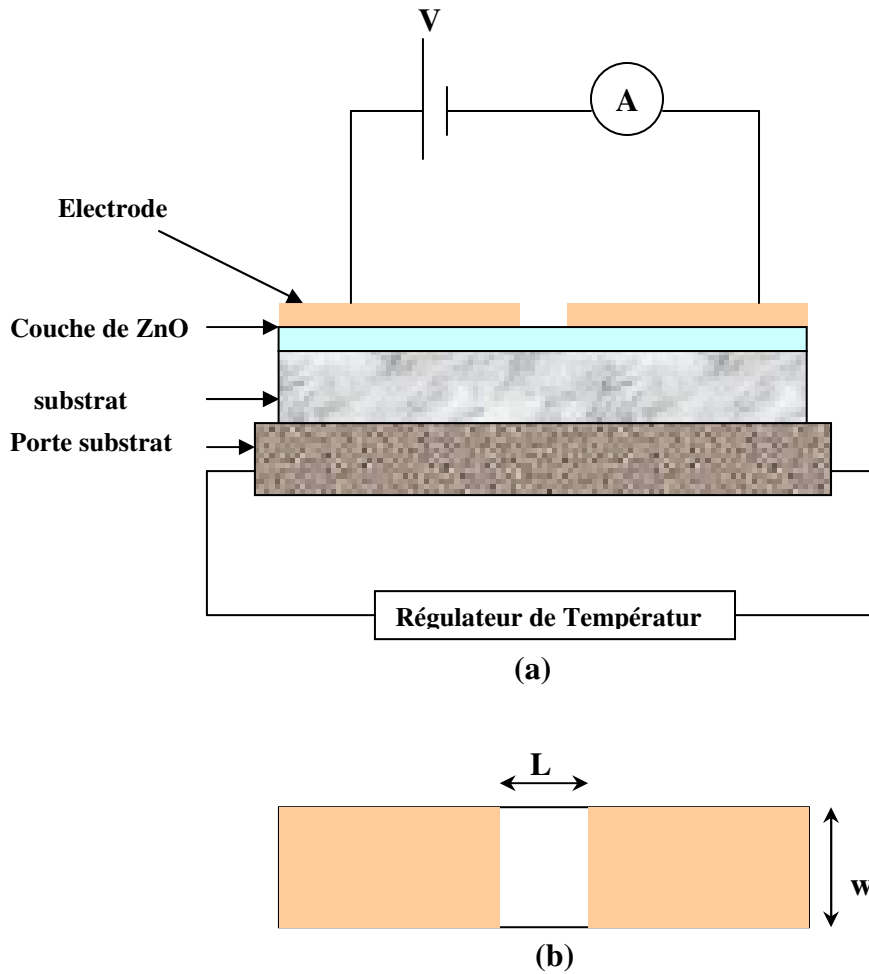


Fig.II.13 (a) : schéma électrique du système.
(b) : les dimension de la couche.

II.5.3.1.1. Mesure de la conductivité:

Les mesures courantes – tension sont effectuées dans l'obscurité à des différentes températures de l'ambiante.

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

$$V=R. I \quad (\text{II.11})$$

Cette loi représente une variation linéaire entre le courant et la tension (contact ohmique).

On variât la tension de polarisation de 0 – 40 V le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à laide d'un micro-ampermètre qui peut mesurer des courants 10^{-12} A.

Donc à partir de la caractéristique ohmique $I=f(V)$, on peut déduire la résistance. la conductivité est donnée par l'expression suivant :

$$\sigma = \left(\frac{L}{w.d} \right) \left(\frac{1}{R} \right) \quad (\text{II.12})$$

σ : La conductivité du film.

R : la résistance.

L : la hauteur de l'électrode.

d : épaisseur du film à caractériser .

w : distance les deux électrodes (2 mm)

S : la section du conducteur.

II.5.3.2. La mesure par effet Hall :

Cette mesure permet de mesurer directement la concentration des porteurs de charge (N_H), le principe physique de base sur lequel repose l'effet Hall [Putley 1960] est la force de Lorentz. Quand un électron se déplace, sous l'effet d'un champ électrique, dans une direction perpendiculaire à un champ magnétique \vec{B} appliqué, il subit une force perpendiculaire au plan formé par sa trajectoire et \vec{B} . Pour un semi-conducteur de type n, les porteurs de charge sont principalement des électrons qui ont une densité N_H Prenons un semi-conducteur de forme rectangulaire, comme illustré à la figure (II.14) un courant I circule le long de l'axe X de droite à gauche, en la présence d'un champ magnétique \vec{B} orienté selon la direction Z. Les électrons, subissant la force de Lorentz, s'écartent de la ligne de courant, selon la direction Y. Cette dérive des électrons provoque un excès de charges sur le côté de l'échantillon, induisant

une chute de potentiel entre les deux côtés de l'échantillon. Cette chute de potentiel est appelée la tension de Hall (V_H), et son amplitude est donnée par l'équation (II.13):

$$V_H = \frac{IB}{R_H d} \quad (\text{II.13})$$

Où $R_H = qN_H$ (II.14)

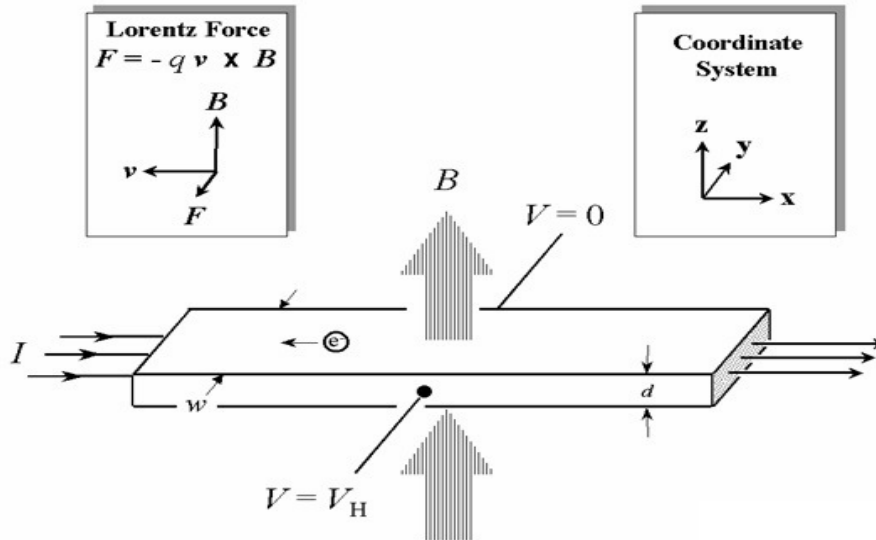


Fig.II.14.: Schéma descriptif de l'effet Hall.

En mesurant V_H et en connaissant les valeurs de I et B, on peut ainsi déterminer N_H . Ensuite, connaissant la densité des porteurs libres ρ , on peut déduire la mobilité des porteurs μ_H , à l'aide de l'équation (II.15) :

$$\rho = \frac{1}{q\mu_H N_H} \quad (\text{II.15})$$

En appliquant un champ magnétique perpendiculairement à l'échantillon, on peut mesurer la tension de Hall (V_H) aux bornes de 2 contacts diagonalement opposés :

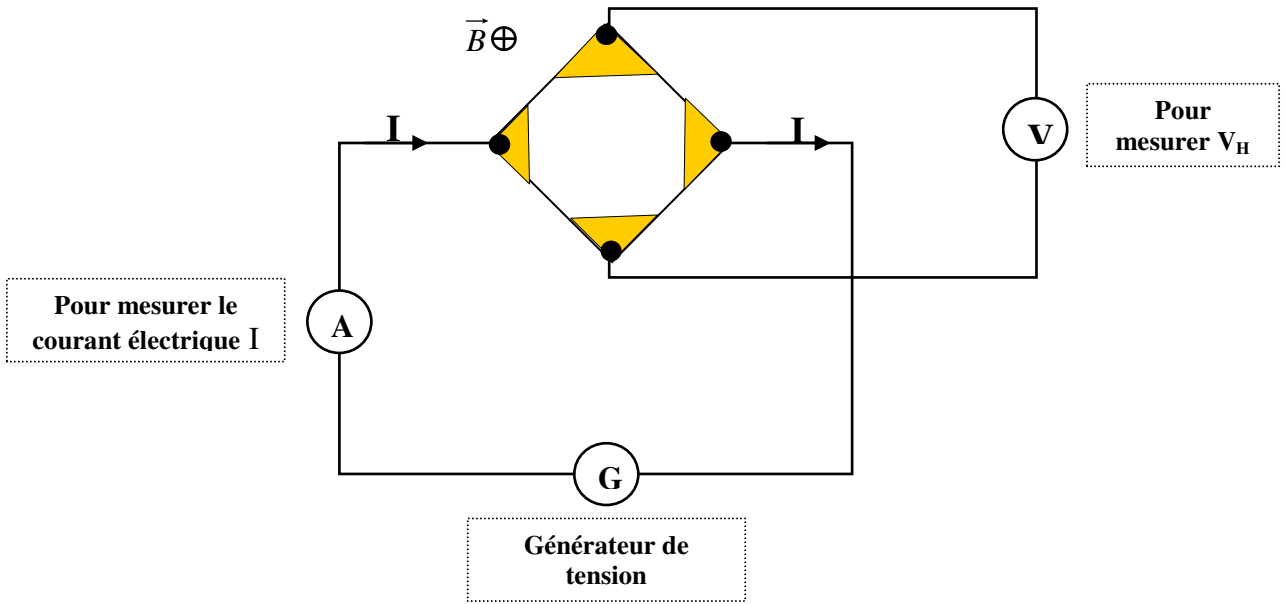


Fig.II.15 : technique de quatre pointes.

La variation de V_H avec B ($\Delta V_H = f(B)$) donne la figure (II.16) ; l'exploitation de la pente permet d'obtenir la densité des porteurs de charges N_H

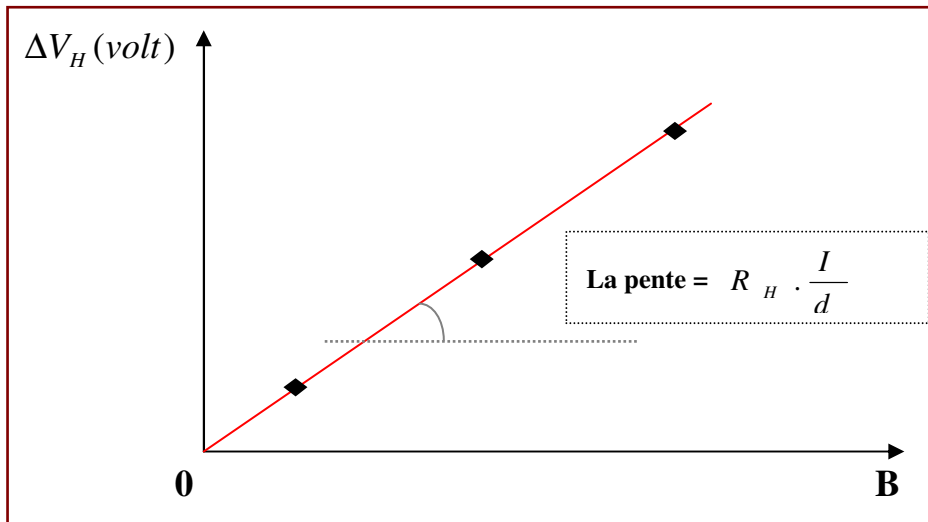


Fig.II.16 : La variation de V_H avec B .

$$\Delta V_H = \frac{I}{N_H \cdot q \cdot d} \cdot B ; R_H = \frac{1}{N_H \cdot q}$$

Et la densité des porteurs de charges $N_H = \frac{1}{R_H \cdot q}$

On peut, aussi, préciser le type de semi conducteur (**n** ou **p**) par le signe du produit B^*R_H , ou

$(B^*R_H) < 0 \longrightarrow$ semi conducteur de type **p**.

$(B^*R_H) > 0 \longrightarrow$ semi conducteur de type **n**.

II.6. Conclusion :

Pour conclure, ces techniques permettent de mesurer **les principales caractéristiques des couches minces d'oxyde de Zinc** qui seront utilisées dans le chapitre suivant.

Après avoir présenté l'ensemble des équipements utilisés pendant ces travaux, nous allons maintenant nous intéresser aux dépôts réalisés dans les deux séries de cette étude.

Chapitre III

Résultats et discussions

Introduction :

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence de la température et l'influence de la molarité de la solution sur les propriétés des couches d'oxyde de zinc, nous avons réalisé deux séries d'échantillons que nous avons caractérisés sur le niveau optique, structural, morphologique et électrique.

III.1. Variation de la température

Dans cette étude, cinq échantillons ont été effectués, cette série étudiée l'influence de la température du substrat, sur les propriétés structurales et les propriétés électriques et optiques des couches de ZnO.

D'une part La température du substrat est variée entre 250 °C et 500 °C, et d'autre part on fixe les autres paramètres de dépôt.

III.1.1. Taux de croissance :

Nous avons utilisé la méthode optique UV-VIS (les franges d'interférences), pour mesurer l'épaisseur de nos échantillons.

L'évolution de l'épaisseur en fonction de la température du substrat est indiquée à la figure (III.1) :

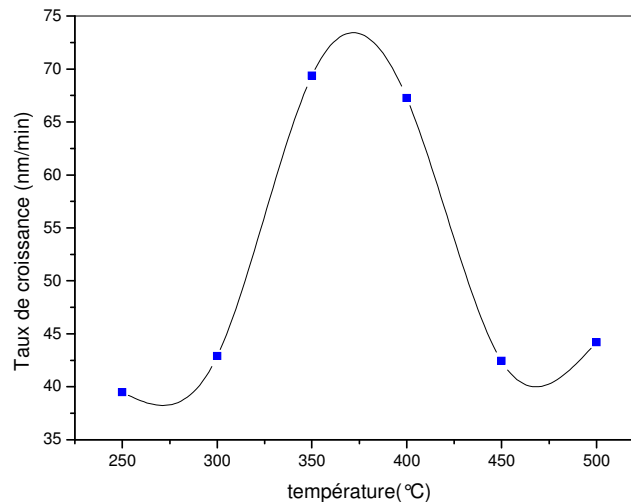


Fig.III.1 : la variation de taux de croissance des couches de ZnO en fonction de la température de substrat

On peut classer deux parties ; la première partie de taux de croissance est augmentée avec l'augmentation de la température de substrat cette augmentation on peut l'expliquer d'un part, par la cinétique des réactions chimiques entre la solution et la surface de substrat [2], d'autre

Part on peut l'expliquer par l'augmentation des lacunes d'oxygène dans les films à la température inférieure à 350 C° [4]. La diminution de taux dans La deuxième partie est provoquée par l'accroissement, avec la température, du flux convectif ascendant de l'air chaud qui dévie les fines gouttelettes de leur trajectoire vers le substrat, augmente aussi leur taux de re-évaporation [56] et l'augmentation de la cristallisation c'est-à-dire l'absence les lacunes d'oxygène d'où cette chute de la vitesse de déposition [2].

III.1.2. Propriétés structurales

Les caractéristiques structurales ont été basées sur la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (XRD).

Les micrographie MEB des surfaces pour deux échantillons sont représentées sur la figure(III.2).

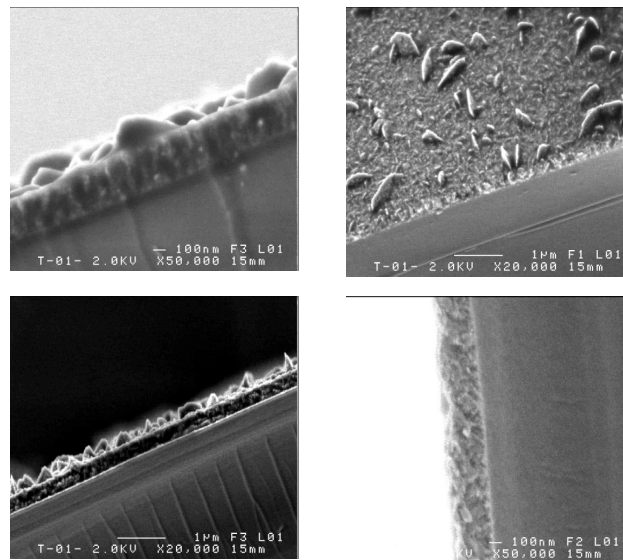


Fig.III.2 : Micrographie MEB de l'échantillon T01.

Sur la figure (III.3), nous avons rapporté les spectres de diffraction des rayons X des films préparés avec une molarité constante 0.1 mole/l et avec différents températures.

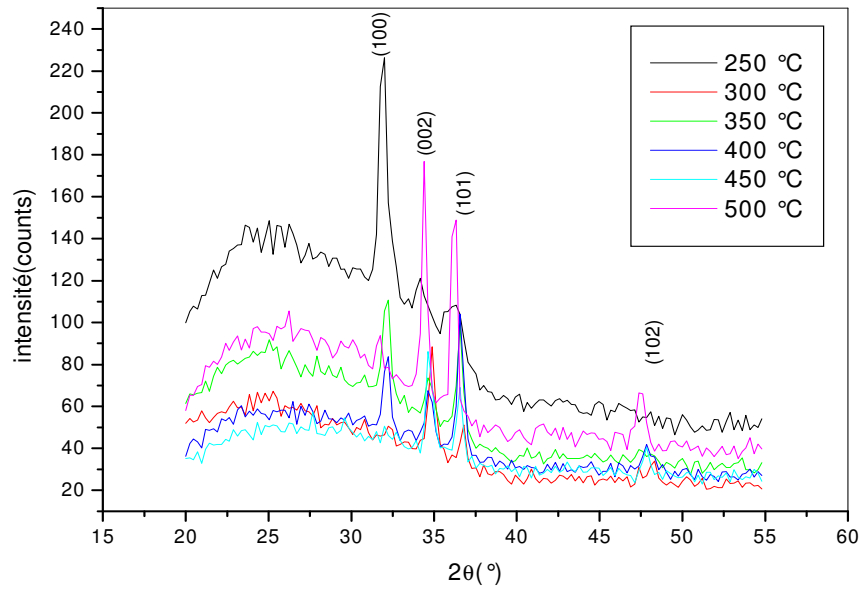


Fig.III.3 : spectres de diffraction des rayons X obtenus dans les films préparés avec une molarité constante 0.1 mol/l et avec différentes températures.

Dans l'ensemble on observe plusieurs directions de croissance : (100), (002) et (101) correspondent aux angles 32.14° , 34.76° et 36.61° respectivement, ces pics indiquent que les couches déposées sont de ZnO.

On observe :

- La diminution de l'intensité de pic (100) et l'augmentation de l'intensité des pics (002) et (101) est à mesure que la température augmente, qui est suivie par l'augmentation de l'intensité des pics (002) et (101).
- Un faible décalage des pics vers la gauche avec l'augmentation de la température qui traduit par la création des contraintes [57].

III.1.2.1. la taille de grains :

Pour déterminer la taille des grains et les contraintes de nos échantillons, on exploite les spectres de diffractions des rayons X (comme on a vu dans le chapitre II).

La taille des grains a été calculée en appliquant l'expression de Bragg :

$$D = \frac{(0.94 \cdot \lambda)}{\Delta\theta_{hkl} \cdot \cos\theta_{hkl}}$$

Où $\Delta\theta_{hkl}$, λ , θ sont la largeur à mi hauteur de pic (002), la longueur d'onde des rayons X qui correspond à la raie K_α du Cu elle vaut 1.54183 \AA , et l'angle de diffraction lié au pic (002).

Sur la figure (III.4) nous avons rapporté la variation de la taille des grains en fonction de la température du substrat.

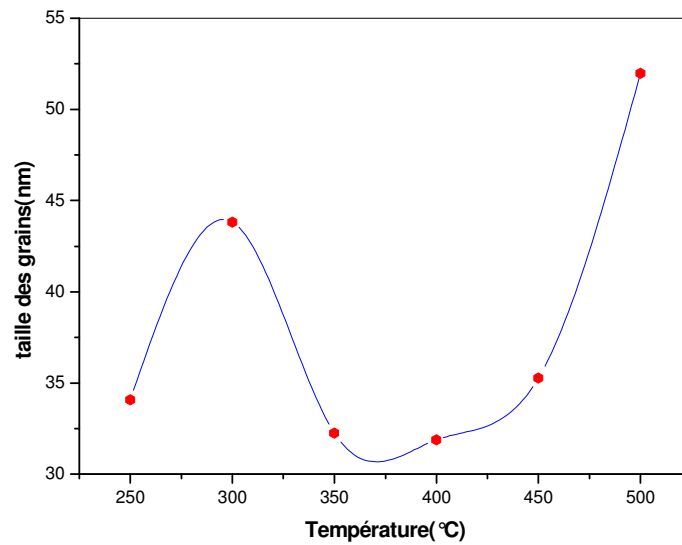


Fig.III.4: la variation de la taille des grains en fonction de la température du substrat.

Nous avons noté que les tailles des grains sont varié dans la gamme de 30 et 57 nm, la température de substrat élevée joue le rôle d'un recuit, ce qui une meilleure cristallisation et d'organisation du réseau cristallin.

III.1.2.2. les contraintes :

Les contrainte dans les filmes on été estimées à partir des spectres de diffraction des rayons X, en exploitant le décalage de la position du pic (002), les calcules on été indiqué précédemment.

D'après la figure (III.5) nous avons rapporté la variation de la contrainte en fonction de la température de substrat.

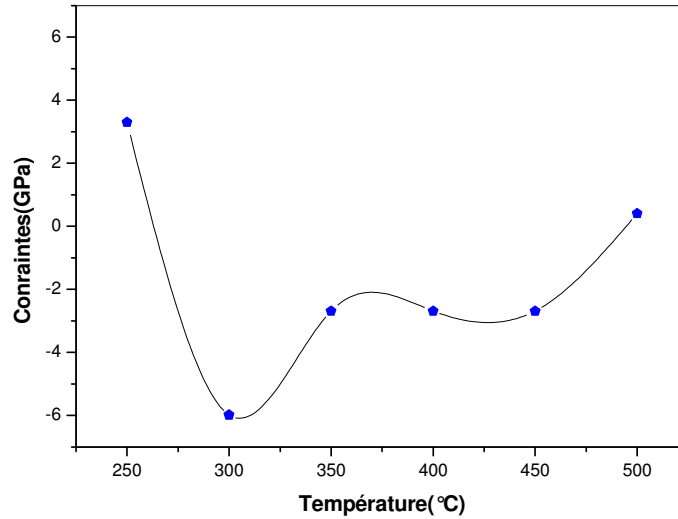


Fig.III.5 : la variation de la contrainte en fonction de la température du substrat

A partir de la figure on peut noter que les contraintes sont diminuées avec l'augmentation de la température, cette variation est cohérente avec les variations de taille des grains. Nous avons également rapporté des valeurs trouvées par d'autres auteurs [14].

III.1.3. Propriétés électriques

III.1.3.1 La conductivité :

D'après la technique de deux points, nous avons rapporté l'évolution de la résistance en fonction de la température du substrat sur la figure (III.6), à partir de pente de la courbe I (V) (courant (I) en fonction la polarisation (V)).

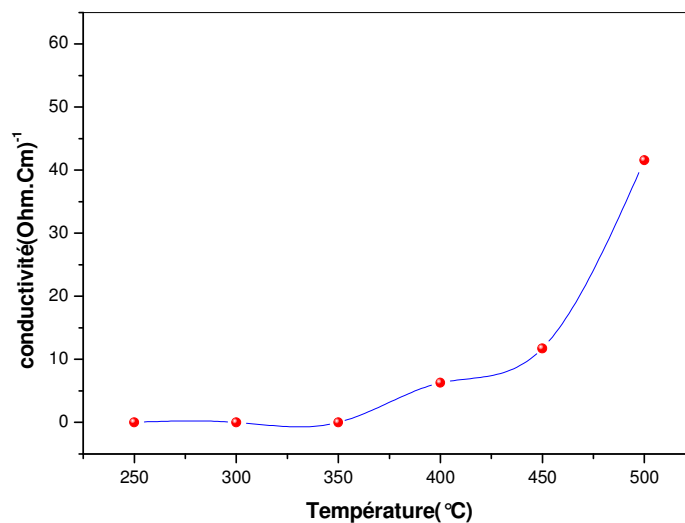


Fig.III.6 : la variation de conductivité en fonction de la température du substrat.

On peut observer la croissance de la conductivité avec l'augmentation de la température du substrat, on peut l'expliquer cette élévation de la conductivité par la réduction des contraintes c'est-à-dire l'agrandissement de la taille de grains qui donne des couches de ZnO bien cristallisées, ce dernière peut être attribuée à l'augmentation des sites réguliers de réseau disponibles pour les atomes de Zn et O [2].

III.1.3.2. La mesure par effet Hall :

Dans nos laboratoire du couche mince de l'université de Biskra, nous avons calculé premier ment la tension de Hall V_H avec deux points de champ magnétique \vec{B} à laide la manip de l'effet Hall qui indiqué sur la figure (III.7) :

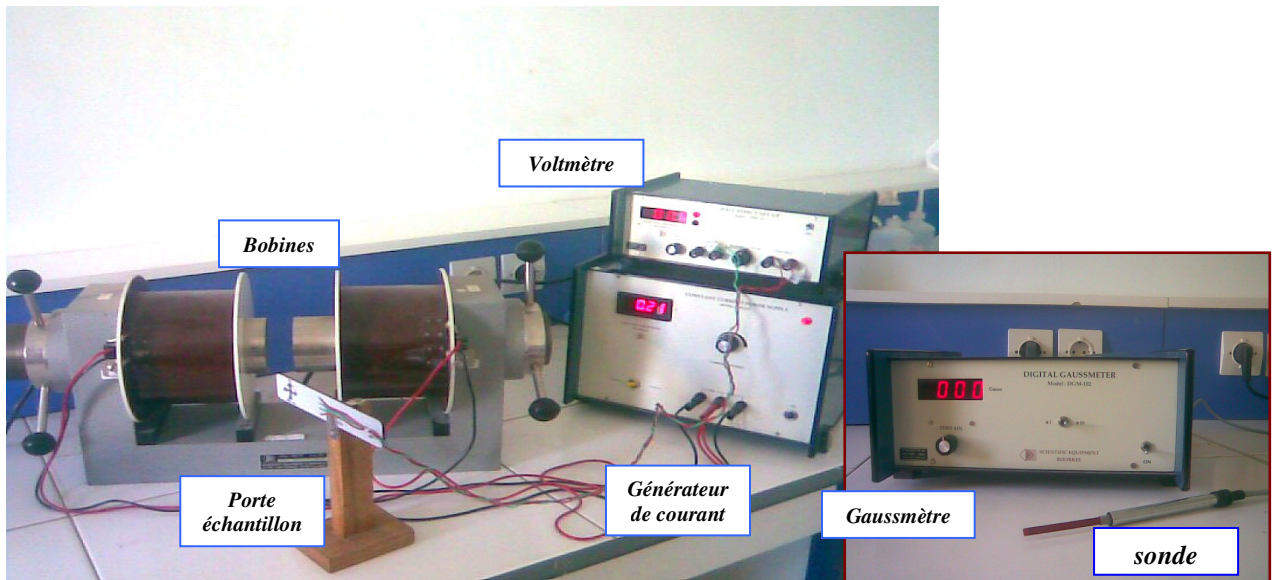


Fig.III. 7 : La figure montre le dispositif utilisé pour les mesures par l'effet HALL.

On rapporté les mesures de tension de Hall en fonction de champ magnétique (par exemple l'échantillon m01) sur la figure (III.8) :

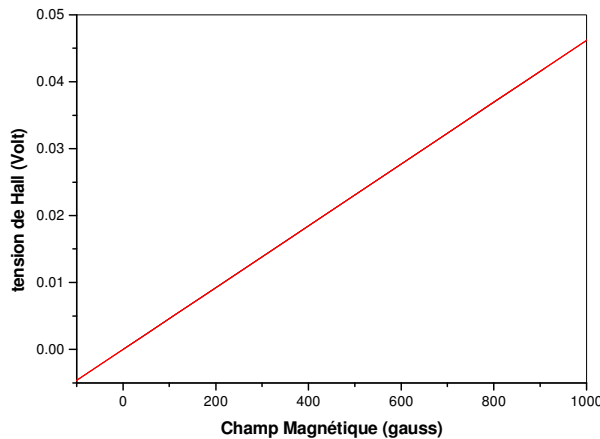


Fig.III.8 : tension de Hall en fonction de champ magnétique.

On exploite la courbe $V_H = f(B)$, et à l'aide de la pente on déduit la valeur de R_H (voir le chapitre II) :

$$V_H = \frac{IB}{R_H d}$$

Où

$$R_H = qN_H$$

Nous avons noté que :

Si $B \cdot R_H > 0$ \longrightarrow Les porteurs libres de nos films ce sont des électrons, c'est à dire nos films sont de type N.

Si $B \cdot R_H < 0$ \longrightarrow Les porteurs libres de nos films ce sont des trous, c'est à dire nos films sont de type P.

Après les calculs on trouve les résultats suivants :

Les porteurs libres de nos échantillons ce sont des électrons, et la concentration des porteurs de charge N_H est entre la gamme $2 \cdot 10^{17} \text{ Cm}^{-3}$ et $2 \cdot 10^{22} \text{ Cm}^{-3}$.

III.1.4. Propriétés optiques

Sur la figure (III.9) nous avons rapporté les spectres de transmittance obtenue sur des films ZnO, en fonction de longueur d'onde.

On peut observer dans cette figure que la transmittance augmente avec la l'augmentation de la température du substrat entre 80 % et 90%, cette augmentation est attribuée à la diminution de l'épaisseur de film, à l'augmentation de l'homogénéité structurale et à la cristallinité, cette amélioration de la qualité optique avec la température est une conséquence de la stœchiométrie du réseau des films. Ceci suggère que des défauts et des impuretés provenant d'atome interstitiel de Zinc disparaissent lorsque la température s'élève [56].

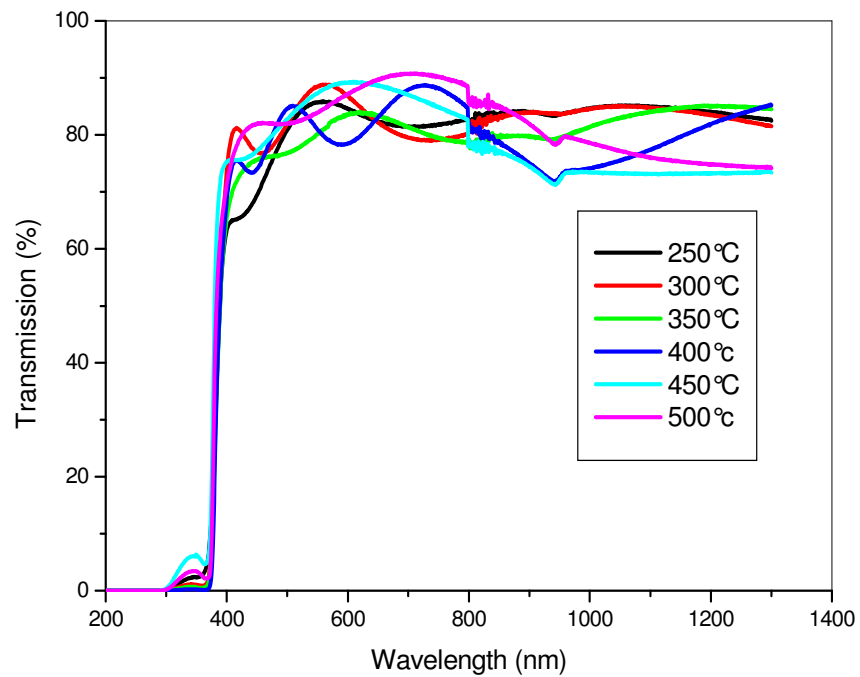


Fig.III.9 : courbe de transmission en fonction de la longueur d'onde.

III.1.4.1. Mesure du gap optique:

A partir le traçage de courbe du $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$, on peut déduire la valeur de gap optique.

Les valeurs de gap optique de la série de la température sont indiquées sur le tableau (III.2) :

Tab.III.2 : les de gap optique en fonction de la température

<i>Température (°C)</i>	<i>E_g (eV)</i>
250	3.245
300	3.262
350	3.268
400	3.265
450	3.278
500	3.281

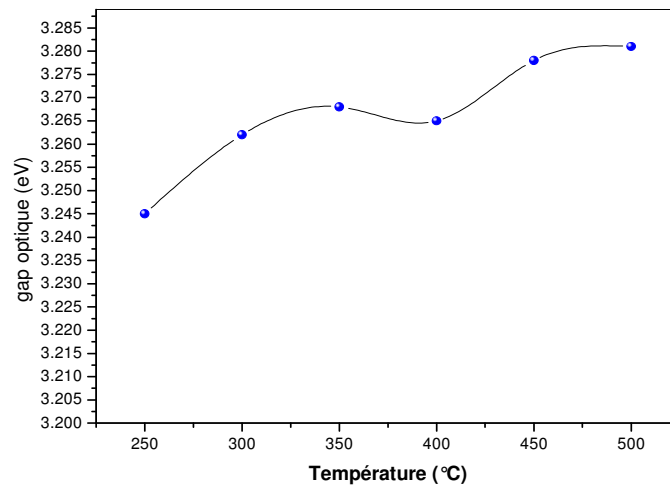


Fig.III.10 : la variation de gap optique en fonction de la température du substrat

D'après le traçage de courbe $E_g = f(T)$, on constate que les valeurs de E_g (eV) augmente avec la température, cette augmentation est dû que l'énergie de formation des liaisons Zn-O est insuffisante, par conséquent, création des défauts interstitiels de Zn et des lacunes d'Oxygène. Ces défauts attribués à l'augmentation des porteurs des charges libres, a cause de cette accroissement le gap optique est augmente [62].

III.1.4.2. Le désordre

Il est possible de déduire le désordre à partir de la variation des coefficients d'absorption. Au fait le coefficient d'absorption est lié au désordre par la loi $\alpha = \alpha_0 \cdot \exp(h\nu/E_{00})$, E_{00} est la largeur de queue de bande (ou queue d'Urbach); qui caractèrè le désordre.

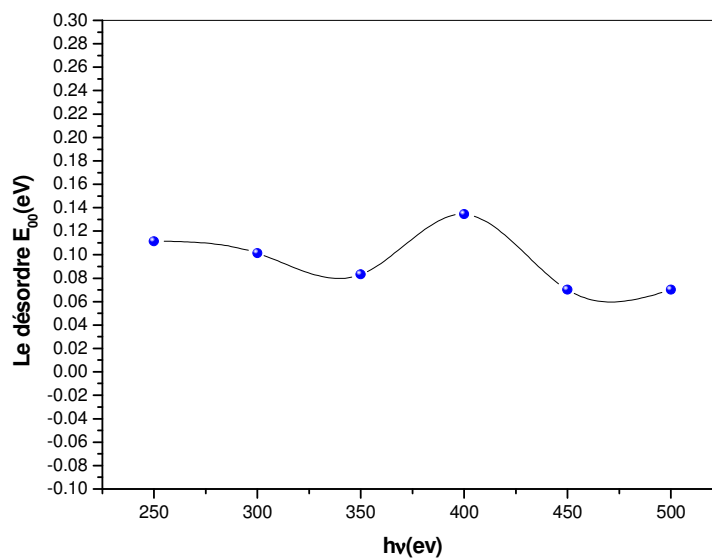


Fig.III.11: Evolution du désordre en fonction de la température de substrat.

La figure (III.11) montre une diminution de désordre avec l'augmentation, cette diminution du à la disparaissent des défauts et des impuretés provenant d'atome interstitiel de Zinc, c'est-à-dire nos couches devient homogènes et bien cristallisées. De même nos valeurs de l'énergie d'Urbach sont comparables à celles trouvées par d'autres auteurs (0,08-0,1 eV). Srikant et al. [58].

III.1.4.3. L'indice de réfraction :

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [59]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [60, 61].

Les indices de réfraction dans nous films ont été calculé par la formule qui indiqué dans le chapitre précédent.

Sur la figure (III.12), nous avons rapporté la variation de l'indice de réfraction en fonction de la température de substrat ; Les valeurs de n obtenues sont situées entre 1,48 et 1.5. Ces résultats sont un peut faible puisque les substrats utilisées sont du verre, et comparables avec les résultats de littératures [14].

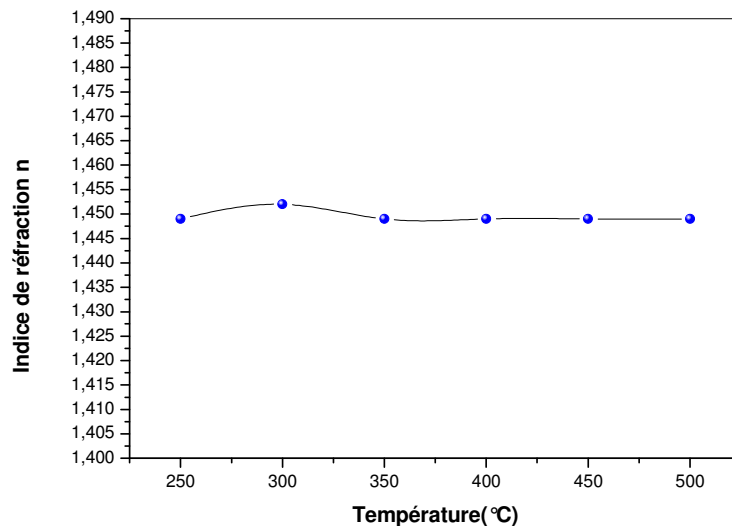


Fig.III.12 : La variation de l'indice de réfraction en fonction de la température de la substrat.

III.2. Variation de la molarité

Dans cette étude, nous avons présentons les résultats de la série de la molarité (on a 8 échantillons), ce pendant que la température de substrat est fixée à 350°C, la molarité est variée, entre 0.05-5 mol/l. Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques : La diffraction des rayons X (propriétés structurales), la technique de deux points (propriétés électriques) et pour déterminer les propriétés optiques on utilise l'UV VIS.

III.2.1. Taux de croissance

La vitesse de dépôt est calculée a partir de l'épaisseur de la couche et le temps de dépôt.

Sur la figure (III.13) nous montrons l'évolution de taux de croissance de nos échantillons en fonction de la molarité :

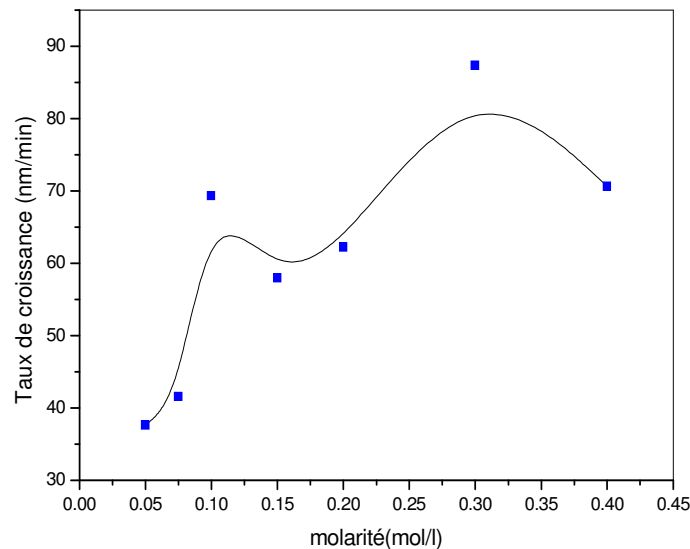


Fig.III.13 : la variation de l'épaisseur en fonction de la molarité de la solution

On peut constater que le taux de croissance passe de 30 à 80 nm lorsque la molarité est augmentée de 0.05 – 0.5 mole/l, on peut expliquer cet accroissement de taux de croissance avec l'augmentation de la molarité de la solution par la concentration de Zinc dans la solution.

III.2.2. Propriétés structurales

D'une manière générale, on peut estimer les propriétés structurales de nos films, à partir de la microscopie électronique à balayage (MEB) et de la diffraction de rayons X.

La micrographie MEB de surface de la série de la molarité est représentée sur la figure suivante :

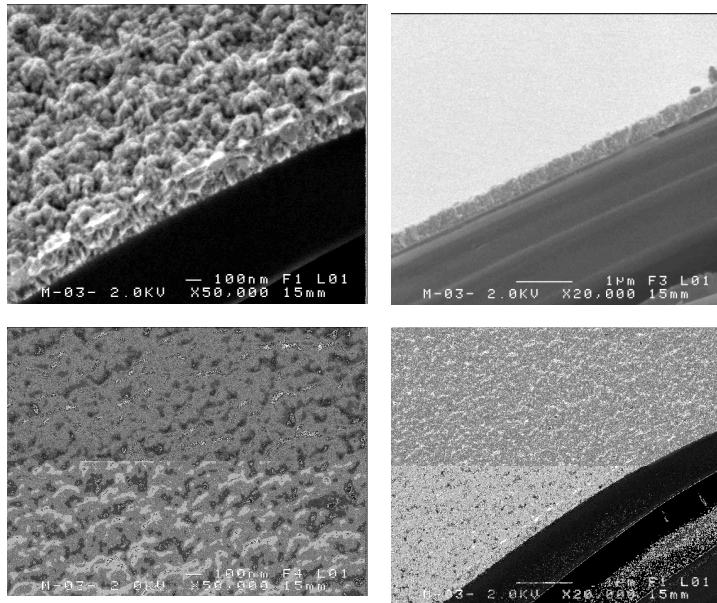


Fig.III.14 : Micrographie MEB de l'échantillon M03.

A l'aide de diffractométrie de rayons X, nous pouvons extraire les spectres pour différentes couches d'Oxyde de Zinc de molarité variantes.

Sur la figure (III.15) nous avons présenté les spectres de diffractions des rayons X pour nos échantillons :

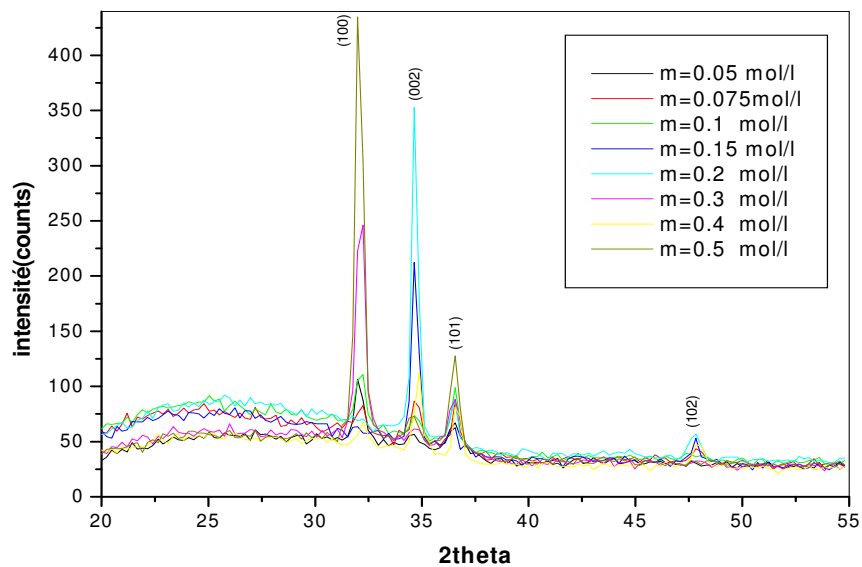


Fig.III.15 : spectres de diffraction des rayons X des films préparés avec différentes molarités à 350°C.

Comme on a vu, précédemment, et selon les conditions expérimentales pendant les dépôts, que nos couches ayant des structures polycristallines.

Nous n'avons pas considéré d'orientation préférentielle, mais on peut remarquer que le pic relatif à l'orientation [002] à 34.4° est plus intense à faible molarité, ce qui est dans

l'ensemble des films, mais aussi on peut trouver à la concentration de la solution élevée d'autres pics selon l'orientation [100], [101], [102].

III.2.2.1. la taille des grains :

La figure (III.16) indique l'évolution de la taille de grain de nos couches en fonction de la molarité de la solution.

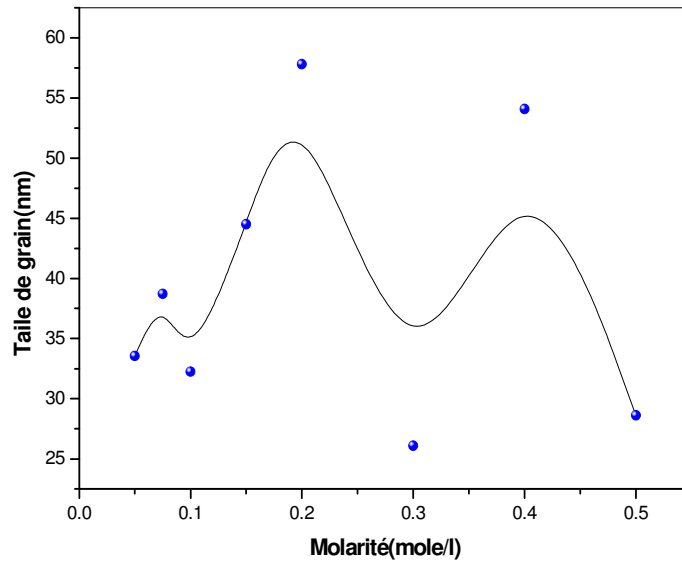


Fig.III.16: la taille de grain en fonction de la molarité de la solution.

Nous avons découverts l'évolution de la taille de grain calculé à partir de pics préférentiel au plan [002]. Les tailles des grains trouvés varient de 26 à 58 nm, et aussi, on peut observer une forte relation entre la taille de grain et la molarité de la solution [56].

III.2.2.2. les contraintes :

Sur la figure (III.17) nous avons rapporté la variation des contraintes en fonction de la molarité de la solution :

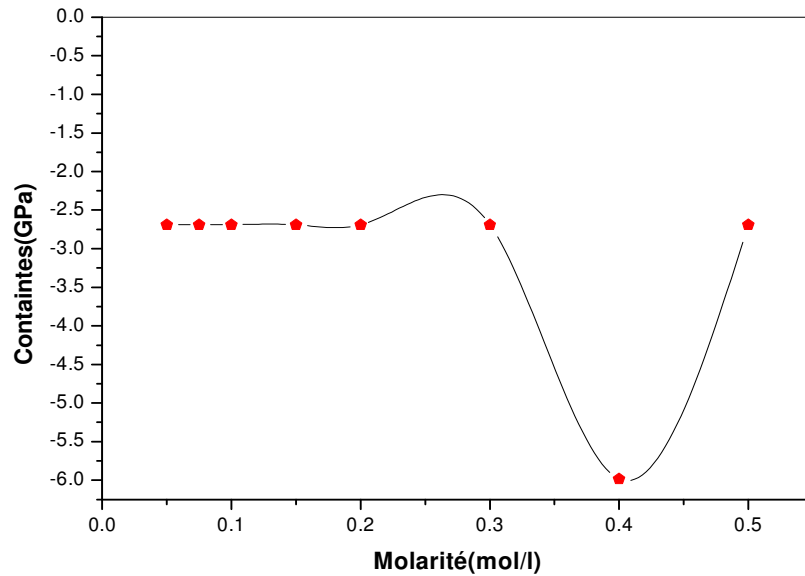


Fig.III.17 : la variation des contraintes en fonction de la molarité de la solution.

A partir l'évolution des contraintes on assiste à une petite dégradation des contraintes lorsque la molarité augmente, cette réduction est adhérente avec l'élévation de la taille des grains [63]. Nous avons également rapporté des valeurs trouvées par d'autres auteurs [14].

III.2.4. Propriétés électriques

A la figure (III.18) on remarque que la conductivité de nos films est diminuée avec l'élévation de la molarité de la solution (après 0.1 mole/l), on peut expliquer cette diminution de la conductivité avec l'accroissement de la molarité de la solution, par l'augmentation de la taille des grains

Par conséquent l'augmentation de la molarité peut être identiquement donnée à l'augmentation de la cristallisation de nos films.

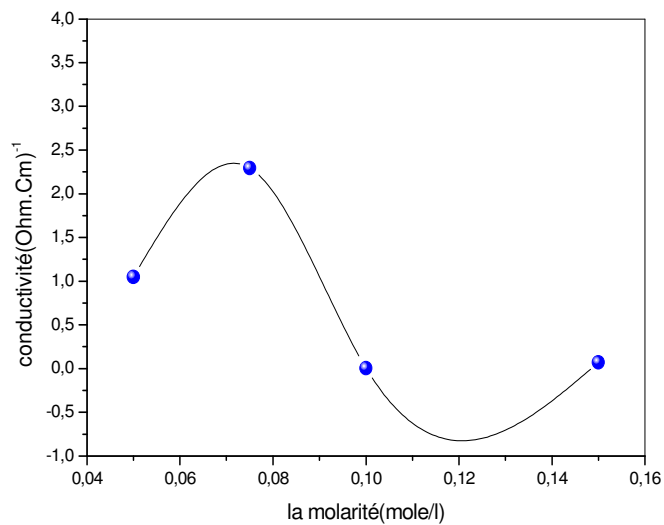


Fig.III.19 : L'évolution de la conductivité en fonction de la molarité de la solution.

III.2.5. Propriétés optiques

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

Les spectres de transmittance sont présentés à la figure (III.20) :

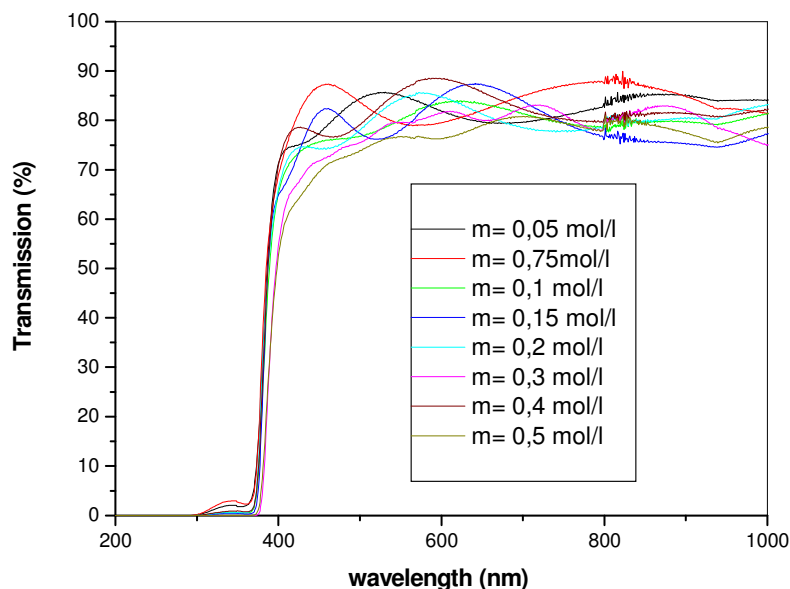


Fig.III.20 : Les spectres de transmittance la série de molarité.

On peut constater que la transmittance augmente entre 80-90% avec la diminution de la molarité de la solution, on peut l'expliquer par la croissance de l'épaisseur du films provient de l'augmentation de nombres des molécules (Loi de Beer-Lambert) [56].

III.2.5.1. Mesure de gap optique :

Sur le tableau (III.4) Nous avons restitué l'évolution du gap d'énergie de nos couches minces de ZnO, ces derniers préparés avec différentes molarités, comme on peut observer sur le tableau (III.4) :

Tab.III.4 : l'évolution du gap optique avec la molarité

Molarité (mole/l)	Gap optique (eV)
0.05	3.265
0.75	3.269
0.1	3.268
0.15	3.256
0.2	3.264
0.3	3.260
0.4	3.270
0.5	3.224

Grâce à l'évolution de gap optique; on peut tracer la courbe de gap optique en fonction de la molarité de la solution; la figure suivante :

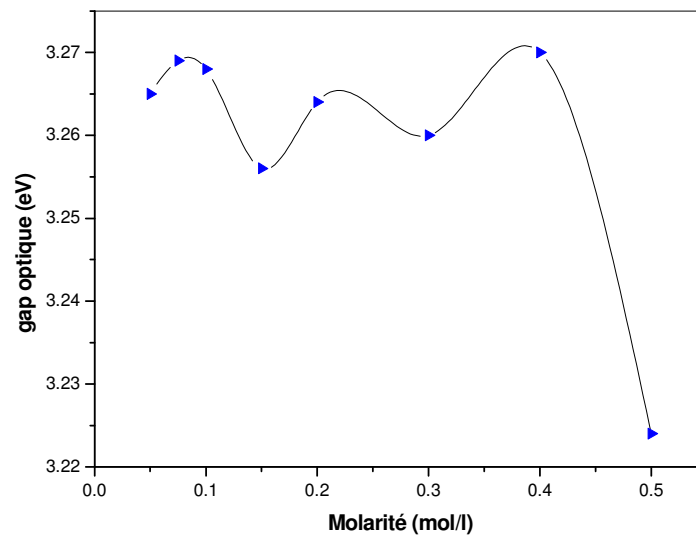


Fig.III.21: le gap d'énergie en fonction de la molarité de la solution « la série de molarité »

Les valeurs du gap optique dans nos couches de ZnO se situent entre 3,224 et 3,27 eV. Elles sont en parfait accord avec les valeurs annoncées par d'autres chercheurs, et restent proches celles de ZnO massif : 3,3 eV.

III.2.5.2. Le désordre :

La figure (III.23) montre la variation du désordre en fonction de la molarité de la solution.

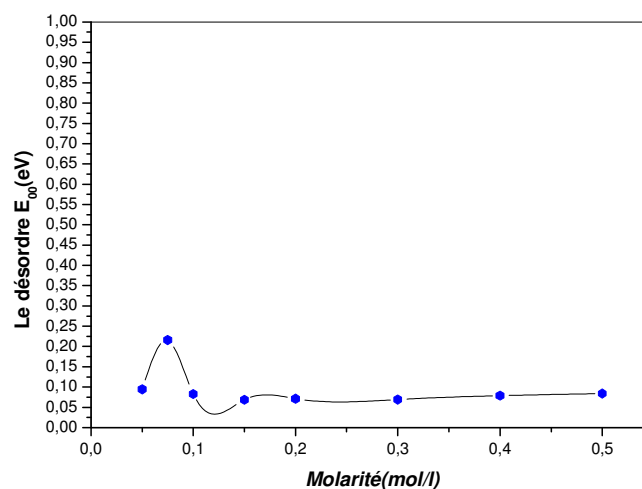


Fig.III.23 : Evolution du désordre en fonction de la molarité de la solution.

On remarque une augmentation de désordre $E_{00} = 0.21\text{eV}$ dans la région des molarités inférieure à 0.075 mole/l . suivit par une réduction du désordre indiquant une meilleur organisation des films.

III.2.5.3. L'indice de réfraction :

La figure (III.22) montre la variation de l'indice de réfraction en fonction de la molarité de la solution :

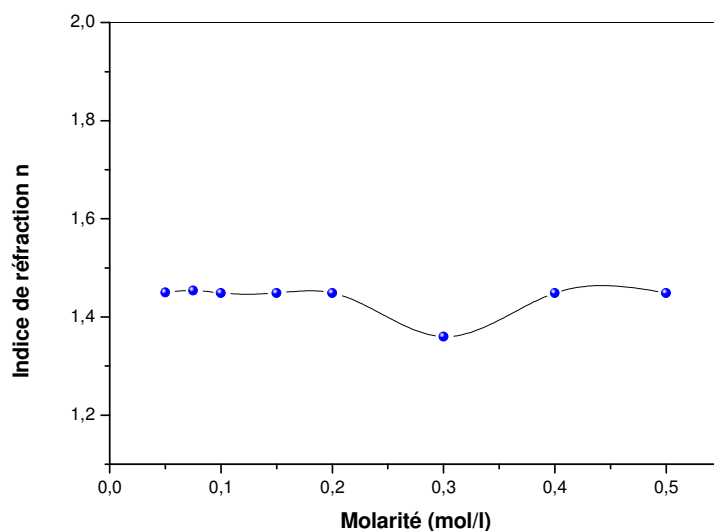


Fig.III.22 : La variation de l'indice de réfraction en fonction de la molarité de la solution

On remarque une stabilité de l'indice de réfraction $n=1.449$ dans la région des molarités inférieure de 0.2 mol/l et après 0.4 mole/l , à part le point 0.3 mole/l nous avons indiquons une réduction de l'indice de réfraction 1.36 .

III.3.Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les films d'oxyde de Zinc déposés sur des lames verres par la méthode de Spray pyrolyse Ultrasonique. Les études distinctes nous ont permis de déterminer les différents paramètres optimaux de cette méthode.

Au vu des résultats présentés tout au long de ce chapitre, **nous validons donc cette technique** pour les dépôts de TCO. En effet, les valeurs des propriétés de notre meilleur échantillon sont compétitives et nous l'avons testé en domaine de couche mince.

Conclusion générale

Cette thèse se proposait de réaliser des couches minces par la méthode spray pyrolyse ultrasonique. Pour ce faire notre travail s'est décomposé en deux points essentiels à la concrétisation de l'objectif :

- La réalisation d'un banc des couches minces au niveau de notre laboratoire (laboratoire de couches minces de l'université de Biskra).
- Dépôts et caractérisations des couches d'oxyde de Zinc élaborées par spray pyrolyse ultrasonique.

L'objectif fondamental de nos travaux est de déposer des couches minces de TCO à partir d'une technique de Spray pyrolyse Ultrasonique.

Afin d'atteindre notre but, notre démarche comporte deux séries principaux. Le premier est la série de la température et ensuite la série de la concentration de la solution « molarité », ici de l'oxyde de Zinc, avec ce dispositif. Les résultats présentés au chapitre III, ont permis de valider cette méthode de dépôt et d'obtenir des propriétés de films minces correctes.

L'étude des dépôts de TCO par Spray pyrolyse Ultrasonique a permis de poser les bases de la compréhension de cette technique. Au vu des résultats présentés dans ce manuscrit, nous avons validé notre technique de dépôt.

La faisabilité de la technique de dépôt des TCO jusqu'à l'application en électrodes transparentes de cellules solaires organiques.

- Dans la première partie, nous avons établi l'éventualité de mettre au point un banc de dépôt de couches minces d'oxyde de Zinc par notre technique de spray pyrolyse.
- Dans la deuxième partie, nous avons réalisé des couches minces d'oxyde de Zinc, et ont été élaboré ces couches sur des substrats de verre.
- Dans la troisième partie nous avons caractérisé nos films minces par des différents techniques pour connue les propriétés structurales, optiques et électriques.

L'étude structurale des films par DRX montre, à partir des pics du spectre, que tous les films de ZnO obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite et d'une orientation préférentielle (002) d'axe c perpendiculaire au substrat. D'autre part, l'analyse de

ce dernier pic a montré une augmentation de la taille des grains avec la température et la molarité.

Les caractéristiques optiques des couches minces de ZnO sont aussi modifiées par la température et la molarité entre 80 et 90%. L'indice de réfraction est presque constant avec les deux paramètres (T_s et M). La largeur de la bande interdite est variée avec la température et la molarité entre 3.23 et 3.27eV, la variation de l'énergie d'Urbach se traduit par la variation du désordre structural.

Les caractéristiques électriques des couches minces de ZnO montrent que la conductivité augmente avec l'accroissement de la température et de la concentration de la solution.

Au terme de cette étude nous pouvons dire que spray ultrasonique est une technique bien adaptée à l'élaboration des couches minces de ZnO de bonne qualité.

Références

- [1] A. Moustaghfir , *Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate* .Thèse doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-ferrand, France (2004).
- [2] B. Lilia, *Elaboration et Caractérisation des Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Pulvérisation Réactive et Spray Ultrasonique* .Thèse magister, Université de Constantine (2006).
- [3] David.Vaufrey, *Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques* .Thèse doctorat, UMR CNRS 5512 ; (2003)
- [4] Maache. Mostafa, *Dépôt et Caractérisation De Couche Minces de ZnO par Spray pyrolysis*. Thèse de magister, Université de Biskra (2005) .
- [5] Z. Sofiani, *Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nano particules en couches minces à base de ZnO* (2007) Thèse doctorat.
- [6] J. Kane, H.P. Schweizer and W. Kern, *thin Solid Films* 89 (1975) 155.
- [7] L.A. Goodman, *RCA Rev.* 1974 ; 35 :613.
- [8] C.M . Lampert . *Energy Mater.* (1981), 6-11.
- [9] K. L. Chopra. S. Major, D. K. Panday, *thin Solid Films* 1983, 102-105.
- [10] N. Attaf «*Etude Energétique d'une Décharge luminescente Utilisée dans le Dépôt de Couches Minces de a-Si : H*» .Thèse de doctorat, Université de Constantine.
- [11] Géraldine Huertas «*Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches Minces pou des Couches Minces Microbatteries au Lithium*» These de doctorat.
- [12] Sihem Abed *Elaboration et Caratérisation des Couches Minces D'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse* (2005).
- [13] C. H. Lee, Y Lin, *Thin Solid Films, App. Surf. Sci.* 92 (1996) 163-166.
- [14] A. Hafdallah, *Etude du Dodage des couches minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique*. Thèse de magister, Université de Constantine(2007).
- [15] Jérôme.Garnier, *elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïque*. Thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Paris Tech, centre d'Angers, France (2009).
- [16] www.scopus.com.
- [17] J. A. Thornol. *J. vac. Sci. Techno*, Vol4 (6), p. 3059(1986).
- [18] S. Fayj, *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).
- [19] S.K. Singh, S. Basu, *Mater. Chem. Phys.* 20 (1988) 381–396.

- [20] A. Dutta, S. Basu, Mater. Chem. Phys. 34 (1993) 41.
- [21] S. Shenlei, EXCITON RELATED OPTICAL PROPERTIES OF ZnO. Thèse de doctorat, (2006).
- [22] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.-L. Gardette, Euro. Polym. J, 38 (2002) 1349.
- [23] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 49 (1927) 765.
- [24] V. M. Goldshmidt, Chem. Ber., 60 (1927) 1263.
- [25] R. D. Shannon, Acta Crystallogr., A32 (1974) 751.
- [26] Newman G., On the defect structure of zinc-doped zinc oxide, Phys. Status Solidi b 105 (1981) 605.
- [27] Aranovich J, Proc, 1st Conf, on Spray Pyrolysis of Semiconducting Materials, Stanford University, 1978, Progr. Cryst. Growth Charact. 1 (1979) 419.
- [28] Major S., Banerjee A. et Chopra K. L, thin Solid Films 108 (1983) 333.
- [29] Hauffe K. et Vierk A. L., Phys. Chem. 196 (1950) 160.
- [30] Minami T, Nanto H. et Takata S, Jpn J. Appl. Phys. 23 (1984) L-280.
- [31] Major S., Banerjee A, et Chopra K. L., Optical and electronic properties of zinc oxide films prepared by spray pyrolysis, Thin Solid Films 125 (1985) 179.
- [32] Major S., Banerjee A., Chopra K. L, et Nagpal K. C, thin Solid Films 143 (1986) 19.
- [33] Aranovich J, Stanford University, 1978, Progr. Cryst. Growth Charact. 1 (1979) 419.
- [34] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, App. Phys. Lett., 80 (2002) 3518.
- [35] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D: Appl. Phys., 31 (1998) L71.
- [36] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, Phys. Rev.B., 61 (2000) 15019.
- [37] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, Thin Solid Films, 386 (2001) 267.
- [38] T.L.Chu, S.S.Chu, Solid-State Electronics, 38 (1995) 533.
- [39] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press.
- [40] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348 (1999)165.
- [41] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. Cryst. Res. Technol., 35 (2000) 1193.
- [42] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, App. Phys. Lett., 80 (2002) 3518.
- [43] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res., B169 (2000) 59.
- [44] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, J. Cryst. Growth 201-202 (1999) 627.
- [45] B. Lin, Z Fu, Y. Jia, App. Phys. Lett., 79 (2001) 943.
- [46] A. Al-Ahrnadi, *fabrication and characterization of zno film by spray pyrolysis and ZnO polycrystalline sintered pellets doped with rear earth ions*, Thèse de magister, (2003)
- [47] E. Stauffer, Science & Justice 2003 43,29- 40.
- [48] L. Wnled Lenggoro, Yun Chan KANG, Takafumi KOMIYA, Kikuo OKUYAMA and Noboru Tohge, Jpn.J.Appl.Phys.Vol.37 (1998) pp.L 288-L290.

- [49] B.N. Pawar, S.R.Jadkar,M.G.Takwale, Solar Energy Materials & solar cells...
- [50] S ROY and S BASU, Bull.Matre. Sci, Vol. 25.No.6. November 2002. pp.513-515.
- [51] Raoul Schroeder, *characterization of organic and inorganic optoelectronic semiconductor devices using advanced spectroscopic methods*. Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, V A, December 14, 2001.
- [52] C. Nouveau, Thèse de doctorat, Paris (2001).
- [53] D. Mtthieu, Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique fédérale de lausanne,(2000).
- [54] S. Philipe, Thèse de doctorat, Université de valenciennes et du hainaut Cambrésis (1995).
- [55] D. Ouarda, Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparé par Spray Ultrasonique, Thèse de Magister, Université de Constantine (2007).
- [56] S.Rahmane, *elaboration et caractirisartion des couches minces par spray pyrolyse et pulverisation magnetron*, Thèse de doctorat, Université de Biskra (2008).
- [57] Y.P. Venkata Subbaiah, P .Prathap, K.T. Ramakrishma Reddy. Applied Surface science 253 (2006) 2409-2415.
- [58] V. Srikant et D. R. Clarke, J. App. Phys., 81 (1997) 6357.
- [59] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press.
- [60] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348 (1999)165.
- [61] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. Cryst. Res. Technol., 35 (2000) 1193.
- [62] Zhu BL, Sun XH, Zhao XZ, Su FH, Li GH, Wu XG, et al. Vacuum 2008;82:495– 500.
- [63] T.P. Rao, M.C. Santhoshkumar, Applied Surface Science (2008), doi:10.1016/j.apsusc.2008.11.079

ملخص

قمنا في هذا العمل بتركيب جهاز الرش البيروليزي بالأموح فوق الصوتية، الذي من خلاله رسبنا شرائح أكسيد الزنك (ZnO)، و ذلك بتقسيم الشرائح إلى سلسلتين:

- السلسلة الأولى : تغيير درجة حرارة المسند الزجاجي من 250°C إلى 500 °C مع تثبيت باقي الوسائط مثل تركيز المحلول المرسب و مدة الترسيب.
- السلسلة الثانية : تغيير تركيز المحلول المرسب من 0.05 mole/l إلى 0.5 mole/l مع تثبيت باقي الوسائط مثل درجة حرارة المسند و مدة الترسيب.

وهذا لدراسة الخصائص البنيوية، الضوئية و الكهربائية لهذه الشرائح، و ذلك من أجل معرفة أي الشروط أفضل لترسيب شرائح رقيقة لأكسيد الزنك بواسطة هذا الجهاز، و التي تعطي نتائج و خصائص أحسن.

Abstract

In this work we studied the structural properties, optical and electrical to zinc oxide precipitator in the form of thin films, where we have used in the deposition of zinc oxide (ZnO) the way spray pyrolysis Ultrasonic, we choose this technique because it is simple and easy to prepare, where we have used this device for the preparation of two series samples of altering the following arguments:

- Change substrate temperature ranging from 250 to 500 °C, with the fixing of the rest of the factors, such as solution concentration deposited and the duration of deposition.
- Change the concentration of the solution deposited ranging from 0.05mole/l to 0.5 mole/l, with the fixing of the rest of the factors, such as substrate temperature and duration of deposition.

In order to know what the best condition of deposition of thin films of zinc oxide by this way, gives the best results and properties.

Résumé

Dans ce travail, nous avons tout d'abord réalisé un system de dépôt par la technique de spray pyrolyse Ultrasonique, pour déposer des couches minces d'Oxyde de Zinc(ZnO), et en divisant les lames à deux séries:

- la première série : Changement de la température du substrat verre à 250°C jusqu'à 500°C, et on fixe les autres paramètres, tels que la concentration de la solution et le temps de dépôt.
- la deuxième série: variation de la concentration de la solution à 0.05 mole/l jusqu'à 0.5 mole/l en même temps on fixe les autres paramètres, également la température et le temps de dépôt.

Il s'agit d'étudier les caractéristiques de la structure, optiques et électriques de ces films minces, et afin de savoir ce que les meilleures conditions pour le belles dépôt d'oxyde de zinc par cette technique, qui donne meilleurs résultats et bonne propriétés.