

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

**UNIVERSITE FRERES MENTOURI
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

**N° d'ordre :
Série :**

**THESE
PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN PHYSIQUE
SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX
OPTION : SEMICONDUCTEUR**

THEME

**ELABORATION ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES
D'OXYDE DE ZINC ET SULFURE DE ZINC PREPAREES PAR SPRAY
ULTRASONIQUE**

Par

Lilia Baghriche

Soutenue le : 30 / 09 / 2015

Devant le jury :

Président :	N. ATTAF	Prof.	Univ. Frères Mentouri
Rapporteur :	M.S. AIDA	Prof.	Univ. Frères Mentouri
Examineurs :	M.L. BENKHEDIR	Prof.	Univ. Tebessa
	A. ATTAF	Prof.	Univ. Biskra
	B. BOUDINE	Prof.	Univ. Frères Mentouri
	A. BOURAIOU	M.C.	Univ. Djelfa

Dédicace

Je dédie ce travail :

À la mémoire de ma très chère mère Hanifa (dite Farida).

À la mémoire de mon père Tahar

Grâce à vous que je suis la, grâce à vous que je serais très loin,

Vous restez toujours dans mon cœur.

Que dieu le tout puissant leur accorde son paradis éternel.

À mes filles, Rawssene, Loudjeine Mayar et Noursine Farida

À mon mari Driss

À mes frères Mustapha et Abdelkrim

À mes sœurs Amel et Samia

REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont en premier lieu à Dieu, le tout puissant pour la volonté, la force, la santé et la patience qu'il m'a donné durant toutes ces années d'études.

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

Ma profonde gratitude s'adresse particulièrement à mon directeur de thèse Monsieur **M. S. AIDA**, professeur à l'université Frères Mentouri - Constantine pour son encadrement scientifique, son accessibilités, sa grande disponibilité et surtout pour la confiance qu'il m'a témoignée. Qu'il trouve ici tout mon respect et l'expression de ma grande reconnaissance.

Je voudrais remercier sincèrement Monsieur **N. ATTAF**, professeur à l'université de Frères Mentouri – Constantine , pour l'intérêt qu'il a porté a mon travail en me faisant l'honneur de présider le jury de ma soutenance.

Mes remerciements très vifs s'adressent également aux **Mr. M. L. BENKHEDIR**. Professeur à l'université de Tébessa. **Mr.A.Attaf**, professeur à l'université de Biskra **Mr. B.BOUDINE** professeur à l'université Frères Mentouri – Constantine, **M^{me} A. Bouraoui**, Maitre de conférences à l'université de Djelfa pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinateurs de ce travail.

Je remercie également, **M^{me} Corine Nouveau** .Maitre de conférence à l'ENSAM, Cluny, France, qui m'a accueilli dans son laboratoire et qui m'a aidé pour la réalisation des caractérisations DRX, EDS et microscope optique.

Je tiens vivement à remercier mon mari Monsieur **D.Dergham** pour m'avoir encouragée lors de la rédaction de cette thèse.

Je voudrais exprimer toute la reconnaissance que je dois à ma famille, pour leur soutien moral très précieux et inestimable tout au long de ces années et de m'avoir toujours soutenu durant mes études,

Les derniers remerciements vont également aux doctorantes du laboratoire des couches minces et interface et à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Table des matières

Introduction Générale.	1
---	---

Chapitre I : Dépôts des couches minces et mécanisme de croissance

I.1. Introduction	5
I.2. Techniques de déposition des couches minces.	5
I.2.1. Choix d'une technique de dépôts.	5
I.2.2. Mécanisme de croissance des couches minces	5
I.2.3. Dépôts physiques en phase vapeur	6
I.2.4. Dépôt chimique en phase vapeur	6
I.2.5. Sol gel	8
I.2.6. Dépôt par procédé spray pyrolyse	9
I.2.6.1. Définition	9
I.2.6.2. Principe général du procédé spray.	9
a. Pulvérisation	10
b. La pyrolyse	10
c. Les solutions de départ (source).	11
d. Génération des gouttelettes	12
e. Réaction chimique sur le substrat (Dépôt)	13
I.2.6.3. Influence des paramètres de dépôts par spray sur les propriétés des couches minces	13
a. Influence de la température du substrat	13
b. Influence de la solution du précurseur	14
I.2.6.4. Modèles de dépôt par spray pyrolyse	16
a. Atomisation de la solution des précurseurs	16
b. Transport d'aérosol	18
c. Décomposition du précurseur	20

Chapitre II : Synthèse bibliographique sur l'oxyde de zinc et sulfure de Zinc

II.1. Introduction	22
II.2. Semi-conducteurs $A^{II}B^{VI}$	22
II.2.1. Les propriétés cristallographiques des composés II-VI	22

II.2.1.1. Structure blende	23
II.2.1.2. Structure Würtzite	23
II.2.2. Structure de bande des composés II-VI	24

Partie A : L'oxyde de zinc (ZnO)

II.3. L'oxyde de zinc « ZnO »	25
II.3.1. Le choix du ZnO	25
II.4. Différentes techniques d'élaboration du ZnO	26
II.5. Les propriétés générales de ZnO	27
II.5.1. Propriétés structurales	27
II.5.2. Structure électroniques de bande	30
II.5.3. Propriétés électriques.	31
II.5.4. Propriétés optiques.	33
II.6. Application de ZnO	35
II.6.1. Application à la photopile solaire.	35
II.6.2. Autres applications	36

Partie B : Le sulfure de zinc (ZnS)

II.7. Le sulfure de zinc	38
II.7.1. Le choix du ZnS	38
II.8. Différentes techniques d'élaboration du ZnS	39
II.9. Propriétés générales de ZnS	39
II.9.1. Propriétés cristallographiques	39
II.9.2. Structure électronique de bandes	41
II.9.3. Propriétés optiques de ZnS.	42
II.9.4. Propriétés électriques de ZnS	42
II.10. Les applications de ZnS	43
II.10.1. Application. Optoélectroniques dans les régions visibles et UV.	43

Chapitre III : Techniques de préparation et de caractérisation

III.1. Introduction	45
III.2. La technique de spray ultrasonique	45

III.2.1. Choix de la technique spray ultrasonique	45
III.2.2. Principe de la technique	46
III.2.3. Montage expérimental utilisé	47
III.3. Procédure Expérimentale	48
III.3.1. Choix du substrat de dépôt	48
III.3.2. Préparation des substrats	48
III.3.3. Préparation des solutions sources (les précurseurs)	49
a. Le dépôt des couches minces de ZnO	49
b. Le dépôt des couches minces de ZnS	49
III.3.4. Conditions expérimentales	49
III.3.4.1. Préparation des couches minces de ZnO	49
III.3.4.2. Préparation des couches minces de ZnS	50
III.4. Les méthodes de caractérisation	51
III.4.1. Mesure de l'épaisseur (mesure mécanique)	51
III.4.2. Mesure des propriétés structurales	52
III.4.2.1. La diffraction des RX.	52
III.4.2.2. Détermination de la taille des grains	53
III.4.2.3. Les contraintes.	53
III.4.2.4. Le coefficient de texturation.	55
III.4.3. Microscope électronique à balayage (MEB)	55
III.4.4. Analyse élémentaire des dépôts.	55
III.4.5. Profilomètre optique (Rugosité).	56
III.4.6. Caractérisation des propriétés optiques.	58
III.4.6.1. Spectre de transmission	58
III.4.6.2. Détermination du coefficient d'absorption	58
III.4.6.3. Détermination de la largeur de la bande interdite (le gap optique)	59
III.4.6.4. L'énergie d'Urbach.	60
III.4.7. Mesures des propriétés électriques	62

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1 Introduction	65
-----------------------------	----

Partie A : L'oxyde de zinc (ZnO)

IV.2. Caractérisations des Couches ZnO déposées par spray ultrasonique	65
IV.2.1. Cinétique de croissance des films	65
a - Cas du nitrate	66
b - Cas de l'acétate	68
IV.2.2. Analyse structurale	68
IV.2.2.1. Coefficient de texturation	70
IV.2.2.2. Taille des grains	72
IV.2.3. Morphologie	74
IV.2.4. Propriétés optiques	77
IV.2.4.1. Transmittance	77
IV.2.4.2. Gap optique	80
IV.2.5. Conductivité électrique	80

Partie B : Le sulfure de zinc (ZnS)

IV. 3. Caractérisation des couches ZnS déposées par spray ultrasonique.	82
IV.3.1. La vitesse de croissance	82
IV.3.2. Analyse DRX	83
IV.3.3. Analyse X et Morphologie	85
IV.3.4. Propriétés optiques	89
IV.3.4.1. Transmittance	89
IV.3.4.2. L'influence de la nature de la solution de départ	92
IV.3.4.3. Gap optique	92
IV.3.4.4. Gap optique et désordre93
IV.3.5. Rugosité par profilomètre optique96
IV.3.6. La conductivité électrique99
Conclusion générale.	102
Références bibliographiques107

Introduction générale

Introduction générale

L'étude de la matière sous forme de couches minces est le sujet d'un nombre croissant d'études depuis la seconde moitié du 20^{ème} siècle, en raison des avancées technologiques dans l'élaboration et la caractérisation de ces couches.

L'oxyde de zinc est un composé semi conducteur transparent de type II-VI faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO) avec une conductivité naturelle de type n. Les propriétés fondamentales de ZnO sont son large gap directe (3.27 eV) à température ambiante et son énergie de liaison d'exciton élevée (60 meV) [1] qui est très supérieure à celle de certains matériaux couramment utilisés tel que ZnSe (20 meV) et GaN (21 meV) [2]. La non-toxicité et l'abondance de ZnO sur la terre font de lui un candidat idéal utilisé comme contact électrique transparent dans les cellules solaires en couches minces. Le rôle principal de cette couche est d'être une fenêtre optique et d'éviter tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact de la cellule.

Ce matériau est d'une grande importance dans le domaine de l'optoélectronique et de la photovoltaïque. Il peut être utilisé dans plusieurs applications scientifiques et industrielles telles que les transducteurs piézoélectriques, les guides d'onde, détecteurs à gaz, électrodes transparentes conductrices et varistors.

Les couches minces de ZnO peuvent être élaborées par divers procédés de déposition tels que PVD (dépôt physique en phase vapeur) et CVD (dépôt chimique en phase vapeur).

Quelle que soit la technique adoptée les films obtenus sont extrêmement sensibles aux conditions d'élaboration.

Le sulfure de zinc appartenant au groupe $A^{II}B^{VI}$ est un semi conducteur de type n de large gap par conséquent, transparent. Le ZnS présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications: dans le domaine optique, ZnS peut être employé comme réflecteur, en raison de son indice de réfraction élevé, et filtre diélectrique en raison de son transmittance élevée dans la gamme visible. Le ZnS peut également trouver son application en optoélectronique ; couche tampon dans les cellules solaire pour optimiser les performances de la cellule et éviter les courants des fuites dus à la

présence de zones désordonnées aux joints de grains, les diodes luminescentes; et les tubes de rayons cathodiques, photoluminescence, électroluminescence.

Les procédés de déposition des films en sulfure de zinc ont fait l'objet de nombreuses recherches, nous pouvons citer la pulvérisation cathodique (sputtering), le dépôt chimique en phase vapeur CVD, le spray ultrasonique, l'évaporation thermique, le sol gel et le bain chimique (CBD).

L'objectif de ce travail de thèse est l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc et sulfure de zinc par spray ultrasonique. Les couches élaborées ont subi des caractérisations morphologiques, structurales, optiques et électriques.

Le manuscrit est structuré en quatre parties:

Dans le premier chapitre nous exposons les mécanismes de croissance des couches minces. Nous rappelons les différentes techniques de dépôt des couches minces d'oxyde de zinc et sulfure de zinc. Nous présentons également le principe général du procédé spray et l'influence des paramètres de dépôts par spray sur les propriétés des couches minces..

Le deuxième chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur les couches minces d'oxyde de zinc et sulfure de zinc. Nous commençons par une définition des Semi-conducteurs $A^{II}B^{VI}$ et leurs propriétés physico chimiques et structurales. La première partie a été réservée à l'oxyde de zinc et ses propriétés structurales, optiques et électriques ainsi qu'à ses importantes applications en couches minces. Dans la deuxième partie nous rappelons les propriétés structurales, optiques et électriques de sulfure de zinc et leurs principales applications technologiques.

Dans le troisième chapitre, nous exposerons la méthode de dépôt adoptée dans notre travail pour la réalisation des couches minces de l'oxyde de zinc et sulfure de zinc en l'occurrence la technique de spray ultrasonique ainsi les différentes techniques expérimentales utilisées pour leur caractérisation.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus dans ce travail.

Références

- [1] Linhua Xu a., Xiangyin Li Journal of Crystal Growth 312 (2010) 851–855Jun-Liang
[2] Zhaoa, Xiao-Min Li, Ji-Ming Biana, Wei-Dong Yua, Xiang-Dong Gaoa. Journal of Crystal Growth 276 (2005) 507–512

Chapitre I

Dépôts des couches minces et mécanisme de croissance

I.1. Introduction

Les technologies basées sur l'exploitation des propriétés spécifiques des couches minces, se sont fortement développées à la fin du 20^{ème} siècle et sont devenues l'une des voies les plus importantes de progrès tant en ce qui concerne la compréhension théorique des propriétés de la matière condensée que la miniaturisation ou le développement de nouvelles applications, dont la réalisation ne pourrait se faire sans cette technologie.

L'une des principales difficultés d'emploi des couches minces concerne la reproductibilité de leurs caractéristiques. Aussi il va falloir comprendre comment fabriquer, puis caractériser une couche mince. Les couches minces trouvent de nombreuses applications pratiques dans divers domaines tels l'optique, l'électronique, les capteurs, la mécanique.

Dans ce chapitre nous présentons un rappel bibliographique sur les techniques de dépôts et le mécanisme de croissance des films minces.

I.2. Techniques de dépôts des couches minces

I.2.1. Choix d'une technique de dépôts

Le choix de la méthode de dépôt est essentiellement conditionné par la qualité recherchée et l'usage des films minces réalisés. Dans un premier temps, il faut vérifier avec quelle technique on pourra synthétiser le matériau à déposer. Les facteurs qui conditionnent le choix de la technique sont [1] :

- La nature du matériau à déposer.
- La vitesse de dépôt et l'épaisseur de la couche souhaitées.
- Les contraintes imposées par le substrat.
- La stœchiométrie désirée.
- L'adhérence du dépôt sur le substrat.
- La reproductibilité et le coût de réalisation.

I.2.2. Mécanisme de croissance des couches minces

La croissance d'une couche mince s'effectue en plusieurs étapes :

- L'arrivée ou l'adsorption des atomes (ou molécules) sur la surface du substrat.
- La diffusion en surface des atomes.
- L'interaction entre les atomes déposés et/ou ceux du substrat pour la formation de liaisons stables.
- La nucléation.
- la coalescence.
- La croissance en volume.

Divers processus physico-chimiques et plusieurs modes de croissance peuvent intervenir lors de ces étapes de croissance. Ils dépendent en particulier des paramètres concernant le procédé d'élaboration de la couche (énergie des espèces, température de dépôt,...) et des matériaux mis en jeu (atomes déposés et substrat). Il existe différentes approches pour décrire ces mécanismes.

I.2.3 Dépôts physiques en phase vapeur

La couche mince par PVD est obtenue par une condensation du matériau de sa phase vapeur pour réaliser un dépôt sur un substrat. Le transport des vapeurs de la source au substrat nécessite un vide assez poussé de (10^{-5} à 10^{-10} Pa) afin d'éviter la formation de poudre ou toute forme de pollution.

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.

I.2.4. Dépôt chimique en phase vapeur CVD

La technique de dépôt par voie chimique (CVD) permet de réaliser des dépôts sur un substrat chauffé, à partir de la décomposition de précurseurs gazeux le plus souvent hydrocarbures, hydrures mais aussi fluorures, iodures, organométalliques réacteur. Ces

derniers sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte ou sont placés les substrats. On provoque alors une ou plusieurs réactions chimiques, donnant au moins un produit solide (Figure I.1).

Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être acheminé hors réacteur. La réaction est activée par la température du substrat qui doit être chauffé à une température en accord avec le matériau déposé [2-4]

Le procédé de dépôt peut se résumer en 5 phases :

- transport du (ou des) espèces réactives gazeuses vers le substrat;
- adsorption des réactifs sur la surface;
- réaction en phase adsorbée et croissance du film;
- désorption des produits secondaires volatils;
- transport et évacuation des produits gazeux.

Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

- _ Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique [5] ou à basse pression [6] ;
- _ Le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelé aussi « spray pyrolysis » à partir de solutions aqueuses ou alcooliques est très employé surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale [7,8];
- _ Le dépôt par couche atomique (ALD) [9] ou épitaxiée (ALE) [10] et la photo-ALE [11].
- _ Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [12], la photo CVD [13], et récemment le dépôt électrophorèse pour les films « nanofils » de ZnO [14].

L'épaisseur des dépôts peut aller du micromètre à plus d'un centimètre avec des vitesses de dépôt pouvant varier de quelques micromètres à plusieurs dizaines de micromètres par heure.

Les matériaux déposés sont denses, très adhérents sur les substrats, et peuvent recouvrir des pièces de formes complexes avec une bonne homogénéité en épaisseur.

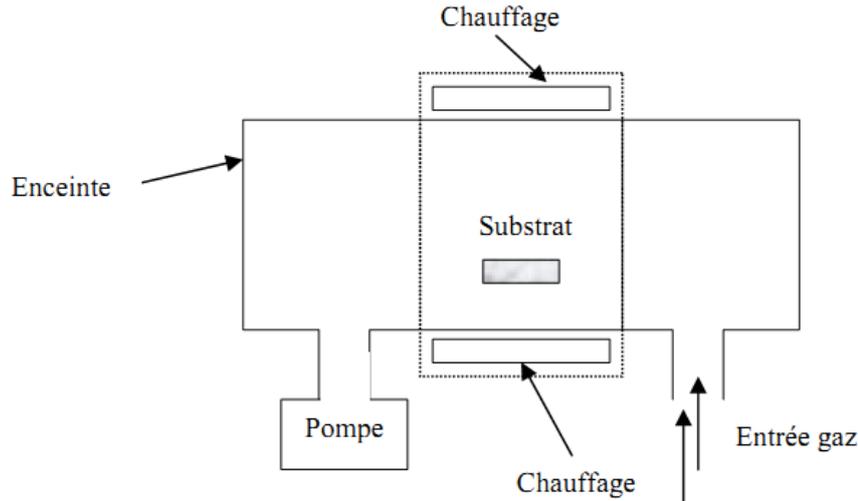


Figure I.1 : schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD.

I.2.5. Sol gel

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces " sols " vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état " GEL ". Ces gels dits " humides " sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel). Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes :

- Le " spin-coating " ou centrifugation consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt [4].

- Le " dip-coating " ou trempé est le procédé qui consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt.

I.2.6. Dépôt par procédé spray pyrolyse

Les couches minces utilisées dans cette étude ont été réalisées par spray pyrolyse. Cette technique qui est une intermédiaire entre la pulvérisation pneumatique et le dépôt chimique en phase vapeur, semble être très simple et relativement rentable particulièrement en ce qui concerne le coût d'équipement.

I.2.6.1. Définition

Spray pyrolyse est le nom le plus courant donné à cette technique. Il se compose de : spray et pyrolyse.

Spray est un mot anglais qui indique jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur. La pyrolyse, a diverses définitions « la pyrolyse est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tous autres oxydants une dégradation des produits chimiques à des plus petites molécules volatiles » [15]. Définition identique à la décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé.

I.2.6.2. Principe général du procédé spray

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée à l'aide d'un atomiseur puis projeté, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [16, 17]. L'expérience peut être réalisée à l'air [18], et peut être préparée dans une enceinte ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50Torr [19].

Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse [20], dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat.

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

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne.

- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat. Selon la température de ce dernier, plusieurs modes de décomposition de la solution source sont possibles. Un dépôt CVD classique se produit lorsque la température du substrat permet l'évaporation du solvant et la diffusion des vapeurs de précurseurs vers le substrat pour produire à son contact une réaction en phase hétérogène.

a. Pulvérisation

Deux méthodes sont généralement utilisées pour pulvériser la solution contenant le matériau source :

- La pulvérisation Pneumatique : La production du brouillard est réalisée par un gaz comprimé qui fait éclater le liquide.
- La pulvérisation ultrasonore : l'aérosol est généré à partir des vibrations haute fréquence produites au sein de la solution, et localisées vers la surface libre du liquide.

Lorsqu'un faisceau d'ultrasons est dirigé vers une interface gaz liquide, il se forme un geysier dont la hauteur est fonction de l'intensité acoustique. Ce geysier s'accompagne de la production d'un aérosol, résultant des vibrations engendrées à la surface du liquide et de la cavitation à l'interface gaz liquide. C'est le procédé pyrosol.

b. La pyrolyse

Spitz et Viguié [21], ont proposé différents modes de décomposition des gouttelettes de l'aérosol (figure I.2).

- Dans le régime à basse température (Processus A) : la gouttelette atteint le substrat, le solvant s'évapore en laissant un précipité qui se décompose alors à l'état solide.
- A températures élevée (processus B) le solvant s'évapore avant que la gouttelette n'atteigne la surface à revêtir et le précipité sec arrive sur le substrat en se décomposant en phase solide.
- A températures plus élevées (processus C) le solvant s'évapore également avant que la gouttelette atteigne le substrat, le précipité fond et se vaporise (ou se sublime) sans décomposition et la vapeur atteint le substrat pour subir un procédé CVD. Il y a donc diffusion des vapeurs vers le substrat et production d'une réaction en phase hétérogène lors du contact [22]. C'est le processus classique du dépôt chimique en phase vapeur. On peut remarquer qu'il est alors possible de définir, comme en CVD, une zone

d'évaporation et une zone de réaction, la zone d'évaporation présentant, ici, un profil plus complexe, puisque le solvant doit être évaporé.

- A températures très élevées (processus D), le précurseur se vaporise avant qu'il atteigne le substrat, et par conséquent la réaction chimique n'a plus lieu en phase hétérogène, mais en phase homogène (gazeuse) avec production de fines particules solides ou de poudre qui peuvent se déposer sur le substrat.

Il est admis que les processus A et D mènent aux films rugueux ou non adhérents de haute qualité. Des films adhérents ont été obtenus par CVD à basse température T (processus C). Cependant, les processus A ou B permettent la formation des films adhérents de haute qualité. La distribution homogène en taille des gouttelettes obtenues par la pulvérisation ultrasonore permet, en ajustant convenablement la température du substrat, de se placer uniquement dans le cas C ; les couches obtenues sont alors adhérentes et de très bonne qualité [23].

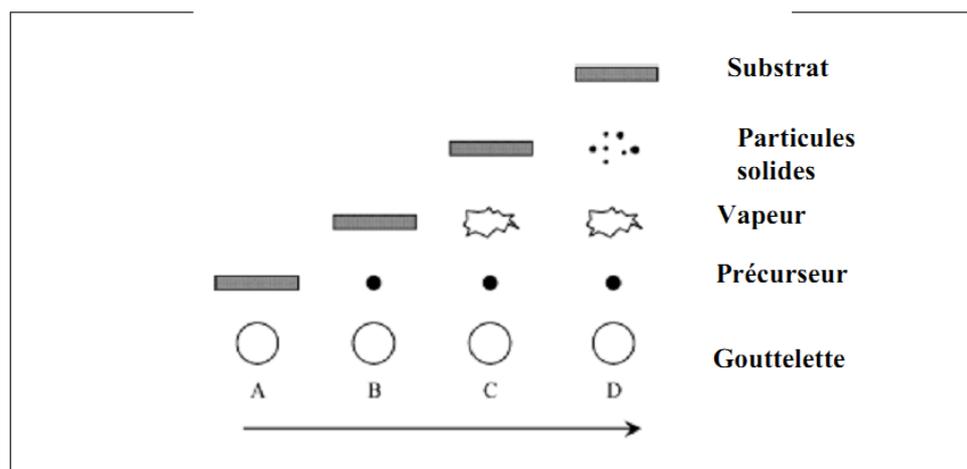


Figure L.2 : Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat [24].

c. Les solutions de départ (source)

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels

que les nitrures, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives [25].

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, ou les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogène, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique) est nécessaire [26]. La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque mole /litre. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées [25]. D'après la littérature, quelques techniques incluent de préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [19].

d. Génération de gouttelettes

La taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être rudement déterminées à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse de gouttelettes produites par les atomiseurs [19,25].

Concernant l'atomisation, plusieurs méthodes ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemple : pneumatique (l'air est le gaz vecteur) [10,9,27-29], ultrasonique (pyrosol) [30 - 32], par gravitation [19], etc.

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée 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 matériau à déposer, en l'occurrence, le semi- conducteur, tel qu'O₂ pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, N₂ ou un gaz inerte est employés pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N₂ et H₂ est employé en tant que gaz porteur [26].

e. Réaction chimique sur le substrat (Dépôt)

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200-600°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Ce phénomène se produit au-dessus d'une certaine température, appelée la température de Leidenfrost [33]. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [33]. On note que la réaction de la décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures relativement élevées pour la réalisation de la décomposition des solutions utilisées arrivant sur des substrats chauffés.

I.2.6.3. Influence des paramètres de dépôt par spray sur les propriétés des couches minces

L'impact des gouttelettes sur le substrat conduit à la formation de structure sous forme de disque qui subit une décomposition thermique. La forme et la taille du disque dépendent du volume de la gouttelette, la température du substrat...etc.

Cette section présente l'influence des principaux paramètres du spray pyrolyse sur les propriétés des couches déposées.

a. Influence de la température du substrat

Le spray pyrolyse engendre beaucoup de processus qui apparaissent simultanément ou séquentiellement. Les plus importants de ces derniers sont: la génération et le transport d'aérosol, évaporation du solvant, impact de gouttelette et sa propagation sur le substrat et la décomposition du précurseur. La température de dépôt est impliquée dans tous les processus susmentionnés, à l'exception dans la génération d'aérosol. En conséquence, la température de surface de substrat est le paramètre principal qui détermine la morphologie et les propriétés de la couche déposée. En augmentant la température, la morphologie de la couche peut changer d'une structure fissurée à une structure poreuse. En effet, dans beaucoup d'études, la température de dépôt a été apportée comme le paramètre le plus important du spray pyrolyse.

Les propriétés des couches déposées peuvent être variées et par conséquent contrôlées par la variation de la température du substrat. Par exemple les propriétés optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc et de sulfure de zinc sont influencées par la variation de la température du substrat [34].

Les couches déposées à partir d'une solution aqueuse d'acétate de zinc à une température du substrat de 490°C, ont présenté la plus faible résistivité électrique due à l'amélioration de leur cristallinité. Cependant les couches déposées à 420°C ont montré la plus haute transmission (90-95) dans le visible.

Mirzapour et al [35] ont étudié la variation des propriétés physiques des couches minces d'oxyde d'indium dopées au fluor en fonction de la température de dépôt, la concentration du dopant, le flux d'air et l'épaisseur du film. Ils ont trouvé que la température du substrat a une influence remarquable sur la structure des couches et que le degré de la croissance préférentielle suivant l'orientation (200) augmente avec l'épaisseur de la couche.

b. Influence de la solution du précurseur

La solution du précurseur est la deuxième variable importante du processus de dépôt par spray. Le solvant, le type de sel, la concentration du sel, et les additifs influencent les propriétés physiques et chimiques de la solution du précurseur. Par conséquent, la structure et les propriétés d'un film déposé peuvent être modifiées en changeant la composition de la solution du précurseur.

Chen et al [36], ont montré que la morphologie des couches minces peut être considérablement modifiée en ajoutant des additifs à la solution du précurseur. La structure du film TiO_2 déposé, changeait d'une structure avec fissures en une structure réticulaire sans fissures après l'introduction de l'acide acétique dans la solution du précurseur. Le changement de la morphologie a été attribué à la modification de la chimie de la solution du précurseur.

Des films poreux de SnO_2 et $\text{SnO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ont été préparés en utilisant la technique de dépôt de spray électrostatique [37,38]. Ces films ont été employés dans les détecteurs à hydrogène. La taille des grains dans ces films poreux était dans la gamme de 1 à 10 μm . Il a été observé que la taille des grains augmente avec une concentration plus élevée du précurseur dans le solvant d'éthanol.

Caillaud et al [39] ont étudié l'influence de pH de la solution sur le dépôt des couches minces par spray. Ils ont trouvé que le taux de croissance dépend du pH. Le taux était seulement significatif si $3.5 < \text{pH} < 4.3$, dans cette gamme de pH les précurseurs vaporisés sont les complexes d'acétate de zinc. La formation des sels basiques, des composés d'adsorption, ou des précipités a ralenti la croissance au pH élevé. Au faible pH, la quantité d'acétate de zinc et le taux de croissance diminuent jusqu'à ce que plus de dépôt ne se produit.

Des couches minces de SnO₂ pour des applications de détecteurs à gaz ont été également préparées par spray pyrolyse en utilisant deux solutions de précurseur l'une organique et l'autre inorganique [40]. Des couches lisses mais pas très uniformes ont été obtenus en utilisant une solution de (NH₄)₂SnCl₆ dans l'eau. D'autre part, les couches déposées à partir d'une solution de (CH₃COO)₂SnCl₂ dans l'éthylacetate présentent un caractère uniforme mais avec des surfaces relativement rugueuses. Des propriétés électriques appropriées ont été mesurées sur les films obtenus à partir de la solution organique. La sensibilité dépend de la température de dépôt et du type de la solution du précurseur utilisée. Les meilleurs résultats ont été réalisés par le spray de la solution du précurseur organique sur un substrat chauffé à environ 300°C.

Il a été aussi trouvé que les couches obtenues par spray d'une solution d'un composé hydraté présentent un taux de dépôt et une résistivité meilleure par comparaison à celle obtenues par spray d'une solution d'un composé non hydraté [41]. Cette différence a été expliquée par le fait que les gouttelettes venant d'un composé hydraté nécessitent plus d'énergie thermique pour qu'elles se décomposent et former ainsi le matériau en question. Par conséquent les auteurs ont conclu que la présence des molécules d'eau influe sur la cinétique de la réaction.

Kim et al [42], ont étudié l'influence des aditifs sur les propriétés des films de MgO déposés par spray pyrolyse électrostatique. Un grand nombre de particules séparées ont été observées sur la surface des films MgO quand le tétrahydrofurane pur (THF) a été employé comme solvant. Cependant, des films MgO lisses sans particules ont été déposés en ajoutant l'alcool butylique ou l'alcool d'octyl au THF. Les auteurs proposent que les alcools empêchent efficacement la nucléation du MgO résultant de la vaporisation des gouttelettes.

I.2.6.4. Modèles de dépôt par spray pyrolyse

Seulement des modèles très simples du mécanisme de dépôt par spray ont été développés jusqu'à maintenant. Il y a trop de processus qui se produisent séquentiellement ou simultanément pendant la formation de film par spray pyrolyse. Ceux-ci incluent l'atomisation de la solution du précurseur. Le transport et l'évaporation de gouttelettes, la diffusion sur le substrat, le séchage et la décomposition du sel de précurseur. La bonne compréhension de ces processus aidera à améliorer la qualité des films. Le dépôt des couches minces par spray pyrolyse peut être divisé en trois étapes principales : Atomisation de la solution du précurseur, transport de l'aérosol résultant, et la décomposition du précurseur sur le substrat.

a. Atomisation de la solution des précurseurs

De manière générale, l'atomisation désigne l'action de séparer un corps en gouttelettes ou en particules. Ce phénomène intervient dans de nombreux domaines et procédés industriels tels que l'injection de carburant dans les chaudières industrielles, les fours, les moteurs à combustion interne ou les peintures, et présente une importance capitale. La structure des jets est essentielle pour permettre à ces systèmes d'atteindre des performances maximales.

L'atomisation d'un liquide, plus précisément, est l'opération qui correspond au passage d'un volume continu de liquide à un ensemble de gouttes caractérisé par une distribution de tailles et de vitesses.

Dans le cadre de la pulvérisation général, il s'agit de fragmenter les solutions en fines gouttelettes de manière à obtenir un nuage de gouttes permettant une répartition et une efficacité optimales des traitements appliqués (figure I.3)

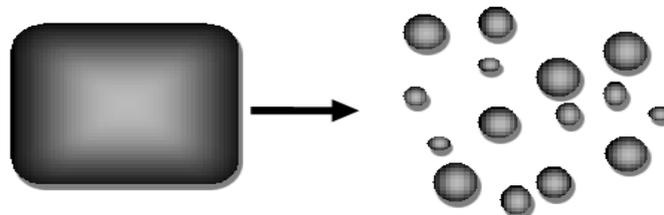


Figure I.3 : Fragmentation d'un liquide.

L'atomisation des liquides a été étudiée durant plusieurs années. La clé est de comprendre la base du processus d'atomisation. En particulier, il est important de connaître quel type d'atomiseur est le plus adapté pour telle application et de quelle façon la performance de l'atomiseur est affectée par les variations des propriétés du liquide et les conditions opératoires. Les atomiseurs à jet d'air, ultrasonique, et électrostatique sont normalement utilisés dans le dépôt de couches minces par la technique de spray pyrolyse.

Nombreux études ont été menées sur le mécanisme de l'atomisation des liquides. Rizkalla et Lefebvre [43], ont examiné l'influence des propriétés des liquides sur les caractéristiques du spray utilisant un atomiseur à jet d'air. Lampkin [44] a présenté des résultats concernant l'utilisation de l'atomiseur à jet d'air dans une installation de spray pyrolyse. Récemment une théorie de l'atomisation ultrasonique a été publiée [45]. Ganancalvo et al [46,47], ont étudié l'atomisation électrostatique des liquides et ils ont déduits des lois pour la taille de gouttelettes à partir d'un modèle théorique du transport de charge.

Comparée à d'autre technique, la technique de spray électrostatique a été employée récemment pour le dépôt en couches minces, tandis que l'atomisation d'un liquide au moyen d'un champ électrique a été étudiée depuis plusieurs années. La recherche sur le dépôt par spray électrostatique a commencé par l'étude de Rayleigh sur la stabilité d'une gouttelette chargée isolée [48]. L'atomisation électrostatique du liquide a été rapportée pour la première fois par Zeleny [49]. Grace et Marijijnissen [50] ont publié une revue sur ce type d'atomisation. Selon les paramètres du spray divers modes de pulvérisation sont obtenus, conduisant ainsi à de différentes distributions de la taille des gouttelettes. Cloupeau et al [51] ont proposé une classification de ces modes. Le jet conique et le multi-jet sont les modes les plus importants pour le dépôt par spray. En mode de jet conique, le liquide est tordu au bout du bec de tube sous une forme conique (cône de Taylor). Ce cône est prolongé à son apex par jet permanent de très faible diamètre. Le jet émet habituellement des gouttelettes chargées et mono-dispersées. L'augmentation du champ électrique, provoque une division du jet formant ainsi un mode multi-jet où le nombre de jets augmente avec la tension appliquée. (figure I.4)

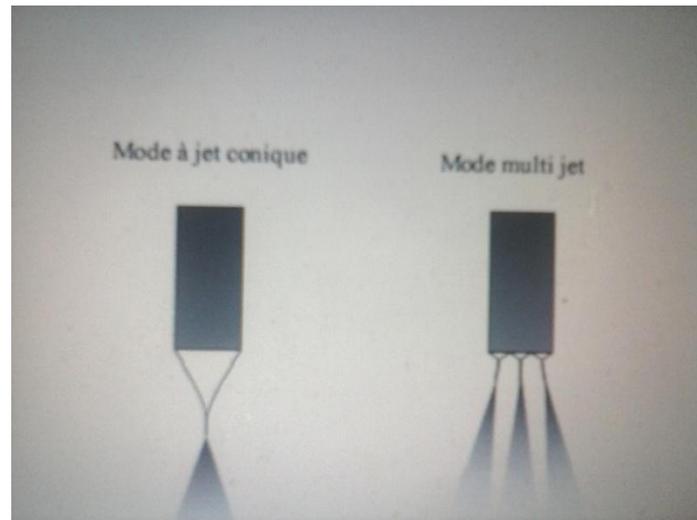


Figure I.4 : Mode à jet conique et multi -jet [24].

b. Transport d'aérosol

Les gouttelettes transportées dans l'aérosol sont éventuellement évaporées. Sears et al ont étudié le mécanisme de croissance de films SnO₂ [52]. Les forces qui déterminent la trajectoire des gouttelettes et leur évaporation ont été examinées et un modèle de croissance de film a été proposé. Ce modèle tient en compte l'influence des forces de gravitation, électrique, thermophoretique et forces de Stocks. Par exemple, à une température de surface de 350°C et un gradient thermique de 500°C /cm, la force thermophoretique est égale à la force de gravitation pour une gouttelette de 2µm de diamètre. Les forces thermophoretiques gardent la plupart des gouttelettes loin de la surface dans le procédé de spray non-électrostatique. Cependant, la plupart des aérosols contiennent beaucoup de gouttelettes dont le diamètre est sensiblement plus grand que 2 µm. Ce modèle a surestimé le rôle des forces thermophoretiques. En plus, on a conclu que le film se dépose à partir de la vapeur des gouttelettes passant très près du substrat chaud en quelque sorte comme le dépôt chimique en phase vapeur poudreux. Les gouttelettes qui heurtent le substrat forment un dépôt poudreux (figure I.5) Cependant, la propagation des gouttelettes sur le substrat, qui contribue d'une manière significative à la croissance de film a été négligée. Dans le procédé de spray pyrolyse, il est souhaitable que la plupart des gouttelettes heurtent le substrat et s'étalent et contribuent à la croissance du film.

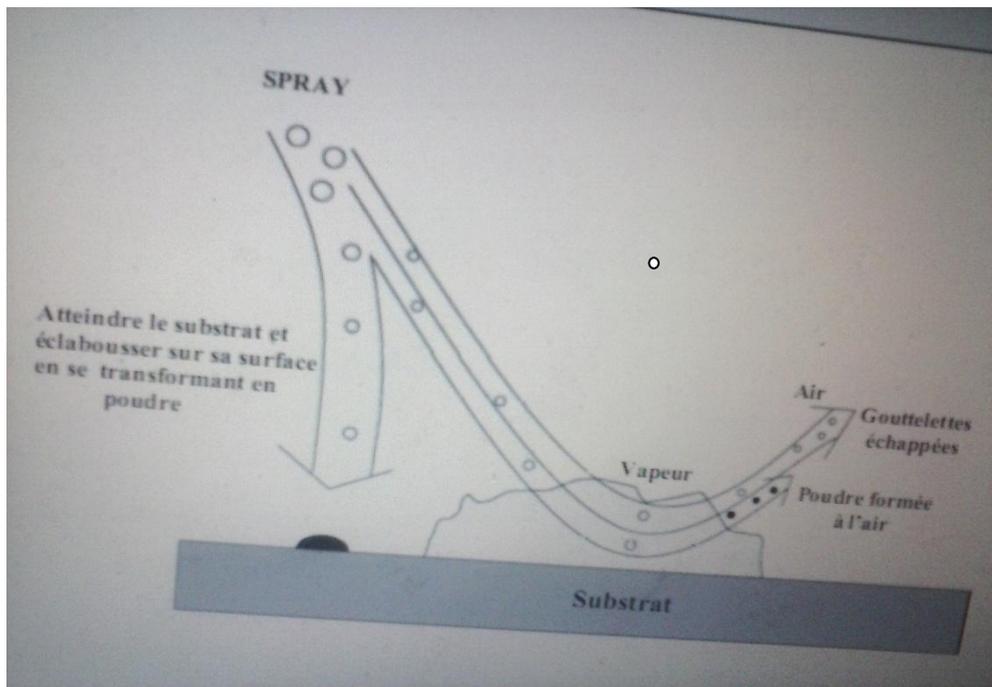


Figure 1.5 : Transport d'aérosol[24].

Yu et Liao [53], ont développé un modèle décrivant l'évaporation des gouttelettes de l'aérosol avant la formation d'une croûte solide. Le transfert de masse, du moment, de la température en dehors et autour de la gouttelette aussi bien que les effets de précipitation du précurseur ont été pris en considération. Les interactions entre les gouttelettes ont été ignorées. Des augmentations rapides de températures des gouttelettes ont été observées au début de l'évaporation et au moment où la précipitation du précurseur sur la surface de la gouttelette commence. Au début de ce processus, le taux d'évaporation atteint très rapidement son maximum, puis il diminue jusqu'à ce que la précipitation ait lieu. Ce taux augmente une nouvelle fois simultanément avec la température de gouttelette quand la précipitation commence. Lenggoro et al [17], ont étudié la production de poudre par spray pyrolyse en utilisant un réacteur d'aérosol à écoulement laminaire à gradient de température. Ils ont présenté des résultats de calculs concernant le taux d'évaporation et le changement de la concentration du précurseur dans les gouttelettes. Les résultats de la simulation numérique étaient en bon accord avec les résultats expérimentaux. Les simulations ont indiqué que les particules solides peuvent être formées quand:

- La température du réacteur est basse et constante.
- Ou distribuée d'une façon non homogène, quand la concentration de la solution du précurseur est élevée et le débit du gaz porteur est bas.

Oh et Kim [54], ont étudié le comportement d'une gouttelette évaporée dans un domaine non isotherme. Une solution alcoolique du tetraethoxyde de titane a été pulvérisée par un nébuliseur ultrasonique. L'azote a été employé en tant que gaz porteur. Les profils d'écoulement et de température du gaz porteur ont été calculés ensuite le mouvement et l'évaporation des gouttelettes ont été numériquement simulés. Des mesures du rendement de dépôt et de la distribution d'épaisseur du film ont été comparées aux trajectoires calculées des particules. Les comparaisons ont prouvé que le rendement de dépôt et la surface revêtue augmentent avec la quantité de la solution pulvérisée et le débit du gaz porteur mais diminuent avec la distance bec-substrat.

c. Décomposition du précurseur

Plusieurs processus se produisent simultanément quand une gouttelette atteint sur la surface du substrat : évaporation du solvant résiduel, diffusion de la gouttelette, et décomposition du sel. Beaucoup de modèle existent pour la décomposition d'un précurseur. La plupart des auteurs proposent que seulement un procédé du genre CVD donne des films de qualité par spray.

Chen et al [55], ont étudié les corrélations entre la morphologie de film et les paramètres de dépôt. Les films ont été déposés en utilisant le procédé de spray à jet conique. Il a été conclu que la morphologie du film déposé par ESD est déterminé par taille des gouttelettes, la température de dépôt, le taux de gouttelettes qui s'étalalent sur le substrat, et la chimie de la solution, La température de substrat à été indiquée comme le paramètre le plus important. La concentration de la solution du précurseur a une faible influence sur la morphologie du film.

Chapitre II

Synthèse bibliographique sur l'oxyde de zinc et sulfure de Zinc

II.1.Introduction

Dans la famille des semi-conducteurs II-VI, l'oxyde de Zinc (ZnO) et le sulfure de zinc (ZnS) ont connu un vif regain d'intérêt dans ces dernières années à cause de leurs propriétés qualifiées uniques. Ils présentent une large bande interdite, une conductivité électrique variable avec une transmittance supérieure à 80% dans le visible. En plus, leurs éléments constitutifs sont non toxiques et très abondants sur Terre. Ceci est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production. Un grand effort a été effectué pour exploiter leurs propriétés optiques et électriques dans le domaine optoélectronique et microélectronique. Leurs conductivités peuvent être contrôlées par l'ajustement des paramètres d'élaboration et au moyen d'un dopage par des impuretés, habituellement celles des éléments III du tableau périodique (Ga, In, ou Al). Les couches minces de ZnO et de ZnS peuvent être aussi bien employées en tant que capteurs acoustiques [56], électrodes transparentes dans la fabrication des piles solaires [57], des capteurs piézoélectriques [58], des capteurs à gaz [59] et des diodes laser [60] ou diode LED.

II.2. Semi-conducteurs $A^{II}B^{VI}$

Les semiconducteurs $A^{II}B^{VI}$ sont des composés constitués de deux éléments, dont A est un élément du groupe II du système périodique tels que : Zinc (Zn), Cadmium (Cd) et Mercure (Hg) et B est un élément du groupe VI : Oxygène (O), Soufre (S), Sélénium (Se) et Tellure (Te). Tous ces éléments des groupes II et VI peuvent former entre eux des composés : Oxydes (ZnO, CdO), Sulfures (ZnS, CdS), Séléniures (ZnSe, CdSe), Tellurures (ZnTe, CdTe).

II.2.1. Les propriétés cristallographiques des composés II-VI

La cristallographie des composés $A^{II}B^{VI}$ pose quelques problèmes du fait du polymorphisme de ces composés. Ces derniers peuvent être formés par des cristaux de deux principaux types de structures : structure hexagonale de la wurtzite et structure cubique du zinc blende. Toutes les deux se caractérisent par une disposition tétraédrique des atomes, analogue à celle que l'on observe dans les semiconducteurs du groupe IV. En outre, les polytypes étroitement liés peuvent aussi exister car il y a une corrélation étroite entre les structures

de la blende et de la wurtzite. Ces poly-types ont la même coordinance tétraédrique que celles de la blende ou la wurtzite et ils ont des structures essentiellement dérivées du zinc blende et de la wurtzite.

Certains composés $A^{II}B^{VI}$ sont transformés sous l'action de fortes pressions extérieures en structure du sel gemme (NaCl), caractérisée par une disposition octaédrique des atomes, et bien que ces phases soient instables dans des conditions normales elles peuvent parfois subsister aux basses températures.

II.2.1.1. Structure blende

Tous les composés II-VI peuvent former de cristaux à structure blende ZnS. Chaque maille élémentaire comporte quatre molécules de ZnS, dont les atomes occupent des positions bien déterminées, définies par les coordonnées suivantes : quatre atomes de S dans les positions : (0,0,0) ; (0,1/2,1/2) ; (1/2,0,1/2) ; (1/2,1/2,0) et quatre atomes de Zn dans les positions : (1/4,1/4,1/4) ; (1/4,3/4,3/4) ; (3/4,1/4,3/4) ; (3/4,3/4,1/4).

La structure de la blende est composée d'atomes d'espèces différentes. Chaque atome Zn (ou S) a donc quatre voisins S (ou Zn) occupant les sommets d'un tétraèdre régulier, et se trouvant à une distance $\frac{\sqrt{3}}{4}a$, 'a' étant le paramètre du réseau cubique [61].

II.2.1.2. Structure wurtzite

Les composés II-VI peuvent former des cristaux ayant la structure de la wurtzite ou du zincate (ZnO). La maille orthogonale est caractérisée par les paramètres:

$a = \sqrt{3}a$ (du réseau hexagonal), $b=a$ (du réseau hexagonal) et c/a , les arêtes de la maille formant entre elles des angles droits. Chaque maille élémentaire comporte deux molécules de ZnS, les deux atomes de Zn occupent les positions : (0, 0, 0) ; (1/2,2/3,1/2) et les deux atomes de S occupent les positions : (0, 0, u) et (1/2,2/3,1/2+u) avec $u \approx 3/8$.

Chaque atome de Zn est lié à quatre atomes de S disposés aux sommets d'un tétraèdre, l'un se trouve à une distance égale à uc et les autres à des distances égales à :

$$\left[\frac{1}{3}a^2 + c^2 \left(u - \frac{1}{2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

Les valeurs des paramètres du réseau des différents composés y compris le ZnS sont regroupées dans le tableau II.1.

Composé II-VI	Structure cristalline	Paramètres du réseau (Å°)
ZnS	ZB	a = 5,42
	W	a = 3,82 c = 6,26
ZnSe	ZB	a = 5,65
	W	a = 3,996 c = 6,62
ZnTe	ZB	a = 6,10
	W	a = 4,27 c = 6,99
CdS	ZB (β -CdS)	a = 5,83
	W (α -CdS)	a = 4,16 c = 6,75
CdSe	ZB (β -CdSe)	a = 6,05
	W (α -CdSe)	a = 4,30 c = 6,00
CdTe	ZB	a = 6,48
	W	a = 4,57 c = 7,47

Tableau II.1: paramètres du réseau des différents composés [61].

En général, la liaison dans les composés II-VI est ionique aussi bien que covalente.

II.2.2. Structure de bande des composés II-VI

Les extremums de la structure de bandes des semiconducteurs II-VI sont situés au centre de la zone de Brillouin [61]. Les semiconducteurs II-VI ont une bande de conduction qui est due à l'orbitale 5s de l'atome de la colonne II et une bande de valence qui est due à l'orbitale 3p de l'atome de la colonne VI [62].

Les états les plus bas correspondant aux points de symétrie de la bande de conduction des composés II-VI ont tendance à être les niveaux s. Pour une composition donnée des semiconducteurs II-VI la largeur de la bande interdite tend à diminuer lorsque le numéro atomique moyen augmente, cette diminution est due au fait que le niveau cherche à se situer au-dessous des autres niveaux électroniques, notamment des niveaux p des atomes le plus lourds.

La différence notable existant entre les potentiels agissant sur un électron dans un réseau wurtzite idéal et dans un réseau sphalérite est mise en évidence par la différence relativement petite des champs cristallins et des zones de Brillouin. A cause de la perturbation du champ cristallin, la structure wurtzite a une bande de valence différente de celle de la sphalérite. Pour déterminer les niveaux de valence de cette dernière ; on introduit dans

l'hamiltonien de la bande de valence de la sphalérite, la valeur de la perturbation du champ cristallin [61].

Partie A : L'oxyde de zinc

II.3. L'oxyde de zinc « ZnO »

II.3.1. Le choix du ZnO

L'introduction de l'oxyde de Cadmium (CdO) comme un Oxyde Transparent Conducteur (Transparent Conducting Oxyde « TCO ») par Badeker [63], ouvre la voie à l'exploitation de plusieurs matériaux pour des applications comme TCO. C'est ainsi que le SnO₂ (pur ou dopé) et l'ITO (Oxyde d'Indium dopé à l'Etain) ont été exploités intensivement. Le ZnO est récemment apparu en tant que concurrent sérieux pour ces matériaux .

Dans le domaine des applications électriques il est mieux connu pour ses propriétés piézoélectriques. En effet, le ZnO présente l'un des coefficients de couplage électromécanique le plus grand de tous les composés non ferroélectriques, d'où son usage très répandu, sous forme de couches minces comme transducteur pour dispositif à ondes acoustiques de surface (SAW). Ses propriétés en tant que semi-conducteur transparent n'ont été exploitées que récemment (lors de la crise des années 70).

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 ce qui réduit le coût de production. De plus, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, est beaucoup plus stable que le SnO₂ et l'ITO [64]. L'intérêt général de l'oxyde de Zinc peut être démontré aussi par le nombre de publications disponibles dans tous les journaux et revues scientifiques.

Le ZnO est un semi-conducteur dégénéré à conductivité de type n, due notamment à un excès de Zinc interstitiel [65]. Ses propriétés peuvent être largement modifiées par traitement thermique sous hydrogène ou par dopage approprié, en particulier par substitution cationique. 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 électriques et optiques du matériau. Plusieurs dopants ont été utilisés pour augmenter la conductivité du ZnO en tant que TCO. Le ZnO est un oxyde transparent conducteur, communément utilisé sur un substrat de verre dans divers dispositifs de

l'optoélectronique comme électrode transparente mais également comme couche anti-réflexion, antistatique, écrans plats, plaque chauffante transparente, protection contre les champs électromagnétiques, fenêtre anti-gel, miroirs et fenêtres électrochromique, écran de contrôle tactile, fenêtre réfléchissant la chaleur pour les bâtiments et fours, isolation thermique...etc.

L'oxyde de Zinc est vu comme un concurrent direct de GaN, matériau avec lequel il partage de nombreuses propriétés tant structurales qu'électroniques. Dans ce domaine, l'atout fondamental de ZnO tient en sa très grande énergie de liaison excitonique (60 meV) qui permet d'envisager des dispositifs aux propriétés d'émissions améliorées et/ou exploitant des effets nouveaux (par exemple, microcavités optiques opérant dans le mode de couplage fort) mais aussi du point de vue commerciale le ZnO est moins chère. Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité lumineuse élevée, et en plus de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV). Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (25 meV) et de plus, ZnO peut être préparée à une plus basse température que ces deux autres matériaux.

Les principaux avantages du ZnO peuvent être résumés comme suit :

- Un effet piézoélectrique élevé ($e_{33} = 1.2 \text{ C/m}$ qui le situe parmi le plus élevé de tous les semi-conducteurs,
- Une conductivité thermique élevée ($\sigma = 0.54 \text{ W.cm}^{-1}\text{K}^{-1}$).
- La plus grande énergie de liaison d'excitons de tous les semi-conducteurs ($E = 60 \text{ meV}$ à 550K),
- Une mobilité de dérive qui sature à des champs plus élevés que le GaN (attrayant pour les dispositifs à haute fréquence),
- Un module de cisaillement très élevé (45.5 Gpa) ce qui indique la stabilité du cristal par exemple : 18.35 Gpa pour ZnSe, 32.6 Gpa pour GaAs, 51.37 Gpa pour Si).

II.4. Différentes techniques d'élaboration de ZnO

Les propriétés physiques du ZnO ne dépendent pas uniquement de sa composition chimique, mais aussi de la méthode utilisée pour sa préparation. Les couches minces de ZnO sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ces matériaux. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur et par des procédés physiques ou chimiques.

- L'évaporation réactive [6].
- Ablation laser [66,67].
- La pulvérisation magnétron [68].
- La pulvérisation radio fréquence [69].
- La pulvérisation réactive [70].
- Sol gel [71].
- Dépôt chimique en phase vapeur CVD [72].
- Spray [73].
- Hydrothermie.

II.5. Les propriétés générales du ZnO

II.5.1. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc peut cristalliser selon trois formes : la structure wurtzite hexagonale, la structure zinc blende, la structure rocksalte. Comme il est schématisé sur la figure II.1. Le ZnO se cristallise généralement selon la phase hexagonale compacte B4 (Wurtzite), qui est stable dans les conditions normales [74-76]. Cependant il peut être synthétisé selon la phase cubique B3 (Blende) lorsqu'il est déposé sur certains substrats de symétrie cubique sous des pressions élevés. L'application d'une grande pression hydrostatique (10-15 GPa) au ZnO de structure Wurtzite, le transforme en phase B1 (Rocksalt) qui est métastable.

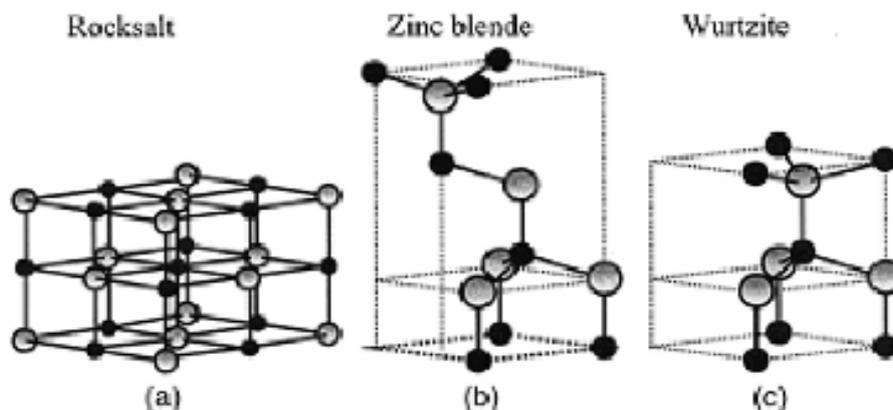


Figure II.1 : Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) rocksalt cubique, (b) zinc blende, (c) hexagonale wurtzite. Atomes de zinc en gris et oxygène en noir.

La distance entre les proches voisins Zn-O est un peu plus faible que pour les trois autres atomes d'oxygène voisins. Ceci est à l'origine de la piézoélectricité du ZnO. Chaque atome de Zn est entouré par quatre atomes d'oxygène et vice versa. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn – O [77].

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau II.2, on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [77], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [78].

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) [79]
	Zn ²⁺ : 0,78 Å	O ²⁻ : 1,24 Å (Goldsmith) [80]
	Zn ²⁺ : 0,60 Å	O ²⁻ : 1,38 Å (Shannon) [81]

Tableau II.2: Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO

L'orientation des cristallites joue un grand rôle dans l'éventuelle application des couches minces, c'est pour cela qu'il est impératif de la déterminer. Par exemple, pour exploiter au maximum l'effet piézoélectrique, il est impératif que les cristallites constituant la couche soient orientées suivant l'axe (c) perpendiculaire à la surface du substrat [82].

Généralement, les couches minces de ZnO présentent une texture, suivant l'axe (c), toutefois d'autres orientations ont été rapportées comme l'orientation suivant l'axe (a) [83]. De nombreux chercheurs se sont focalisés sur ce point et ont étudié les paramètres qui déterminent l'orientation. Morinaga et al [84] ont suggéré que l'orientation préférentielle des cristallites formant une couche mince est liée à la minimisation de l'énergie libre de surface de chaque plan cristallin, de ce fait les films croissent pour minimiser leur énergie libre de surface. En tenant compte de cette théorie, les couches minces de ZnO croissent facilement suivant l'axe (c). La valeur de l'énergie de surface du plan (0002) étant de 0.099 eV [85].

Effectivement, l'orientation suivant l'axe (c) est prépondérante dans beaucoup de travaux [86- 88] quelle que soit la méthode d'élaboration utilisée en respectant des conditions expérimentales bien définies.

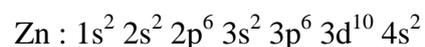
La structure cristalline et les propriétés physiques des couches minces de ZnO sont sensibles à la méthode et aux conditions de dépôt. Dans le tableau II.3 nous avons récapitulé la structure, la taille des grains et l'orientation préférentielle rapportées dans la littérature pour le ZnO déposé par différentes techniques de dépôt.

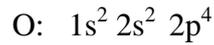
Technique	Paramètres étudiés	Structure	D(nm)	(hkl)
Sol gel [89]	Variation de l'épaisseur	Hexagonal	2.7909 2.5899 2.4654	(100) (002) (101)
	Dopage avec Cd	Hexagonal	2.7909 2.5899 2.4654	(100) (002) (101)
Electron beam evaporation [90]	Avant recuit	Amorphe		
	Recuit 250	Hexagonal	22.5	(002)
	350	hexagonal	23.8	(002)
	450	Hexagonal	25.3	(002)
	550	Hexagonal	26.1	(002)
PLD [91]	Variation de la pression d'oxygène 0.02 -0.1 Pa	Wurtzite	31-26	(002)
CVD [92]	Si substrat	Wurtzite	18- 27	(002) et (112) (002)
	Inp substrat	Wurtzite		
RF magnétron sputtering [93]	Dopé avec F Recuit à différente température	Hexagonal wurtzite,	18-24	(002)
Spray pyrolyse [94]	Variation de la concentration 0.05M à 0.150M	wurtzite,	95 -115	(002),(101),(110), (100)

Tableau. II.3 : Structure, taille des grains et orientation préférentielle des films minces de ZnO élaborés par différentes techniques.

II.5.2. Structure électronique de bandes

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





Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence, les états 4s de zinc constituent la bande de conduction. La figure II.2 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes Γ résultants des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du zinc.

La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi conducteur à gap directe [95], le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est située au point Γ de la zone de Brillouin. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.3eV. D'autre part le ZnO possède une bande excitonique très large ($\approx 60\text{meV}$) qui est la plus large dans la famille II-VI [96]. Ce qui permet l'observation de l'effet excitonique même à la température ambiante.

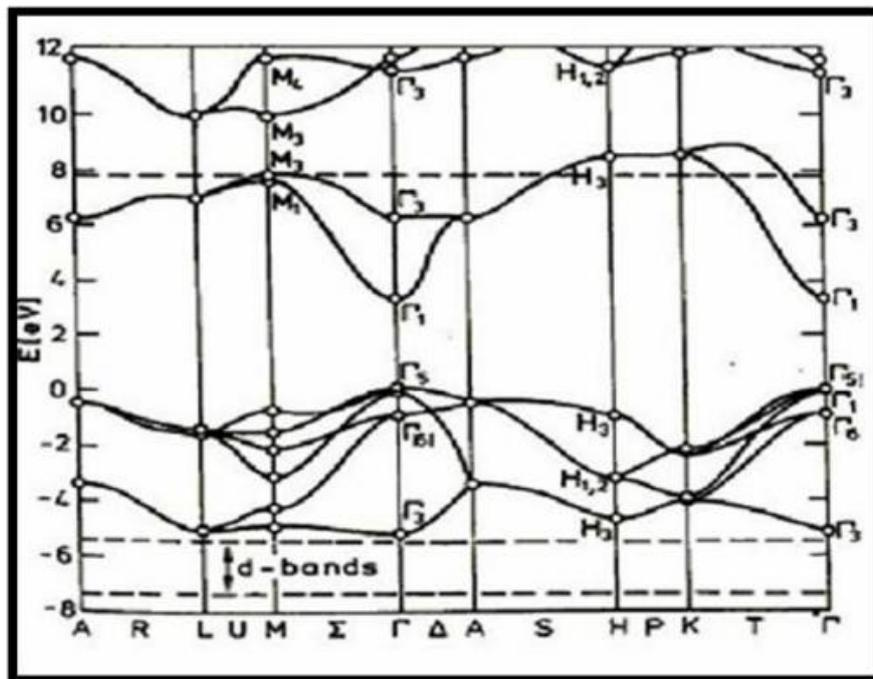


Figure II.2 : Structure des bandes d'énergie du ZnO.

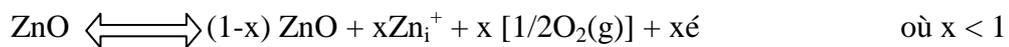
II.5.3. Propriétés électriques

Le ZnO est un semi-conducteur dégénéré de type n, due à un excès de Zinc en position interstitielle [97,98], le gap peut varier suivant le mode de préparation et le taux de

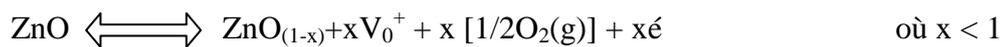
dopage, entre 3,30 eV et 3.39 eV [95, 99]. Ses propriétés électriques peuvent être largement modifiées par :

-traitement thermique (recuit à haute température), par exemple il a été remarqué que pour des cristaux de ZnO présentant une haute résistivité et avec une grande concentration des porteurs de charge [68, 3, 72] cependant un traitement sous air ou sous oxygène donne un effet opposé pour des cristaux de faibles résistivités [4,19] ou par dopage [100] :

- Soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction de Zinc



- Où par la création des lacunes anioniques d'oxygène (V_0) :



- Soit par substitution cationique, en substitution des atomes de zinc ou d'oxygène par des atomes étrangers de valence différente :

* éléments du groupe III (Al, Ga, In et B) [101] ou du groupe IV (Si, Ge et Zr) [102], en substituant sur les sites Zn.

* élément de groupe VII (F, Cl) en substituant les sites d'oxygène [103,104]. Ce dopage modifie également ses propriétés optiques [105,106]. L'efficacité de l'élément du dopant dépend de son électronégativité et la différence entre son rayon ionique et celui du Zinc.

D'autre part les semiconducteurs à large gap tels que ZnO, GaN, ZnS et ZnSe sont facilement dopés n et difficilement p, (sauf pour le ZnTe qui a un comportement opposé, facilement p et difficilement n). La cause principale de cette difficulté de dopage de type p est due à la compensation des dopants par les défauts natifs existant dans le matériau tels que (Zn_i et V_0) [107].

On obtient le ZnO de type p soit :

- Par la réaction des lacunes de zinc.

- Par la substitution des atomes de groupe I (Li, Na et K) dans les sites de zinc [108].
- Par la substitution des atomes du groupe V (N, P et As) dans les sites d'oxygène [109,110].

En pratique, on obtient uniquement par dopage une conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/cm³), permettra d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10^{-4} Ω.cm) [111]. Une conductivité élevée ($> 5.10^3$ (Ω.cm)⁻¹) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison.

La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure). La déviation à la stœchiométrie peut être due aux lacunes d'anions [112] ou à un excès de cations en position interstitielle [113]. La nature exacte des défauts de structures dans la plus part des cas est encore incertaine. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 cm²/V.s.

II.5.4. Propriétés optiques

L'importance de l'étude des propriétés optiques de ZnO provient de son application utile comme électrode transparente dans les cellules solaires. Les propriétés optiques les plus généralement rapportées sont : la transmittance et l'absorbance optique, le gap optique avec quelques études de la photoluminescence.

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [114]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [95,99]. D'autre part Pawar et al [115] ont remarqué que la transparence optique de ZnO dans les régions visible et proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son grand gap ($E_g=3.3\text{eV}$), le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet. L'oxyde de zinc très peu dopé peut être

utilisé en luminescence. Dans le tableau II.4 nous avons récapitulé des propriétés des couches ZnO élaborées par différentes techniques.

Procédé	Matériau	Epaisseur (nm)	Taille des grains (nm)	Transmittance (%)	Gap E_g (eV)	Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Année
Spray pyrolyse	ZnO	290-310	31 -60	91-95	3.242-3.272	5.63-1.47	2013 [116]
Spray ultrasonique	ZnO		29.71 33.28	80-85	3.168-3.250	6.579-7.547	2012 [117]
Spray ultrasonique	ZnO : Co		39,61-55,46	62-90	3.348-3.36 2	6.734 - 7.634	2012 [118]
Spray	ZnO : Mo	632-2290	22.13 39.20	82.5-63.6	3.216 3.277	1,0.4 - $5.24 \cdot 10^{-3}$	2013 [119]
Sol gel	ZnO Al	273-425	35-25	>83	3.26-3.29	$1.06 \cdot 10^{-7}$ $4.42 \cdot 10^{-5}$	2012 [120]
PLD	ZnO Al	320-278	31-26	>80	3.53-3.61	$3.06 \cdot 10^{-4}$ $3.72 \cdot 10^{-4}$	2011 [121]
RF Magnétron	ZnO In		14-29nm	>85	3.35-3.46	$2.4 \cdot 10^{-3}$	2009 [122]
Electron beam évaporation	ZnO		22.5 26.1	10-95	3.26 3.29	$8.5 \cdot 10^{-5}$ $500 \cdot 10^{-5}$	2011 [123]

Tableau. II.4: Propriétés des couches ZnO élaborées par différentes techniques.

Nous avons vu dans ce chapitre que la réalisation de dépôt de ZnO peut se faire par différentes techniques, mais la qualité n'est pas toujours la même. Il faut donc se rendre à l'évidence qu'il n'existe pas un ZnO unique, mais une famille ; dont les propriétés varient entre les limites plus ou moins définies. Les résultats les plus variés ont été rapportés, selon la technique utilisée et l'auteur [122]. Même pour une méthode de dépôt donnée, les écarts entre les propriétés mesurés dans différents laboratoires sont considérables. Ceci peut être causé soit par les différences dans les géométries du banc de dépôt soit par les paramètres de contrôle.

II.6. Applications de ZnO

Les applications de l'oxyde de zinc sont multiples. Pendant de nombreuses années elles se sont situées dans l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectroniques et en électronique de spin suscitent un très vif intérêt pour ce matériau. On peut considérer que l'oxyde de zinc est un des rares matériaux multifonctionnels que l'on peut trouver aujourd'hui.

II.6.1. Application au photopile solaire

Les progrès réalisés durant ces dernières années dans la filière des photopiles solaires en couches minces à base de ZnO sont remarquables. Une récente étude [124] a montré que l'utilisation du ZnO en surface et sous certaine condition peut également améliorer l'efficacité de la cellule solaire. Les auteurs montrent en effet que selon le mode d'élaboration, le ZnO peut faire apparaître une surface plus ou moins rugueuse. La rugosité est un élément important pour la réalisation de cellules solaires. En effet plus la surface de la cellule est rugueuse, plus la lumière peut se diffuser dans le matériau.

Dans une cellule photovoltaïque une couche mince de ZnO joue le rôle de conducteur d'électrons vers l'électrode, afin de permettre la collecte et la transmission du signal électrique, c'est-à-dire il sert à éviter tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact de la cellule comme le montre l'exemple suivant d'une photopile de la structure de base d'une cellule solaire est donnée par la figure II.3.

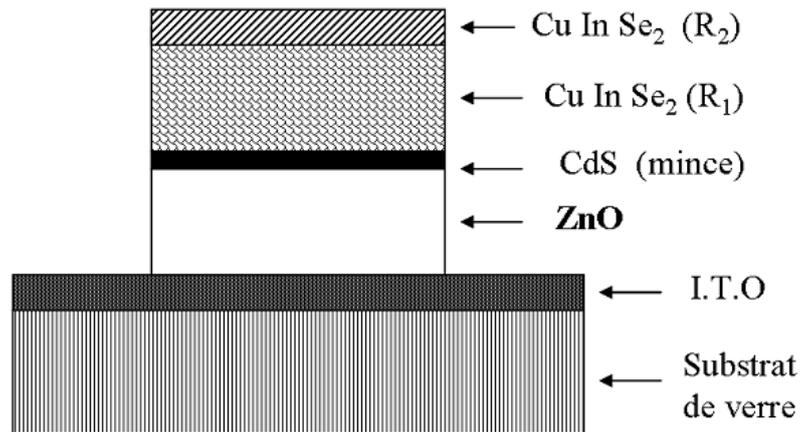


Figure II.3 : La structure de base d'une cellule solaire.

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

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

II.6.2. Autres applications

L'utilisation de ZnO s'est en revanche accrue dans certains domaines d'applications tels les transducteurs piézo-électriques, les guides d'onde optiques, les media acousto-optiques, les capteurs à gaz, les varistances.

Les couches minces de ZnO ont montré aussi de très bonnes propriétés piézo-électriques qui leur permettent d'être utilisées dans les dispositifs à ondes acoustiques de surface SAW (surface acoustic wave) [125 -127], des capteurs et micro capteurs à couplage thermomécanique. Ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé [128].

Le ZnO possède d'autres propriétés intéressantes pour les applications technologiques, tel que l'absorption de surface, en effet la conductivité électrique de ce matériau varie en fonction de la nature et de la quantité des espèces chimiques absorbées par sa surface d'où son application autant que capteur d'humidité [129] ou chimique [130]. Nanto et al [131] ont

montré que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine.

Récemment, des transistors à base d'oxyde de zinc ont été signalés, en ouvrant la possibilité de concevoir des dispositifs microélectroniques qui sont transparents et travaillant à des températures élevées Figure II.4.



Figure II.4: Transistor à base d'oxyde de zinc [132]

Les propriétés physiques de ZnO (large bande interdite et grande énergie de liaison (60 meV) en font aussi un candidat idéal pour la réalisation de diodes électroluminescentes émettant jusque dans l'UV à température ambiante.

Le ZnO possède la particularité aussi d'absorber le rayonnement ultra violet tout en étant transparent à la lumière visible, d'où son application comme couche de protection anti UV. D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [133] utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen et al. [134] ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques.

Une autre application prometteuse de l'oxyde de zinc est l'alliage avec des atomes magnétiques comme le manganèse, le cobalt, ou le nickel pour préparer des semiconducteurs magnétiques dilués. Ces derniers associent les propriétés des semiconducteurs avec le spin de l'électron pour de nouvelles fonctionnalités [135].

Il a été montré récemment que les nanostructures à base de ZnO, sont des émetteurs de lumière très intéressants dans l'ultra-violet, car ils peuvent conserver des propriétés quantiques jusqu'à température ambiante.

Le ZnO a été utilisé aussi comme un photocatalyseur qui est utilisé dans le domaine du traitement de l'eau, de l'air et de la désodorisation, mais aussi comme agent antibactérien et trouve une autre application dans le domaine médical pour lutter contre les cellules infectées. Il est aussi employé dans la décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles), l'élimination des odeurs et le revêtement auto-nettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments).

Partie B : Sulfure de zinc ZnS

II.7. Le sulfure de zinc

II.7.1. Le choix du ZnS

Le sulfure de zinc (ZnS) appartenant au groupe $A^{II}B^{VI}$ est un semi conducteur de type n à large gap et qui est l'un des matériaux les plus importants dans la recherche de photonique et l'application optoélectronique [136]. Il a attiré l'attention ces dernières années dues à ses applications prometteuses en fabriquant les diodes d'émission bleues et vertes (LED) et les diodes de laser (LD) [136].

Le ZnS est également employé en tant qu'émission des couches dans des dispositifs électroluminescents [137,138] et couche tampon dans les cellules solaires des couches minces [139, 140] En plus, des efforts considérables ont été consacrés à la synthèse de ZnS due à ses excellentes valeurs dans la catalyse [141], les champs magnétiques [142]. Le ZnS se trouve sous formes de deux structures : structure cubique sphalérite ou structure hexagonale wurtzite, qui a un large gap 3.54-3.7 et 3.7- 3.80eV respectivement à 300K.

Le sulfure de zinc (ZnS) a été aussi étudié comme couche tompon alternative au sulfure de cadmium en piles solaires de CIGS. [143].Son large gap le rend transparent sur toutes les longueurs d'onde du spectre solaire. En revanche le CdS, dont le gap est de 2.4 eV, absorbe fortement la lumière pour des longueurs d'onde en-dessous de 520 nm [144]. Le ZnS est moins cher, rentable et abondant sur terre, ses éléments constitutifs sont non-toxiques au corps humain. Cependant, le Cd est toxique, et il causera la pollution à l'environnement.

Les couches minces de ZnS ont été utilisées comme couche tampon dans plusieurs types de cellule solaires en couches [145,146]. Récemment, les piles solaires à base de Cu(In,Ga) Se₂ (CIGS) utilisant le ZnS comme couche tampon a une efficacité élevée de conversion de 18.5% [147].

II.8. Différentes techniques d'élaboration du ZnS

Plusieurs techniques de dépôts ont été utilisées pour préparer les couches minces de ZnS, nous citons :

- La pulvérisation [148].
- MOCVD [149].
- La technique CBD [150].
- La technique PLD [151].
- Electrodeposition [152].
- Evaporation [153].
- Sol gel [154].
- Spray [155].

II.9. Propriétés générales de ZnS

II.9.1. Propriétés cristallographiques

Le sulfure de zinc cristallise selon deux configurations principales représentées sur la (figure II.5) l'une est cubique et l'autre est hexagonale.

-Le réseau de la blende ZnS (sphalérite, structure cubique) est une variante du réseau du silicium, puisqu'il est constitué de deux réseaux cubiques faces centrés, l'un de Zn et l'autre de S, décalés du quart de la diagonale principale.

-Le réseau de la wurtzite de ZnS (structure hexagonale) est constituée de l'alternance de plans de Zn et S, chacun présentant un arrangement hexagonal des atomes correspondants comme on peut le voir sur la (figure II.5).

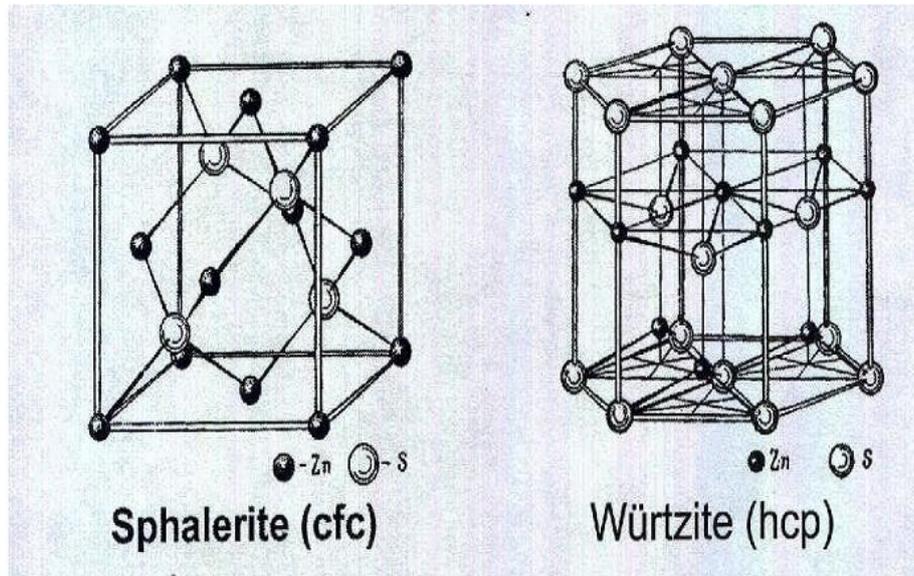


Figure II.5 : Représentation des deux structures cristallines de ZnS.

Dans les tableaux II.5 et II.6 nous avons récapitulé des caractérisations structurales de structure ZnS Blende et ZnS wurtzite respectivement

Motif formulaire	ZnS	Principales données numériques
Maille et mode de réseau	Cubique F $a = 5.409 \text{ \AA}$ $Z = 4$, $\rho = 4.1 \text{ g.cm}^{-3}$	Compacité : $\tau = 0.702 (0.66)$ Distances interatomiques $d_{c-c} = 2.342 \text{ \AA}$ $(r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.74 \text{ \AA} \quad r_{\text{S}^{2-}} = 1.84 \text{ \AA})$ Coordinance $[\text{Zn}^{2+}] = 4$ $[\text{S}^{2-}] = 4$
	Translations de réseau $+ (0, 0, 0)$ $+ (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ $+ (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ $+ (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	
Motif périodique	ZnS	
Positions atomiques	$\text{Zn}^{2+} \quad 0, 0, 0$ $\text{S}^{2-} \quad \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	

Tableau II.5: Caractéristiques structurales de structure ZnS Blende.

Motif formulaire	ZnS $Z' = 2$	Principales données numériques
Maille et mode de réseau	Hexagonale $a = 3.811 \text{ \AA}$, $c = 6.23 \text{ \AA}$ $\rho = 3.98 \text{ g.cm}^{-3}$	Compacité : $\tau = 0.702 (0.66)$ Distances interatomiques $d_{c-c} = 2.342 \text{ \AA}$ $(r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.60 \text{ \AA} \quad r_{\text{S}^{2-}} = 1.84 \text{ \AA})$ Coordinance $[\text{Zn}^{2+}] = 4$ $[\text{S}^{2-}] = 4$
	Translations de réseau + (0, 0, 0)	
Motif périodique	$\text{Zn}_2\text{S}_2 \quad Z = 1$	
Positions atomiques	Zn^{2+} : (0, 0, 0) (2/3, 1/3, 1/2) S^{2-} : (0, 0, 5/8) (2/3, 1/3, 1/8)	

Tableau II.6 : Caractéristiques structurales de structure ZnS wurtzite.

II.9.2. Structure électronique de bandes

On rappelle que les structures électroniques de soufre et du zinc sont :

Zinc (Zn) : [Ar] 4d

Soufre (S) : [Ne] 3s.

Les états 3p de soufre forment la bande de valence, les états 5s de zinc constituent la zone de conduction. Le ZnS est un semi conducteur à gap direct [156] comme ZnO (figure II.5), le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est situé au point Γ de la zone de Brillouin. La bande interdite est de l'ordre de 3.65 eV, lui permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction, et aussi d'avoir des transitions radiatives.

II.9.3. Propriétés optiques de ZnS

La transparence optique du ZnS dans les régions visibles du spectre solaire est une conséquence de son large gap ($E_g = 3.65$ eV) [157], le seuil fondamental d'absorption de ZnS se situant dans l'ultraviolet. ZnS est transparent au dessous du niveau de l'absorption à presque 340 nm, bien qu'il soit possible de trouver quelques absorptions qui commencent entre 400 et 440 nm ceci est dû aux déviations de la stœchiométrie. La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption [158].

Le Sulfure de Zinc (ZnS) est un matériau à gap direct [156]. Il y a une certaine controverse dans la littérature concernant l'énergie du gap; Vamage et Yshokawa préconise que le gap d'énergie à la température ambiante de ZnS est de 3.6eV, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3.3eV explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement 3.4 eV) est souvent rapporté. Ainsi, le gap à la température ambiante de ZnS peut être placé dans la gamme 3.6 à 3.7 eV [159]. L'indice de réfraction de rang ZnS de 2,41 à 0,5 μm à 2,29 à 1.1 μm . Ces indices s'étalent avec sa transparence élevée, ce qui rend proche de l'idéal comme un antireflet.

II.9.4. Propriétés électriques de ZnS

En général, le ZnS est un semi conducteurs de type n, beaucoup de chercheurs l'attribuent aux atomes interstitiels de zinc et au non stoechiométrie de la composition. Le dopage des cristaux ZnS et possible avec des atomes comme : Al, In, Mn,...etc., donne un comportement de type n. La grande conductivité des couches de sulfure pures est due à la forte concentration en porteurs (électrons). Etant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stoechiométrie (ou défauts dans la structure).

Le ZnS peut être dopé soit par un excès Zn ou par l'utilisation des dopants substitutionnels comme Al ou In [160,161]. La mobilité des électrons est supérieure à $750\text{cm}^2/\text{vs}$, la mobilité des trous est considérablement inférieur à $10\text{cm}^2/\text{vs}$.

II.10. Les applications de ZnS

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

II.10.1. Applications Optoélectroniques dans les régions visibles et UV

Depuis plusieurs années, un effort de recherche important a été développé dans les domaines des applications des semi-conducteurs à large bande interdite tel que le ZnS en optoélectroniques. Les principaux objectifs sont la réalisation de détecteurs ultraviolets UV et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. Cependant, l'enjeu du développement des émetteurs bleus est considérable puisque l'émission bleue est le dernier élément nécessaire en émetteur solide à la reconstitution de la lumière blanche. Les films de ZnS peuvent alors trouver des applications dans les affiches couleurs sur écrans plats.

D'autres part, le développement de laser bleus et UV permet de réduire le diamètre de focalisation du faisceau émis, et donc, la mise au point de têtes de lecteurs capables de lire des données stockées en grande densité

L'oxyde de zinc et le sulfure de zinc ont des propriétés très intéressantes, ils sont, bons conducteurs, transparents, catalyseurs, non toxiques et abondants sur terre. Ils trouvent des applications dans d'innombrables domaines allant du photovoltaïque aux systèmes de détection. Ses importances ne cessent de croître rivalisant ainsi avec les matériaux en course pour l'amélioration des nouvelles technologies. Ils constituent donc deux matériaux clés pour le développement technologique.

Chapitre III

Techniques de préparation et de caractérisation

Zinc

III.1. Introduction

Nous décrivons les conditions expérimentales suivant lesquelles ce travail de thèse s'est déroulé. Nous aborderons dans la première partie de ce chapitre le système de dépôt utilisé pour la fabrication des couches de ZnO et de ZnS par spray ultrasonique et les différentes méthodes de caractérisation de ces couches dans la seconde partie de ce chapitre.

III.2. La technique de spray ultrasonique**III.2.1. Choix de la technique spray ultrasonique**

Il existe de nombreuses techniques de dépôt pour réaliser des couches minces de ZnO et ZnS mais nous avons choisi dans notre travail la technique de spray ultrasonique pour les raisons suivantes :

- ✓ C'est une technique très simple, facile à manier et moins coûteuse.
- ✓ 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.
- ✓ C'est une méthode convenable pour les dépôts des oxydes conducteurs.
- ✓ Toute la technique est pareille.
- ✓ Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé.

Les travaux expérimentaux réalisés confirment les propriétés suivantes de la pulvérisation ultrasonique des liquides:

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

La technique de spray n'exige pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité. Cette méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, films poreux et pour la production

de poudre. Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique souple. Enfin, la méthode spray a été employée pendant plusieurs décennies dans l'industrie du verre [162] et dans la production de pile solaire [163].

III.2.2 Principe de la technique

La fragmentation d'un volume liquide en gouttes est un phénomène physique fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales. La formation des gouttes est toujours le résultat de l'application d'une force perturbatrice (de vibration) sur le système liquide. Dans la plupart des mécanismes de formation de gouttes, si l'énergie ainsi transmise au volume liquide excède l'énergie de surface, la conservation d'énergie oblige le liquide à augmenter sa surface pour augmenter son énergie superficielle. Selon la quantité d'énergie fournie au volume de liquide, les gouttes formées seront plus ou moins fines afin d'obtenir l'augmentation de la surface nécessaire pour rétablir l'équilibre énergétique.

Cette technique est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (les ultrasons) pour fractionner des films liquides en une multitude de petites gouttelettes de tailles uniformes qui sortent du bec sous forme d'un jet (nappe). Les pulvérisateurs destinés à fonctionner à des fréquences relativement faibles (quelques dizaines de KHz) consistent en deux éléments piézoélectriques, générateurs de vibrations mécaniques, fixés entre un support et un amplificateur qui augmente l'amplitude des vibrations. Une perturbation est alors appliquée sous la forme périodique dans le temps et l'espace (pulvérisation ultrasonique). Le jet des gouttelettes qui sort du bec arrivant sur des substrats chauffés à une température fixe de 300 °C, à l'aide d'un régulateur de température donc la décomposition des solutions utilisées se réalise sur substrat à l'aide de la température et converti en oxyde ou sulfure désiré.

III.2.3. Montage expérimental utilisé

Il s'agit d'un bâti réalisé au laboratoire des couches minces et interfaces de l'université de Constantine. Ce dernier est construit à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications de façon à réaliser des films homogènes d'oxyde de zinc. Le dispositif de principe du système de dépôt que nous avons contribué à mise au point est montré sur la figure III.1.

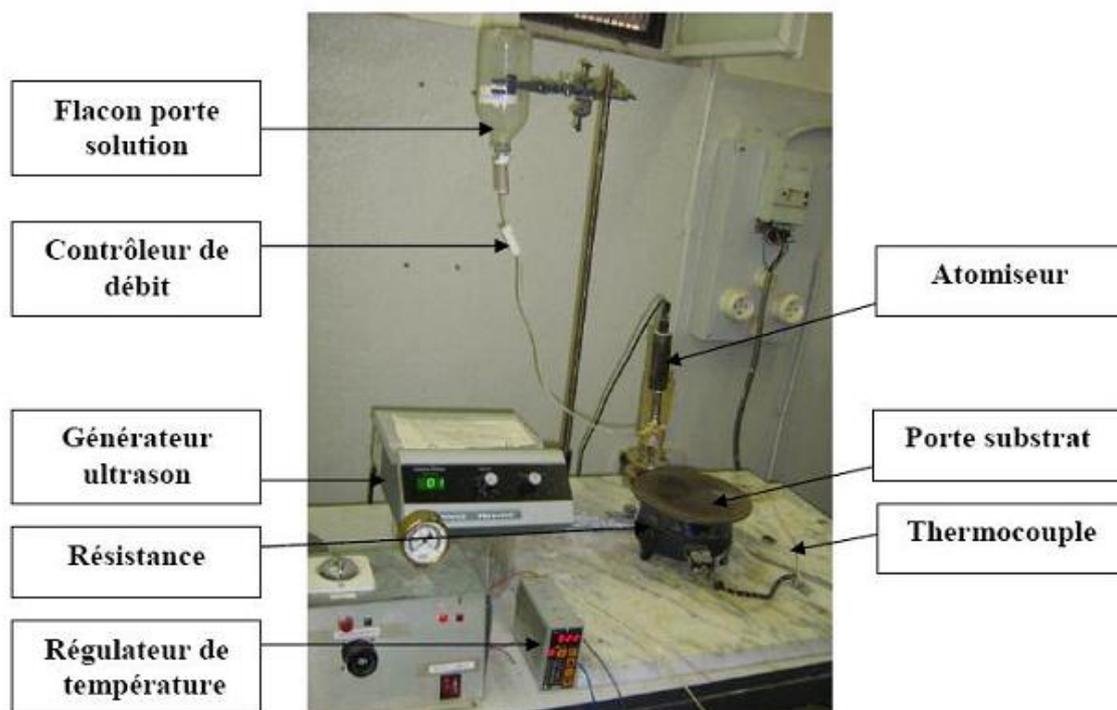


Figure III.1: Le dispositif complet de dépôt de couche mince par la technique de Spray Ultrasonique.

Les principaux éléments du montage sont :

- Un porte substrat : c'est un plateau de diamètre 25cm chauffé par effet joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un thermocouple de type K chromel-aumel).
- Un flacon porte solution : alimente un nozzle à faible débit.

- Un générateur ultrason à une fréquence de 40 KHZ : qui permet de transformer la solution au niveau du nozzle en un jet de gouttelettes très fines de 40 μm et placé en position inférieure du cylindre dans un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.
- Pour le dépôt de ZnO, nous avons utilisé deux types de solutions :

Acétate de Zinc ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et Nitrate de Zinc ($\text{N}_2\text{O}_6\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), les solutions utilisées ont une grande pureté chimique. Ces solutions sont généralement utilisées aussi dans le cas du ZnS mais dans notre cas nous avons utilisé chlorure de zinc (ZnCl_2) et nitrate de zinc.

II.3.Procédure Expérimentale

Pour les deux matériaux ZnO et ZnS nous avons suivi la même procédure pour la préparation des substrats.

III.3.1. Choix du substrat de dépôt

La réalisation des couches de l'oxyde de zinc et sulfure de Zinc est effectuée sur des substrats en verre, le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec nos couches ($\alpha_{\text{verre}} = 8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 7.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [158], 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.

III.3.2. Préparation des substrats

Les dépôts sont effectués sur des substrats de verre de 2mm d'épaisseur environ. Les substrats sont découpés par un stylo à pointe en diamant en surface carrée.

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état de surface du substrat, son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte, aucune imperfection (rayure, planéité, tache...). Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et son uniformité (épaisseur constante). Ces substrats sont nettoyés suivant les étapes suivantes :

- Lavage dans le méthanol dans un bâteau à ultrason à température ambiante pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés accrochées à la surface du substrat.
- Séchage on évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toute contamination.

III.3.3. Préparation des solutions sources (les précurseurs)

Dans notre travail, nous avons utilisé les solutions suivantes :

a. Le dépôt des couches minces de ZnO :

- Sources de zinc : Acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$) et Nitrate de Zinc ($N_2O_6Zn \cdot 6H_2O$)

Ces précurseurs sont dissous dans le méthanol pur pour donner le rapport molaire désiré. Nous avons utilisé le méthanol pur au lieu de l'eau distillée parce que les précurseurs dissous dans l'eau distillée ont donné des dépôts avec un aspect blancher (un voile blanc).

b. Le dépôt des couches minces de ZnS :

- Source de zinc : Chlorure de zinc ($ZnCl_2$) et Nitrate de Zinc ($N_2O_6Zn \cdot 6H_2O$)
- Source de Soufre : Thiourée $CS(NH_2)_2$.

Ces précurseurs sont aussi dissous dans le méthanol pur selon les différentes molarités désirés.

III.3.4. Conditions expérimentales

III.3.4.1. Préparation des couches minces de ZnO

Nous avons utilisé ces solutions avec une molarité fixe pour chaque série d'échantillons préparés de ZnO en variant la température du substrat.

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

<i>Solution</i>	<i>Echantillons</i>	<i>Température du substrat (°C)</i>	<i>La molarité (ml)</i>	<i>La quantité de solution (ml)</i>	<i>Temps du dépôt (min)</i>
<i>Acétate de zinc</i>	<i>A₁</i>	250	0.1	100	8
	<i>A₂</i>	300	0.1	100	8
	<i>A₃</i>	350	0.1	100	8
	<i>A₄</i>	400	0.1	100	8
<i>Nitrate de zinc</i>	<i>N₁</i>	250	0.1	100	10
	<i>N₂</i>	300	0.1	100	10
	<i>N₃</i>	350	0.1	100	10
	<i>N₄</i>	400	0.1	100	10

Tableau III.1. Récapitulatif des conditions expérimentales.

III.3.4.2. Préparation des couches minces de ZnS

Nous avons utilisé ces solutions avec différents molarités pour chaque série d'échantillons préparés de ZnS en fixant la température du substrat. Voir tableau III.2

Série 1 de chlorure de zinc : nous avons fixé le chlorure de zinc à 0.02 mol à cette solution nous avons rajouté la thiourée de molarité différente de 0.02 ,0.03, 0.05, 0.07 et 0.1.mole/l.

Série 2 de nitrate de zinc : nous avons fixé le nitrate de zinc à 0.02 mol ; à cette solution nous avons rajouté la thiourée de molarités différentes de 0.02 ,0.03, 0.05, 0.07 et 0.1. mole/l.

<i>Solution</i>	<i>Echantillons</i>	<i>La molarité (ml)</i>	<i>Température du substrat (°C)</i>	<i>La molarité de soufre (thiourée)</i>	<i>La quantité de solution (ml)</i>	<i>Temps du dépôt (min)</i>
<i>Chlorure de zinc</i>	<i>ch₁</i>	0.02	300	0.02	30	6
	<i>Ch₂</i>	0.02	300	0.03	30	6
	<i>Ch₃</i>	0.02	300	0.05	30	6
	<i>Ch₄</i>	0.02	300	0.7	30	6
	<i>Ch₅</i>	0.02	300	0.1	30	6
<i>Nitrate de zinc</i>	<i>N₁</i>	0.02	300	0.02	30	6
	<i>N₂</i>	0.02	300	0.03	30	6
	<i>N₃</i>	0.02	300	0.05	30	6
	<i>N₄</i>	0.02	300	0.07	30	6
			0.02	300	0.1	30

Tableau III.2. Récapitulatif des conditions expérimentales.

III.4. Les méthodes de caractérisation

Il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, servant à observer l'influence des paramètres de dépôts et de les optimiser. C'est dans ces buts que ces couches ont été analysées par différentes techniques de caractérisations des matériaux :

III.4.1. Mesure de l'épaisseur (mesure mécanique)

Pour pouvoir mesurer l'épaisseur des couches déposées, on masque une partie de notre substrat pendant le dépôt pour créer une différence de marche entre le substrat et la couche à mesurer. La différence de marche ainsi réalisée correspond à l'épaisseur d'une couche. Pour la mesurer, on utilise une technique qui consiste à effectuer le balayage entre deux points fixés de l'échantillon par un palpeur à pointe diamant en contact avec celui-ci. L'enregistrement des variations de hauteur de la pointe permet d'obtenir le profil de l'échantillon dans le plan vertical considéré. Ainsi, lorsqu'une marche est créée sur un substrat revêtu d'une couche mince, c'est-à-dire lorsqu'il existe sur celui-ci une transition abrupte entre une zone de substrat nue et une zone recouverte du film. L'enregistrement du profil de la marche permet alors d'évaluer l'épaisseur de la couche (figure III.2). Dans notre travail, le profilomètre utilisé est de type DEKTAK.

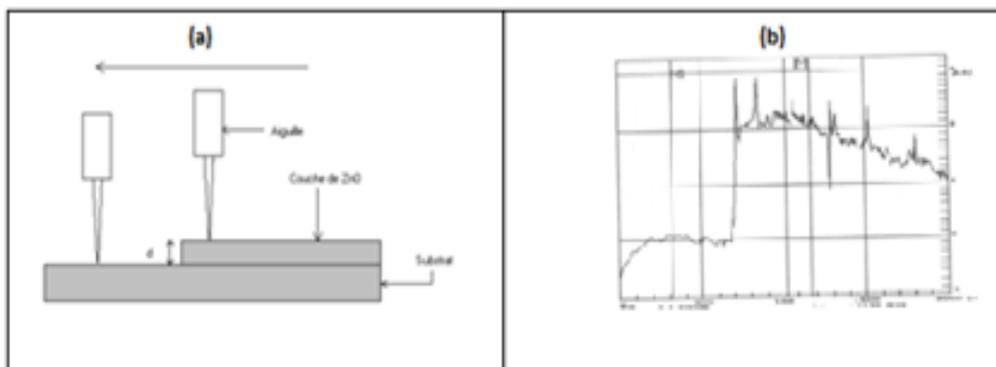


Figure III.2 : Mesure de l'épaisseur par un profilomètre.

III.4.2. Mesure des propriétés structurales

III.4.2.1. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons x permet une étude cristallographique des couches minces sur toute l'épaisseur. Outre l'identification de la structure cristalline des phases formées dans le film, les diffractogrammes obtenus renseignent sur l'orientation des grains, leurs tailles, leurs défauts ainsi que leur état contraintes.

Dans cette étude nous avons utilisé deux diffractomètres différents :

PhilipsX'Pert (30KV-40mA) avec une anticathode de cuivre utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre de longueur d'onde $0,154 \text{ \AA}$.

SIEMENS D500 (30KV-50KV) avec une anticathode de cobalt de longueur d'onde $0,178 \text{ \AA}$ comme source (La.Bo.Ma.P.de L'ENSAM Cluny).

L'identification des composés et/ ou des phases est établie en comparant les valeurs des distances inter-réticulaires et des intensités correspondantes d_{hkl} et I_{hkl} fournis par la diffraction des rayons X à celles des références JCPDS. Le spectre de diffraction des rayons-X (XRD) d'une poudre de ZnO stœchiométrique standard, selon la table ASTM 36-1451, est présentée à la Figure III.3, ce spectre est utilisé comme référence sur laquelle nous nous sommes basés pour identifier les différents pics de diffraction mesurés sur nos échantillons de ZnO

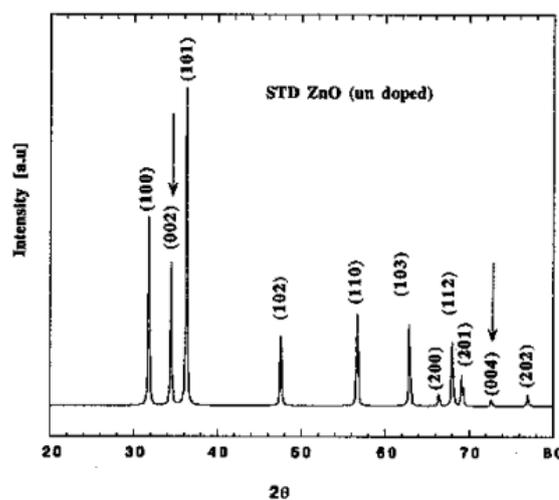


Figure III.3: Spectre de diffraction des rayons-X (XRD) par une poudre de ZnO stœchiométrique (fiche ASTM 36-1451).

III.4.2.2. Détermination de la taille des grains

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffractions de rayons X. La taille D des grains est calculée en utilisant la formule de Debye Scherrer [164 ,165]

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta} \quad (\text{III.1})$$

Où D désigne la taille des cristallites en \AA , $\Delta(2\theta)$ la largeur à mi- hauteur exprimé en radian et θ la position du pic de diffraction considéré.

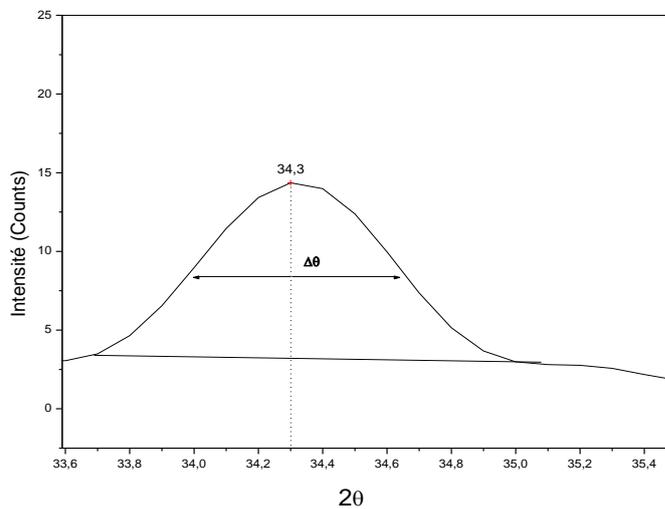


Figure III.4 : Mesure de la largeur à mi hauteur.

III.4.2.3. Les contraintes

Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances inter-réticulaires d , et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état des contraintes de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections.

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. La comparaison entre les fiches J.C.P.D.S et l'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de mailles. En effet à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (h, k, l) et une distance d par la formule de Bragg. Or nous savons que pour une maille, il existe une relation reliant les plans(h,k,l) et la distance inter réticulaire d intervenir les paramètres de maille d intervenir les paramètres de maille de l'échantillon.

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

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

a et c étant les paramètres de maille.

De 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 à les valeurs théoriques $a_0 = 3,249 \text{ \AA}$ $c_0 = 5.205 \text{ \AA}$ paramètre de maille de ZnO [166]. Les contraintes internes C peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [167,168] :

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

$$\text{Avec } C_{33}^{\text{couche}} = \frac{0,99C_{33}^{\text{cristal}}}{(1 - e_{zz})^4} \quad \text{et} \quad e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0}$$

Où C_{ij} les constantes élastiques de ZnO données par les valeurs suivantes [169] :

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

III.4.2.4. Le coefficient de texturation

L'orientation des cristaux et les directions privilégiées de croissance peuvent également être déduites du diffractogramme. Elles sont quantifiées par le biais du coefficient de texture des différents pics qui est donné par la formule de Barret– Massalski [170].

$$Tc(hkl) = \frac{\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}{\frac{1}{N} \sum \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}} \quad (\text{III. 4})$$

Avec :

$Tc(hkl)$: coefficient de texture de la raie (hkl).

$I(hkl)$: intensité de la raie (hkl).

$I_0(hkl)$: intensité de référence de la raie (hkl).

N : nombre de pics considérés.

III.4.3. Microscope électronique à balayage (MEB)

La morphologie des films a été examinée avec un MEB de type Vega TS 5130 MM de la compagnie tchèque TESCAN ; Les analyses sont effectuées au sein du laboratoire LMDM, département de physique, Université Constantine1. Les échantillons ne nécessitent pas de préparation spécifique mais une métallisation préalable a été utilisée en déposant une fine couche (10 nm) d'Or à la surface des échantillons préparés (pulvérisation cathodique) lorsque l'on veut observer des échantillons isolants (dépôt sur verre).

III.4.4. Analyse élémentaire des dépôts

La composition chimique des films déposés a été estimée par microanalyse X dite EDS : Spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X, couplée à un MEB qui est de type Joel JSM -5900 LV au LaBoMaP (l'ENSAM de Cluny France). La zone analysée par EDX est la taille de la zone imagée par le MEB, généralement comprise entre 1 et 100 μm^2 . La précision de l'analyse par spectroscopie EDX est d'environ 1%. Cette technique permet à la fois la détermination et la quantification des éléments chimiques présents dans un échantillon.

III.4.5. Profilomètre optique (Rugosité)

Pour observer de façon approfondie la surface de nos échantillons, nous avons utilisé un profilomètre optique interférentiel Veeco Wyko NT1100 (figure III.5) permet de mesurer des rugosités, des hauteurs de marche et d'imager en 3D des composants. Limité aux matériaux réfléchissants, il permet l'analyse des surfaces sans contacts, à 3 dimensions (x,y,z). Où x et y régissent le plan d'observation et z l'écart entre le capteur et le plan (x,y). Deux modes de fonctionnement sont disponibles : PSI (Phase Shift Interférence) et VSI (Vertical Shift Interférence).

Le mode PSI est utilisée depuis plusieurs années, pour améliorer l'analyse de surface lisse ou quasiment lisse. Son mode opératoire est basé sur l'intégration de la variation de l'intensité lumineuse en fonction de la hauteur z. Un faisceau de lumière blanche passant au travers de quelques lentilles permettant de focaliser (condensé) le faisceau, arrive sur une lame séparatrice qui va envoyer une partie directement sur le capteur et l'autre partie de la lumière sur l'objectif du microscope. La portion arrivée sur l'objectif va passer à son tour par un interféromètre de Mirau avant de se réfléchir sur la surface test. Ainsi les deux faisceaux de lumière vont se retrouver sur le capteur avec un décalage qui va, avec une hauteur z adéquate former des franges d'interférences.

Ces franges sont nécessaires pour une bonne analyse de l'échantillon. Elles traduisent que l'on a bien étalonné l'appareil (bonne résolution optique) et typiquement le mode VSI sert à analyser des surfaces à forte rugosité c'est donc lui que nous avons utilisé lors de nos expériences. Il est basé sur l'interférométrie en lumière blanche à balayage vertical. Le principe de fonctionnement est que la lumière est réfléchi de l'échantillon pour produire des franges d'interférences. Plus les franges sont nettes et meilleur est le focus. De plus dans ce mode, la lumière blanche est filtrée avec un filtre à densité neutre préservant la petite taille de cohérence de cette dernière.

Durant la mesure, l'objectif interférométrique bouge de façon verticale scannant la surface à différentes hauteurs, plus la rugosité est grande et plus le débattement vertical sera important. Ce débattement est de l'ordre de 10 micromètres pour des faibles rugosités et de 50 micromètres pour des grandes.

La topographie maximale mesurable est de 1,8mm x 2,4mm et il y a certaines restrictions pour mesurer les pentes en fonction de l'ouverture optique numérique et de la rugosité de surface. Les valeurs obtenues qui accompagnent et caractérisent les images sont R_a , R_z , R_p , R_v , R_q et R_t (constants relatives à la rugosité de surface). Cet appareil nous permet entre autre de mesurer les épaisseurs des films ainsi que les contraintes grâce à son option « stitching » il permet de mesurer les rayons de courbures générés par les contraintes sur toute la surface du substrat.

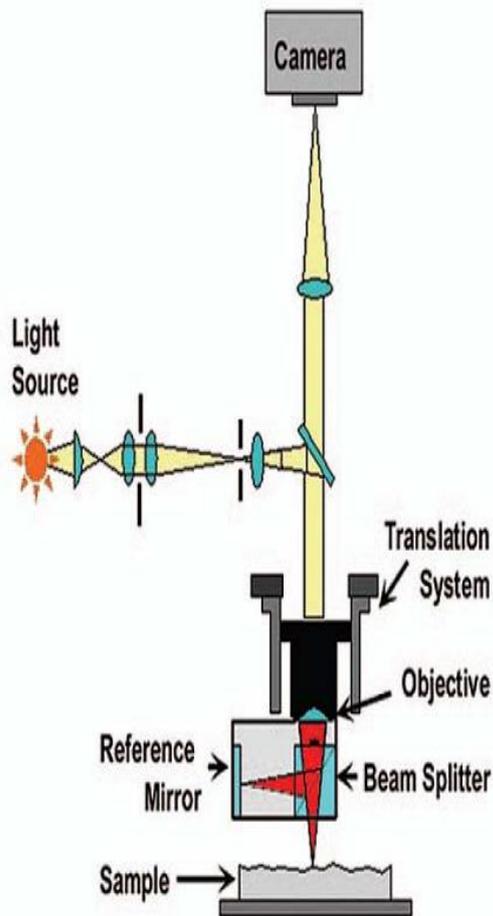


Figure III.5 : Le profilomètre optique.

III.4.6. Caractérisation des propriétés optiques

III.4.6.1. Spectre de transmission

Pour déterminer la transmittance des couches minces de ZnO et ZnS, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible de type (UV-3101 PC SHIMADZU) à double faisceau, l'un pour la référence, l'autre pour l'échantillon ; travaillant dans la gamme UV-VIS-NIR. Nous avons enregistré des courbes représentant la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible.

L'exploitation de ces courbes nous permet de déterminer l'épaisseur du film ainsi que ses caractéristiques optiques : le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la queue de bande de valence et l'indice de réfraction [171]. Un exemple de ces spectres est représenté sur la figure III.6.

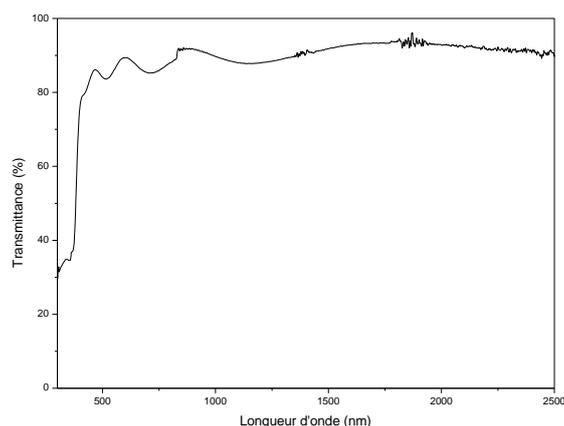


Figure III.6: spectre typique de transmittance d'une couche mince de ZnO préparé à partir de la solution acétate de zinc $M=0.1\text{mol}$, $T_S=400^\circ\text{C}$.

III.4.6.2. Détermination du coefficient d'absorption

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 [172].

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (\text{III.5})$$

Où

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} = \frac{T}{100} = e^{-\alpha d} \quad (\text{III.6})$$

I_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 :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{III.7})$$

Dans le cas où la transmittance T est exprimée en (%), le coefficient d'absorption est donné par la formule :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T}\right) \quad (\text{III.8})$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions à toutes les interfaces ; air/couche, air/substrat et couche/ substrat [173].

Connaissant l'épaisseur d de la couche, il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance correspondant à une énergie.

III.4.6.3. Détermination de la largeur de la bande interdite (le gap optique)

La dépendance entre l'énergie du photon et le coefficient d'absorption optique (α) pour les transitions directes est exprimée par la relation suivante [174, 175].

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{III.9})$$

A : constante E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$: l'énergie d'un photon

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ ($h\nu$ (eV)) et on prolongeant 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 III.7).

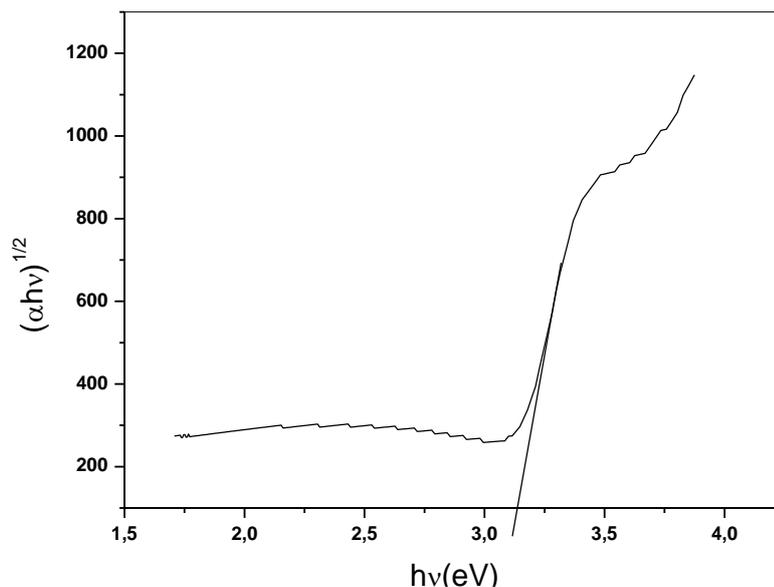


Figure III.7: Détermination du gap optique selon la méthode de Tauc [176].

III.4.6.4.L'énergie d'Urbach :

Dans les matériaux cristallins, l'énergie qui sépare la bande de valence et la bande de conduction est une bande interdite. Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un « désordre ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par E_v et E_c peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus (figure III.8). Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter. Nous définirons alors la notion de paramètre d'Urbach (E_{00}) qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction.

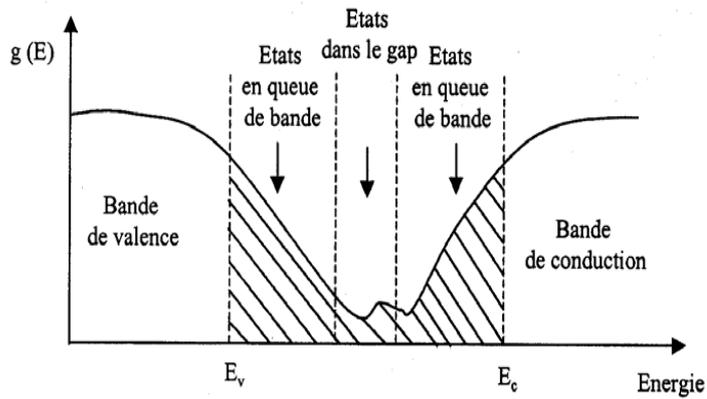


Figure III.8: Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [177]

D'après la loi d'Urbach, l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [178]

$$\alpha = \alpha_0 \exp \frac{hv}{E_{00}} \quad (\text{III.10})$$

Pour trouver la valeur de E_{00} ; en traçant $\ln \alpha$ en fonction de hv .

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{hv}{E_{00}} \quad (\text{III.11})$$

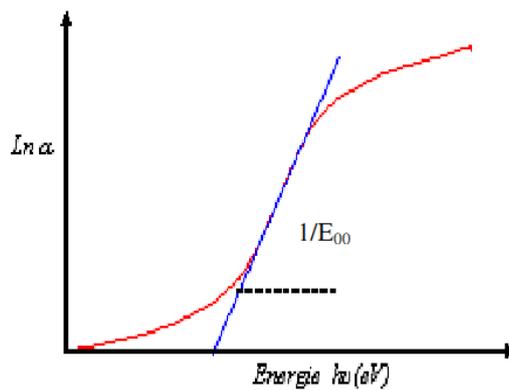


Figure III.9 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de hv .

III.4.7. Mesures des propriétés électriques

Ces mesures ont été menées pour déterminer la conductivité électrique, dans nos films. Ils ont été réalisés à l'aide d'un dispositif de mesure de deux pointes avec des électrodes coplanaires (Figure III.10) (a et b).

Au préalable, deux barrettes d'or ont été déposées sur la surface de nos films qui serviront comme contact électrique, ces derniers sont distants de 2 mm entre les quelles un champ électrique externe oriente les porteurs vers une direction bien déterminée. Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes.

Ces dépôts ont été effectués à l'aide d'un pulvérisateur (Edward sputter coter S 150B). Une tension variable V appliquée sur l'échantillon créant ainsi un courant I mesuré à l'aide d'un Keithely qui permet de mesurer des faibles courants.

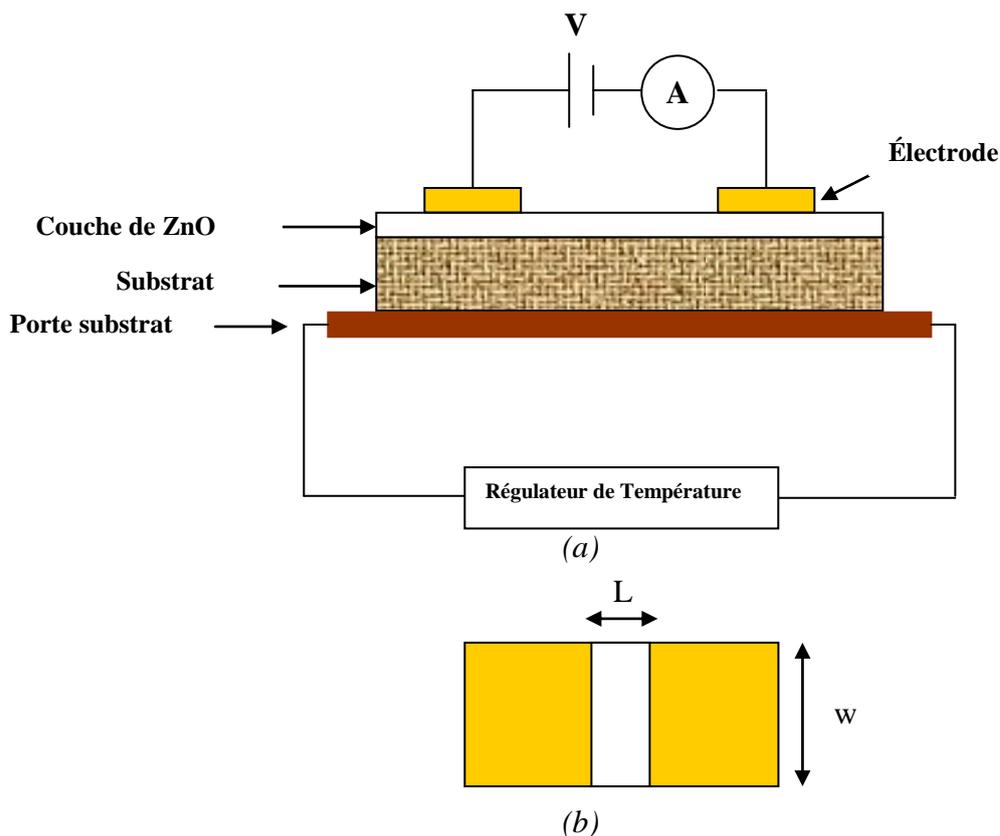


Figure III.10 : (a) Principe de mesure électrique, (b) l'échantillon.

Les mesures courant-tension sont effectuées dans l'obscurité à l'ambiante. La mesure de la pente de la caractéristique courant-tension conduit à la valeur de résistance, à partir de la loi d'ohm :

$$U = RI \quad (\text{III.12})$$

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

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

$$R = \rho.L/S = (\rho.L/w.d) = (1/\sigma)(L/w.d) \quad (\text{III.13})$$

Donc à partir de la caractéristique ohmique $I = f(V)$, on peut déduire la résistance donc la conductivité à des différentes températures.

La conductivité est donnée par l'expression suivante :

$$\sigma = \left(\frac{L}{w.d} \right) \left(\frac{1}{R} \right) \quad (\text{III.14})$$

σ : la conductivité du film.

R : la résistance.

W : la hauteur de l'électrode

d : épaisseur du film à caractériser

L : distance entre les deux électrodes (2 mm dans notre cas).

S : la section du conducteur.

On peut déduire l'énergie d'activation à partir de la pente de la courbe $\ln = f(1/T)$, sachant que lorsqu'on augmente la température du semi conducteur, les densités de porteurs libres augmentent progressivement, et par conséquent la conductivité croît suivant la relation :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(E_a/KT) \quad (\text{III.15})$$

Donc:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - E_a/KT \quad (\text{III.16})$$

$$\ln \sigma = c - (E_a/KT) \quad (\text{III.17})$$

Avec : E_a c'est l'énergie d'activation, K : constante de Boltzmann, c : constante, T : la température.

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les résultats de notre travail concernant l'élaboration et la caractérisation de couches minces de l'oxyde de zinc et sulfure de zinc déposées par la technique de spray ultrasonique. De multiples paramètres utilisés tels que la température de substrat, le type de solution et la variation de molarité ont été variés afin d'optimiser cette technique. L'influence de chaque paramètre de dépôt sur les propriétés structurales, optiques et électriques a été étudiée.

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

Partie ZnO

IV.2. Caractérisations des Couches ZnO déposées par spray ultrasonique

IV.2.1. Cinétique de croissance des films

Sur la figure IV.1 nous avons rapporté la variation de la vitesse de croissance en fonction de la température du substrat pour deux solutions (l'Acétate de Zinc et le Nitrate de Zinc). D'après la figure VI.1 on constate que la vitesse de croissance est très sensible à la température et à la nature de la solution de départ. La différence entre le comportement des solutions est due à celle des enthalpies de dissociation de chaque solution. Il faut rappeler que l'enthalpie de dissociation de l'Acétate est égale 0.1 Kcal/mol (0.043 eV) et celle du Nitrate est de 10 Kcal/mol (0.43 eV) [179]. D'après ces valeurs l'Acétate se dissocie plus facilement que le Nitrate ce qui explique la valeur élevée de la vitesse de croissance à 250°C dans le cas des films déposés avec l'Acétate elle vaut pratiquement le double de celle des films déposés avec du Nitrate. L'influence de la température du substrat dans la gamme explorée dans la présente étude sur la vitesse de croissance dépend de la nature du précurseur.

a- cas du Nitrate

Dans ce cas l'influence de la température se divise en trois gammes:

- Pour les températures inférieures à 300°C , la vitesse de croissance est une fonction croissante de la température, cette influence est due à la dissociation du Nitrate. La variation de la vitesse de croissance est activé thermiquement, l'énergie d'activation est de l'ordre de 0.5 eV ce qui proche de l'enthalpie de dissociation du Nitrate de zinc 0.43eV (10 kcal/mol) [180] et confirme que dans cette gamme la dissociation du précurseur contrôle la cinétique de croissance. Ceci caractérise le dépôt par une couleur blanchâtre et un aspect rugueux. Le même résultat a été observé par Paraguay et al [181] en étudiant des films de ZnO déposés par spray à partir de l'acétate de zinc pour une température inférieure à 347°C ; ils ont rapporté une énergie d'activation de l'ordre 0.59eV en variant la vitesse de croissance en fonction de la température du substrat. Studinkin et al [182] ont préparé des couches de ZnO à partir du Nitrate de Zinc par spray en variant la température du substrat sur une large gamme (de 180 à 400°C) ; en notant le déficit de masse après recuit, ils ont conclu que les films déposés à des températures inférieures à 300°C ne sont pas stœchiométriques mais contiennent des phases de la solution de départ.
- Dans la gamme de températures comprises entre 300 et 350°C , la vitesse de croissance diminue avec la température. La diminution de la vitesse de croissance est due au phénomène d'évaporation qui prend lieu dans la couche limite au voisinage du substrat chauffé. Durant la croissance par spray, la couche limite au voisinage du substrat joue un rôle très important, cette couche limite influe sur la composition de la gouttelette avant même d'atteindre le substrat. La dynamique qui s'installe dans cette région et les échanges ayant lieu sont très complexes et difficile à étudier. A notre connaissance ce genre d'étude est inexistante ou du moins sur le plan expérimental. Le gradient de température entre le substrat et le milieu environnant est d'autant plus important que la température du substrat est élevée. Ce gradient engendre une convection naturelle, une force thermo-phorétique résultante qui retarde l'atterrissage des gouttelettes provenant du nozzle et spécialement les plus légères (ce qui est le cas du spray ultrasonique que nous avons utilisé, la taille des gouttelettes est égale à $40\text{ }\mu\text{m}$), ce qui provoquent leur dissociation et évaporation avant d'atteindre le substrat. Pour ces deux raisons, la quantité de solution atteignant le substrat est réduite ; ce qui explique la réduction de la vitesse de croissance dans cette gamme de température.

La croissance est alors commandée par le transfert de masse des réactifs à la surface du substrat. La même conclusion a été rapportée pour des couches minces de ZnO préparées par la technique de spray PS [183,184].

- Dans la gamme de températures supérieures à 350°C , la vitesse de croissance augmente avec la température ; ceci est dû à l'activation thermique de la réaction de surface. Ce phénomène est rencontré dans l'ensemble de techniques de dépôts des couches minces tel que la pulvérisation, le dépôt par CVD etc.... Les couches élaborées dans cette gamme de température sont stœchiométriques, ils ont un aspect transparent et bien lisse, ce qui est confirmé par les franges d'interférences observées dans les spectres de transmission UV visible.

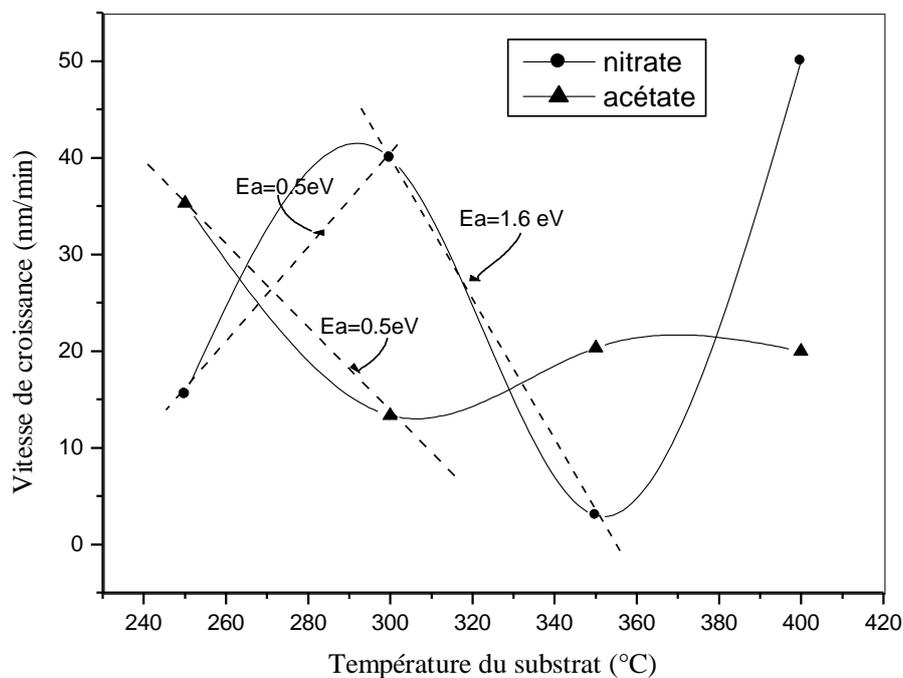


Figure IV.1 : Variation de la vitesse de croissance des films ZnO en fonction de la température du substrat.

b-Cas de l'Acétate

L'Acétate de Zinc a une enthalpie de dissociation très faible (0.1 Kcal/mol), par conséquent la gamme correspond au contrôle de la vitesse de croissance par la dissociation du précurseur n'a pas été observée. Ce dernier peut apparaître à une basse température de dépôt, au-dessous de 300°C . De ce fait nous n'avons observé que deux gammes de températures influant sur la cinétique de croissance des films élaborés à partir de l'Acétate de Zinc (figure IV.1) car nous avons entamé notre étude à partir des températures supérieures. En revanche Ayouchi et al [10] ont étudié la cinétique de croissance des films ZnO déposés à partir de l'Acétate, dans la gamme de dépôt de 180°C et 280°C pour les couches de ZnO préparées par la technique de spray PS en utilisant l'acétate de zinc dissous dans l'eau. Ils ont rapporté une énergie d'activation de 0.41eV .

Dans la gamme de température étudiée dans notre travail, deux régions de températures ont été observées pour étudier l'influence de la cinétique de croissance des films préparés à partir de l'acétate de zinc

- Dans la gamme de $250\text{-}300^\circ\text{C}$, la vitesse de croissance diminue avec l'élévation de la température du substrat, ce qui est semblable à la deuxième gamme de température dans le cas du Nitrate de Zinc. La réduction de la vitesse de croissance est due à l'évaporation de la solution avant d'atteindre le substrat. Ayouchi et al [10] ont rapporté ce comportement de la vitesse de croissance dans la même gamme de température que le notre ($250\text{-}300^\circ\text{C}$) avec une énergie d'activation de 0.51 eV ce qui est en parfait accord avec notre résultat de 0.5 eV (figure IV.1).
- Dans la gamme supérieure à 300°C , la vitesse de croissance augmente avec la température indiquant que la cinétique de croissance est contrôlée par la réaction en surface. A partir de 300°C les films deviennent parfaitement transparents et présentent des franges d'interférences dans les spectres de transmission (figure IV.10), ce qui indique qu'ils sont bien lisses et uniformes.

IV.2.2. Analyse structurale

Sur les figures IV.2 et IV.3 nous avons rapporté les spectres de diffraction des rayons X du ZnO pour différentes températures pour les deux solutions. La croissance des films est sensible à la température du substrat et à la nature de la solution. Indépendamment de la

technique de dépôt, il est généralement rapporté que les couches minces de ZnO se développent suivant la direction (002) [185, 186].

Pour l'ensemble des films, nous n'avons pas observé d'orientation préférentielle, mais plutôt trois directions: [002], [100] et [101] avec des intensités variables. Le pic relatif à l'orientation [002] est plus intense à faible température puis diminue progressivement pour devenir du même ordre des pics des autres orientations. Le plan (002) qui est parallèle à l'axe c donc normal à la surface libre de l'échantillon est le plan qui exige la plus faible énergie de formation [187]. C'est pourquoi il est intense à faible température, avec l'apport d'énergie augmentant la température du substrat, la croissance commence par se faire aussi suivant les autres plans (100), (101) [188,189].

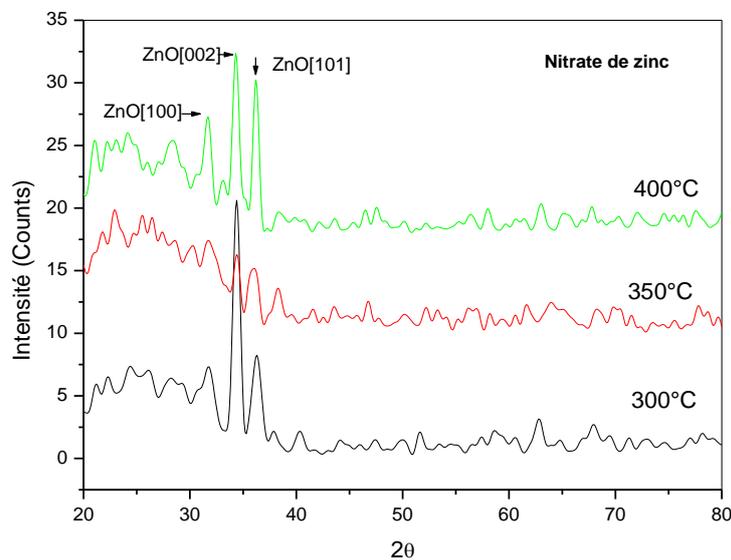


Figure VI.2 : Évolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces du ZnO pour la solution du Nitrate.

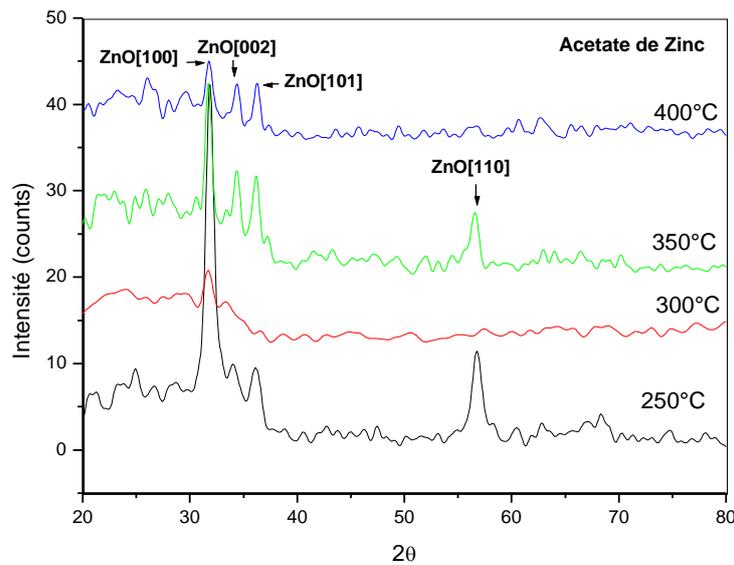


Figure VI.3 : Évolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces du ZnO pour la solution de l'Acétate.

IV.2.2.1. Coefficient de texturation

Sur les figures (IV.4 et IV.5), nous avons rapporté la variation du coefficient de texture TC des deux orientations (002) et (100) des films déposés avec deux solutions l'acétate de zinc et le nitrate de zinc. A basse température la structure du film débute par une direction privilégiée ; la direction (002) pour les films déposées avec le nitrate de zinc et (100) pour ceux déposés avec l'acétate de zinc. L'augmentation de la température du substrat est accompagnée d'une dégradation structurale qui est synonyme d'une disparition de l'orientation préférentielle. Ceci est en accord avec les résultats reportés dans la littérature [190]. L'influence de la condition de dépôt sur l'occurrence ou non d'une orientation privilégiée peut être reliée au mécanisme de croissance du film et aux conditions de dépôt.

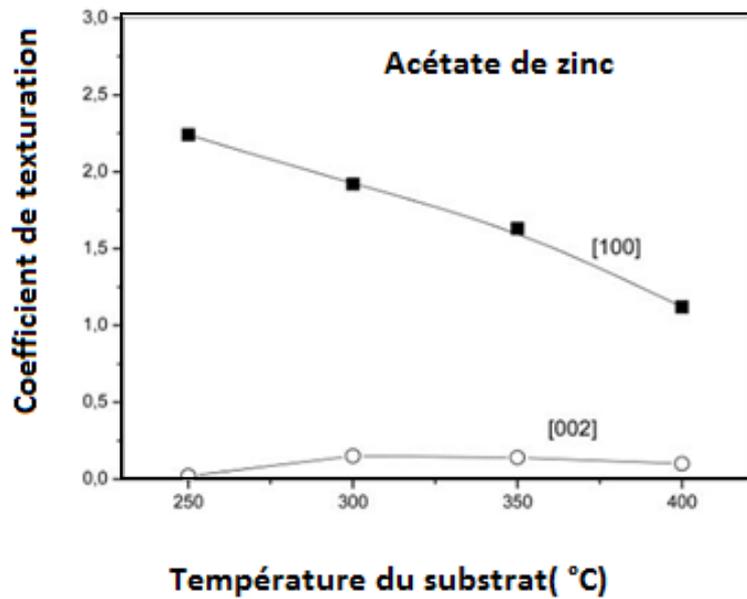


Figure IV.4 : Variation du coefficient de texturation des plans (200) et (100) des films de ZnO en fonction de la température du substrat pour les films déposés à partir de la solution de l'acétate de zinc.

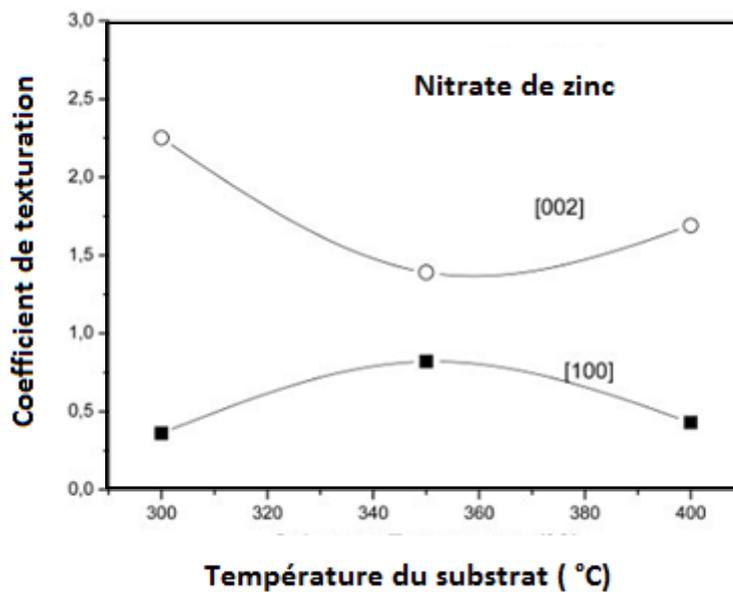


Figure IV.5 : Variation du coefficient de texturation des plans (200) et (100) des films de ZnO en fonction de la température du substrat pour les films déposés à partir de la solution du nitrate de zinc.

Malgré les multitudes recherches sur les couches minces de ZnO, peu de publications décrivent le mécanisme de croissance. En effet, le mécanisme de dépôts des films ZnO passe par une nucléation et une croissance subséquente. L'orientation de la croissance est régie par la « survie des plus rapides » comme a été proposé par Van der Drift [191]. La nucléation avec diverses orientations peut être formé à l'étape initiale du dépôt et chaque noyau est en compétition pour croître. A basse température de dépôt, la croissance la plus rapide peut survivre. Cependant, avec l'augmentation de la température de dépôt, l'énergie transportée aux espèces sur le substrat est augmentée, par conséquent, la croissance commence aussi à être réalisée selon d'autres plans, tels que (100) et (101). Il est donc conclu qu'à basse température du substrat la nucléation des grains débute homogène, elle devient hétérogène avec l'augmentation de la température du substrat. Il a été rapporté que pour le ZnO élaboré par pulvérisation, les plans atomiques moins denses sont préférentiellement orientés pour des taux de dépôt élevés [192]. Ceci est cohérent avec les résultats concernant les films déposés avec l'acétate de zinc. Pour un taux de dépôt très élevé (35nm/min) à une température 250°C, les films présentent une direction préférentielle d'orientation de densité plus faible (100) ($5,91 \cdot 10^{14}$ atm/cm²) plutôt que le plan (002) ($10,93 \cdot 10^{14}$ atm/cm²). Goyal et al. [189] ont observé le même changement dans la croissance du plan préférentielle ; du plan (002) à celui de (100) pour les films ZnO dopés avec de l'indium préparés par pyrolyse spray. Ashor et al. [193] ont également observé une orientation préférentielle (100) dans les couches minces de ZnO préparé par spray PS du précurseur acétate de zinc dans l'eau désionisée et le méthanol. Cependant, la corrélation entre le taux de dépôt et la direction privilégiée n'est pas observé dans les films déposés avec le précurseur de nitrate de zinc. Cet écart entre les deux solutions de départ peut être attribué à la différence dans les cinétiques de réactions dans les deux solutions. Selon l'enthalpie de dissociation du nitrate de zinc et de l'acétate de zinc (10 kcal / mol et 0,1 kcal / mole respectivement), pendant la croissance de Zn les atomes de Zn sont moins disponible lorsque le précurseur nitrate est utilisé; ainsi le plan de croissance la plus rapide sera la direction privilégiée, même à basse température de dépôt.

IV.2.2.2. Taille des grains

La variation de la taille des grains des films de ZnO préparés à partir de la solution de l'acétate de zinc et la solution du nitrate de zinc sont regroupés sur la figure IV.6. La taille des grains a été calculée à partir de la largeur à mi hauteur du pic [002], en appliquant la formule de Scherrer [194]. (voir partie expérimentale)

Les grains sont nanométriques, les valeurs de la taille des grains obtenues varient de 10 à 17 nm. La taille des grains obtenue est relativement petite par comparaison avec les résultats rapportés dans les films de ZnO déposés par spray. Beaucoup d'auteurs [181] ont rapporté la taille des grains dans l'ordre de 20-30 nm en utilisant la technique de spray PS.

La petite taille obtenue dans le cas actuel par comparaison à celle rapportée dans les résultats des films déposés par la technique de spray pyrolyse PS peut être attribuée à la petite taille et la distribution uniforme des gouttelettes produites par l'atomisation ultrasonique plutôt que par la méthode pneumatique.

Comme le montre la figure. IV.6, les tailles des grains des films déposés avec le nitrate de zinc comme précurseur sont légèrement plus grandes que les tailles des films obtenues avec l'acétate de zinc. Comme il est mentionné ci-dessus, la dissociation de l'enthalpie de l'acétate de zinc est inférieure à celle du nitrate de zinc, et donc les précurseurs contenant du Zn est plus disponible sur le substrat dans le cas de la solution d'acétate que dans la solution de nitrate, qui a comme conséquence une augmentation de centre de nucléation, qui mènent à une plus petite taille des grains.

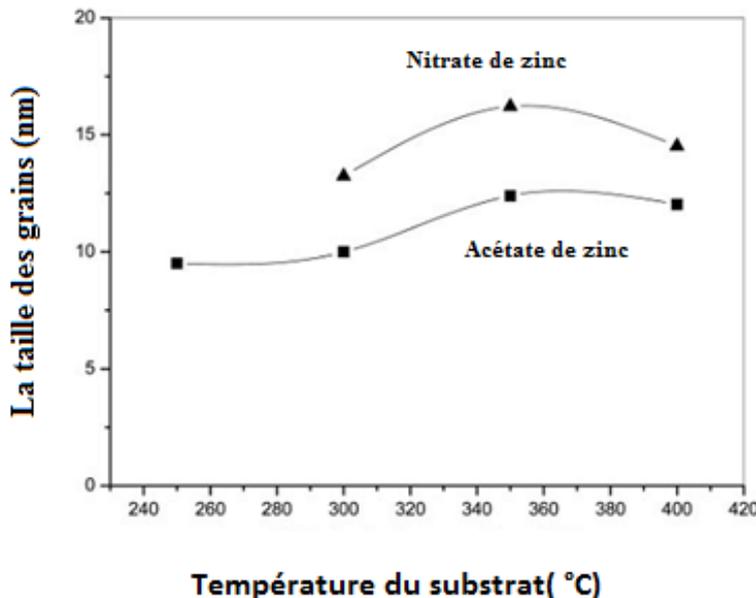


Figure VI.6 : Évolution de la taille des grains avec la température du substrat pour les deux solutions de départ.

La réduction de la taille des grains dans le cas des films élaborés à partir de l'Acétate est probablement à cause de l'émergence d'autres plans de croissance au détriment de l'orientation [002] utilisée pour le calcul de la taille des grains. L'élévation de la température du substrat est toujours accompagnée par la dégradation structurale qui est synonyme de la disparition de l'orientation préférentielle. Cette dégradation a été notée par Van Heerden et Fang [195,196]

IV.2.3. Morphologie

Les surfaces de nos couches ont été révélées par microscopie électronique à balayage. L'observation des surfaces des films en MEB permet à la fois de vérifier la rugosité de surface, la morphologie des couches, l'homogénéité des films, et la structure que l'analyse qualitative des couches.

Sur les figures (IV.7 et IV.8) nous avons rapportés les micrographes des surfaces extérieurs des films déposés avec l'acétate de zinc et le nitrate de zinc.

Les morphologies des films pour les deux solutions sont les mêmes. Les micrographies montrent une morphologie dense contenant des cristallites de tétraèdre bien définies. Dans la micrographie, les impacts des dernières gouttelettes sont clairement visibles, leur forme et leur taille dépendent de la nature de la solution du précurseur. La dynamique d'étalement d'une goutte impactant un substrat rapidement est un phénomène complexe.

Après l'impact, une propagation du liquide de la gouttelette dans la direction radiale, ce mouvement de propagation est arrêté par la tension superficielle.

Dans le cas de l'acétate de zinc le diamètre de l'impact est de l'ordre de 30 μm (figure IV.7) et de l'ordre de 50 μm dans le cas du précurseur de nitrate de zinc (figure IV.8). La taille des gouttelettes à la sortie de du nozzle est égale à 40 μm . Nous avons observé que le diamètre le plus large est mesuré dans le cas du nitrate. La tension superficielle présente une force résistive sur la goutte, aplatissant et retirant (tire le bord de la gouttelette vers l'intérieur). Ceci explique la réduction du diamètre final d'impact de la goutte dans le cas de l'acétate et l'augmentation du diamètre dans le cas du nitrate. Donc on peut conclure que le diamètre d'impact diminue avec l'augmentation de la tension superficielle de la solution. Lahraki et al [197] ont trouvé que le diamètre d'impact diminue avec l'augmentation de la tension superficielle pour les solutions l'acétate de zinc, le nitrate de zinc et le chlorure de zinc. Le diamètre d'impact de la gouttelette mesuré dans le cas de chlorure de zinc atteint 580, cependant il atteint 340 μm et 380 μm pour l'acétate de zinc et le nitrate de zinc pour

des tensions superficielles 16.83 N/cm, 52.56N/cm et 44.4N/cm respectivement. Le plus petit diamètre mesuré dans le cas de l'acétate est une conséquence de la tension superficielle élevée d'une part et la plus faible l'enthalpie de dissociation d'autre part.

Cependant, des diamètres d'impact plus petits sont observés dans l'image du MEB ; ceci peut résulter de la rupture de quelques gouttelettes incidentes. Lorsque la gouttelette empiète le substrat chauffé, deux événements compétitifs se produisent : propagation de la gouttelette (qui est bien connue dans la mécanique des fluides) ; décomposition du précurseur et la réaction de surface. Comme l'enthalpie de dissociation du précurseur de nitrate est plus élevée, la décomposition de précurseur est supprimée au profit de la propagation de la gouttelette, qui déduit à partir de la taille et de l'aspect des gouttelettes (Fig. IV.8). Le retard dans la réaction de surface laisse plus de temps pour la propagation de la gouttelette, et ceci explique le large impact de la gouttelette. Cependant, pour le précurseur de l'acétate de zinc, la dissociation et les réactions de surface sont plus rapides que la dynamique et la propagation de la gouttelette ; ceci peut être observé sur la figure (Fig. IV.7) où les gouttelettes ont une petite taille et contiennent des cristallites et un wrinkle réseau. Comme on peut le voir sur les figures (IV. 7 et IV. 8) une perspicacité dans les expositions du bord de la goutte, la présence d'une forme de filet dans le bord de l'impact indiquant que le liquide est en mouvement de propagation pendant la solidification.

Pour l'acétate de zinc quand une goutte atterri sur la surface de verre avec une vitesse élevée, elle devient aplatie près de la surface et maintient sa forme sphérique sur le dessus. Après l'impact, elle s'étale radialement jusqu'à ce qu'elle transfère toute son énergie cinétique à l'énergie de surface, en revanche, pour la solution du nitrate, la goutte prend la forme d'un disque, ceci est dû à la tension superficielle. La surface chauffée vaporise le solvant de la gouttelette (la partie en contact avec la surface chaude).

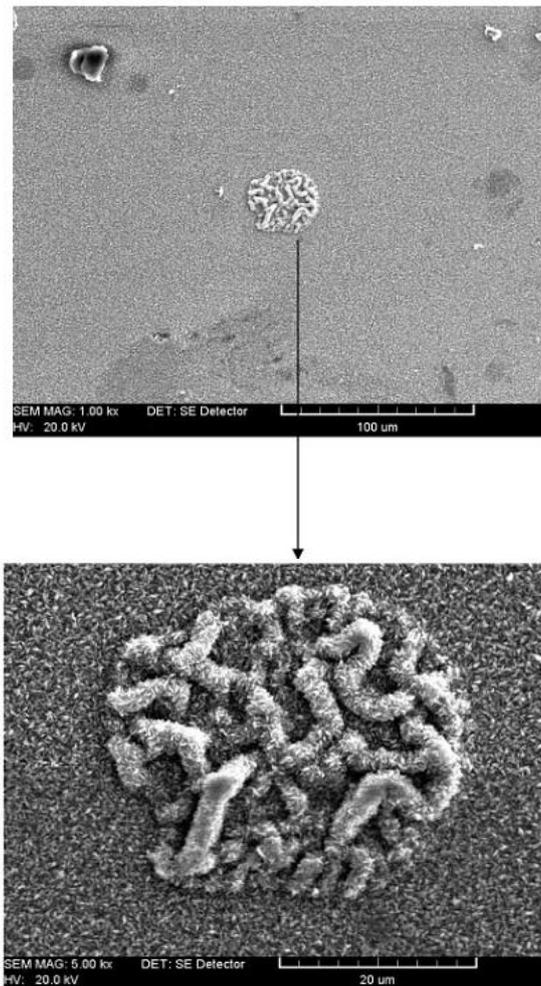


Figure IV.7 : Image de MEB des films de ZnO préparées à partir de l'acétate de zinc.

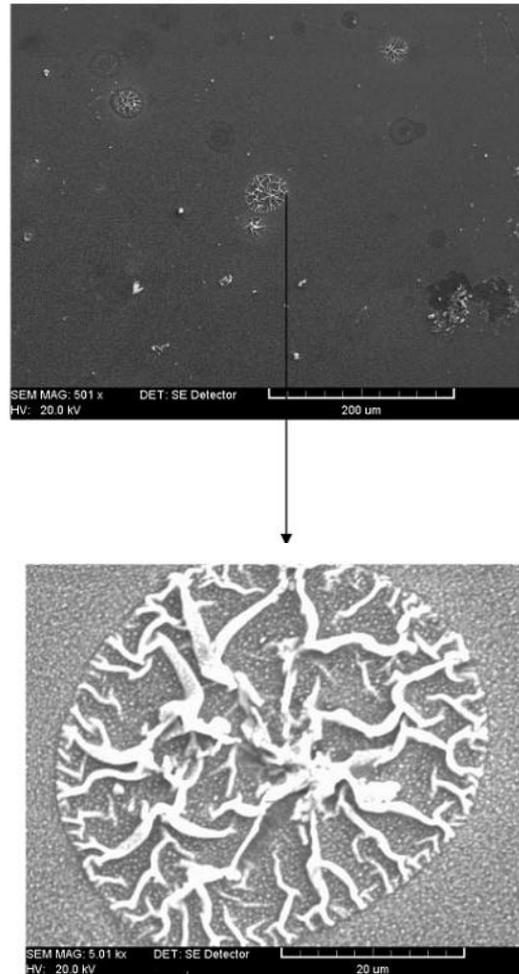


Figure IV. 8 : Image de MEB des films de ZnO préparées à partir de nitrate de zinc.

IV.2.4. Propriétés optiques

IV.2.4.1. Transmittance

Les caractérisations optiques ont été basées sur la spectroscopie de transmission dans l'UV visible et son exploitation pour le calcul du gap optique, comme il a été détaillé dans le chapitre précédent. Sur les figures (IV.9 et IV.10) sont regroupés les spectres de transmission dans la gamme de 300 à 3000 nm obtenus dans les films élaborés avec différentes solutions et pour différentes températures. L'allure générale des spectres se ressemble, ils sont composés de deux régions:

- Une région de forte transparence située entre 500 et 2500nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 70 à 90%. Cette valeur est rapportée par plusieurs auteurs ; ce qui confère aux couches minces de ZnO le caractère de transparence. Dans

cette gamme de longueur d'onde on observe des franges d'interférences dans le cas des films élaborés avec une température du substrat élevée (entre 350 et 400°C) spécialement dans le cas de l'Acétate. Ces franges sont dues à la réflexion multiple sur les deux interfaces du film ce qui indique que les films préparés avec ces conditions sont lisses. Ceci suggère que les températures optimales pour obtenir des films ZnO transparents, uniformes et stœchiométriques se situent à partir de 300°C.

- Une région de forte absorption correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 500\text{nm}$) dans les films de ZnO, qui est due à la transition électronique interbande, cette région est exploitée pour la détermination du gap. D'autre part on observe un décalage du seuil d'absorption vers les faibles énergies avec l'augmentation de la température du substrat. Ce décalage est dû à l'accroissement de la concentration des porteurs libres dans les matériaux. Cet effet est connu sous le nom de Burstein –Moss [198]. Le décalage dans le seuil d'absorption est aussi égal à la variation du gap ΔE_g qui est exprimé par la relation suivante [198] :

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{2m^*e} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{IV.1})$$

h , m^* , e et n sont respectivement la constante de Planck, la masse effective des porteurs, la charge électronique et la concentration des électrons libres.

Par conséquent, les films préparés avec une température du substrat supérieure à 300°C contiennent une concentration élevée d'électrons libres ce qui est en parfait accord avec la variation de leur gap optique et leur conductivité électriques comme on verra dans la suite de ce chapitre.

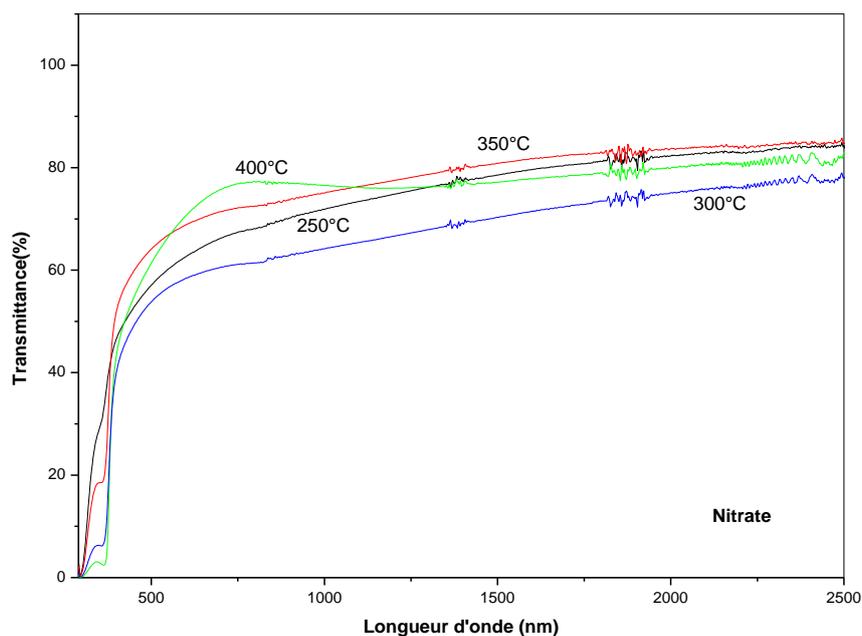


Figure IV.9: Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour la solution de Nitrate de Zinc.

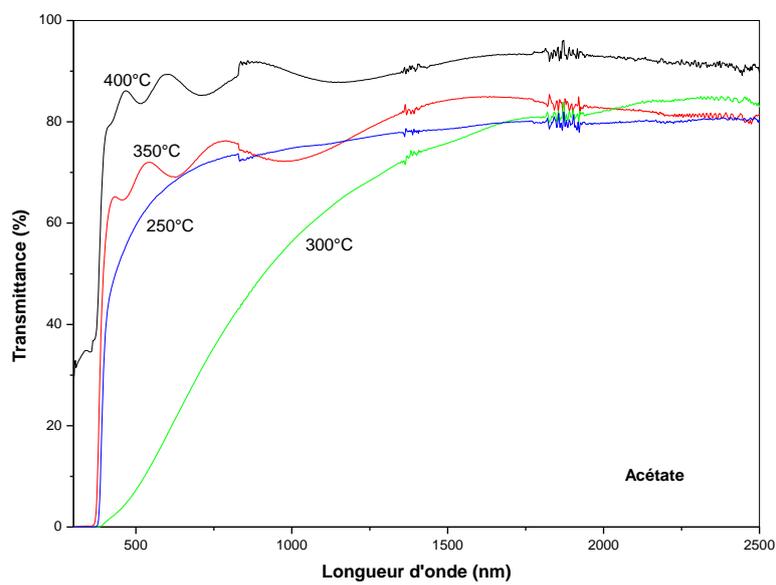


Figure IV.10 : Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour la solution de l'Acétate de Zinc.

IV.2.4.2. Gap optique

Sur la figure IV.11, nous avons rapporté la variation du gap optique des films ZnO élaborés à partir des deux solutions et pour différentes températures du substrat. Nous avons observé que le gap optique des films déposés à partir du nitrate de zinc est plus large que les films déposées à partir de l'acétate de zinc. Ceci est dû aux effets quantiques causés par la faible taille des grains obtenue dans ces films. Il est bien signalé que les nano cristallites dans le ZnO causent un élargissement du gap optique dû à l'effet de confinement quantique [199].

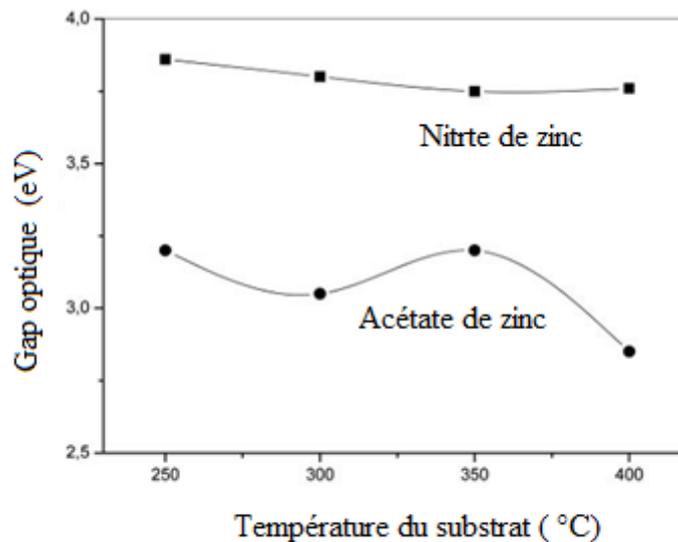


Figure IV.11 : Variation du gap optique dans les films de ZnO préparés par différentes solutions et températures du substrat

IV.2.5. Conductivité électrique

Sur la figure IV.12 nous avons étudié la variation de la conductivité électrique à l'obscurité des couches minces de ZnO avec la température du substrat.

La température 300 °C semble un seuil de température séparant deux phases de films ZnO.

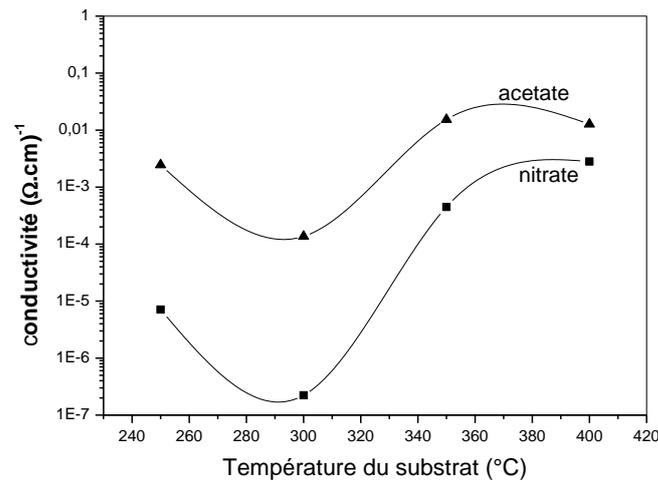


Figure IV.12: la variation de la conductivité en fonction de la température du substrat pour les deux solutions

Pour une même température de substrat, nous avons observé que les films élaborés à partir de la solution d'acétate de zinc présentent une plus grande conductivité que les films élaborés à partir du nitrate de zinc. D'après les valeurs de l'énergie de dissociation des solution de départ comme il est déjà mentionné, les films élaborés à partir de l'acétate sont plus riches en zinc vu leur faible énergie de décomposition. Donc il y a plus de zinc disponible pour la formation du film, par conséquent les défauts natifs tel que les atomes de zinc en position interstice sont plus fréquent dans les films élaborés à partir de cette solution. Ceci explique l'origine de la conductivité élevée de ces films par apport aux films de nitrate de zinc, car les atomes de Zinc en interstice sont les principaux défauts donneurs dans le ZnO [200, 201].

Comme il a été discuté en interprétant l'influence de la température sur la vitesse de croissance, à faible température du substrat ($T < 300^{\circ}\text{C}$) les films ne sont pas stœchiométriques, une partie de la solution de départ non dissociée ou partiellement dissociée est contenu dans ces films [202]. Cependant en élevant la température du substrat ($T > 300^{\circ}\text{C}$) à partir de 300°C , les films changeront de composition et deviendront stœchiométriques, ce qui explique la variation de la conductivité et du gap optique en fonction de la température. L'augmentation de la conductivité dans la gamme de température supérieure à 300°C a pour origine l'augmentation des porteurs libres dans les films et cela probablement à cause de l'apparition des défauts (lacunes de d'oxygène) ou l'occupation des atomes de zinc les sites

interstitiels car ces derniers représentent le principaux donneurs natifs dans les films ZnO [201].

La partie ZnS

IV. 3. Caractérisation des couches ZnS déposées par spray ultrasonique

IV.3.1. La vitesse de croissance

Pour cette étude, cinq échantillons ont été préparées avec différentes molarités de thiourea variant de 0.02 à 0.1 mol/l à une température fixe de 300°C pour deux précurseurs le nitrate de zinc et le chlorure de zinc avec une molarité fixe de 0.02 mol/l. Le taux de croissance (vitesse de croissance) est déterminé en divisant l'épaisseur par le temps de dépôts

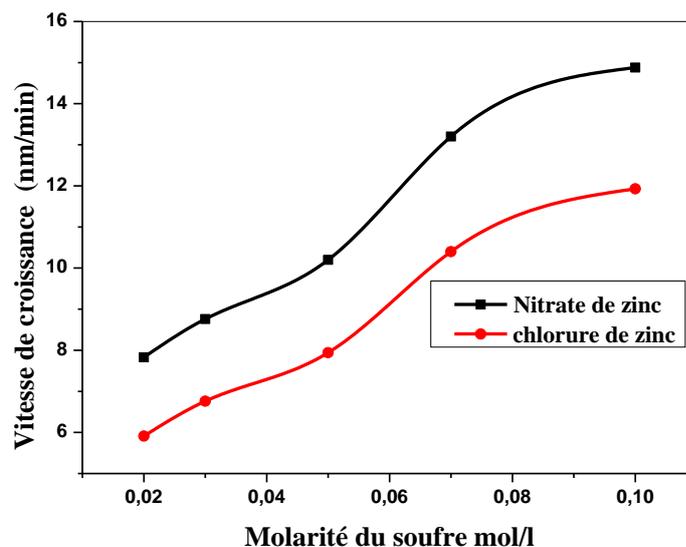


Figure VI.13 : Variation de la vitesse de croissance des films ZnS à partir de chlorure de zinc et nitrate de zinc en fonction de la molarité de soufre.

Sur la figure (IV.13) nous avons rapporté l'évolution du taux de croissance des couches de ZnS en fonction de différentes molarités de soufre. On constate qu'une augmentation de la molarité de soufre engendre une augmentation quasi linéaire de l'épaisseur du film.

On observe que le taux de croissance augmente avec l'augmentation de la molarité de soufre, c'est-à-dire l'augmentation de la molarité augmente le nombre des ions de soufre

est la couche devient épaisse par rapport aux autres par conséquent l'élévation de la molarité de S^{2-} pourrait accélérer la combinaison entre Zn^{2+} et S^{2-} donc on obtient beaucoup de matière sur le substrat Zhong et al [203] ont trouvé la même variation de la vitesse de croissance et l'épaisseur avec la variation de la concentration de thiourée variant de 0.1 à 0.5 mol par bain chimique.

Nous avons noté que pour les faibles molarités les films de ZnS sont trop minces. Pour la molaire inférieure à 0.1 le film ne se forme presque pas dû au manque d'ions de S^{2-} (insuffisance de soufre). Pour les concentrations suffisamment élevées le film de ZnS sont déposés sur l'ensemble du substrat ce qui conduit à des épaisseurs élevées.

Comme on peut le voir, le taux de croissance le plus élevé égal à 14.88 nm/min pour le nitrate de zinc est obtenu pour le film déposé à 0.1 mol /l ; cependant à faible molarité le taux de croissance est de 7.41nm/min. La vitesse de croissance est une fonction de l'enthalpie de dissociation comme la montre la (figure IV.13). Ceci explique les faibles valeurs de la vitesse de croissance obtenue dans le cas du chlorure de zinc car cette dernière est caractérisée par une forte énergie de dissociation. Sachant que l'enthalpie de dissociation du nitrate de zinc et le chlorure de zinc sont de 10 kcal /mol et 30 kcal/mol respectivement.

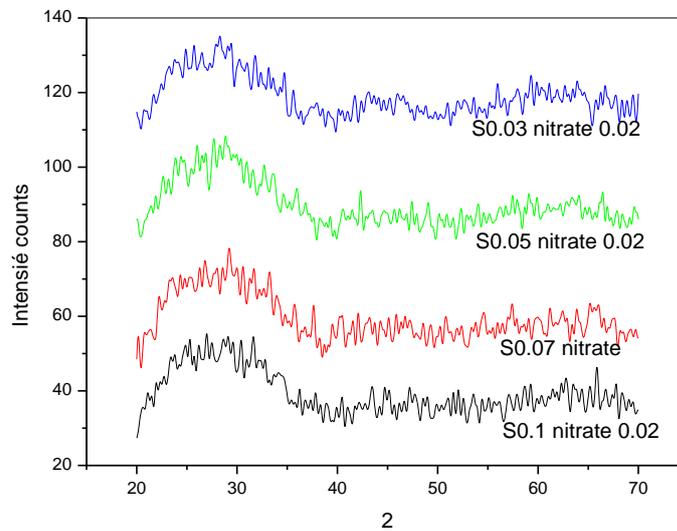
IV.3.2. Analyse DRX

Sur les figures (IV.14 et IV.15) nous avons rapporté les spectres de diffraction des rayons X des films ZnS obtenus avec différentes molarités de soufre et à une température fixée à 300°C pour les deux précurseurs étudiés.

Pour les deux solutions on constate la présence d'une phase amorphe caractérisée par la gaussienne qui apparaît aux faibles angles. Afifi et al [204] ont trouvé le même résultat dans des films préparés par spray pyrolyse à partir de chlorure de zinc à une température 300°C. Elidrissi et al [205] ont trouvé aussi le même résultat en utilisant le chlorure de zinc pour une température inférieure à 300°C. La même conclusion a été rapportée également dans le ZnS préparé par bain chimique [206-208].

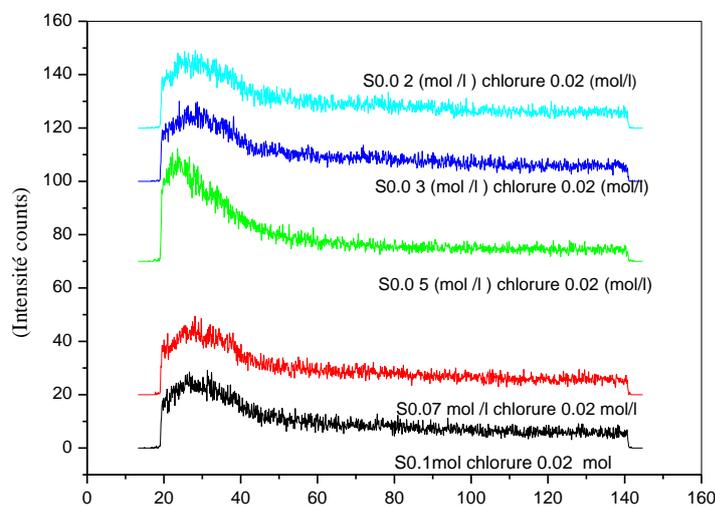
L'absence de pics de diffraction peut s'expliquer par le fait que nos couches sont très minces [207,209]. Il est possible aussi que la taille des cristallites de nos films est petite [207,209]. D'autre part la température du substrat n'est pas suffisante pour la cristallisation, ceci justifie le choix de la température de traitement thermique à 500°C d'après la littérature. Afifi et al [204] ont trouvé une structure amorphe à la température 300°C et après un recuit à 550°C ils ont trouvé une seule phase de ZnS cubique en utilisant le chlorure de zinc. F.Gode

[206] a trouvé le même résultat par bain chimique et après un recuit à 500C° il a trouvé un pic à 29,38°.



20

Figure IV.14 : Évolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces du ZnS pour la solution du Nitrate.



20

Figure IV.15 : Évolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces du ZnS pour la solution du chlorure de zinc.

IV.3.3. Analyse X et Morphologie

Afin de confirmer la composition de nos films nous avons eu recours à l'analyse par EDS à l'aide d'un microscope électronique à balayage équipé d'une telle analyse (chapitre III). Sur les figures (IV.16 et IV.17) nous avons rapporté des spectres EDS typiques obtenus dans nos films. Comme on peut le voir, dans les spectres EDS on retrouve les différents constituants du film en l'occurrence l'oxygène, le Zn et de S. Les autres éléments présents dans le spectre (Si, C) proviennent du substrat, le chlore peut provenir du précurseur $ZnCl_2$ utilisé et la présence de l'oxygène n'est pas totalement liée au zinc car le pic d'oxygène dans le spectre peut avoir trois origines :

- (i) l'oxygène dans les films lie au Zinc
- (ii) l'oxygène qui est adsorbé en surface.
- (iii) l'oxygène issu de la silice au niveau du substrat suite à un mauvais nettoyage avant dépôt. Les pics relatifs au S sont faibles par rapport du zinc pour deux raisons :

d'abord parce que nos films sont minces d'une part et la profondeur de pénétration des électrons est élevée ce qui explique l'apparition des pics relatifs au substrat. Nous avons noté que le taux du soufre est plus faible que celui du zinc. Ceci est en accord avec l'ensemble des auteurs [205,208,159], car le soufre est plus volatil que le zinc. Cependant nous avons remarqué que l'élévation de la concentration améliore le contenu du soufre dans le film ceci est dû à la forte décomposition de la thiourée qui est la source des ions du soufre (S^{2-}).

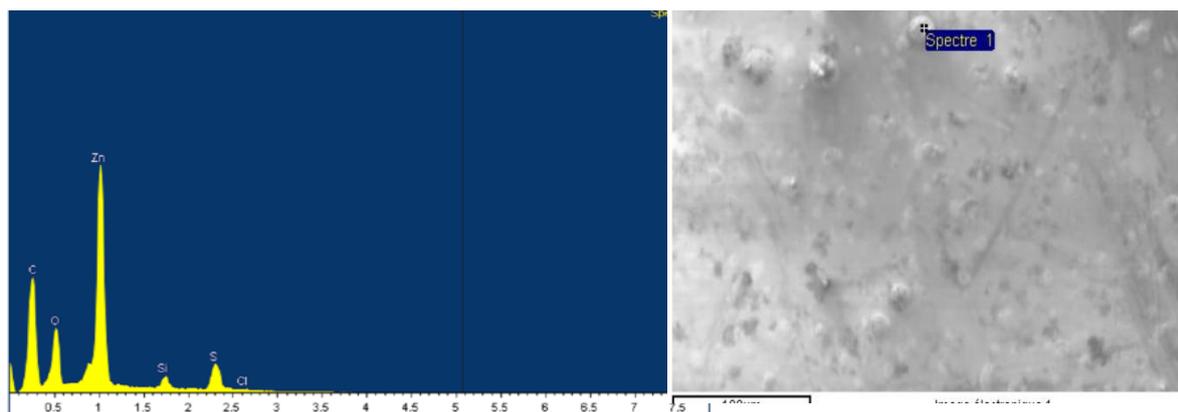


Figure IV.16 : Spectres EDS et micrographie MEB correspondants pour les couches de ZnS préparées à partir de chlorure de zinc.

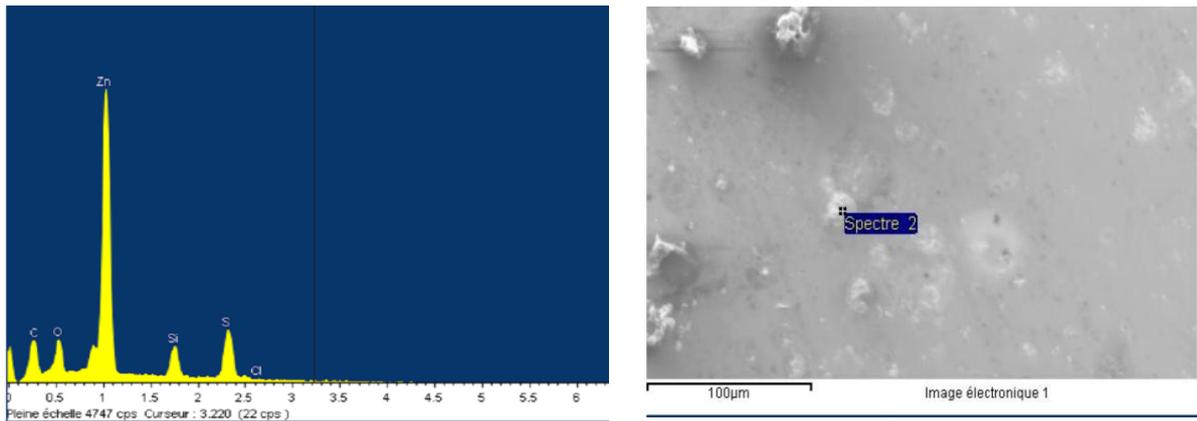


Figure IV.17 : Spectres EDS et micrographie MEB correspondants pour les couches de ZnS préparées à partir du nitrate de zinc.

Les surfaces de nos couches ont été observées par microscopie électronique à balayage. L'observation des surfaces des films en MEB permet à la fois de vérifier l'homogénéité des films, la forme des grains et des agrégats ainsi que l'analyse qualitative des couches.

Les images du MEB des films ZnS préparées avec les molarités 0.03 mol/l et 0.1 mol /l en utilisant deux précurseurs le nitrate de zinc sont représentées sur les figures (IV.18 et IV.19) et le chlorure de zinc sont représentées sur les figures (IV.20 et IV.21).

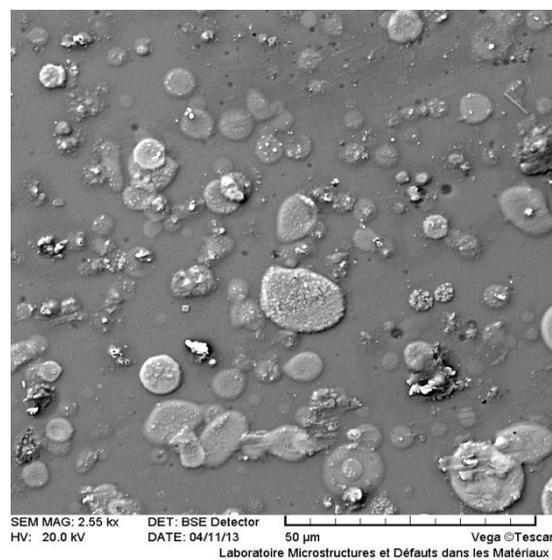


Figure IV.18 : Images MEB des couches de ZnS préparées à partir de nitrate de zinc avec une molarité de 0.03 mol/l.

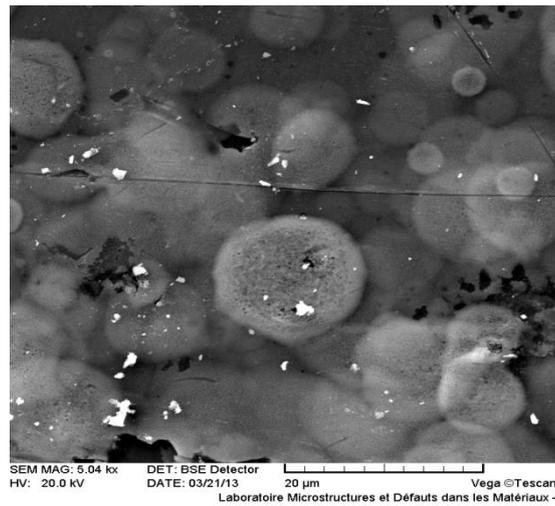


Figure IV.19: Image MEB des couches minces de ZnS préparées à partir de nitrate de zinc avec une molarité 0.1mol /l.

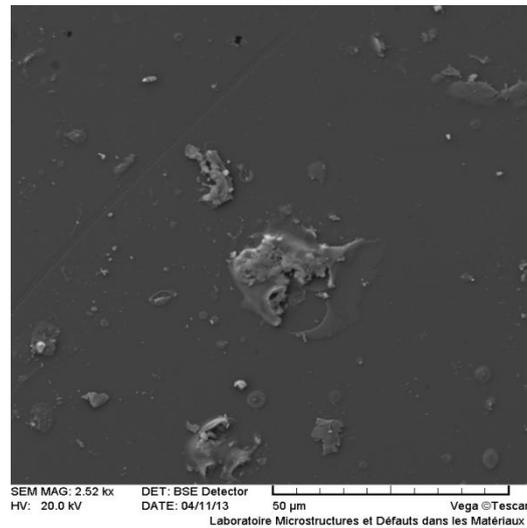


Figure IV.20: Image MEB des couches minces de ZnS préparées à partir de chlorure de zinc avec une molarité 0.03mol /l.

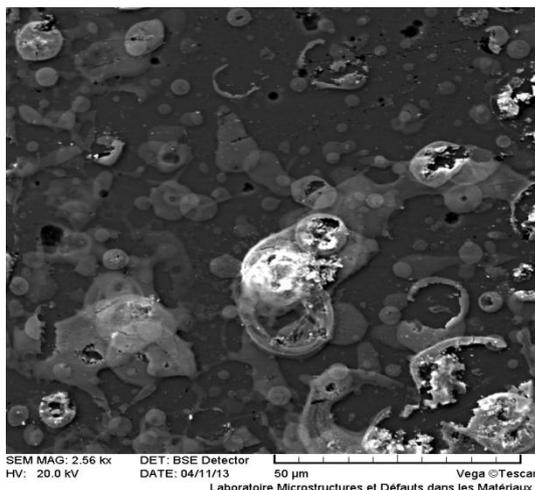


Figure IV.21 : Image MEB des couches minces de ZnS préparées à partir de chlorure de zinc avec une molarité 0.1mol/l.

Nous avons observé pour une faible molarité 0.03 mol/l pour les deux précurseurs (figures IV.18 et IV.20) que la surface des films n'est pas dense et contient des grains ayant différentes tailles avec un espace entre eux, réparties d'une manière aléatoire. Les analyses EDS ont montré que ces particules ont la même composition que la couche, il s'agit de particules de ZnS comme le montre les figures (IV.16 et IV.17). La présence de ces particules de surfaces des films contribue à l'augmentation de la rugosité. Ce qui est en bon accord avec l'absence des franges d'interférence dans les spectres de transmittance. En augmentant la molarité de Soufre à 0.1 mol/l pour les deux précurseurs la molarité des ions de S^{2-} augmente, alors le nombre de particule augmente plus rapide et couvre tout le substrat comme le montre les figures (IV.19 et IV.21), ceci est en bon accord avec AFM (l'augmentation de la rugosité), par conséquent la surface devient dense et plus rugueuse par rapport à la surface à des films préparés avec des faibles molarités. En effet, lorsque la molarité est plus élevée on a beaucoup de matière donc beaucoup d'ions de Zn^{2+} et S^{2-} qui vont former les particules de ZnS.

L'éclatement de quelques grains clairement visible dans le cas des films obtenus à partir du chlorure de zinc (figure IV.20 et IV.21), ceci peut s'expliquer par l'exodiffusion de soufre, qui est en bon accord avec les résultats de l'EDS (faibles taux de soufre).

IV.3.4. Propriétés Optiques

IV.3.4.1. Transmittance

Les figures (IV.22 et IV.23) représentent des spectres typiques de transmittance des couches de ZnS relevés dans l'intervalle de longueur d'onde 280-800 nm, dans des films déposés à différentes molarités avec une température de substrat fixé à 300°C et à partir de deux précurseurs chlorure de zinc et nitrate de zinc. Sur ces spectres on peut distinguer deux régions :

(i) Une région de forte transparence (> 450 nm) : la valeur de la transmission est supérieure à 70% ce qui confère aux couches minces de ZnS le caractère de films transparents. Ce résultat est une conséquence de la largeur du gap optique et favorise l'application du ZnS en tant que fenêtre optique dans les cellules solaires en couches minces. Cette valeur est rapportée par plusieurs auteurs [205, 210-212].

D'autre part, nous notons l'absence des franges d'interférence dans la région de grande longueur d'onde. Ces derniers sont dues aux réflexions multiples aux niveaux des interfaces film/substrat et film/air. L'absence de ces franges d'interférences dans nos échantillons est due à la rugosité de la surface libre de nos échantillons, en présence de rugosité en surface, la lumière sera diffusée au lieu qu'elle y soit réfléchi. Ceci confirme que la surface de nos films est rugueuse ce qui est en parfait accord avec l'observation MEB et AFM qui révèlent l'aspect rugueux de nos films.

La rugosité de surface est souvent une caractéristique des films obtenus par spray. En effet, le mécanisme de croissance de cette technique, qui est basé sur l'arrivée de gouttelettes sur la surface du substrat, est à l'origine de la formation de ces aspérités et par suite le caractère rugueux de nos films.

En outre, il est bien connu que la transmittance des couches minces est fortement liée à l'épaisseur et à la rugosité de surface [213, 214].

Pour le nitrate de zinc nous avons remarqué que la transmittance diminue avec l'augmentation de la molarité de soufre à cause de l'augmentation de l'épaisseur dû à l'augmentation des ions de soufre. (figure IV.13).

Ces effets sont conformes à la loi de Beer-Lambert qui relie la transmittance à l'épaisseur et la longueur d'onde par la relation suivante :

$$T \propto \exp[-\alpha(\lambda).d] \quad (\text{IV.2})$$

d : étant l'épaisseur du film et α : son coefficient d'absorption)

Selon les caractérisations obtenues par AFM, la rugosité augmente avec l'augmentation de la molarité donc la molarité élevée correspond à une épaisseur élevée et une transmittance inférieure ce qui induit à une grande diffusion de la lumière en surface de ces films.

Pour le chlorure de zinc nous avons observé que la valeur de la transmittance pour les molarités de soufre inférieure à 0.05 mol/l est supérieure à 80 % et elle commence à diminuer lorsque la molarité augmente à partir de 0,07 mol/l parce que les films à faibles molarité sont minces par rapport aux autres et ne sont pas dense comme le montrent les images MEB (IV.18 et IV.20) mais ne sont pas couverts de particules et contiennent de vide ou d'espace entre les particules ce qui conduit à une facile transmittance de la lumière.

(ii) Une région de forte absorption correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 4500\text{nm}$) dans les films de ZnS, qui est due à la transition électronique interbande. Cette région est exploitée pour la détermination du gap. D'autre part on observe un décalage du seuil d'absorption vers le bleu [203] avec la diminution de la molarité de soufre pour les molarités inférieure à 0.05mol/l. Cela signifie qu'il peut transmettre une énergie des photons plus élevée qui correspond au large gap pour les faibles molarités 0,02-0,05mol/l.

Il est aussi possible de déduire à partir du profil de la décroissance de la transmittance dans la région de forte absorption, la nature du film semi-conducteur ZnS et le type de son gap, s'il est direct ou indirect. La présence d'une pente unique et abrupte dans les courbes de transmittance suggère que les films ZnS obtenus sont des semi-conducteurs à gap direct.

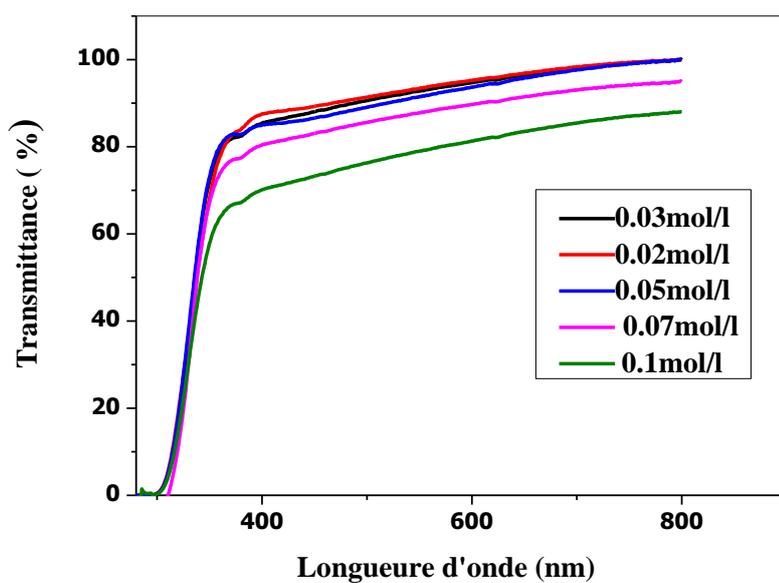


Figure IV.22 : La variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde à partir du nitrate de zinc.

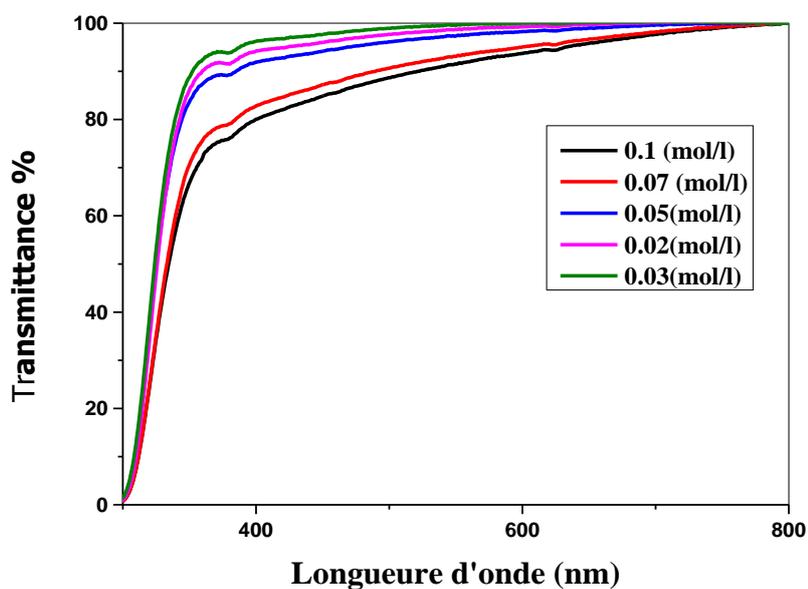


Figure IV.23 : La variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde à partir du chlorure de zinc.

IV.3.4.2. L'influence de la nature de la solution de départ

Sur la figure IV.24, nous avons rapporté la variation de la transmittance pour les deux précurseurs, le chlorure de zinc et le nitrate de zinc pour la même molarité 0,1 mol/l.

Les films obtenus à partir de la solution de chlorure de zinc sont les plus transparents relativement aux films préparés à partir du nitrate de zinc. Cette différence de transparence est directement liée à la différence des épaisseurs et à la présence de rugosité observée par le MEB et AFM.

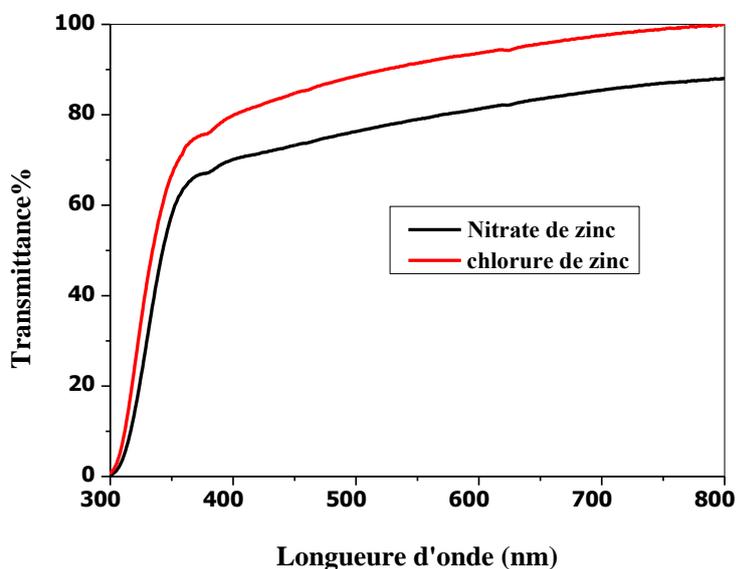


Figure IV.24 : La variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde avec une température fixe 300C° et une molarité de soufre de 0.1mol/l.

IV.3.4.3. Gap optique

Sur la figure (IV.25) nous avons rapporté la variation du gap optique des films de ZnS en fonction de la molarité de soufre pour deux précurseurs le nitrate de zinc et le chlorure de zinc

Le gap optique des films déposés à partir du chlorure de zinc est plus large du gap optique des films déposés à partir du nitrate de zinc. Pour l'ensemble de nos films le gap varie

dans la gamme de 3,95 à 3,85 eV pour le nitrate de zinc et il varie de 4,10 eV à 4,02 eV pour le chlorure de zinc. Ces valeurs sont proches des valeurs du gap optique du ZnS rapportées dans la littérature. Gode [206] a trouvé un large gap de 4.01eV avant recuit par bain chimique. Kang et al [215] ont trouvé un large gap variant de 3.86 à 3.91 eV.

Cependant, Shin et al [157] ont trouvé un large gap qui varie de 3.94 à 3.84 eV. Zhou et al [208] ont trouvé un gap de 3,9 eV.

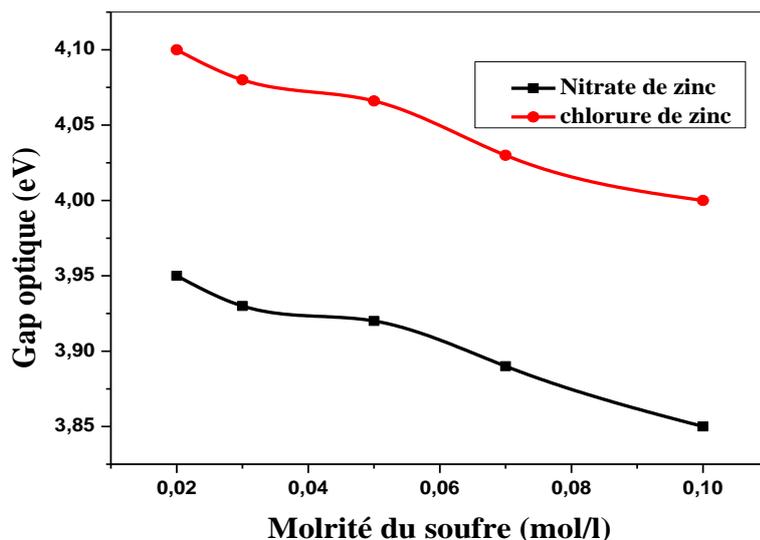


Figure IV.25: La variation du gap optique des films de ZnS préparées par deux précurseurs en fonction de la molarité du soufre.

IV.3.4.4. Gap optique et désordre

A partir des spectres de transmittance nous avons déduit les gaps optiques E_g et le désordre E_{00} dans les films ZnS suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent. Le désordre traduit les déviations de la distance des liaisons formant le réseau et leurs angles dans le film de leurs valeurs idéales dans un réseau cristallin. Nous rappelons que la technique spray ultrasonique est une méthode de dépôt dans laquelle la croissance du film se fait par réaction pyrolytique. Dans cette situation, les atomes arrivant sur le substrat peuvent se fixer au point de leur atterrissage. Par conséquent les atomes qui sont dans le réseau du film ne sont pas généralement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la largeur de ou l'angle de la liaison Zn-S. Ces écarts, qui sont considéré comme défauts de structure, se manifestent par l'apparition des états continus près de bord de bande délimité par E_v et E_c du réseau cristallin seront étendus. On les appelle des états localisés formés en queues de bande

aux frontières de la bande interdite, dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_v et inférieures à E_c , se trouvent ces états (figure IV.26) Par ailleurs, la largeur de queue de bande est appelé aussi énergie d'Urbach E_{00} qui est synonyme du désordre. Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter.

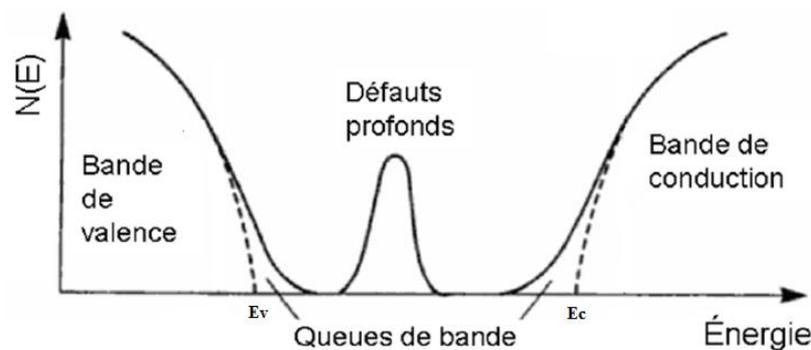


Figure. IV.26: Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.

Il est possible d'estimer le désordre existant dans les couches en étudiant les variations du coefficient d'absorption α . En effet, le coefficient d'absorption peut s'exprimer par la relation :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{IV.3})$$

où E_{00} est la largeur de queue de bande, qui caractérise le désordre. La pente de la courbe $\ln \alpha = f(h\nu)$ permet de remonter à la largeur de la queue de bande E_{00} (voir la figure III.9).

Les figures (IV.27 et IV.28) montrent la variation du gap optique ainsi que le désordre des films de ZnS préparés par deux solutions le chlorure de zinc et le nitrate de zinc en fonction de la molarité de soufre.

Nous avons observé que le gap optique et le désordre varient de manière inverse. Ceci suggère que le gap optique dans nos films est contrôlé par le désordre.

Comme il est montré sur les figures (IV.27 et IV.28) une augmentation dans la largeur des queues de bandes cause une diminution dans le gap optique.

La notion du désordre associée à l'absorption de la queue de bande et sa corrélation avec le gap optique a été présentée en premier temps, dans les films minces du silicium amorphe

[216]. Cette notion a été étendue récemment aux semiconducteurs à gap direct comme le ZnO et ZnS [217-219]. Il y'a une tendance tout à fait semblable dans la corrélation entre le gap optique et la variation du désordre.

En effet, la relation entre la largeur de la queue de bande (désordre) et le gap optique dans nos films minces de ZnS est valide comme c'est le cas dans le silicium amorphe.

Les valeurs du gap obtenues pour les deux précurseurs sont un peu plus larges que la littérature (3.68 eV).

Nous notons une réduction du gap optique avec l'élévation de la molarité de soufre. Cette réduction du gap est due à l'augmentation du désordre qui est fort possible causé par l'augmentation de l'épaisseur dû à l'augmentation de la vitesse de croissance. Donc on peut dire que l'élévation de la vitesse de croissance est synonyme d'un désordre élevé dans nos films.

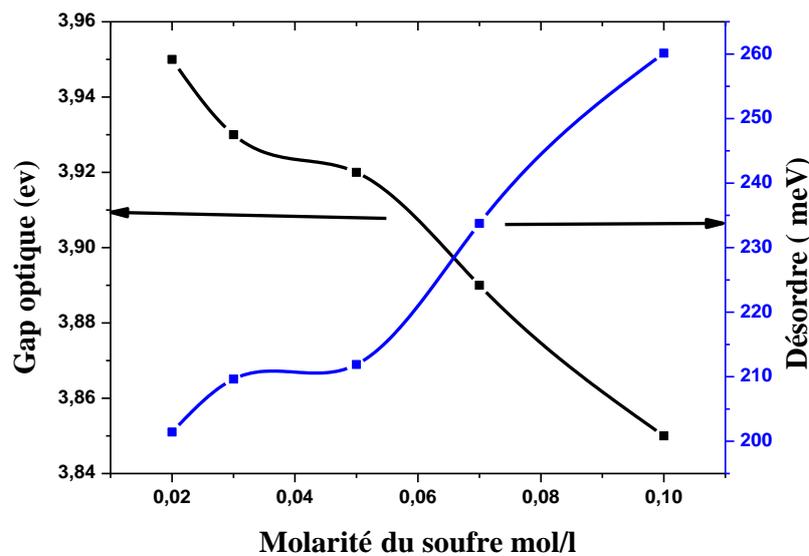


Figure. IV.27 : Variation du gap optique ainsi du désordre des films de ZnS préparées par le nitrate de zinc en fonction de la molarité de soufre.

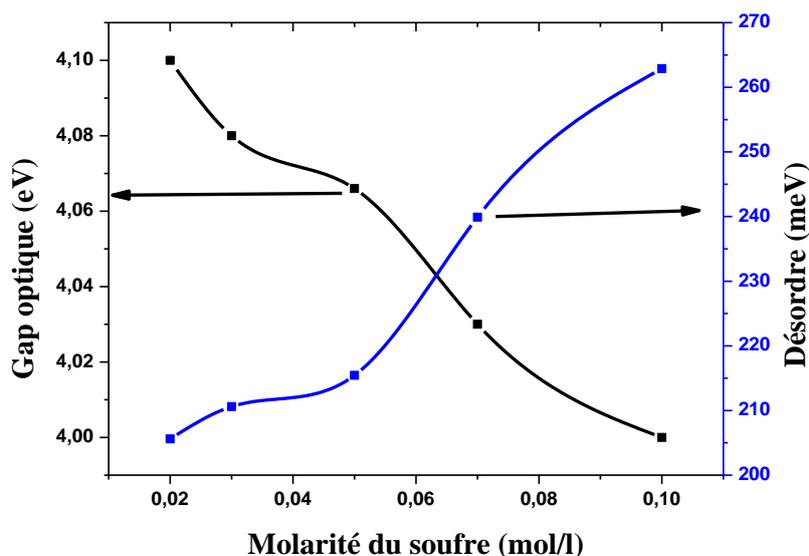


Figure IV.28 : Variation du gap optique ainsi du désordre des films de ZnS préparées par le chlorure de zinc en fonction de la molarité du soufre.

IV.3.5. Rugosité par profilomètre optique

Les figures (IV.29 et IV.30) montrent des images de rugosité en 3D dimensions (a-e) des films de sulfure de zinc ZnS déposés sur des substrats en verre avec une variation de molarité de 0.02 mol/l jusqu'à 0.1 mol/l en utilisant deux précurseurs le chlorure de zinc et le nitrate de zinc.

Nous avons observé que les échantillons préparés avec les molarités 0.02 jusqu'à 0.1 ont une morphologie comportant une surface rugueuse. ce qui en parfait accord avec l'observation MEB qui révèlent l'aspect rugueux de nos films.

Comme le montre les (figures IV.29 et IV.30) (a-e) que la surface des couches de ZnS déposées avec 0.02 mol/l jusqu'à 0.07 mol/l n'est pas recouverte uniformément quelque soit le précurseur. Sur (les figures IV.29 et IV.30) (e) nous avons observé pour les films de ZnS déposées avec 0.1 mol/l, pour les deux précurseurs la surface du substrat uniformément recouverte. La surface des films de ZnS déposées avec 0.1 mol/l pour les deux précurseurs devient dense et plus rugueuse que les films de ZnS déposées avec 0.02 mol/l -0.07mol/l. Ceci est confirmé par l'absence des franges d'interférence dans le spectre de transmittance.

Alors l'augmentation de la molarité de soufre améliore l'uniformité des couches minces de ZnS et contribue à l'augmentation de la rugosité. Ceci indique que les films minces déposées à 0.1 mol/l montrent plus d'homogénéité, et plus de rugosité.

Enfin on peut conclure que la variation de la molarité de soufre joue un rôle important dans la morphologie des films de ZnS.

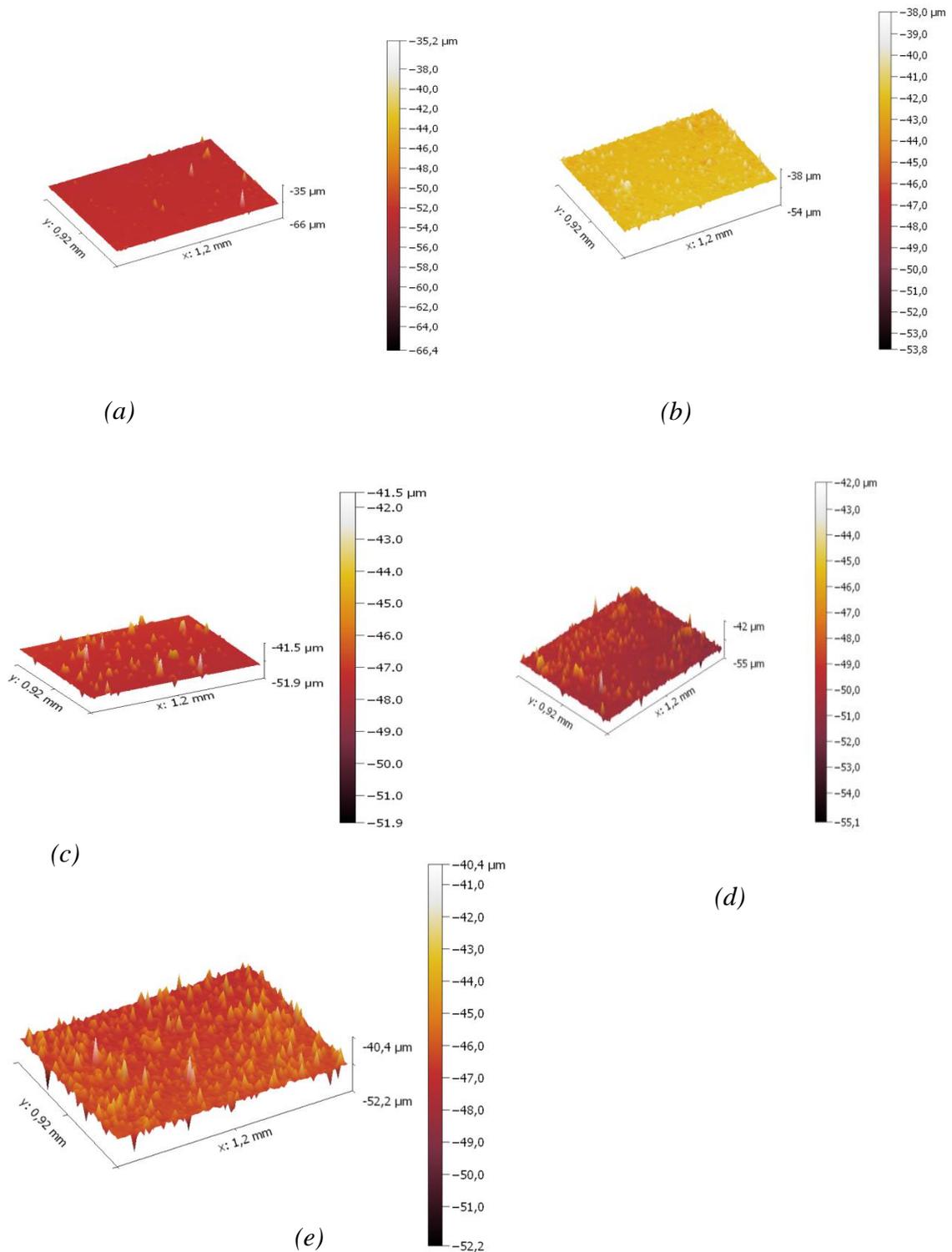


Figure IV.29 : Les images de rugosité 3D des films de ZnS préparées à partir de nitrate de zinc avec différentes molarités de soufre (a) 0.02mol/l, (b) 0.03, (c) 0.05, (d) 0.07, (e) 0.1mol/l.

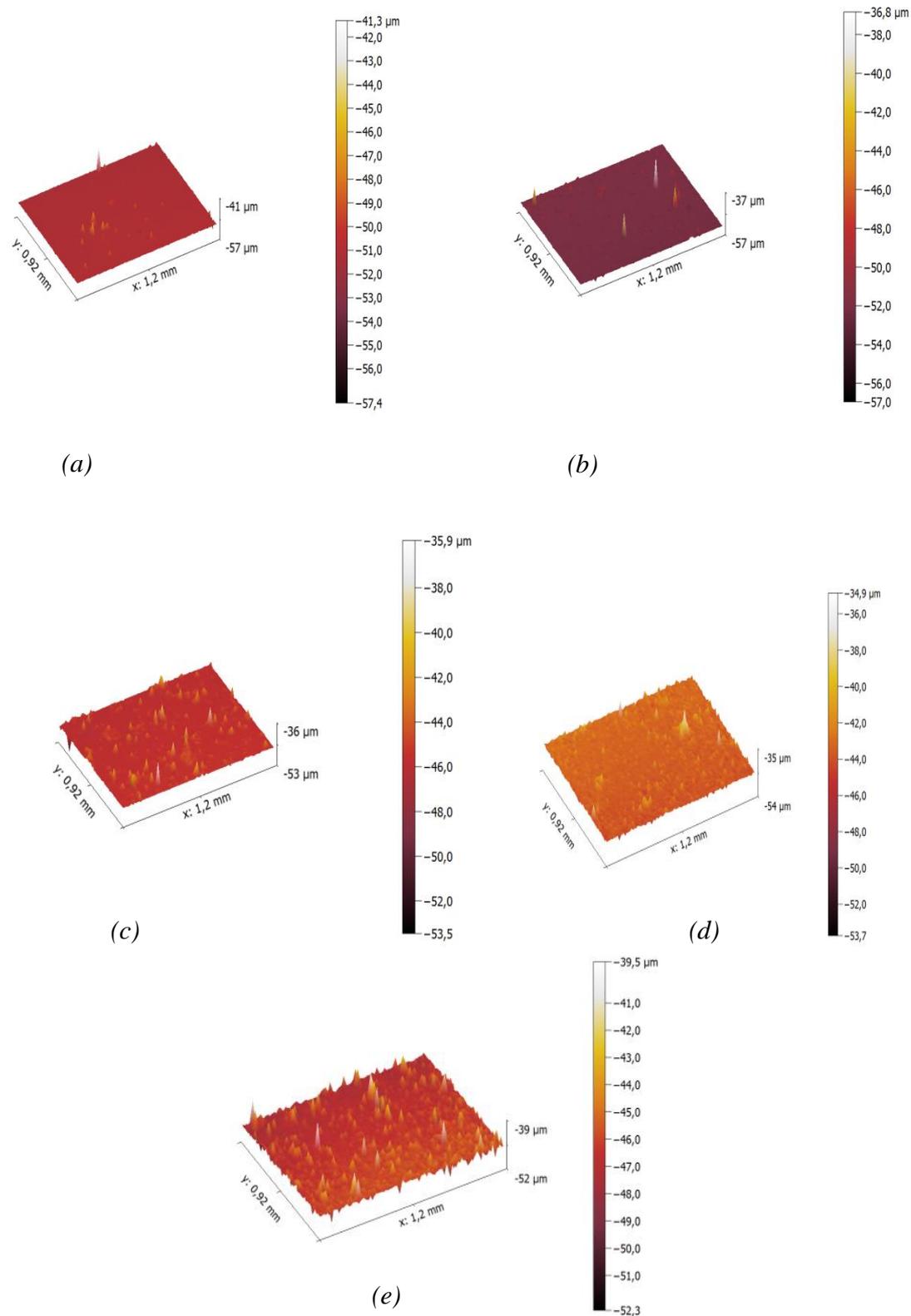


Figure IV.30 : Les images de rugosité 3D des films de ZnS préparées à partir du chlorure de zinc avec différentes molarités de soufre (a) 0.02mol/l, b) 0.03, c) 0.05, (d) 0.07, (e) 0.1mol/l.

La figure IV.31 schématise l'évolution de la rugosité mesurée par microscope optique des films de ZnS en fonction de la molarité de soufre pour les deux solutions le chlorure de zinc et le nitrate de zinc.

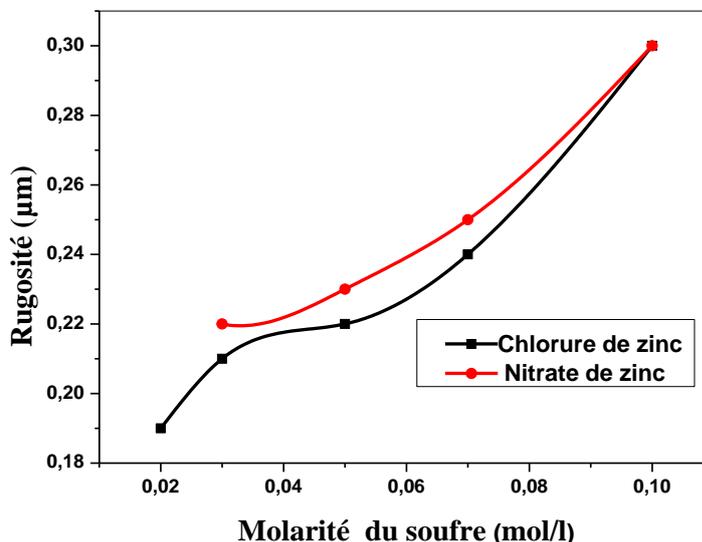


Figure IV.31: La variation de la rugosité en fonction de la molarité.

Sur la figure IV.31 nous avons observé que les faibles valeurs de rugosité ont été obtenues avec les faibles valeurs de molarités pour les deux précurseurs et la plus grande valeur de rugosité a été obtenue avec la molarité 0.1 mol/l, pour les deux précurseurs. Lorsque la molarité augmente, la rugosité augmente pour les deux précurseurs. Ceci peut s'expliquer que lorsque la molarité de soufre est plus élevée donc on a plus de chance pour la formation de ZnS de manière à augmenter la probabilité d'interactions entre les particules Zn^{+2} et S^{-2} , ce qui est en bon accord avec l'augmentation de l'épaisseur.

IV.3.6. La conductivité électrique

Les mesures électriques ont été faites à l'obscurité sur des structures coplanaires, comme il a été mentionné dans le chapitre III.

Sur la figure (IV.32) nous avons étudié la variation de la conductivité électrique en fonction de la molarité de soufre pour les deux précurseurs le nitrate de zinc et le chlorure de zinc.

Nous avons observé une réduction de la conductivité avec l'augmentation de la molarité du soufre pour les deux précurseurs.

Les valeurs de la conductivité varient de $9,94 \cdot 10^{-9}$ à $2 \times 10^{-10} \Omega \text{ cm}^{-1}$ pour le nitrate de zinc et $8,4 \cdot 10^{-9}$ à $7 \times 10^{-10} (\Omega \text{ cm}^{-1})$ pour le chlorure de zinc. Ces valeurs sont beaucoup plus petites comparées à celle du ZnS pur rapportée dans la littérature [220].

La variation de la conductivité peut être expliquée par le désordre dans le film. La réduction de la conductivité est due à l'augmentation du désordre dans le film. La variation de la conductivité est opposée à la largeur de la queue d'Urbach. La queue d'Urbach est synonyme du désordre comme il est mentionné déjà dans la figure (IV.25). Ce dernier provient des déviations de distances interatomiques, de longueurs ou d'angles de liaison. Ceci cause des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction.

Il faut rappeler que les défauts donneurs dans le ZnS sont les lacunes de soufre (V_S) et les Interstices du Zn (I_{Zn}) ; d'autre part les films ZnS sont généralement pauvre en Soufre ce qui explique le fait que les films ZnS sont nativement de type n.

Dans une structure désordonnée la mobilité et la concentration des porteurs libres sont réduites dû à la présence de grande concentration de défauts.

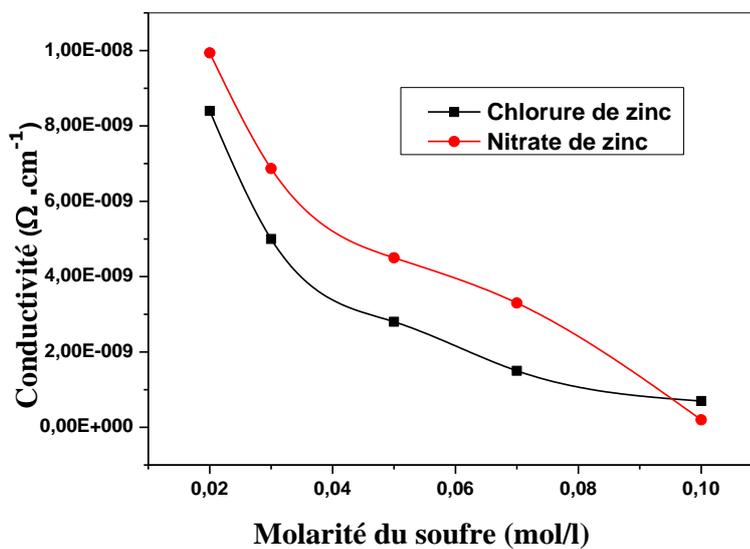


Figure IV.32: La variation de la conductivité des films de ZnS en fonction de la molarité du soufre.

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre étude a pour objectif l'élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc et sulfure de zinc par la technique de spray ultrasonique d'une part et la recherche des conditions optimales pour le perfectionnement du système de dépôt d'autre part. Le choix de cette méthode est justifié par sa simplicité, sa facilité de mise en œuvre et le non recours au pompage. Pour cela nous avons réalisé un système de dépôt qui repose sur le transport de la solution de départ à l'aide d'un générateur ultrason sur une surface chauffée avec une température régulée. L'analyse des résultats de variations des propriétés des couches ont permis d'optimiser les paramètres de déposition pour conduire à des couches minces de ZnO et ZnS semi-conductrices ayant une grande transparence. ZnO et ZnS en couches minces sont des sérieux candidats pour être utilisés dans des applications optoélectroniques, en particulier, le ZnO comme électrode transparente et le ZnS comme couche tampon dans les cellules solaires.

Dans la première partie de ce travail nous avons élaboré une série de dépôt des films de ZnO avec différents paramètres pour étudier l'effet de la température du substrat (de 250 à 400°C) et la nature du précurseur, (en l'occurrence Acétate de Zinc et Nitrate de Zinc) sur la cinétique de croissance, les propriétés optiques, structurales et électriques.

Nous avons noté que la vitesse de croissance des films de ZnO est sensible à la température du substrat et la nature des précurseurs.

Pour le nitrate de zinc nous avons observé trois régions :

- Pour la température $<300^{\circ}\text{C}$ la vitesse de croissance est contrôlée par la dissociation des précurseurs.
- Dans la gamme de températures comprises entre 300 et 350 °C, la vitesse de croissance est contrôlée par le phénomène d'évaporation qui prend lieu dans la couche limite au voisinage du substrat chauffé, car dans cette région la convection naturelle et l'évaporation des gouttelettes jouent un rôle très important.
- Dans la gamme de températures supérieures à 350°C, la vitesse de croissance; est régie par l'activation thermique de la réaction de surface.

En revanche, dans le cas de l'acétate nous n'avons observé que deux gammes de températures influant sur la cinétique de croissance. Pour la température inférieure à 300C° la vitesse de croissance est contrôlé par l'évaporation de la solution avant d'atteindre le substrat.

Pour la température supérieure à 300C° la vitesse de croissance est contrôlée par la réaction en surface

A partir de l'analyse DRX nous avons conclu que les couches minces de ZnO présentent un plan de croissance privilégié (100) et (200) pour les précurseurs l'acétate de zinc et le nitrate de zinc respectivement. Cependant l'augmentation de la température du substrat est accompagnée d'une dégradation structurale qui est synonyme d'une disparition de l'orientation préférentielle, la croissance commence pour devenir hétérogène.

A partir des observations MEB nous avons conclu que pour le précurseur de l'acétate de zinc une fois la gouttelette atteint le substrat la dissociation et la réaction de surface est plus rapide que la propagation de la gouttelette et pour le précurseur du nitrate de zinc les gouttelettes s'étalent d'abord suivie de la réaction de surface. La différence dans ce comportement a été expliquée en termes de la dissociation des précurseurs étudiés.

Le plus petit diamètre d'impact obtenu dans le cas de l'acétate est une conséquence de la tension superficielle élevée d'une part et la plus faible l'enthalpie de dissociation d'autre part. La tension superficielle de la solution joue un rôle important sur la dynamique d'impact de la gouttelette sur le substrat et sur sa forme finale. Plus la tension superficielle est grande, plus le diamètre d'étalement de la goutte est faible.

La caractérisation optique sur une large gamme de 500 à 2500nm a montré que nos couches ont une forte transmittance de l'ordre de 70 à 90%. selon les conditions d'élaboration. La grande transparence dans le visible et le large gap des films de ZnO place ces films comme un sérieux candidat pour leur utilisation comme fenêtre optique dans les cellules solaire en couches minces.

Les mesures électriques nous ont permis de déterminer la conductivité des films ZnO. L'augmentation de la conductivité avec l'augmentation de la température supérieure à 300C° pour les deux précurseurs a été expliquée en termes de défauts ponctuelles tel que les lacunes d'oxygène et les interstices de Zinc dans les réseaux des films. Dans cette gamme de température les films deviendront stœchiométriques.

Les meilleurs résultats sont obtenus avec l'acétate comme précurseur et une température supérieure à 300°C pour obtenir des films ZnO transparents uniformes et stoechiométriques par la technique spray ultrasonique.

Finalement on peut dire que nous avons réussi à élaborer des couches minces de ZnO dont les propriétés optiques et électriques sont très prometteuses.

Dans la deuxième partie de ce travail nous avons élaboré deux séries de dépôts des films de ZnS pour étudier l'effet de la molarité du soufre variant de 0.02 à 0.1 mol/l à une température fixe 300° et la nature des précurseurs (le chlorure de Zinc et le Nitrate de Zinc) avec une molarité fixe de 0.02 mol/l sur la cinétique de croissance, les propriétés optiques, structurales et électriques.

Nous avons noté que la variation de la vitesse de croissance des films de ZnS avec l'élévation de la molarité, est sensible à la molarité et à la nature du précurseur. Elle augmente avec l'augmentation de la molarité. Comme nous avons aussi noté que la vitesse de croissance est une fonction de l'enthalpie de dissociation. Ceci explique les faibles valeurs de la vitesse de croissance obtenue dans le cas du chlorure de zinc car cette dernière présente la plus forte énergie de dissociation.

L'étude structurale a montré que les films préparés à température 300°C avec l'augmentation de la molarité sont amorphes pour les deux précurseurs.

L'observation de la surface des couches déposées que se soit par MEB ou microscope optique montre qu'en augmentant la molarité du soufre à 0.1 mol/l la surface devient dense et plus rugueuse par rapport à la surface des films à des faibles molarités.

La transmittance est supérieure à 80% pour les molarités de soufre inférieures à 0.05 mol/l pour le chlorure de zinc et elle commence à diminuer lorsque la molarité augmente à partir de 0,07 mol/l. La valeur de la transmission est supérieure à 70% pour le nitrate de zinc et elle diminue avec l'augmentation de la molarité de soufre. Ce qui confère aux couches minces de ZnS le caractère de films transparents. Ce résultat est une conséquence de la largeur du gap optique et favorise l'application du ZnS en tant que fenêtre optique dans les cellules solaires en couches minces. Nous avons conclu que les films obtenus par le chlorure de zinc sont les plus minces et les plus transparents.

On a montré que dans les films de ZnS la relation entre la largeur de la queue de bande (désordre) et le gap optique est aussi valide, ce qui est comparable au cas du silicium amorphe. Ce résultat montre que la valeur du gap optique est commandée par le désordre dans le matériau.

Nous avons noté que la rugosité augmente avec l'augmentation de la molarité. Ceci a été expliqué que lorsque la molarité est plus élevée on a beaucoup de matière donc beaucoup d'ions de Zn^{+2} et S^{-2} qui vont former le dépôt ZnS.

Les valeurs de la conductivité varient de $9,94 \cdot 10^{-9}$ à 2×10^{-10} ($\Omega \text{ cm}^{-1}$) pour le nitrate de zinc et $8,4 \cdot 10^{-9}$ à 7×10^{-10} ($\Omega \text{ cm}^{-1}$) pour le chlorure de zinc. Nous avons noté une diminution de la conductivité avec l'augmentation de la molarité. Ceci a été expliqué par l'augmentation du désordre.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] K. Ellmer. J. App. Phys, 33 (2000) 17--32.
- [2] J.J Bessot, S. Audisio, Techniques de l'ingénieur, traitement de surface M5, 4(1989)1655-1660.
- [3] F-Josef Haug, Thesis of doctorat, Swiss Federal Institute of technologie Zurich (2001).
- [4] I. Wuled Lenggoro, Yun Chan Kang, T. Komiya, K. Okuyama and N. 1660Tohge, Jpn. J. Appl. Phys, (1998) 288– 290.
- [5] J. Whao, K. H. Dahmen, H. Omarcy, L. M. Tonge, T. J. Marks, B. W. Wessels, C. r. kannewurf, Appl.Phys.Lett 53, (1988) 1750.
- [6] M. Guilloux-Viry, Thèse de doctorat, Université de Rennes I, (1991).
- [7] X. Wang, S. Yang, J. Wang, M. Li, X. Jiang, G. Du, X. Liu, R.P.H. Chang, J. Cryst. Growth, 226 (2001) 123.
- [8] J. Ye, S. Gu, S. Zhu, T. Chen, L. Hu, F. Qin, R. Zhang, Y. Shi, Y. Zheng, J. Cryst. Growth, 243 (2002) 151.
- [9] B.J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane, Mater.Lett, 57 (2002) 573.
- [10] R.Ayouchi, F. Martin, D. Leinen, J.R. Ramos-Barrado, J. Cryst, Growth, 247 (2003) 497.
- [11] J. W. Elam, Z.A. Sechrist, S.M. George, Thin Solid Films, 43 (2002) 414.
- [12] E.B. Yousfi, J. Fouache, D. Lincot, Appl. Surf. Sci., 153 (2000) 223.
- [13] K. Saito, Y. Watanabe, K. Takahashi, T. Matsuzawa, B. Sang, M. Konaga Solar Energy Materials and Solar Cells., 49 (1997) 187-193.
- [14] J. Lu, Z. Ye, J. H. huang, L. Wang, B. Zhao, Appl. Surf. Sci., (2003) 207.
- [15] E. Stauffer, Science & Justice 43(2003)29-40.
- [16] F. Cauillaud, A.Smith & J-F.Baumard, Jour.Of Europ.Ceram.Societ.9 (1992) 477-452.
- [17] I.Wuled Lenggoro, T. Hata, F. Iskander, M. M. Lunden and K.Okuyama, Journal of Material Research, 15 (3), (2000) 733-743.
- [18] D. Vaufrey, Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512; (2003).
- [19] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000-1156. IEEE (1991).
- [20] M. Robles, J.Taguena-Martinez, J.A.del Rio, Thin solid films 293 (1977) 320-326
- [21] J.C Viguie et J.Spitz, J. Electrochem.Soc., 122(1975)585.
- [22] J.C.Viguie, London1972. Edité par B.N.Chapman and J.C.Anderson.Pergamon Press. London-New York, p-169.
- [23] M. Gaid, Thèse de doctorat, UMR 568 CNRS- ENSPG (1977).

- [24] A Mosbah, Thèse de doctorat, Université de Constantine, (2009).
- [25] K. Okuyama, I. Wuled Lenggoro, *Chemical Engineering Science* 58(2003)537-547
- [26] R. Schroeder, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA, (2001).
- [27] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, *Materials chemistry and Physics*, 80(2003)438-445.
- [28] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, *Applied Surface Science*. 167 (2000) 243-246.
- [29] J.L. Van Heerden, R. Swanepoel, *Thin Solid Films* 299(1997)72-77.
- [30] J. Song, I-Jun PARK and Kyung-Hoon Yoon, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol.29, No.2, (1996) 219-224.
- [31] O. Milosevic, V. Gagié, J. Vodnik, A. Mitrovic, L. Karanovic, B. Stojanovic, L. Zivkovic, *Thin Solid Films* 296 (1997) 44-48.
- [32] S. Roy and S. Basu, *Bull. Mater. Sci.*, Vol, 25. No.6, (2002)513–515.
- [33] B. Correa-Lozano, CH. Comninellis, A. De Battisti, *Journal Of Applied Electrochemistry* 26(1996)83-89.
- [34] H. Hafify, S.A. Naser, and S.E Demian, *J. Mater. Sci: Materials in Electronics*, 2(3), (1991)152.
- [35] S. Mirzapour, S.M. Rozati, M.G. Takwale, B.R. Marathe, and V.G. Bhide, *J. Mater. Sci*, 29 (3), (1994) 700.
- [36] C.H. Chen, E.M. Kelder and J. Schoonman, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, (1998)1439.
- [37] H. Gourari, H. Lambreras, R. Van. Landschoot and J. Shoonman, *Sensors and Actuators*, B 47 (1-3) (1998)189.
- [38] H. Gourari, H. Lambreras, R. Van. Landschoot and J. Shoonman, *Sensors and Actuators*, B 48 (1-3) (1998)365.
- [39] F. Cauillau, A. Smith, and J.F. Baumard, *J. Amer. ceram. Soc.*, 76 (4), (1993) 998.
- [40] H. Pin, L. Treitinger, and L. Vite, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 19 (3), (1980)513.
- [41] V. Vasu and A. Subrahmanyam, *Thin Solid Films*, (193)(1-2), (1990) 973.
- [42] S. Kim, K.H. Choi, J.H. Eun, H.J. Kim, and C.S. Hwang, *Thin Solid Films*, 377, (2000)694.
- [43] A. A. Rizkalla and A.H. Lefebvre, *J. Eng. Power*, 97 (2), (1975) 173.
- [44] C.M. Lampkin, *Prog. Cryst. Growth charact. Mater.*, 1(4), (1979) 405.
- [45] R. Rajan, and A.B. Pandit, *Ultrasonics*, 39 (4), (2001)235.
- [46] A.M. Ganan-Calvo, J. Davila, and A. Barrero, *J. Aerosol Sci.*, 28 (2), (1997) 249.
- [47] C. Pantano, A.M. Ganan-Calvo, and A. Barrero, *J. Aerosol Sci.*, 25 (6), (1997) 1065.

- [48] F. R.S. Rayleigh, *Phil. Mag*, 14, (1882)184.
- [49] J. Zeleny, *Phys. Rev*, 3 (2), (1914) 69.
- [50] J.M. Grace and J.C.M. Marijnissen, *J. Aerosol Sci.*, 25 (6),(1994) 1005.
- [51] M. Cloupeau and B. Prunet- Foch, *J. Electrostatics*, 25(2), (1990)165.
- [52] W.M. Sears and M.A. Gee, *Thin Solid Films*, 165(1), (1988) 265.
- [53] H .F. Yu and W. H .Liao, *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 41(8-9), (1998) 933.
- [54] E. K. Oh and S.G. Kim, *J. Aerosol Sci.*, 27(8), (1996)1143.
- [55]C.H.Chen,E.M.Kelder,P.J.J.M.Vander Put, and J.Schoonman,J.Mater,Chem.,6(5) (1996)765.
- [56] J. M, F. Ji, D.-h. Zhang, H-l. Ma, S.-y. Li, *Thin Solid Films* 357 (1999)98.
- [57] M. Chen, Z. L. Pei, C. Sun, J. Gong, R. F. Huang, L. S. Wen, *Mater. Sci. Eng.B85* (2001) 212.
- [58] G. Svegliarsi, S. Gropelli, P. Nelli, *Sensors Actuators*, B7 (1992) 747.
- [59] H. Yamada, Y. Ushimi, M. Takeuchi, Y. Yoshino, T. Makino, S. Arai. *Vacuum* 74 , 689 (2004)92.
- [60] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P.Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa, *Appl. Phys.,. Lett.*, 72 (1998) 454.
- [61] P. Baranski, V. Klotchkov, I. Potykévitch, *Aide-mémoire, Deuxième partie*, Editions de Moscou, (1978).
- [62] A-S .Povarenkyh, « *Crystal chemical classification of materials* » Ed NewYork-londo.
- [63] K Badeker, *Ann.Phys. (Leipzig)* 22 (1907)746 .
- [64]S.Major, S.Kumar, M.Bhatnagar, and K.L.Chopra, *Applied physics Letters* 49/7, (1986) 394-396.
- [65] Balla Diop Engom, thèse de doctorat de 3^{ème} cycle, Université ckeikh Anta Diop (UCAD), Dakar (2009).
- [66] J. Mass, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, *Materials Science and Engineering B103* (2003) 9-15.
- [67] I. Ozerov, D. Nelson, A.V. Bulgakov, W. Marine, M. Sentis, *Applied Surface Science* 212–213 (2003) 349–352.
- [68] De la torre Y Ramos J. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, (2003).
- [69] M. Bender, E. Gagaoudakis, E. Douloufakis, E. Natsakou, N. Katsarakis, V. Cimalla, G. Kiriakidis, E. Fortunato, P. Nunes, A. Marques, R. Martins, *Thin Solid Films* 418 (2002) 45-50.

- [70]] Quan-Bao Ma, Zhi-Zhen Ye, Hai-Ping He, Shao-Hua Hu, Jing-Rui Wang, Li-Ping Zhu, Yin-Zhu Zhang, Bing-Hui Zhao, *Journal of Crystal Growth* 304 (2007) 64–686.
- [71] S. B. Majumder, M. Jain, P. S. Dobal, R.S. Katiyar, *Materials Science and Engineering B* 103 (2003) 16-25.
- [72] J. Nishino, Shigeo Ohshio, and Kiichiro Kamata, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75,3469 (1992)72.
- [73] M. Banetoa, A. Enesca, Y. Lare, K. Jondoa, K. Napoa, *A Duta Ceramics International* 40 (2014) 8397–8404.
- [74] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, vol. 1, Inter Science Publishers, INC. New York (1960)19.
- [75] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, (1995).
- [76] N. Ho kim, H. Woo kim, *Materials Letters*, 58 (2004) 938.
- [77] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson & Cie. Paris (1962).
- [78] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, 61 (2000) 15019.
- [79] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, 49 (1927) 765.
- [80] V. M. Goldshmidt, *Chem. Ber.*, 60 (1927) 1263.
- [81] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, A32 (1974) 751.
- [82] A.M.P. Santos, Edval J. P. Santos, *materials letters*. Vol. 61 (2007) 3432-3435.
- [83] L. Znaidi, G. J. A. A. Soler-Illia, R. Le Guennic, A. Kanaev, C. Sanchez, *J. Sol-Gel Sci. Tech*. Vol. 26 (2003) 817.
- [84] Y. Morinaga, R. Sakuragi, N. Fujimura, T. Ito, *Journal of crystal Growth*. Vol. 174 (2007) 691-695.
- [85] S. Suwanboon, *Naresuan university journal*.Vol. 16 (2) (2008)173- 180.
- [86] Y.G. Wang, S.P. Lau, X.H. Zhang, H.H. Hng, H.W. Lee, S.F. Yu, B.K. Tay, *Journal of Crystal Growth*.Vol. 259 (2003) 335–342.
- [87] J-P. Lin and J-M. Wu, *Scripta Materialia*.Vol. 60 (2009) 313-316.
- [88] R. Kaur, A.V. Singh, R.M. Mehra, *Journal of Non-Crystalline Solids*.Vol. 352(2006)2335-2338.
- [89] F. Yakuphanoglua, Saliha Ilicanb, Mujdat Caglar, Yasemin Caglar, *Superlattices and Microstructures* 47 (2010) 732- 743.
- [90] M. Ghasemi Varnamkhasti, Hamid Reza Fallah , Mehdi Zadsar, *Vacuum* 86 (2012) 871-875

- [91] X.Q. Gu, L.P. Zhu, L. Cao, Z.Z. Ye, H.P. He, Paul K. Chu, *Materials Science Semiconductor Processing* 14 (2011) 48–51.
- [92] M. Purica, E. Budianu, E. Rusu, M. Danila, R. Gavrilă, *Thin Solid Films* 403–404 (2002) 485–488.
- [93] Yu-Zen Tsai, Na-Fu Wang, Chun-Lung Tsai, *Thin Solid Films* 518 (2010) 4955–4959.
- [94] S.S. Shinde, C.H. Bhosale, K.Y. Rajpure, *Journal of Molecular Structure* 1021 (2012) 123–129.
- [95] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80 (2002) 3518.
- [96] F.K. Shan, Y.S. Yu, *Journal of the European Ceramic Society* (2003).
- [97] M. Johan Carlsson, Thesis for the degree of Doctor, Chalmers University of Technology and Goteborg University, Sweden (2002).
- [98] G. K. Bhaumik, A. K. Nath, S. Basu, *Materials Science and Engineering B52* (1998) 25- 31.
- [99] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu. T. Z. Fahidy, *J.Phys.D Appl.Phy*; 31(1998)L71.
- [100] K. T. Ramakrishna Reddy, T.B.S. Reddy, I. Forbes, R.W. Miles, *Surf. and Coat. Techn.* 151-152 (2002) 110-113.
- [101] T. Minami, H.Sato, H. Nanto, and S. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2: Lett.*, 24 (1985) L781.
- [102] T. Minami, H.Sato, H. Nanto, and S. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2: Lett.*, 25 (1986) L776.
- [103] J. Hu and R.G. Gordon, *Sol. Cells* 30 (1991) 437.
- [104] T.Minami, *MRS Bulletin*, August (2000), 38-44.
- [105] M.de la L. Olevra, A. Maldonado, R. Asomoza, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 73 (2002) 425-433.
- [106] F. Paraguay D., J. Morales, W. Estrada L.,E. Andrade, M. Miki-Yoshida, *Thin Solid Films* 366 (2000) 16-27.
- [107] Ü.Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V.Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoç, *Journal of applied physics* 98, (2005) 041301.
- [108] N.R.Aghamalyan, E.KH.Goulanian, R.K.Hovsepyan, E.S.Vardanyan, and A.F.Zerrouk, *phys.stat.sol.(a)* 199, No.3, 425-430 (2003)/DOI10.1002/pass.200306678.
- [109] Y. Nakano, T. Morikawa, T. Ohwaki, and Y.Tagu, *Applied physics Letters* 87, (2005) 232104.
- [110] Jinzhong Wang, Vincent Sallet, François Journal, And M.Botelho do Rego, Elangovan Elamurugu, Rodrigo Martins, Elvira Fortunato, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8785-8788.

- [111] T. L. Chu, S. S. Chu, *Solid-State Electronics*, 38(1995)5.
- [112] Z. Sekkal, *Atomeset liaison chimique*, edition OPU(1988).
- [113] 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.
- [114] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press (1975).
- [115] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwal. *Solar Energy Materials & solar cell*.
- [116] F. Zahedi, R.S. Dariani, S.M. Rozati, *Mater. Sci. in Semi. Process.*, 16 (2013) 245 -249
- [117] S. Benramache, Boubaker Benhaoua, *Superlattices and Microstructures* 52 (2012) 807–815.
- [118] R. Swapnaa, M. Ashoka, G. Muralidharanb, M.C. Santhosh Kumar, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 102 (2013) 68–75.
- [119] Yasemin Caglar, Müjdat Caglar, Saliha Ilican, *Current Applied Physics* 12 (2012) 963-968.
- [120] X.Q. Gu, L.P. Zhu, L. Cao, Z.Z. Ye, H.P. He, Paul K. Chu, *Materials Science in Semiconductor Processing* 14 (2011) 48–51.
- [121] L.P. Peng, L. Fang, X.F. Yang, H.B. Ruan, Y.J. Li, Q.L. Huang, C.Y. Kong, *Physica E* 41 (2009) 1819–1823.
- [122] T. Miyata, S. Ida, T. Minami, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 21(4) (2003)1404.
- [123] K. Ellmer, R. Mientus, *Thin Solid Films*. Vol. 516 (2008) 4620–4627.
- [124] D. Kim, H. Kim, *Proc. of SPIE* 7603 (2010) pp. 76030G-1-76030G-8.
- [125] Y. Lu, N. W. Emanetoglu, Y. Cheng, ed. by C. Jagadish, S.J. Pearton (2006) 443-489.
- [126] B. Drafts, *Sensors* 17 (October), (2000)68.
- [127] J. W. Grate, S. J. Martin, R.W. White, *Analyt Chem.* 65 (1993)987.
- [128] H. Kitaboyashi, and P.M. Smith, *IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, 48 1 (2001) 249.
- [129] Y. Zhang, K. Yu, D. Jiang, Z. Zhu, H. Geng, L. Luo, *Applied Surface Science*, 242 (2005) 212.
- [130] J. Muller, S. Weissenrieder, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 349 (1994) 380.
- [131] H. Nanto, S. Tsubakino, T. Kawai, M. Ikeda, S. Kitagawa, M. Harara, *J. Mater. Sc.*, 29 (1994) 6529.
- [132] Pavel Ivanoff Reyes, Chieh-Jen Ku, Ziqing Duan, Yicheng Lu, Aniruddh Solanki and Ki-Bum Lee, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 98 (2011) 173702.
- [133] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2 (1999) 418.

- [134] Y. Chen, D.M. Bagnall, and T. Yao, *Mat. Sci. Eng.*, B75 190 (2000).
- [135] I. Satoh, T. Kobayashi, K. Katayama, T. Okada, T. Itoh, *Appl. Phys. A* 79 (2004) 1445.
- [136] T. Nakada, M. Hongo, E. Hayashi, *Thin Solid Films* 431 (2003) 242–248.
- [137] T. Ogura, A. Mikami, K. Tanaka, K. Taniguchi, M. Yoshida, S. Nakajima. *Appl Phys Lett.*,48, (1986)1570.
- [138] RW. Xuan, JP. Xu, XS. Zhang, P. Li, CY. Luo, YY. Wu et al. *Appl Phys Lett.*, 98,(2011)041907.
- [139] B. Asenjo, .Chaparro, MT. Gutiérrez, J.,Herrero Klaer J. *Sol Energy Mater Sol Cells* 92(2008)302.
- [140] MM. Islam, S. Ishizuka, A. Yamada, K. Sakurai, S. Niki, T.Sakurai, et al. *Sol Energy Mater Sol Cells* 93(2009) 970.
- [141] DP. Wu, B. Xiao, N. Liu, Y. Xiao, K. Jiang. *Mater Sci Eng.*, B 175 (2010)195.
- [142] Li YN, Cao CB, Chen Z. *Mater Lett.*, 65(2011)2432.
- [143]. Ge Y H, Shi W M, Xu J, Qiu Y H, Wei G P,. 15th International Photovoltaic Science and Engineering Conference.Shanghai, China, October 10–15. (2005) 262–263
- [144] O.L. Arenas, M.T.S. Nair, P.K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* 12 (1997) 1323.
- [145] S.D. Sartale, B.R. Sankapal, M. Lux-Steiner, A. Ennaoui, *Thin Solid Films* 168 (2005) 480–481.
- [146] A. Ennaoui, W. Eisele, M. Lux-Steiner, T.P. Niesen, F. Karg, *Thin Solid Films* 335 (2003)431–432.
- [147] R.N Bhattacharya., K. Rammanatha.,. *Sol. Energy* 77 (2004) 679–683.
- [148] V.L. Gayou,, Salazar-Hernandez, B., Constantino, M.E., Andre´s, E.R.,Di´az, T., Macuil, R.D., Lo´pez, M.R., *Vacuum* 84 (2010) 1191–1194.
- [149]O. Briot, N. Briot, A. Abounadi, B. Gil, T. Cloitre, R. Aulombard, *Semicond. Sci.Technol.* 9 (1994) 207.
- [150] I.O. Oladeji, L. Chow, *Thin Solid Films* 339 (1999) 148.
- [151] H. Hiramatsu,, H. Ohta,, M. Hirano,, H. Hosono.,. *Solid State .Commun* 124 (2002) 411–415.
- [152] A. Kassim,, S Nagalingam,, H.S. Min,, N..Karrim, ,..*Arabian J. Chem* 3 (2010) 243–249.
- [153] Wu XC, Lai FC, Lin LM, Lv J, Zhuang BP, Yan Q, et al. *Appl Surf Sci*; 254, (2008) 6455.
- [154] Y. Kavanagh, M.J. Alam, D.C. Cameron, *Thin Solid Films* 85 (2004)447–448.

- [155] M.A. Hernández-Fenollosa, M.C. López , V. Donderis , M. González ,B. Marí, J.R. Ramos-Barrado, *Thin Solid Films* 516 (2008) 1622–1625.
- [156] XD. Gao, X.M. Li, W.D. Yu, *Thin Solid Films* 468 (2004) 43.
- [157] S. Wook Shin , So Ra Kang , K.V. Gurav , Jae Ho Yun , Jong-Ha Moon, Jeong Yong Lee, Jin Hyeok Kim, *Solar Energy* 85 (2011) 2903–2911.
- [158] A. Bouhalouane, , thèse de magister, université des sciences et de la technologie d’Oran (2003).
- [159] F. Gode, C. Gumus, M. Zora *Journal of Crystal Growth* 299 (2007) 136–141.
- [160] L.C. Olsen et al, *Appl. Phys. Lett.*, Vol.34, 8, (1979), 528-529.
- [161] R. G. Kaufman and P. Dowbor, *J. Appl. Phys.* No. 10 (1974) 4487-4490.
- [162] J.M. Mochel, US.Patent 2,564, (1951)707.
- [163] J.E.Hill and R.R.chamberlin, US patent 3, 148, (1964) 84.
- [164]P. Scherrer, *GöttingerNachr*, 2(1918).
- [165] B. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed., Addison-Wiley Publishing Company,Reading MA, (1978).
- [166] N.Benrguira, S.Bessaid, A. Akroune, A. Gue Chrian-Laidoudi ; *INT. Cong. Mater. Sci Eng. USTHB* (1999)27.
- [167] G. Fang, D.Li, B. Yao, *Vacuum*, 68(2003) 363.
- [168] W.Walter, S. Chu, *Materials Letter*, 55 (2002) 67.
- [169] T.B. Bateman, *Applied Phisics*, 33 (11) (1962) 3309.
- [170] C. Barret, T.B. Massalski, *Structure of Metals*, Pergamon, Oxford, (1980).
- [171] S. Liebus. Thèse de doctorat, université Bernard - Lyon 1, (2000).
- [172] Charles, S. Williams and Orvillia. Bechlund, *A Short Course for Engineers and Scientists*, John Wiley et Sons (1972).
- [173] D. Mencanaglia, Thèse de Doctorat d’Etat, Paris VI (1987).
- [174] T. Gungor, H. Tolunay, *J. Non- Cryst. Solids*. 282. (2001) 197- 202.
- [175] T. Gungor, Ph. D. Thesis, Department of Physics Engineering, Hacettepe University (2001).
- [176] J. Tauc, A. Menthe, *J. Non-Cryst. Sol.*, 8-10 (1972) 569.
- [177] A. Moustaghfir, Thèse de doctorat, université Blaise Pascal, (2004).
- [178] F. Urbach, *Phys. Rev.*, 92 (1953) 1324.

- [179] J. Arnovich, A. Ortizand and R. H Bube,. J. Vacuum Sci.Technol., 16 (1979) 994.
- [180] L.Bahdur, M.Hamdani,.J. F Koenig, and P. Chartier,.Solar Energy Mater., 14(1986) 107.
- [181] F. Paraguay, W. Estrada, D.R Acosta, E. Andrade, and M.Miki-Yoshida, Thin Solid Films, 350(1999) 192.
- [182] S.A.Studinkin, N.Golego and M.Cocivera, J.Appl.Phys.83 (1998)2104.
- [183] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin,. M.Gabas, E.Dalchiele, and J. R. Ramos-Barrado,. Thin Solid Films, 426(2003) 68.
- [184] C. Eberspacher, Thin Solid Films, 136 (1986) 1.
- [185] B. J. Lokhande, P. S. Patil and M. D. Uplane, Mater.Lett.,57(2003)573.
- [186] Y. Nakanishi, A.Miyake, H.Kominami, T. Aoki, Y. Hatanaka, and G. Shimaoka,. Appl. Surf. Sci.,142(1999) 233.
- [187] S. Y Shu,W. Water,and J. T. Liaw,J. Eur. Ceramic Soc., 23(2003)1593.
- [188] C Zhang, X Li, J Bian, W. Wu and X. Gao, Solid State Communs, 132(2004) 75.
- [189] D. J.Goyal, C. Agshe, , M. G. Takwale., V. G. Bhide, S. Mahamuni and S K. J.Kulkarni, Mater. Res., 8 (1993) 1052.
- [190] P. Nunes, F. Fortunato,.and R. Martins,Thin Solid Films, 383(2001)277.
- [191] Van der Drift, A. Philips Res. Rep., 22(1967) 267.
- [192] D. K. Murti and T. L. Bluhm,Thin Solid Films, 87 (1982) 57.
- [193] A. Ashor, M. A.Kaid, N.Z El Sayed,and A. Ibrahim, Appl. Surf. Sci., 252(2006)7844.
- [194] R.Scheer, T.Walter, H. W. Schock, M. L. Fearheiley,and H. J. Lewerenz, Appl. Phys. Lett., 63 (1993) 3294.
- [195] J.L. van Heerden and R.Swanepoel, Thin solid Films 299(1997)72.
- [196] G.Fang, D.LI and B.Yao, J. of Crystal Growth 247(2003)393.
- [197] N. Lehraki, M.S.Aida, S.Abed, N Attaf, M. Poulain, Current Applied Physics 12 (2012) 1283 -1287.
- [198] E.Burstein, Phys.Rev.93 (1954)632.
- [199] L. E. Bruce, J. Chem. Physics, 80(198), 4403.
- [200]D.C. Look, J.W. hensky, J.R. Sizelore. Phys. Rev Lett., 82(1999) 2552.
- [201] S.B.Zhang, S.H.Wei, A. Zunger, Phys.Rev, B 63(2001)205.
- [202] A .S. Riad, S.A. Mahmoud and A.A. Ibrahim Physica B 296(2001)319
- [203] Z.Y. Zhong, E. S. Cho, S. J. Kwon, Materials Chemistry and Physics 135 (2012) 287-292.
- [204] H.H. Afifi, S.A. Mahmoud, A. Ashour, Thin Solid Films 263 (1995) 248-251.

- [205] B. Elidrissi, M. Addou, , M. Regragui, A. Bougrine, , A. Kachouane, J.C. Bernède, *Materials Chemistry and Physics* 68 (2001) 175–179.
- [206] F. Gode, *Physica B* 406 (2011) 1653–1659.
- [207] Z. Limei, T. Nan, Wu. Sumei, *Surface & Coatings Technology* 228 (2013) S146–S149.
- [208] Z. Limei, X. Yuzhi, LI. Jianfeng , *Journal of Environmental Sciences Supplement* (2009) S76–S79.
- [209] Z. Limei, T. Nan, Sumei Wu, Xiaofei Hu, Yuzhi Xue, *Physics Procedia* 22 (2011) 354 – 359.
- [210] C. Lopez J.P. Espinos F. Martina, D. Leinena, J.R. Ramos-Barradoa, *Journal of Crystal Growth* 285 (2005) 66–75.
- [211] S. Lindroos, T. Kannianinen, M. Leskela, *Mat. Res. Bull.*32 (1997) 1631.
- [212] D.A. Johnston, M.H. Carletto, K.T.R. Reddy, I. Forbes, R.W. Miles, *Thin Solid Films* 403, 404 (2002)102.
- [213] G.L. Agawane , S.W.Shin , A.V. Moholkar, K.V. Gurav , J. H. Yun, J.Y. Lee, J. H Kim, *Journal of Alloys and Compounds* 535 (2012) 53–61.
- [214] Y.S. Kim, S.J. Yun, *Appl. Surf. Sci.* 229 (2004) 105–111.
- [215] S. R Kang, S. W.Shin, D. S. Choi, A.V. Moholkar , J.H. Moon, J. H. Kim, *Current Applied Physics* 10 (2010) S473–S477.
- [216] G. D. Cody, T. Tiedje, B.Abeles, B. Brooks and Y. Goldstein, *Phys.Rev, Lett.* 47 (1981)1480.
- [217] S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar and B. Demirci, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 1 (2008) 2592.
- [218] G. K. Paul, S. Bandyopadhyay, S .K Sen and S. Sen, *Mater. Chem. Phys.* 79, (2003) 71.
- [219] S. Xue, *Ceramics International* 39 (2013) 6577–6581.
- [220] C. Elbaum, *Phys. Rev. Lett.*, 32 (7) (1974) 376.

Elaboration and characterization of ZnO and ZnS thin films prepared by ultrasonic spray

Abstract

The present work deals with the preparation and the characterization of zinc oxide (ZnO) and zinc sulfide (ZnS) thin films by ultrasonic spray. Our goal is to carry a comprehensive study on the effect of the deposition parameters (substrate temperature and the nature of the precursor solution (zinc acetate and zinc nitrate) for ZnO, molarity and the nature of the precursor solution (zinc nitrate and zinc chloride) for ZnS) on the physical properties of zinc oxide and zinc sulfide thin films.

X-ray diffraction (XRD) analysis reveals that at low temperature the films are composed of nanocrystallites with a privileged orientation depending on the precursor nature; these orientations are along the plane (100) for the films deposited with zinc acetate and along (002) for films prepared with zinc nitrate precursor. However, with increasing deposition temperature, the privileged orientation disappears. The scanning electron microscopy (SEM) observations suggest that the liquid droplets react once they reach the substrate surface when zinc acetate precursor is used. However, in the case of zinc nitrate solution, the droplets spread first on the substrate surface followed by the subsequent surface reaction. The surface tension of the starting solution controls the shape of the droplet impact and thereafter the film microstructure.

The ZnS thin films have an amorphous structure at 300°C. The growth rate is closely related to the sulfide molarity and to the nature of the starting solution. It increases with sulfide molarity for both used solutions. MEB and optical microscope surface observations reveal that the increasing in sulphide molarity yields to denser and rougher films regardless the used precursors. The RMS value increase with an increase in sulfide molarity for the two precursors. The analysis of the transmittance spectra in the visible range allows us to deduce the optical band gap and disorder of ZnS thin films. The transparency in our films was more than 70% for the two precursors and absorption edge shifts towards blue with the decreasing of the molarity of sulfide from 0,05 to 0.02mol/l is shown for Zinc chloride.

The electrical conductivity of zinc oxide and zinc sulfide thin films was deduced from transport measurement using two probes coplanar structure.

Key words: Thin films, ZnS, ZnO, Spray, Molarity, DRX, Optical properties, Electrical properties, MEB, The droplet impact, The surface tension

تحضير وتشخيص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك وكبريتات الزنك بتقنية الرش فوق الصوتي

ملخص

يتناول موضوع هذه الرسالة ترسيب ودراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك و كبريتات الزنك المحضرة بالرش الحراري. هدفنا هو تقديم دراسة موضحة حول تأثير وسائط الترسيب على الخصائص الفيزيائية (درجة حرارة المحلول وطبيعة المحلول) بالنسبة لأكسيد الزنك والمولارية و طبيعة المحلول بالنسبة لكبريتات الزنك على الخصائص الفيزيائية للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك و كبريتات الزنك .

تحاليل الأشعة السينية تبين عند درجة الحرارة السفلى الشرائح التي نمت تحتوي على نانوكريستاليت مع اتجاه مفضل حسب طبيعة المحلول. هاته الاتجاهات المفضلة توافق المستوي (100) بالنسبة للشرائح المحضرة مع اسيتات الزنك و (002) بالنسبة لنترات الزنك بينما عند ارتفاع درجة حرارة التحضير الاتجاه المفضل يختفي. حركية النمو حساسة لدرجة الحرارة و طبيعة المحلول . الملاحظة المورفولوجية تبين بأنه من اجل محلول اسيتات الزنك عندما تصل القطرة سطح الزجاج تفكيك و تفاعل السطح هم اسرع من انتشار القطرة بالنسبة لنترات الزنك انتشار القطرة أولا ثم يتبع بتفاعل السطح. التوتر السطحي للمحلول المستعمل يتحكم في شكل قطرات الرذاذ الساقطة على السطح الساخن ومنه في بنية الشرائح .

من ناحية أخرى الشرائح الرقيقة لكبريتات الزنك أعطت بنية غير متبلورة عند درجة الحرارة 300°C. ملاحظة سطح الشرائح الراسبة عن طريق المجهر الالكتروني الماسح أو المجهر الضوئي يبين انه خلال ارتفاع مولارية الكبريت السطح يصبح أكثر خشونة من الشرائح الرقيقة الراسبة تبعا للمولارية الضعيفة 0,02 الى 0,07 مول. قيم RMS ترتفع مع ارتفاع مولارية الكبريت . الخصائص الضوئية لهذه الشرائح حققت بمطيافية UV-VIS في المجال 300-800 نانو متر . بينت انه بإمكاننا الحصول على شرائح ذات شفافية عالية أكثر من 70% و انزياح عتبة الامتصاص نحو الأزرق مع انخفاض في مولارية الكبريت من 0.05 إلى 0.02 مول/ل بالنسبة لكورير الزنك. تحليل طيف الشفافية سمح لنا بتحديد حزمة منع النطاق الطاقى الممنوع و عدم الترتيب. قيم حزمة منع النطاق الطاقى تتناقص مع ارتفاع مولارية الكبريت و عدم الترتيب يزداد بالنسبة للمحلولين .

درست الخصائص الكهربائية حيث سمحت لنا بإيجاد الناقلية الكهربائية للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك و كبريتات الزنك.

الكلمات الدالة : الشرائح الرقيقة، أكسيد الزنك، كبريتات الزنك، الرش، المجهر الالكتروني الماسح، قطرات الرذاذ، مولارية، الخصائص الضوئية، الخصائص الكهربائية، التوتر السطحي.

Résumé

Ce travail de thèse porte sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces de l'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique. Notre objectif est de mener une étude compréhensive sur l'effet des paramètres de déposition (température du substrat et la nature des précurseurs (l'acétate de zinc et le nitrate de zinc) pour le ZnO et la molarité et la nature des précurseurs (le nitrate de zinc et le chlorure de zinc) pour le ZnS) sur les propriétés physiques des couches minces de l'oxyde de zinc et sulfure de zinc.

L'analyse de la diffraction des rayons X (XRD) a révélé qu'à basse température de substrat les films ZnO sont composés de nanocrystallites avec une orientation privilégiée selon la nature du précurseur ; ces orientations correspondent au plan (100) pour les films déposés avec l'acétate de zinc et (002) pour les films préparés avec le nitrate de zinc. Cependant, avec l'augmentation de la température de dépôt, l'orientation privilégiée disparaît. La cinétique de croissance est sensible à la température du substrat et à la nature des précurseurs. L'observation MEB suggère que la tension superficielle contrôle la forme de l'étalement des gouttelettes arrivant sur la surface chaude du substrat et par conséquent sur la microstructure des films.

Les films de ZnS ont une structure amorphe à la température 300°C quelque soit la nature du précurseur. La vitesse de croissance est sensible à la molarité et à la nature des précurseurs. Nous avons noté son augmentation avec la molarité du soufre pour les deux précurseurs. L'observation de la surface des couches par MEB ou par microscope optique montre que la surface devient dense et plus rugueuse en augmentant la molarité du soufre pour les deux précurseurs. Les valeurs de la rugosité RMS augmentent avec l'augmentation de la molarité du soufre pour les deux précurseurs. L'analyse des spectres de la transmittance optique dans la gamme de l'uv- visible nous a permis de déterminer le gap et le désordre des films de ZnS. La transparence dans nos films est supérieure à 70% pour les deux précurseurs et un décalage du seuil d'absorption vers le bleu avec la diminution de la molarité du soufre de 0,05 jusqu'à 0,02mol/l a été obtenu pour le chlorure de zinc.

Les mesures électriques ont été réalisées à l'aide de la technique des deux pointes ce qui nous a permis de déduire la conductivité des films Zn O et ZnS.

Mots clés : Couches Minces, ZnO, ZnS, Spray, molarité, propriétés optiques, propriétés électriques DRX, MEB, goutte impactant, la tension superficielle.