

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :

Série :

MEMOIRE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER

SPECIALITE : Sciences des matériaux

Titre :

Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique

PAR

Baghriche Lilie

Soutenu le : .. /.. /2006

SOMMAIRE

Introduction Générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Rappel bibliographique sur les couches minces ZnO et les techniques de dépôts

I.1. Introduction	6
I.2. techniques de déposition des couches minces	7
I.2.1. Evaporation.....	7
I.2.1.1. Définition.....	7
I.2.1.2. L'évaporation directe	8
I.2.1.3. L'évaporation réactive	8
I.2.1.4. Ablation laser.....	8
I.2.2. Pulvérisation cathodique	9
I.2.2.1. Définition	9
I.2.2.2. Mécanisme de la pulvérisation cathodique.....	11
I.2.2.3. Mécanisme physique.....	12
I.2.2.4. La pulvérisation DC.....	13
I.2.2.5. La pulvérisation Magnétron.....	13
I.2.2.6. La pulvérisation radiofréquence.....	14
I.2.2.7. La pulvérisation réactive.....	15
I.2.3. Spray ultrasonique.	16
I.2.3.1. Principe général du procédé Spray.....	16
I.2.3.2. Principe du procédé Spray Ultrasonique.....	18
I.2.4. Sol-gel	18
I.2.5. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	19
I.3. Les oxydes transparents conducteurs.....	19
I.4. L'oxyde de zinc.....	20
I.4.1. Le choix du ZnO.....	20
I.4.2. Différentes techniques d'élaboration de ZnO.....	20
I.4.2.1. L'évaporation réactive.....	21
I.4.2.2. Ablation laser.....	21
I.4.2.3. La pulvérisation magnétron.....	21

I.4.2.4. La pulvérisation radio fréquence	22
I.4.2.5. La pulvérisation réactive.....	22
I.4.2.6. Sol gel	22
I.4.2.7. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	23
I.4.3. Synthèse bibliographique des propriétés de ZnO.....	23
I.4.3.1. Propriétés cristallographiques.....	23
I.4.3.2. Propriétés optoélectriques.....	24
I.5. Influence du procédé sur les propriétés des couches ZnO.....	26
I.6. Application du ZnO.....	27
Références du premier chapitre.....	28

Chapitre II : Techniques Expérimentales

II.1. Introduction.....	33
II.2. La technique de pulvérisation réactive.....	33
II.2.1. Système de dépôt par pulvérisation réactive	33
II.2.1.1. La chambre de pulvérisation.....	33
II.2.1.2. Le groupe de pompage.....	33
II.2.1.3. Le système d'introduction des gaz.....	33
II.2.2. Les paramètres modulables.....	34
II.2.2.1. La pression de pulvérisation.....	34
II.2.2.2. Les gaz de pulvérisation.....	34
II.2.3. Expérimentation.....	34
II.2.3.1. Procédure de dépôt.....	34
II.3. La technique de Spray Ultrasonique.....	35
II.3.1. Montage expérimental utilisé.....	37
II.3.1.1. Élément du montage.....	37
II.3.2. Expérimentation.....	37
II.3.2.1. Choix du substrat de dépôt.....	37
II.3.2.2. Préparation des substrats.....	38
II.3.2.3. Préparation des solutions.....	38
II.3.2.4. Conditions expérimentales.....	38
II.3.2.5. Déposition des couches.....	39
II.4. Les méthodes de caractérisation	39

II.4.1. Mesure de l'épaisseur.....	40
II.4.1.1.La profilométrie (mesure mécanique).....	40
II.4.1.2. La méthode des franges d'interférence.....	40
II.4.2. Caractérisation optique.....	41
II.4.3. Mesure des propriétés électriques	44
II.4.4. Mesure des propriétés structurales.....	47
II.4.4.1.Diffraction des RX.....	47
II.4.4.2. Détermination des contraintes et de la taille des grains.....	48
Références du deuxième chapitre.....	50

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1. Couches ZnO déposées par pulvérisation réactive.....	52
III.1.1.Cinétique de croissance des films.....	52
III.1.2. Analyse structurale.....	53
III.1.3. Taille des grains.....	54
III.1.4. Contraintes.....	55
III.1.5. Propriétés optiques.....	58
III.1.5.1. Gap optique.....	60
III.1.6. Propriétés électriques.....	62
III.1.6.1. Mesure I-t.....	62
III.1.6.2. Conductivité à l'obscurité.....	63
III.2. Couches ZnO déposées par Spray Ultrasonique.....	65
III.2.1. Cinétique de croissance des films.....	65
III.2.2.Analyse structurale.....	68
III.2.3. Taille des grains.....	70
III.2.4. Propriétés optiques.....	70
III.2.4.1. Gap optique.....	73
III.2.5. Conductivité électrique.....	73
Références du troisième chapitre.....	75
Conclusion.....	77

I.1. Introduction

Les études portées sur les semi-conducteurs à base d' Oxydes transparents et de grande conductivité électrique ont attiré l'attention de nombreux chercheurs à cause de leurs diverses applications dans l'industrie de la microélectronique et l'optoélectronique [1]. Les matériaux, en Oxydes métalliques déposés en couches minces tels que l'Oxyde de Cadmium (CdO), l'Oxyde d'Indium (InO) sont connus depuis longtemps. En premier lieu ce sont les films de CdO qui étaient préparés par Badeker [2] en utilisant une oxydation thermique des couches de Cadmium obtenues par pulvérisation. Les couches de $100-200\text{\AA}$ d'épaisseurs qui sont à base des éléments comme Au, Ag, Cu, Fe,...etc. possèdent aussi des propriétés physiques similaires mais sont, en général, instables au cours du temps et subissent des dégradations. D'autre part, les revêtements des surfaces par les matériaux semi-conducteurs trouvent de larges champs d'applications à cause de leur stabilité et leur dureté qui sont nettement supérieures à celles des couches métalliques.

Parmi les matériaux II-VI qui présentent une importance technologique considérable compte tenu de leurs propriétés électriques et optiques on trouve, en particulier, les Oxydes transparents conducteurs (OTC ou TCO). Un bon OTC est défini par une forte conductivité électrique combinée avec un faible taux d'absorption dans le visible et une grande réflexion dans l'infrarouge. Les OTC les plus connus sont les Oxydes de Zinc, de Cadmium, d'Etain, d'Indium et de Gallium [1].

L'exigence de fabrication des dispositifs optoélectroniques telles que les cellules solaires [3], les afficheurs à cristaux liquides [4], les convertisseurs photo thermiques [5], les capteurs à gaz [6], les capteurs d'ondes acoustiques et les systèmes piézoélectriques [7-11],...etc. avec un faible coût et un rendement élevé nécessite un développement très efficace de la transparence des OTC et de leur conductivité. De tous les matériaux OTC étudiés ces dernières années l'Oxyde de Zinc (ZnO) a émergé comme l'un des matériaux binaires le plus intéressant. Ceci est dû à ses propriétés électriques et optiques très prometteuses : il est de nature non toxique et très abondant, possède une grande stabilité thermique [12,13], mécanique et chimique [9,13], stabilité dans une atmosphère en plasma d'hydrogène [14-17]. L'ensemble de ses caractéristiques avantageuses a fait de lui un matériau à prix réduit en comparaison à d'autres matériaux tels que ITO, Cd_2SnO_4 ou SnO_2 [18]. Dans ce qui suit; nous donnerons une description des diverses méthodes de dépôt des couches

minces et qui sera suivie d'une étude bibliographique sur les Oxydes transparents conducteurs, dont le ZnO fait partie.

I.2. Techniques de déposition des couches minces

Les techniques permettant de produire des matériaux en couches minces sont très nombreuses. L'histoire des machines et de la technologie de dépôt de matériaux en couches minces a beaucoup évolué depuis les années soixante. Cela peut s'expliquer par la croissance de la demande industrielle de matériaux en couches minces. Parallèlement à la variété des méthodes de dépôt, la nature des matériaux produits en couches minces ne fait que se multiplier : isolants, semi-conducteurs, carbures, polymères, supraconducteurs,..., leurs applications s'étendant sur plusieurs disciplines : microélectronique, optique, mécanique, chimie biomédical....[19]. En plus, le développement d'un grand nombre de techniques d'analyse des surfaces, et le contrôle de plus en plus précis des paramètres intervenant sur le dépôt ont favorisé le développement industriel de ces matériaux. Nous citons, ci-dessous, les techniques les plus connues :

- L'évaporation sous vide.
- La pulvérisation cathodique (sputtering).
- Spray ultrasonique.
- Ablation laser.
- Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD).
- Sol gel.

I.2.1. Evaporation

I.2.1.1 Définition

L'évaporation sous vide est une technique qui consiste à évaporer le matériau à déposer en le chauffant à une température supérieure à sa température de fusion [20]. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir [21] (Figure I.1). Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples, chauffage par effet joule à l'aide d'un filament réfractaire, par induction d'un champ magnétique, par bombardement électronique canon à électron et par laser [22].

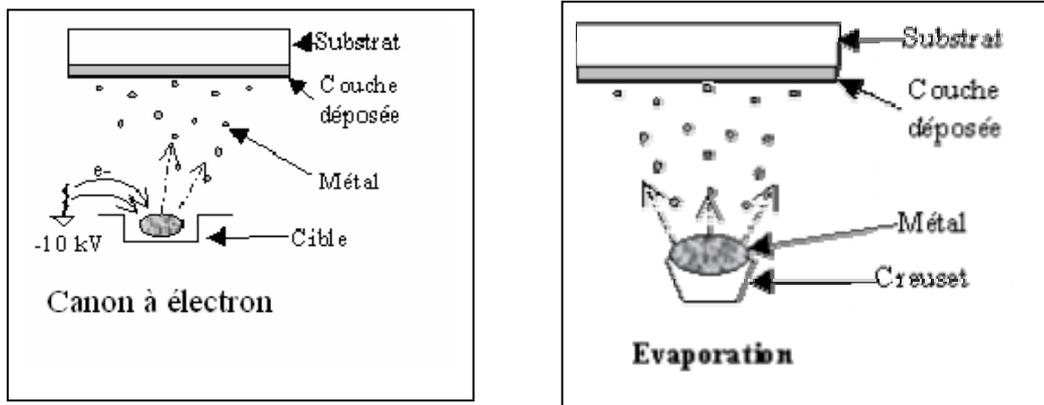


Figure I.1 : Schéma de principe de l'évaporation

I.2.1.2. L'évaporation directe à deux étapes

Les films de Zn sont déposés par évaporation directe de Zn sur des substrats de verre portés à 200°C . La pression dans la chambre est de l'ordre de 10^{-4}pa . Après le dépôt, les films seront oxydés dans un four thermique. Afin d'empêcher l'évaporation du Zn, on traite les échantillons avec un recuit par étapes comme suit : La première étape est effectuée dans une atmosphère à Oxygène ambiant à 300°C pendant $2h$. Elle sera suivie par les recuits, sous oxygène, suivant 600°C , 700°C , 800°C , 900°C , respectivement [23].

I.2.1.3. L'évaporation réactive

Le chauffage à haute température de l'évaporant formé du matériau composé provoque souvent une décomposition partielle ou totale de la molécule. On observe généralement dans la couche déposée une perte de l'élément le plus volatil surtout si celui-ci est un gaz à l'état pur (N_2 , O_2). Pour conserver la stœchiométrie, on doit compenser cette perte par l'évaporation réactive ; on introduisant l'élément déficitaire sous forme de gaz réactif dans l'enceinte d'évaporation. C'est le cas de nombreux Oxydes pour lesquels on peut introduire un flux d'Oxygène dont le débit et la pression doivent être ajustés en réaction d'oxydation qui se produit en général au niveau du substrat. Notons que la température du substrat joue un rôle très important dans le mécanisme de dépôt [24].

I.2.1.4. Ablation laser

Cette technique a été proposée par l'équipe de Bell Core [25] et rapidement appliquée par d'autres groupes. Il s'agit encore d'une évaporation sous vide, un faisceau laser de puissance élevée est envoyé sur une cible constituée du matériau que l'on veut déposer sur le substrat dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules de haute énergie cinétique

($>1eV$) sur un substrat. Un avantage considérable est de pouvoir utiliser des cibles de très petites dimensions, l'ablation se produisant sur une surface de quelques millimètres carrés.

En fait, le processus d'ablation-dépôt est plus complexe, puisqu'il se forme localement une plume de plasma (Figure I.2) [20].

La longueur d'onde du laser doit d'être compatible avec la bande d'absorption du matériau à évaporer.

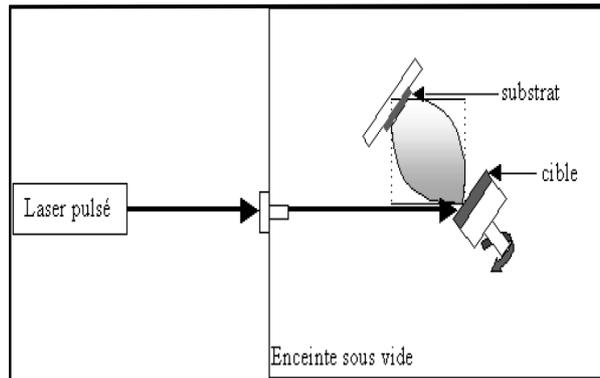


Figure I.2 : Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser

I.2.2. Pulvérisation cathodique

I.2.2.1. Définition

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous vide fonctionnant à froid, en plasma luminescent, dans un gaz maintenu à pression réduite. Cette technique permet le dépôt de tous types de matériaux, simples ou composés, réfractaires, conducteurs ou diélectriques sur tous types de substrats qui acceptent une mise sous vide et un léger échauffement ($60-70^{\circ}C$) [22].

La pulvérisation cathodique est un phénomène qui peut se définir comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible solide à cause de son bombardement par les atomes ionisés d'un gaz neutre. Le schéma de principe de la pulvérisation cathodique est présenté sur la figure I.3. Le transfert de ces atomes éjectés jusqu'au substrat où ils vont se déposer permet l'obtention d'une couche mince. Ce processus se déroule dans une enceinte à vide où l'on place la cible et le substrat [10], sous une pression de 10^{-3} à $10^{-1} torr$ selon les cas [26]. La cible est sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseurs et de dimensions sensiblement égale à celle de la pièce à recouvrir. Cette cible est fixée sur une électrode refroidit (la cathode). Une deuxième électrode (l'anode) est disposée parallèlement à la cible à une distance de quelque millimètres dont l'une forme le porte cible et l'autre forme le porte substrat qui est généralement maintenue à la masse. L'application d'une tension électrique variant de 500 à

5000volts sur la cible, produit une décharge électrique qui ionise un gaz rare (qui est généralement Ar) Il se crée autour de la cathode, à cause de la faible mobilité des ions dû à la différence d'inertie, un espace sombre appelé gaine cathodique, où règne un champ électrique important qui accélère les ions vers la cathode. Lorsque l'ion attiré par ce champ vient alors bombarder la cathode soit :

- Il peut être réfléchi (probablement il repart neutre),
- Il rencontre un électron et il devient neutre,
- Il peut causer l'éjection d'un électron. Ce phénomène est connu sous le nom d'émission d'électrons secondaires,
- Arracher un atome de la cible,
- Implantation ionique dans le réseau si l'ion est suffisamment énergétique.

Ces électrons qui sont les plus énergétiques dans le plasma sont responsables de l'ionisation des neutres, ils sont par conséquent vitaux pour le maintien du plasma [27-29].

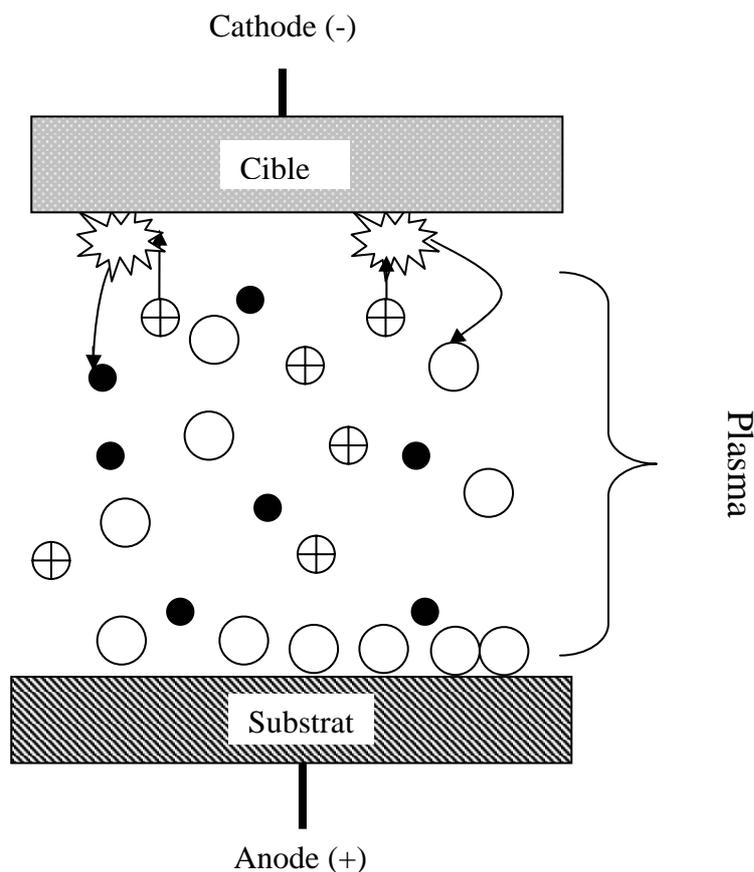


Figure I.3 : schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode
○ Atome pulvérisé ; ● électron (Emission secondaire) ; ⊕ Ion d'argon Ar⁺

Dans la pulvérisation cathodique nous distinguons la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive et il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) : courant continu (DC), ou radio fréquence (RF).

I.2.2.2. Mécanisme de la pulvérisation cathodique

De nombreuses hypothèses concernant le mécanisme de la pulvérisation cathodique ont été avancées. En réalité, aucune n'est totalement satisfaisante, toutefois on peut se baser sur les travaux de Wehner [30] qui prennent en compte les hypothèses suivantes :

- Le taux de la pulvérisation cathodique dépend de la masse des ions autant que de leur énergie, il est très sensible à l'angle d'incidence des ions de bombardement.
- Il existe un seuil d'énergie au-dessous duquel le phénomène de pulvérisation n'apparaît pas.
- Les atomes libérés par les mécanismes de pulvérisation ont une énergie supérieure à celle des atomes libérés par évaporation thermique sous vide.
- Les atomes pulvérisés à partir de cibles monocristallines proviennent des directions de plus grande densité atomique.
- Le taux de pulvérisation décroît à très haute énergie du fait de la pénétration plus profonde des ions incidents dans le réseau cristallin.
- Le taux d'émission d'électrons secondaire sous impact ionique est faible.
- Il n'y a pas de pulvérisation sous impact électronique excepté à très haute énergie.

De part ces mécanismes, nous pouvons quantifier le processus de pulvérisation en terme de rendement de pulvérisation quel l'on définit comme étant le nombre d'atomes éjectés par particules incidents, (principalement des atomes) [31].

$$S = \text{nombre d'atomes expulsés} / \text{nombre d'ions incidents}$$

Ce rendement va dépendre de :

- la nature de la cible,
- la nature des ions incidents (gaz rares de masse plus ou moins élevée ou gaz réactifs),
- l'énergie des ions incidents,
- l'angle d'incidence.

Il ne dépend pas de la température de la cible, ni du fait que les particules incidentes soient ionisées ou non.

Cette notion de rendement est extrêmement importante car elle permet de prévoir les vitesses de dépôts que l'on obtiendra pour un matériau cible donné.

I.2.2.3. Mécanisme physique

L'éjection d'atomes est un effet purement mécanique dû au choc des ions avec le réseau de la cible (Figure I.4).

Il se produit une espèce de sablage à l'échelle atomique. On communique aux atomes du matériau une énergie mécanique par transfert de la quantité de mouvement de l'ion incident attiré par la cible.

Ce phénomène à l'échelle atomique, est comparable au choc entre deux boules de billard, l'une est l'ion incident bombardant le matériau, l'autre l'un des atomes du solide que l'ion va rencontrer.

Cet atome va communiquer sa quantité de mouvement aux atomes environnants et ainsi de proche en proche, jusqu'à éjecter les atomes de surface.

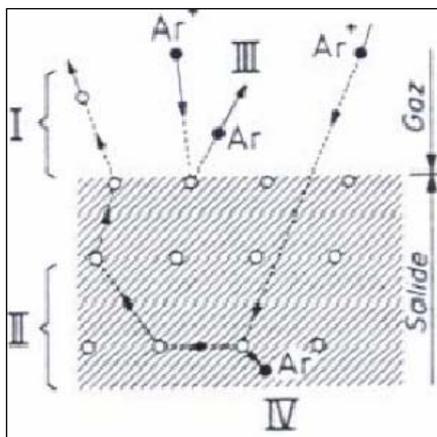
Ce mécanisme entraîne trois caractéristiques importantes :

Le processus étant purement mécanique, on peut donc le monter dans toutes les positions, ou lui donner une forme adaptée à celle du substrat.

Dans la pratique, la cible s'échauffe du fait du bombardement ionique. On est obligé de la refroidir car une forte proportion de l'énergie des ions se transforme en chaleur.

Le caractère mécanique du processus d'éjection fait qu'un matériau cible composé de plusieurs éléments se pulvérise aussi bien qu'un corps simple.

L'énergie des particules pulvérisées est en moyenne de 1 à 10eV, ce qui correspond à des températures d'évaporation supérieures à 1000°C [26].



- I- Expulsion d'atomes
- II-Collision ion atome et transfert de quantité de mouvement avec échauffement
- III-Rebondissement d'ions, expulsion d'atomes gazeux
- IV-Absorption d'ions gazeux

Figure I.4 : Schéma du mécanisme physique de la pulvérisation cathodique.

I.2.2.4. La pulvérisation DC

Un dispositif de pulvérisation cathodique diode D.C est décrit sur la Figure I.5. La cathode, sur laquelle le matériau à pulvériser est fixé, est reliée au pôle négatif d'un générateur de tension continue de quelques kilovolts. L'anode sur laquelle se trouve le substrat, est reliée à la masse. Cette méthode est généralement utilisée pour des dépôts métalliques ou semi-conducteurs. Au cours du dépôt, la cible se charge positivement sous l'impact des ions positifs, et si cette dernière est isolante, la charge positive qui y apparaît ne peut s'écouler. Par conséquent le plasma s'éteint et le dépôt ne peut se produire [28,32].

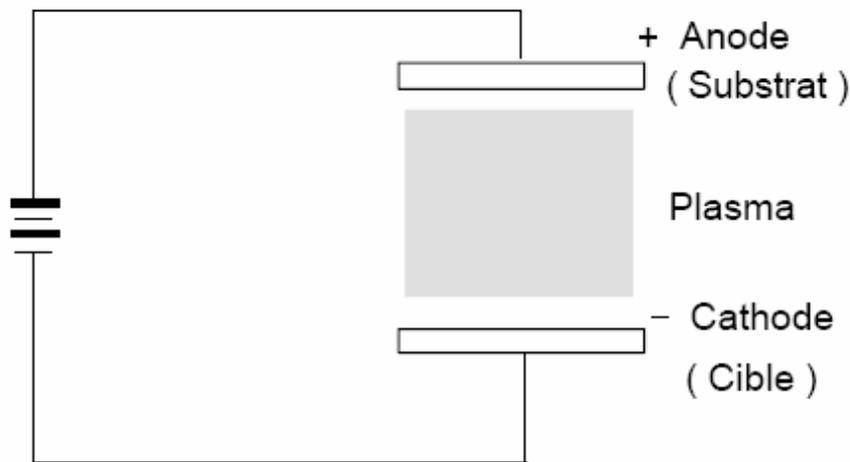


Figure I.5 : Le système de pulvérisation de type diode.

I.2.2.5. La pulvérisation Magnétron

La décharge électrique continue DC est obtenue par application d'une tension continue V sur l'électrode qui crée un champ électrique (Figure I.6-a). On superpose perpendiculairement au champ électrique un champ magnétique B , c'est à dire parallèle à la cathode et très près de celui-ci (en pratique, ceci est réalisé en plaçant des aimants permanents sous la cible) ; La cathode magnétron existe sous deux formes principales planes (rectangulaires ou rondes) et cylindriques.

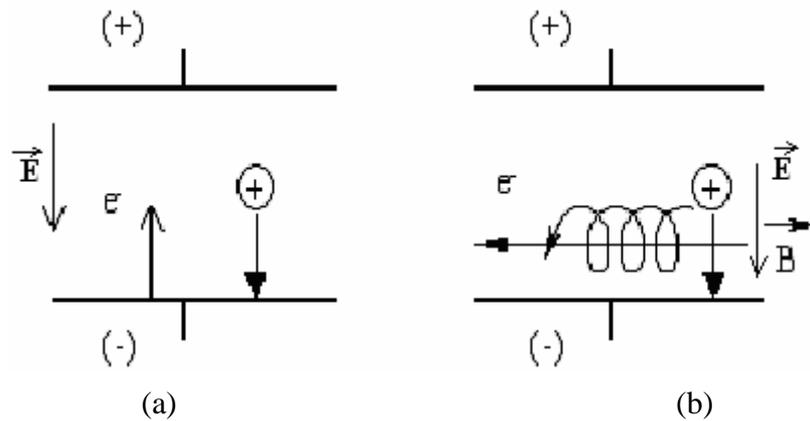


Figure I.6 : Système de pulvérisation

(a) DC, (b) DC magnétron.

La combinaison des deux oblige les électrons à se déplacer dans une direction qui à la fois perpendiculaire au champ électrique et au champ magnétique, selon des trajectoires cycloïdaux ou spiroïdaux (Figure I.6-b). Ce qui provoque plus de collisions entre les électrons et les molécules d'argon et augmente le taux d'ionisation au voisinage de la cible. Le champ magnétique confine le plasma ce qui a pour conséquence une augmentation de la densité de courant sur la cathode ce qui permet d'obtenir des vitesses de pulvérisation élevées à des pressions assez basses [27,33].

La pulvérisation magnétron est la méthode la plus utilisée au niveau industriel car elle permet d'obtenir des vitesses de pulvérisation importantes, une meilleure uniformité des dépôts et une bonne reproductibilité.

I.2.2.6. Pulvérisation radiofréquence

Dans la pulvérisation radiofréquence on remplace le champ électrique continu par un champ électrique alternatif à haute fréquence ($13.56MHz$) pour mieux contrôler les phénomènes de polarisation du substrat [34] (FigureI.7).

Lors de l'alternance négative de la tension appliquée les ions sont attirés vers la cathode et au cours de l'alternance positive suivante, ce sont les électrons qui vont être attirés à leurs tours vers la cible, neutralisant ainsi sa charge positive [27,35]. Par conséquent l'intérêt de l'emploi d'une tension $13.56MHz$ réside dans le fait que grâce à la différence de mobilité entre les ions et les électrons une auto polarisation négative va se développer sur la surface isolante en contact avec le plasma lorsque l'on doit déposer un isolant.

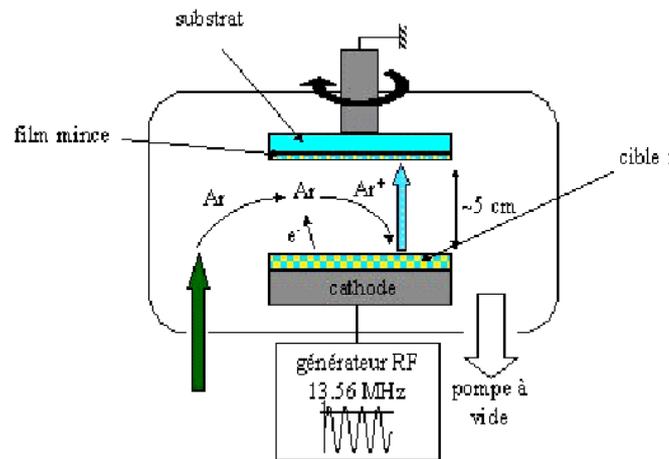


Figure I.7 : Pulvérisation radiofréquence

De ce fait, on va pouvoir déposer des matériaux isolants sans accumulation de charge sur la surface de la cible. De cette façon on évite le problème rencontré dans le cas d'une cible isolante en pulvérisation DC. Donc l'avantage essentiel de ce procédé est de permettre la pulvérisation de n'importe quel matériau, qu'il soit conducteur ou isolant [10].

1.2.2.7. Pulvérisation réactive

Cette technique procède de la pulvérisation d'une cible solide dans un gaz chimiquement actif. Elle consiste à introduire un gaz réactif par exemple de l'Oxygène ou de l'azote dans l'enceinte de pulvérisation en plus du gaz inerte Ar. On peut faire la pulvérisation soit dans le gaz actif à l'état pur, soit on introduit un pourcentage bien déterminé de gaz actif avec l'argon. Les conditions de la réaction dépendront alors très fortement de la pression partielle du gaz actif ; un contrôle très rigoureux de cette pression s'impose par conséquent, lors de l'utilisation de ce procédé. Le matériau déposé est alors un composé du gaz réactif et des éléments pulvérisés, c'est-à-dire il se produit sur la surface de la cible, une réaction chimique entre le matériau de l'électrode et les molécules du gaz réactif. La composition des couches est ajustée à partir du flux du gaz réactif. Quand ce flux est faible, le gaz réactif est entièrement consommé par la réaction avec les atomes pulvérisés. Mais lorsque la quantité injectée est plus élevée, ce gaz réagit avec les atomes de la cible et modifie les conditions de dépôt car la nature de la cible change. Dans le cas de dépôt de silicium en présence d'un fort taux d'Oxygène dans l'enceinte, la cible s'oxydera (target poisoning)[26,29] ce qui réduit considérablement le taux de pulvérisation.

Les avantages de la pulvérisation réactive sont :

- La possibilité de déposer des couches et de nombreux composés complexes à partir de cible métallique.
- Le dépôt de couches de composition variable en faisant varier le pourcentage de gaz réactif.

Le principal inconvénient de la pulvérisation réactive est sa complexité. En effet des réactions peuvent se produire sur la surface de la cible, à la suite de quoi le matériau réagi est pulvérisé. Elles peuvent également se produire en phase gazeuse pendant le transport des atomes éjectés et sur la surface du substrat. Lorsqu'on pulvérise avec un mélange argon-gaz réactif, les caractéristiques de la couche et le pourcentage de gaz réactif injecté sont, en général, largement non linéaires [26].

I.2.3. Spray ultrasonique

I.2.3.1. Principe général du procédé spray

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [35]. L'expérience peut être réalisée à l'air [26], et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de *50 Torr* [36].

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

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

a- 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 stoechiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives [37].

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

pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique) [38-39].

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 [37].

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution.

Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [36].

b- Génération des gouttelettes (transport)

La taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être déterminé à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs [35-37].

Concernant l'atomiseur ou de la manière identique à la production des gouttelettes et leurs dispersion dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples : pneumatique (l'air est le gaz vecteur) [12,18], ultrasonique [39], par gravitation [36], 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, tel que O_2 pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote N_2 ou un gaz inerte est employé pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N_2 et H_2 est employé en tant que gaz porteur [38].

c- Réaction chimique sur le substrat (dépôt)

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (*200-600°C*), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette

évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [40].

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

I.2.3.2.Principe du procédé Spray ultrasonique

Une solution contenant les différents constituants du composé est pulvérisée par un générateur à ultrasons de 40 KHz qui permet la transformation de la solution au niveau du nozzle en un jet de gouttelettes très fines de $40\mu\text{m}$ sur des substrats qui sont disposés sur un porte substrat chauffé à une température comprise entre 250 et 400°C qui permet l'activation de la réaction chimique. A ces températures, certains produits de la réaction seront immédiatement éliminés (des éléments volatiles), il ne reste que le composé à former (Oxyde de Zinc) qui se dépose sur le substrat.

I.2.4. Sol –gel

Le principe de base du procédé sol gel (correspondant à l'abréviation de «solution gélification») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante [41].

Les techniques de spin-coating et de dip-coating sont les plus connues et les plus utilisées. Pour le dip-coating, ou trempé : moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante.

Le procédé de spin-coating ou centrifugation consiste à verser le sol ou le gel par centrifugation sur un substrat mis en rotation par une tournette à vitesse élevée (plusieurs milliers de tours par minute). Généralement, ce procédé est décrit par quatre étapes. Tout d'abord, un excès de sol est déposé sur le substrat immobile. Puis le substrat est mis en rotation et le liquide s'étale. L'excès de liquide déposé est éjecté par la force centrifuge. Enfin, les solvants s'évaporent et le gel se forme [42,43].

Les couches minces de ZnO étudié dans le cadre de ce travail ont été réalisées en utilisant la méthode de pulvérisation réactive et spray ultrasonique.

I.2.5. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur permet de réaliser des dépôts à partir des précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat chauffé. Les précurseurs utilisés sont des organométalliques tels que des acétylacétonates ou dipivaloylméthanate. 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.8).

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 [24, 44,45].

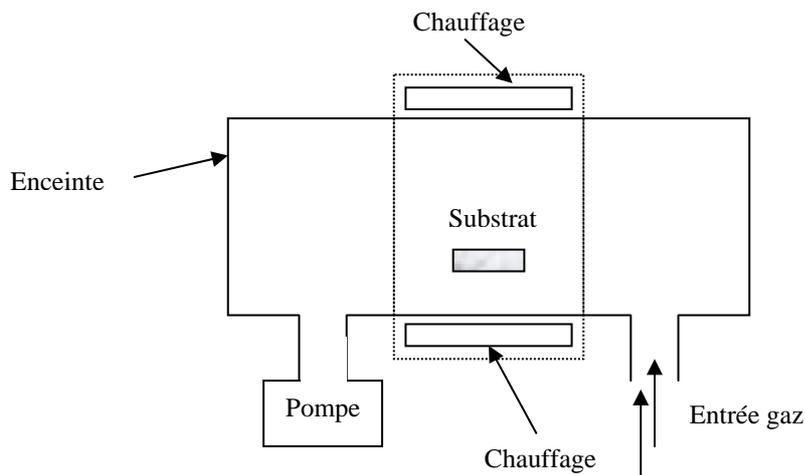


Figure I.8 : schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD

I.3. Les Oxydes transparents conducteurs

Il existe une famille d'Oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de types n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'Oxyde, soit par un dopage approprié [46]. On appelle ces Oxydes des Oxydes transparents conducteurs (TCO). Un excellent TCO est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée, par exemple, elles dépendent de la taille des grains, qui usuellement croit avec l'épaisseur du film [26]. Ces TCO

possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est à dire que leur niveau de fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voire même à l'intérieur de cette bande, pour les TCO fortement dopés. Cela signifie que la bande de conduction est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. Couramment, les Oxydes sont dopés par un métal. Cependant ce dopant métallique n'est actif que lorsqu'il se substitue au métal primaire. La bande de conduction est alors, fortement perturbée par chaque atome dopant, la diffusion des électrons de conduction est alors accrue, et la mobilité et en conséquence la conduction chute. C'est pourquoi certains Oxydes sont dopés avec du fluor qui lorsqu'il se substitue à l'oxygène, engendre une perturbation de la bande de valence, ce qui minimise la diffusion des électrons. De plus le gap élevé des TCO ($>3\text{eV}$) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce gap, et donc les rends transparents à la lumière visible.

Les principaux TCO utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps le SnO_2 et l'ITO. Depuis les années quatre-vingt, un troisième TCO est de plus en plus utilisé pour ces applications, c'est l'Oxyde de Zinc ZnO [47]. Ce dernier TCO constitue le point central de ce travail.

I.4. L'Oxyde de Zinc

I.4.1. Le choix du ZnO

L'Oxyde de Zinc a émergé en tant que matériau le plus prometteur. Ceci est dû à ses propriétés optiques et électriques, sa stabilité thermique et chimique très élevée, sa non toxicité ainsi que son abondance dans la nature qui ont fait de lui un matériau à prix réduit (contrairement, par exemple à l'ITO). De plus, il présente un gap de 3.3eV et un état excitonique avec une énergie de liaison de 60meV ce qui permet une suffisante émission de l'UV [23,48].

Par ailleurs, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, est beaucoup plus stable que le SnO_2 et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma [47]. Comme les couches de silicium sont, dans beaucoup de cas, déposées sur la couche de TCO, celles-ci est donc obligatoirement exposées à ce genre de plasma.

I.4.2. Différentes techniques d'élaboration de ZnO

La réalisation de couches minces de ZnO nécessite la maîtrise et le contrôle de leur élaboration. Le choix d'une méthode de dépôt fait intervenir plusieurs critères [49] :

- 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,
 - La qualité cristalline de la densité des couches,
 - L'adhérence du dépôt sur le substrat,
- Enfin, la reproductibilité et le coût de réalisation.

I.4.2.1. L'évaporation réactive

Le Zinc est fourni par évaporation directe à une température de (450-550 °C) mais l'Oxygène est introduit dans l'enceinte de dépôt, préalablement vidée jusqu'à 3.10^{-3} mbar, grâce à un système de pompage. L'ionisation des espèces réactives est provoquée par une décharge électrique de puissance. La distance inter électrodes est de 3 cm [24].

I.4.2.2. Ablation laser

D'après les références [13,50], un faisceau laser eximère KrF ($\lambda = 248nm$, $\tau = 25ns$), d'une densité d'énergie maintenue à $1 J/cm^2$ irradie la cible qui est composé d'une poudre de ZnO de grande pureté (~99%); la distance cible-substrat est maintenue à 5cm. Avant l'introduction de O₂; le vide, réalisé à l'aide d'une pompe turbo moléculaire, est de l'ordre de $10^{-6} torr$. La fréquence d'ablation du matériau par le laser est de 5 Hz pour un temps d'exposition de 30min. Au cours du dépôt, la température du substrat peut atteindre 750°C tandis que la pression du gaz ambiant (Oxygène) est de l'ordre de 1 à 2 mtorr.

I.4.2.3. La pulvérisation magnétron

Dans le cas particulier d'élaboration de couches de ZnO, on utilise une cible de Zinc, l'atmosphère dans laquelle s'effectue de pulvérisation doit être à 100 % d'Oxygène. Ce dernier s'associe, après la pulvérisation, aux atomes de Zinc pour former les molécules de ZnO. La pression durant la déposition est de 8.10^{-3} mbar, tandis que le vide préliminaire dans l'enceinte est de l'ordre de 5.10^{-7} mbar [33].

I.4.2.4. La pulvérisation radio fréquence

Dans une atmosphère d'Argon, on utilise une cible de ZnO. La pression durant la déposition est variée aux alentours de 8.10^{-3} mbar ; le vide de l'enceinte est de l'ordre de 10^{-6} mbar [8].

I.4.2.5. La pulvérisation réactive

En utilisant une cible de Zinc dans un plasma d'argon et d'Oxygène avec une composition égale à (50:1). L'Oxygène s'associe au Zinc pour former des molécules de ZnO. Le champ électrique d.c est de $6.5KV$ avec un courant de 50 à 60 mA. La distance cible-substrat est de 3 cm et une pression, durant la déposition, égale à 3.10^{-3} Torr. Dans certains cas, un flux d'Oxygène peut être introduit dans le réacteur pour moduler la stoechiométrie des films déposés.

I.4.2.6. Sol gel

Une solution d'Acétyle Acétonate de Zinc ($0.05M$) diluée dans l'Acétyle Acétone ($0.5M$) à $50^{\circ}C$. L'addition de diéthylamine (0.07) est, d'une part, nécessaire pour compléter la dissolution d'acétyle acétonate dans l'acétyle acétonate et, d'autre part, pour maintenir la stabilité de solution durant une période de temps étendue. Le sol s'est avéré fortement sensible à l'eau, pour cela il est stocké dans un récipient hermétique de polypropylène. La récupération du sol pour le dépôt de la couche mince passe par le processus suivant : le sol (environ $1.1M/l$), dilué jusqu'à $0.45M/l$ avec de l'acétyle d'acétone se fait tourner, pendant 5 secondes, sur un substrat ayant une vitesse de rotation de 2500 tr/min [51]. Le résultat de cette dernière étape est la formation du gel. Juste après le dépôt et pour éliminer les produits organiques, les films seront directement insérés, pendant 5 minutes, dans un four préchauffé à $400^{\circ}C$. Un tel chauffage rapide rapporte la microstructure homogène et réduit la possibilité de formation de toute phase intermédiaire métastable. Pour obtenir les films, le gel et les cycles de séchage sont répétés. Enfin, un processus de recuits des films à l'air et aux températures s'étendant de 650 à $800^{\circ}C$ [52].

Le cycle comprenant les étapes : tirage ou centrifugation → séchage → recuit ; peut être répété plusieurs fois pour l'obtention d'un film final multicouches.

I.4.2.8. Dépôt chimique en phase vapeur CVD

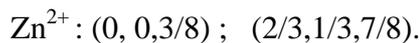
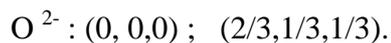
Les films ont été préparés à une température du substrat de $500^{\circ}C$ en employant N_2 en tant que gaz porteur. L'Acétyle Acétonate de Zinc, a été employé comme matériau de source.

Les composés de la source ont été vaporisés et transportés avec de l'azote vers un bec de type fente ($0.5m*20m$). Le mélange gazeux constitué d'Azote et d'élément de la source est éjecté, sous la pression atmosphérique, du bec sur le substrat. Le débit du gaz porteur N_2 $1.6 dm^3/min$; la température d'évaporation est égale à $T=115^\circ C$ tandis que bec substrat est fixée à $2 cm$ [53].

I.4.3. Synthèse bibliographique des propriétés de ZnO

I.4.3.1. Propriétés cristallographiques

L'Oxyde de Zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Du point de vue cristallographique le ZnO peut exister sous trois types de structures différentes, selon les conditions d'élaborations. La première est la structure hexagonale stable dans les conditions normales, la seconde est la structure cubique, qui est instable est qui apparaît sous des pressions élevées [54], la troisième c'est la structure Rock Salt qui apparaît sous des pressions très élevées. Par conséquent le ZnO cristallise selon la structure la plus stable ; c'est à dire la structure wurtzite (Figure I.10); dans laquelle les ions d'Oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact [55,56], et où les Zinc occupants la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène. Il est anisotrope dont l'axe préférentiel de croissance cristalline est l'axe C. Les valeurs des paramètres de la maille dans les conditions ordinaires de pression sont $a=3.2497\text{Å}$ et $c=5.2042\text{Å}$ [57]. La distance entre les proches voisins dans la direction c est plus petite que pour les autres voisins. Tous les atomes de ZnO ont la coordination tétraédrique avec quatre voisins les plus proches de l'opposé type [57]. En fait, l'atome de Zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0.114° dans une direction parallèle à l'axe c. La structure de wurtzite peut être décrite en tant que deux réseaux HC qui sont insérés l'un dans l'autre. Le réseau d'Oxygène est déplacé d'une fraction de 0.38 de la taille d'une cellule d'unité dans la direction c. Ce déplacement est effectué par rapport au réseau Zn [57]. La structure wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont :



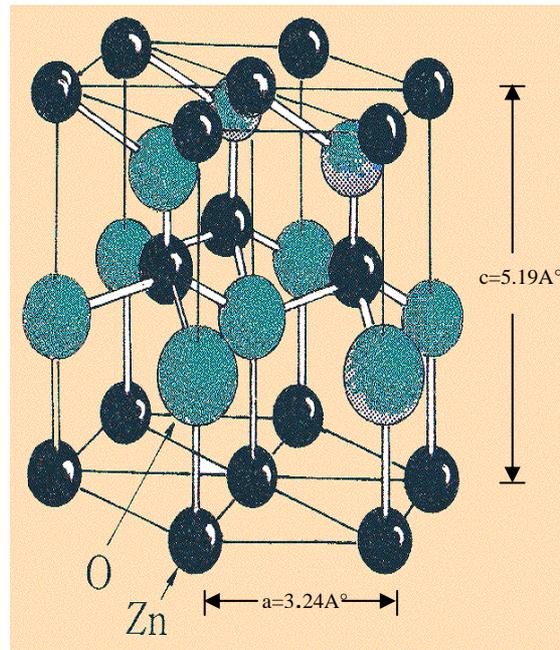


Figure I.10 : Structure wurtzite de ZnO

En effet, les atomes de Zinc et d'Oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal [58], laissant des espaces vides de rayon 0.95Å . 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, liés aux phénomènes de semi conductivités, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés chimiques du solide [59].

I.4.3.2. Propriétés optoélectriques

Le ZnO est un semi-conducteur dégénéré de type n, due à un excès de Zinc en position interstitielle [57,60], du groupe $A^{IV}B^{II}$ et à large gap direct. Ce dernier peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3.30eV et 3.39eV [61,62]. Ses propriétés électriques peuvent être largement modifiées par traitement thermique sous air ou sous Oxygène (recuit à haute température) ou par dopage [63] :

- Soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction de Zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'Oxygène [64] ;

- Soit en substituant des atomes de Zinc ou d'Oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente : par des atomes trivalents, si l'on veut augmenter la conductivité ou par des atomes monovalents, si l'on veut la réduire. Ce dopage modifie également ses propriétés optiques [65,66]. L'efficacité de l'élément du dopant dépend de son électronégativité et la différence entre son rayon ionique et celui du Zinc.

Il est intéressant de noter ici que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn [67]. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'adsorption d'Oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent.

En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi-conductivité de type p. Les taux de dopages obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/ cm^3), permettant d'atteindre des résistivités faibles qui peuvent s'étendre jusqu'à $10^{-4} \Omega.\text{cm}$ selon le mode de *déposition* [68] et une transmittance supérieure à 83% dans le spectre visible.

En général 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 défaut dans la structure). La déviation à la stœchiométrie peut être due aux lacunes d'anions [69] ou à un excès de cations en position interstitielle [70]. La nature exacte des défauts de structures dans la plus part des cas est encore incertaine.

Dans le tableau ci-dessous, nous avons récapitulé l'ensemble des caractéristiques physico-chimiques de ZnO.

Tableau I.1 : Caractéristiques physico-chimique de ZnO [14,65].

<i>Nom chimique</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>Couleur</i>	<i>Structure cristallographique</i>	<i>Masse moléculaire (g/mol)</i>	<i>Densité (g/cm^3)</i>	<i>Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$)</i>	<i>Energie de liaison excitonique (meV)</i>
<i>Oxyde de Zinc</i>	<i>ZnO</i>	<i>blanc</i>	<i>Hexagonal Wurtzite</i>	<i>81.389</i>	<i>5.642</i>	<i>1975</i>	<i>60</i>

I.5. Influence du procédé sur les propriétés des couches ZnO

Sur le tableau ci –dessous, nous résumerons les caractéristiques de ZnO obtenues selon les différentes méthodes en indiquant la température du substrat nécessaire et l'épaisseur.

Tableau I.2 : Propriétés typiques de ZnO élaboré avec différentes méthodes.

<i>Procédé</i>		<i>Température de substrat (°C)</i>	<i>Epaisseur (μm)</i>	<i>Transmission (%)</i>	<i>Résistivité ρ(Ω-cm)</i>	<i>La bande interdite E_g(eV)</i>
<i>Ablation laser</i>		<i>25-750</i>	<i>0.3-0.5</i>	<i>80-90</i>		<i>3.25-3.3</i>
<i>Sol-gel</i>		<i>500-800</i>	<i>0.25</i>	<i>80-90</i>	<i>3.8</i>	<i>~3,25</i>
<i>CVD</i>		<i>500</i>	<i>~0.3</i>	<i>>80</i>	<i>-</i>	<i>-</i>
<i>Pulvérisation</i>	<i>Magnétron DC</i>	<i>25-400</i>	<i>1</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>-</i>
	<i>Magnétron RF</i>	<i>80-160</i>	<i>1</i>	<i>-</i>	<i>10⁻³-10⁻⁴</i>	<i>-</i>
	<i>pulvérisation réactive D.C</i>	<i>50-60</i>	<i>0.05-0.2</i>	<i>-</i>		<i>-</i>
<i>Evaporation réactive</i>		<i>20-80</i>	<i>1</i>	<i>80</i>	<i>6.10⁻⁴ -10⁻⁶</i>	
<i>Evaporation directe</i>		<i>200</i>	<i>0</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>3.32-3.37</i>

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 [12]. 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. C'est dans ce contexte que se situe notre travail de recherche et qui consiste à mettre au point un banc d'élaboration de couches minces utilisant la procédure de spray ultrasonique et la pulvérisation réactive et à effectuer des dépôts de couches de ZnO pour montrer la fiabilité du

banc expérimental et établir ses caractéristiques importantes en vue de l'optimiser. Pour valider tout cela, il est donc nécessaire de caractériser les couches obtenues.

I. 6. Application du ZnO

Parmi les multiples applications de ce matériau dans les dispositifs optoélectroniques nous citons :

- Cellules solaires (les électrodes transparentes) [34, 71, 72, 73,74].
- Les media acousto-optiques et les varistances [75,76].
- Détecteurs de gaz (les senseurs de gaz conducteurs) [8, 11,39].
- Guide d'ondes optiques [77].
- Protecteur de pression [78,79].
- Oscillateurs ultrasoniques et transducteurs piézoélectriques [79].
- Détecteurs dans le laser à (UV) et les photos détectrices [13].
- Des couches transparentes et antiréflexives [80].
- Les cellules photo électrochimiques et les dispositifs d'affichage [5, 9,81].

Références du premier chapitre

- [1] T. Ait Ahcene, Thèse de magister, Université de Constantine.
- [2] K. Badeker . 1907 Ann. Phys. (Leipzig) 22-749.
- [3] L. A. Goodman, RCA Rev. 1974; 35:613.
- [4] C. M. Lampert. Sol. Energy Mater. 1981, 6:1.
- [5] K. L. Chopra. S. Major, D.K. Panday, Thin Solid Films 1983, 102:1.
- [6] H. J. Michel., H. Leiste., K.D. Schiee-baiim., J. Halbritler. Appl.Surf.Sci. (1998), 126:57.
- [7] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado, Thin Solid Films 426 (2003) 68-7.
- [8] 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.
- [9] C. H. Lee, L. Y. Lin, Thin Solid films, App. Surf .Sci. 92 (1996) 163-166.
- [10] G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université, Montpellier II, France, (2002).
- [11] J. L. Deschanvres, B. Bochu et J. C. Joubert, J.Phy.I. III France 4, (1994)1243-1251.
- [12] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, App. Surf. Sci. 167 (2000) 243-246.
- [13] J. Mass, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, Materials Science and Engineering B103 (2003) 9-15.
- [14] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Material Chemistry and Physics 80 (2003) 438-445.
- [15] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwal. Solar Energy Materials & solar cell.
- [16] J. Song, I-Jun Park and Kyung-Hoon Yoon, Journal of the Korean Physical Society, (1996) pp. 219-224.
- [17] J. L. Van Heerden, R.Swanepoel, Thin Solid Films 299 (1997) 72-77.
- [18] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, Materials Letters 57 (2002)573-579.
- [19] Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [20] Yan-mei Jiang, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud (1992).
- [21] L. Tomasini (Sollac, Groupe Usinor), La Revue de Métallurgie-CIT (2001).
- [22] A. Benzagouta, Thèse de doctorat, Université de Constantine (2004).
- [23] S. J. Chen, J.G.Ma, D.X. Zhao, Z.Z. Zhi, Y.M. lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fa Journal of Crystal Growth 240 (2002) 467-472.

- [24] J. Jacque Bessot, S. Audisio, Techniques de l'ingénieur; traitement de surface M5, 4- (1989), 1655-1660
- [25] D. Dijkkamp, Y. H. Min-Lee et W.L.Mc, Appl. Phys.Lett.51, (1987) 619.
- [26] D. Vaufrey, Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512 ; (2003).
- [27] www.librecours.org/document/4/402.pdf.
- [28] M. S. Aida. Cours post graduation (2004).
- [29] S. Zerkout, Thèse de doctorat, Université de Constantine.
- [30] G. K.Wehner, Phys.Rev. (1971) pp.690.
- [31] C. Pedoussat, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse, (1999).
- [32] A. Zozime, thèse (Orsay/Villetaneuse, 1977) pp. 3.
- [33] De la torre Y Ramos J. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, (2003).
- [34] F-Josef Haug, Thesis of doctorat, Swiss Federal Institute of technologie Zurich (2001).
- [35] I. Wuled Lengooro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, Jpn. J. Appl. Phys.(1998) pp. L 288–L 290.
- [36] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000-1156. IEEE (1991).
- [37] K. Okuyama, I.Wuled Lenggorro, Chemical Engineering Science 58(2003)537-547
- [38] R. Schroeder, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, (2001).
- [39] S. Roy and S. Basu, Bull. Mater. Sci., (2002) 513–515.
- [40] B. Corea-Lozano, Ch. Comminellis, A. De battisti, Journal of applied electrochemistry (1996), 83-89.
- [41] S. Rabaste, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, (2000).
- [42] S. Liebus. Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2003).
- [43] P. Jenouvrier, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, (2003).
- [44] J. Whao, K. H. Dahmen, H. Omarcy, L. M. Tonge, T. J. Marks, B. W. Wessels, C. r. kannewurf, Appl.Phys.Lett 53,1750(1988).
- [45] M. Guilloux-Viry, Thèse de doctorat, Université de Rennes I, (1991).
- [46] M K Jayaraj. A. Antony and M. Ramachandran, Bull. Mater. Sci., (2002), pp. 227–230.
- [47] S. Faÿ, Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2003).
- [48] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F. BrazFernandes, P. Vilarinho, R. Martins Vaccum 64(2002) 281-285.
- [49] K. Ellmer. J. App. Phys, 33 (2000) R17-R-32.

- [50] I. Ozerov, D. Nelson, A.V. Bulgakov, W. Marine, M. Sentis, *Applied Surface Science* 212–213 (2003) 349–352.
- [51] Catalogue, Centre de transfert de technologies céramique, page 43.
- [52] S. B. Majumder, M. Jain, P. S. Dobal, R.S. Katiyar, *Materials Science and Engineering B103* (2003) 16-25.
- [53] J. Nishino, Shigeo Ohshio, and Kiichiro Kamata, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 [12] (1992).3469-72.
- [54] J. D. H. Donnay and Helen.M.Ondik, *Crystal data. Inorganic Compounds*, Vol 2,3^{ème} edition JCPOS (1973).
Inter Science Publishers, INC.New York (1960) 19.
- [55] R. W. G.Wyckoff, *Crystal Structures*,
- [56] N. Ho Kim and H. Woo Kim, *Materials Letters*, 58 (2004)938.
- [57] M. Johan . Carlsson,. Thesis for the degree of Doctor, Chalmers University of Technology and Goteborg University, Sweden.2002.
- [58] J. Joussot-Dubien, *Nouveau Traité de ChimieMinérale*, Masson&Cie. Paris 1962.
- [59] A. F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, *Phys.Rev.B* 61(2000)1501.
- [60] G. K. Bhaumik, A. K. Nath, S. Basu, *Materials Science and Engineering B52* (1998) 25-31.
- [61] M. Rebien, W. Henrion, M. Bar, Ch-H.Fischer, *App.Phys.Lett*;80 (2002)3518.
- [62] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu. T. Z. Fahidy, *J.Phys.D Appl.Phy*;31(1998).
- [63] K. T. Ramakrishna Reddy, T.B.S. Reddy, I. Forbes, R.W. Miles, *Surf. and Coat. Techn.* 151-152 (2002) 110-113.
- [64] B. Boudjema.Thèse de doctorat 3^{ème} cycle, université de Claude-Bernard-Lyon1 (1983).
- [65] M.de la L. Olevra, A. Maldonado, R. Asomoza, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 73 (2002) 425-433.
- [66] F. Paraguay D., J. Morales, W. Estrada L.,E. Andrade, M. Miki-Yoshida, *Thin Solid Films* 366 (2000) 16-27.
- [67] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro,T. Moriga, I. Nakabayashi, *Thin solid Films*, 386(2001)267.
- [68] T. L. Chu, S. S. Chu, *Solid-State Electronics*,38(1995)5.
- [69] Z. Sekkal, *Atomeset liaison chimique*, edition OPU,(1988).
- [70] 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.
- [71] J. Kündig, Thèse doctorat, Lausanne, EPFL, (2003).

- [72] T. Pisarkiewicz, H. Jankowski, E. Schabowska-Osiowska, and L.J. Maksymowicz, *Opto-Electronics Review* 11(4), (2003) 297–304.
- [73] M. Kemell, Thesis of doctorat, University of Helsinki, Finland, 2003.
- [74] I. Hengel, A. Neisser, R. Klenk, M. Ch. Lux-Steiner, *Thin Solid Films* 361-362(2000) 458-462.
- [75] S. Roschier, Thesis of Doctorat, Helsinki University of Technology (Espoo, Finland) on the 2002.
- [76] Elfwing, thesis of doctorat, *Acta Universtatis Upsaliensis*, Uppsala (2002).
- [77] H. Takikawa, K. Kimuro, *Thin Solid Films* 74 (2000) 377.
- [78] X. Wang, W. P. Careg, S. Yee, *Sensors Actuators B28* (1995).
- [79] M. Krunks, Enn Mellikov, *Thin Solid Films* 270 (1995)33.
- [80] S. Major, K. L. Chopra, *Sol.Energy Mater* 17 (1988).
- [81] Y. Nakanishi, A. Miyake, H. Kominami, T. Aoki, Y. Hatanaka, G. Shimoka, *Applied Surface Science* 142 (1999) 233-236.

II.1 Introduction

Dans ce chapitre nous portons un intérêt particulier aux deux techniques de dépositions spray ultrasonique et pulvérisation réactive que nous avons choisi pour élaborer des couches minces de ZnO.

II.2. La technique de pulvérisation réactive

II.2.1. Système de dépôt par pulvérisation réactive

Le dispositif expérimental utilisé pour la synthèse des couches minces de ZnO est de type ALCATEL SM 601 dont les éléments constituant sont les suivants :

II.2.1.1. La chambre de pulvérisation

C'est un enceinte en acier Inox, avec deux électrodes, la cathode sur la quelle est placée une cible de ZnO de diamètre 5cm . L'anode, généralement reliée à la masse, joue le rôle de porte substrat. La distance inter électrode est fixée à 5 cm . La cible est refroidie par circuit fermé d'eau à 8°C . Le refroidissement de la cible est très important, car sous l'effet du bombardement ionique, la surface s'échauffe et peut atteindre une température critique qui risque de la faire fondre si cette chaleur n'est pas évacuée. Le porte substrat est muni d'un système de chauffage avec régulation de température, dans la gamme de l'ambiante à 500°C .

II.2.1.2. Le groupe de pompage

Il est constitué d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe secondaire à diffusion d'huile, l'ensemble permet d'obtenir un vide dans l'enceinte jusqu'à 10^{-6} torr .

II.2.1.3. Le système d'introduction des gaz

L'introduction des gaz se fait par la partie latérale supérieure. La même entrée est connectée à quatre lignes indépendantes de manière à ce qu'on puisse travailler avec des gaz différents. Chaque ligne est équipée d'une micro-vanne qui permet un réglage fin du débit de gaz.

II.2.2. Les paramètres modulables

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

II.2.2.1. La pression de pulvérisation

La pression dans la chambre de pulvérisation se module sur un intervalle 10^{-1} à 10^{-3} mbar.

II.2.2.2. Les gaz de pulvérisation

Trois gaz peuvent être introduits dans la chambre de pulvérisation, l'Argon, l'Oxygène et de l'Azote. Leurs flux sont régulés par des débitmètres.

II.2.3. Expérimentation

II.2.3.1. Procédure des dépôts

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats qui sera décrite par la suite. On place le porte substrat dans l'enceinte. On procède un pompage jusqu'à 10^{-6} torr puis on ouvre la vanne des gaz et on régule les débits voulus jusqu'à la pression de travail 10^{-2} mbar. On ouvre ensuite le cache, pour commencer le dépôt. On introduit les gaz d'azote, d'oxygène puis on complète par l'argon ensuite on applique la tension RF à l'aide de circuit d'accord on réduit le signal réfléchi ce qui se traduit par l'apparition d'une décharge lumineuse. A la fin du dépôt, le cache est fermé, les vannes sont fermées et la puissance appliquée est réduite à 0. On laisse refroidir le porte substrat sous vide dans la chambre.

Dans le but d'étudier l'influence des paramètres de dépôt sur les caractéristiques des couches de ZnO nous avons réalisé une variété de séries d'échantillons.

Les échantillons déposés sont classés en cinq séries.

La première série a pour le but de voir l'effet de l'Oxygène seul sur la cinétique de croissance, les propriétés optiques, structurales et électriques des couches de ZnO.

La deuxième série a été proposée dans le but de comparer l'effet du mélange sur le taux de dépôt, et sur les propriétés opto-électriques et structurales des couches de ZnO.

Pour voir l'effet de l'Oxygène en présence de l'Azote sur les propriétés précédentes deux séries ont été effectuées la première pauvre d'Azote et la deuxième riche en Azote.

La cinquième série étudie l'effet de l'Azote sur les mêmes propriétés précédentes.

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

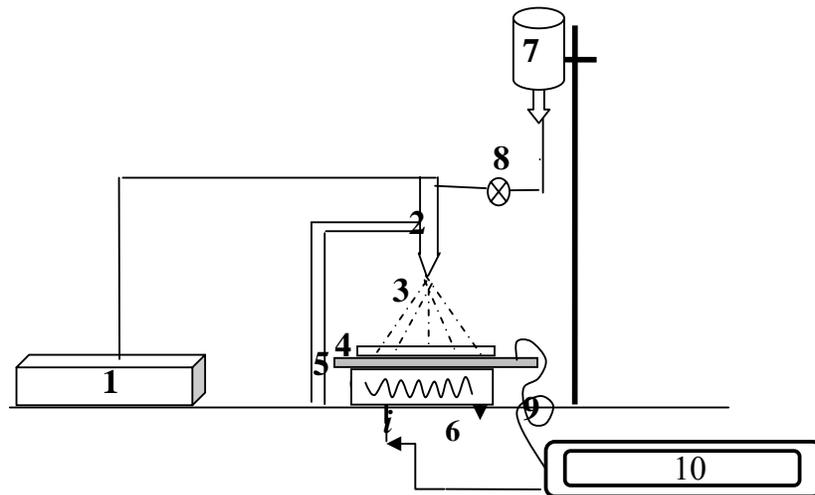
Tableau 1 : récapitulatif des conditions expérimentales des 5 séries de dépôts

<i>Echantillons</i>		<i>Puissance (W)</i>	<i>Pression 10^{-2} (mbar)</i>	<i>Argon (%)</i>	<i>Oxygène (%)</i>	<i>Azote (%)</i>	<i>Temps de dépôt (min)</i>
<i>Série1</i>	<i>SA1</i>	<i>100</i>	<i>1.74</i>	<i>100</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>20</i>
	<i>SA2</i>		<i>1.75</i>	<i>97</i>	<i>3</i>	<i>0</i>	
	<i>SA3</i>		<i>1.80</i>	<i>85</i>	<i>15</i>	<i>0</i>	
<i>Série2</i>	<i>SA1</i>	<i>100</i>	<i>1.74</i>	<i>100</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>20</i>
	<i>SA3</i>		<i>1.75</i>	<i>85</i>	<i>15</i>	<i>0</i>	
	<i>SA8</i>		<i>1.53</i>	<i>85</i>	<i>0</i>	<i>15</i>	
<i>Série3</i>	<i>SA1</i>	<i>100</i>	<i>1.74</i>	<i>100</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>20</i>
	<i>SA4</i>		<i>1.7-1.8</i>	<i>90</i>	<i>5</i>	<i>5</i>	
	<i>SA5</i>		<i>1.62</i>	<i>80</i>	<i>15</i>	<i>5</i>	
<i>Série4</i>	<i>SA1</i>	<i>100</i>	<i>1.74</i>	<i>100</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>20</i>
	<i>SA6</i>		<i>1.63</i>	<i>70</i>	<i>15</i>	<i>15</i>	
	<i>SA7</i>		<i>1.8</i>	<i>80</i>	<i>5</i>	<i>15</i>	
<i>Série5</i>	<i>SA1</i>	<i>100</i>	<i>1.74</i>	<i>100</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>20</i>
	<i>SA8</i>		<i>1.53</i>	<i>85</i>	<i>0</i>	<i>15</i>	
	<i>SA9</i>		<i>2.07</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>100</i>	

II.3. La technique de spray ultrasonique

II.3.1. 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 II1.



- 1- Un générateur ultrason de 40 KHZ
- 2- Un atomiseur (nozzle).
- 3- Le jet.
- 4-Substrat.
- 5- Porte substrat
- 6-Résistance.
- 7-Flacon porte solution.
- 8-Controleur de débit.
- 9-Thermocouple.
- 10-Régulateur de température.

FigureII.1 : Schéma simplifié du banc de dépôt de couches minces par la technique de Spray Ultrasonique.

II.3.1.1 Élément du montage

L'objectif de notre travail est tout d'abord la réalisation d'un système de dépôt par la technique de spray ultrasonique d'une part et d'optimiser le système d'autre part en étudiant l'influence des paramètres de dépôt.

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 chromelle-allume).
- 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 $40\ \mu\text{m}$ et placé en position inférieure du cylindre dans un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.
- Dans notre travail, 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 pour le dépôt de ZnO .

II.3.2. Expérimentation

Pour les deux techniques nous avons suivi la même procédure pour la préparation des substrats.

II.3.2.1. Choix du substrat de dépôt

Les substrats utilisés sont des lames de verre de surface carrée de $1.25 \times 1.25\text{cm}^2$ et d'épaisseur égale à 1mm , découpés par un stylo à pointe en diamant. Ce choix de verre est dû à deux raisons :

- Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films qui s'adapte bien pour leur transparence.
- Après le dépôt, l'échantillon (substrat +couche) va subir un refroidissement de la température de dépôt supérieur à 300C° jusqu'à la température ambiante ($\sim 20\text{C}^\circ$) ce qui cause une compressibilité des deux matériaux constituant l'échantillon. Dans ce cas, ils ont des coefficients de dilatation très proches, d'où une minimisation des contraintes. Signalons que l'augmentation de la température du substrat entraîne l'augmentation des contraintes. Ceci est lié au

stress compressif causé par la différence entre les coefficients de dilatation du substrat et du matériau déposé $\alpha_{\text{verre}}=8.5.10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}}=7.2.10^{-6}K^{-1}$ [1,2] et pour des raisons économiques.

II.3.2.2. Préparation des substrats

Avant l'opération du dépôt il est nécessaire, comme dans tout traitement de surface, de procéder à la préparation du substrat pour assurer une adhésion adéquate et une bonne uniformité (épaisseur constant) de la couche déposée sur le substrat. Il est nécessaire, de rendre la surface du substrat très propre et exempte d'impuretés car les caractéristiques électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

Les substrats subissent un nettoyage de décontamination des surfaces (graisses, poussières, etc.) selon les étapes suivantes :

- Dégraissage dans un bain de trichloréthylène pendant *15min*.
- Nettoyage avec l'acétone pendant *15 min*.
- Lavage dans le méthanol à température ambiante pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés accrochées à la surface du substrat. Toutes les étapes de nettoyage se font dans un bain à Ultrason.
- Et enfin, Séchage à l'aide d'un séchoir. On évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toute contamination.

II.3.2.3. Préparation des solutions

Les précurseurs sont dissous dans le méthanol pur pour donner le rapport molaire désiré. Dans notre travail 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).

II.3.2.4. Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales d'élaboration des couches ZnO sont représentées sur le tableau 2.

Tableau 2 : récapitulatif des conditions expérimentales

<i>Solutions</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>	<i>250</i>	<i>0.1</i>	<i>100</i>	<i>8</i>
	<i>A₂</i>	<i>300</i>	<i>0.1</i>	<i>100</i>	<i>8</i>
	<i>A₃</i>	<i>350</i>	<i>0.1</i>	<i>100</i>	<i>8</i>
	<i>A₄</i>	<i>400</i>	<i>0.1</i>	<i>100</i>	<i>8</i>
<i>Nitrate de zinc</i>	<i>N₁</i>	<i>250</i>	<i>0.1</i>	<i>100</i>	<i>10</i>
	<i>N₂</i>	<i>300</i>	<i>0.1</i>	<i>100</i>	<i>10</i>
	<i>N₃</i>	<i>350</i>	<i>0.1</i>	<i>100</i>	<i>10</i>
	<i>N₄</i>	<i>400</i>	<i>0.1</i>	<i>100</i>	<i>10</i>

II.3.2.5. Dépôt des couches

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

On place le porte substrat au dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température, le porte substrats est chauffé à partir de la température ambiante progressivement jusqu'à la température choisi pour le dépôt pour éviter le choc thermique des substrats. Lorsque le chauffage est réalisé, on fixe le débit de la solution (l'amplitude) et le type de pulsation (dans notre travail nous avons utilisé des pulsations continues), des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui permet l'activation de la réaction chimique entre les composés, le dissolvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince. En fin du dépôt, on laisse les substrats refroidir au dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante, ensuite on récupère nos échantillons.

II.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 :

II.4.1. Mesure de l'épaisseur

Nous avons utilisé deux méthodes pour mesurer les épaisseurs de nos échantillons.

II.4.1.1. La profilométrie (mesure mécanique)

L'épaisseur des couches est déterminée grâce à la mesure de la marche obtenue en masquant une partie du substrat de verre durant le dépôt.

L'épaisseur des couches a été mesurée à l'aide d'un palpeur à pointe diamant se déplaçant à vitesse constante, sur la surface de l'échantillon traversant la marche entre le dépôt et le substrat nu (Figure II.2). Ce palpeur, en restant en contact permanent avec l'échantillon a un mouvement vertical, dont l'amplitude qui est mesurée puis enregistrée électroniquement est proportionnel à l'épaisseur de la marche.

Plusieurs mesures sont effectuées perpendiculairement à la marche, le long de celle-ci, la moyenne des mesures est prise égal à l'épaisseur du dépôt.

Pour ces mesures nous avons utilisé un profilomètre DEKTAK.

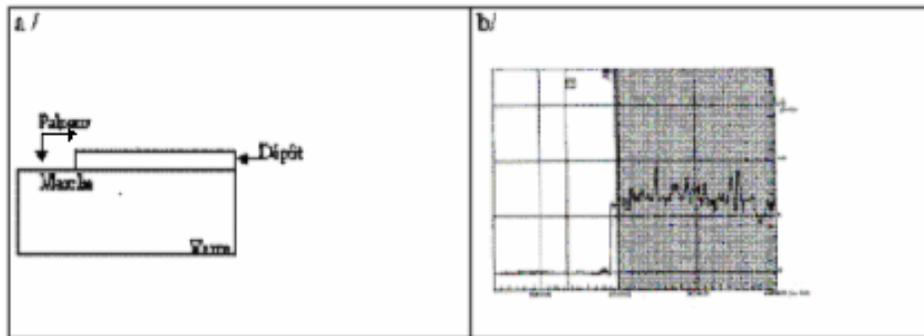


Figure II.2 : Mesure de l'épaisseur par un profilomètre

II.4.1.2. La méthode des franges d'interférences

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

II.4.2. Caractérisation optique

L'aspect le plus important d'une caractérisation de couche mince est l'étude de ses propriétés optiques (la transmittance, le gap d'énergie, l'énergie d'activation.....). Pour cela nous avons utilisé un spectromètre UV-VIS-NIR (UV-3101 PC –shimadzu) à double faisceau l'un référence (le verre). Ce dernier est indispensable, car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectrale et l'autre pour l'échantillon (le verre+la couche mince d'oxyde de zinc) ; la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde $\lambda = 190 \text{ (nm)}$ (UV) à 3000 nm (NIR). Les spectres obtenus donnent la variation de la transmittance en pourcentage (%) en fonction de la longueur d'onde.

Sur la figure II.3 nous avons rapporté une allure typique des spectres obtenus dans l'un de nos films, ou nous distinguons :

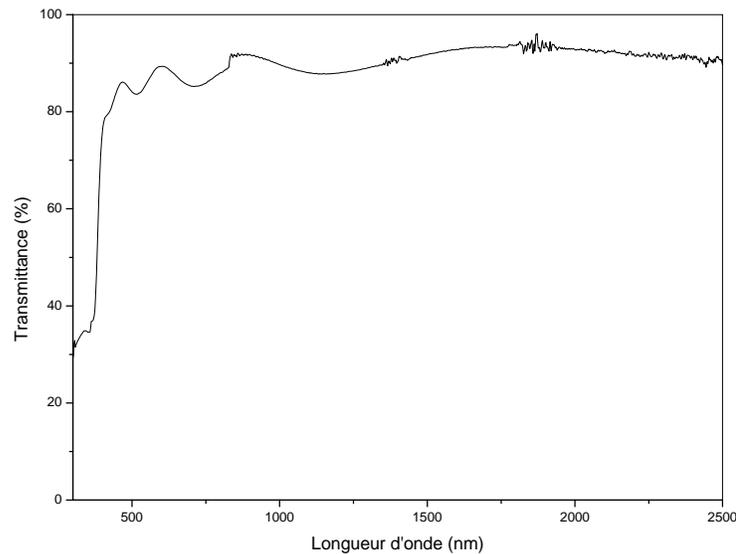


Figure II.3: spectre typique de transmittance d'une couche mince de ZnO préparé à partir de la solution acétate de zinc ; $M=0.1 \text{ mol}$, $T_S=400^\circ\text{C}$.

- Une région de forte absorption : cette région correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 365 \text{ nm}$) dans les films de ZnO.

On a remarqué que La transmission s'annule en dessous d'environ 365 nm , cette coupure correspond au gap optique du ZnO. Donc tous les photons d'énergie supérieure au gap (et donc tous les photons ayant une longueur d'onde inférieure à 365 nm) sont absorbés au lieu d'être transmis. Ces films peuvent servir de filtre optique dans l'UV.

- Une région VIS-NIR, de forte transparence, où on a observé des franges d'interférence qui sont caractérisés par les ondulations de la transmission.

Les mesures et les techniques d'analyse sont comme suit:

Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la figure II.4.

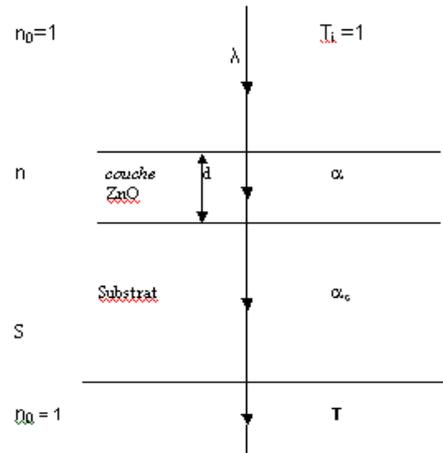


Figure II.4 : système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.

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

En utilisant les paramètres physiques définis dans la figure II.4 et le spectre de transmission obtenu, nous pouvons déterminer l'épaisseur de la couche comme suit :

Dans le cas où la couche est épaisse d'une part et lisse d'autre part, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences comme on l'a déjà signalé avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde. Soit λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs, et T_{M1} et T_{M2} , Les transmissions respectives, T_m la transmission du minima qui se trouve entre les deux (FigureII.5), l'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation [3,4]:

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

n_1 et n_2 sont les indices de réfracton de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 . n_1 et n_2 sont tirés de la relation :

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

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

$$N_{12} = 2s(T_M - T_m)/T_M T_m + (s^2 + 1)/2 \quad (\text{II.3})$$

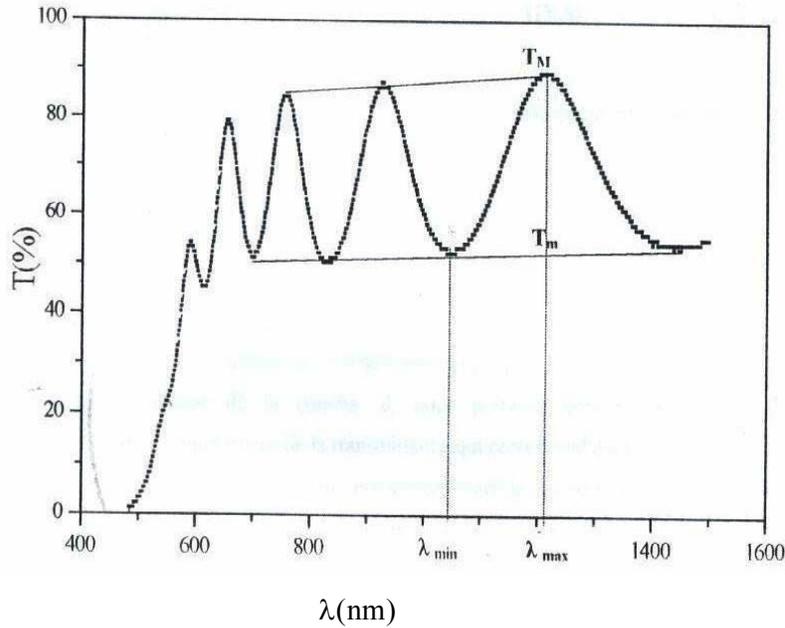


Figure II.5: Méthode des franges d'interférences pour la détermination de l'épaisseur.

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 [5].

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (\text{II.4})$$

Où

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} = \frac{T}{100} = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.5})$$

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 :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{II.6})$$

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T}\right) \quad (\text{II.7})$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions à toutes les interfaces ; air/couche, air/substrat et couche/ substrat [6] :

Dans le domaine de forte absorption ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) pour un gap direct tel que celui du ZnO, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [7,8] :

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{II.8})$$

A : constant.

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 $E = h\nu$ et que l'on extrapole la partie linéaire de α jusqu' à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha = 0$), on obtient la valeur de E_g . (Figure II.6).

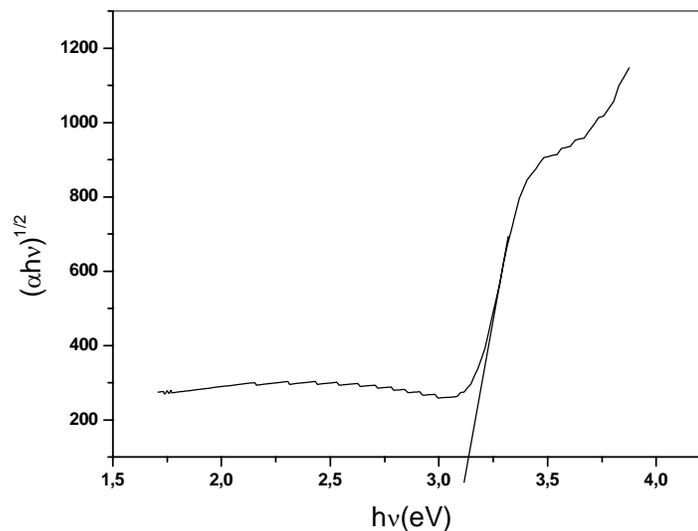


Figure II.6 : détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ pour une couche mince de ZnO préparée à partir de 97%Ar, 3%O₂.

On constate qu'à partir d'un spectre de transmission dans le visible et le proche IR, on peut rapidement déterminer l'épaisseur du matériau, n_λ et le gap optique.

II.4.3. Mesures des propriétés électriques

Ces mesures ont été menées pour déterminer la conductivité électrique, son énergie d'activation dans nos films. Ils ont été réalisés à l'aide d'un dispositif de mesure de deux pointes avec des électrodes coplanaire (Figure II.7) (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), et les fils d'amenée de tension sont collés aux électrodes avec une laque d'argent conductrice. 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.

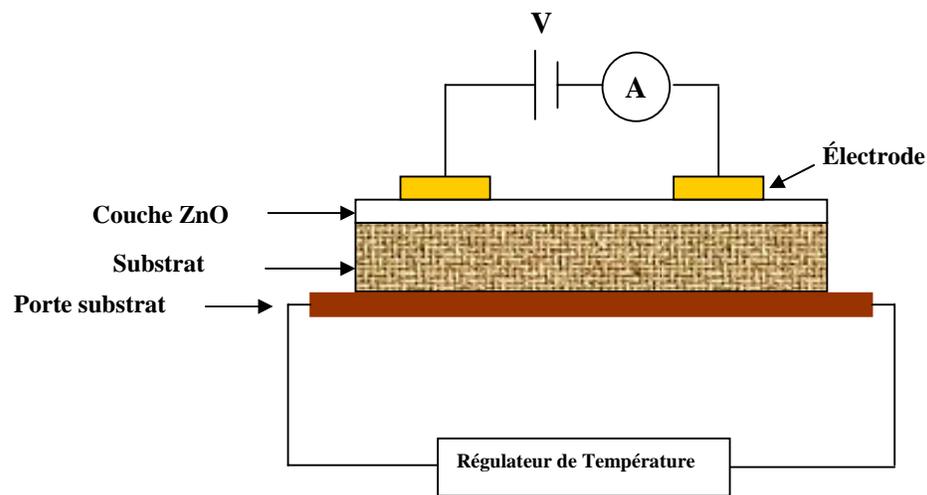
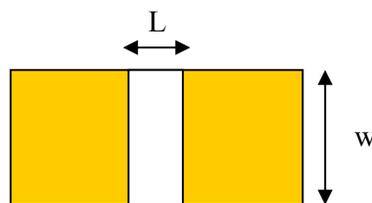


Figure II.7 : (a) principe de mesure électrique



(b) l'échantillon

Les mesures courant-tension sont effectuées dans l'obscurité à des différentes températures de l'ambiante à 120°C . Ces températures peuvent être réglées avec un régulateur de température.

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

$$U = RI \quad (\text{II.9})$$

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 :

$$R = \rho.L/S = (\rho.L/w.d) = (1/\sigma).(L/w.d) \quad (\text{II.10})$$

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 :

$$\sigma = \left(\frac{L}{w.d}\right)\left(\frac{1}{R}\right) \quad (\text{II.11})$$

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 croit suivant la relation :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(E_a/KT) \quad (\text{II.12})$$

Donc:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - E_a/KT$$

$$\ln \sigma = c - (E_a/KT)$$

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

II.4.4. Mesure des propriétés structurales

II.4.4.1. Diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X permet d'avoir des informations sur les directions de croissance cristallographiques des couches de ZnO [9, 10,11].

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à l'interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré à la Figure II.8.

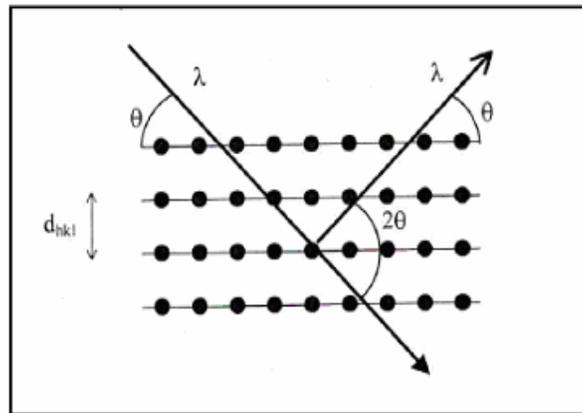


Figure II.8: Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

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

$$2.d_{hkl} \sin \theta = n.\lambda \quad (\text{II.13})$$

Où d_{hkl} est la distance interréticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k et l),

θ l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans et enfin λ la longueur d'onde des photons X.

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

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau

cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances interréticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de maille.

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

Les études de l'état cristallin et des phases présentes ont été faite de manière systématique sur toutes les couches. Ces études ont été réalisées par diffraction de rayon X à l'aide d'un diffractomètre Philips X'Pert; Les rayons- ont été produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$ à anode en cuivre ayant une longueur d'onde de $\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$.

II.4.4.2. Détermination des contraintes et de la taille des grains :

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 de l'échantillon.

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

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad (\text{II.14})$$

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 au valeur théorique $c_0 = 5.205 \text{ \AA}$ paramètre de maille de ZnO [12].

Les contraintes internes C peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [13,14] :

$$C = \left(2C_{13} - \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33}^{\text{couche}}}{C_{13}} \right) e_{zz}, \quad (\text{II.15})$$

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

Où C_{ij} les constantes élastiques de ZnO données par les valeurs suivantes [15] :

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

La mesure de la largeur à mi- hauteur des pics de diffraction (Figure II.9) permet de déterminer la taille des grains. En utilisant la formule de Debye-sherrer [16,17]:

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta}. \quad (\text{II.16})$$

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.

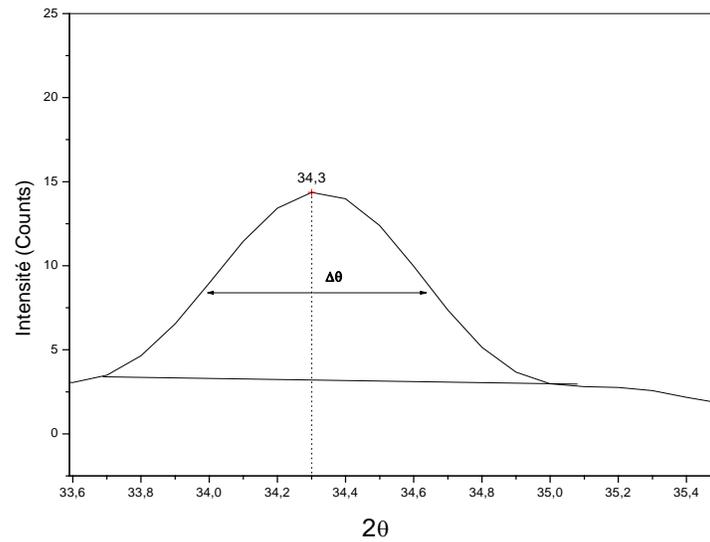


Figure II.9 : Mesure de la largeur à mi hauteur.

Références du deuxième chapitre

- [1]: R.Singh, K. Rajakanan, D. E. Brodie and J. H. Morgan, IEEE Transaction on electron devices, Vol. ED 27(4), (1980) p.656
- [2]. I. Irodov Problème de physique général, ed. Mir- Moscou, (1983).
- [3]: T Güngör, Journal of Research in physics Vol. 27, (1998) 1, 9 – 14.
- [4]: T. Gungor and H. Tolunay, Turk. J. Phys (2002) pp269-275.
- [5]: Charles S. Wiliams and Orvillea. Becklund Ashort course for Engineers and Scientist, John Wiley sons (1972).
- [6] : D.Mencaraglia, Thèse de doctorat d'état, Paris VI (1987).
- [7]: T. Gungor, H. Tolunay., J. Non-Cryst. Solids.,282, (2001), 197-202.
- [8]: T. Gungor, Ph.D. Thesis, Departement of physics Engineering, Hacettepe University, (2001).
- [9]: C. Nouveau, Thèse de doctorat, Paris (2001).
- [10]: D. Matthieu, Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausane, (2000).
- [11]: S. Philipe, Thèse de doctorat, Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis, (1995).
- [12] : N.Benrguira, S.Bessaid, A. Akroune, A. Gue Chrian-Laidoudi ; INT. Cong. Mater. Sci Eng. USTHB(1999) 27.
- [13]: G. Fang, D.Li, B. Yao, Vacuum, 68(2003) 363.
- [14]: W.Walter, S. Chu, Materials Letter, 55 (2002) 67.
- [15]: T.B. Bateman, Applied Phisics, 33 (11) (1962) 3309.
- [16]: R. Ayouch et al, Thin solid films 426 (2003) pp.68-77.
- [17]: W.T.Seeber et al Mate.Scie. in Semi, Processing 2 (1999) pp.45-55.

Dans la première partie de ce chapitre nous présentons et discutons les résultats obtenus sur les films déposés par pulvérisation réactive, les résultats obtenus sur les films préparés par la technique de spray ultrasonique seront exposés dans la deuxième partie de ce chapitre.

III.1. Couches ZnO déposées par pulvérisation réactive

III.1.1. Cinétique de croissance des films

Sur la figure III.1 nous avons rapporté la variation de la vitesse de croissance en fonction du pourcentage de l'Oxygène (fig. III.1a) et de l'Azote (fig.III.1b) dans le mélange gazeux avec l'Argon. Quelque soit la nature du gaz réactif ajouté, la vitesse de croissance chute considérablement par comparaison à sa valeur obtenue dans le cas d'Argon pur. Comme on peut le voir sur la figure III.1, la vitesse de croissance diminue de 40 nm/min en pulvérisant la cible avec l'Argon pur à 20 nm/min après l'ajout de 15% d'Azote et à 5 nm/min après l'ajout de 15% d'Oxygène. Il faut rappeler que l'Argon est l'élément essentiel pour la pulvérisation, par conséquent l'introduction d'autre gaz tout en fixant la pression totale, tel notre cas, réduit le nombre d'ions d'Argon pour la pulvérisation ce qui explique la réduction de la vitesse de croissance avec l'ajout du gaz réactif dans l'enceinte de dépôt indépendamment de sa nature Azote ou Oxygène.

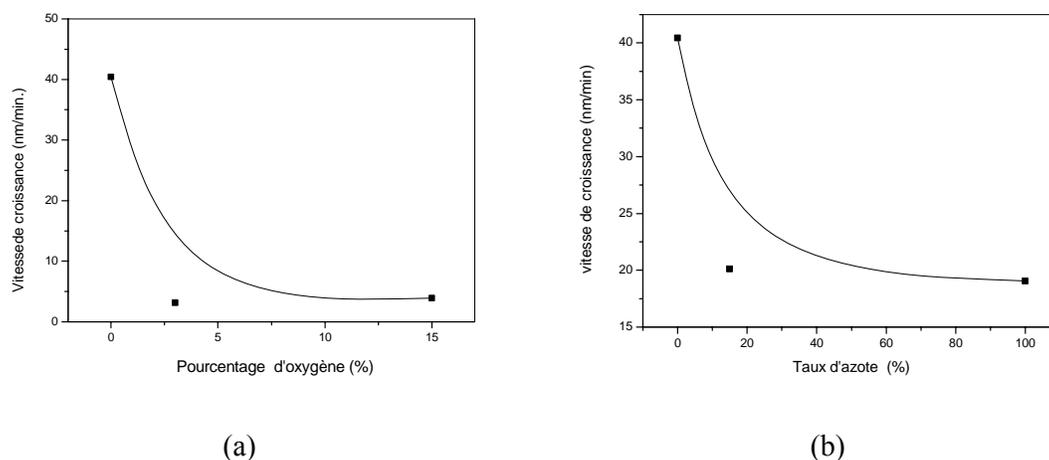


Figure III.1 : Influence du pourcentage du gaz réactif dans le mélange sur la vitesse de croissance : (a)cas de l'Oxygène (b) cas de l'Azote

D'autre part, la présence de l'Oxygène dans le mélange influe plus que celle de l'Azote, ce qui traduit le fait que l'Azote a un pouvoir pulvérisant que celui de l'Oxygène, contrairement à l'Oxygène qui réagit plutôt avec la cible .

III.1.2. Analyse structurale

Sur la figure III.2 nous avons rapporté les spectres de diffraction des rayons X obtenus dans les films déposés avec l'Argon seul et avec différents taux de mélange.

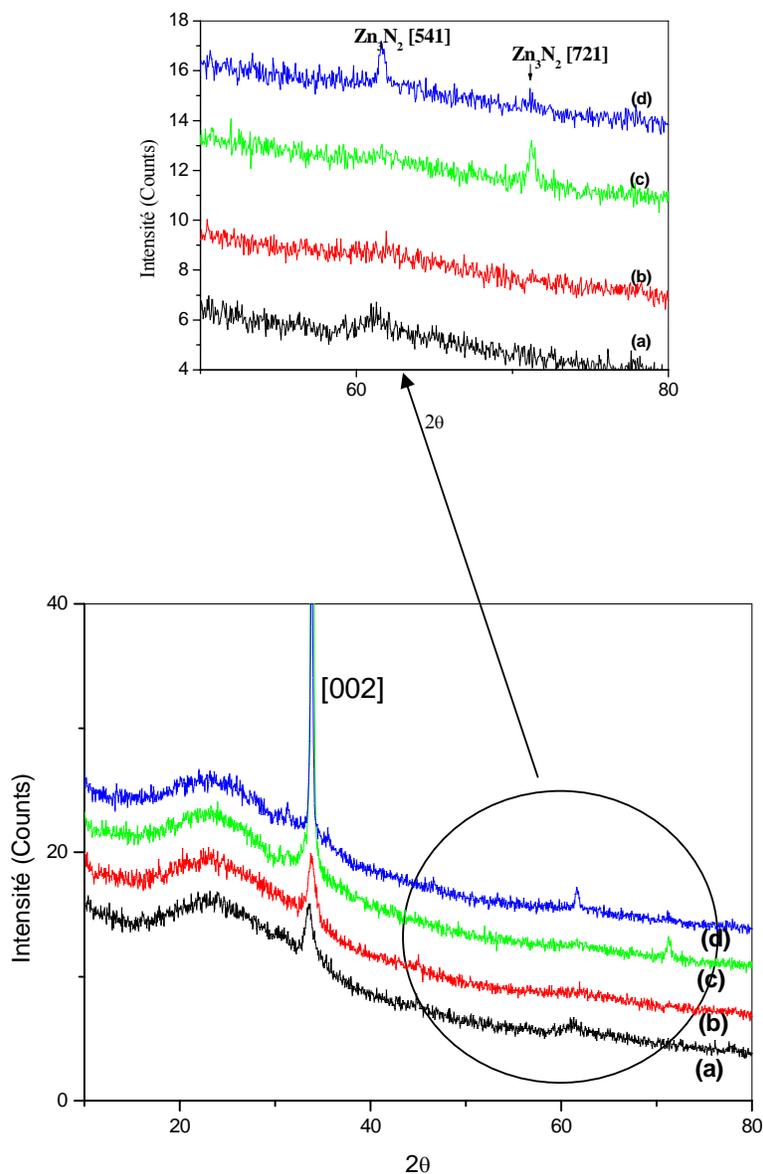


Figure III.2: 100 %Ar, (b) 15 O₂+85% Ar , (c) 15% N₂+85 %Ar, (d) 100 % N₂

L'ensemble des films sont fortement texturés, ils présentent une orientation préférentielle suivant la direction (002) ce qui correspond à la direction c de la structure hexagonale wurtzite du ZnO. Ceci peut être considéré comme étant une caractéristique intrinsèque de la technique de pulvérisation, vu que la totalité des travaux sur les films ZnO élaborés par

pulvérisation (DC , RF ou magnétron) ont mis en évidence l'orientation préférentielle suivant l'axe c [1-2]. Nous avons observé deux pics relatifs à la phase Zn_3N_2 (figure III.2) dans le cas des films élaborés avec des taux d'Azote élevés (100% et 15 %), il s'agit de l'orientation [541] et [721] qui diffractent aux angles (2θ) 61.4 et 70.7 respectivement. En réalité le pic le plus intense de cette phase correspond à l'angle $2\theta = 34.8$, ce dernier est confondu avec l'orientation [002] du ZnO ce qui rend difficile sa discernabilité. Cette phase a été également observée récemment par Wang et al [3] dans les films ZnO préparés par pulvérisation DC d'une cible de Zn dans un atmosphère pur Azote. Avec l'ajout de l'Oxygène cette phase s'estompe ce qui a été aussi rapporté par Wang et al.

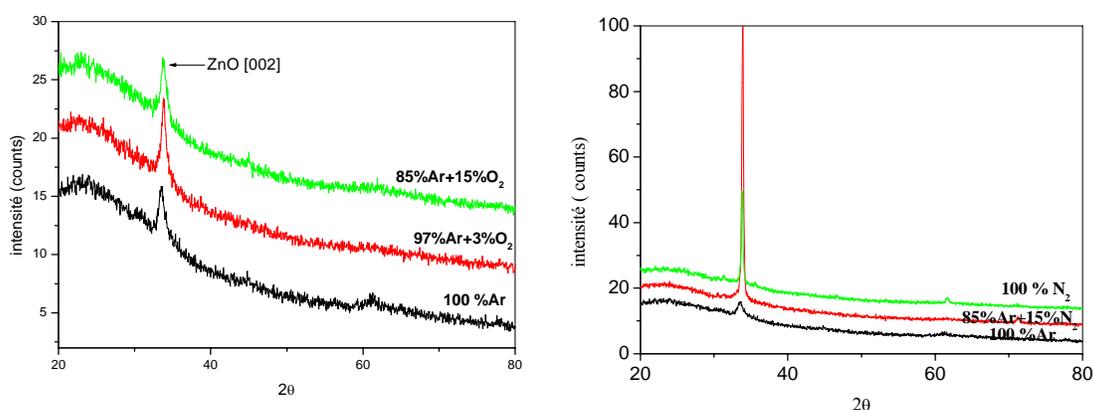


Figure III.3 : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces du ZnO

Les films déposés avec un mélange d'Argon et d'Azote présentent des raies intenses plus fines et résolues contrairement aux films déposés avec l'Argon et l'Oxygène, ces derniers sont une mixture composée d'une phase amorphe, caractérisée par le large épaulement autour de l'angle $2\theta = 2\theta$ et d'une phase cristalline.

III.1.3. Taille des grains

Les spectres de diffractions des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille des grains et les contraintes dans les films. La taille des grains a été calculée en appliquant la formule de Bragg :

$$d = \frac{0.94\lambda}{\Delta B \cos.\theta}$$

Où ΔB , λ et θ sont la largeur à mi hauteur du pic (002), la longueur d'onde des rayon X qui correspond à la raie K_α du Cu elle vaut 1.5418 Å, et l'angle de diffraction relatif au pic (002).

Sur la figure III.4, sont rapportés l'influence du taux du mélange gazeux et sa nature sur la taille des grains. La taille des grains calculée dans nos films varie dans la gamme de 10 à 40 nm, est plus faible que les valeurs rapportées dans la littérature par des auteurs utilisant la technique de pulvérisation [4,5] ceci est dû à la faible température du substrat utilisée dans notre cas. En revanche, comme on peut le voir, l'ajout d'un gaz réactif augmente la taille des grains, cependant, la présence de l'Azote permet d'obtenir des films avec de gros grains par comparaison à l'Oxygène. La plus grande taille des grains a été obtenue dans les films élaborés avec un mélange composé de 15% d'Azote et 85% d'Argon, elle vaut 40 nm.

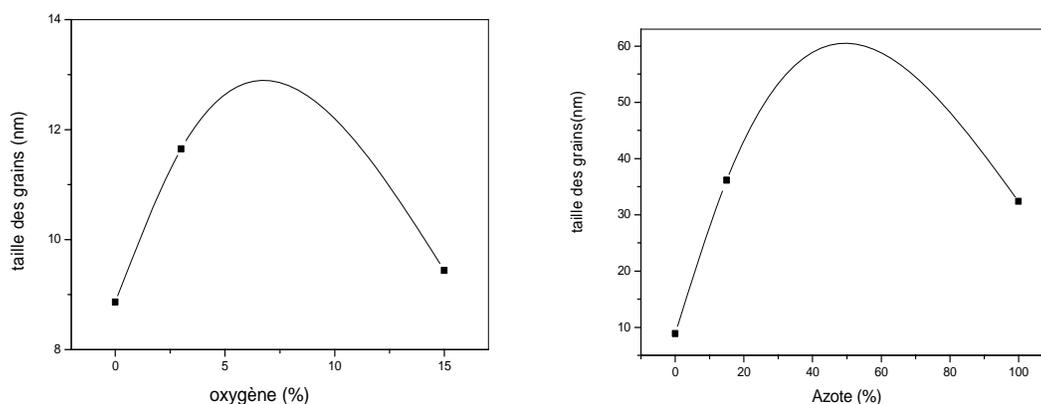


Figure III.4 : la variation de la taille des grains en fonction du taux du mélange gazeux

III.1.4. Contraintes

Les contraintes dans les films ont été estimées à partir des spectres de diffraction en exploitant le décalage de la position du pic (002). Les détails du calcul ont été présentés dans le chapitre précédent relatif aux techniques expérimentales. Sur la figure III.5, nous avons rapporté la variation de la contrainte en fonction du taux du mélange l'Argon avec l'Azote d'une part (figure III.5a) et de l'Oxygène d'autre part (figure III.5b).

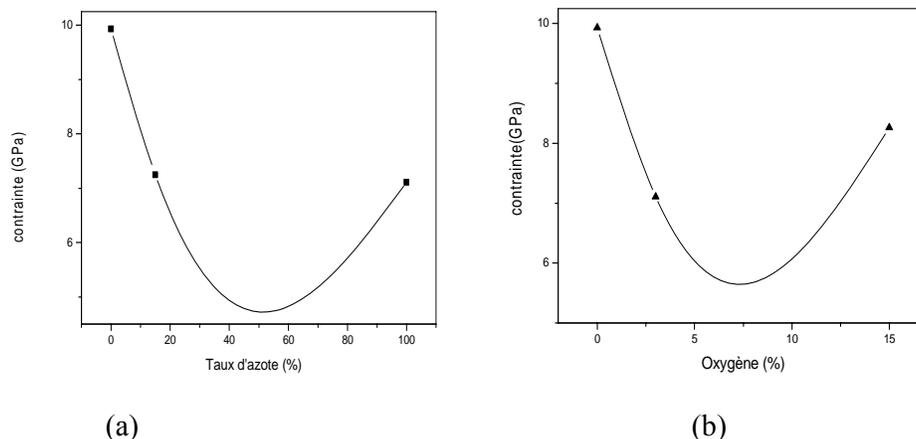


Figure III.5 : la variation des contraintes en fonction du taux du mélange gazeux.

Comme on peut le voir sur la figure III.5, les films élaborés avec les gaz réactifs Oxygène ou Azote sont plus relaxés que les films élaborés avec l'Argon pur ce qui se traduit par une réduction des contraintes. La même conclusion a été rapporté par Chang et al [6], en élaborant des films ZnO par pulvérisation magnétron d'une cible de Zinc dans une atmosphère d'Argon et d'Oxygène avec un taux de mélange variable, ils ont noté qu'entre 8 à 15% de taux d'Oxygène les contraintes résiduelles dans les films obtenus sont réduites mais augmentent au delà de 15%. La variation des contraintes s'explique en termes de l'énergie mise en jeu pour provoquer les atomes à migrer vers des sites stables. La réduction des contraintes à faible pourcentage du gaz réactif dans le mélange aux alentours de 5% dans le mélange, suggère que l'Oxygène et l'Azote sont introduits dans le réseau des films, par conséquent la faible taille de l'atome d'Oxygène ou de l'Azote par comparaison à celle du Zinc sont à l'origine de cette relaxation. Cependant la légère augmentation de la contrainte avec l'augmentation du taux du mélange surtout dans le cas de l'Azote est probablement due à l'occupation de l'Azote des sites interstitiels. Dans le cas du mélange des trois gaz (Ar, O₂ et N₂) on constate que les contraintes diminuent avec le taux d'Oxygène (figure III.6), par ailleurs cette diminution est plus prononcée en présence d'un faible taux d'Azote. Alierv et al [7] ont montré que l'ajout d'Azote dans le réseau du ZnO favorise l'occupation de Zinc des sites interstitiels, ce qui explique l'augmentation des contraintes avec l'augmentation du taux d'Azote dans le mélange (figure III.6).

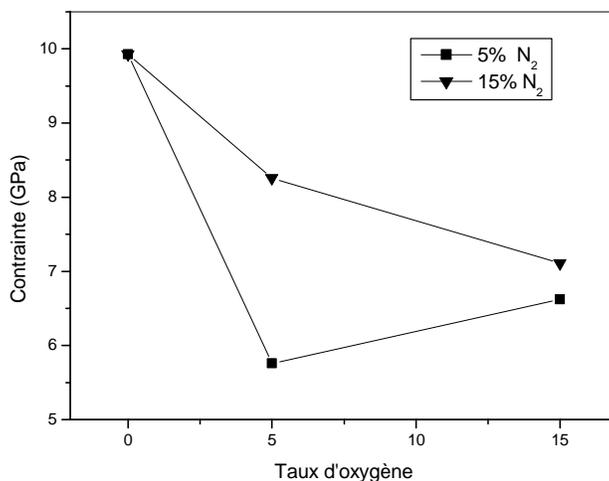


Figure III.6: la variation des contraintes en fonction du taux d'Oxygène

D'une manière générale la présence d'un fort taux d'Oxygène dans la chambre de dépôt est accompagnée par une dégradation cristalline du film qui se résume par une réduction du pic [002], réduction de la taille des grains et augmentation des contraintes. Les mêmes conclusions ont été rapportées par Kim et al [8] en étudiant l'effet de la pression d'Oxygène sur la croissance et les propriétés des films ZnO préparés par ablation laser. Durant la croissance des couches minces, l'énergie des espèces arrivant au niveau du substrat, (l'énergies des ions bombardant le substrat et la température du substrat) contribuent tous dans la réorganisation du film et l'amélioration de sa structure cristalline. C'est pourquoi les films élaborés dans les conditions favorisant cette énergie (bombardement ionique du substrat ou température du substrat élevée) ont une meilleure structure cristalline. Sachant que l'Oxygène et l'Azote sont électronégatifs, leur présence dans la chambre de dépôt réduit le bombardement ionique de la surface du film en croissance, car le potentiel positif du plasma cause la répulsion des ions O^- et N^- loin du substrat. Cette réduction de l'énergie au niveau du substrat détériore la qualité cristalline des films ZnO élaborés avec un fort taux du mélange d'Oxygène et d'Azote. Par ailleurs, dans le cas d'Argon pur, le bombardement du substrat est intense de la part des ions Ar^+ qui sont attirés vers la surface du film en croissance par le champ qui règne dans la gaine près du substrat, ce bombardement provoque la détérioration cristalline des films.

III.1.5. Propriétés optiques

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 III.7, III.8 et III.9 sont regroupés les spectres de transmission dans la gamme de 300 à 3000 nm obtenus dans les films élaborés avec différentes conditions. L'allure générale des spectres se ressemble, ils sont composés de trois régions:

- Une région caractérisée par une forte absorption située aux alentours de 300 nm, cette absorption est due à la transition électronique inter bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des films.
- Une région d'une grande transmittance, elle est de l'ordre de 80 à 90% pour l'ensemble des films sur une large gamme de longueur d'onde (de 500 à 2500 nm). Cette transparence élevée est l'une des propriétés qui explique l'intérêt porté aux couches mince de ZnO.
- Une région de moyenne transmittance (de l'ordre de 60% dans la gamme de 2500-3000 nm), la réduction de la transmittance est due à la réflexion du ZnO qui devient élevée dans le domaine infrarouge.

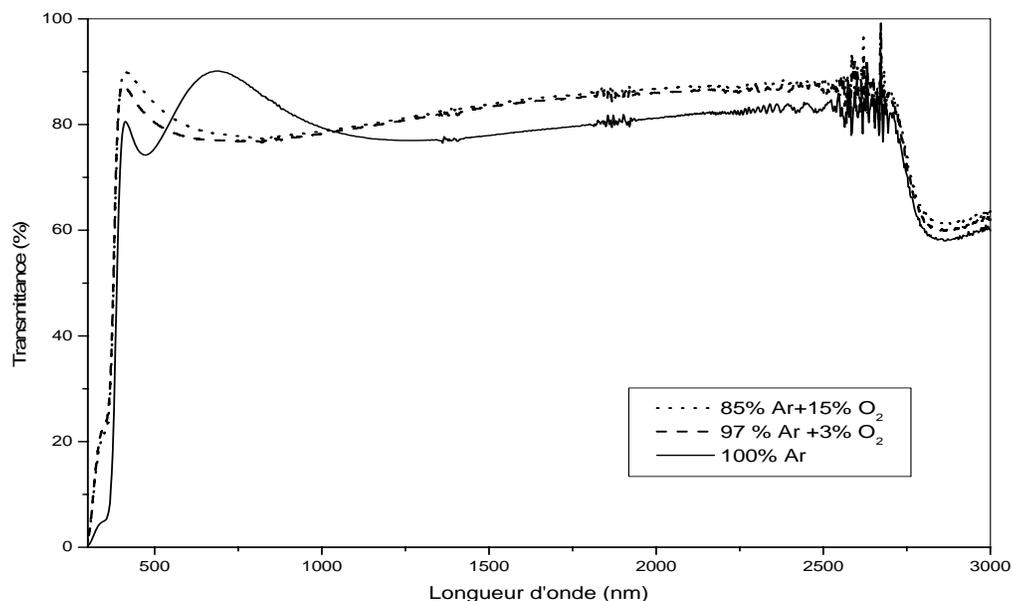


Figure III.7 : Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les films ZnO préparés avec l'Oxygène

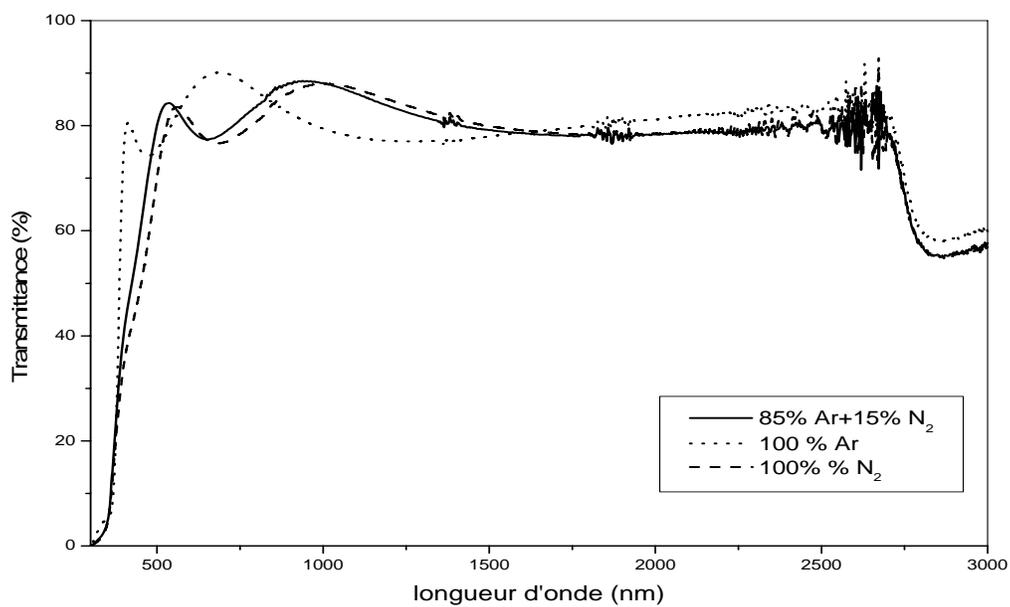


Figure III.8 : la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les films de ZnO préparés avec l'Azote

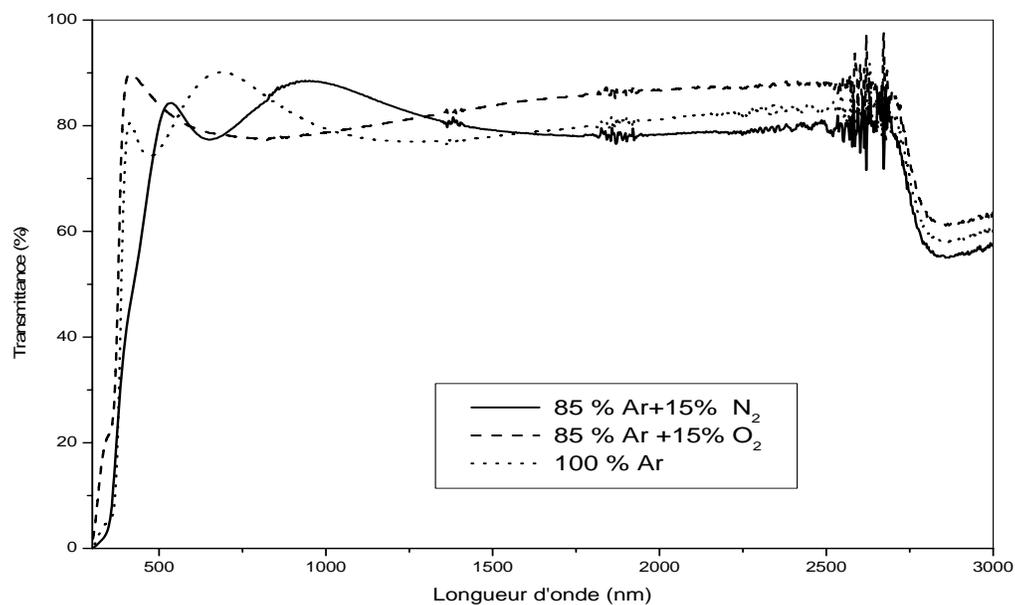


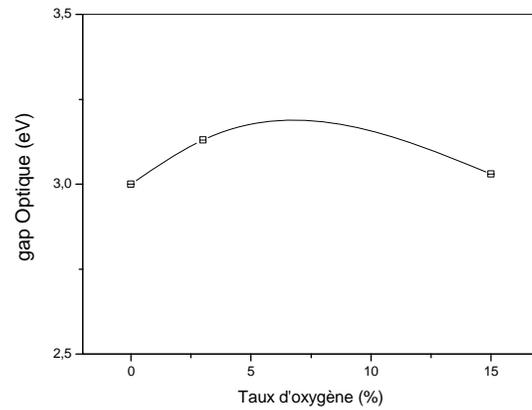
Figure III.9 : la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde (mélange)

Il faut noter la présence des franges d'interférences dans la région de forte transparence, ces franges sont dues aux réflexions multiples aux niveaux des interfaces film/substrat et film /air. La présence de telles franges traduit le fait que nos films sont suffisamment épais d'une part et présentent un aspect plus lisse à la surface libre d'autre part. Si la surface des films est rugueuse, à l'interface film/air les rayonnements subissent une diffusion dans plusieurs directions au lieu d'une réflexion.

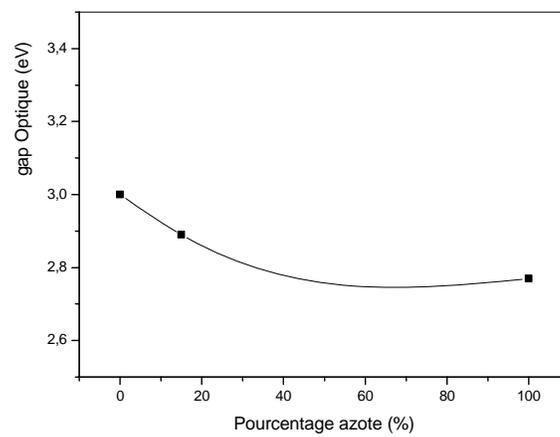
Les films déposés avec de l'Oxygène comme gaz réactif présentent un décalage du seuil d'absorption vers les hautes énergies ce qui se traduit par un élargissement du gap à cause de la formation des liaisons Zn-O. D'autre part l'excès d'atomes d'Oxygène dans le réseau du film ZnO poussent les atomes de Zinc ou d'Oxygène à occuper des sites interstitiels notés I_{Zn} et I_O , par ailleurs il est bien établi que dans cette situation se comporte comme donneur, par conséquent la concentration des électrons est élevée dans ces films ce qui est à l'origine du décalage du seuil d'absorption d'après l'effet Burstein-Moss [9]. La concentration élevée des porteurs est aussi en parfait accord avec l'augmentation de la conductivité des films déposés avec l'ajout d'Oxygène et l'augmentation de la concentration des électrons dans ces films.

III.1.5.1. Gap optique

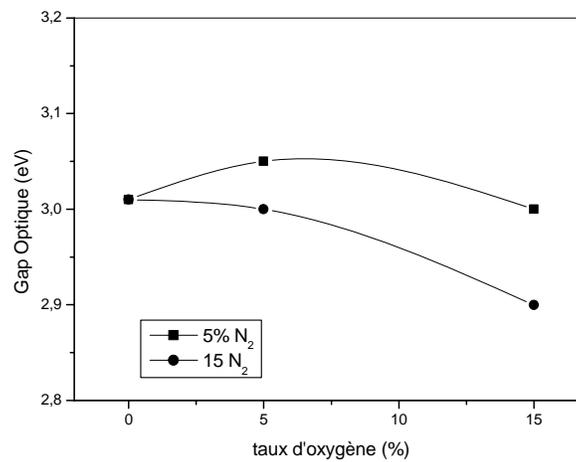
A partir des spectres de transmission nous avons déduits les gaps des films ZnO suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent. Sur les figures III.10 nous avons présenté la variation du gap optique en fonction des taux du mélange gazeux et leurs nature. Les valeurs des gaps obtenus varient de 3.1 à 2.8 eV selon les conditions d'élaborations. Généralement, d'après la littérature [10], le gap dans les films ZnO est de l'ordre de 3.6 eV, les faibles valeurs du gap mesuré dans nos films peuvent s'expliquer par la présence d'une phase amorphe dans la structure des films comme nous l'avons déduit à partir de l'analyse de la diffraction des rayons X. D'après ces résultats, on peut déduire que l'ajout du gaz réactif influe sur le gap, on note cependant, que l'Oxygène et l'Azote ont deux effets inverses. Comme on a pu le voir sur les figures III.10 l'Oxygène a tendance à élargir le gap contrairement à l'Azote qui le rétrécit. Cette différence dans le comportement peut être due à la différence des énergies des liaisons Zn-N et Zn-O. Cette dernière est plus élevée ce qui se traduit par un élargissement du gap en présence d'Oxygène. Le rétrécissement du gap avec le dopage en Azote a été aussi observé par Lia et al [11].



(a)



(b)



(c)

Figure III.10 : la variation du gap optique en fonction du taux (a) d'Oxygène, (b) d'Azote et du (c) mélange.

III.1.6. Propriétés électriques

III.1.6.1. Mesure I-t

Les mesures de la conductivité électrique ont été menées sur des structures coplanaires à deux contacts, car la résistance de nos films est élevée ce qui justifie le non recours à la méthode de quatre points. Cette dernière est plus applicable dans le cas des matériaux à faible résistivité. Durant la mesure du courant, dans certains échantillons, nous avons noté une très forte croissance du courant avec le temps de polarisation. Le courant peut augmenter de plusieurs décades dans les premières dix minutes. Ces comportements sont plus prononcés avec l'augmentation de la température de mesure ou la polarisation (figures III.11 et III.12).

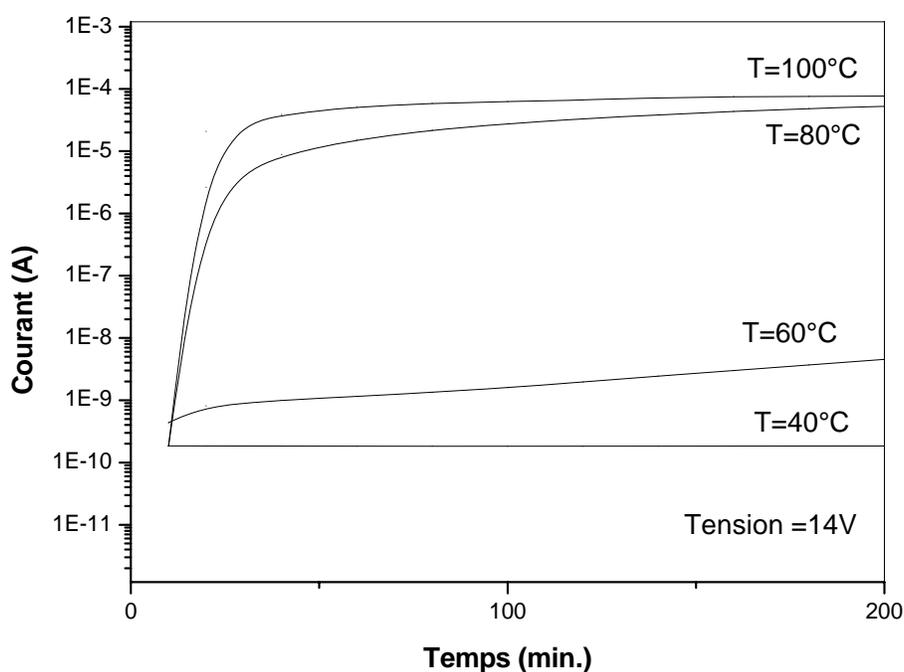


Figure III. 11 : la variation du courant en fonction du temps

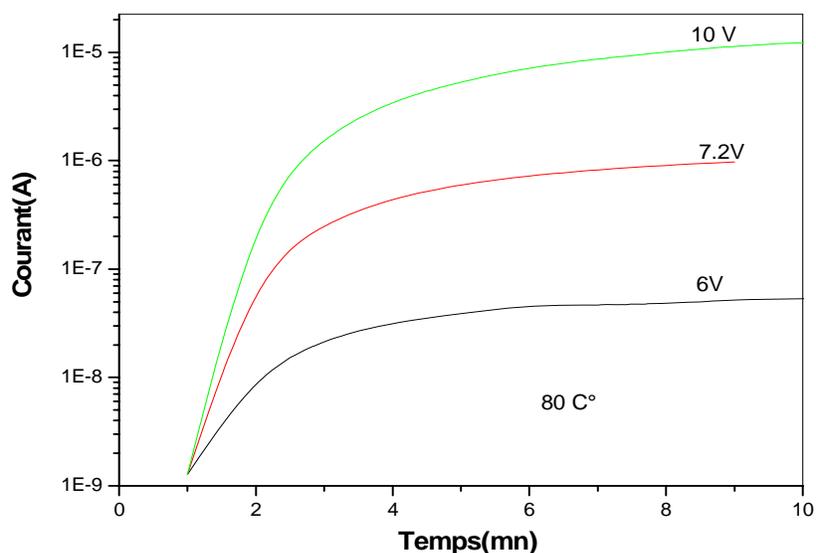


Figure III. 12 : la variation du courant en fonction du temps

Ce comportement peut s'expliquer par l'exodiffusion de l'Oxygène et la vapeur d'eau qui peut être adsorbée en surface [12]. En quittant la surface du film, l'Oxygène laisse derrière des électrons du Zn ce qui se traduit par l'augmentation du courant mesuré. A plus forte température, le phénomène d'exodiffusion est accéléré d'où l'accroissement du courant à température élevée. Cette propriété peut être exploitée dans l'utilisation des films ZnO comme détecteur de gaz.

III.1.6.2. Conductivité à l'obscurité

Nous avons rapporté la variation de la conductivité à l'obscurité des films en fonction de différents taux du gaz réactif dans la chambre de dépôt (figure III.13, III.14). Tout comme pour les mesures du gap optique, l'Oxygène et l'Azote influent différemment sur la conductivité. Le dépôt avec l'Oxygène est accompagné par une augmentation de la conductivité. Ceci est dû à l'apparition des atomes d'Oxygène dans des sites interstitiels, ils se comportent donc comme donneur. En revanche l'Azote se comporte comme atome accepteur. Plusieurs auteurs ont adressé une tentative de produire des films minces de ZnO de type p. L'inconvénient avec ce dopant est l'auto compensation et la solubilité limite de l'Azote dans le ZnO, ces deux faits rendent le dopage du ZnO en Azote difficile. Alierv et al [7] ont déduit à partir des mesures de résonance magnétique que l'incorporation de l'Azote favorise la formation du Zn en sites interstitiels ce qui absorbe les trous. La présence du Zinc en sites

interstitiels rend difficile le dopage type p du ZnO par l'Azote en le rendant inactif par compensation étant donné que les sites interstitiels du Zinc sont les principaux donneurs natifs dans les films ZnO [13,14].

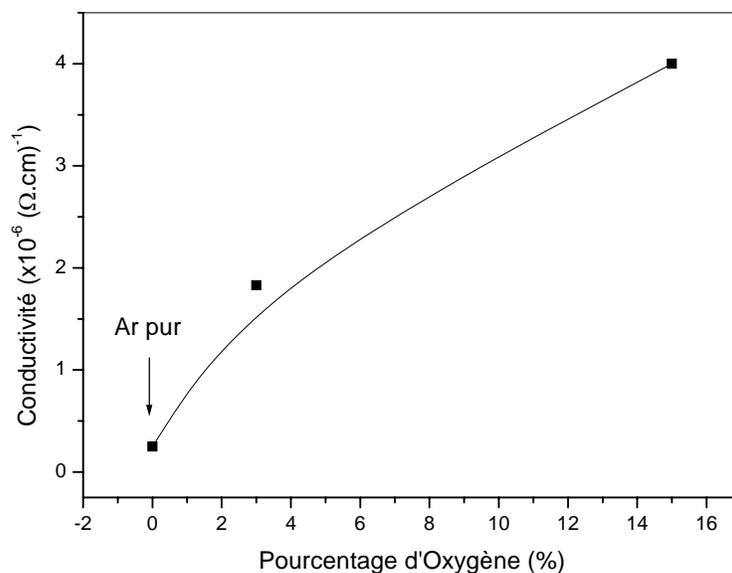


Figure III.13 : la variation de la conductivité en fonction du taux d'Oxygène.

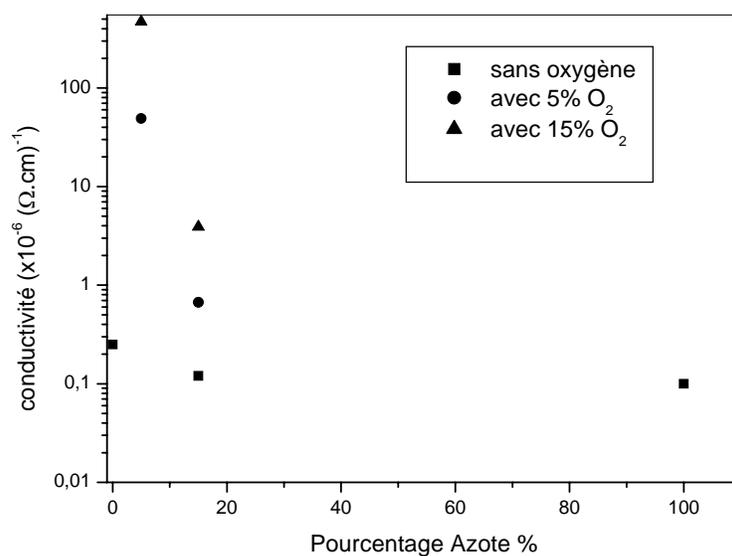


Figure III.14 : la variation de la conductivité en fonction du taux d'Azote avec et sans la présence d'Oxygène dans la chambre de dépôt.

Dans notre cas, la réduction de la conductivité avec l'introduction de l'Azote peut s'expliquer par la réduction des électrons libres qui ont servi à la compensation des trous créés par l'Azote. Les films préparés avec l'Azote ne sont pas type n mais ils sont plutôt du type p ou semi isolants ce qui est probablement notre cas ce qui est en accord avec les résultats de Lia et al [11] En réalité il est très difficile de produire des couches ZnO de type p reproductibles, ces films sont généralement caractérisés par une faible concentration des trous, une faible mobilité et une instabilité [15].

III.2. Couches ZnO déposées par spray ultrasonique

III.2.1. Cinétique de croissance des films

Sur la figure III.15 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 III.15 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). 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 et confirme que dans cette gamme la dissociation du précurseur contrôle la cinétique de croissance. Dans la gamme de basse température, la solution de départ n'est pas complètement dissociée, ce qui aboutit à des films ZnO avec une proportion de la solution du départ dans leur composition. Ceci caractérise le dépôt par une couleur blanchâtre et un aspect

rugueux. Studinkin et al [16] 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. Cette conclusion a été aussi rapportée dans le cas des films déposés à partir du chlorure de Zinc à des températures inférieurs à 300°C [17]. Il faut noter que l'enthalpie de dissociation de chlorure de Zinc est de 30Kcal/mol.

- 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 prends 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 inexistant 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 ce 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 μm), ce qui provoquent leur dissociation et évaporation avant d'atteindre le substrat. De cette évaporation résulte un gradient dans la concentration des espèces dans la région de la couche limite ce qui explique la réduction de la vitesse de croissance dans cette gamme de température.
- 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 est bien lisse, ce qui est confirmé par les franges d'interférences observées dans les spectres de transmission UV visible.

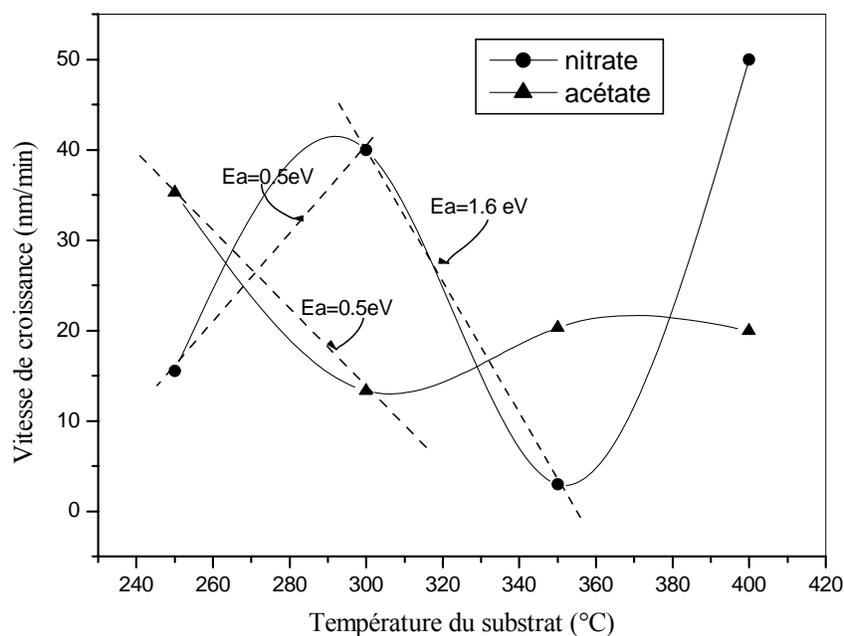


Figure III.15 : Variation de la vitesse de croissance des films ZnO

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. 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 III.15) car nous avons entamé notre étude à partir des températures supérieures. En revanche Ayouchi et al [18] en étudiant la cinétique de croissance des films ZnO déposés à partir de l'Acétate, ont observé une augmentation dans la vitesse de croissance dans la gamme de 200 à 250 °C ce qui correspond au contrôle de la cinétique de dissociation du précurseur sur la vitesse de croissance.

- Dans la gamme de 250 - 300 °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. Ce phénomène a été aussi noté par Seeber et al [19] dans les films déposés par spray à partir de l'Acétate dans la gamme de 400 - 600 °C. Ayouchi et al [18] ont rapporté ce comportement dans la

vitesse de croissance dans la même gamme de température que le notre ($250-300^{\circ}\text{C}$) avec une énergie d'activation de 0.51 eV ce qui est en parfait accord avec notre résultat de 0.5 eV (figure III.15).

- 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 III.19) ce qui indiquent qu'ils sont bien lisses et uniformes.

III.2.2. Analyse structurale

Sur les figures III.16 et III.17 nous avons rapporté les spectres de diffraction des rayons X du ZnO pour différentes températures pour les deux solutions. 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 [20]. C'est pourquoi il est intense à faible température, avec l'apport d'énergie en augmentant la température du substrat. La croissance commence par se faire aussi suivant les autres plans.

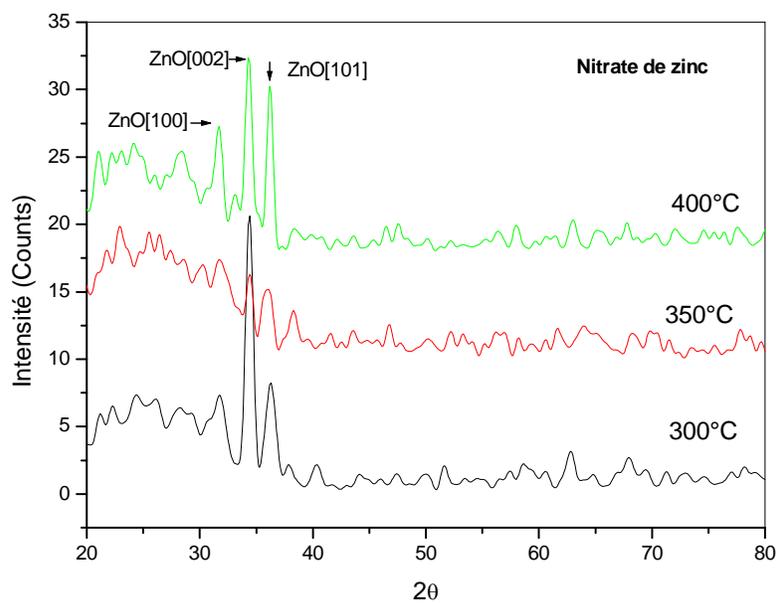


Figure III.16 : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces du ZnO pour la solution du Nitrate

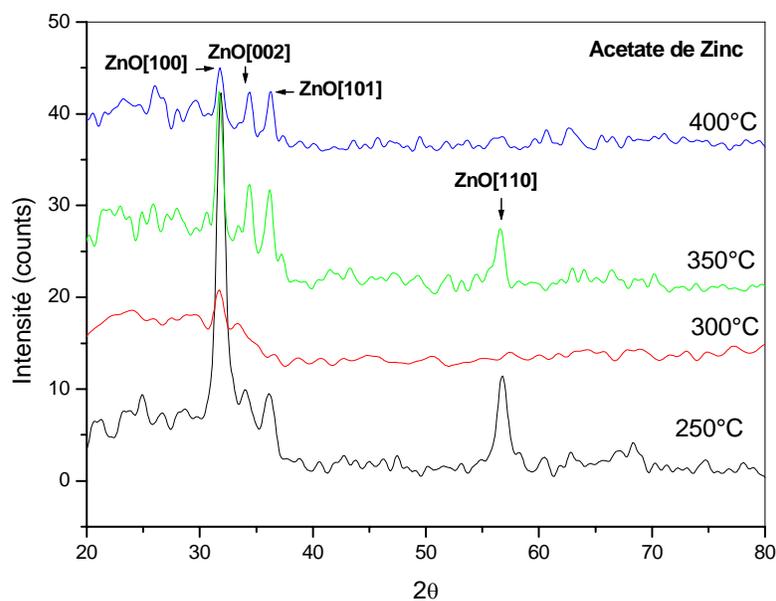


Figure III.17 : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces du ZnO pour la solution de l'Acétate.

III. 2.3. Taille des grains

La taille des grains a été calculée à partir de la largeur à mi hauteur du pic [002], les résultats sont regroupés sur la figure III.18. Comme il est prévisible la taille des grains augmente avec la température du substrat. La réduction de la taille des grains entre les températures 250 et 300°C est due au passage de la croissance.

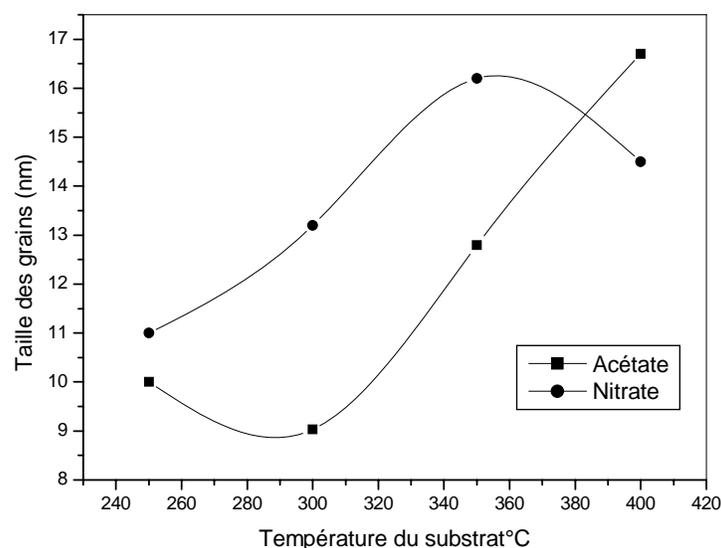


Figure III.18 : Evolution de la taille avec la température du substrat pour les deux solutions de départ

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 noté par Van Heerden et al [21] dans les films déposés par spray et par Fang et al [22].

III.2.4. Propriétés optiques

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 III.19 et III.20 sont regroupées 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 $400^{\circ}C$) 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 stoechiométriques se situent à partir de $300^{\circ}C$.
- Une région de forte absorption correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 500nm$) 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 [9]. Le décalage dans le seuil d'absorption est aussi égal à la variation du gap ΔE_g qui est exprimé par la relation suivante :

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{2m^*e} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}$$

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 $300^{\circ}C$ 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.

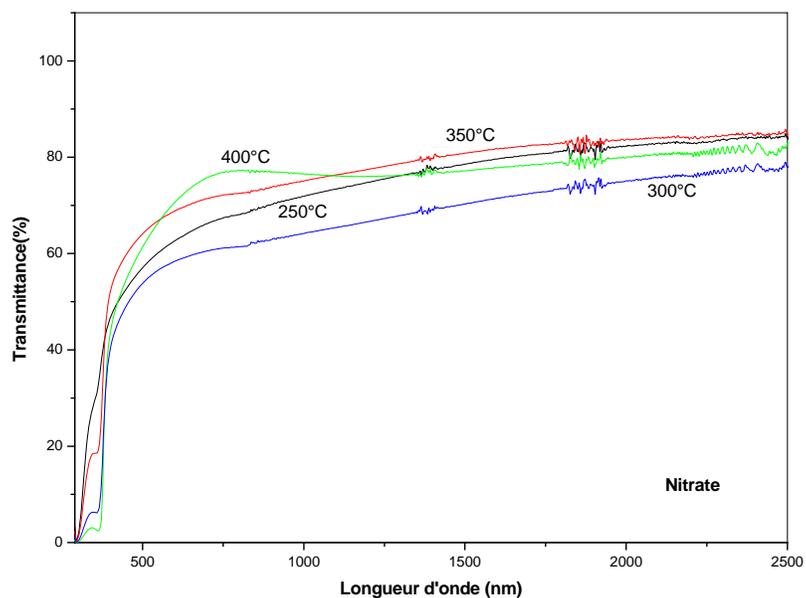


Figure III.19 : Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour la solution de Nitrate de Zinc

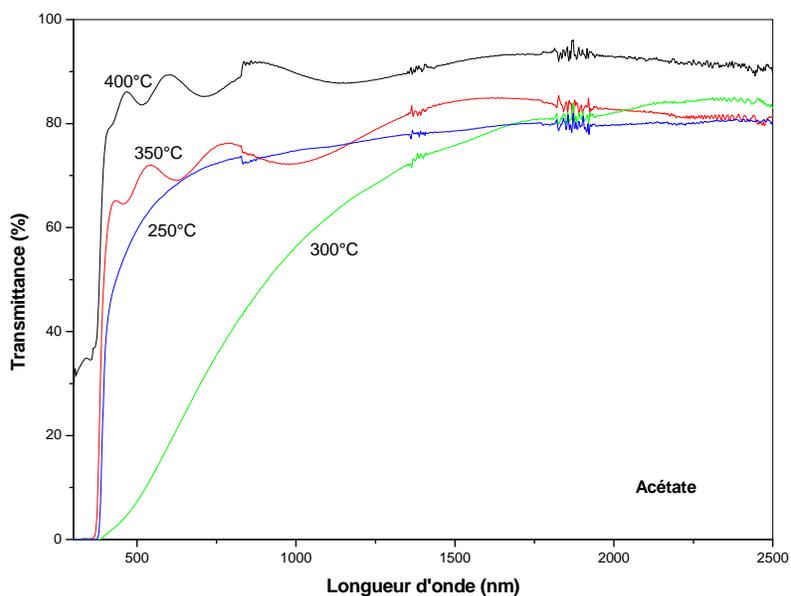


Figure III.20 : Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour la solution de l'Acétate de Zinc

III.2.4.1. Gap optique

Sur la figure III.21, nous avons rapporté la variation du gap optique des films ZnO élaborés à partir des deux solutions et pour différentes températures du substrat. Comme on peut le voir sur la figure, l'influence de la température sur le gap est identique quelque soit la nature de la solution du précurseur. La diminution du gap dans l'intervalle 250°C - 300°C est due au changement de phase des couches obtenues. L'élargissement du gap en élevant la température du dépôt au-delà de 300°C est dû à l'augmentation de la concentration des électrons libres et cela probablement à cause de l'occupation des atomes de Zinc les sites interstitiels car ces derniers représentent le principaux donneurs natifs dans les films ZnO [23].

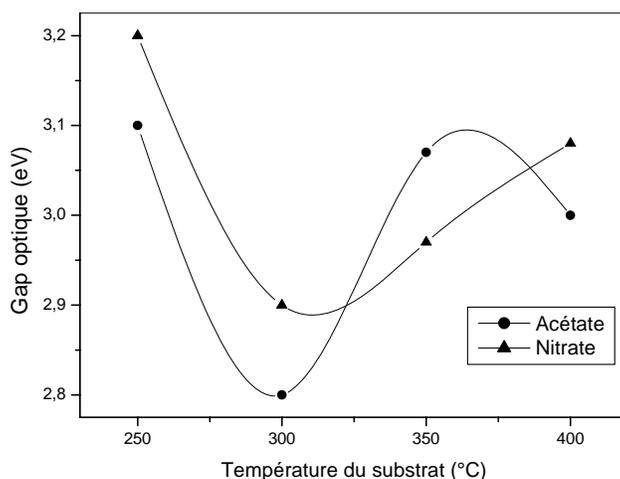


Figure III.21 : Variation du gap optique dans les films de ZnO préparés par différentes solutions et températures du substrat

III.2.5. Conductivité électrique

Sur la figure III.22 nous avons étudié la variation de la conductivité électrique à l'obscurité des couches minces de ZnO avec la température du substrat. Tout comme le gap optique, l'influence de la température du substrat sur la conductivité est identique pour les deux précurseurs. La température 300°C semble un seuil de température séparant deux phases de films ZnO. A plus basse température les films ont une composition.

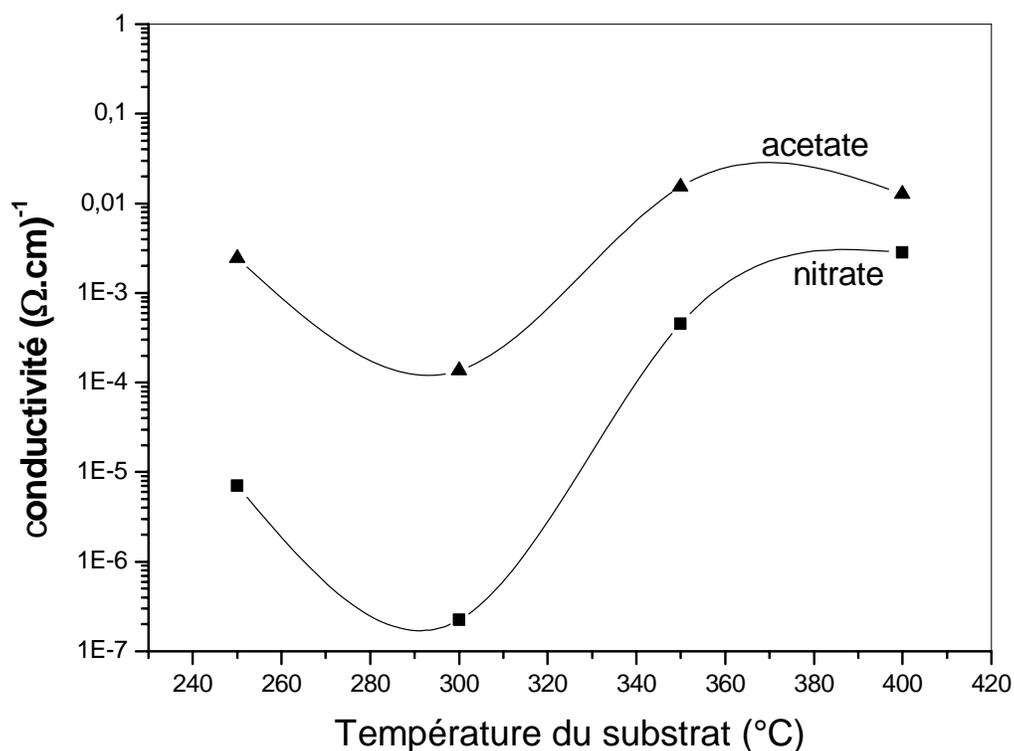


Figure III.22 : la variation de la conductivité en fonction de la température du substrat pour les deux solutions

Comme il a été discuté en interprétant l'influence de la température sur la vitesse de croissance, à faible température du substrat les films ne sont pas stochiométriques, une partie de la solution de départ non dissociée ou partiellement dissociée est contenue dans ces films [24]. Cependant en élevant la température du substrat à partir de 300°C , les films changeront de composition et deviendront stochiométriques comme il a été mentionné ci-dessus. Ce qui explique la variation de la conductivité et du gap optique en fonction de la température. L'augmentation du gap dans la gamme de température supérieure à 300°C a pour origine l'augmentation des porteurs libres dans les films.

Références

- [1]: J.L. Van Heerden and R. Swanepoel, *Thin Solid Films* 299,72(1997).
- [2]: C.H. Lee and L.Y. Lin, *Appl. Surf. Sci.* 92,163(1996).
- [3]: C.Wang, Z. Ji, J. Xi, J. Du, and Z. Ye, *Materials Letters* 60 (2006) 912–914.
- [4]: K.H. Kim, K.C. Park and D.Y. MA, *J. Appl. Phys.*81, 7764(1997).
- [5]: J. Aronovich, A. Ortiz and R.H. Bube, *J.Vac.Sci. Technol.* 16,994(1979).
- [6]: J.F.Chang,C.C.Shen and M.H. Hon, *Ceramics Internat.*29(2003)245
- [7]: G. N. Aliev, S. J. Bingham, D. Wolverson, J. J. Davies, H. Makino and T. Yao *phys. stat. sol. (c)* 1, No. 4, 876– 879 (2004).
- [8]: S.S. Kim and B.T. Lee, *Thin Solid Films* 446(2004)307
- [9]: E.Burstein, *Phys.Rev.*93(1954)632].
- [10]: C. Klingshirn, *Phys.Status Solidi B*71, 547 (1975)
- [11]: X. Lia, , S. E. Ashera, S. Limpijumnongb, B. M. Keyesa, C. L. Perkinsa T. M. Barnesa, H. R. Moutinhoa, J. M. Lutherera, S.B. Zhanga, S.H. Weia, Timothy, J. Couttsa *Journal of Crystal Growth* 287 (2006) 94–100
- [12]: S.B. Majumder, M. Jain, P.S. Dobal and R.S. Katiyar, *Mater. Sci. and Engin.* B103(2003)16
- [13]: S.B. Zhang,S.H. Wei and A.Zunger *Phy.Rev.B* 63(2001)075205.
- [14]:Y.Sun and H.wang *Physica B*325(2003)157.
- [15]: T.M. Barnes, K. Olson, C.A. Wolden, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005)112112.
- [16]: S.A.]Studinkin, N.Golego and M.Cocivera, *J.Appl.Phys.*83(1998)2104.
- [17]: S.Abed, thèse de majester (2005).
- [18]: R. Ayouchi, F.Martin,D.Leinen, J.R.Ramos-Barrado, *J. Cryst._Growth* 247(2003)497.
- [19]: W.T. Seeber,M.O, Abou-Helal, S.Barth, D.Beil, T. Höche , H.H AFify and S.E. Demian *Mater. Sci.in Semi. Process.* 2(1999)45.
- [20]:R.Ondo-Ndong,G.Ferblantier,M.Al Khalfaooui,A.Boyer and A.Foucaran, *J.of Cryt. Growth* 255(2003)68.
- [21]: J.L. van Heerden and R.Swanepoel, *Thin solid Films* 299(1997)72.
- [22]: G.Fang, D.LI and B.Yao, *J. of Crystal Growth* 247(2003)393.
- [23]: S.B. Zhang,S.H. Wei and A ; Zunger, *Phys. Rev.B*63(2001)075205.
- [24]: A .S. Riad, S.A. Mahmoud and A.A. Ibrahim *Physica B* 296(2001)319

Conclusion

Notre étude a pour objectif l'élaboration et caractérisation des couches minces d'Oxyde de Zinc par deux techniques, la pulvérisation réactive et spray ultrasonique.

Dans la première partie de notre travail nous avons élaboré une série de dépôt des couches minces de ZnO pour étudier l'influence du pourcentage du gaz réactif dans le mélange gazeux (Argon, Oxygène, Azote) sur la cinétique de croissance, les propriétés structurales, optiques et électriques.

Les résultats obtenus ont montré que la vitesse de croissance diminue quelque soit la nature du gaz réactif. Les spectres de diffractions montrent que les films déposés avec un mélange d'Argon et d'Azote présentent une orientation préférentielle suivant la direction [002] contrairement aux films déposés avec un mélange d'Argon et d'Oxygène qui se caractérise par la coexistence d'une phase amorphe et d'une phase cristalline. La caractérisation optique a montré sur une large gamme de 500 à 2500nm que nos films sont transparents de l'ordre de 80 à 90% dans la gamme du rayonnement visible. Nous avons également observé la présence des franges d'interférences dans la région de forte transparence indiquant que nos films sont lisses et homogènes. L'ajout de l'Azote augmente la taille des grains, réduit le gap et la conductivité par contre l'Oxygène se caractérise par des effets inverses.

Dans la deuxième partie du travail nous avons réalisé un système de dépôt des couches minces par la méthode de spray ultrasonique. Le principe de dépôt repose sur le transport de la solution de départ à l'aide d'un générateur ultrason sur une surface chauffée avec une température régulée. Pour ce faire nous avons élaboré une série de dépôt des films avec différents paramètres pour voir 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 dans la gamme des températures inférieures à 300°C les films déposés à partir du Nitrate ne sont pas stœchiométriques mais contiennent des phases de la solution du départ mais on n'a pas observé cette gamme dans le cas de l'Acétate.

Dans la gamme de température comprise entre 300 et 350°C, nous avons noté que la vitesse de croissance diminue avec la température du substrat quelque soit la nature de la solution de

départ ; ceci a été expliqué par le phénomène d'évaporation et la dynamique qui s'installe dans la couche limite au niveau du substrat.

Pour la température supérieure à 350°C la vitesse de croissance augmente avec la température du substrat, dans cette gamme de température les films sont stœchiométriques et ils ont un aspect transparent et bien lisse. La taille des grains augmente avec la température du substrat mais on a observé une réduction dans le cas des films élaborés à partir de l'Acétate à cause de l'émergence d'autres plans de croissance au détriment de l'orientation [002].

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% . L'influence de la température du substrat sur le gap optique et la conductivité est identique quelque soit la nature de la solution du précurseur. Les résultats obtenus suggèrent que la température optimale pour obtenir des films ZnO transparents uniforme et stœchiométriques par la technique spray ultrasonique se situe à partir de 300°C .

Afin de compléter cette étude et optimiser les paramètres de dépôt en vue d'obtention des bons films ZnO convenables pour les applications photovoltaïque nous projetons ce qui suit :

1. Caractérisations supplémentaires :

Quelques mesures supplémentaires pourraient encore être effectuées sur les couches de ZnO déposées lors de ce travail de thèse par exemple :

- Microscope à force atomique (Atomic Force Microscopy, AFM) : Cette technique de mesure permet d'obtenir la valeur moyenne rms (Root Mean Square) de la rugosité de surface de ces couches.
- Microscope électronique à balayage : Le Meb permet d'observer la morphologie des films minces.
- Micrographies MET des couches de ZnO : Le MET permet d'étudier la structure et le mode de croissance des films de ZnO.
- Les mesures d'effet Hall : l'effet Hall mesure également la résistivité mais permet principalement de déterminer la densité et la mobilité des porteurs dans les films. Il devient alors possible de lier les propriétés structurales et électriques.

2. Etendue des variations des paramètres de dépôt :

Pour la technique de spray on peut faire varier la molarité en fonction de la température du substrat. Pour la pulvérisation réactive (on peut faire varier la puissance et la température du substrat).

3. Faire le dopage par d'autres matériaux pour améliorer les caractéristiques du ZnO.

Références du troisième chapitre

- [1] J. L. Van Heerden and R. Swanepoel, *Thin Solid Films* 299,72(1997).
- [2] C. H. Lee and L.Y. Lin, *Appl. Surf. Sci.* 92,163(1996).
- [3] C. Wang, Z. Ji, J Xi, J. Du, and Z. Ye, *Materials Letters* 60 (2006) 912–914.
- [4] K. H. Kim, K.C. Park and D. Y. MA, *J. Appl. Phys.*81, 7764(1997).
- [5] J. Aronovich, A. Ortiz and R. H. Bube, *J.Vac.Sci. Technol.* 16,994(1979).
- [6] J. F. Chang,C. C. Shen and M. H. Hon, *Ceramics Internat.*29(2003)245
- [7] G. N. Aliev, S. J. Bingham, D. Wolverson, J. J. Davies, H. Makinoand T. Yao *phys. stat. sol. (c)* 1, No. 4, 876– 879 (2004).
- [8] S. S. Kim and B. T. Lee, *Thin Solid Films* 446(2004)307.
- [9] E. Burstein, *Phys.Rev.*93(1954)632.
- [10] C. Klingshirn, *Phys.Status Solidi B*71, 547 (1975).
- [11] X. Lia, , S. E. Ashera, S. Limpijumnongb, B. M. Keyesa, C. L. Perkinsa T. M. Barnesa, H. R. Moutinhoa, J. M. Lutheraa, S. B. Zhanga, S. H. Weia, Timothy, J. Couttsa *Journal of Crystal Growth* 287 (2006) 94–100.
- [12] S. B. Majumder, M. Jain, P. S. Dobal and R. S. Katiyar, *Mater. Sci. and Engin.* B103(2003)16.
- [13] S. B. Zhang,S. H. Wei and A. Zunger *Phy.Rev.B* 63(2001)075205.
- [14] Y. Sun and H. Wang *Physica B*325(2003)157.
- [15] T. M. Barnes, K. Olson, C. A. Wolden, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005)112112.
- [16] S. A. Studinkin, N. Golego and M. Cocivera, *J.Appl.Phys.*83(1998)2104.
- [17] S. Abed, thèse de magister (2005).
- [18] R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen, J. R. Ramos-Barrado, *J. Cryst._Growth* 247(2003)497.
- [19] W. T. Seeber, M.O Abou-Helal, S. Barth, D. Beil, T. Höche , H. H. AFify and S. E. Demian , *Mater. Sci.in Semi. Process.* 2(1999)45.
- [20] R. Ondo-Ndong,G. Ferblantier, M. Al Khalfaoui, A. Boyer and A. Foucaran, *J.of Cryst. Growth* 255(2003)68.
- [21] J. L. van Heerden and R. Swanepoel, *Thin solid Films* 299(1997)72.
- [22] G. Fang, D. LI and B. Yao, *J. of Crystal Growth* 247(2003)393.
- [23] S. B. Zhang, S. H. Wei and A ; Zunger, *Phys. Rev.B*63(2001)075205.
- [24] A . S. Riad, S. A. Mahmoud and A. A. Ibrahim *Physica B* 296(2001)319.

Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc par la Pulvérisation Réactive et Spray Ultrasonique

Résumé

Notre travail porte sur l'élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc par deux techniques la pulvérisation réactive et spray ultrasonique.

Dans la première partie de cette thèse, nous avons réalisé une série de dépôts des couches minces de ZnO par pulvérisation réactive, pour étudier l'influence du pourcentage du gaz réactif dans le mélange gazeux (Argon, Oxygène, Azote) sur les caractéristiques des films.

Dans la deuxième partie de notre travail nous avons réalisé un système de dépôt par spray ultrasonique d'une part et la caractérisation des films ZnO élaborés d'autre part dans le but d'étudier l'effet des paramètres de dépôt (température du substrat, la nature des précurseurs) sur la qualité des films.

Ces couches sont analysées par diverses techniques de caractérisation des matériaux. La caractérisation structurale des films par analyse des spectres de diffraction des RX a montré que les films déposés par pulvérisation sont fortement texturés, ils présentent une direction préférentielle suivant le plan [002] qui est normale à la surface de l'échantillon. En revanche dans le cas des films déposés par spray ne présentent pas de direction cristallographique privilégiée, mais plutôt nous avons remarqué l'apparition de trois pics de diffraction relatifs aux plans (100) (002) et (101). Le spectrophotomètre UV - VIS de ces films confirme qu'il est possible d'obtenir de bons films transparents de ZnO avec une transmittance de l'ordre de 80 à 90% dans le visible. La température de substrat 300°C semble être un seuil des températures optimales qui permettent d'obtenir des films de bonnes qualités.

Mots Clés : *Couches Minces ZnO, Pulvérisation Réactive, Spray Ultrasonique, DRX, Caractérisation Optique, Cellules solaires, photovoltaïque.*

ZnO Thin Films Elaboration and Characterization by Sputtering and Ultrasonic Spray

Abstract

The Goal of the present work is on the deposition and characterization of ZnO thin by two different method namely, the reactive sputtering and ultrasonic spray.

In the fist part of this thesis we have elaborated a set of ZnO thin film by sputtering of ZnO target in gas mixture formed with Argon, Oxygen and Nitrogen. We have varied the ration of gas composition by varying the partial pressure of Oxygen and Nitrogen in the deposition chamber. The structural characterization by mean of XRD analysis indicates that films are highly textured they exhibit a preferential orientation [002] as reported by many authors. The optical characterization reveals that films are highly transparent (up to 80 % in the visible range). We have noticed that the influence of Oxygen and Nitrogen are opposite.

In the second part we have deposited ZnO thin films by ultrasonic spray with different conditions: stating solution nature and substrate temperature. The obtained films ere characterized by mean of XRD, optical and electrical analysis. The obtained results indicates that 300 °C is the optimal substrate temperature and films deposited with Zinc Acetate as precursor are more suitable to be used as optical window in solar cells for photovoltaique applications.

Key Words: *ZnO Thin Films, Reactive Sputtering, Spray Ultrasonic, XRD, Optical Characterization, Solar cells, Photovoltaique*