

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 PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE
DE SCIENCES DES MATERIAUX

OPTION
SEMI-CONDUCTEURS

PAR

Noua BOUHSSIRA

THEME

**Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de
Zinc par Evaporation**

Soutenu le :18/06/2005

Devant le Jury

Président	C. KENZAI	Prof.	Univ. Mentouri	Constantine
Rapporteur	M. S. AIDA	Prof.	Univ. Mentouri	Constantine
Examineurs	K.GUERGUOURI	Prof.	Univ. Mentouri	Constantine
	A. MEFTAH	Prof.	Univ. Skikda	Skikda

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

A mes parents

A mes frères et sœurs

A mes amis

*"La recherche, c'est comme une boîte de chocolats, on ne
sait jamais sur quoi on va tomber"*

Adapté de Forrest Gump

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de physique des Couches Minces et Interfaces (LCMI) de l'Unité de Recherche de Physique des Matériaux et Applications (URPMA) à l'université Mentouri de Constantine.

J'exprime ma profonde gratitude à mon directeur de thèse **M.S.Aida**, professeur à l'université de Constantine qui m'a initié à la recherche. Il a été pour moi un guide efficace et je lui dois beaucoup pour les précieux conseils qu'il m'a donné, en particulier lors de la lecture critique de mon manuscrit. Je lui adresse tous mes sincères respects pour son professionnalisme, sa disponibilité, sa patience et sa grande gentillesse.

J'exprime ma reconnaissance à madame **C. Kenzai**, qui a bien voulu accepter de présider mon jury de soutenance.

J'adresse mes plus vifs remerciements à monsieur **A.Meftah**, Professeur à l'Université de Skikda qui malgré leurs nombreuses occupations, a bien voulu juger mon travail, je le prie d'accepter mes sincères remerciements.

Je suis sensible à l'honneur que ma feront à monsieur **K.Guergouri** professeur à l'université de Constantine d'avoir accepté de participer au jury.

J'exprime enfin mes remerciements à toutes les personnes qui ont, de près ou loin, contribué à la réalisation de ce document.

Enfin toutes les sincères reconnaissances, gratitudes et remerciements vont à mes très chers parents et à ma précieuse famille.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	i
-----------------------------	---

CHAPITRE I- Généralités sur les couches minces

Introduction.....	1
I.1. Définition d'une couche mince.....	1
I.2. Mécanisme de formation d'une couche mince.....	2
I.3. Procédure de dépôt des couches minces.....	6
I.4. Méthodes de dépôt de couches minces de ZnO.....	8
I.4.1. Dépôts chimiques en phase vapeur	9
I.4.2. Dépôts physiques en phase vapeur	9
I.4.2.1. L'ablation laser	10
I.4.2.2. La pulvérisation cathodique	10
I.4.2.3. L'évaporation sous vide	11
I.5. Le phénomène de condensation	12
I.5.1. Effet de la pression.....	13
I.5.2. La position.....	13
I.6. Conclusion	15

CHAPITRE II- Etude Bibliographique sur le ZnO

Introduction.....	17
II.1. Propriétés générales de ZnO.....	18
II.1.1. Propriétés cristallographiques	18
II.1.1.1. Structure cristalline.....	18
II.1.1.2. L'énergie cristalline de cohésion.....	22
II.1.1.3. Structure électrique de bandes.....	23
II.1.2. Propriétés optiques et luminescences.....	24
II.1.3. Propriétés électriques.....	26
II.2. Différent types de défauts dans le ZnO.....	27
II.3. Intérêt technologique de ZnO.....	29
II.4. Applications de l'oxyde de zinc.....	29
II.4.1. Utilisation de poudres de ZnO.....	29
II.4.2. Utilisation de ZnO en couche mince.....	29
II.5. Conclusion	30

CHAPITRE III- Procédure Expérimentale

Introduction.....	32
III.1. Le système de dépôt Evaporation thermique.....	33
III.2. Procédés d'élaboration des couches.....	34

III.2.1. choix du substrat de dépôt.....	34
i). Substrats en verre (slide glass).....	34
ii). Substrats en silicium monocristallin.....	34
III.2.2. Préparation des substrats.....	34
III.2.3. Procédure de dépôt.....	35
III.3. Techniques de caractérisation des films déposés.....	36
III.3.1. Procédure de recuit.....	36
III.3.2. Analyse en composition par RBS.....	36

Partie A – Caractérisation optique

III.3.3. Mesure de la transmittance.....	37
III.3.3.1. La spectroscopie UV- visible	37
III.3.3.2. Les spectres de transmittance.....	38
III.3.3.3. les spectres d'absorption.....	39
III.3.3.4. Détermination de la largeur de bande	40
III.3.3.5. Détermination du seuil d'absorption optique.....	40
III.3.4. Mesure de l'épaisseur.....	41
III.3.4.1. Description.....	41
III.3.4.2. Procédé de mesure.....	42
III.3.5. Mesure de l'indice de réfraction.....	43
III.3.6. Diffraction des rayons X.....	45
III.3.6.1. Orientation préférentielle.....	46
III.3.6.2. Taille des gains et contraintes.....	47
III.3.7. Observation des couches par M.E.B.....	47

Partie B – Caractérisation électrique

III.3.8. La technique des deux pointes.....	50
III.3.8.1. Mesure de la conductivité.....	51
III.3.8.2. Calcul de l'énergie d'activation	51
III.4. Conclusion	53

CHAPITRE IV- RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction.....	55
IV.1. Propriétés physicochimiques.....	56
IV.2. La composition.....	56
IV.3. Caractérisation aux rayons X.....	60
IV.4. La taille des grains	62
IV.5. Etude des contraintes.....	64
IV.6. La morphologie	64
IV.7. Propriétés optiques.....	65
IV.7.1. Transmission dans l'UV-visible.....	65
IV.7.2. Coefficient d'absorption et gap optique.....	67
IV.7.3. Le désordre.....	69
IV.7.4. L'indice de réfraction.....	72
IV.7.4.1. Influence de la température de substrat.....	72
IV.7.4.2. Influence du recuit.....	73

IV.8. Les propriétés électriques	74
IV.9. Conclusion.....	77
<i>CONCLUSION GENERALE</i>	79
<i>REFERENCES</i>	81

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Pour répondre à un ensemble de besoins de plus en plus grandissant un important effort de recherche a été entreprises dernières années dans plusieurs domaines technologiques allant de la microélectronique, capteur à gaz transducteurs optoélectronique. L'oxyde de Zinc préparé en couche mince joui de plusieurs caractéristiques (transparence, large conductivité, stabilité chimique, facilité d'élaboration etc...) ce qui fait de ce matériaux un sérieux candidats pour ces applications. Par conséquent, l'oxyde de zinc polycristallin, déposé sous forme de couches minces, est largement étudié [1,2,3,].

Dans ce contexte, nous avons choisi l'oxyde de zinc comme matériau de base. En effet, c'est un matériau relativement facile à déposer et surtout il se situe parmi les matériaux les plus intéressants du point de vue propriétés comparés aux autres matériaux [4,5,6].

Une étude systématique de l'influence des traitements thermiques de ces couches déposées par évaporation thermiques sur leurs propriétés optiques, structurales, morphologiques et électriques reste un passage obligé pour la compréhension des phénomènes physiques et pour l'optimisation de leur performance en vue de leur utilisation dans ces dispositifs.

L'objectif de notre étude porte sur la préparation de couches minces de ZnO par une alternative qui consiste en l'évaporation des films à partir d'une poudre de ZnO suivi d'un recuit sous air à différentes températures. Nous tâchons d'optimiser la température de recuit afin d'obtenir des films ZnO de bonne qualité. Pour ce faire nous avons suivi l'évolution des propriétés structurale physico-chimique optique et électrique avec la température de recuit.

Notre mémoire s'articulera autours de quatres chapitres :

Nous consacrons le premier chapitre de ce mémoire à quelques notions sur les couches minces et en suite, la présentation de quelques méthodes d'élaborations des ces couches.

Dans le deuxième chapitre, nous faisons une présentation assez générale des propriétés de l'oxyde de zinc et de ses applications sous forme de couches minces.

La technique de dépôt des couches minces d'oxyde de zinc ainsi que les techniques de caractérisations fait l'objet du troisième chapitre.

Dans le quatrième chapitre, nous regroupons et discutons les résultats expérimentaux concernant l'influence des traitements thermiques sur la composition, la structure, la morphologie et les propriétés optiques et électriques des couches minces de ZnO.

Références

- [1] D.Royer et E Dieulesaint. Ondes élastiques dans les solides, ed. Masson, Tome1, (1999).
- [2] J. A. Thornto. J. vac. Sci. Technol, Vol4 (6), p. 3059(1986).
- [3] S.Dengyuan et al, Solar Energy Materials & Solar Celles 73, pp1- 20(2002).
- [4] D.G. Baik, S. M. Cho, Thin Solid Films, Vol 354, 227(1999).
- [5] P.M. Martin, M. S. Good, Thin Solid Films, 379, pp.253-258(2000).
- [6] L.X. Shao et al, Journal of Physics and Chemistry of solids, 64 (2003)1505-1509.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES COUCHES MINCES

L'intégration sans cesse plus poussée des dispositifs surtout dans le domaine de la microélectronique, exige le développement de techniques de dépôt de plus en plus sophistiquées pour l'élaboration des matériaux sous forme de couches minces. Après une présentation des définitions et des mécanismes de formations des couches minces, nous portons notre attention sur quelques méthodes, parmi les plus utilisées, pour obtenir l'oxyde de zinc sous forme de couches minces

I.1. Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnelle) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [1]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera importante, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

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

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est déposée (même s'il arrive parfois que l'on sépare le film mince dudit support). En conséquence il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur

pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple. Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante : une couche mince est *anisotrope* par construction.

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

I.2. Mécanisme de formation d'une couche mince

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance, décrit comme suit [2]:

- Les espèces, au moment de l'impact sur le substrat, perdent leur composante de vitesse de déplacement et sont absorbées physiquement sur la surface du substrat. Ceci n'est vrai que si l'énergie de ces espèces n'est pas trop élevée.

- Initialement, les espèces absorbées ne sont pas en équilibre thermique avec le substrat, et se déplacent donc sur sa surface. Pendant ces déplacements, elles vont interagir entre elles; créant des amas (clusters) qui iront en se développant.

- Ces amas, que l'on appelle îlots ou noyaux, sont thermo-dynamiquement instables et tendent naturellement à désorber. Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les uns avec les autres, il se développent dimensionnellement. Lorsqu'ils atteignent une certaine taille, les îlots deviennent thermo-dynamiquement stables. On dit que le seuil de nucléation a été franchi. Cette étape, qui voit la formation d'îlots stables, chimisorbés, et d'une dimension suffisante, s'appelle la nucléation.

- Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation dite la saturation. La densité de nucléation et la dimension moyenne des îlots dépendent de plusieurs paramètres tels que l'énergie des espèces incidentes, leur quantité par unité de temps et de surface, les énergies d'activation, d'absorption, de désorption, la diffusion thermique, la température, la topologie et la nature chimique du substrat. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces absorbées ou perpendiculaire par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.

-L'étape suivante du processus de formation de la couche mince s'appelle la coalescence. Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. On peut, pendant cette étape, observer la formation de nouveaux îlots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlot plus anciens.

- Les îlots deviennent des îles qui continuent à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions entre elles. La structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent.

- On peut donc résumer le processus de croissance d'une couche mince en disant que c'est une suite statistique de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'îlots, puis une formation d'îles de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une couche continue par remplissage de espèces entre ces îles. Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat, les étapes de nucléation et de croissance d'îlots peuvent être décrites comme étant :

ü Du type îles (appelé Volmer-Weber) :

Pendant la croissance tri-dimensionnelle (3D), ou croissance Volmer-Weber, de petits germes sont formés à la surface du substrat. Ceux-ci croissent pour former des îlots qui coalescent ensuite pour donner une couche mince continue. Ce mode de croissance est habituellement favorisé lorsque les atomes formant la couche déposée sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat comme c'est le cas pour la croissance des métaux sur les isolants ou sur des substrats contaminés.

ü Du type couche (appelé Frank-van der Merwe) :

La croissance bidimensionnelle (2D) couche par couche, ou croissance Frank-van der Merwe, est favorisée lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est moindre ou égale à celle entre la couche mince et le substrat. En plus de la croissance homoépitaxiale, on retrouve de nombreux exemples en hétéroépitaxie des semi-conducteurs (par exemple GaAlAs/GaAs) et des métaux (par exemple Cd/W).

Ü Du type mixte (appelé Stranski-Krastanov) :

Le troisième mode de croissance, nommé Stranski-Krastanov (SK), est une combinaison des deux modes précédents : après un début de croissance bi-dimensionnelle, on observe un changement de mode de croissance alors que la formation d'îlots devient énergétiquement favorable. Cette transition d'un mode de croissance 2D vers 3D n'est pas encore complètement comprise bien qu'elle puisse être induite par la relaxation de l'énergie élastique emmagasinée dans une hétérostructure contrainte. Ce phénomène est à l'origine de la formation des structures auto-organisées et des ondulations dans les structures à contraintes compensées.

La figure I.2, présente les trois types de formation d'une couche mince. En fait, dans la quasi-totalité des cas pratiques, la croissance de la couche se fait par formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue. Sauf dans les cas de conditions spéciales de dépôts (température du substrat, nature et énergie des espèces incidentes, nature chimique du substrat, caractéristiques du gaz ambiant,...), les orientations cristallographiques et les détails topographiques des îlots sont distribués d'une façon aléatoire. Ceci signifie que, lorsque ces îlots vont se rencontrer au cours du processus de croissance, des joints de grains, des défauts et dislocations diverses vont être inclus dans la couche à la suite des désaccords de configuration géométrique et d'orientation cristallographique [3].

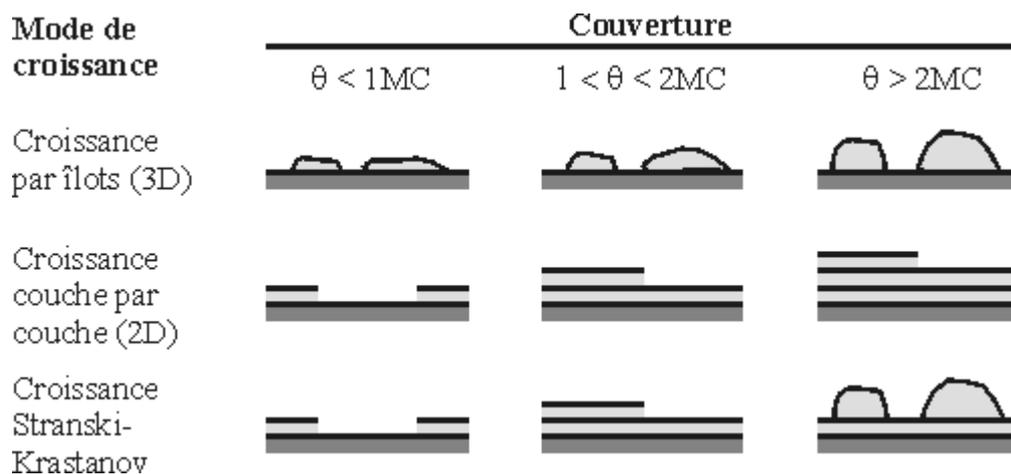


Figure I.1 : Les trois principaux modes de croissance des couches minces [4].

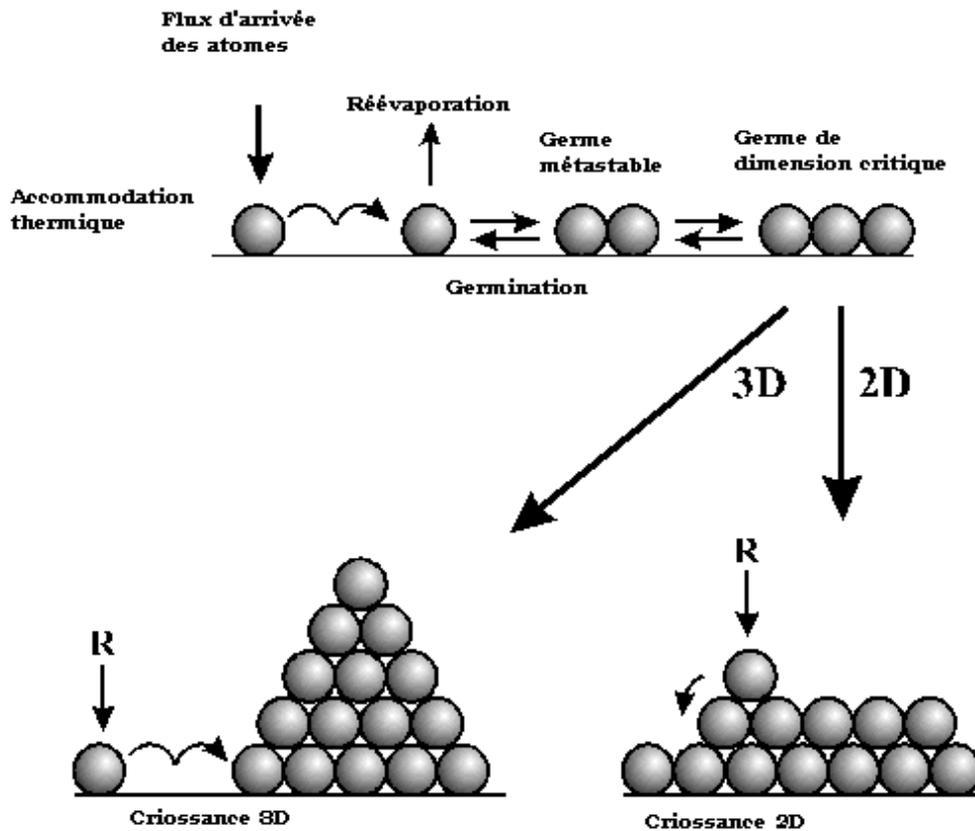


Figure I.2 : Les modes de croissance d'une couche mince selon le processus cinétiques [5].

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

D'autres causes pouvant engendrer des défauts dans les couches minces telles que [2]

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

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

I.3. Procédure de dépôt des couches minces

Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la Figure I.3. La *source* qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs "pulvérisation". L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de dépôt physique en phase vapeur PVD "physical vapor deposition". La source solide est occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique. Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées. Les procédés qui utilisent, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connues sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur, i.e. CVD "Chemical vapor deposition "[6].

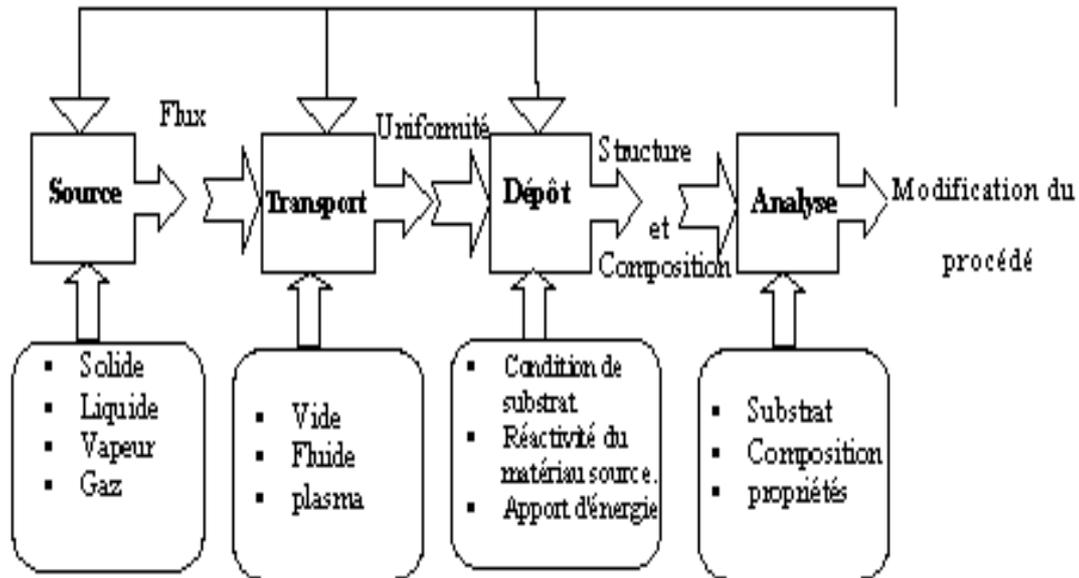


Figure I.3 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces

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

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

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

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

I.4. Méthodes de dépôt de couches minces de ZnO

Les couches minces d'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ce matériau. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques.

Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont : le dépôt chimique en solution [7], l'électro-dépôt par synthèse électrochimique [8], la voie sol-gel [9]. Par voie vapeur, on distingue les méthodes physiques « PVD » les méthodes chimiques « CVD ».

Dans le cadre de ce mémoire, nous présenterons d'abord quelques techniques utilisant la voie vapeur tout en réservant un développement plus approfondi à l'évaporation thermiques, technique qui a été choisie pour ce travail.

I.4.1. Dépôts chimiques en phase vapeur

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

- Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique [10] ou à basse pression [11] ;
- Le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi « spray pyrolysis » à partir de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel de zinc ; cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale [12,13] ;
- Le dépôt par couche atomique (ALD) [14] ou epitaxiée (ALE) [15] et la photo-ALE [16] ;
- Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [17], la photo-CVD [18], et récemment le dépôt électrophorèse pour les films « nanofils » de ZnO [19].

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence.

Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée.

I.4.2. Dépôts physiques en phase vapeur

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

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

I.4.2.1. L'ablation laser

L'ablation laser (PLD pour Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts).

Le dépôt de couches minces de ZnO par PLD a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température [20]. La microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des couches de ZnO sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante. L'élévation de pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène [21].

Matsubara et al [22] ont montré que la conductivité et la transmission optique croissent avec la pression partielle d'oxygène. Ceci est dû à l'augmentation de la réactivité moléculaire du gaz oxygène incorporé dans les couches de ZnO. Les dépôts réalisés par cette technique ont une cristallinité et des propriétés structurales et optiques meilleures. Ceci est dû à la diminution des défauts et à l'augmentation de la taille des grains [23].

L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique que nous allons présenter ci-dessous.

I.4.2.2. La pulvérisation cathodique

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique (fig3). Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer [24,25]. Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stoechiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [26].

L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à

un faible taux de productions fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites.

Le choix d'une technique particulière de dépôt de couches minces dépend de plusieurs facteurs [27]. Nous citons le matériau à déposer, la vitesse de dépôt désirée, les limites imposées par le substrat, telle que la température maximum de dépôt, l'adhérence du dépôt sur le substrat, le dépôt sur des substrats complexes ou non, la pureté du matériau envisagé pour la solution idéale et pour une solution de remplacement, les considérations écologiques et la facilité d'approvisionnement du matériau à déposer, dans le présent et le futur.

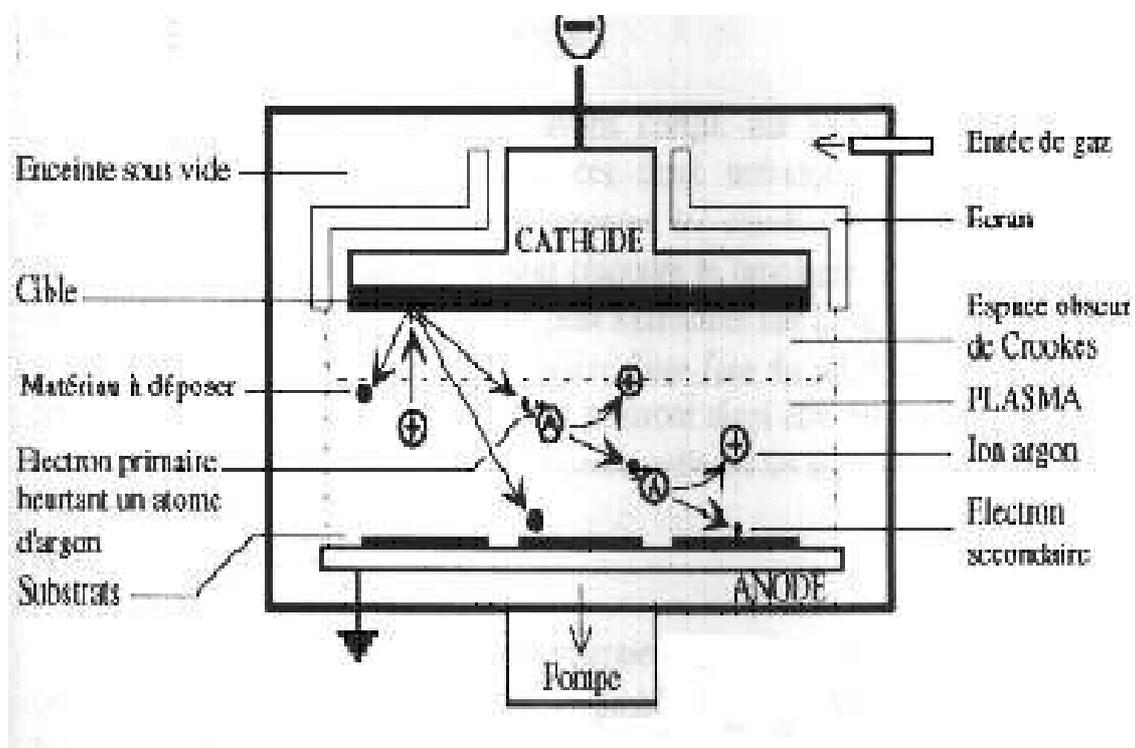


Figure.I.4: Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [28].

I.4.2.3. L'évaporation sous vide

Les vapeurs du matériau à déposer sont obtenues en chauffant celui-ci par différents moyens : effet Joule, induction (couplage d'un générateur haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique. L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa) [29] dans le but d'augmenter sa vitesse.

Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire d'imprimer au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur [30]. Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes.

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

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

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car on élabore ainsi des matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression est faible, ce qui est le cas pour le procédé d'épithaxie par jets moléculaires [31,32]. Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors équilibre thermodynamique.

Différentes couches minces de ZnO dopé ou non, ont été préparées avec succès par évaporation sous vide [33,34].

Les couches minces de ZnO étudié dans le cadre de ce travail ont été réalisées en utilisant la méthode d'évaporation sous vide qui sera décrite dans le chapitre III suivant.

I.5. Le phénomène de condensation

En théorie, la condensation n'est possible que lorsque le substrat est plus froid que la source émettrice. Cette condensation n'est encore possible qu'en deçà d'une température critique du substrat qui dépend du flux de vapeur incident. En effet, les atomes déposés possèdent une durée de vie à la surface du substrat après laquelle ils seront re-évaporés. Lorsque cette durée de vie est suffisante pour permettre à d'autres atomes de se condenser, l'énergie nécessaire à la réévaporation de ces derniers augmente. La croissance prend alors naissance autour des premiers germes d'atomes et s'améliore au fur et à mesure que

l'évaporation dure. Néanmoins ; le processus de condensation dépend de plusieurs paramètres physiques associés à la méthode de fabrication.

I.5.1. Effet de la pression

En règle générale, d'après le diagramme pression-température des matériaux stables le point de fusion se déplace vers les basses températures lorsque la pression diminue; ceci permet de volatiliser des corps à haut point de fusion difficile à atteindre à pression ordinaire. D'après Holland [1], les oxydes et les composés stables commencent à s'évaporer dès que la pression de vapeur atteint 10^{-2} mm Hg.

D'autre part, la pression est directement liée au libre parcours moyens des molécules de vapeur au sein des gaz résiduels. La théorie cinétique des gaz montre que: si N_0 est le nombre de molécules de vapeur issues du creuset, L leur libre parcours moyen dans le gaz résiduel, seulement N d'entre elle peuvent traverser une distance l sans collisions avec des molécules de gaz ambiant [35]; N , N_0 , l et L sont alors liés par la relation:

$$N = N_0 \exp\left(\frac{-l}{L}\right) \quad (\text{I.1})$$

Notons que la pression joue un très grand rôle dans la contamination du dépôt. Dans le cas où le creuset est en tungstène, il réagit à haute température avec l'oxygène sec pour donner un oxyde volatil WO_3 . D'après Langmuir [36], à 1000°C , 0.1% de cette oxygène réagit avec le tungstène, alors qu'à 1500°C , cette proportion est multipliée par 25. Dans nos films nous, avons remarquée la présence de W dont l'origine est l'oxygène de WO_3 .

I.5.2. La position

Il suffit de rappeler la formule déduite de la théorie cinétique des gaz (formule I-1). Il est alors évident que plus l est grand, plus le flux d'atomes arrivant au substrat sans collisions est faible. D'autre part, les propriétés physiques des dépôts sont fonction de la position du substrat. Il est utile d'estimer l'erreur introduite par l'écart de la position du substrat par rapport à la verticale de la source (figure I.5) si on considère une évaporation vers un substrat plan parallèle, l'épaisseur du dépôt est donnée [1].

a) à partir d'une source ponctuelle par :

$$d = \frac{m \cos q}{4pr} \frac{1}{r^2} = \frac{mh}{4pr^3} = \frac{mh}{4pr(h^2 + d^2)^{3/2}} \quad (\text{I.2})$$

Si on appelle d_0 l'épaisseur de la couche à la perpendiculaire abaissée de la source au substrat, on a :

$$\frac{d}{d_0} = \frac{1}{[1 + (d/h)^2]^{3/2}} \quad (\text{I.3})$$

b) à partir d'une source plane par :

$$d = \frac{m \cos^2 q}{pr} \frac{1}{r^2} = \frac{mh^2}{pr(h^2 + d^2)^2} \quad (\text{I.4})$$

et

$$\frac{d}{d_0} = \frac{1}{[1 + (d/h)^2]^2} \quad (\text{I.5})$$

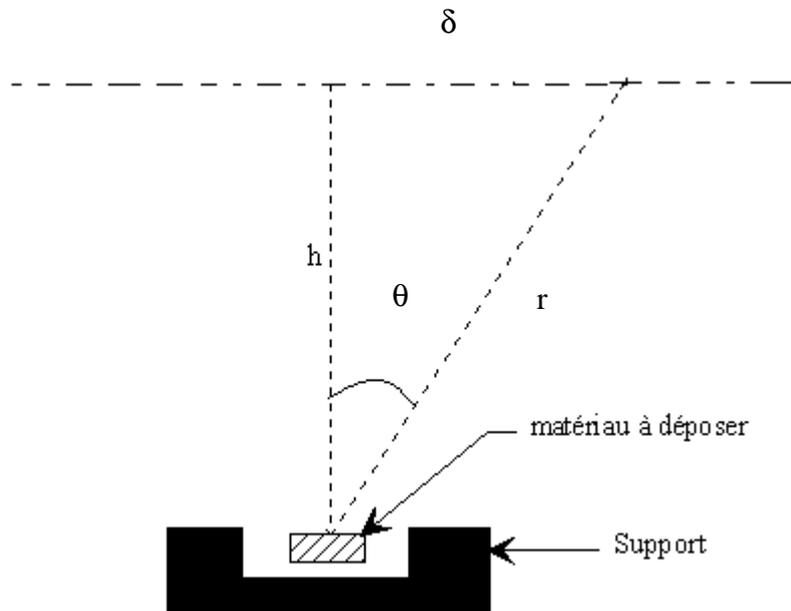


Figure I.5 : L'écart de la position du substrat par rapport à la verticale de la source.

La figure (I.6) permet de comparer les deux résultats obtenus dans les deux cas précédents.

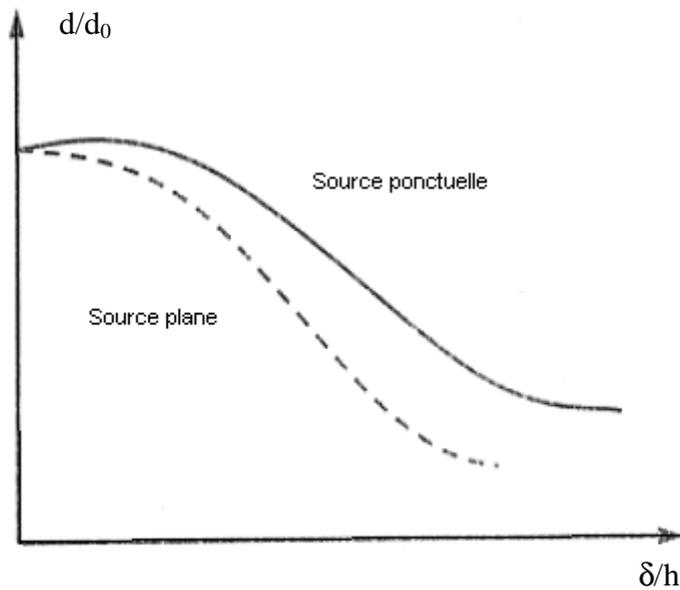


Figure I.6 : L'erreur d'épaisseur introduite par l'écart de la position du substrat par rapport à la verticale de la source.

I.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté des notions générales sur les couches minces. Nous avons fait une présentation assez générale sur les techniques de dépôts tout en s'intéressant aux modes de croissances de ces couches.

CHAPITRE II

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE ZnO

Ce chapitre est consacré aux propriétés générales du matériau ZnO (oxyde de zinc). Nous parlerons de sa structure cristallographique, sa structure électronique des bandes, et ces propriétés optiques. A la fin du chapitre, nous résumerons les principales applications technologiques en couches minces de ZnO.

Les oxydes métalliques transparents comme l'oxyde de Zinc et l'oxyde d'étain font partie des oxydes isolants à large gap auxquels sont consacrés de nombreux traités. Dans les conditions normales de leur obtention, ce sont des semi-conducteurs de type n essentiellement de par leurs lacunes en oxygène. Déposés en films minces, ces matériaux peuvent avoir une large gamme de conductivité selon les conditions expérimentales de dépôts et, plus précisément selon le nombre de défauts résultant de la non stoechiométrie. Leur propriétés optiques (transparence élevée dans le visible) et électriques (conductivité variable) en font leur permettent d'être des matériaux électroniques importants ayant de nombreuses applications (cellule solaire, écran plats, couches antireflet, détecteur à gaz, transducteur.....). Cependant les performances des dispositifs utilisant ces matériaux sont étroitement liées à leur structure cristalline [1, 2, 3,4].

II.1. Propriétés générales de ZnO

II.1.1. Propriétés cristallographiques

II.1.1.1. Structure cristalline

Les semi-conducteurs II-VI excepté CdO cristallisent soit dans la structure sphalerite (CFC) soit dans la structure wurtzite (hexagonale).

L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Il se présente sous forme de minéral [5]. Le tableau (II.1) illustre quelques propriétés générales de ZnO.

Densité (g/cm ³)	5.6
Point de fusion (°C)	1975
Enthalpie de formation (k cal/mole)	83.17
Solubilité dans H ₂ O à 29°C (g/100ml)	0.00016

Tableau II.1: Quelques propriétés générales de ZnO

Du point de vue cristallographique le ZnO peut exister sous trois types de structures différentes, selon les conditions d'élaboration. La première est la structure hexagonale stable dans les conditions normales, la seconde est la structure cubique, qui est instable et qui apparaît sous des pressions élevées [6], la troisième c'est la structure Rock –Salt qui apparaît sous des pressions très élevées c'est pour ces raisons qu'on va s'intéresser aux deux premières structures seulement, car elles possèdent des énergies de formation très voisines. Le tableau (II.2) illustre la différence entre ces deux structures.

	Structure wurtzite	Structure cubique
Paramètre de réseau (Å)	a=3.24 c=5.20	a= 4.28
Coordination (Z)	2	4
Densité (g/cm ³)	5.7	6.9
Groupe spatial	P6 ₃ mc	Fm3m
Condition d'apparition (kbar)	Pression atmosphérique	Haute pression p≥100

Tableau II.2: *Quelque différence entre les deux structures possibles de ZnO*

ZnO cristallise selon la structure la plus stable; c'est-à-dire la structure wurtzite; dans laquelle les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact [7,8], et où les zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (figure II.1) En fait l'environnement de chaque ion n'est pas une symétrie exactement tétraédrique.

Au lieu de cela, la distance entre les proches voisins dans la direction c est plus petite que pour les autres voisins. Ceci est à l'origine de la piézoélectricité du ZnO.

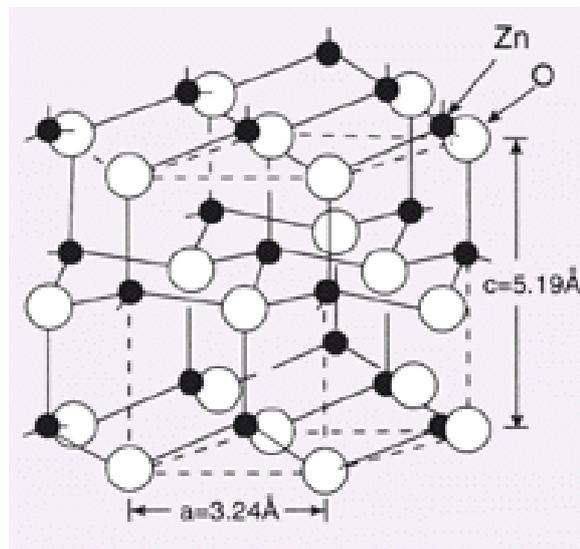


Figure II.1: *La structure cristallographique du ZnO [9].*

Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn – O [10].

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau II.3, on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [10], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [11].

Liaison covalente	Zn neutre : 1,31 Å	O neutre : 0,66 Å
Liaison ionique	Zn ²⁺ : 0,70 Å	O ²⁻ : 1,32 Å (Pauling) [12]
	Zn ²⁺ : 0,78 Å	O ²⁻ : 1,24 Å (Goldsmith) [13]
	Zn ²⁺ : 0,60 Å	O ²⁻ : 1,38 Å (Shannon) [14]

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

On dit que la formule de coordinence est : $3\infty(\text{ZnO}_{4/4})$ [15]. L'empilement de la structure wurtzite est AaBbA de plans Zn et O successivement. La maille élémentaire est de type prismatique, constituée de :

§ deux atomes de Zn occupant les sites : (0, 0,0) et (1/3,2/3,1/2)

§ deux atomes de O occupant les sites : (0,0, 3/8) et (1/3,2/3,7/8)

L'oxyde de zinc appartient au groupe spatial P6₃mc [6,16] il possède:

§ un réseau primitif

§ un axe hélicoïdal 6₃ d'ordre 6, parallèle à l'axe [0001], constitué d'une rotation de

$\frac{p}{6}$ autour de l'axe c plus une translation de $\frac{1}{2}c$.

- § un miroir plan de type $(01\bar{1}0)$ perpendiculaire à l'axe $[01\bar{1}0]$ et parallèle au plan formé par les axes a et c.
- § un plan de glissement c perpendiculaire à l'axe $[01\bar{1}0]$ et parallèle au plan $(01\bar{1}0)$, qui est la combinaison d'un miroir plan m et une translation de $\frac{1}{2}c$.

D'autre part le ZnO appartient à la classe cristalline 6mm.

Vu la disposition alternée des atomes, la structure wurzite de ZnO présente une polarité cristallographique le long de l'axe $[0001]$.

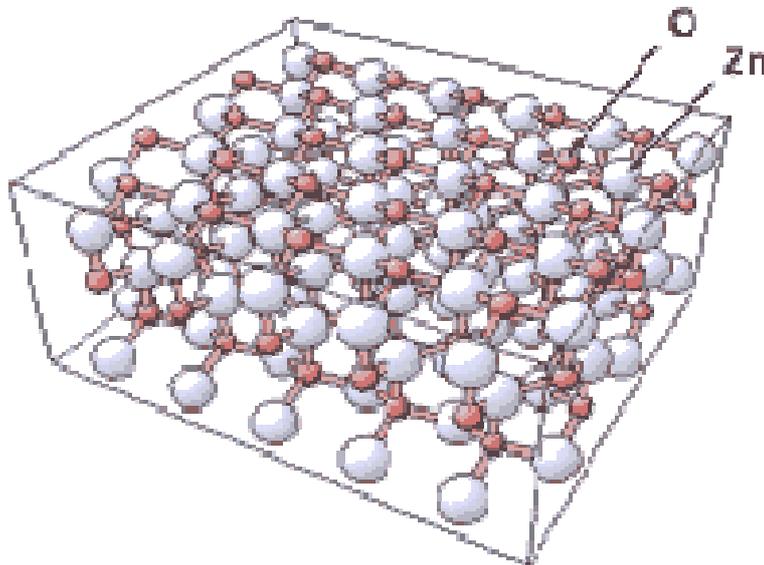


Figure II.2: Structure hexagonale wurzite de ZnO l'axe c perpendiculaire à la surface [17].

Réseau	Hexagonal, wurtzite
Paramètre de maille	A= 3,2499 Å c/a=1,6019 c=5,2060 Å
Distance entre O ²⁻ et Zn ⁺² , les plus proche voisins	Suivant l'axe c d=1,96 Å Pour les trois autres d=1,98 Å
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique.	Zn ⁺² =0,74 Å O ²⁻ =1,24 Å

Tableau II.4: Récapitulatif des caractéristiques de l'oxyde de zinc

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

$$0.225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad (\text{II.1})$$

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

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

- Pour une structure H.C, on a :

$$\bullet \quad R_a + R_c = \frac{3}{8}c, \quad \frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \quad (\text{II.2})$$

$$\bullet \quad 2R_a \leq a \quad (\text{II.3})$$

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

$$\bullet \quad \frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad (\text{II.4})$$

II.1.1. 2. L'énergie cristalline de cohésion

L'énergie de liaison est l'énergie nécessaire pour former le cristal à partir des ions qui le composent à partir de l'état gazeux. Ou bien c'est l'énergie totale de liaison des ions dans le cristal. En thermodynamique cette énergie correspond à la quantité de chaleur échangée pendant la réaction chimique pour former le cristal. Cette quantité de chaleur est égale à la variation de l'énergie de l'enthalpie ΔH , donc on peut écrire :

$$E = \Delta H \quad (\text{II. 5})$$

Cette énergie de liaison des cristaux ioniques comporte essentiellement deux termes, un terme qui représente l'énergie d'attraction et l'autre représente l'énergie de répulsion.

$$E = E_{att} + E_{rép} \quad (\text{II.6})$$

D'après l'approximation de Born-Mayer, l'énergie totale E donnée en fonction de la distance r séparant les atomes les plus proches voisins par la relation suivante :

$$E = \Delta H = - \left[Z^+ \cdot Z^- \cdot e^2 \cdot N_a \cdot \frac{M}{r} \right] + B \cdot \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) \quad (\text{II.7})$$

Où Z^+ , Z^- les nombres atomiques pour les deux types d'ions (cation et anion),

M est la constante de Madelung.

B est une constante, qui peut être déterminée en minimisant l'énergie E par rapport à r.

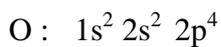
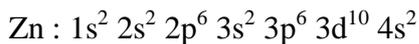
$$E_{\text{équi}} = - \left[\frac{Z^+ \cdot Z^- \cdot e^2 \cdot N_a \cdot M}{r_0} \right] \left(1 - \frac{r}{r_0}\right) \quad (\text{II.8})$$

ρ Peut être déterminé expérimentalement en faisant appel à la compressibilité des solides [13,14] Dans le cas de ZnO on trouve que :

$$E_{\text{équi}} = -255.98 \text{ Kcal/mol}$$

II.1.1.3. Structure électronique de bandes

On rappelle que la structure électronique de l'oxygène et de zinc a ces configurations suivantes :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence, les états 4s de zinc constituent la zone de conduction.

L'observation de la figure II.3 montre que le ZnO est un semi conducteur à gap directe [15], le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est située au point Γ de la zone de brillouin. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.3eV, et lui permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction, et aussi d'avoir des transitions radiatives. D'autre part le ZnO possède une bande excitonique très large (=60meV) qui est la plus large dans la famille II-VI [18]. Ce qui nous permettons de remarquer l'effet excitonique même à la température ambiante.

Constante diélectrique	$\epsilon_{//} = 8.7$ $\epsilon_{\perp} = 7.8$
Coefficient d'absorption	10^4 cm^{-1}
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance (pour $500 < \lambda < 2500 \text{ nm}$)	$\sim 90\%$

Figure II.5: Quelques propriétés optiques de ZnO.

Les traitements thermiques tels que les recuits thermiques ont un effet important sur les propriétés optiques de ZnO, Wang et al [22,23] ont montré que l'absorption optique de ZnO dans la région violette et UV augmente considérablement après un recuit sous air ou sous une atmosphère de l'azote, et que l'intensité de l'émission verte dépend fortement des conditions d'élaboration et de la température de recuit [24,25], cette intensité varie en fonction de la température de recuit selon une loi d'Arrhenius :

$$I = I_0 \exp(-E_a / KT_r) \quad (\text{II.9})$$

Avec :

T_r : température de recuit

E_a : énergie d'activation = 1.035eV.

D'autre part C. Morhain et al [22] ont remarqué que la transparence optique de ZnO dans les régions visible et proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son grand gap ($E_g=3.3\text{eV}$), le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet. La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption [26]. On observe une montée abrupte dans le coefficient d'absorption aux environs de $\lambda=385\text{nm}$ ($E_g=3.3\text{eV}$).

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [27]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [28,29]. L'amélioration de la stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [16,17].

L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (*transparent conductive oxide*) utilisée comme électrode transparent dans les cellules solaires. Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence [29], ou en piézoélectricité.

II.1.3. Propriétés électriques

Le tableau I.6 regroupe quelques propriétés électriques de ZnO. L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe $A^{IV}B^{II}$ qui présente une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [30]. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [31,32]. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage :

- soit en s'écartant de la stoechiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [33] ;
- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F, Cl).

Il est intéressant de noter ici que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn [34]. 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 dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/cm³), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10^{-4} Ω .cm) [35].

En général la grande conductivité des couches d'oxydes pures 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 stoechiométrie (ou défauts dans la structure). La déviation à la stoechiométrie peut être due aux lacunes d'anions [36] ou à un excès de cations en position interstitielle [37].

La nature exacte des défauts de structure dans la plupart des cas est encore incertaine.

Il est très difficile d'obtenir des films ZnO du type p cela est du à la faible solubilité du dopant et surtout au processus d'auto compensation par les lacunes de Zinc, Un effort considérable a été développé pour réaliser des couches ZnO dopé type P , Il a été trouvé que l'azote peut jouer le rôle d'accepteur avec un niveau proche de la bande de valence [38], Yamamoto et al [39] ont montré que le co-dopage (N et Ga) permet d'obtenir des couches ZnO type p de bonne qualité.

Les propriétés électriques de ZnO ont été étudiées depuis longtemps ce qui lui permis d'avoir un très vaste domaine d'utilisation, mais les faibles valeurs de la mobilité des porteurs ne lui permettent pas une quelconque compétition dans le domaine des composants électriques. Cependant ce problème est résolu maintenant avec l'utilisation de la méthode SVP (Seeded Vapor Phase) dans la préparation des monocristaux de ZnO par Eagle-Picher, où des mobilités de l'ordre de $2000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ à 300 K ont été remarqué [40]. Les propriétés électriques des cristaux de ZnO surtout les cristaux non dopés dépendent fortement de la méthode et des conditions thermodynamiques de croissance de ces cristaux [41,42]. L'effet de la non stœchiométrie sur les propriétés électriques de ZnO a été étudiée par plusieurs auteurs dont Zigler et al [42].

De nombreuses études ont montré qu'un traitement thermique adéquat après la croissance des cristaux de ZnO (recuit à haute température) peut changer considérablement les propriétés électriques des cristaux. Par exemple il a été remarqué que pour des cristaux de ZnO présentant une haute résistivité et avec une grande concentration des porteurs de charge [43-45], cependant un traitement sous air ou sous oxygène donne un effet opposé pour des cristaux de faible résistivité [46,47].

II.2. Différent types de défauts dans le ZnO

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

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

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

Nature de la bande interdite	directe
Largeur de la bande interdite à 4.2 k	3.4eV
Largeur de la bande interdite à 300 k	3.34 ± 0.02
Type de conductivité	n et (p)
Mobilité maximale des électrons	$200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$
Masse effective des électrons	$0.28 m_0$
Masse effective des trous	$0.60 m_0$
Densité d'états dans BC	$3.71 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Densité d'états dans BV	$1.16 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Vitesse thermique des électrons	$2.2 \cdot 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$
Vitesse thermique des trous	$1.5 \cdot 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$
Résistivité maximale	$10^6 \text{ } \Omega.\text{cm}$
Résistivité minimale	$10^{-1} \text{ } \Omega.\text{cm}$

Tableau I.6 : Quelques propriétés électriques de ZnO.

II.3. Intérêt technologique de ZnO

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles de recevoir des applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique. La mise en oeuvre de technologies de fabrication de couches minces de ZnO a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citerons, sans prétendre être exhaustif, le domaine des composants électroniques, celui des transducteurs pour capteurs, l'optique, la décoration et la protection des surfaces. Selon le type d'application les procédés de fabrication sont plus ou moins complexes mais ils relèvent tous des procédés décrits dans le chapitre précédent. Nous allons expliciter ci-dessous ces principaux domaines d'application en insistant évidemment un peu plus sur ceux liés à l'instrumentation.

II.4. Applications de l'oxyde de zinc

II.4.1. Utilisation de poudres de ZnO

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension [48]. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [49].

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

II.4.2. Utilisation de ZnO en couche mince

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques [50], l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des

films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [51], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [52]. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé [53]. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [54]. Nanto et al [55] montrent que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine.

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles [56,57].

D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [58,59] utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen et al [60] ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques. Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques [61].

Le polycarbonate utilisé pour le vitrage plastique des automobiles peut aussi être protégé par des couches minces de ZnO déposées par PECVD [62]. D'autres polymères, comme le polyester [63,64] ; revêtus de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires.

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les propriétés générales de ZnO tel que les propriétés cristallographiques, optiques, électriques, et magnétiques et nous avons montré que l'oxyde de zinc, en raison de ses propriétés variées, avait une multitude d'applications. Dans le cas où il se présente sous forme de couche mince, ses propriétés sont fortement dépendantes des conditions d'élaboration.

CHAPITRE III

PROCÉDURES EXPERIMENTALES

e **C**hapitre constitue l'introduction à la partie expérimentale de notre travail dont les résultats seront présentés et interprétés au chapitre IV.

Nous commençons par décrire l'appareillage avant de présenter la mise au point du procédé de réalisation des couches minces du ZnO sur les différents substrats.

Les conditions des dépôts affectant les propriétés des films évaporée de ZnO, peuvent être divisées en deux grandes parties : le substrat y compris sa température et la qualité du son nettoyage, et l'environnement de dépôt. Cette dernière catégorie contient les différents paramètres habituellement variés tel que les pressions partielles des gaz, le degré du vide (pression résiduelle dans la chambre de dépôt et la géométrie du système de dépôt). Les différentes étapes d'élaboration de nos échantillons ainsi que leur caractérisation, sont présentées dans ce chapitre.

III.1. Le système de dépôt par Evaporation thermique

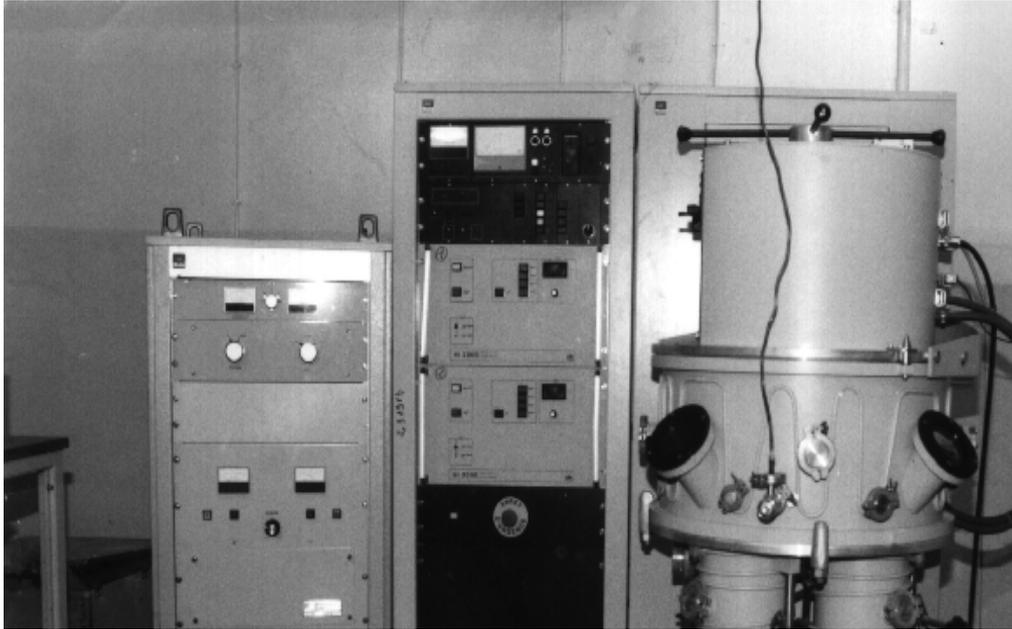


Figure III.1 : Bâti ALCATEL SM 601

Le dispositif expérimental utilisé, pour la synthèse des couches minces de ZnO est de type ALCATEL SM 601(figIII.1). Il est composé de quatre parties principales :

- 1- Une chambre de dépôt dans laquelle le vide peut être fait et la pression mesurée par des jauges.
- 2- Un porte substrat chauffé situé dans la chambre de dépôt.
- 3- Un système de pompage connecté à la chambre de dépôt est composé d'une pompe primaire à palettes permettant d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-3} Torr. Elle est reliée à une pompe secondaire à diffusion d'huile. Cette dernière assure un vide secondaire très poussé, jusqu'à 10^{-7} Torr.
- 4- Une vanne de régulation située entre le système de pompage et la chambre de dépôt, qui permet de stabiliser la pression dans la chambre à une valeur définie pour le dépôt.

III.2.Procédures d'élaboration des couches

III.2.1. choix du substrat de dépôt

Les couches de ZnO étudiés sont déposées sur deux types de substrats:

- i). **Substrats en verre (slide glass)**

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

ii). Substrats en silicium monocristallin

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

III.2.2. Préparation des substrats

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

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

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

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- Dégraissage dans un bain de trichloréthylène pendant 5min.
- Rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone pendant 15 mn.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'Ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés accrochées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à l'Ultrason.
- Séchage à l'aide d'un séchoir.

Les substrats réactifs à l'air " cas de silicium" sont préalablement décapés par voie chimique dans un bain de l'acide fluorhydrique, afin d'éliminer la couche d'oxyde

ainsi produite. Cette opération est fait juste avant le dépôt afin d'éviter la formation d'oxyde durant le stockage du substrat.

III.2.3. Procédure de dépôt

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats .Une alimentation électrique fait circuler un courant électrique de plusieurs dizaines d'ampères à travers le creuset en tungstène (W). Ceci entraîne un échauffement du creuset et de la poudre de ZnO (BATCH S94864B) qu'il porte. Dès qu'on atteint la température de fusion du ZnO, des petits morceaux de cette poudre forment des gouttes. A ce moment nous observons a travers le hublot en verre une diminution progressive de la poudre du creuset et la formation des couches sur les substrats. Quand l'épaisseur est suffisant, nous arrêtons le chauffage du creuset et la pompe; et on laisse refroidir le creuset pendant 24 heures, après nous y introduisons de l'air et nous ouvrons la cloche pour récupérer les échantillons.

Nous avons le plus souvent travaillé dans les conditions suivantes :

- pression d'évaporation 2.10^{-5} m bar.
- Substrats en verre, et en silicium d'épaisseur environ de 1mm
- température de substrat : ambiante, 100, 200, 300,400 °C
- distance creuset substrat : 8cm.
- Courant 0.510 rms.
- Temps de dépôts varie entre 5 à 15min.

L'étude de l'influence de la température de recuit sur les propriétés des couches déposées fait l'objet de ce travail.

Les couches de ZnO obtenues ont une couleur noire à des températures de substrat allant de 25°C à 200°C et grise claire à des températures de 300°C à 400°C. Avec de faible propriété d'adhérence, leurs épaisseurs sont inconnues car le bâti d'évaporation n'est pas équipé d'accessoire insitu permettant la détermination de l'épaisseur (balance a quartz) nous avons varié le temps d'évaporation pour avoir des films de différentes épaisseurs.

III.3. Techniques de caractérisation des films déposés

Dans cette partie, les techniques utilisées pour l'étude de nos couches sont présentées. La majorité des moyens de caractérisation étaient disponible niveau du laboratoire des couches minces et interfaces, ce qui nous a permis d'exécuter une grande partie de mesures sur place. Nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de zinc par des méthodes

variées : la spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) pour l'analyse en composition, la diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale et l'évaluation des contraintes, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'étude de la microstructure, la spectroscopie UV-visible et l'ellipsomètre pour l'étude des propriétés optiques, et enfin la mesure des deux pointes pour les mesures électrique.

III.3.1. Procédure de recuit

Les films obtenus ont subi des recuits sous air dans un four tubulaire de type carbolyte pour voir l'effet du traitement thermique sur les propriétés optiques et électrique de ZnO. Pour chaque série de dépôt (température de substrat), les échantillons ont été traités à des températures allant de 100°C à 600°C et parfois 650°C pendant 2 heures et avec une vitesse de chauffage de 10°/min.

III.3.2. Analyse en composition par RBS

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (R.B.S. pour *Rutherford Backscattering Spectroscopy*) est une méthode d'analyse élémentaire utilisant un faisceau incident de particules alpha d'une énergie de quelques MeV. C'est une méthode non destructive et indépendante de l'environnement des atomes étudiés du fait de l'interaction directe entre les ions incidents (He^+) et les noyaux des atomes cibles. L'analyse en énergie des particules rétrodiffusées élastiquement par ces atomes va permettre de les identifier, de connaître leur position en profondeur ainsi que leur concentration.

Partie A – Caractérisation optique

III.3.3. Mesure de la transmittance

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

On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

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

III.3.3.1. La spectroscopie UV-visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont faites. On peut distinguer les domaines : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure III.2, nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche d'infrarouge (300-1500nm) (figure III.3). En exploitant ces courbes, il est possible de calculer l'épaisseur des films, ainsi que des caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de bande de valence et l'indice de réfraction.

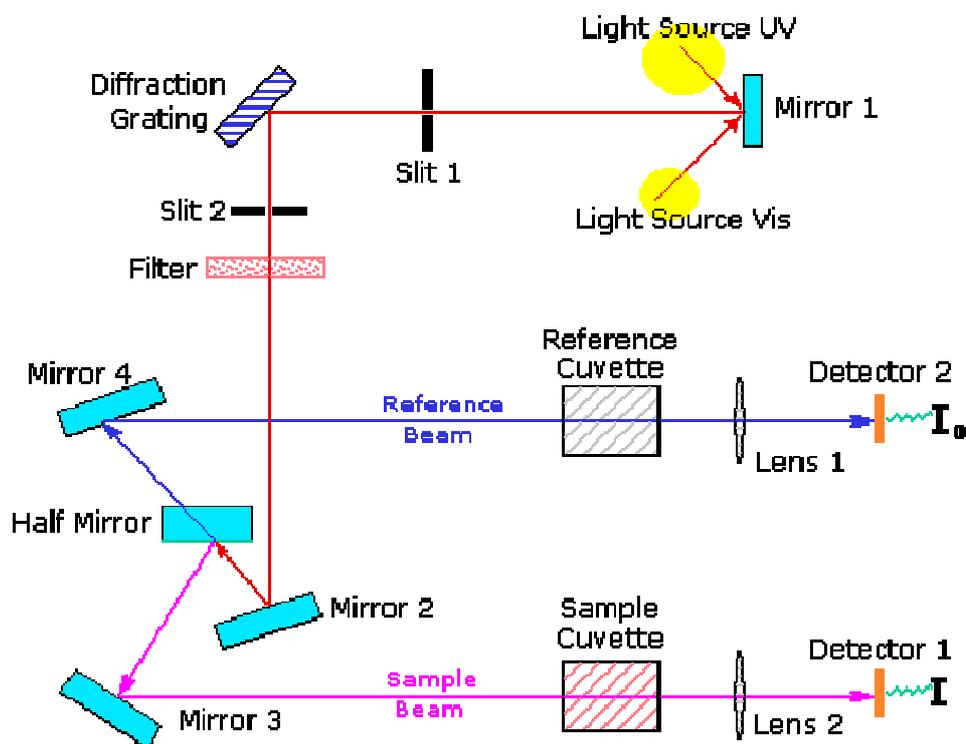


Figure III.2 : Représentation schématique du spectrophotomètre

III.3.3.2. Les spectres de transmittance

Le coefficient de transmission, ou transmittance T , est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente [1].

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

Un exemple de ces spectres est représenté sur la figure III.3, où nous distinguons deux domaines :

- Un domaine vers les grandes longueurs d'onde, où la transmittance présente une série de franges d'interférences dues aux réflexions multiples dans la couche de ZnO. Ce domaine nous permettra de déterminer l'épaisseur de la couche et l'indice de réfraction.

- Le second domaine, où la transmittance commence à décroître rapidement, nous servira pour la détermination du seuil d'absorption optique.

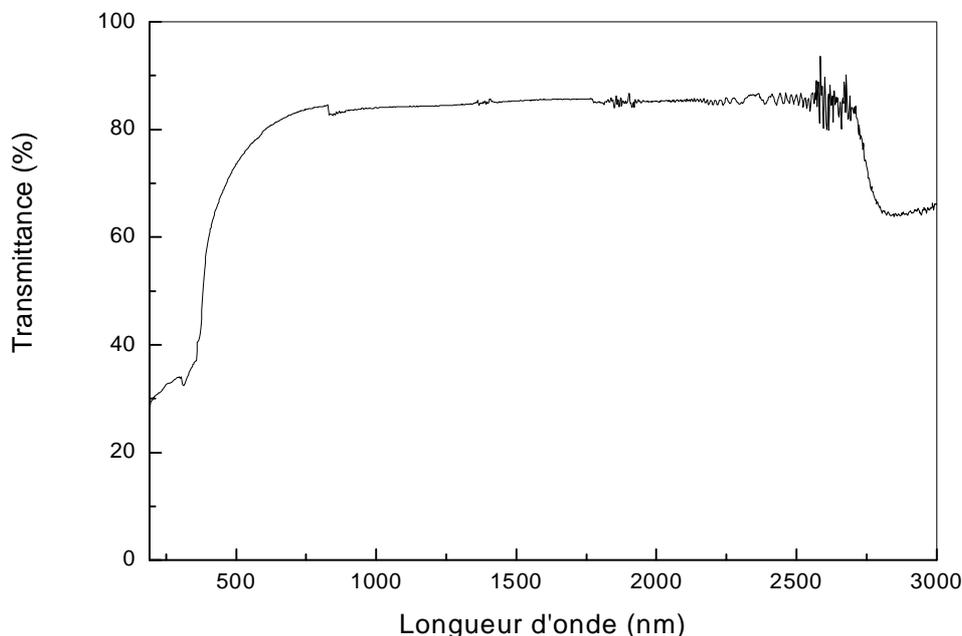


Figure III.3 : Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde obtenue dans des films ZnO.

III.3.3.3. Les spectres d'absorption

Pour déterminer le coefficient d'absorption (α), nous avons utilisé la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement ; la loi de Beer [2] :

$$T = e^{-a \cdot d} \quad (\text{III.1})$$

Si on exprime la transmittance, T , en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$a = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \quad (\text{III.2})$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions à toutes les interfaces; air/couche, air/substrat et couche / substrat [3] Connaissant l'épaisseur de la couche, d , nous pouvons donc déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance qui correspond à une énergie. En balayant tout de domaine d'énergie, nous avons tracé la variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons incidents ($h\nu$), dont un exemple est représenté sur la figure III.4.

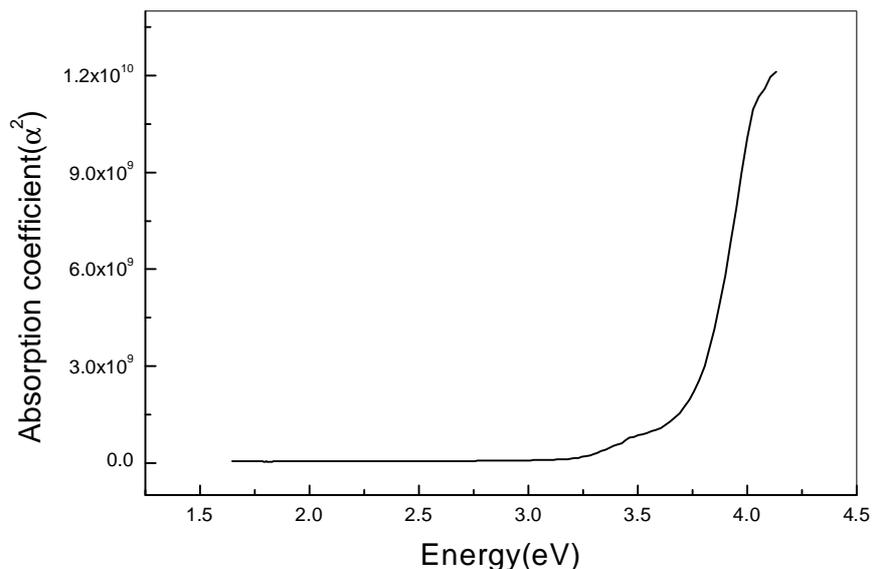


Figure III.4 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons d'un film ZnO.

III.3.3.4. Détermination de la largeur de queue de bande

Nous avons reporté en coordonnées semi-logarithmiques la variation du coefficient d'absorption, en fonction de l'énergie des photons (fig.III.4). Pour les énergies au-delà de 3eV une loi linéaire est observée. Dans cette région, appelée la région d'Urbach, le coefficient d'absorption peut être exprimé par la relation suivante [4]

$$a = a_0 \cdot \exp(h\nu/E_{00}) \quad (\text{III.3})$$

En calculant la pente logarithmique, $1/E_{00}$, dans cette région, nous avons pu évaluer le désordre du film, E_{00} , en prenant l'inverse de cette pente.

III.3.3.5. Détermination du seuil d'absorption optique

Dans le domaine de forte absorption ($\alpha > 10^4 \text{cm}^{-1}$), la relation reliant le coefficient d'absorption α à l'énergie des photons $h\nu$ est :

$$(a \cdot h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g) \quad (\text{III.4})$$

Où B est une constante et E_g définit le seuil d'absorption optique, [4,5]. La représentation graphique de $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie (figure III.5), représente une partie linéaire, dont l'intersection avec l'axe des énergies donne le gap optique E_g .

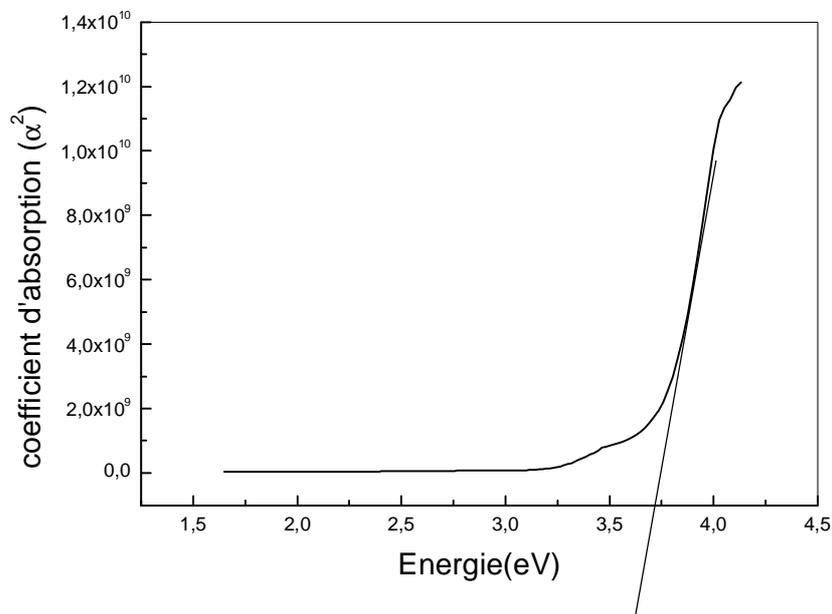


Figure III.5 : Détermination du gap optique selon la méthode de Tauc.

III.3.4. Mesure de l'épaisseur

La caractéristique essentielle d'une couche mince étant sa faible épaisseur, il paraît légitime de préciser celle-ci en premier lieu. La mesure d'épaisseur des films minces est une opération qui fait appel soit aux appareils de mesure in situ (dits moniteurs d'épaisseur), ou alors à des méthodes de mesure ex situ. Pour nos échantillons, les mesures ont été effectuées en utilisant un profilomètre "DEKTAK³"

III.3.4.1. Description

Le profilomètre est utilisée pour mesurer le profil extérieur vertical d'un échantillon. Une micro aiguille est abaissée sur l'échantillon posé sur une estrade de haute précision. Le diamètre de cette estrade est 125mm, sa translation suivant l'axe des x et l'axe des y est respectivement 800 et 20mm (figure III.6). L'estrade translate l'échantillon (selon une vitesse et une longueur précisées par l'utilisateur), faisant déplacer l'aiguille en haut et en bas verticalement au cours de son déplacement le long de la surface. Le mouvement vertical de l'aiguille est mesuré électriquement et converti en format numérique.

Avec cet appareil, un échantillon avec une surface raisonnablement dure et une gamme verticale de 100\AA à $655\text{K}\text{\AA}$ peut être mesuré. La résolution verticale peut être aussi basse que 10\AA (elle est de 5\AA à une gamme vertical de $655\text{K}\text{\AA}$). Le profil topographique est visualisé sur écran et sauvegardé sur disque dur de l'ordinateur pour traitement ultérieur.

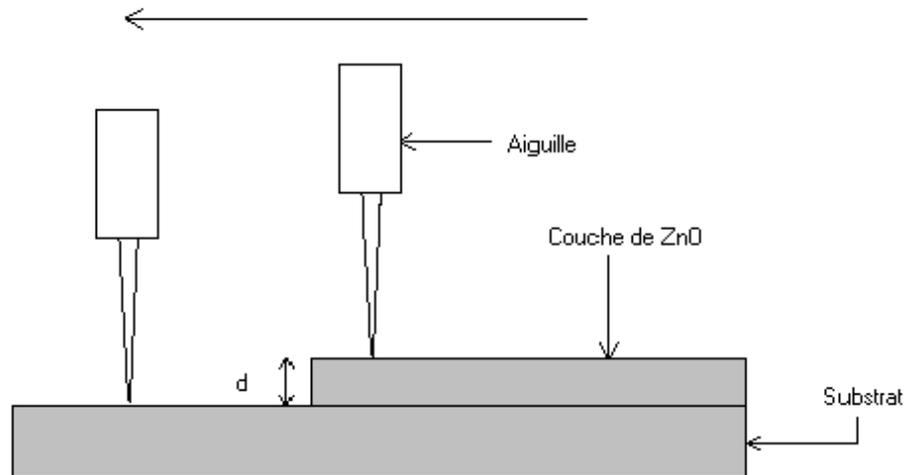


Figure III.6 : Schéma représente le principe de mesure de l'épaisseur par le DEKTAK³

III.3.4.2. Procédé de mesure

Nous avons mesuré l'épaisseur des films de forme montrée sur la figure III.7 en faisant déplacer l'estrade lentement sur une longueur qui s'appelle une marche.

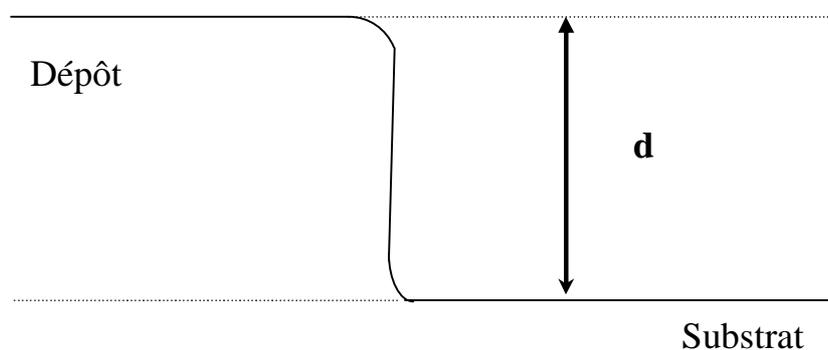


Figure III.7 : Exemple de mesure d'épaisseur

La variation de surface entraîne le déplacement de l'aiguille sont amplifiés et permettent d'obtenir un profil topographique de la couche (figure III.8).

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

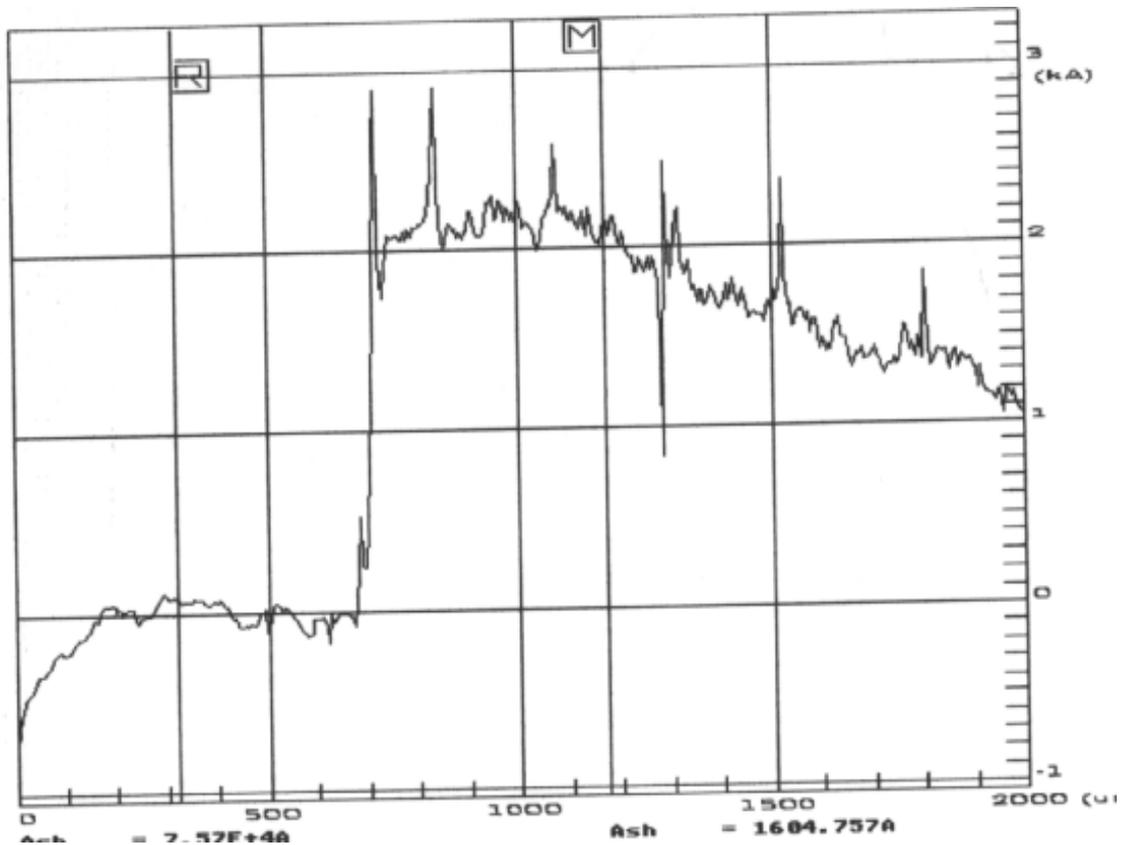


Figure III.8 : Profil topographique d'une couche mince de ZnO déposé par évaporation.

III.3.5. Mesure de l'indice de réfraction

Plusieurs techniques sont utilisées pour mesurer l'indice de réfraction des couches minces de ZnO. Vu que l'indice de réfraction nous informe sur la compacité du matériau, sa détermination nous a paru importante. Le calcul de ce paramètre peut être fait soit par interférométrie ou par ellepsometrie :

- Du spectre de transmittance, par la méthode des franges d'interférence, moyennant des relations données par T. Güngör et par la relation suivante [5] :

$$n = [N + (N^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (\text{III.5})$$

Ou:

$$N = 2S \cdot \left[\frac{(T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m} \right] + \left(\frac{S^2 + 1}{2} \right) \quad (\text{III.6})$$

n : est l'indice de réfraction de la couche.

T_M : la transmittance maximale.

T_m : la transmittance minimale.

S : indice de réfraction du substrat égale à 1.45.

Ce calcul a été fait, en même temps que l'épaisseur du film dans le domaine des énergies faibles. Notant que sa variation en fonction de la longueur d'onde est négligeable dans ce domaine.

- L'ellipsométrie est une méthode optique basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation d'une lumière polarisée, après réflexion en incidence oblique, sur la surface à étudier [6]. Ce changement permet d'obtenir deux grandeurs indépendantes et caractéristiques du matériau étudié. Le principe de fonctionnement est représenté sur la figure III.9. Le schéma constitué d'une source à laser (He-Ne $\lambda=6328\text{\AA}$), d'un polariseur, d'un analyseur, un compensateur, un filtre et un détecteur. On peut fixer l'angle d'incidence du faisceau laser à 30,50, ou 70°. Une fois l'appareil est mis en marche, on fixe les bras de polariseur et de l'analyseur sur l'angle 70°, puis on déplace l'échantillon pour que le rayon réfléchi soit bien centré sur l'orifice de l'analyseur, à la fin on manœuvre les tambours du polariseur et de l'analyseur pour avoir une extinction maximale du rayon réfléchi au niveau du détecteur, et on relève les azimuts de l'appareil, un logiciel est utilisé pour calculer l'épaisseur de la couche et son indice de réfraction .

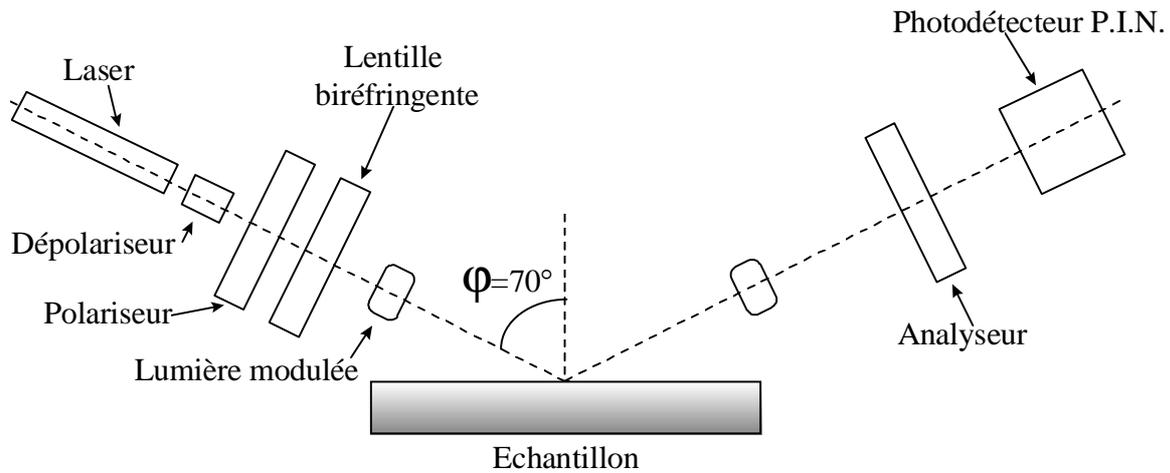


Figure III.9 : Principe de l'ellipsomètre [7].

III.3.6. Diffraction des rayons X

Cette étude a pour but de préciser la structure des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état de contrainte des dépôts. Les mesures de diffraction X sont effectuées avec un diffractomètre de poudre, utilisant un faisceau incident la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Le diffractomètre est utilisé en mode θ - 2θ . Dans ce mode, le détecteur est positionné en permanence de façon à ne recevoir que les faisceaux diffractés par les plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon. La condition de diffraction se traduit par la loi de Bragg-Brentano.

$$2d_{hkl} \cdot \sin(q_{hkl}) = n \cdot \lambda \quad (\text{III.7})$$

Avec l'angle q_{hkl} entre le faisceau incident et les plans diffractant d'indices de Miller (hkl) , d_{hkl} la distance interréticulaire entre les plans diffractant, λ la longueur d'onde du faisceau incident et n l'ordre de la diffraction.

La comparaison d'un diffractogramme avec les fiches JCPDS permet de déterminer les paramètres de maille. Dans le cas de ZnO (maille hexagonale), la relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad (\text{III.8})$$

La comparaison de la valeur obtenue pour les paramètres a et c avec les valeurs théoriques ($a_0 = 3,249 \text{ \AA}$ et $c_0 = 5,206 \text{ \AA}$ dans la fiche JCPDS No. 5-664) donne des informations sur l'état de contraintes dans la couche considérée [8].

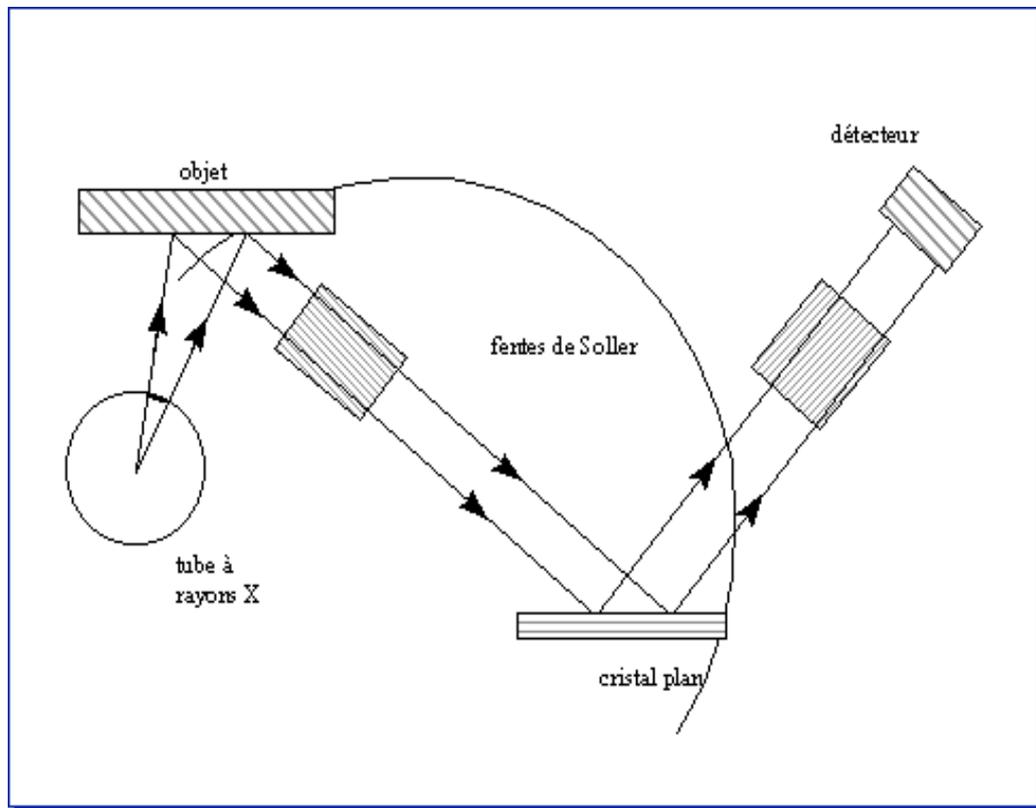


Figure III.10 : Schéma d'un diffractomètre [6,9]

III.3.6.1. Orientation préférentielle

Une orientation préférentielle f_{hkl} (ou une texture) de la couche est calculé à partir de l'expression donné par Lotgerling [10]

$$f_{hkl} = \frac{[p(hkl) - p_0(hkl)]}{[1 - p_0(hkl)]} \quad (\text{III.9})$$

$$p(hkl) = \frac{I(hkl)}{\sum I(hkl)} \quad p_0(hkl) = \frac{I_0(hkl)}{\sum I_0(hkl)}$$

Où $I(hkl)$ est l'intensité du pic de diffraction (hkl) et $I_0(hkl)$ l'intensité des pics de diffractions correspondants à la poudre de ZnO.

III.3.6.2. Taille des gains et contraintes

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. Si le paramètre de maille c_0 pour un cristal de ZnO non contraint devient c pour un cristal contraint, les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [11,12] :

$$s = \left(2C_{13} - \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33}^{\text{couche}}}{C_{13}} \right) e_{zz}, \quad (\text{III.10})$$

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

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

La mesure de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction permet de déterminer la taille des grains. En utilisant la formule de Scherrer [14-15]:

$$D = \frac{(0.94.I)}{\Delta q_{hkl} \cdot \cos q_{hkl}} \quad (\text{III.11})$$

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

III.3.7. Observation des couches par M.E.B

L'étude de la morphologie de nos couches a été faite, on utilisant un microscope électronique à balayage de type HITACHI S2500 (30eV).

Le microscope électronique à balayage (MEB) (scanning electron microscopy-SEM en anglais) a été imaginé pour la première fois en Allemagne, dans les années 1930, par Knoll et Von Ardenne et développé par Zworykin, Hillier et Snyder dans les laboratoires RCA aux Etats-Unis (1940) [16]. Mais La microscopie électronique à balayage a connu son véritable essor entre 1948 et 1965, grâce aux progrès techniques de la télévision et des détecteurs d'électrons et grâce aux recherches d'Oatley et de ses condisciples à Cambridge. Cette

nouvelle technologie a permis, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs.

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteur approprié : électrons secondaire, électrons rétrodiffusés, électrons transmis, émission de rayons X figure (III.10), Captée de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon, l'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité d'écran de télévision donnant des images noir et blanc que l'on peut mixer entre elles [17].

Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage ayant un filament de tungstène comme source d'extraction des électrons (tel que le HITACHI S2500C) est décrit dans le schéma ci-dessous (c.f. figure III.11).

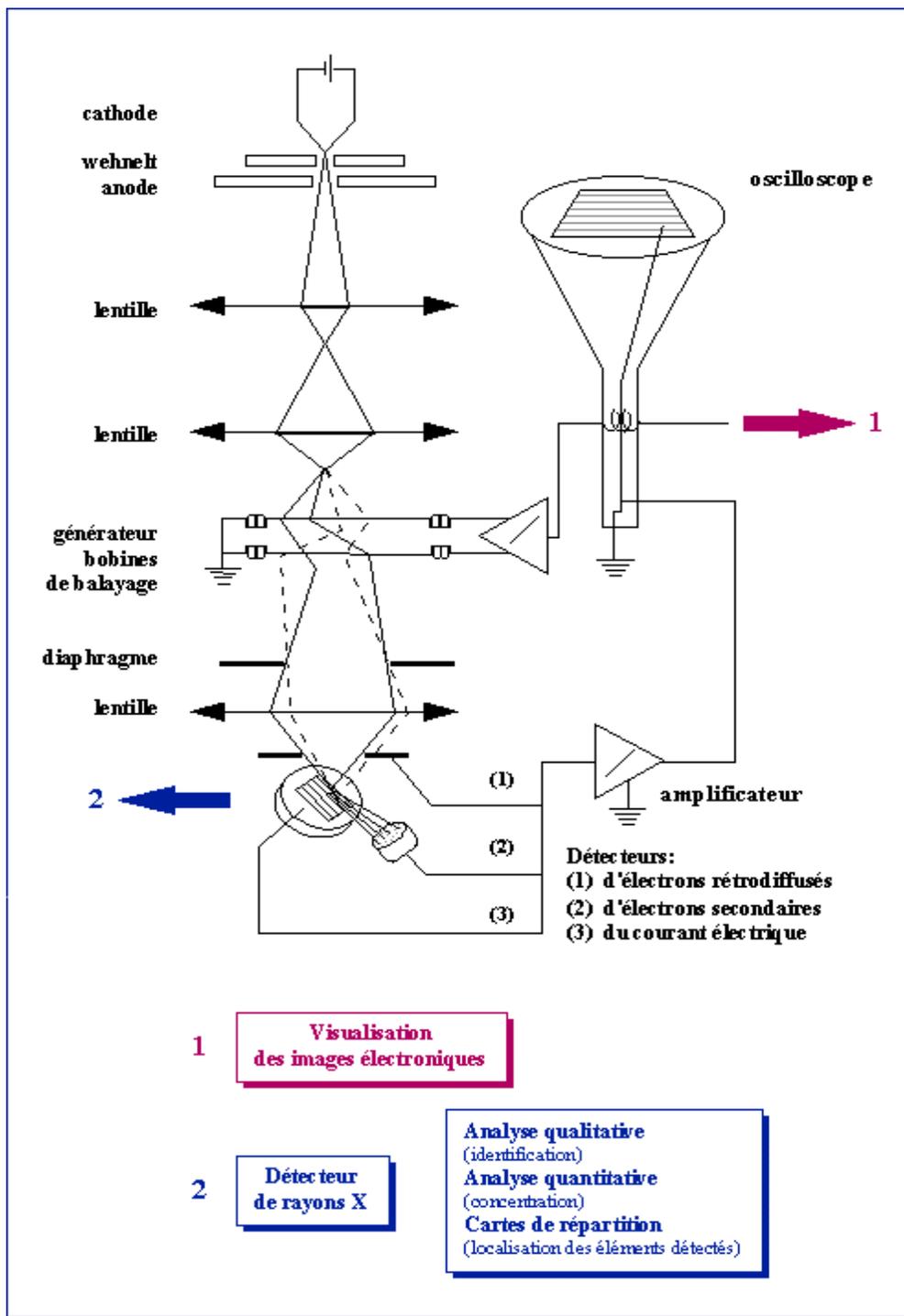


Figure III.11 : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage [18].

.Partie B : Caractérisation électrique

Pour calculer la résistivité de nos échantillons nous avons utilisé la méthode de deux pointes, la mesure de la résistivité passe par l'intermédiaire de la loi d'Ohm, on mesure un courant traversant la couche ainsi qu'une différence de potentiel.

III.3.8. La technique des deux pointes

La caractérisation électrique de la couche intrinsèque, nécessite dans le cas le plus simple, deux électrodes métalliques entre lesquelles un champ électrique externe oriente les porteurs vers une direction bien déterminée. Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. Ces dernières, dans un même plan, donnent une structure appelée coplanaire. Si les électrodes sont intercalées par une ou plus de couches, la structure résultante est appelée *sandwich*. Dans notre caractérisation, nous avons utilisé la structure coplanaire. Sur un substrat en verre, nous avons déposé par pulvérisation deux électrodes métalliques en or séparées par une distance interélectrodes valant 2mm (figure III.12).

La différence de potentielle V entre les deux points [19] est :

$$V = R.I \quad (\text{III.12})$$

Cette relation représente une chute de tension entre deux points.

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

R : la résistance de la couche.

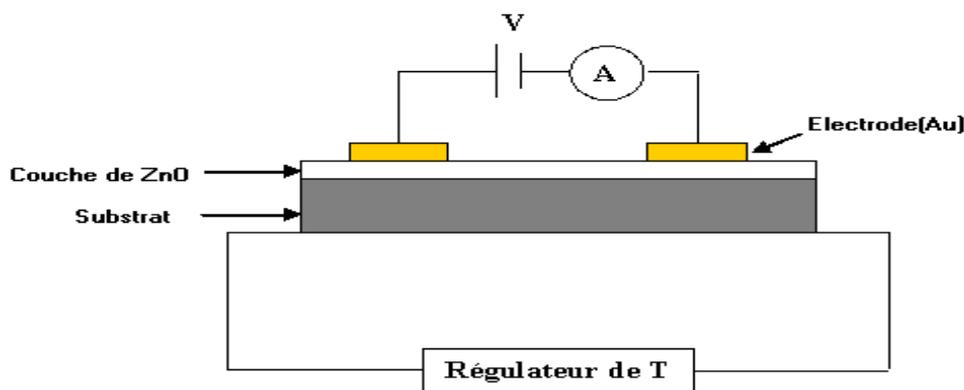


Figure III.12 : Schéma électrique du système de deux pointes.

III.3.8.1. Mesure de la conductivité

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension (I (V)). En variant la tension de polarisation de 0-40V le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un micro-voltmètre qui peut mesurer des courants jusqu'à 10^{-12} A. Ces courbes nous servent pour calculer la résistance de la couche intrinsèque à partir de la pente de la courbe linéaire I (V) (fig.III.13).

Le calcul de la conductivité électrique dépend de la résistance électrique, R, de la couche intrinsèque, ainsi que des paramètres géométriques : distance inter-électrodes W, l'épaisseur d, et S la section de la couche conductrice, dont $S=L.d$

La conductivité s , est reliée à ces paramètres par la relation suivante :

$$s = \left(\frac{W}{L.d} \right) \left(\frac{1}{R} \right) \quad (\text{III.13})$$

III.3.8.2. Calcul de l'énergie d'activation

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

$$s = s_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{KT}\right) \quad (\text{III.14})$$

E_a : est l'énergie d'activation.

K : est la constante de Boltzmann.

En variant la température de l'échantillon d'un pas de 20° , dans l'intervalle 25-100°C, nous avons calculé la conductivité pour chaque température, suivant la relation donnée dans le paragraphe précédent. Le tracé logarithmique de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, donne une courbe linéaire, dont la pente donne l'énergie d'activation (Fig. III.14)

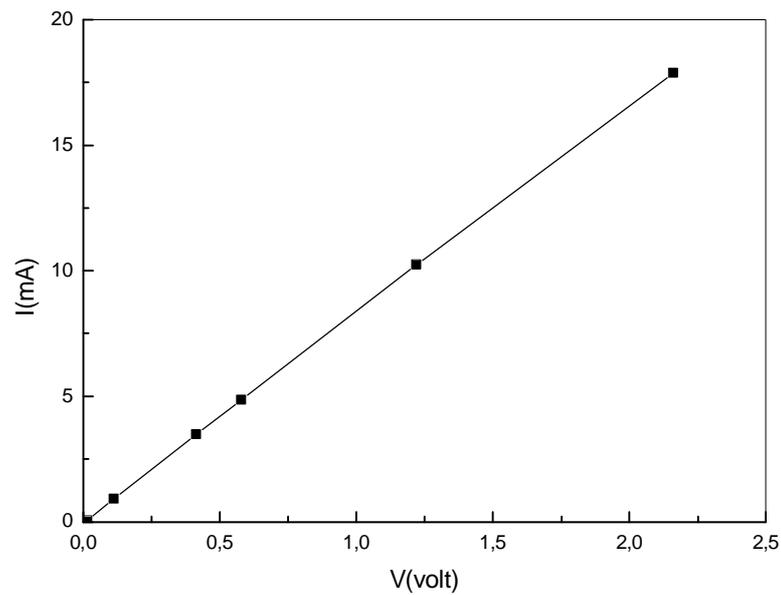


Figure.III.13 : Exemple d'une caractéristique courant-tension, pour la détermination de la résistance électrique du film.

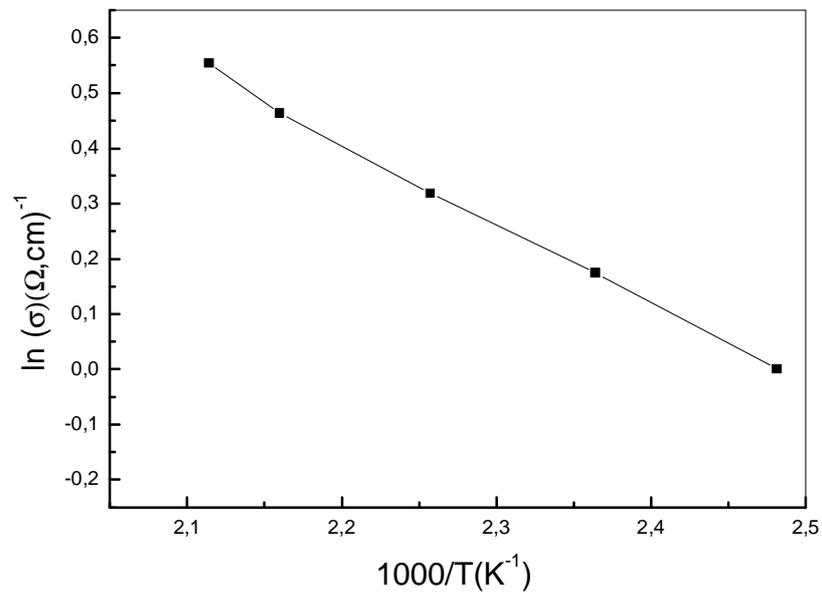


Figure.III.14 : Tracé du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, pour la détermination de l'énergie d'activation.

III.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons rappelés la technique de dépôt utilisée pour élaborer nos films ainsi que les techniques de caractérisations adoptés pour suivre l'évolution des propriétés de films avec les conditions d'élaboration et de traitement.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Ce chapitre concerne l'étude des résultats expérimentaux des couches de ZnO, déposées par évaporation thermique sur des substrats de verre et de silicium, nous allons discuter, les résultats expérimentaux de l'influence de la température de recuit et la température de substrat sur les propriétés optiques, morphologiques et électriques des couches élaborées.

- L'étude des propriétés optiques a été faite à partir des spectres de transmittance optique enregistrés dans l'intervalle de longueur d'onde 190-3000nm à l'aide d'un spectromètre à double faisceau.
- Pour l'étude de la morphologie nous avons utilisé le microscope électronique à balayage (MEB).

Les propriétés électriques ont été étudiées en mesurant la conductivité par la méthode des deux pointes à différentes températures.

IV.1. Propriétés physicochimiques

Avant traitement, les films ont une couleur noire, après recuit thermique leur couleur virent vers le rouge brin puis deviennent transparents, ce changement de couleur est dû à l'oxydation des films durant le recuit. Nous avons mesuré les épaisseurs des films par profilomètre DEKTAK, les films ont des épaisseurs variables de 223Å à 2000Å. Il a été difficile d'aboutir aux vitesses de croissance des films car le temps de départ est très rapide. Sur la figure IV.1 (a) nous avons rapportés un spectre EDX des films avant traitement. Le pic relatif au zinc est le plus intense. Après traitement figure IV.1 (b) on voit clairement le pic relatif à l'oxygène qui augmente indiquant l'oxydation des films avec le recuit sous air. Nous avons analysées les films avant et après recuit par la diffraction X.

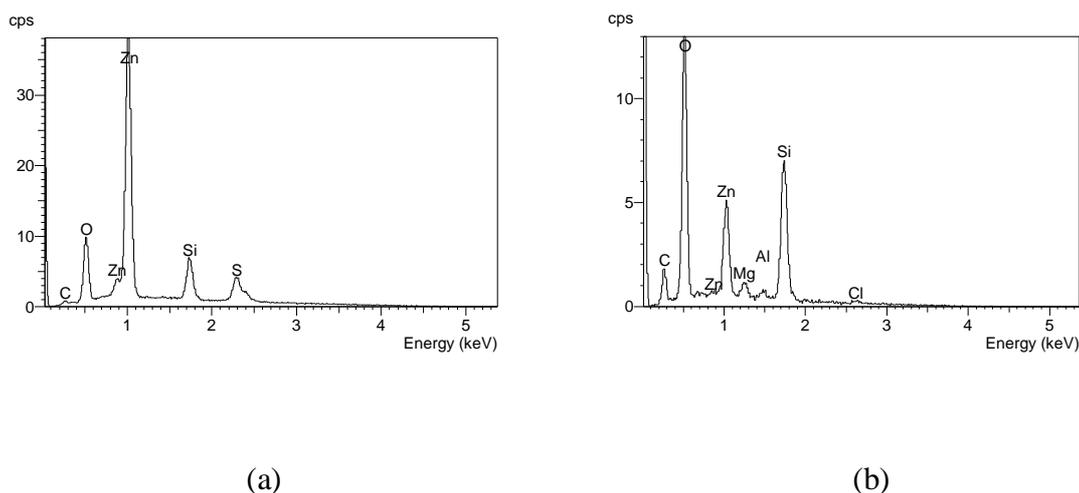


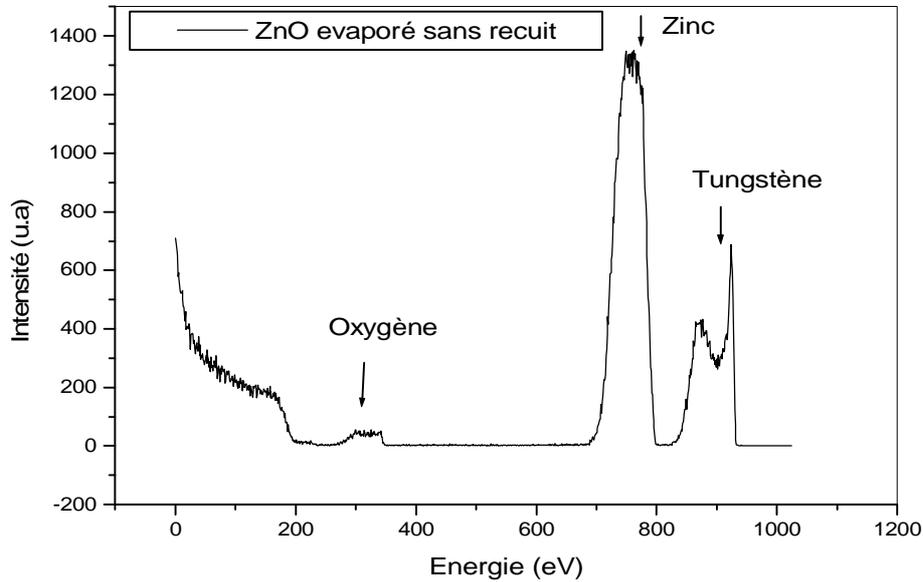
Figure IV.1 : Spectres EDX obtenus dans des films ZnO.
 (a) avant recuit, (b) après un recuit de 300°C pendant 2 heures.

IV.2. La composition

Dans notre cas nous avons évaporé la poudre ZnO, ce matériau est un céramique, ce qui exige de haute température de sublimation (1500°C à pression atmosphérique), l'oxydation de ZnO se produit suivant la relation [1]



L'oxygène atomique est ensuite introduit dans ce film au niveau du substrat. L'analyse RBS (figureIV.2) a montré que le film avant traitement contient 28% d'oxygène, 70% de zinc et 2% de tungstène.



FigureIV.2: Spectre expérimental de la composition d'une couche mince d'oxyde de zinc avant recuit.

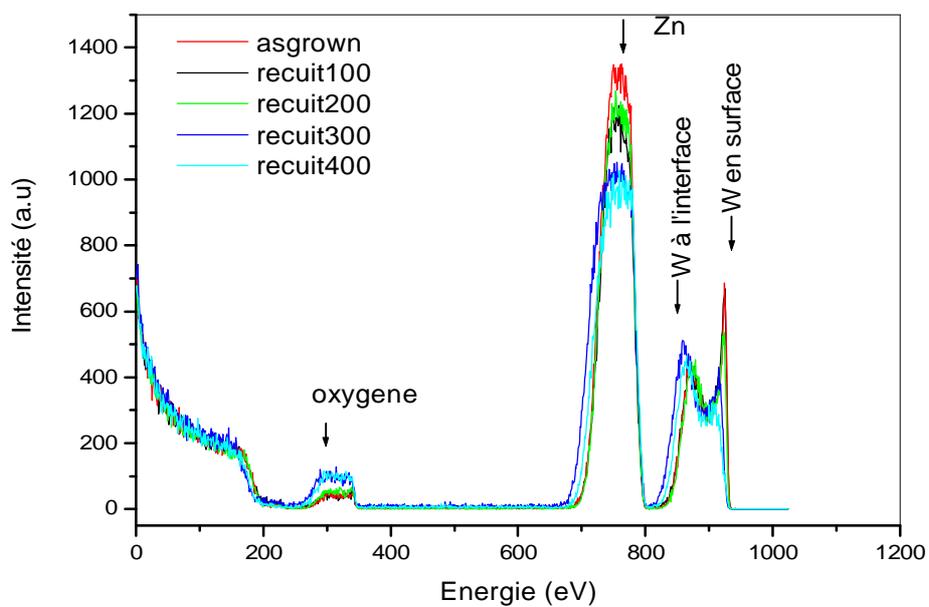


Figure IV.3 : Spectres expérimentaux de la composition d'une couche mince d'oxyde de zinc avant et après recuit.

Les atomes d'oxygène sont associés pour former une molécule O_2 volatile, ce qui explique l'excès de zinc dans les films. Nous avons noté aussi la présence d'une faible quantité de W 2%, dont l'origine est due à l'évaporation de W à partir du creuset, sur ce dernier il se forme WO_3 volatil en présence d'oxygène [2]. Nous avons remarqué que les atomes de W sont plus élevés en surface, ceci s'explique par l'évaporation de W du creuset après la consommation de la poudre ZnO.

La nature de l'atmosphère de recuit a une grande influence sur la composition de la couche mince d'oxyde de zinc. Lorsque le traitement thermique est effectué dans l'air, la concentration d'oxygène augmente avec la température. Il s'agit ici d'une chimisorption de cet élément.

Pour la composition des couches minces d'oxyde de zinc, les résultats obtenus avant et après des traitements thermiques sous air, sont présentés dans la figure IV.4.

Après recuit, le taux d'oxygène augmente au détriment du zinc, à $T=300^\circ C$ on obtient des films stœchiométriques. La température $300^\circ C$ est une température de transition d'une phase métallique avec des impuretés d'oxygène, probablement en sites interstitiels, en ZnO stœchiométrique.

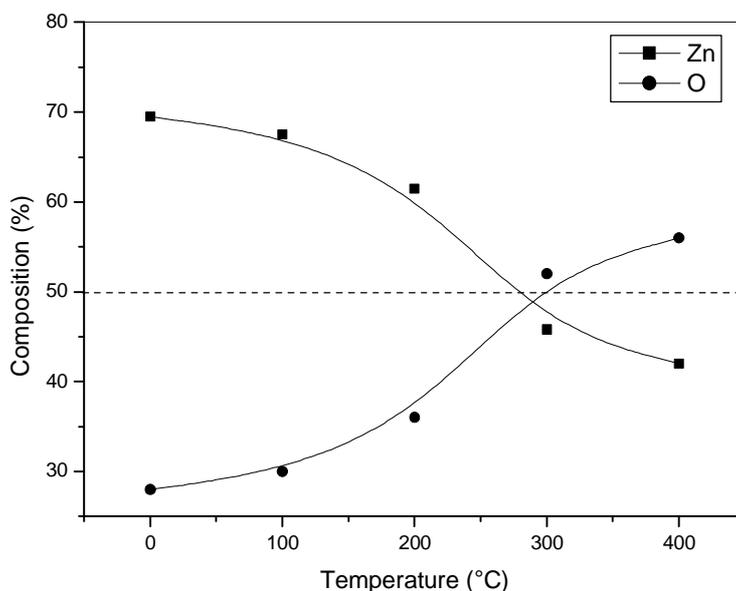


Figure IV.4 : Evolution de la concentration de l'oxygène et du zinc en fonction de recuit.

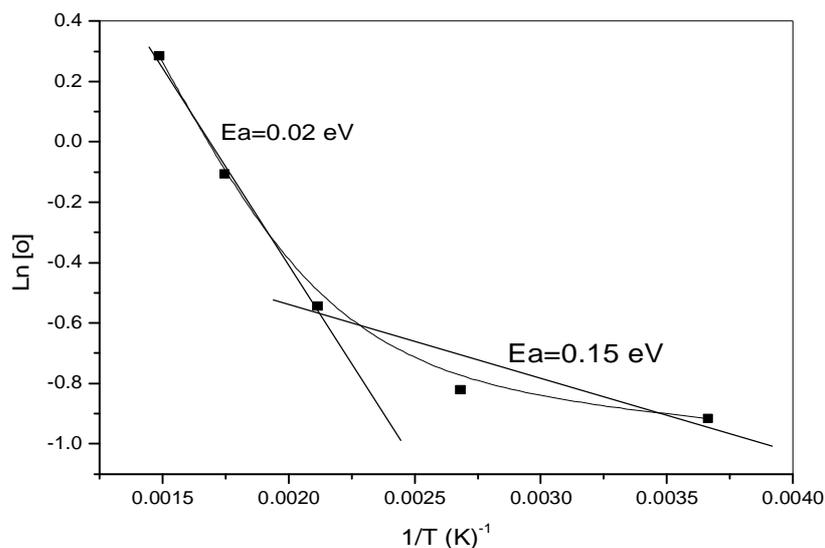


Figure IV.5: Evolution de $\ln(O)$ en fonction de $1/T$.

Sur la figure IV.5 nous avons rapporté la variation de la concentration de l'oxygène en fonction de l'inverse de la température, cette variation nous permet de déduire l'énergie d'activation de l'introduction de l'oxygène dans le réseau. Nous avons déduit deux valeurs ; à faible température une valeur de l'ordre de 0.15 eV et à haute température elle passe à 0.02 eV. Ces valeurs suggèrent que l'introduction de l'oxygène est contrôlée par la diffusion de ce dernier, à basse température le réseau contient essentiellement du zinc vu que la cellule du zinc cristallin est faible ($a=2.6650 \text{ \AA}$ et $c=4.9470 \text{ \AA}$), la diffusion de l'oxygène y est difficile. Cependant à partir de $300 \text{ }^\circ\text{C}$, le film devient ZnO vu que la taille de la cellule dans le ZnO est plus large ($a=3,2499 \text{ \AA}$ et $c=5,2060 \text{ \AA}$) ceci favorise la diffusion de l'oxygène ce qui explique donc la faible valeur de l'énergie d'activation (0.02 eV) calculée aux hautes températures.

La figure IV.6 présente la variation de tungstène en fonction de la température de recuit, nous avons remarqué qu'à basse température de recuit le taux de W est stable mais à partir de 200°C , la figure présente une chute abrupte correspond à l'émigration des atomes de W vers l'extérieur (substrat).

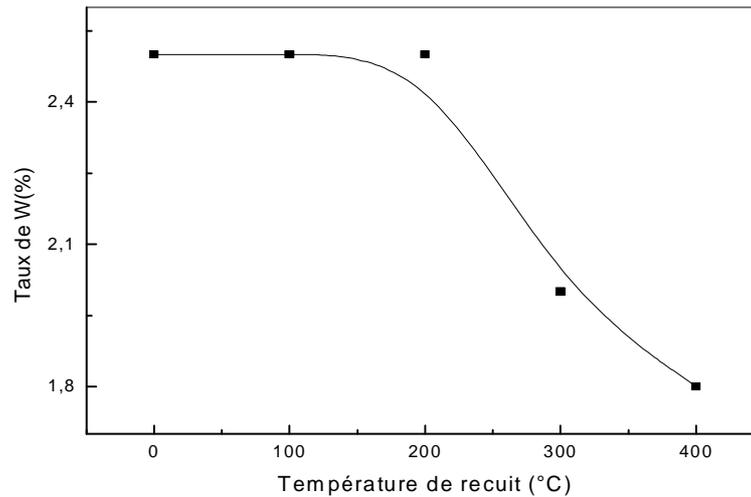


Figure IV.6 : Variation du taux de tungstène en fonction de T_r .

IV.3. Caractérisation aux rayonsX

Cette analyse a pour but de préciser la structure des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. La figure IV.7 montre les spectres typiques de diffraction X d'un échantillon de ZnO déposée à température ambiante et recuit à différentes températures, allant de 100°C jusqu'à 450°C. Sur la figure on ne voit clairement que les pics de diffraction relatifs au Zn, avant traitement, les orientations (101) et (002) sont dominantes, aucun pic relatif au ZnO, n'a été observé, ceci suggère que l'oxygène présent dans les films et déduit de l'analyse RBS se trouve en sites interstitiels, ce qui explique l'absence de la liaison Zn-O. Avec l'augmentation de la température du recuit on voit clairement l'émergence des pics relatifs à l'oxyde de zinc qui apparaissent au détriment de celle du zinc. A 300 °C on constate la disparition totale des pics du zinc ce qui indique sa transformation totale en ZnO, ceci a été aussi confirmé par l'analyse RBS et donner le rapport O/Zn par les mesures optiques, et la transparence des films.

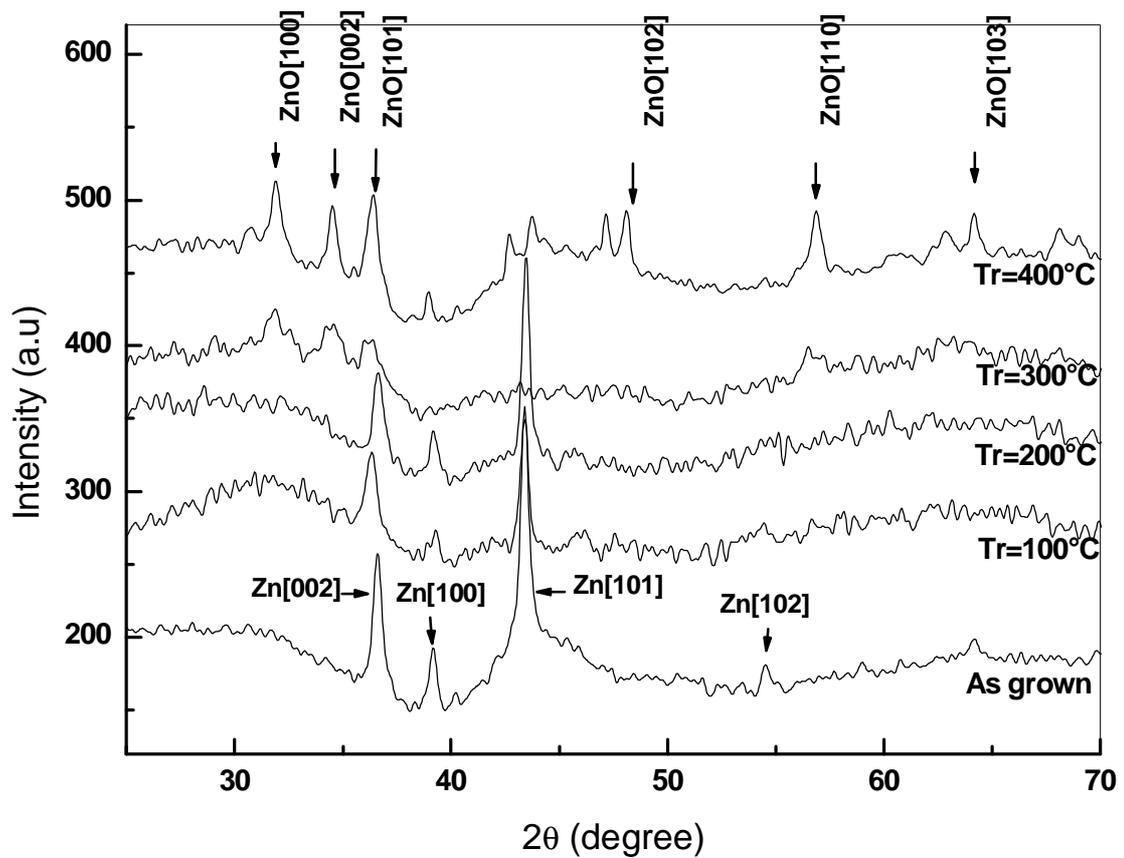


Figure IV.7 : Diffractogrammes des couches traitées à différentes températures de recuit.

Par ailleurs les films ZnO ainsi élaborés ne présentent pas d'orientation préférentielle comme dans le cas des autres techniques telles que; la pulvérisation, et la technique spray; ces deux méthodes permettent d'obtenir des films d'orientation préférentielle (002) perpendiculaire au plan du substrat; dans notre cas les films sont fortement texturés on retrouve un bon nombre d'orientation (002), (101), (001).

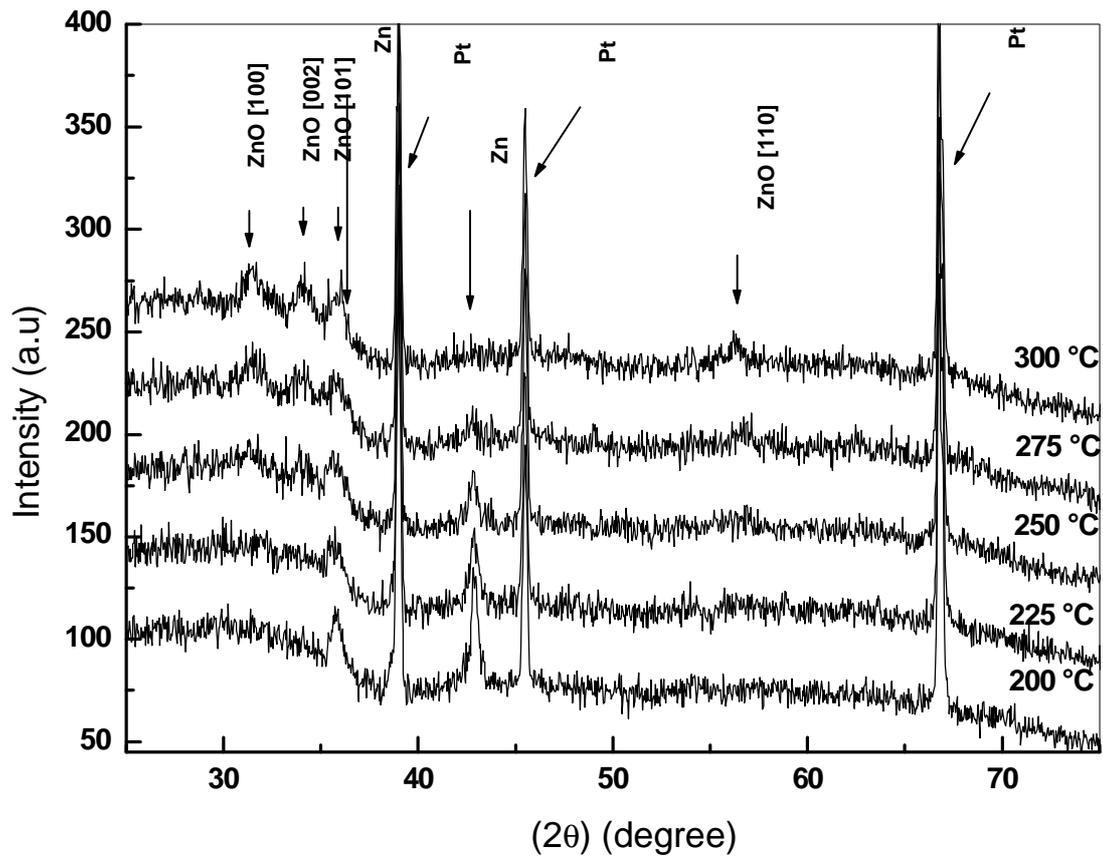


Figure IV.8 : Spectre de diffraction des rayons x d'un échantillon de ZnO préparé par évaporation thermique avec différente température de recuit.

IV.4.La taille des grains

Nous avons calculé la taille des grains à partir des spectres de diffraction DRX en utilisant les relations citées dans le chapitre III. Sur la figure IV.9 nous avons rapporté l'évolution de la taille de grain calculée à partir de trois pics relatifs au plan [100], [002] et [101]. Les tailles des grains trouvées varient de 10 à 20 nm. La taille des grains de nos films est un peu faible par rapport à celles rapportées dans la littérature [33] (figure VI.10), cela est dû aux faibles températures utilisées dans notre étude et probablement à la température du dépôt d'oxyde de zinc au départ dans notre cas nous n'avons pas utilisé de température élevée de substrat, cela peut être aussi dû à la différence dans le produit de départ, il faut noter que dans notre travail nous avons utilisé la poudre ZnO comme solution de départ, nous n'avons pas rencontré dans la littérature des travaux utilisant la poudre ZnO comme dans la présente étude. Cho et al [3] ont élaboré des films ZnO par oxydation à des températures de 1000 °C de film de Zn métallique obtenu par évaporation à partir d'une poudre de Zn.

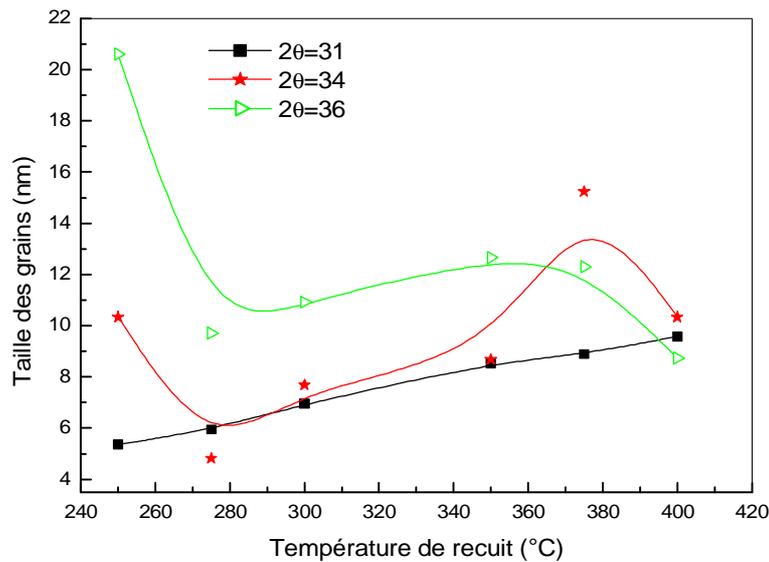


Figure IV.9 : Evolution de la taille des grains en fonction de la température de recuit.

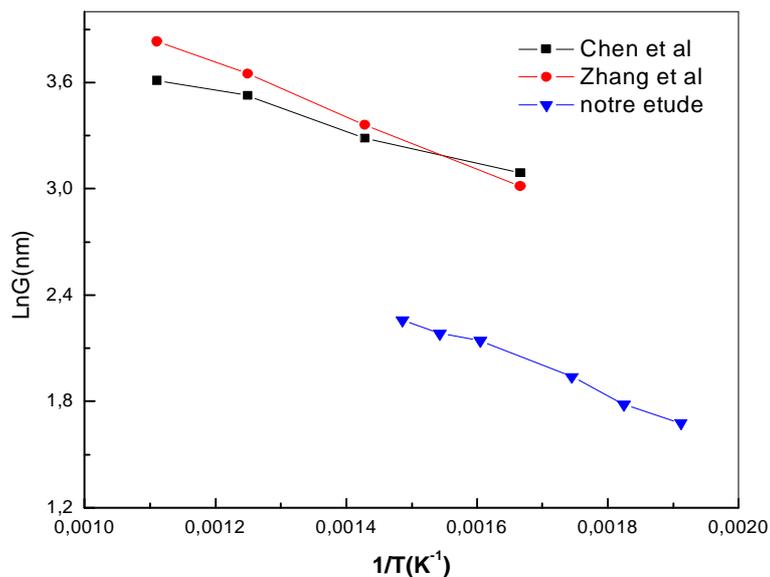


Figure IV.10: Evolution de $\ln(G)$ en fonction de $1/T$ [33].

Sur la figure IV.10 nous avons rapporté la variation de la taille des grains avec la température, nous avons également rapporté des valeurs trouvés par d'autres auteurs [4,5]. Comme on peut le voir les tailles des grains dans notre cas sont plus faibles comme nous l'avons mentionné ci-dessus. Cependant nous avons trouvé les mêmes énergies d'activation de la variation de la taille des grains avec la température du recuit dans notre étude ainsi que Zhang et al et Chen et al, la valeur trouvée est de l'ordre de 0.12 eV.

IV.5. Etude des contraintes

D'une manière générale, les traitements thermiques après dépôt sont des moyens très efficaces pour réduire les contraintes internes de matériaux élaborés sous forme de couches minces. La présence de contraintes de compressives probablement dues à l'insertion d'atomes étrangers dans le réseau cristallin (atomes de zinc en position interstitielle...).

On peut aussi constater que, lors des traitements thermiques, ces contraintes compressives diminuent lorsque la température de recuit augmente. Alors qu'elles sont de l'ordre de +2.63 GPa dans la couche traitée à 300°C, elles passent à -2 GPa à 400°C.

L'augmentation de la cristallinité et de la taille des grains dans une couche mince de ZnO est donc suivie d'une diminution des contraintes.

IV.6. La morphologie

Nous avons réalisé des études microstructurales des couches minces de ZnO pour mettre en évidence certains effets dus au changement de la température de recuit. Les micrographies de la surface de la couche obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB). Sur la figure VI.11 (a), (b) nous avons rapporté une image typique du film ZnO avant et après traitement thermique à 400 °C. Comme on peut le voir la morphologie des films n'a pas changé avec la température du recuit, ceci a été constaté dans l'ensemble des films préparés sous différentes températures de substrat. Généralement les films ZnO obtenus après oxydation du Zn donnent des nano structures ou nanotubes [6.7]; mais ces structures sont obtenues avec des films déposés sur de l'or, qui joue le rôle de précurseur pour initier une croissance sous forme de nanotube. Ce qui explique l'absence d'une structure dans nos films.

Moustaghfir et al [8] ont montré que l'effet du recuit à 400°C sous air est bien visible sur les micrographies MEB, l'augmentation de la taille des colonnes qui correspond à une coalescence de grains se trouve ainsi confirmée.

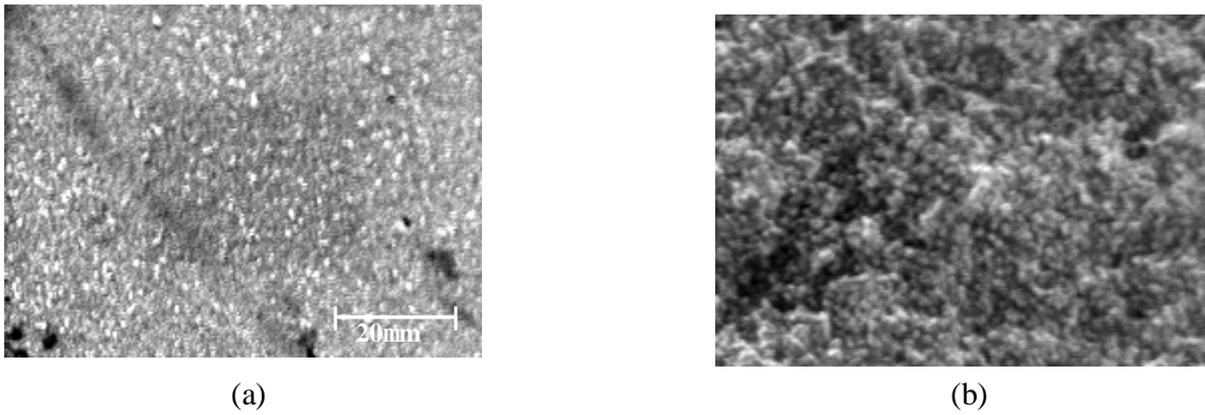


Figure IV.11: Micrographies MEB de la surface d'une couche de ZnO préparée à $T_s=25^\circ\text{C}$
(a) avant recuit, (b) après recuit à $T_r=400^\circ\text{C}$ pendant 2heurs.

IV.7. Propriétés optiques

IV.7.1. Transmission dans l'UV-visible

Sur la figure IV.12, nous avons reporté les spectres de transmittance obtenus sur des films ZnO préparés à la température de substrat $T_s=25^\circ\text{C}$ et traités à différentes températures de recuit sous air. Il faut noter que ces films avant traitement ont une couleur sombre et par suite une faible transmittance, comme on peut le voir sur la figure, au fur et à mesure que la température de recuit augmente la transmittance de film croît, elle varie de 17% dans les films non recuits à ~30% dans les films recuits à basse température et jusqu'à 90% pour les films traités à 400°C , la transmission optique des couches minces de ZnO dont l'épaisseur est variée de 223-2000 Å. On remarque une chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 nm, qui correspond à l'absorption dans le ZnO suite à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction. Ces résultats sont rapportées par plusieurs auteurs [9], ce qui confère aux couches minces de ZnO le caractère de transparence, et on peut remarquer aussi que la transmittance est diminuée à partir de 500°C .

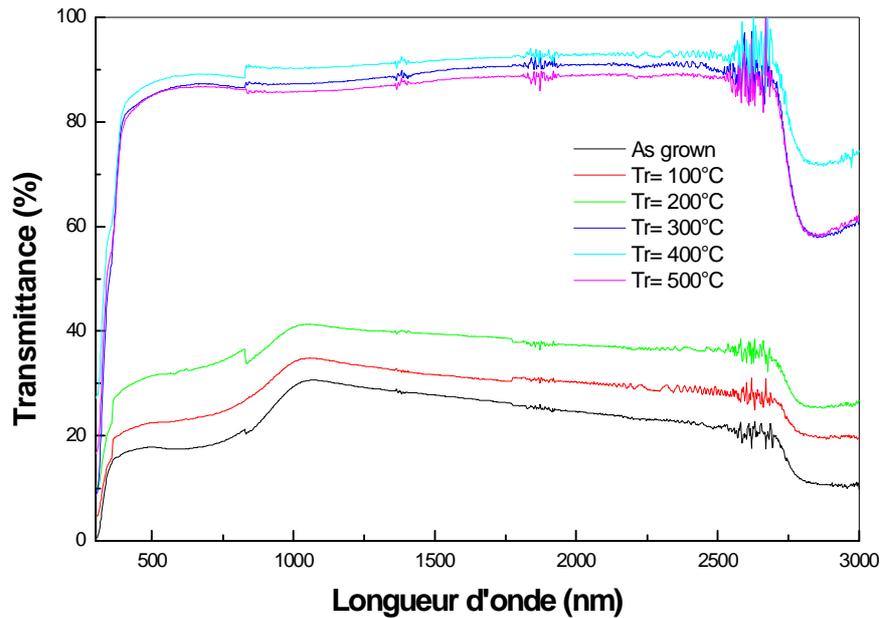


Figure IV.12 : Spectres de transmission optique d'un film de ZnO élaboré avec une température de substrat égale à 25°C et suivi de différents recuits de 100-500 °C

Nous avons noté que les films ZnO changent de couleur avec la température du recuit, ils ont une couleur sombre juste après dépôt, ils deviennent de plus en plus clair avec l'augmentation de la température de recuit, ceci est confirmé par l'augmentation de leur transparence comme on peut le voir sur la figure IV.12. Les films deviennent complètement transparents à T=300°C, Ceci indique que cette température est une température critique au-delà de laquelle les films s'enrichissent en oxygène et s'approchent de l'état stœchiométrique.

L'ensemble des spectres de transmission obtenus dans nos échantillons se ressemblent, ils contiennent trois régions :

- 1) une région de forte absorption dans les faibles longueurs d'onde, cette région est exploitée pour mesurer le coefficient d'absorption des films et leurs gaps optiques (cf. paragraphe IV.7.2).
- 2) une région de forte transmittance dans le visible.
- 3) une troisième région de plus faible transmittance située vers les grandes longueurs d'onde. La réduction de la transmittance est due à l'absorption des photons par les électrons libres, qui se comportent comme un plasma. La connaissance de la fréquence de coupure I_c (fréquence d'oscillation plasma) [10].

$$I_c = 2p \sqrt{\frac{ec^2 m}{e^2 n}} \quad (\text{IV.2})$$

Où

ϵ : est la constante diélectrique dans le vide.

c : est la vitesse de la lumière.

m et e : sont la masse et la charge respective de l'électron.

n : est la concentration des porteurs libres.

Qui est une fonction, permet d'estimer la concentration des porteurs libres, ces valeurs sont de l'ordre de $1.54 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ avant traitement et $1.43 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ après recuit. Les valeurs obtenues sont élevées, ce qui est en accord avec la conductivité élevée rencontrée dans la littérature [11,12,30].

IV.7.2. Coefficient d'absorption et gap optique

A partir des spectres de transmittance nous avons déduit les coefficients d'absorption, en utilisant la loi de Beer Lambert :

$$\Rightarrow a = -\frac{1}{d} \ln \frac{I}{I_0} \quad (\text{IV.3})$$

Sur la figure IV.13 nous rapporté l'allure typique du coefficient d'absorption calculé pour le film recuit à 400°C. La connaissance de α permet de déduire le gap optique, ce dernier peut être déterminé suivant la loi de Tauc [13]

$$(ahn)^{1/2} = B(hn - E_g) \quad (\text{IV.4})$$

A partir du tracé de $(ahn)^{1/2}$ en fonction de l'énergie. On peut aisément déduire le gap optique en interpolant la branche de la courbe située vers les grandes énergies avec l'axe des énergies, l'intersection est égale au gap optique. En réalité plusieurs approches sont utilisées pour déterminer le gap, et dans les quelles l'exposant de (ahn) a été varié [14-16]. Dans notre étude nous avons utilisé l'exposant $1/2$, car avec ce dernier nous avons trouvé des valeurs du gap E_g acceptables et proches de la littérature [16,17].

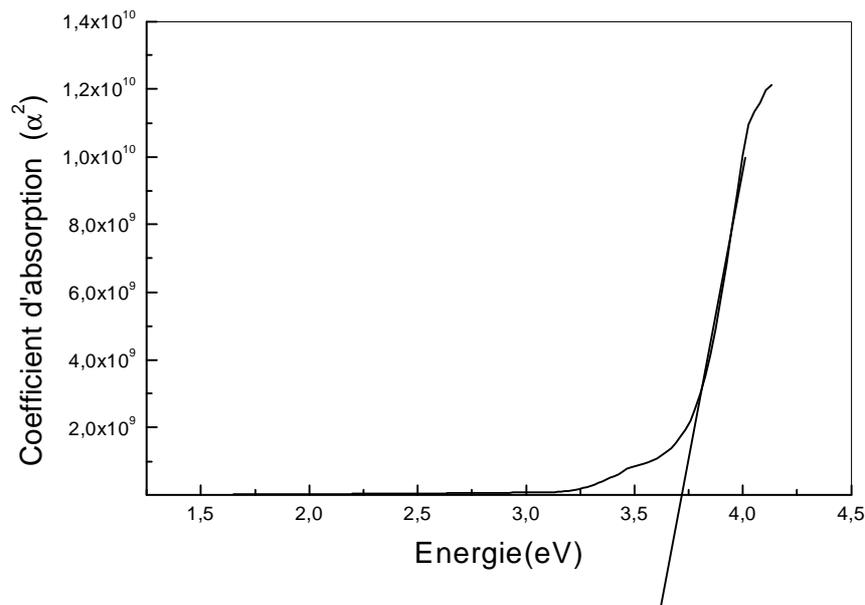


Figure IV.13 : Calcul de E_g à partir de la loi de Tauc, la droite tangentielle est l'extrapolation de la loi de Tauc aux grandes énergies.

Sur la figure IV.14. Nous avons rapporté la variation du gap en fonction de la température de recuit. Dans le cas du film déposé à température ambiante, le gap augmente rapidement avec la température jusqu'à $T_r=300^\circ\text{C}$, mais au-delà de cette température, on observe une saturation, Shan et al [18] ont trouvé la même allure mais avec des valeurs qui varient entre 3.25 et 3.28eV. D'une manière générale, durant le recuit le film s'oxyde et par conséquent le taux d'oxygène augmente comme nous l'avons déduit par l'analyse de la composition par RBS ce qui est accompagné par la formation de la liaison Zn-O qui est la cause de l'élargissement du gap [19].

Par ailleurs, pour une couche d'oxyde de zinc donnée, la bande interdite augmente avec la température de recuit. Ceci suggère que des défauts et des impuretés provenant d'atome interstitiel de zinc disparaissent lorsque la température s'élève [20]. Le recuit provoque donc une réorganisation de la structure comme nous l'avons montré précédemment. L'augmentation de E_g peut aussi être corrélée avec la taille de grains [21] qui augmente avec la température (cf.figure.IV.10). Les valeurs de la bande interdite dans nos couches de ZnO se situent entre 3,3 et 3,7 eV.

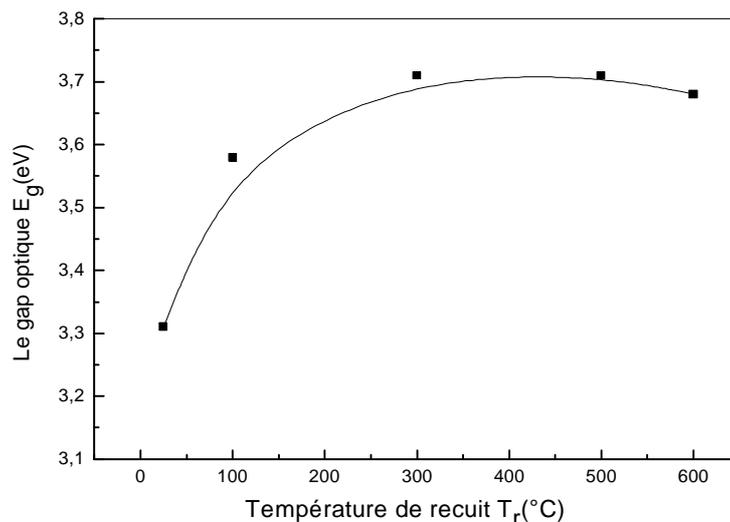


Figure IV.14 : Evolution du gap optique en fonction de la température de recuit.

IV.7.3. Le désordre

L'évaporation thermique est une méthode de dépôt dans laquelle la croissance du film se fait par condensation. Dans cette situation les atomes arrivant sur le substrat peuvent se coller au point de leur atterrissage. Par conséquent, les atomes dans le réseau du film ne sont pas généralement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la largeur de la liaison Zn-O. Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par E_v et E_c peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_c et inférieure à E_v , se trouvent les états étendus (figure IV.15), cet écart est connu sous le nom de désordre. Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter. Nous définirons alors la notion de paramètre d'Urbach (E_{00}) qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction.

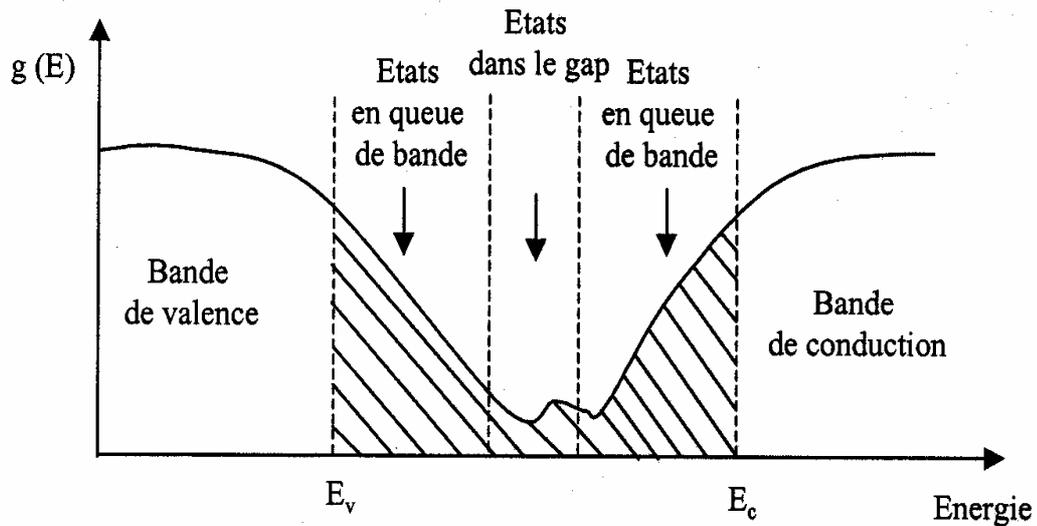


Figure IV.15 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [22]

Il est possible de déduire le désordre à partir de la variation des coefficients d'absorption. Au fait le coefficient d'absorption est lié au désordre par la loi $a = a_0 \cdot \exp(h\nu/E_{00})$, E_{00} est la largeur de queue de bande; qui caractérise le désordre. Les valeurs de l'énergie d'Urbach obtenues dans notre étude sont comparables à celles trouvées par d'autres auteurs (0,1-0,6 eV). Srikant et al [23] ont interprété l'énergie d'Urbach E_{00} comme étant la largeur des bandes des états localisés à l'intérieur de la largeur de la bande interdite. La diminution de E_{00} montre qu'en effectuant un traitement thermique des couches le désordre structural diminue et que la stœchiométrie s'améliore [24]. Natsume et al. [25] ont pu proposer une explication concernant cette variation des états localisés provenant des niveaux donneurs des atomes interstitiels de zinc.

Par ailleurs nous avons calculé la largeur de queue E_{00} dans le film avant et après traitement thermique. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.16.

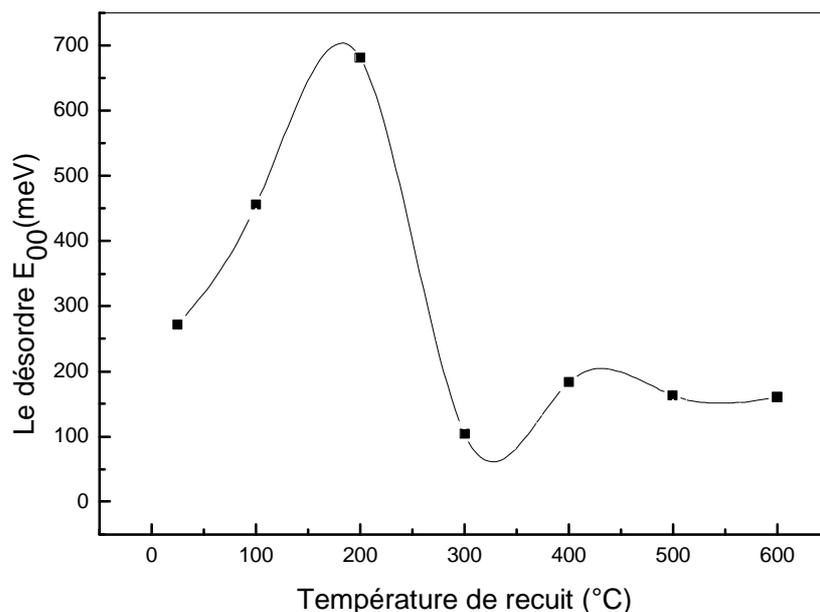


Figure IV.16 : Evolution du désordre en fonction de la température de recuit.

Comme on peut le voir, le traitement est accompagné au départ par une augmentation du désordre pour les films déposés à l'ambiante, suivie d'une réduction remarquable du désordre indiquant une meilleure organisation des films. Il faut noter que durant la croissance du film la température du substrat influe sur la mobilité des atomes arrivant en surface. Si la température du substrat est élevée ; les atomes arrivant en surface auront suffisamment d'énergie pour se déplacer sur le substrat afin de trouver un site favorable. Ce qui se traduit par une meilleure organisation du film quand la température est élevée, ce qui explique les valeurs élevées de E_{00} calculées dans les films élaborés à l'ambiante. L'augmentation du désordre dans la gamme de température de 100- 200 °C est due à l'introduction de l'oxygène dans le réseau du zinc, caractérisé par une maille de faible taille ($a=2.6650 \text{ \AA}$ et $c=4.9470 \text{ \AA}$), l'oxygène provoque une distorsion du réseau ce qui est à l'origine de l'augmentation du désordre. Au-delà de 300°C, le film devient ZnO, ayant une structure hexagonale avec une plus large cellule ($a=3,2499 \text{ \AA}$ et $c=5,2060 \text{ \AA}$) favorisant l'introduction de l'oxygène sans distorsion et donc sans création de désordre dans le film. Ces résultats sont en parfait accord avec les énergies d'activation déduites de la variation de la concentration de l'oxygène ou nous avons trouvé une valeur élevée dans la gamme 100-200 °C et une faible valeur à $T > 300 \text{ °C}$ indiquant la facilité de déplacement de l'oxygène.

IV.7.4. L'indice de réfraction

IV.7.4.1. Influence de la température de substrat

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [26]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration, mais il est un peu plus faible que sa valeur dans le massif, elle varie entre 1,90 et 2,20 suivant les conditions d'élaboration [27,28].

Les indices de réfraction dans nos films ont été mesurés par ellipsométrie sur des échantillons élaborés sur un substrat de silicium. Sur les courbes IV.17, nous avons rapporté la variation de l'indice de réfraction en fonction de la température de substrat ; ces valeurs obtenues de n sont situées entre 1,48 et 1,5 dans la littérature l'indice de réfraction varie avec la température entre 1,91 et 2,05[29].

L'évolution de l'indice de réfraction avec la température de substrat est en accord avec celle du gap, par exemple nous avons constaté que le gap augmente de l'ambiante à 200°C par contre l'indice de réfraction diminue, car il faut montrer que plus le matériau est isolant (gap élevé) plus l'indice de réfraction est faible.

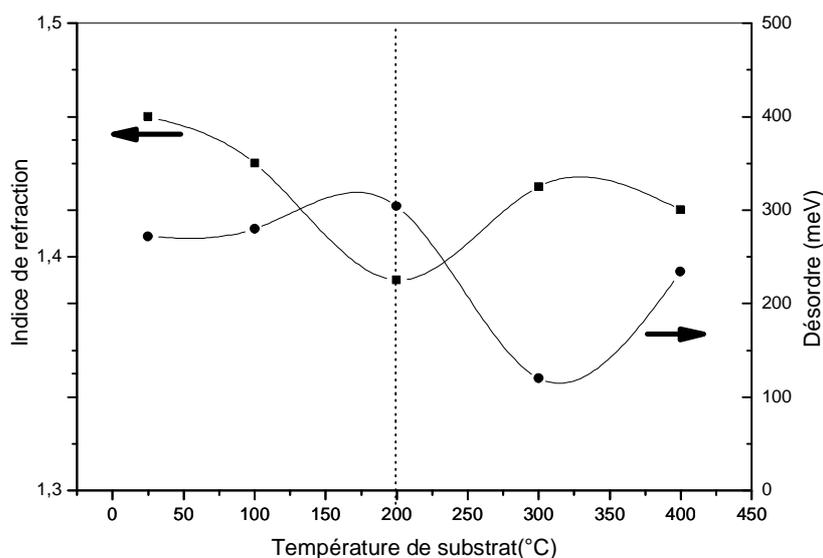


Figure IV.17 : La variation de l'indice de réfraction et le désordre en fonction de T_s

Dans la variation de l'indice avec la température du substrat on constate deux régions :

- a- de l'ambiante à 200 °C, dans cette gamme l'indice de réfraction décroît avec T_s , cette évolution est en accord avec celle du désordre rapporté dans la même figure, ou on constate que le désordre augmente dans cette même gamme de température
- b- de 200 à 400 °C, l'indice de réfraction augmente indiquant une densification du matériau ce qui est aussi en accord avec l'évolution du désordre.

D'autre part il faut noter que l'influence de la température du substrat soit identique à celle du recuit sur la variation du désordre dans nos films (figure IV17 et IV.16).

IV.7.4.2. Influence de la température de recuit

La figure IV.18 montre la variation de l'indice de réfraction en fonction de la température de recuit, on remarque une stabilité de l'indice de réfraction $n=1.46$ dans la région des températures inférieure de 300°C, au-delà de cette température, nous distinguons deux régions :

- la première indique une augmentation de l'indice de réfraction avec l'augmentation de la température de recuit interprétée en terme de la densification du réseau des films.
- La deuxième montre une diminution de l'indice de réfraction avec l'augmentation de la température, elle est due à l'adsorption des atomes d'oxygène [19].

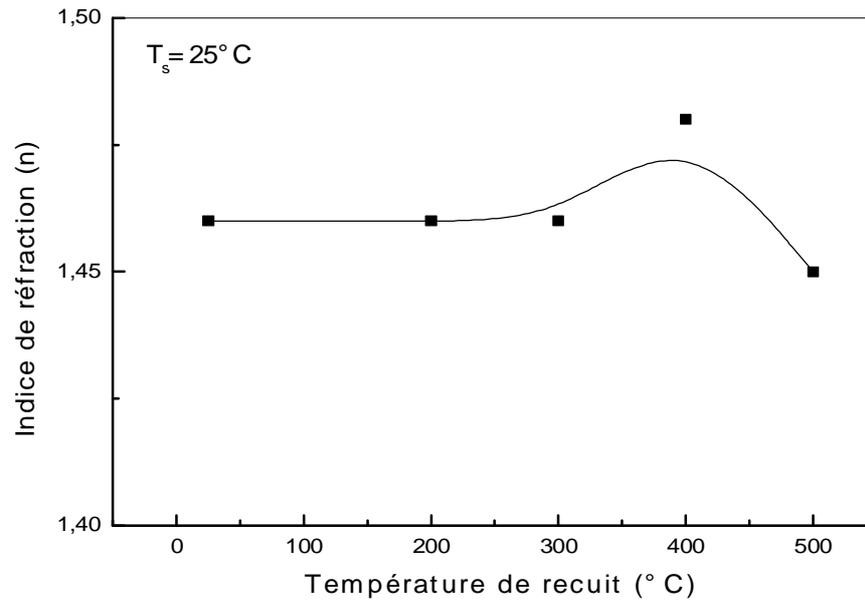


Figure IV.18 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la température de recuit.

IV.8. Les propriétés électriques

Sur la figure IV.19 nous avons rapporté la variation de la conductivité et l'énergie d'activation obtenues dans nos films en fonction de la température de dépôt. Avec l'augmentation de la température du substrat la conductivité des films diminue de plusieurs décades, puis croît à partir de $T_s=200$ °C. En revanche l'énergie d'activation se comporte d'une manière opposée à celle de la conductivité. La conductivité électrique est liée à l'énergie d'activation E_a ($E_C - E_F$) qui représente la position du niveau de Fermi par rapport au bas de la bande de conduction E_C par la relation :

$$S = nqm = qmN_0 e^{-\frac{E_a}{KT}} \quad (\text{IV.5})$$

Où

σ : la conductivité.

n : la concentration des porteurs libres.

q : la charge des porteurs libres.

E_a : l'énergie d'activation.

D'après la relation ci dessus, et la variation de la conductivité et de l'énergie d'activation suggèrent que la conductivité électrique dans les couches est contrôlée par la variation de la concentration des porteurs libres.

D'autre part les porteurs libres dans les films ZnO sont exclusivement des électrons, ceci s'explique par les faibles valeurs de l'énergie d'activation mesurée dans nos films, la plus grande valeur de E_a trouvée est égale à 0.55 eV, celle-ci est inférieure à la moitié du gap optique ($E_g=3.3$ eV) ce qui confirme que la position du niveau de Fermi dans les films est située dans la moitié supérieure du gap et justifie donc que ces films sont du type n ce qui est en accord avec l'ensemble des travaux sur le ZnO qui mentionne que les films ZnO sont intentionnellement du type n. L'origine des porteurs libres dans les couches ZnO sont les lacunes d'oxygène V_O ou les atomes de Zinc en interstices I_{Zn} [31]. La réduction de conductivité avec la température du substrat (figure IV.19) est probablement due soit à l'augmentation du taux d'oxygène dans les films élaborés à forte température de substrat ou la réduction des atomes de zinc en interstices vu que l'élévation de la température donne une grande mobilité aux atomes sur le substrat ce qui leur permet d'occuper des sites plus stables.

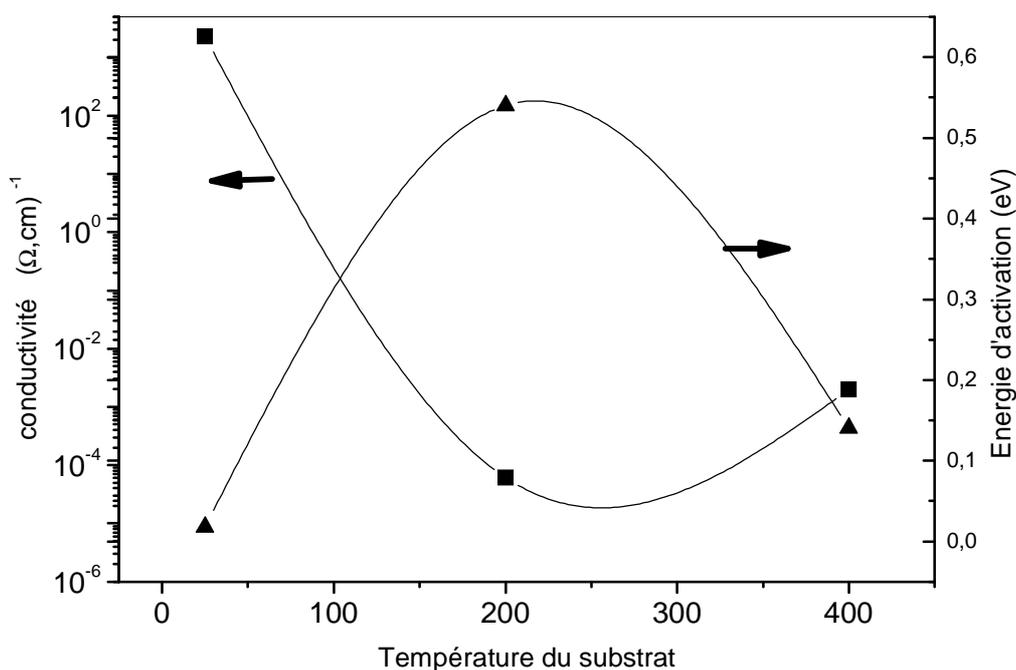


Figure IV.19 : Variation de la conductivité et l'énergie d'activation en fonction de la température de substrat.

Sur la figure IV.20, nous avons rapporté, dans le même graphique, les variations de σ et de E_a avec la température de recuit pour les films élaborés avec une température de substrat égale à l'ambiante.

L'allure de la courbe montre que la conductivité diminue quand la température de recuit augmente, ce comportement est semblable à celui de la température de substrat.

L'introduction de l'oxygène (figure IV.4) dans le réseau en augmentant la température de recuit va réduire le nombre de lacunes d'oxygène dans le ZnO non stoechiométrique qui va être transformé en ZnO isolant stœchiométrique d'où la réduction de la conductivité.

L'oxygène joue un rôle important pour la réduction de la densité des porteurs libres, et par conséquent une augmentation de la résistivité des couches minces de ZnO.

La variation de l'énergie d'activation en fonction de la température de l'ambiante à 200°C est en parfait accord avec la réduction des porteurs libres en l'occurrence les électrons. En revanche, dans la gamme de température de 200 à 400°C elle diminue de 0.4 eV à 0.2 eV ceci est accompagné par une légère augmentation de la conductivité.

L'origine de la réduction de l'énergie d'activation est difficile à comprendre. Il est possible que l'augmentation de la température du recuit favorise l'introduction d'autres impuretés telle que le carbone ou la migration des alcalins à partir du substrat (en verre) fait apparaître des défauts pièges qui réduit la durée de vie des porteurs et par conséquent limite la conductivité [32].

Il faut noter que nous avons rencontré des difficultés dans la mesure de la conductivité à haute température (à partir de 80°C) nous avons remarqué que le courant devient instable et augmente d'une manière aléatoire ce qui nous laisse supposer que les résultats de l'énergie d'activation présentent une erreur de mesure qui peut être de l'ordre de la variation dans cette gamme de température d'où la difficulté de l'interprétation du comportement de l'énergie d'activation en fonction de la température du recuit.

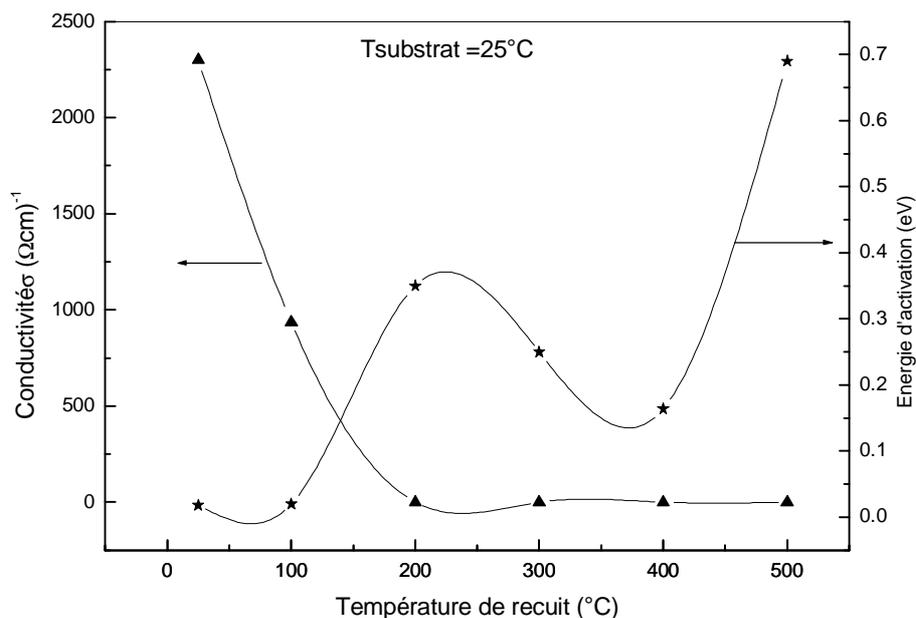


Figure IV.20: Variation de la conductivité et l'énergie d'activation en fonction de la température de recuit.

IV.9. Conclusion

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

L'effet du recuit est très remarquable sur les différentes propriétés des couches déposées. Nous avons conclu que la température de 300 °C correspondant à une transition d'une phase riche en Zinc vers une phase stochiométrique ZnO. L'oxydation est contrôlé par la diffusion de l'oxygène dans le réseau du film, nous avons mesuré deux énergie d'activation : pour les faibles températures (de l'ambiante à 200 °C) nous avons trouvé une grande énergie de l'ordre de 0.15 eV , cette dernière correspond à la diffusion de l'oxygène dans une matrice de Zinc et une énergie d'activation dans la gamme des hautes températures de 300 à 400 °C de l'ordre de 0.02 eV qui correspond à la diffusion de l'oxygène dans une matrice plus large, qui est celle du ZnO.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'élaboration et l'étude des propriétés de couches minces d'oxyde de zinc. Pour réaliser ces dépôts, nous avons utilisé l'évaporation thermique à partir d'une poudre de ZnO. Cette technique permet d'obtenir des dépôts ayant des propriétés qui varient selon les conditions d'élaboration. Nous avons ensuite effectué des traitements thermiques sous air, afin d'étudier leurs effets sur la composition et la structure des couches minces réalisées.

Nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de zinc par des méthodes variées : la spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) pour l'analyse de la composition, la diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'étude de la microstructure, la spectroscopie UV-visible et l'ellipsomètre pour l'étude des propriétés optiques, et enfin la méthode des deux pointes pour déterminer les propriétés électriques de nos couches. Nous avons plus particulièrement porté notre attention sur l'influence de traitements thermiques.

Le traitement sous air a permis aux échantillons qui étaient riches en zinc au départ de s'oxyder au fur et à mesure que la température du recuit augmente. En effet, le rapport atomique O/Zn a été suivi par RBS, ce dernier augmente avec la température de recuit, cependant à $T = 300^{\circ}\text{C}$ nous avons obtenu des films stoechiométriques.

L'étude structurale des films par DRX a montré que les dépôts ont une structure cristalline avec l'absence de l'orientation préférentielle [002]. En augmentant la température du recuit, les pics relatifs au Zn disparaissent au profit de ceux du ZnO, à 300°C nous avons noté la disparition totale des pics du zinc indiquant la complète oxydation de nos échantillons et par suite confirme les résultats de l'analyse RBS. D'autre part l'analyse de pic a montré une légère augmentation de la taille de grain avec la température. Ceci est bien corrélé à l'augmentation de l'indice de réfraction et la densification de nos films.

Les caractéristiques optiques des couches minces de ZnO sont modifiées par les traitements thermiques. L'indice de réfraction et les coefficients d'absorption et d'extinction augmentent avec la température de recuit. Ce résultat est lié à la variation de la compacité du matériau. L'augmentation de la largeur de la bande interdite avec la température de recuit suggère la disparition des défauts et des impuretés telles que l'atome interstitiel de zinc. La

diminution de l'énergie d'Urbach se traduit par la diminution du désordre structural et l'amélioration de la stoechiométrie.

Au terme de cette étude, nous pouvons dire que l'évaporation thermique est une technique bien adaptée à l'élaboration de couches mince de ZnO de bonne qualité qui ont été caractérisée par ailleurs par la présence d'un pic assez intense dans leur spectre de photoluminescence .

CHAPITRE I

- [1]: L. Holland, Vacuum deposited thin films, Chapman & Hall, London (1966).
- [2]: A. Richard, A.A. Durant. Les interactions ions énergétiques-solides, édition INFINE.
- [3]: A. F. Mayadas, J. App.Phys. 39(1968) 4241.
- [4]: <http://www.phys.polymtl.ca/desjardins/MODEL.HTM>.
- [5]: www.cefi.org/fraDESS.old/dess_265.html.
- [6]: Thèse de doctorat Attaf Université de Constantine 2000.
- [7]: T.P. Niesen and M.R. deGruiene, Solid State Ionics, 151 (2002) 61.
- [8]: S. Peulon, D. Lincot. J. Electrochem. Soc, 145 (1998) 864.
- [9]: Y. Natsume, H. Sakata, Materials Chemistry & Physics, 78 (2002) 170.
- [10]: X. Wang, S. Yang, J. Wang, M. Li, X. Jiang, G. Du, X. Liu, R.P.H. Chang, J. Cryst. Growth, 226 (2001) 123.
- [11]: J. Ye, S. Gu, S. Zhu, T. Chen, L. Hu, F. Qin, R. Zhang, Y. Shi, Y. Zheng, J. Cryst. Growth, 243 (2002) 151.
- [12]: B.J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane, Mater.Lett0. 57 (2002) 573.
- [13]: R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen, J.R. Ramos-Barrado, J. Cryst, Growth, 247 (2003) 497.
- [14]: J.W. Elam, Z.A. Sechrist, S.M. George, Thin Solid Films, 414 (2002) 43.
- [15]: E.B. Yousfi, J. Fouache, D. Lincot, App. Surf. Sci., 153 (2000) 223.
- [16]: K. Saito, Y. Watanabe, K. Takahashi, T. Matsuzawa, B. Sang, M. Konagai, Solar Energy Materials and Solar Cells. 49 (1997) 187-193.
- [17]: J. Lu, Z. Ye, J. H. huang, L. Wang, B. Zhao, App. Surf. Sci., 207 (2003) 295.
- [18]: S.J. Baik, J.H. Jong, C.H. Lee, W.Y. Cho, &K.S. Lim, App. Phys. Lett., 70 (1997) 3516.
- [19]: Y.C. Wang, I.C. Leu, M.H. Hon, J. App. Phys., 95 (2004) 1444.
- [20]: M.Meaudre. Thèse de doctorat d'état, université de Claude- Bernard-Lyon1, (1982).
- [21]: K. Zineali. Thèse de magister, université de Houari Boumediene, Alger.
- [22]: K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Sakurai, H. Tampo, S. Niki, Thin Solid Films, 431-432 (2003) 369.
- [23]: T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, Thin Solid Films, 445 (2003) 268.
- [24]: N. Nakamura, H. Nakagawa, K. Koshida, M. Niiya, Proceeding of the 5th International Display workshops, (1998) 511.

- [25]: H. Koinuma, N. Kanda, J. Nishino, A. Ohtomo, H. Kuboto, M. Kawasaki, M. Yoshimoto. *App. Surf. Sci.*, 109-110 (1997) 514. [22] : Aimé Richardt et Anne-Marie Durand Le vide. Les couches minces. Les couches dures. Editions IN FINE (1994).
- [26]: P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, L. Matsubara, S. Niki, K. Nakahara, T. Tanabe and H. Takasu. *App. Phys. Lett.* 77 (2000) 1801.
- [27]: T. Miyata, S. Ida, T. Minami, *J. Vac. Sci. Technol. A* 21 (4) (2003) 1404.
- [28]: A.A. Dakhel, *Mat. Chem. Phys.*, 81 (2003) 56.
- [29]: W.S. Hu, Z.G. Liu, S.N. Zhu, Q.Q. Xu and D. Feng, Z.M. Ji, *J. Phys. Chem. Solids*, 58 (1997) 953.
- [30]: S.S. Kim, B.-T. Lee, *Thin Solid Films*, 446 (2004) 307.
- [31]: K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Sakurai, H. Tambo, S. Niki, *Thin Solid Films*, 431-432 (2003) 369.
- [32]: E.S. Shim, H.S. Kang, J.S. Kang, J.H. Kim and S.Y. Lee. *App. Surf. Sci.*, 196 (2002) 474
- [33]: B. Boudjema. Thèse de doctorat 3^{ème} cycle, université de Claude- Bernard-Lyon1, (1983).
- [34]: P. Duval. *High vacuum production in the microelectronics industry*, Elsevier Ed, Amsterdam, (1988).
- [35]: Cours sur les couches (post-graduation) département physique.
- [36]: Langmuir. *Amer. Chem. Soc.* 37 (1915) 1139.

CHAPITRE II

- [1]: M. Zerdali " Etude expérimentale des semi-conducteurs en couches minces de type II-VI ", Mémoire de magister, Université d'Oran U.S.T.O.M.B (2001).
- [2]: S. Dengyuan, W.per, C.Winston and G. Armin, Solar Energy Material and Solar cells 73, pp1-20(2002).
- [3]: F. G.Cadieu, IEEE Transaction. Magnetics, Vol.11 (2), p.227 (1975).
- [4]: T. Motohiro, Y.Tagu, Thin Solid Films, Vol112, p.161 (1984).
- [5]: N.A. Goryunova, "The Chemistry of Diamand-like Semiconductors", M.I.T press (1965).
- [6]: J.D. H. Donnay and Helen. M. Ondik, Crystal data. Inorganic Compounds, Vol 2,3^{eme} edition JCPOS (1973).
- [7]: R. W. G. Wyckoff, "Crystal Structures", vol. 1, Inter Science Publishers, INC. New York (1960) 19.
- [8]: N. Ho kim and H. Woo kim, Materials Letters, 58 (2004) 938.
- [9]: I. Pentair, N.Tatsuo, Jpn. J. of Appl. Phys, Vol 50(5), L245 (1985).
- [10]: J. Jousot-Dubien, Nouveau Traité de Chimie Minérale, vol. V, Masson & Cie. Paris 1962.
- [11]: A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, Phys. Rev.B., 61 (2000) 15019.
- [12]: L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 49 (1927) 765.
- [13]: V. M. Goldshmidt, Chem. Ber., 60 (1927) 1263.
- [14]: R. D. Shannon, Acta Crystallogr., A32 (1974) 751.
- [15]: Robert. W, Cahen. Peter Haasen, " physical Metallurgy". Volume1, Edition north Holland (1975).
- [16]: A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.-L. Gardette, Euro. Polym. J., 38 (2002) 1349.
- [17]: www.hokudai.ac.jp//H12_08/buturi/topics.html.
- [18]: F.K. Shan, Y.S. Yu, journal of the European Ceramic Society. (2003)
- [19]: W. H. Hirschwald et al, "Current Topics in Materials Science", Vol (7), pp. 143-482 (1981).
- [20]: N. Y. Graces, L. Wang, M. M. Chirila, L. E. Halliburton, N. C. Giles, Mat. Res. Symp. Proc. Vol 744. 78-92 (2003).
- [21]: P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, J. Cryst. Growth 201-202 (1999) 627.

- [22]: C. Morhain, M. Teisseire, S. Végué, F. Raymond, P. Lorenziani, J. Guion, G. Neu, *phys. Stat. Sol. (b)* 100, No.2, pp. 881-885 (2002).
- [23]: Q.P. Wang, D.H. Zhang, Z.Y. Xue, X.T. Hao, *App. Surf. Sci.*, 201 (2002) 123.
- [24]: I.V. Kityk, J. Ebothe, A. Elhichou, M. Addou, A. Bougrine and B. Sahraoui, *J. Phys. Condens Matter* (14), pp.5407-5417 (2002).
- [25]: B.J. Jin, S.H. Bae, S.Y. Lee, S. Im. *Mat. Sci & Eng.*, B71 (2000) 301.
- [26]: S. Faÿ, thèse de doctorat, Institut de production et robotique, école polytechnique fédérale de LAUSANNE, N° 2899 (2003), France.
- [27]: *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press.
- [28]: E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 348 (1999)165.
- [29]: T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol.*, 35 (2000) 1193.
- [30]: V. Srikant, D. R. Clarke, *J. App. Phys.*, 83 (1998) 5447.
- [31]: M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80 (2002) 3518.
- [32]: F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31 (1998) L71.
- [33]: A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, 61 (2000) 15019.
- [34]: K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, *Thin Solid Films*, 386 (2001) 267.
- [35]: T.L.Chu, S.S.Chu, *Solid-State Electronics*, 38 (1995) 533.
- [36]: Z. Sekkal, "Atomes et liason chimiques", edition OPU, (1988).
- [37]: 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.
- [38]: C.H. Park, S.B. Zhang, S.H. Wei, *Phys.Rev.B*66(2002)73202.
- [39]: T.Yamamoto and H. Katayama-Yoshida, *Physica B*302&303(2002)29.
- [40]: D. C. Look, *Materials Science and Engineering B*80, 383-387 (2001).
- [41]: Z. M. Jarzebski, *Oxide Semiconductors*, International Series of Monographs in the Science of Solid State, Vol.4 (1981).
- [42]: E. Zigler, A. Heinric, H.Oppermann, G. Stover, *Phys. Stat. Sol (a)* 66.635 (1981).
- [43]: A. R. Hutson, *Phys. Rev.* 108.222 (1957).
- [44]: B. Utsch, A. Hausmann, *Z. Phys.* B21.27 (1975).
- [45]: K. I. Hagemark, L. C. Chacka, *J. Solid State. Chem*, 15.261 (1975).
- [46]: G. bogner, *J. phys. Chem. Solids.* 19.235 (1961).
- [47]: N. Sakagami, M. Wada, *Trans. IECE (japan)* E60.78 (1977).

- [48]: A.S. Perl, Am. Ceram.Soc. Bull., 73 (1994) 140.
- [49]: K. Mukae, Ceramic Bulletin, 66 (1987) 1329.
- [50]: A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Baldereschi, Phys.Rev. B 50 (1994), 10715.
- [51]: T.J. Bukowski, K. Mccarthy, F. Mccarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski, Intergrated Ferroelectrics, 17 (1997) 339.
- [52]: C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, and H. Shen, J.App.Phys., 85 (1999) 2595.
- [53]: H. Kitaboyashi, and P.M. Smith, IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Feq. Control, 48 1 (2001) 249.
- [54]: J. Muller, S. Weissenrieder, Fresenius J. Anal. Chem., 349 (1994) 380.
- [55]: H. Nanto, S. Tsubakino, T. Kawai, M. Ikeda, S. Kitagawa, M. Harara, J. Mater. Sc., 29 (1994) 6529.
- [56]: F.M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. Ohmo, H. Koinuma, and M. Kawasaki. J. App. Phys., 94 (2003) 7768.
- [57]: J.F. Guillemoles, A. Lusson, P. Cowache, S. Massaccesi, J. Vedel, D. Lincot, Advanced Material, 6 (1994) 379.
- [58]: F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, Electrochemical and Solid-State Letters, 2 (1999) 418.
- [59]: N. Bouaouadja, ‘ Matériaux métalliques’, éd. O.P.U., Chap.6, (1992).
- [60]: Y. Chen, D.M. Bagnall, and T. Yao, Mat. Sci. Eng., B75 (2000) 190.
- [61]: S.Shirakata, T. Sakemi, K. Awai and T. Yamamoto, Thin Solid Films, 451-452 (2004) 212.
- [62]: H. Anma, Y. Yoshimoto, M. Tanaka, H. Takatsuka. Y. Hatanaka, Jpn. J. App. Phys., 40 (2001) 6099.
- [63]: E. Fortunato, P. Nunes, D.Costa, D. Brida, I.Ferreira and R. Martins, Vacuum, 64 (2002) 233.
- [64]: M. J. Bertt, R. R. Parsons, J. Vac. Sci. Technol. A4 (3), 423(1986).

CHAPITRE III

- [1]: Jurgen R. Meyer-Arendt, 'Introduction to classical and Modern optics', Fourth Edition, published by Prentice-Hall, Inc (1995).
- [2]: Charles S. Williams and Orville Becklund 'A short course for Engineers and Scientists', John Wiley & sons (1972).
- [3]: D. Mencaraglia, Thèse de doctorat d'état, Paris VI (1987).
- [4]: G.D. Cody, J. of. Non-cryst. Solids 141(1992) 3-15.
- [5]: Tayyar Güngör 'Journal of Research in Physics' Vol 27, No.1, 9-14(1998).
- [6]: http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/fluor_x.htm.
- [7]: Ellisel Ellipsometer. Jobin Yvon.
- [8]: N. Benrguira, S. Bessaid, A. Akroune, A. Gue Chrian-Laidoudi; INT. Cong. Mater. Sci & Eng. USTHB (1999) 27.
- [9]: <http://www.chez.com/deuns/sciences/fluo/fluo.html>.
- [10]: F.K. Lotgering, J. Inorg. Nucl. Chem. Vol 19, P113 (1959).
- [11]: G. Fang, D. Li, B. Yao, Vacuum, 68 (2003) 363.
- [12]: W. Walter, S. Chu, Materials Letter, 55 (2002) 67.
- [13]: T.B. Bateman, Applied Physics, 33 (11) (1962) 3309.
- [14]: P. Scherrer, Göttinger Nachr, 2 (1918) 98.
- [15]: B. Aigus, surfaces interfaces et films minces, observation et analyse, Dunod, 1990.
- [16]: <http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/meb.htm>
- [17]: H.P. Klug, L.E. Alexander, "X-RAY Diffraction procedure for polycrystalline and amorphous material", 2nd éd, John Wiley and Sons, pp.618-708(1996).
- [18]: http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/meb_02.htm.
- [19]: D. Nebti, " Etude de la métastabilité dans le silicium amorphe hydrogène préparé par pulvérisation cathodique", thèse de magister, Constantine (2001).

CHAPITRE IV

- [1]: B.V.L'vov, V. L. Ugolkov and F.F. Grekov, *Thermochimica acta* 411(2004)187.
- [2]: *Langmuir. Amer. Chem. Soc.*37 (1915)1139.
- [3]: S.Cho, J.Ma, Y.Kim, Y.Sun, K.L.Georgre *Appl.Phys.Lett* 75(1999)2761
- [4]: X.T.Zhang, Y.C.Liu, L.G. Zhang, J.Y. Zhang, Y.M. Lu, D.Z. Shen, W.Xu, G.Z. Zhong, X.W. Fan and X.G. Kong *J.Appl.Phys.*92 (2002)3293,
- [5]: S.J. Chen, Y.C.Liu, J.G. Ma, D.X. Zhao, Z.Z. Zhi, Y.M. Lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen and X.W. Fan *J. Cryst. Growth*, 240(2002)467.
- [6]: Zheng Wei Pan, Zu Rong Dai, Zhong Lin Wang, *Science*291,(2001)1947.
- [7]: H.J. Yuan, S.S. Xie, D.F. Liu, X.Q. Yan, Z.P. Zhou, L.J. Ci, J.X. Wang, Y. Gao, L. Song, L.F. Liu, W.Y. Zhou, G. Wang.*Chemical Physics Letters* 371(2003)337-341.
- [8]: A.Moustaghfir, E. Tomassella, S.Ben Amor, M. Jacquet, J. Cellier, T. Sauvage, *Surface and Coatings Technology* 174-175 (2003) 193-196.
- [9]: Sarkar A, Gosh S, Chaudhuri S, Pal AK. *Thin Solid Films* (1991); 204:255.
- [10]: C.Kitell. *Introduction a la physique du solide* Willey .New York (1966).
- [11]: Major S, Banerjee A, Chopra K L. *Thin Solid Films* 1984; 122; 31.
- [12]: P. Nunes, E. Fortunato, R. Martins. *International Journal of Inorganic Materials* 3 (2001) 1125-1128.
- [13]: Tauc. J. Grigorovici R. and Vancu. *Phys. Stat. Solid.* (1996).9.627.
- [14]: P.Nunes, B.Fernandez, E. Fortunato, P. Vilarinho, R. Martins, *Thin Solid Films* 337 (1999) 76.
- [15]: H-Y. Bae, G-M.Choi, *Sens. Actuators, B.Chem.* 55 (1999)47.
- [16]: B.J.Lonkhande, P.s.Patil, M.D.Uplane; *Materials letters* 57(2002)573-579.
- [17]: C.H.Lee, L.Y. Lin, *Appl. Surf. Sci.* 92 (1996) 163.
- [18]: F.K Shan, Y. S. Yu. *Journal of the European Ceramic Society.* Vol 24, Issue6 (2004), 1869-1872.
- [19]: S.B Majumder, M. Jain, P.S. Dobal, R.S. Katiyar. *Material Science and Engineering B*103 (2003) 16-25.
- [20]: H. Demiryont, K.E. Nietering, *Solar Energy Materials*, 19 (1989) 79.

- [21]: C.C.F. John, J.B. Frank, J. Electrochem. Soc.: Solid-State. Sci. Technol, 122(1975) 1719.
- [22]: B. Mebarki, Thèse Université de Toulouse, 1997.
- [23]: V. Srikant et D. R. Clarke, J. App. Phys., 81 (1997) 6357.
- [24]: N.R. Aghamalyan, I.A. Gambaryan, E.K. Goulanian, R.K. Hovsepyan, R.B. Kostanyan, S.I. Petrosyan, E.S. Vardanyan. A.F. Zerrouk. Semicond. Sci. Technol., 18 (2003) 525.
- [25]: Y. Natsume, H. Sakata, Thin Solid Films, 372 (2000) 30.
- [26]: Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press
- [27]: E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348 (1999)165.
- [28]: T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. Cryst. Res. Technol., 35 (2000) 1193.
- [29]: Tadatsugu Minami, Hidehito Nanto and Shinzo Takata. Japanese Journal of Applied Physics. Vol.23, No.5 May (1984) pp.L280-L282.
- [30]: T.L.Chu, S.S.Chu, Solid-State Electronics, 38 (1995) 533.
- [31]: S. Tuzemen, S. Dogan, A. Ates, M. Yildirim, Gang Xiong, J. Wilkinson, R. T. Williams Phys. Stat. Sol. 195, N° 1-165-170(2003).
- [32]: J.Mass, P. Bhattachorya and R.S.Katiyar. Materials Science and Engineering B103 (2003) 9-15.
- [33]: F.K Shan, B.C. Shin, S.C. Kim, and Y. S. Yu, Substrate effects of ZnO thin films prepared by PLD. J. Eur. Ceram. Soc., 2003, this issue. doi=10.1016/ S0955-2219(03)00397-2.

ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES D'OXYDE DE ZINC OBTENUES PAR SPRAY PYROLYSE

RESUME

Notre travail a pour objectif d'une part la réalisation d'un système de dépôt de couches minces par spray pyrolysis et son exploitation pour l'obtention de couches minces de ZnO d'autre part. Dans la première partie de la thèse, nous avons conçu et réalisé le système de dépôt avec des moyens simples et disponibles.

Dans la deuxième partie de notre travail nous avons élaboré une série d'échantillon avec différents paramètres de dépôt afin d'optimiser ce dernier et comprendre également le processus de dépôt de couches minces par spray.

Les résultats de la caractérisation structurale physicochimique optique et électrique des films montre que la gamme de température 300-400 °C et la gamme optimale pour obtenir de films ZnO avec de bonne propriétés et ceci quelque soit la solution de départ. D'autre part les films ont une structure wurtzite avec une orientation préférentielle selon l'axe c l'axe de croissance du film. La surface libre est caractérisée par une forte texture de surface ce qui peut un bon piège de la lumière et une bonne couche anti-reflet pour les films ZnO destinés à la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire.

Mots Clés : *couches minces- ZnO- spray pyrolysis- cellules solaires- couches anti-reflets*

ELABORATION AND CHARACTERIZATION OF ZINC OXIDE THIN FILMS PREPARED BY SPRAY PYROLYSIS

ABSTRACT

The present study deals with the realization of thin film deposition system by spray pyrolysis technique and its application for ZnO thin films elaboration. The first part of our work is related to the conception and the realization of the deposition system. In the second part of the thesis we have deposited a set of ZnO thin films with various conditions namely air pressure, substrate temperature, nature and molarities of precursor solution. This part is carried in order to optimize the different parameters and to understand the growth mechanism of films deposited by spray method.

The results obtained with several characterisation techniques such as XRD, SEM observation, fluorescence X , UV Visible transmission and electrical measurements are well consistent and suggest that deposition temperature in the range 300-400 °C is the optimal range regardless the starting solution and the molarity. On the other hand films exhibit the wurtzite structure with the preferential orientation [002] along direction. We have noticed that the films surface is highly textured suggesting that ZnO thin films deposited by spray pyrolysis can successfully used as a front layer in solar cells, where it acts as a light trapping medium.

Key Words: *thin films- ZnO- spray pyrolysis-solar cells- antireflecting coating*

ELABORATION ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES D'OXYDE DE ZINC PAR EVAPORATION

RESUME:

Notre thèse a pour thème l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc ZnO. L'approche adoptée dans notre étude porte sur l'élaboration des films ZnO par une méthode non conventionnelle et peu étudiée, elle consiste en l'évaporation des films à partir d'une poudre ZnO suivi par un traitement thermique sous air.

Nous avons élaboré une série d'échantillon par évaporation des films suivi d'un traitement sous air à différentes températures dans la gamme 100- 600 °C. La caractérisation structurale physico-chimique optique et électrique des échantillons ainsi élaborés a montré que les films au départ sont plutôt métallique, ils sont riches en zinc et présentent un aspect opaque avec une couleur marron sombre, après traitement ils s'oxydent au fur et à mesure que la température de recuit augmente pour devenir complètement transparent au-delà de 300 °C, température pour laquelle les échantillons sont des films ZnO stœchiométriques et ayant une transparence élevée avec un large gap de l'ordre de 3.2eV. Les résultats de l'analyse RBS, DRX, optique et électrique corroborent parfaitement et son en accord avec la transition d'un film métallique Zn après évaporation en un film ZnO de bonne qualité après recuit à partir de 300°C.

Mots clés : ZnO – évaporation- couches minces- oxydation

ELABORATION AND CHARACTERISATION OF ZnO THIN FILMS PREPARED BY THERMAL EVAPORATION

ABSTRACT :

The main goal of this study is the deposition and characterisation of ZnO thin films by a non-conventional method namely the evaporation from ZnO powder followed by an annealing in air.

For this purpose a set of ZnO thin films were prepared by thermal evaporation of ZnO powder, the samples are then annealed in open oven at a temperature ranged from 100 to 600 °C. The films characterisation were carried by mean of XRD, RBS, SEM observation, optical and electrical measurements. The obtained results are in good agreement and indicate that films are rich Zn and dark brown when evaporated, they were oxidised and became transparent after annealing. The annealing temperature of 300 °C seems to be the optimal one since at this temperature films are stoichiometric and highly transparent with a gap in the order of 3.2 eV and exhibit an intense peak in the UV region in their PL spectra indicating the high quality of ZnO film prepared by this method.

Key Words: *ZnO- thermal evaporation- thin films-oxydation*

ملخص

هذه الدراسة تتناول تحضير و فحص شرائح أكسيد الزنك المحصل عليها بتقنية التبخير انطلاقا من مسحوق أكسيد الزنك تتبع بعملية تسخين في الهواء من 100-400 °م، هذه الشرائح شخّصت بتقنيات تستعمل عادة في تحليل المواد الصلبة و تتمثل هذه التقنيات في: الأشعة السينية RX, المجهر الالكتروني الماسح و كذلك تقنية النقطتين للقياسات الكهربائية.

هذه الشرائح الرفيعة تتميز في البداية بلون بني قاتم. لكن بعد التسخين يميل اللون الى الفاتح و هذا راجع الى دخول الأكسجين ابتداء من 300 °م , تصبح البنية ZnO ستيكوميترية و تتميز بشفافية عالية