

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

UNIVERSITE CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :

Série :

MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE

SPECIALITE : Sciences des Matériaux

OPTION : Semi-conducteurs

THEME

*Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc
(ZnO) et de couple d'oxydes*

Par :

M^{lle} SAKER Fatima

SOUTENU LE : 18 / 12 /2014

Devant le jury :

Président :	S.E. BARAMA	Prof	Université Constantine 1
Rapporteur :	A. BOUABELLOU	Prof	Université Constantine 1
Examineurs :	S. BOUDJADAR	Prof	Université Constantine 1
	E.H. BOUDJEMA	M.C.A.	Université Constantine 1

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

❖ *A mes très chers parents pour leurs affections et leur amour*

Que dieu les garde et les protège

❖ *A ma sœur : Meriem.*

❖ *A mes frères: Abdel Kader, Takay Eddine, Abdel Mokiet.*

❖ *A La mémoire de ma grand-mère « Akila »*

❖ *A ma tante : Bahia*

❖ *A Mes amies et collègues et à tous ceux qui sont dans mon cœur...*

Fatima.

Remerciements

Je remercie ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail de Magister.

L'étude présentée dans ce mémoire de Magister a été réalisée au Laboratoire Couches Minces et Interfaces de l'Université Constantine 1.

*Je tiens en premier lieu à exprimer ma totale reconnaissance et toute ma gratitude à Monsieur **A. BOUABELLOU**, Professeur à l'Université Constantine 1, qui m'a accueillie au sein du Laboratoire, proposé et dirigé le sujet de ce mémoire de bout en bout grâce à sa disponibilité et ses conseils très utiles.*

*Je tiens à remercier sincèrement Monsieur **S.E.BARAJA**, Professeur à l'Université Constantine 1, d'avoir accepté de présider le Jury de ce mémoire et Messieurs **S.BOUDJADAR**, Professeur à l'Université Constantine 1, et **E.BOUDJEMAA**, Maître de conférences à l'Université Constantine 1, d'avoir accepté de juger ce travail.*

Je ne saurai oublier d'exprimer mes remerciements à Monsieur Djelloul Abdelkader, Professeur à l'Université de Khenchela, d'avoir mis à ma disposition le dispositif de déposition de ZnO par spray.

Enfin j'exprime mes sincères remerciements à mes collègues du Laboratoire qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail

Table des matières

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Oxyde de zinc(ZnO), dioxyde d'étain (SnO ₂) et oxyde de titane (TiO ₂).....	3
I.1.1. L'oxyde de zinc (ZnO)	3
I.1.1.1. Propriétés cristallographiques de ZnO	3
I.1.1.2. Propriétés électriques du ZnO	6
I.1.1.3. Propriétés optiques du ZnO	7
I.1.1.4. Applications des couches minces ZnO	8
I.1.2. Dioxyde d'étain (SnO ₂)	10
I.1.2.1. Propriétés cristallographiques	10
I.1.2.2. Propriétés optiques	11
I.1.2.3. Propriétés électriques	12
I.1.3. L'oxyde de titane (TiO ₂)	12
I.1.3.1. Généralités sur les caractéristiques de TiO ₂	12
I.1.3.2. Propriétés structurales	14
I.1.3.3. Propriétés pigmentaire	16
I.1.3.4. Propriétés optiques et électroniques	17
I.2. Méthodes de dépôt des couches minces	19
I.2.1. Dépôts physiques en phase vapeur	19
I.2.1.1. La pulvérisation cathodique	20
I.2.1.2. L'évaporation sous vide	22
I.2.1.3. Le dépôt par ablation laser (PLD)	23
I.2.2. Dépôts chimiques en phase vapeur	24
I.2.2.1. Sol-gel.....	26
I.2.2.2. Spray pyrolytique par ultrason	28

Chapitre II: Techniques expérimentales : élaboration et caractérisation

II.1.Élaboration des couches minces de ZnO , ZnO/TiO ₂ et ZnO/SnO ₂	33
II.1.1. Préparation de couches minces de ZnO.....	33
II.1.1. a. Etude de la solution à pulvériser.....	33
II.1.1.b Conditions expérimentales de dépôt.....	34
II.1.1.c. Montage expérimental utilisé.....	34
II.1.2. Préparation des bicouches ZnO/TiO ₂ et ZnO/SnO ₂	36
II.2 .Techniques de caractérisation.....	44
II.2.1.La diffraction des rayons X	44
II.2.2. L'ellipsométrie.....	47
II. 2.3. Spectroscopie des lignes noires (m-lines) : coupleur à prisme.....	48
II.2.4.Microscopie à force atomique (AFM).....	50
II.2.5.Spectroscopie UV-Visible	52

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Analyse par DRX.....	57
III.1.1. ZnO, ZnO/TiO ₂ , ZnO/SnO ₂	57
III.1.2. Effet du recuit thermique.....	61
a.Système ZnO/TiO ₂	61
b. Système ZnO/SnO ₂	62
III.1.3. Effet de l'atmosphère de recuit.....	64
a. Système ZnO/TiO ₂	64
b. Système ZnO/SnO ₂	65
III.2.Analyse par AFM.....	66
III.2.1. ZnO/verre (Z/V), ZnO/TiO ₂ /verre (Z/T), ZnO/SnO ₂ /verre (Z/S).....	67
III.2.2. Effet du recuit thermique.....	70

III.2.3. Effet de l'atmosphère de recuit.....	72
III.3. Spectroscopie de transmittance UV-Visible.....	74
III.3.1. ZnO, ZnO/TiO ₂ , ZnO/SnO ₂	75
III.3. 2. Effet du recuit thermique.....	77
a. Système ZnO/TiO ₂	77
b. Système ZnO/SnO ₂	78
III.3.3 .Effet de l'atmosphère de recuit.....	79
a. Système ZnO/TiO ₂	79
b système ZnO/SnO ₂	80
Mesures du gap.....	81
III.4. Ellipsomètre spectroscopique-UVISEL.....	84
III.5. Mesures des modes optiques guidés	89
Conclusion générale.....	94
Références bibliographiques.....	96

Introduction générale

Les couches minces solides représentent une classe de matériaux qui suscite un intérêt tant du point de vue fondamental que technologique de plus en plus grandissant depuis le début des années 80. Elles peuvent être élaborées à partir de matériaux conducteurs, isolants, semi-conducteurs et polymères. L'épaisseur des films déposés sur des substrats peut varier d'un plan atomique (quelques angströms) à plusieurs micromètres. Leurs propriétés physiques sont étroitement liées aux paramètres de dépôt. Actuellement, un des oxydes qui est très étudié en couches minces est l'oxyde de zinc à cause de ses propriétés physiques très intéressantes.

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

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques exceptionnelles, l'oxyde de zinc trouve de nombreuses applications. Il occupe une place prépondérante dans l'industrie électronique. Ainsi, en raison de leurs propriétés piézo-électriques, les films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image.

Parmi les caractéristiques principales de ZnO, on peut citer:

- Effet piézoélectrique élevé ($e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$. parmi le plus haut de tous les semi-conducteurs).
- Conductivité thermique élevée de $0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (comparée à 0.5 pour GaAs).

- Plus grande énergie de liaison d'excitons 60 meV (émission légère stimulée excitonique jusqu'à 550K).
- Mobilité de dérive saturant à des champs plus élevés que ceux pour GaN (attrayant pour les dispositifs à haute fréquence).
- Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350nm.
- Module de cisaillement très grand ~ 45.5 Gpa (indiquant la stabilité de ZnO), comparé à 18.35 pour ZnSe, 32.60 pour GaAs et 51.37 pour le silicium.

Parmi les différents procédés d'élaboration de couches minces ZnO, notre choix s'est porté sur le procédé spray qui est utilisé actuellement vu les nombreux avantages qu'il peut offrir. Le Laboratoire de recherche LASPILA de l'Université de Khenchela est équipé d'un dispositif spray qui a permis d'élaborer les films minces de ZnO objet de cette étude.

L'étude a porté aussi sur les effets de l'atmosphère et la température de recuit. Les couples d'oxydes ZnO/TiO₂ et ZnO/SnO₂ ont été élaborés et analysés dans le cadre de ce mémoire.

Les caractérisations morphologique, structurale et optique de ces couches ainsi élaborées ont été réalisées à l'aide des techniques expérimentales suivantes: la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie à force atomique (AFM) et UV-visible, l'ellipsométrie spectroscopique et le couplage optique par prisme.

En plus de cette introduction et d'une conclusion générale, le présent manuscrit est constitué de trois chapitres.

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique relative aux différentes propriétés de ZnO, SnO₂, TiO₂ ainsi les principes de méthodes d'élaboration. Le procédé chimique de dépôt et les techniques expérimentales de caractérisation sont présentés dans le second chapitre. Les résultats expérimentaux obtenus sur les différents échantillons préparés sur des substrats en verre sont regroupés dans le troisième chapitre.

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1. Oxyde de zinc (ZnO), dioxyde d'étain (SnO₂) et oxyde de titane (TiO₂)

I.1.1. L'oxyde de zinc (ZnO)

ZnO possède des propriétés électromécaniques très intéressantes, ce qui lui permet d'être utilisé, à grande échelle, comme conducteur transparent dans les dispositifs acoustiques et dans les lignes à retard micro-ondes. En raison de son faible coût et ses nombreuses applications technologiques, des recherches approfondies ont porté sur le ZnO [1, 2, 3].

I.1.1.1. Propriétés cristallographiques de ZnO

L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline 6mm. Il cristallise en un réseau hexagonal de type Wurtzite [4, 5], dans lequel les ions d'oxygènes O²⁻ sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc Zn²⁺ occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (Voir Figure I.1). La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont [21] : O²⁻ : (0, 0, 0); (2/3, 1/3, 1/2). et Zn²⁺ : (0, 0, 3/8); (2/3, 1/3, 7/8).

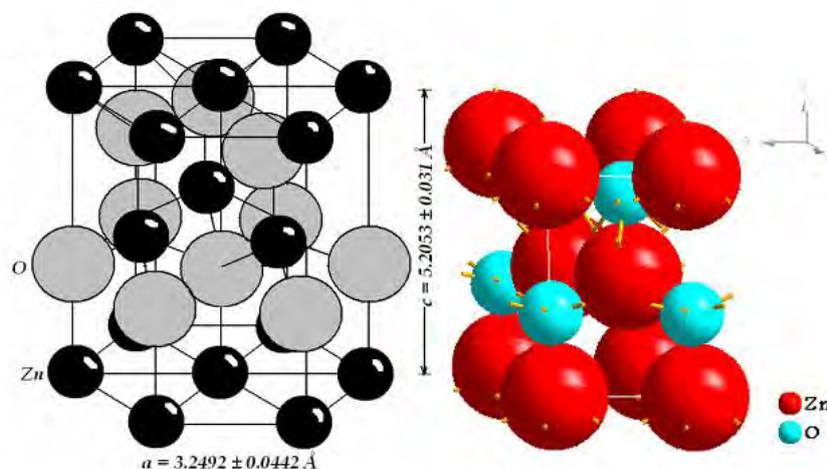


Figure I.1. Structure cristalline de l'oxyde de zinc.

Chaque atome de zinc est entouré de 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. En effet, la distance entre les proches voisins dans la direction c est plus petite que pour les trois autres voisins. Ceci est à l'origine de la pyroélectricité de ZnO. Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène et vice-versa. On dit que le nombre de coordination est de 4 : 4. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique.

La maille hexagonale de la structure Wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau a, c et u ; a étant le côté d'un losange constituant la base, c le côté parallèle à l'axe oz et u est une coordonnée intérieure le long de cet axe. Ces constantes déterminent la position relative des sous-réseaux de l'anion O²⁻ et du cation Zn²⁺. La coordonnée u est définie par la relation suivante :

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

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

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

où h, k, et l sont les indices de Miller, et a, b = a et c sont les paramètres de la maille le long des directions x, y, et z. Puisque on est concerné par les directions (0 0 2) et (1 0 0) de ZnO, alors :

$$h = 0, k = 0 \text{ et } l = 2 \text{ et } h = 1, k = 0 \text{ et } l = 0.$$

De l'équation précédente, on trouve $c = 2 d_{(002)}$ et $a = 1.1547 d_{(100)}$.

θ est l'angle de diffraction des rayons X selon la loi de Bragg.

Tableau I.1: Les paramètres de la maille, 2θ et la distance d , référence standard ZnO [6].

Paramètre	Référence standard ZnO
$a = b$	3.24982 Å
c	5.20661 Å
$2\theta_{(002)}$	34.421°
$d_{(002)}$	2.6033 Å
$2\theta_{(100)}$	31.769°
$d_{(100)}$	2.8143 Å

θ est l'angle de diffraction des rayons X selon la loi de Bragg.

Les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, 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 ZnO, liées aux phénomènes de semi conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide.

Les paramètres de la maille élémentaire à 300 K sont $a = (3.2498 \pm 0.0442)$ Å, $c = (5.2066 \pm 0.031)$ Å, $c/a = 1.6019$, correspondant à un volume de la maille élémentaire $V_{m.e} = 47.623$ Å³. La distance entre O^{2-} et Zn^{2+} , les plus proches voisins, est de 1.96 Å suivant l'axe c (1.98 Å pour les trois autres). Le rayon cristallin pour une coordination tétraédrique est: $Zn^{2+} = 0.74$ Å, $O^{2-} = 1.24$ Å. Sa masse moléculaire est de 81.38 g/mole alors que sa densité à 300 K est égale à 5.675 g cm⁻³. L'oxyde de zinc a une structure cristalline où les liaisons sont à caractère ionique dominant (caractère ionique partiel 62 %) [7, 8] L'oxyde de zinc est de coloration jaune orangé à rouge sombre et se présente rarement en cristaux mais plutôt en masses compactes, souvent feuilletées. Les configurations électroniques des atomes d'oxygène et de zinc sont les suivantes : $O^{-1} s^2s^22p^4$, $Zn^{-1} s^2s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^2$, les états 2s et 2p de l'oxygène forment la zone de valence, les états 4s de zinc constituent la zone de conduction.

I.1.1.2. Propriétés électriques de ZnO

Les phénomènes de transport électriques dans les semiconducteurs sont d'une grande importance technologique et constituent un moyen d'analyse simple de certaines propriétés. Les mesures par effet Hall en fonction de la température permettent de trouver la densité et l'énergie d'activation de donneurs. Cette énergie d'activation dépend de la concentration de donneurs suivant une loi en $E_a(N_d) = E_a(N_d=0) - \alpha N_d^{1/3}$, α est la constante d'écran [4]. Afin de trouver la densité et l'énergie d'activation des donneurs, un recuit thermique est effectué sur le monocristal ZnO dans une atmosphère de la vapeur de zinc [20] à la température de l'échantillon $T_{ZnO} = 1300$ K et $T_{Zn} = 773$ K. Les résultats ont abouti à la relation suivante : $E_a = 0.045 - 2.8 \cdot 10^{-8} N_d^{1/3}$, pour $g^{-1} = 2$ (donneur de type hydrogènique, $1s^1$) ; $E_a = 0.043 \cdot 10^{-8} N_d^{1/3}$ (donneur de type, $1s^2$) , E_a en eV, g^{-1} traduit le degré de dégénérescence. L'énergie d'activation s'annule pour des densités de donneurs N_d égale à $4.15 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ et $g^{-1} = 2$ et également pour $N_d = 5.75 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ et $g^{-1} = 0.5$.

L'effet Hall et la conductibilité électrique du monocristal ZnO en fonction de la température (de 60 à 300 K), ont été étudiés et publiés [9]. Les donneurs sont introduits dans le monocristal par la vapeur de zinc ou d'hydrogène à la température de 770 K, le cristal est ensuite refroidi rapidement. Les résultats montrent que pour des densités de donneurs de $N_d = 5 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$, l'énergie d'ionisation (E_d) est égal à 0.051 eV alors que $E_d = 0$ pour $N_d = 6 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$. Selon certains travaux récents [6], la relation $E_d = 2 E_a$ est satisfaite.

ZnO est un semiconducteur dégénéré de type n, due notamment à un excès de zinc en position interstitielle. Ses propriétés électriques peuvent être modifiées par traitement thermique sous hydrogène [11- 18], ou par dopage approprié, en particulier par substitution cationique. Dans ce dernier cas, des atomes de zinc sont substitués par des atomes trivalents, si l'on veut augmenter la conductivité, ou par des atomes monovalents si l'on veut la réduire. Ceci modifie également les propriétés optiques du matériau. La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stoechiométrie (ou défauts dans la structure).

Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Srikant et Clarke [7] annoncent que le gap d'énergie du ZnO à la température ambiante est de 3.3 eV, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3.15 eV explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement 3.2 eV) est souvent rapportée. Ainsi, le gap à température ambiante du ZnO est compris entre 3.2 et 3.3 eV.

Une conductivité élevée ($> 5 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [8]. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 cm^2/Vs . En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de $\sim 200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aoki et al. en 2001 [10]. Pour l'oxyde de zinc, le comportement de la mobilité (μ) en fonction de la température (T) est semblable à celui des semiconducteurs à liaisons covalentes bien que le pourcentage de liaisons ioniques dans ZnO soit égal à 62. Dans le domaine des basses températures, la mobilité des électrons augmente proportionnellement à T^α puis passe par un maximum et diminue proportionnellement à $T^{-\alpha}$ dans le domaine des hautes températures. Comme pour la plupart des semiconducteurs, l'exposant α n'est pas égal à l'exposant théorique dont la valeur est égale à 1.5. Dans le domaine des basses températures, l'exposant α varie de 0.5 à 2.3 et ceci dépend des conditions d'élaboration des couches. Selon la température, différents mécanismes limitent la mobilité des électrons dans ZnO. Dans le domaine des basses températures, la mobilité des électrons est décrite par la diffusion par les atomes d'impuretés ionisées et neutres. Dans le domaine des hautes températures ($> 150 \text{ K}$), la mobilité des électrons est limitée par la diffusion due au réseau c'est-à-dire par les phonons [11].

I.1.1.3. Propriétés optiques de ZnO

Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau est qualifié de diélectrique. Le cas échéant, le matériau est un métal. Pour les semiconducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption inter bandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction. Une onde électromagnétique interagissant avec le semiconducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite.

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2.0 [12] et le coefficient d'absorption est de 10^4 cm^{-1} . La constante diélectrique est égale à $\epsilon_{//} = 8.7$,

$\epsilon_r = 7.8$. En couches minces son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1.7 et 2.2 suivant les auteurs [13, 14]. L'amélioration de la stoechiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [15, 16].

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons ; ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 510 nm). Dans les couches minces de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds (niveaux virtuels entre la bande de conduction et la bande de valence), tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [17]. Le défaut responsable de la luminescence verte dans ZnO est la lacune oxygène (V_0^+) sous la forme de centre F^+ . Généralement, dans les couches ZnO, les lacunes d'oxygène sont le défaut prédominant et sont sous forme de centres F^+ (lacune d'ion négatif avec un électron en excès lié à cette lacune [17]). Elles se créent par la réaction suivante :



Il est établi que la concentration des lacunes V_0^+ peut être régulée à la limite de l'ordre deux pour des températures ne dépassant pas 980 K. Au-delà de cette température, se crée un autre type de défaut dans les couches de ZnO, qui est le zinc interstitiel. Les couches ZnO (épaisseur 1-2 μ m) pour lesquelles la concentration de lacunes d'oxygène dans le réseau est de l'ordre de 10^{17} cm^{-3} ont quarante fois plus d'intensité de que le luminophore NaI (Tl) . Les couches ZnO avec des lacunes d'oxygène V_0^+ peuvent être utilisées pour la fabrication de scintillateurs avec une vitesse de comptage de 10^6 imp/s [18].

I.1.1.4. Applications des couches minces ZnO

Grâce à ses propriétés semiconductrices, piézoélectriques, optiques et catalytiques [19], 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 piézoélectriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [20], ou dans des dispositifs électroniques

tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [21]. 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 [22]. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [23]. Nanto *et al.* [24] 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 [25, 26].

D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [27] utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen *et al.* [28] 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 [29].

Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité. Les travaux réalisés dans notre laboratoire montrent la grande efficacité des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation cathodique pour protéger le poly(éthylène-téréphtalate) (PET) [30] ou le poly(éther éther cétone) (PEEK) [31] contre la photodégradation.

Le polycarbonate utilisé pour le vitrage plastique des automobiles peut aussi être protégé par des couches minces de ZnO déposées par PECVD [32]. D'autres polymères, comme le polyester [33] et le poly(éthylène-naphthalate) (PEN) [34], revêtus de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires.

I.1.2. L'oxyde d'étain (SnO₂)

Le dioxyde d'étain est un semi-conducteur de type *n* à large bande interdite (entre 3,5 et 4,1 eV, selon les auteurs [36,37]). Comme la majorité des oxydes semi-conducteurs, le cristal de SnO₂ présente des ruptures de la périodicité du réseau : l'ensemble des auteurs [36-38] s'accordent pour désigner les lacunes d'oxygène comme étant les défauts intrinsèques prédominants dans SnO₂, le rendant sous stoechiométrique en oxygène.

Il facilite en particulier la décomposition de nombreux hydrocarbures au-dessus de 350°C. Ces propriétés assez particulières ont depuis très longtemps attiré l'attention des scientifiques qui ont tenté d'améliorer les performances électriques par différentes méthodes (stabilisation microstructurale, dopage...) [35]. Quelques caractéristiques physiques du dioxyde d'étain SnO₂ sont données dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Récapitulatif des propriétés physiques de SnO₂ [39]

Propriété	Valeur
Masse Molaire (g/mol)	150.70
Densité spécifique (g/cm)	6.915
Point de fusion (°C)	1630
Point d'ébullition (°C)	2330
Dureté (Moh Scale)	7.8

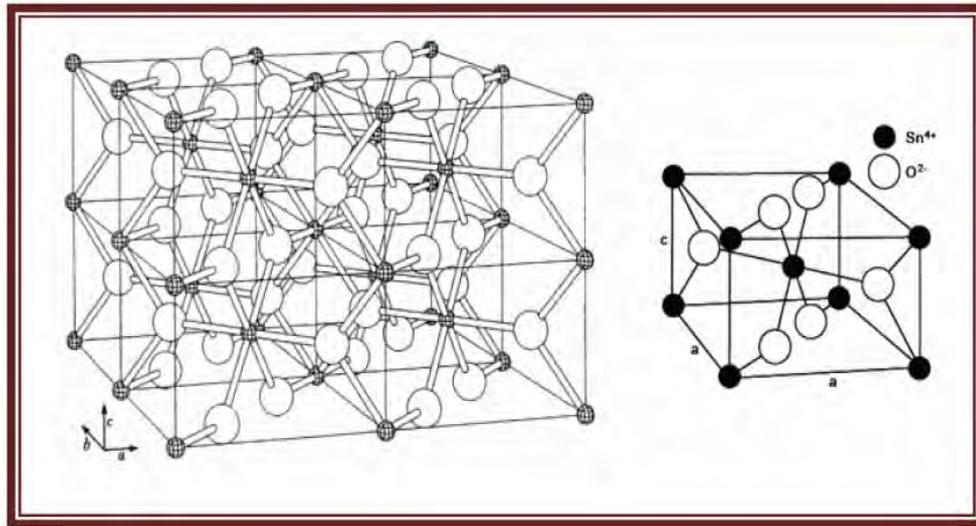
I.1.2.1. Propriétés cristallographiques

La structure du dioxyde d'étain est de type rutile (figure I.2). La maille élémentaire est quadratique ($a = b = 0,475$ nm et $c = 0,318$ nm) et contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle.

-L'oxygène est en position $4f$ donnée par : $(u ; u ; 0)$, $(1-u, 1-u ; 0)$, $(1/2+u ; 1/2-u ; 1/2)$ et $(1/2-u ; 1/2+u ; 1/2)$ avec $u = 0,31$.

-L'étain occupe la position $2a$ donnée par : $(1/2 ; 1/2 ; 1/2)$ et $(0 ; 0 ; 0)$.

Les rayons ioniques du cation Sn^{4+} et de l'anion O^{2-} ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14 nm.



(a)

(b)

Figure I.2. Structure cristallographique du dioxyde d'étain :

(a) La maille élémentaire

(b) La structure rutile.

Les couches de SnO_2 déposées ont une structure polycristalline. Le SnO_2 polycristallin est considéré comme un ensemble de grains monocristallins (dont la structure est énoncée ci-dessus) séparés par des joints de grain. Les méthodes de préparation de ces couches et les traitements ultérieurs influencent fortement les deux caractéristiques principales du matériau : la taille des grains et le contact entre les grains responsable en partie des propriétés électriques [40].

I.1.2.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques de SnO_2 dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons de la bande de valence du semi-conducteur. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée $E = h\nu = hc/\lambda$ est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est à dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap). Ainsi, si l'on veut que le matériau soit transparent dans toute l'étendue du visible, il est nécessaire que le gap soit au moins aussi large que la plus grande des énergies associées aux

fréquences du spectre visible (400 à 800 nm). Une bonne transparence dans tout le spectre du visible sera donc assurée par une valeur de la bande interdite au moins égale à 3.1 eV.

Donc sous la forme de couche mince, SnO₂ ayant un gap de 3.8 eV est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible.

I.1.2.3. Propriétés électriques

L'oxyde d'étain SnO₂ pur monocristallin est un matériau semi-conducteur avec un gap de 3.8 eV. A température ambiante, ce semi-conducteur intrinsèque est pratiquement isolant (SnO₂ stoechiométrique), mais une fois dopé il devient relativement un bon conducteur (non stoechiométrique).

I.1.3.L'oxyde de titane (TiO₂)

L'oxyde de titane est le pigment blanc le plus utilisé. Il n'est pas toxique et a, dès lors, remplacé le blanc de plomb. Il est obtenu à partir du minerai du titane. Environ 95% de la quantité de minerai extraite est utilisée pour la production du pigment et seulement 5% pour la préparation du métal. L'oxyde de titane est largement produit dans le monde, avec un volume de vente annuel supérieur à 3,5 millions de tonnes et une consommation mondiale augmentant d'environ 2% par an. Les principaux producteurs sont le Canada, la Norvège l'Australie et l'Afrique du Sud. Les secteurs d'utilisation sont très variés : peinture, plastique et papier. Cet engouement est expliqué par ses propriétés exceptionnelles

I.1.3.1.Généralités sur les caractéristiques de TiO₂ :

Les Tableaux I.3 et I.4 donnent les paramètres physiques des différentes structures de l'oxyde de titane:

Tableau I.3 : Caractéristiques des différentes structures de TiO₂ [41].

propriétés	Anatase	rutile	brook ite
Taille moyenne de cristal	0.14 à 0.17 μm	0.17 à 0.24 μm	/
Sous ton	bleu	Bleu à crème	Brun foncé au noir verdâtre
La masse volumique (g.cm^{-3})	3.84	4.26	4.17
La masse moléculaire relative	79.9	79.9	79.9
dureté (échelles de mohs)	5.5 à 6.0	5.5 à 6.5	5.5 à 6.0
La liaison Ti- O(Å)	1.917	1.959	1.9
La liaison Ti- Ti(Å)	/	2.96	/
La structure	quadratique	quadratique	Orthorhombique
Les paramètres de maille (Å)	a = b = 3.784 C = 9.514	a = b = 4.549 C = 2.959	a = 9.184 b = 5.447 C = 5.145

Tableau I.4: Constante diélectrique [42].

	Fréquence (HZ)	Température (K)	Constante diélectrique
Rutile, \perp à l'axe optique	10^8	290-295	86
Rutile, // à l'axe optique	-	290-295	170
Rutile, \perp à l'axe C	10^4	298	160
Rutile, le long de l'axe C	10^7	303	100

Le dioxyde de titane possède une faible conductivité électrique [43] et la largeur de la bande interdite est de 3,23 eV pour l'anatase et 3,02 eV pour le rutile. Son indice de réfraction varie de 2.57 à 2.75 en fonction de sa structure (Tableau I.5).

Tableau I.5 : Indice de réfraction [42].

La structure	n
Rutile	2.75
Anatase	2.57
Brookite	2.586

I.1.3.2. Propriétés structurales

La structure anatase

Le rutile et la brookite aussi bien que l'anatase ont la même chimie, mais ils ont des structures différentes. A températures élevées, aux environs de 800 °C, l'anatase se transforme automatiquement en rutile [44]. L'anatase partage plusieurs propriétés avec le rutile telles que la dureté et la densité [45].

L'anatase (figure I.3) a une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irréguliers, mais les distances moyennes Ti-O (1,917 Å) sont sensiblement égales aux autres côtés et à celles du rutile. Cette structure est formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile et celles de la brookite.

La phase anatase est surtout utilisée pour sa tonalité bleutée, et sa compatibilité avec les azurants optiques. Ils sont également moins abrasifs que les rutilés. En fait, cette phase a été relativement peu étudiée, bien qu'elle intéresse beaucoup de chercheurs, à cause de son utilisation en photocatalyse et dans la technologie des cellules solaires. Récemment, des monocristaux d'anatase ont été synthétisés, et leurs études ont montré des propriétés électriques complètement différentes de celles du rutile. Ces observations sont en accord avec l'étude des propriétés électroniques et optiques des films minces d'anatase [46].

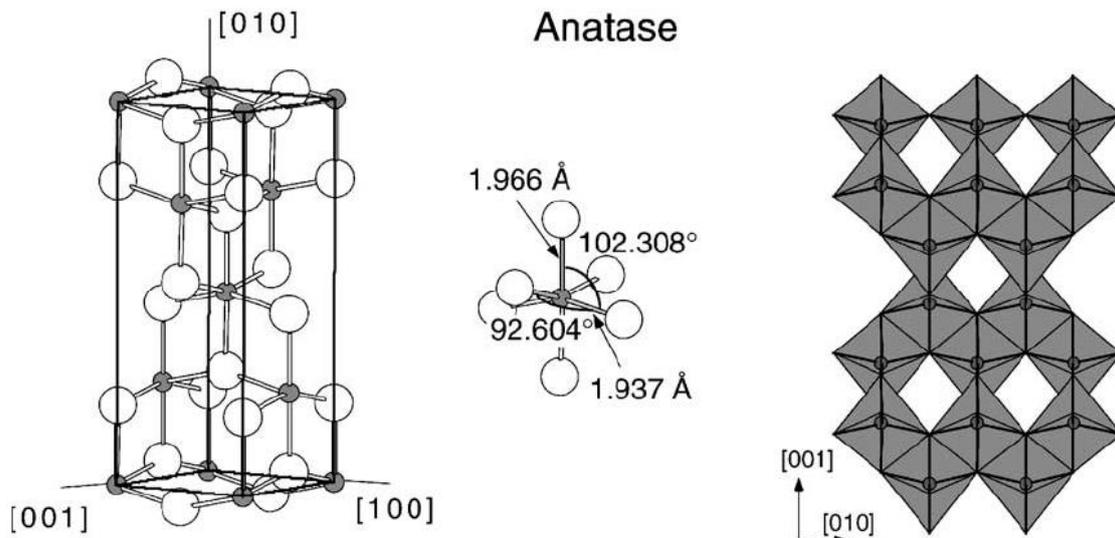


Figure I.3. La structure cristalline de l'anatase.[47]

La structure brookite

La brookite (figure I.4) est orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti–O soient similaires celles des autres structures. Elle se forme à des températures plus basses que celles du rutile. A température élevée, environ 800 °C, la brookite se transforme en rutile. La brookite partage presque les mêmes propriétés que le rutile, telles que : la couleur, la dureté et la densité. Cette phase a été peu étudiée. De plus, à l'heure actuelle cette phase ne présente pas d'intérêt aux yeux de la communauté scientifique [48].

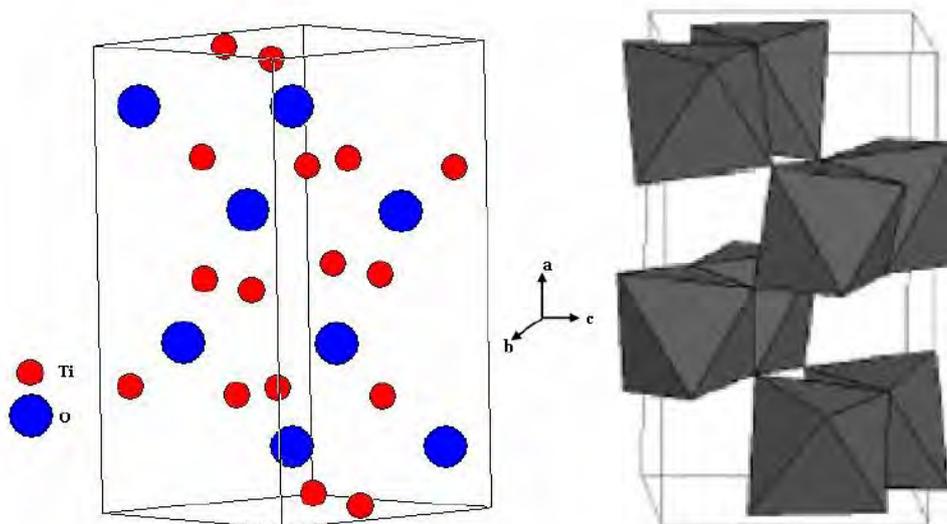


Figure I.4. La structure cristalline de la brookite [47]

La structure rutile

Le rutile (figure I.5) est la forme la plus stable du dioxyde de titane, et il est formé à haute température. Il est synthétisé et commercialisé depuis 1941. Il a un réseau tétraédrique de cations, des octaèdres d'oxygène entourent les cations. L'octaèdre TiO_6 partage une arête commune le long de l'axe $[001]$ et un sommet commun avec un autre octaèdre adjacent. Bien que le rutile soit un isolant, par l'ajout de petites quantités de Ti^{3+} , sa conductivité électrique peut être induite via des interactions cation-cation ou Ti^{3+} - anion - Ti^{4+} .

La distance inter-ionique moyenne dans le rutile est de 1,959 Å pour la liaison Ti-O, et de 2,96 Å et 3,57 Å pour les liaisons Ti-Ti. Cette phase présente des activités photovoltaïques et photocatalytique intéressantes [49].

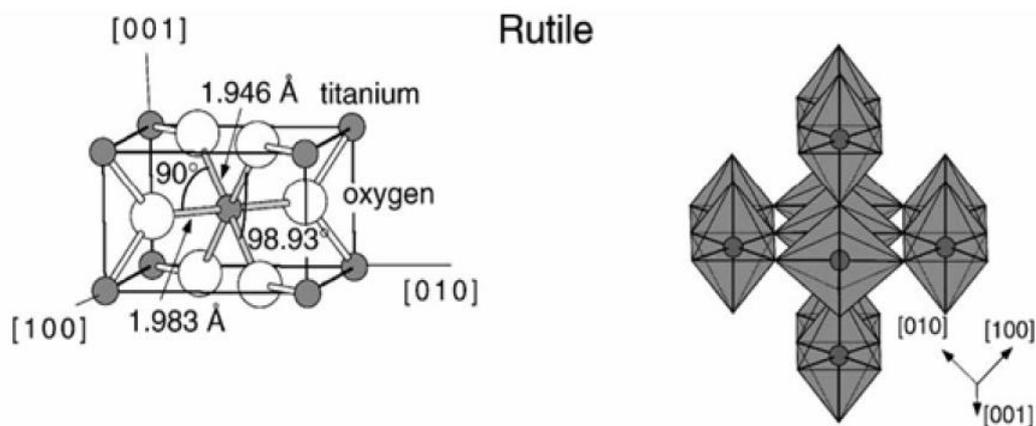


Figure I.5. La structure cristalline du rutile. [47]

I.1.3.3. Propriétés pigmentaires

La principale utilisation du dioxyde de titane est due à ses propriétés pigmentaires. Les poudres du dioxyde de titane réfléchissent plus de 96% de la lumière visible (figure I.12), ce qui donne à l'oeil humain l'impression de la couleur blanche. Ainsi, il est principalement utilisé dans l'industrie des peintures, des encres, des matières plastiques, des revêtements de sols, des caoutchoucs, du bâtiment et de la papeterie en tant que pigment (75 % de la production) sous le nom blanc de titane. Son inertie chimique et sa grande pureté font qu'il est également employé dans l'industrie de l'emballage alimentaire, la pharmacie et les cosmétiques.

Pour obtenir un pouvoir colorant et réfléchissant convenable, les particules de TiO_2 doivent posséder une forme, une taille et une distribution granulométrique fine permettant une

réflexion maximale de la lumière : le diamètre moyen des particules doit être compris entre 0,15 et 0,30 μm .

La dureté du dioxyde de titane ne permet pas d'obtenir les distributions granulométriques adéquates par simple broyage de gros cristaux, aussi est-ce la nucléation et la croissance de ces particules elles mêmes, dans des procédés de précipitation, qu'il faut contrôler ?

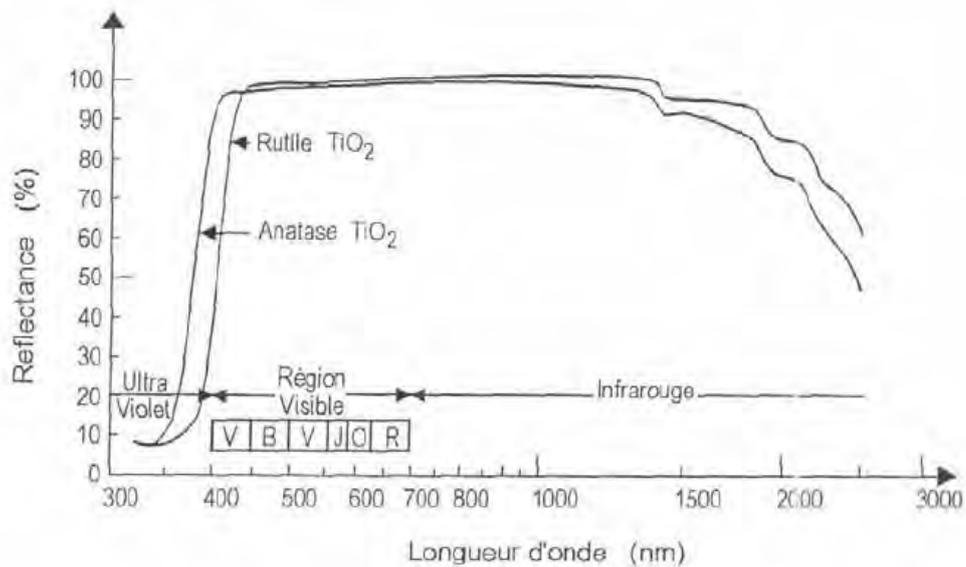


Figure I .6. Réflectance du dioxyde de titane.

I.1.3.4. Propriétés optiques et électroniques

Pour les trois formes cristallines de TiO₂ précédemment citées, la bande de valence est formée par le recouvrement des orbitales e_g du titane et $2p$ de l'oxygène (figure 1.7).

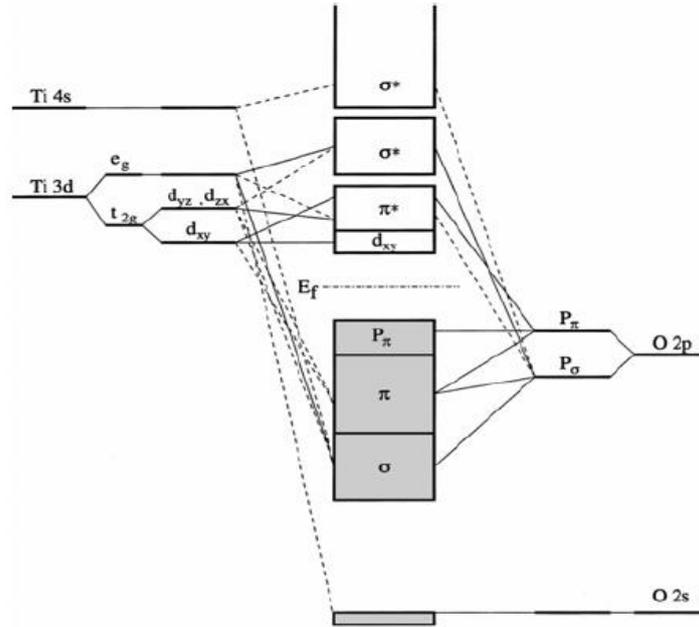


Figure I.7 . Représentation schématique de la structure électronique de TiO₂. [47]

La bande de conduction est quant à elle formée par les orbitales e_g et t_{2g} du titane. La largeur de la bande interdite, à l’origine de l’absorption, varie selon la phase considérée. Les constructions des orbitales moléculaires sont obtenues à partir des orbitales atomiques de Ti et de O. Les lignes pointillées et continues (figure I.7) représentent respectivement les contributions faibles et fortes des orbitales atomiques aux orbitales moléculaires [50].

Une méthode pour déterminer les énergies des transitions optiques est d’utiliser les relations entre le coefficient d’absorption α d’un composé et l’énergie du rayonnement. Ces relations sont les suivantes :

pour une transition indirecte :
$$\alpha \propto \frac{1}{h\nu} \cdot (h\nu - E_g)^2 \text{ Si } h\nu > E_g \dots\dots\dots(I.3)$$

pour une transition directe :
$$\alpha \propto \frac{1}{h\nu} \cdot (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \text{ Si } h\nu > E_g \dots\dots\dots(I.4)$$

Ainsi, le tracé des courbes $(\alpha \cdot h\nu)^{\frac{1}{2}}$ et $(\alpha \cdot h\nu)^2$ en fonction de hν permet, par extrapolation, d’extraire la valeur des énergies des transitions indirectes et directes. Pour déterminer le coefficient d’absorption α, il sera nécessaire d’utiliser des méthodes différentes suivant la mise en forme du matériau étudié.

I.2. Méthodes de dépôt des couches minces

L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive car les propriétés physiques du matériau en dépendent.

Les méthodes d'élaboration peuvent être classées en deux catégories :

- méthodes physiques.
- méthodes chimiques.

Les techniques les plus utilisées de dépôts des couches minces découlant de ces deux catégories sont regroupées dans le diagramme suivant (figure I .8):

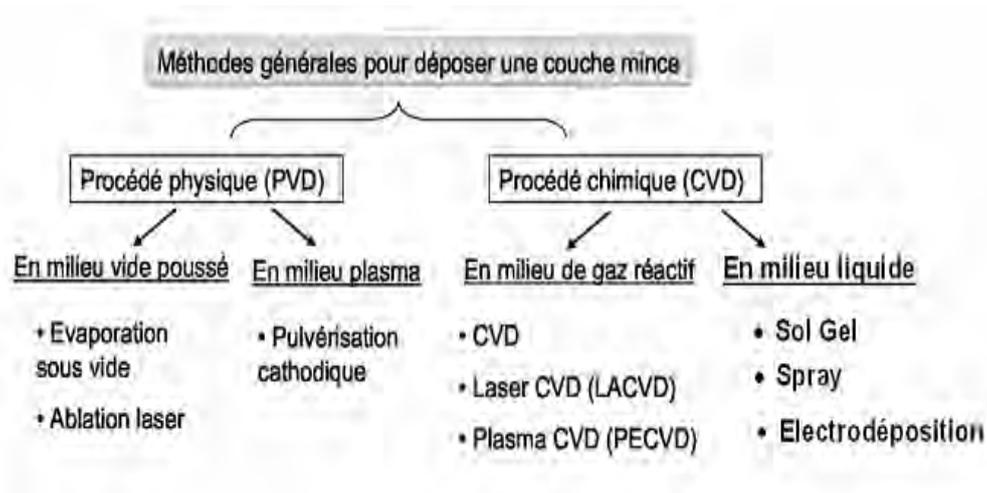


Figure I .8 . Les techniques les plus utilisées de dépôts des couches minces.

I.2.1. Dépôts physiques en phase vapeur

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

- _ la création 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.

Ce type de dépôt présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt CVD.

Les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas ou peu de pollution.

I.2.1.1. La pulvérisation cathodique

Les techniques de pulvérisation sont généralement utilisées pour déposer toutes sortes de matériaux : métaux, matériaux réfractaires, diélectriques, céramiques. Des décharges de différents types peuvent être utilisées : continues (DC) ou alternatives (le plus souvent à haute radio fréquence (RF) : 13.6 MHz). Le principe de la pulvérisation consiste à bombarder la surface du matériau à déposer par des ions d'un gaz neutre, très souvent l'argon. Lors du choc avec la surface, ceux-ci communiquent leur énergie cinétique. L'éjection d'atomes ou de groupement d'atomes du matériau a lieu et ces derniers viennent se déposer sur le substrat. L'ionisation des atomes d'argon est réalisée dans une enceinte à vide qui peut atteindre $\approx 10^{-6}$ Torr. Une décharge électrique se produit dans l'enceinte après application d'une tension entre deux électrodes planes : une cathode où est placée la cible du matériau à déposer et une anode qui est généralement reliée à la masse et porte le substrat à recouvrir. Les ions d'argon (Ar^+) créés dans la décharge sont accélérés vers la cathode et acquièrent ainsi l'énergie qu'ils libèrent lors de leur impact à la surface de la cible. Cela peut entraîner l'éjection d'atomes qui viennent se déposer sur le substrat. Un schéma de principe de fonctionnement de pulvérisation est présenté sur la figure I.9.

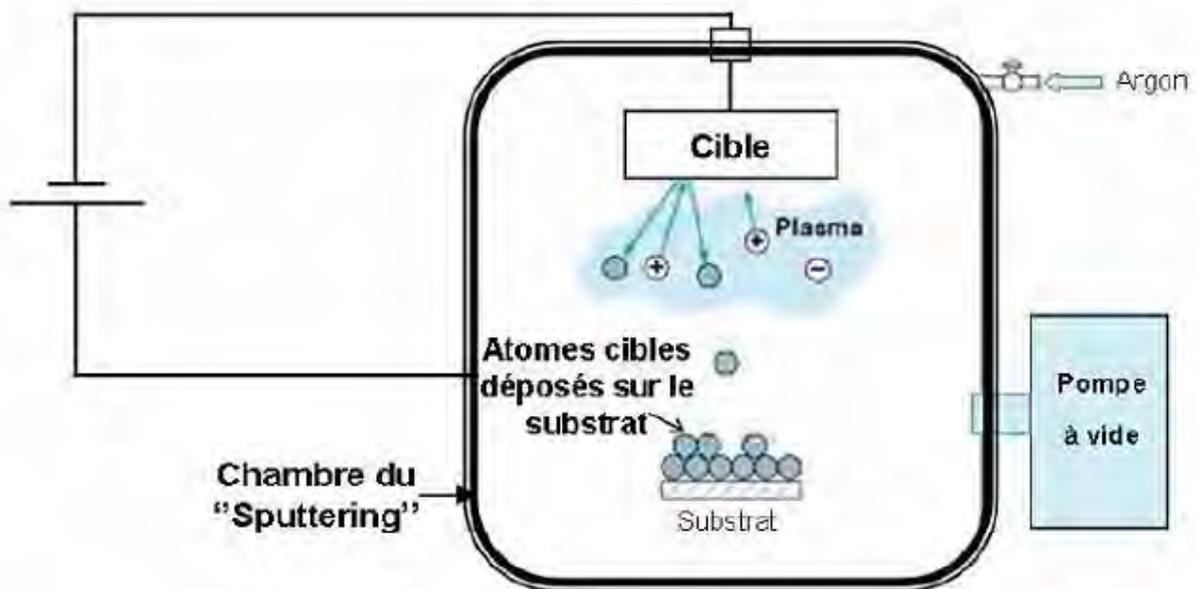


Figure I.9. Schéma de principe de la technique de pulvérisation cathodique "Sputtering".

Les mécanismes physiques de pulvérisation sont traités dans de nombreux ouvrages [48,49]. Il existe plusieurs variantes de la pulvérisation cathodique. Une très bonne synthèse de tous les systèmes de pulvérisation est publiée dans les Techniques de l'Ingénieur par Bessot J-J [50].

Dans le cas particulier de la formation de ZnO, on utilise une cible de zinc, et l'on injecte conjointement à l'argon, de l'oxygène qui s'associe au zinc pour former des molécules de ZnO.

L'intérêt de l'emploi d'une tension RF (13.56 MHz) réside dans le fait que grâce à la différence de mobilité entre les ions et les électrons, une auto polarisation négative va se développer sur la surface isolante en contact avec le plasma lorsque l'on doit déposer un isolant.

De ce fait, on va pouvoir déposer des matériaux isolants sans accumulation de charges sur la surface de la cible, ce qui provoquerait l'arrêt de la formation de plasma (figure I.15).

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

- _ La décharge soit continuellement maintenue durant toute une période de la forme d'onde AC. Cette condition est vérifiée si la fréquence est supérieure à 1 MHz. Dans ce cas, une période est plus courte que le temps nécessaire pour charger l'isolant et éteindre la décharge (temps de 1 à 10 ms). La plupart des plasmas sont générés à 13,56 MHz (fréquences réservées aux équipements industriels).
 - _ Les électrons perdus par la surface isolante soient périodiquement régénérés. Cette condition est réalisée en régime établi lorsque la charge positive accumulée à la surface de la cible lors de l'alternance négative est remplacée par des électrons incidents lors de l'alternance positive.
 - _ Une configuration de champ électrique soit créée dans la chambre permettant aux ions d'énergie suffisante de bombarder et de pulvériser l'isolant de la cible. Pour vérifier cette condition, un champ électrique doit être appliqué sur la cible pour accélérer les ions avec une énergie suffisante pour pulvériser le matériau de la cible.
- Un tel champ électrique est produit dans les systèmes RF par un phénomène appelé "auto polarisant" ou "self-bias".
- _ La pulvérisation dans la chambre soit limitée sur toutes les surfaces excepté la cible.

Cette condition est vérifiée si la surface de la cible montée sur une électrode est petite devant la surface de l'autre électrode qui est constituée de la chambre et du porte-substrat ayant un point commun avec la masse du générateur RF.

_ La puissance RF soit accordée à la décharge pour optimiser la vitesse de dépôt.

Afin d'augmenter les vitesses de dépôts, la plupart des bâtis de pulvérisation sont équipés d'une cathode dite magnétron. Dans cette technique, on utilise un aimant permanent placé dans la cathode qui permet d'appliquer un champ magnétique parallèle à la surface de la cathode. Les électrons dans l'enceinte sont soumis à ce champ magnétique qui les piège autour de la cible et permet ainsi d'augmenter le taux d'ionisation et, par conséquent, le taux de pulvérisation. Pour permettre le dépôt des oxydes, des nitrures, des sulfures et des hydrures, des gaz chimiquement actifs comme l'oxygène ou l'azote sont introduits dans l'enceinte.

I.2.1.2. L'évaporation sous vide.

Les vapeurs du matériau à déposer sont obtenues en chauffant celui-ci par différents moyens : effet Joule, induction (couplage d'une génératrice 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) [51].

Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire de soumettre le substrat à 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 [52]. Lorsque la pression dans l'enceinte de dépôt 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.

Toutefois, l'évaporation reste une méthode particulièrement appréciée dans l'élaboration des matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression est faible, ce qui est le cas pour le procédé d'épitaxie par jets moléculaires [51,52].

Des couches minces de ZnO dopé ou non dopé, ont été préparées avec succès par évaporation sous vide [53-55].

I.2.1.3. Le dépôt par ablation laser (PLD)

Ablation laser directe

Comme les autres méthodes de dépôt physique, il s'agit d'irradier la cible avec un faisceau laser. Lorsque la densité de puissance de ce faisceau est suffisamment élevée, une certaine quantité de matière est éjectée de la cible, perpendiculairement à la surface, et va se déposer sur le substrat chauffé placé en face de la cible (figure I.10).

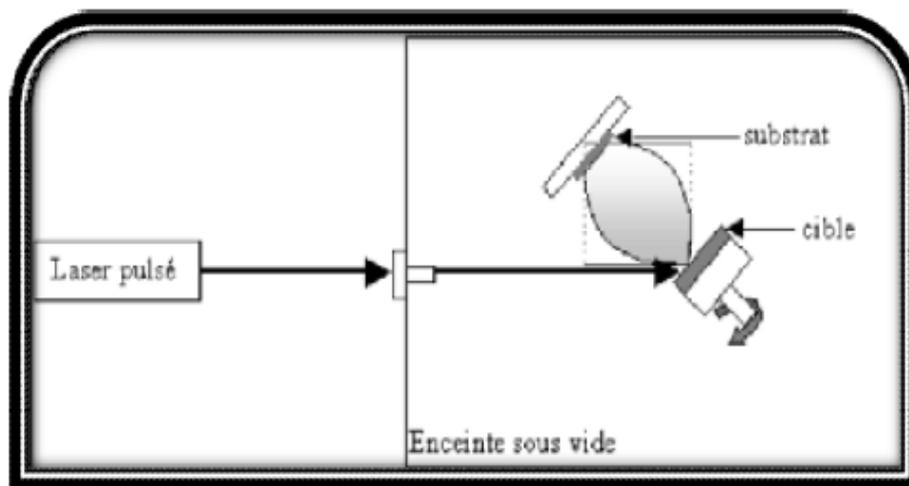


Figure I.10. Dispositif expérimental d'ablation laser.

Le dépôt par ablation laser réactive

La technique de dépôt de couches minces par ablation laser réactive consiste à vaporiser une cible d'un matériau donné, en présence d'un gaz réactif avec un faisceau laser à impulsion de forte intensité. Le plasma laser qui se forme au dessus de la cible est susceptible de réagir directement avec le milieu ambiant pour former des molécules et des espèces que l'on peut collecter sur un substrat adéquat. Le dépôt obtenu aura une composition différente de celle de la cible d'origine, et il dépendra principalement de la nature du gaz réactif susceptible de réagir avec les espèces ablatées.

L'ablation laser présente un certain nombre d'avantages dont sa simplicité de mise en œuvre. En utilisant cette méthode, on peut avoir un transfert stœchiométrique des éléments

métalliques de la cible vers le substrat même dans le cas de matériaux complexes (tels que les oxydes). Il y a possibilité d'utiliser des pressions élevées d'oxygène, de réaliser des structures multicouches de matériaux différents en utilisant un carrousel de plusieurs cibles. Aussi, la méthode permet d'avoir une très bonne adhérence et une cristallisation des dépôts in situ favorisées par la grande vitesse d'éjection des espèces à grande mobilité à la surface du substrat. De plus, cette technique a la possibilité d'utiliser des cibles de très petites dimensions et elle ne nécessite aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte.

Le principal inconvénient est la formation fréquente de gouttelettes de dimension typique de 1 μm altérant l'état de surface des films et la formation d'une plume (ou panache) de plasma. On peut noter également une vitesse de dépôt faible ainsi que des problèmes d'uniformité en épaisseur car les particules éjectées ne sont pas en équilibre thermodynamique.

I.2.2. Dépôts chimiques en phase vapeur.

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

- _ Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique [56] ou à basse pression [57] ;
- _ Le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelé aussi « spray pyrolysis » à partir de solutions aqueuses ou alcooliques est très employé surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale [58, 59];
- _ Le dépôt par couche atomique (ALD) [60] ou epitaxiée (ALE) [61] et la photo-ALE [62];
- _ Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [63], la photo CVD [64], et récemment le dépôt électrophorèse pour les films « nanofils » de ZnO [65].

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 lieu à des films contaminés par les résidus des précurseurs et de nécessiter une température de réaction souvent élevée.

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat.

Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique. Le CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, un phénomène de transport [66]. La réaction chimique est au centre de ces disciplines: elle détermine la nature, le type et les espèces présentes. Il existe deux types de réacteurs: le réacteur à paroi chaude et le réacteur à paroi froide. Dans le cas du réacteur à paroi chaude, ce dernier est chauffé directement, ce qui permet d'opérer à plus faible pression: à peu près 75 mtorr, pour lesquels des dépôts se produisent sur les substrats, mais aussi sur les parois (technique LPCVD : Low-Pressure Chemical Vapor Deposition [67]. Dans le cas du réacteur à paroi froide, seul le substrat est chauffé, si bien que la réaction n'est effective qu'au niveau du substrat chauffé; elle se produit à pression atmosphérique. Le principe de cette méthode de dépôt dans le cas de la paroi chaude est présenté dans la figure I.11.

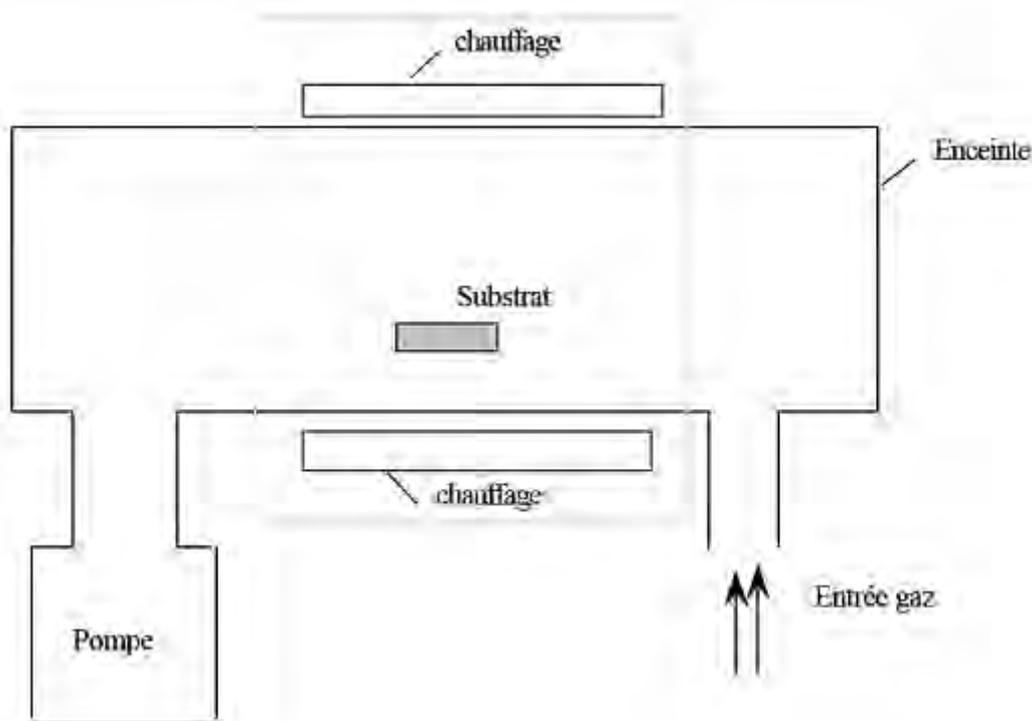


Figure I.11. Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD), réacteur à parois chaudes.

A titre d'exemple, le dépôt d'un film de tungstène qui est très réfractaire peut se faire à l'aide d'une méthode décrite par l'équation suivante :

600°C



Cette formule implique que si l'on mélange deux gaz WF₆ et H₂, une couche de tungstène peut être obtenue. Avec la méthode CVD, il est possible de déposer des matériaux métalliques, diélectriques et composites.

La réaction chimique peut être activée à l'aide d'un plasma. Cette méthode s'appelle "CVD plasma" ou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Dans ce cas, il y a en plus la création de particules énergétiques [68].

La fabrication de couches minces métalliques grâce à ces méthodes s'est particulièrement développée ces dernières années. Les avantages de ce procédé sont les suivants : il est facile d'obtenir un assez grand nombre d'éléments ou de composés chimiques. On obtient des couches de bonne qualité, un excellent recouvrement des marches, et une bonne adaptabilité dans une chaîne de production. De plus, elle offre la possibilité de réaliser des dépôts sélectifs [69], ce qui permet d'éliminer une étape de gravure et de planarisation de la surface. Les inconvénients sont les suivants : les films sont peu denses, ils sont souvent contaminés par des gaz très réactifs issus de la réaction chimique (hydrogène, fluor, chlore,...). Tous les matériaux ne peuvent être déposés par CVD, et le système de dépôt est une mise en œuvre relativement lourde.

I.2.2.1. Sol-gel

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

- Le " spin-coating " ou centrifugation (figure 1.12) consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt [70].

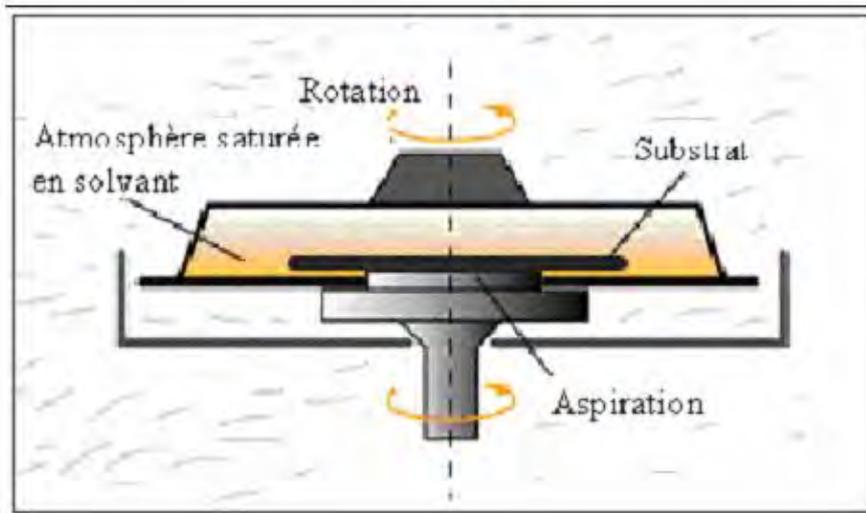


Figure I.12. Dispositif expérimental de dépôt par spin coating.

- Le " dip-coating " ou trempé (figure 1.13) est le procédé qui consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt [71]. Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour le cristalliser.

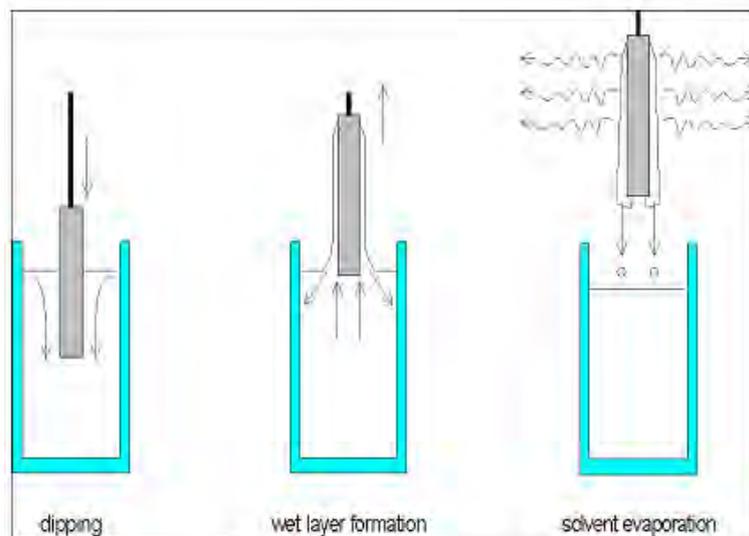


Figure I.13. Dépôt de couches minces par dip-coating : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante

Le choix d'une technique particulière de dépôt de couches minces dépend de plusieurs facteurs [72]. Il s'agit du 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, aussi les considérations écologiques et la facilité d'approvisionnement du matériau à déposer.

Avantages et inconvénients du procédé sol-gel

La voie sol gel peut présenter certains inconvénients, tels que les nombreux critères chimiques à contrôler notamment les quantités relatives (alkoxydes/eau/solvant) qui gouvernent la structure finale du matériau, ainsi que l'utilisation de composés coûteux qui limitent encore beaucoup d'applications.

Parmi les principaux avantages du procédé sol-gel, on peut citer:

- Le travail à basse température par rapport aux techniques utilisées actuellement pour la synthèse de verres (fusion ou procédé en phase vapeur, pour la silice : 1400-1800°C).
- La pureté du matériau obtenu, grâce à la pureté des précurseurs et à l'élimination des résidus organiques.
- Les nombreuses textures (formes) réalisables (poudres, fibres, monolithes et couches minces).
- La possibilité de dopage, c'est-à-dire l'insertion d'éléments actifs, d'une façon relativement simple en phase sol.
- La porosité du matériau obtenu qui permet un dopage en phase gel.

I.2.2.2. Spray pyrolytique par ultrason

Le choix de cette technique de dépôt dans notre travail a été motivé au regard de nombreux avantages :

- *Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.
- * Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- *Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray.
- *Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé.

* Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.

* Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation des gouttelettes générées [73]. De ce fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. En d'autres termes, si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction de spray pyrolyse prend la place du mécanisme de spray attendu. En effet, selon la zone où l'évaporation arrive, quatre processus différents peuvent avoir lieu. La figure I.14 illustre les différentes configurations possibles. Ces processus dépendent de la température de dépôt et de la diffusion des précurseurs dans ce gradient.

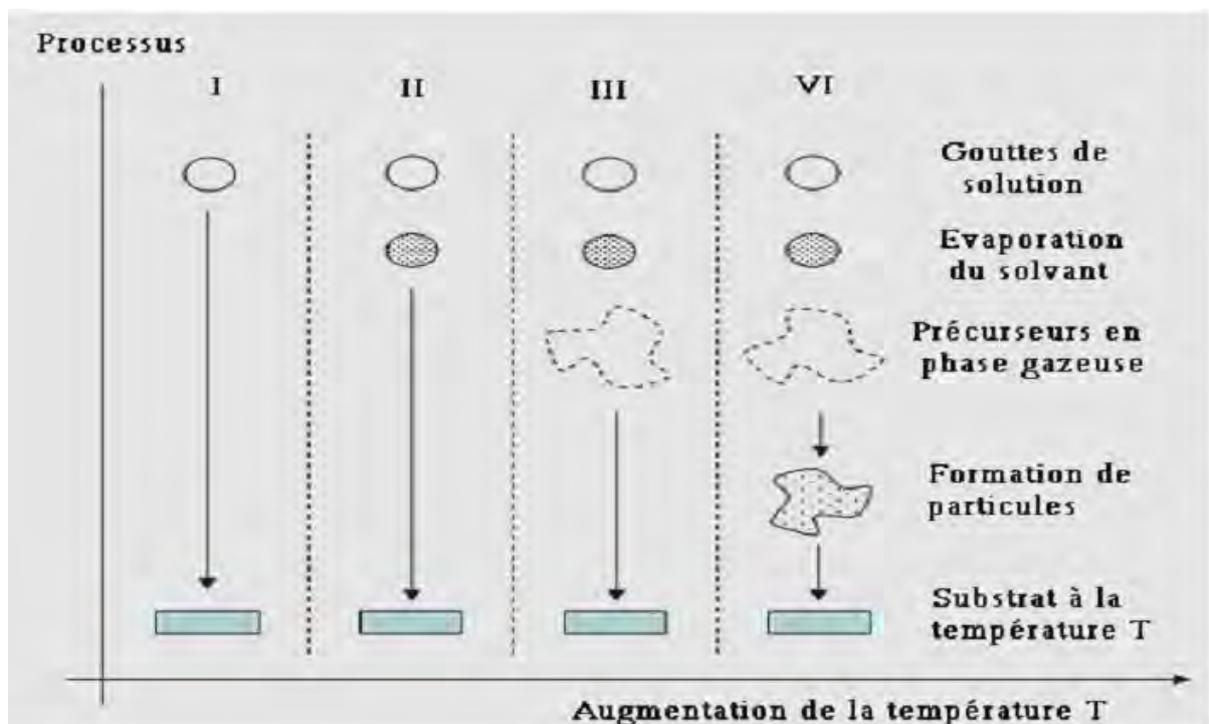


Figure I.14. Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray pyrolytique selon la température de dépôt [73].

Processus I : Les gouttes de la solution sont directement projetées sur le substrat chaud. Le solvant s'évapore et la décomposition du précurseur prend place pour donner la couche de produit. Pour des films épais, le procédé nécessite un dépôt séquentiel pour obtenir des films

denses ($<1 \mu\text{m}$). Evidemment, ce processus nécessite du temps. Ce processus correspond au principe de spray pyrolyse.

Processus II : Le solvant est évaporé avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précurseur réagit à la surface et se décompose ou subit les réactions chimiques pour former la couche du matériau désiré. Il ne passe pas par la phase gazeuse.

Processus III : Le solvant est aussi évaporé pendant l'approche de la surface du substrat. Le précurseur passe en phase gazeuse au voisinage de la surface chaude. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former le produit en se décomposant et / ou suivant les réactions chimiques. Ce mécanisme est similaire au dépôt hétérogène des procédés de CVD.

Processus IV: Si la température de dépôt est très élevée, la décomposition et / ou les réactions chimiques ont lieu en phase vapeur, donnant lieu à une nucléation homogène (similaire à une réaction homogène de CVD). La formation de fines particules de produits a lieu en phase gazeuse. Elles se déposent ensuite sur le substrat. Le film ainsi formé présente un caractère poreux et une très faible adhésion au substrat. La poudre peut être directement collectée dans la phase gazeuse pour la production de particules ultrafines.

La réaction recherchée pour ce travail est le processus I, une réaction équivalente au procédé de spray pyrolytique avec des facilités des dépôts. Cette technique de dépôt est appelée : Spray pyrolyse. Pour optimiser le processus I, une géométrie horizontale a été envisagée.

Principe général du procédé spray

Une solution de différents composés réactifs est défragmentée par un atomiseur en fines gouttelettes, puis projetée sur un substrat chauffé. La haute température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [74]. L'expérience peut être réalisée à l'air libre si les constituants ne sont pas nocifs [75], et elle peut être préparée dans une enceinte sous un vide, d'environ 50 Torr, dans le cas inverse [76]. La description de la formation des films par la méthode de la pulvérisation pyrolytique « Spray pyrolysis » peut être résumée comme suit:

* Formation des gouttelettes à la sortie du bec.

* Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

a. Solutions de départ (source)

La composition de la solution de départ est déterminée par les corps ou les réactifs dissous dans le dissolvant selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux chimiques, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactifs [77]. L'eau distillée (ou l'alcool) est souvent employée comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, on ajoute, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, acide nitrique) [78,79]. La concentration globale de la solution peut varier de 0.01 à quelques moles /litre. Il faut noter que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des gouttes fluides éjectées [77].

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelquefois, être utile pour favoriser ou accélérer la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [76].

b. Génération des gouttelettes (transport)

L'homogénéité du matériau déposé peut être déterminée à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs [74-77]. Concernant l'atomiseur, le dispositif de la production des gouttelettes et leurs dispersions dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples : pneumatique (l'air sous pression est le gaz vecteur) [80,81], ultrasonique [79], par gravitation [76]... etc.

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat sous l'effet de la compression d'un gaz. La conduite de gaz a deux avantages, d'une part l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et, d'autre part, les gaz utilisés peuvent également être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, tel que l'oxygène pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote N₂ ou un gaz inerte est employé pour éviter les réactions chimiques entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des

impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N_2 et H_2 est employé en tant que gaz porteur [81].

c. Réaction chimique sur le substrat (dépôt)

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200-600°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [82]. On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer la décomposition des gouttelettes, et activent la croissance de la couche.

Principe du procédé Spray pyrolytique par ultrason

Une solution contenant les différents constituants du composé est pulvérisée en fines gouttes par un générateur à ultrasons de fréquence 40 KHz. Ce dernier permet la transformation de la solution au niveau du bec en un nuage homogène de gouttelettes très fines de 40 μ m de diamètre. Le jet arrive par gravité sur la surface des substrats qui sont chauffés à une température comprise entre 250 et 400°C, ce qui permet l'activation de la réaction chimique. A ces températures, certains produits de la réaction sont immédiatement éliminés (des éléments volatils), et il ne reste alors que le composé à former qui se dépose sur le substrat [83].

Chapitre II

Techniques expérimentales : élaboration et caractérisation

II.1.Élaboration des couches minces de ZnO, ZnO/TiO₂ et ZnO/SnO₂

II.1.1. Préparation des couches minces de ZnO

II.1.1. a. Etude de la solution à pulvériser.

Le procédé pyrosol est une technique de dépôt intermédiaire entre la pulvérisation pneumatique (dite “spray”) et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Le choix des produits à utiliser est primordial, puisqu’il contribue pour une grande part à fixer les conditions de la réaction chimique qui déterminent elles-mêmes le processus réactionnel suivi pendant la pyrolyse). C’est pourquoi, à l’emploi toujours possible de composés minéraux (notamment les chlorures) on préfère généralement l’usage des composés organométalliques (acétates, acétylacétonates, alcoxydes). Nous avons donc été amenés à explorer diverses possibilités, en vue de l’obtention d’une solution nous permettant d’élaborer des couches minces de ZnO. Dans ce but, nous avons utilisé l’acétate de zinc dihydraté [Zn(CH₃COO)₂.2H₂O].

Pour les solvants, nous avons essayé l’éthanol absolu, divers mélanges éthanol-eau, et le méthanol. Parmi tous ceux-ci, seul l’acétate de zinc dihydraté dilué dans du méthanol, éthanol et l’eau, avec des proportions bien déterminées, nous a permis d’obtenir des couches minces de ZnO de bonne qualité. Dans d’autres cas (solvant: éthanol-eau), on obtient aussi des couches minces adhérentes, mais présentant un voile blanc à la surface du film, ce qui nuit à leur qualité optique. Ce n’est qu’après divers essais que nous sommes enfin arrivés à l’obtention de couches minces de ZnO, en utilisant le mélange de solutions suivantes: 2.2 g de Zn(CH₃COO)₂.2H₂O (pureté 99,9%); x ml H₂O(désionisée), ($x = 6-100$ ml); 40ml de méthanol (CH₃OH) (pureté 99,5%); 60 ml d’éthanol (C₂H₅OH) (pureté 99,5%). Quelques

gouttes de l'acide acétique (CH_3COOH) sont ajoutées à la solution de départ pour empêcher la formation de l'hydroxyde.

II.1.1.b. Conditions expérimentales de dépôt.

Les caractéristiques d'un dépôt dépendent des interactions entre la surface du substrat et la couche. On comprend donc que les forces d'adhérence peuvent être réduites par la présence d'agents contaminants adhérents à la surface, qui altèrent donc le contact entre la couche et le substrat. Le processus de dépôt est directement influencé par la rugosité, les propriétés chimiques et l'énergie de surface. La qualité du dépôt et, par suite, celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, à l'oeil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat et à son uniformité. Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant. Les étapes du nettoyage de la surface des substrats consistent en: dégraissage dans un bain de trichloréthylène; rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone pendant 10 min; rinçage à l'eau distillée; lavage dans du méthanol à température ambiante à l'ultrason suivi d'un rinçage à l'eau distillée à l'ultrason et enfin le séchage..

Dans tous les cas, les dépôts ont été obtenus à l'air libre. Tous les dépôts ont été réalisés sur des substrats en verre sodocalcique (couvre-objets pour microscope), nettoyés au préalable. Une centaine de films minces de ZnO ont été déposés sur des substrats de verre de dimensions $30 \text{ mm} \times 12 \text{ mm} \times 1,2 \text{ mm}$ et chauffés dans la plage de température $96 - 434 \text{ }^\circ \text{C}$. Le temps de dépôt a été fixé à 30 min pour tous les films. La température du substrat a été contrôlée par un thermocouple électronique.

Il est utile de noter qu'un préchauffage de la solution n'est pas nécessaire, afin d'éviter la formation de la poudre de ZnO dans l'atmosphère entre la buse et le substrat pendant le dépôt. De ce fait, le débit de la solution doit rester toujours inchangé. Dans ces conditions, nous n'avons eu qu'à étudier l'influence de la température du substrat et la quantité d'eau dans la solution de départ sur les caractéristiques structurales, morphologiques, optiques et électriques de nos couches.

II.1.1.c. Montage expérimental utilisé

Il s'agit d'un bâti réalisé au Laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques (LASPI2A) du Centre Universitaire de Khenchela. Le système de dépôt que nous avons utilisé est montré sur la figure II.1.

Les principaux éléments du montage sont :

1. Alimentation électrique de l'atomiseur à ultrasons
2. Transducteur piézoélectrique et sonde d'atomisation
3. Un porte substrat+ chauffage par effet joule + Régulateur de température
4. Bloc de mesure de la température
5. Chambre à compte-gouttes
6. Rampe à molette qui régule le débit
7. Flacon porte-solution

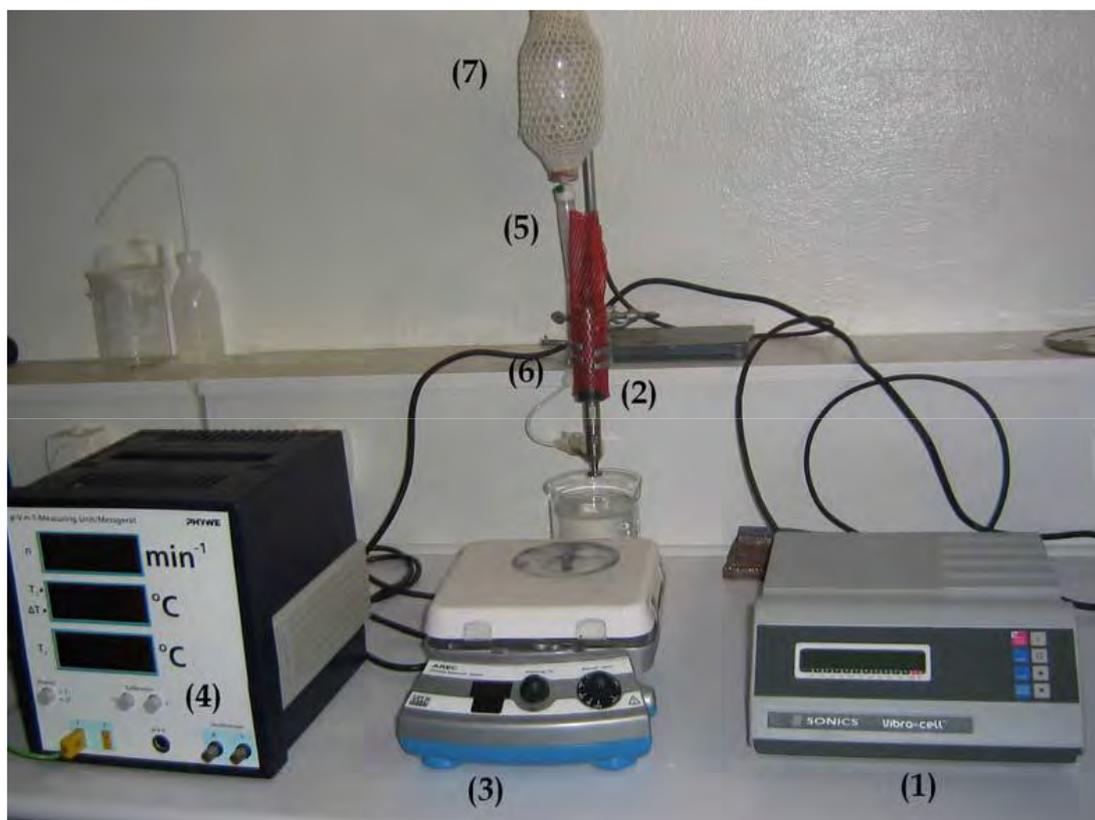


Figure II.1. Dispositif de dépôt de couches minces par la technique de pulvérisation pyrolytique par ultrasons (USP).

Le système de pulvérisation à ultrasons utilisés dans le présent travail se compose d'un atomiseur à ultrasons commercialisé VCX 134 AT et un porte-substrat chauffé par effet joule. La température peut être réglée de l'ambiante à 500 °C à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un thermocouple de type K (chromel-alumel). La fréquence de vibration ultrasonique est de 40 kHz et la puissance utilisée est de 130 W. La taille médiane

de la goutte à 40 kHz est de 45 microns. La distance entre le bec de pulvérisation et le substrat est égale à 5 cm et pendant le dépôt, la solution s'est tenue à un débit constant de 0,1 ml / min.

Les équipements du dispositif peuvent être scindés en trois parties qui sont reliées entre elles. Il s'agit d'une bouteille contenant la solution d'acétate de zinc, d'un système de perfusion (une chambre à compte-gouttes et une rampe à molette qui régule le débit), et enfin d'un atomiseur à ultrasons (alimentation électrique, transducteurs piézo-électrique et sonde d'atomisation (bec)), situé à 0.5 mètre sous le niveau de la bouteille. La chambre compte-gouttes permet d'amorcer la perfusion, de piéger les bulles d'air et filtrer les particules du soluté. Sa transparence offre un contrôle visuel du débit par comptage des gouttes. Le système de réglage du débit, matérialisé par une rampe à molette, est situé sur la tubulure entre la chambre compte-gouttes et la sonde d'atomisation. La solution d'acétate de zinc est dispensée vers la sonde par effet de la gravité. Pour conserver le débit de pulvérisation, la hauteur du liquide a été maintenue constante en ajoutant des quantités de la solution, à tout moment, au cours du dépôt. La solution de départ traverse la sonde et s'étale comme une fine couche sur la surface de l'atomiseur. Les oscillations à l'extrémité désintègrent le liquide en microgouttelettes, puis les éjectent pour former un nuage dense de petites gouttelettes de la solution de départ. Vu que la vitesse des gouttelettes produites est très faible, la sonde est montée avec la pointe vers le bas en direction du substrat, et les perturbations de l'air sont réduites au minimum. La décomposition thermique commence après l'impact des gouttelettes, réparties en une structure en forme de disque, sur la surface du substrat chauffé. La forme et la taille du disque dépendent du volume de la goutte, ainsi que de la température du substrat.

L'USP est en effet une technique complexe. Elle fait appel à des notions de chimie, de génie chimique et de science des matériaux. Il est évident que la compréhension des effets des différents paramètres du procédé sur le matériau obtenu est nécessaire. L'étude de la réaction de dépôt et la caractérisation du matériau permettent d'élucider les mécanismes intervenant lors son élaboration, ce qui permet l'optimisation du procédé d'élaboration du matériau et ses propriétés.

II.1.2. Préparation des bicouches ZnO/TiO₂ et ZnO/SnO₂

On a préparé les bicouches d'oxydes à partir des deux techniques Sol-Gel et USP. Les films minces TiO₂ et SnO₂ ont été préparés par Sol-Gel. La couche ZnO a été déposée sur les couches TiO₂ et SnO₂ à l'aide de la méthode USP.

Processus de fabrication des couches minces TiO₂

La figure II.2 schématise le processus de fabrication des couches minces TiO₂.

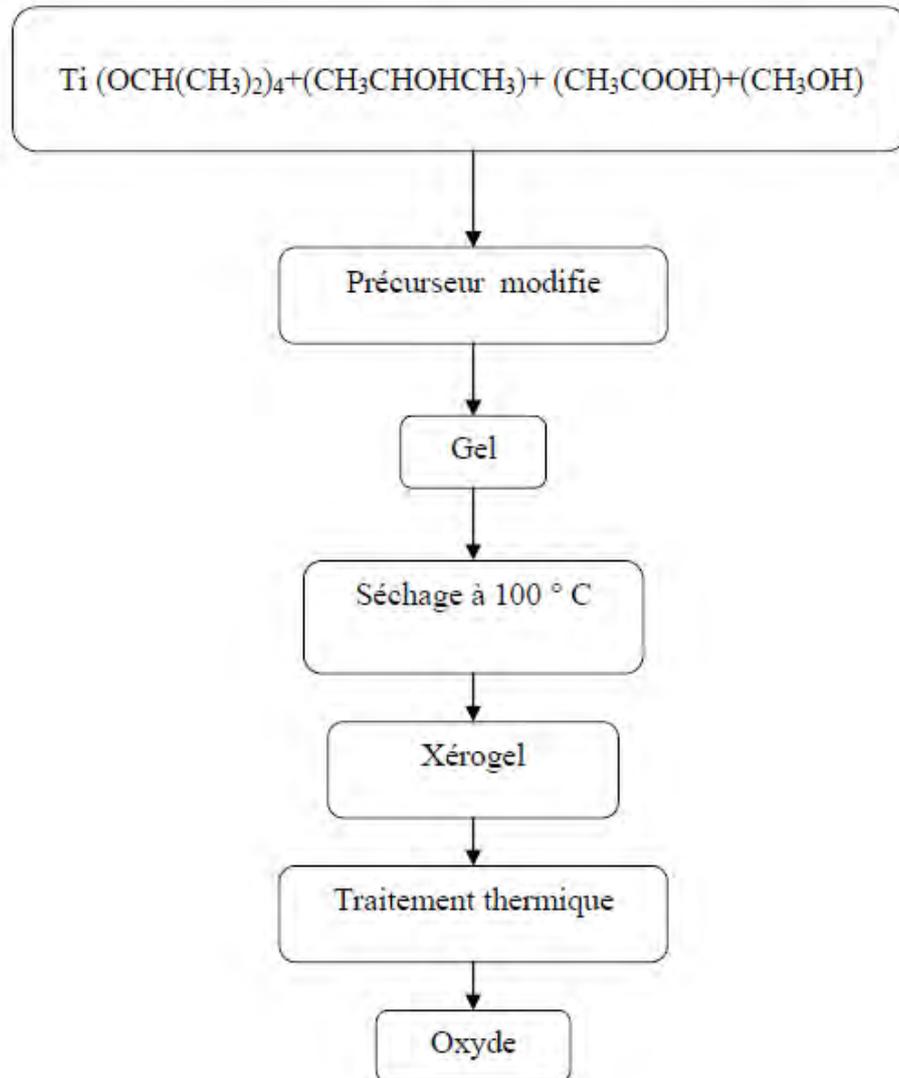


Figure II.2. Processus de fabrication des couches minces TiO₂.

Le dépôt des couches minces de TiO₂ par la voie Sol-Gel est réalisé grâce à un dispositif de trempage-tirage conçu et réalisé au sein du laboratoire Couches Minces et Interfaces (LCMI) à l'Université Constantine 1. Le substrat est soigneusement disposé au-dessus de la solution contenue dans un récipient. On trempe alors dans la solution le substrat, fixé à une tige à l'aide d'une pince, à une vitesse constante choisie grâce à un réglage approprié. Une fois le substrat immergé, on laisse quelques secondes se stabiliser la surface du liquide et on le remonte à vitesse constante. La stabilité de la surface est primordiale pour éviter la formation de stries sur le substrat. Ces dernières sont généralement dues à la présence

de petites vaguelettes à la surface du liquide. On laisse le substrat recouvert à nouveau maintenu immobile hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils. L'ensemble de ces opérations est effectué sous une boîte en verre, ce qui évite la contamination des couches par les poussières extérieures et ce qui permet éventuellement l'injection de gaz lors du tirage, notamment de l'air sec, pour favoriser l'évaporation des solvants les plus volatils et pour contrôler l'humidité.

Pour l'élaboration de nos couches, nous avons procédé à des séchages de 30 minutes à 100 °C après avoir attendu quelques minutes que les produits les plus volatils se soient évaporés.

Une photographie du dispositif de tirage est donnée par la figure II. 3.



Figure II.3. Dispositif expérimental Sol-Gel de tirage des couches minces d'oxydes.

Les différentes étapes de la formation d'une couche mince par trempage-tirage (dip-coating) sont illustrées sur la figure II.4. Le substrat est situé au dessus du récipient contenant la solution (1). Puis il est immergé dans le liquide (2). Après avoir attendu quelques secondes nécessaires à la stabilisation de la surface de la solution, il est procédé à la remontée du substrat (3). Le liquide s'écoule alors uniformément, laissant apparaître le film uniforme et poreux (4-7). Le film mince TiO_2 est formé après l'évaporation des solvants les plus volatils (8).

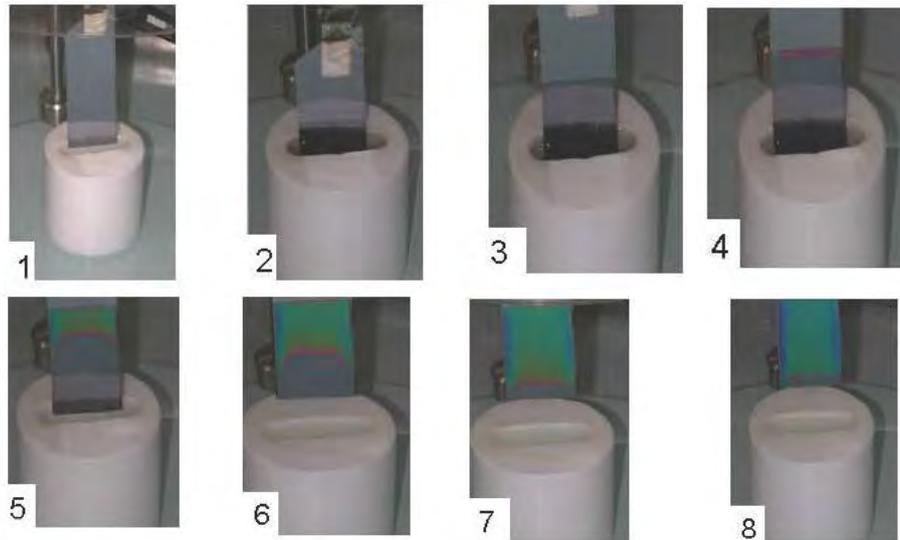


Figure II.4. Différentes étapes de la formation d'une couche mince par la méthode de trempage-tirage.

Processus de fabrication des couches minces SnO_2

La figure II.5 montre le processus de fabrication des couches minces SnO_2 . Le dépôt des couches minces d'oxyde d'étain SnO_2 par voie Sol-Gel est réalisé aussi à l'aide du même dispositif de trempage-tirage (Figure II.3).

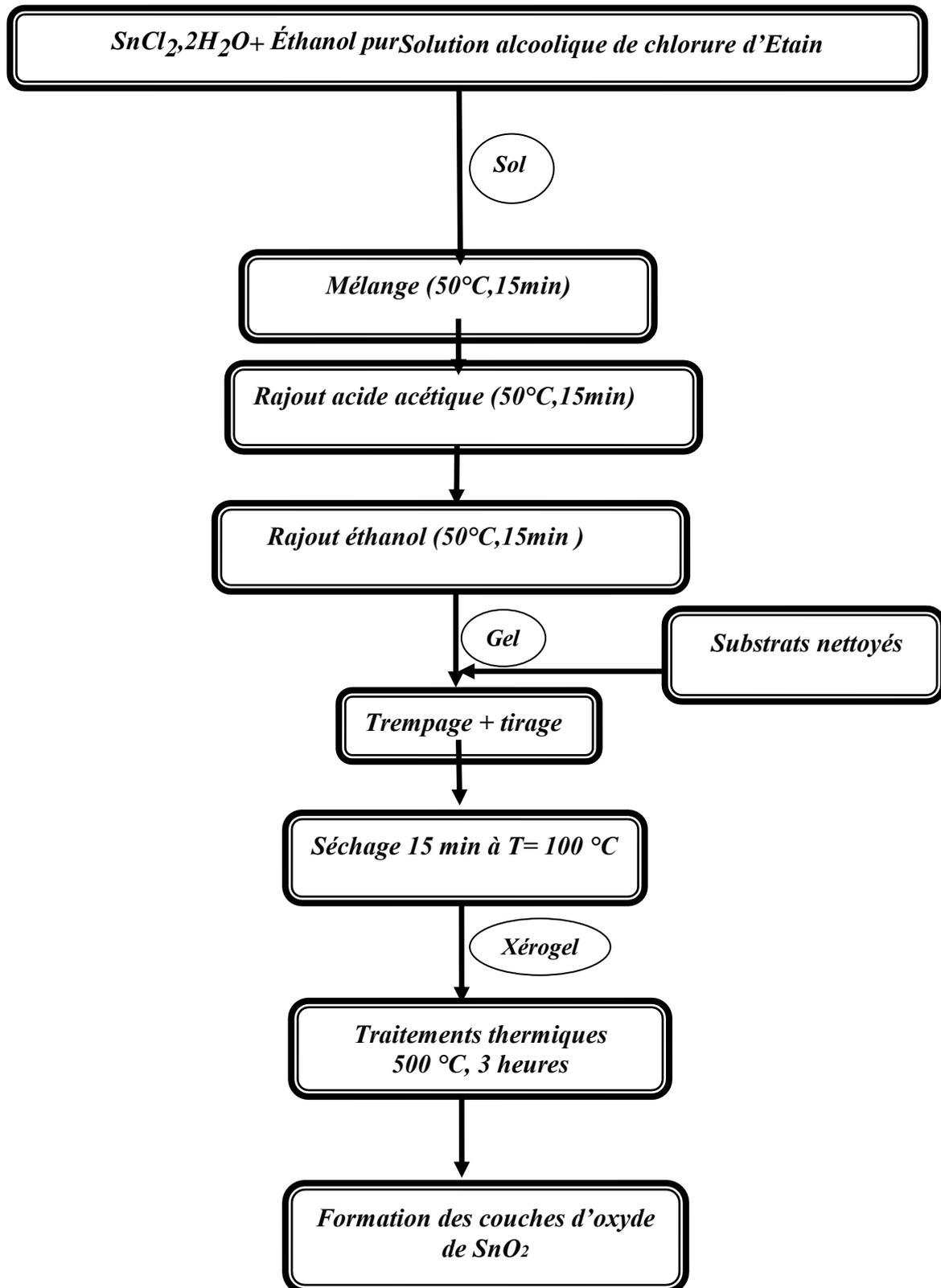


Figure II.5. Différentes étapes de préparation des couches minces d'oxyde d'étain

L'étape de la formation des gels et du dépôt est suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit. Le séchage s'effectue à 100°C et a pour but d'éliminer la quasi-totalité des solvants. Après le séchage, le gel subit un traitement thermique de recuit destiné à le transformer en un film dense.

Ces deux opérations sont nécessaires à l'obtention de couches minces de bonne qualité structurale (Figure II.6). Si le séchage est réalisé à une température fixe pour un solvant donné, les recuits peuvent être effectués dans une gamme de températures et à différents temps de maintien.

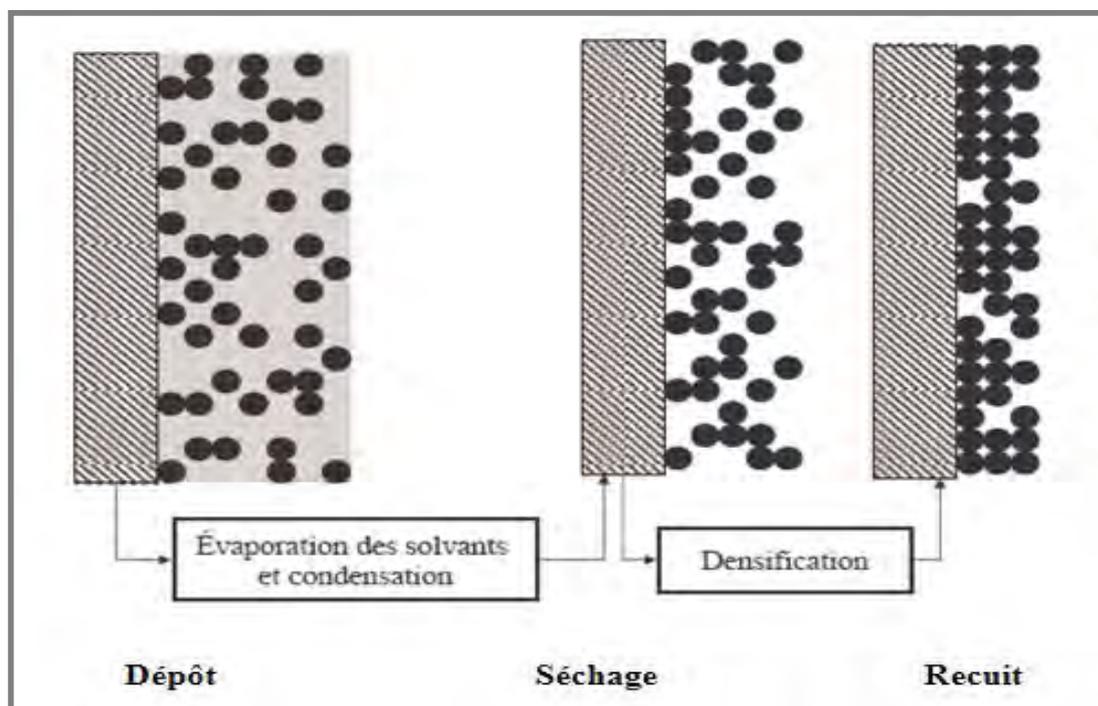


Figure II.6. Influence du séchage et du traitement thermique sur la porosité des couches minces.

Le séchage est un traitement thermique à basse température (100°C) destiné à évaporer les solvants piégés dans la structure du gel humide et à poursuivre les condensations entre les groupes Sn-OH présents dans le gel. Le séchage conventionnel est réalisé sous pression atmosphérique soit à température ambiante soit en étuve (mais toujours à une température inférieure à la température d'ébullition du solvant). La forte contraction du gel au cours du séchage est bien souvent responsable de l'apparition de fissures.

Deux mécanismes sont à l'origine de ces fissures :

• **Contraintes mécaniques** : La vitesse d'évaporation peut induire des contraintes mécaniques importantes. En effet, pour maintenir le ménisque liquide-vapeur à la surface du gel, un flux de solvant égal au flux de solvant évaporé doit s'écouler à travers la structure poreuse. A cause de la très faible perméabilité des gels, la diffusion du solvant est retardée entre le cœur et la surface du matériau. Un gradient de pression s'y développe (selon la loi de Darcy [84]) et la surface du gel est soumise à une contrainte mécanique qui augmente si la perméabilité du milieu diminue [85].

En séchant, les gels risquent de se fissurer sous l'effet de ces contraintes. Ces risques augmentent avec la perte de porosité qui défavorise la perméabilité.

• **Relaxation** : Au cours de l'évaporation du solvant à la surface du gel, le réseau solide se densifie. La rigidité et, donc, la résistance à la compression de cette « croûte » augmentent jusqu'à la compensation des tensions capillaires. A ce moment, il existe des pores vides qui ne se sont pas effondrés et qui peuvent servir de goulot d'évacuation (rapide) pour les solvants emprisonnés au cœur du gel. La couche externe du gel se trouve alors relaxée et les risques de fissuration sont alors importants [86].

Dans le cas d'un séchage rapide, le squelette rigide du gel ne résistera pas aux contraintes exercées par les forces capillaires, ce qui conduit à l'effondrement de sa structure. Le gel se fragmente alors en objets de petite taille et l'on obtient une poudre.

Pour conserver le gel sous forme d'aérogels monolithiques, on emploie surtout la technique de séchage supercritique [87]. Cette technique permet d'éliminer complètement les tensions superficielles en plaçant le système dans des conditions thermodynamiques telles que les trois phases (liquide, solide et vapeur) soient à l'équilibre. Il n'y a plus d'interface entre les phases liquide et vapeur, et on parle alors de conditions supercritiques.

Cependant, il est possible de s'affranchir de cette technique pour obtenir des xérogels monolithiques. Cela nécessite d'une part un très bon contrôle du séchage du gel avec en particulier un séchage très lent, ce qui permet de limiter les contraintes que subit l'échantillon. D'autre part, le traitement thermique doit être adapté afin de permettre l'élimination douce des radicaux organiques.

***Recuit des couches minces**

Le recuit thermique a deux objectifs principaux : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Il convient de rappeler que les groupements alkoxydes jouent le rôle

d'impuretés structurales qui inhibent la cristallisation du réseau oxyde, et que leur élimination totale est donc un préalable à la cristallisation. D'un point de vue thermodynamique, un xérogel possède une énergie libre d'interface très inférieure à celle d'une structure polycristalline [88-89]. Cependant, son énergie libre volumique est très importante et le xérogel se retrouve dans un état métastable par rapport à la structure cristalline correspondante. C'est donc la minimisation de l'énergie interne du réseau amorphe qui va entraîner la cristallisation. Lors du changement de phase, il existe une barrière énergétique à franchir pour la création de noyaux de cristallisation (nucléé). De plus, les nucléés ainsi créés étant de dimensions très réduites, l'effet de l'énergie libre de surface sera accentué et les nucléés seront donc en équilibre instable. Il existe donc une taille critique en dessous de laquelle les nucléés formés seront dissous. Lorsque la température augmente, la barrière de nucléation et la taille critique des nucléés diminuent, ce qui augmente leur probabilité d'apparition [90]. Par ailleurs, les cristallites découlant de ces nucléés vont avoir tendance à croître en taille sous l'effet du traitement thermique. La croissance cristalline est un processus thermoactif généralement décrit par un mécanisme de migration atomique aux joints de grains

Les recuits sont généralement conventionnels réalisés à des températures comprises entre 450 et 500 °C. Pour des températures supérieures, les recuits seront appelés recuits à hautes températures. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, de l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit.

La seconde caractéristique du recuit est la contraction du matériau. Comme le séchage, ce phénomène est responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé. La fermeture des pores va s'accélérer lors du recuit ; cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume. Celle-ci s'opère dans le plan de la couche mince mais également dans l'épaisseur. L'autre source de contraintes provenant des recuits est la possible différence de coefficients de dilatation thermique entre le matériau déposé sous forme de couche mince et le substrat. Le substrat, beaucoup plus épais que la couche, va alors imposer sa déformation à la couche mince. Des failles ou des craquelures destructives peuvent apparaître afin de relaxer le film. De tels défauts peuvent rendre les échantillons élaborés inutilisables pour leurs études ou leurs applications.

II.2 .Techniques de caractérisation

Après avoir élaboré les couches minces, il est ensuite procédé à leur caractérisation structurale, microstructurale et optique.

La diffraction des rayons X (XRD), la microscopie à force atomique (AFM), l'ellipsométrie spectroscopique (ES), le couplage optique et la spectrophotométrie UV-Visible sont les principales techniques d'analyse mises en œuvre.

II.2.1.Diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X (DRX) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X dans la matière. Elle permet d'identifier les phases cristallines des matériaux synthétisés.

Les rayons X sont produits par décélération d'électrons dans une cible métallique et par excitation des électrons des niveaux profonds des atomes de la cible.

La radiation émise par une cible de cuivre bombardée par des électrons donne un pic intense ($K\alpha$) de longueur d'onde $\lambda=1,5418\text{Å}$. C'est cette raie qui est habituellement utilisée dans les caractérisations structurales par diffraction des rayons X [91].

Loi de Bragg

La figure II.7 schématise le parcours du rayonnement incident et du rayonnement diffracté par des plans cristallographiques parallèles de distance interréticulaire d . Alors les interférences sont constructive si la loi de Bragg est vérifiée :

$$2 d \sin (\theta) = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

où : θ est l'angle d'incidence des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon et il représente la moitié de la déviation. n est un nombre entier appelé «ordre de diffraction», et λ est la longueur d'onde des rayons X.

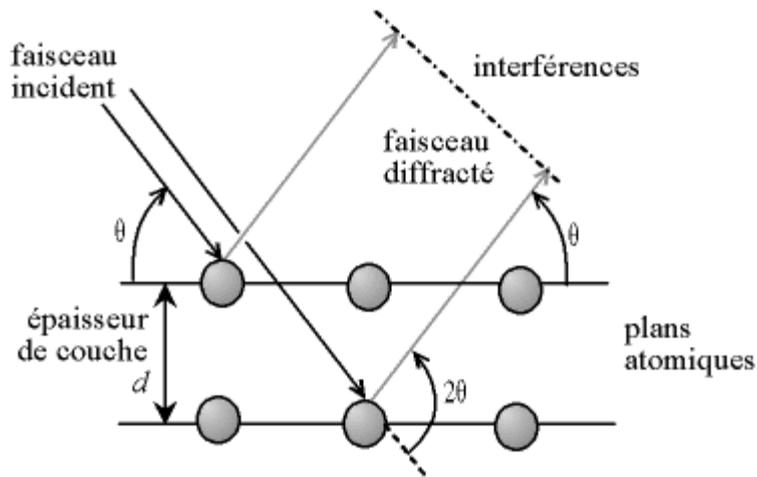


Figure II.7. Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. Ainsi, chaque matériau sera caractérisé par une série de pics qui correspondent aux réflexions dues à ses divers plans atomiques. Le dépouillement se fait à l'aide des fiches (ASTM) qui fournissent la structure cristalline de chaque matériau avec l'ensemble des raies (en fonction de l'angle θ) et leurs intensités relatives.

Dans le cadre de notre travail, la source des rayons X est une anticathode de cuivre ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$) alimentée par un générateur tension-courant de 40 kV – 30 mA. Les mesures sont effectuées sous un angle d'attaque de $0,54^\circ$, un pas angulaire de $0,017^\circ$ avec un temps d'acquisition 0,05s. Les diffractogrammes ont été enregistrés dans l'intervalle angulaire $2\theta = 20 - 80^\circ$.

La nature des phases présentes dans les échantillons est déterminée par la comparaison des spectres DRX expérimentaux avec ceux de références dans les bases de données (fiches ASTM).

Détermination des propriétés structurales

Taille des grains

A partir du spectre donné par diffraction des rayons X et en servant de la relation de Scherrer, on peut estimer la taille D des grains:

$$D = \frac{(0,9\lambda \cdot 180)}{\beta \cos\theta \cdot \Pi} \quad (\text{II.2})$$

où :

D : la taille des grains dans l'échantillon (en nm)

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayons X (0.154056 nm dans notre cas)

θ : l'angle de diffraction

β : la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction

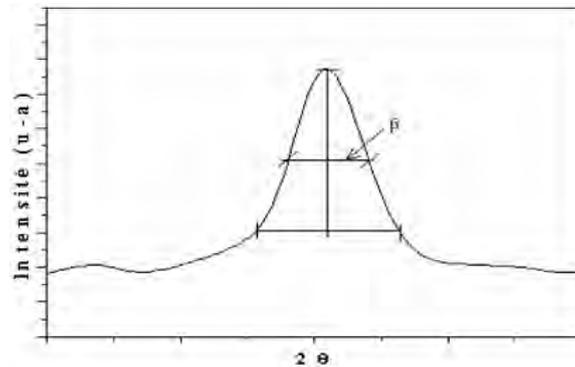


Figure II.8. Illustration montrant la définition de β à partir du pic de diffraction des rayons X.

Détermination des contraintes.

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. La comparaison entre les fiches ASTM (ou JCPDS) et l'enregistrement expérimental des spectres dans les échantillons permet de déterminer les paramètres de mailles. En effet, à chaque angle de diffraction correspond des plans atomiques (h,k,l) de distance interréticulaire donnée d par la formule de Bragg. Dans le cas du composé ZnO de structure hexagonale, la distance d_{hkl} qui correspond aux indices h , k et l est reliée aux paramètres de la maille par la formule suivante :

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

a et c étant les paramètres de maille.

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

La mesure des paramètres de la maille donne une indication sur l'état des contraintes à l'intérieur des couches déposées, sachant que le paramètre c de ZnO en l'absence de contraintes admet une valeur $c_0 = 5.205 \text{ \AA}$.

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

$$\delta = 2 C_{13} - \left(\frac{(C_{11} + C_{12}) C_{33} \text{ couche}}{C_{33}} \right) e_{zz} \quad (\text{II.4})$$

$$\text{Avec } C_{33} = \frac{0.99 C_{33}}{(1 - e_{zz})^4} \quad \text{et } e_{zz} = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

C_{ij} sont les constantes élastiques de ZnO et elles admettent les valeurs suivantes [92]:

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

II.2.2. Ellipsométrie

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique de caractérisation optique qui permet l'évaluation des propriétés optiques des couches minces. L'ellipsométrie utilise la variation de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface. On désigne respectivement par " r_p " et " r_s ", les composantes du champ électrique parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence (figure. II. 9).

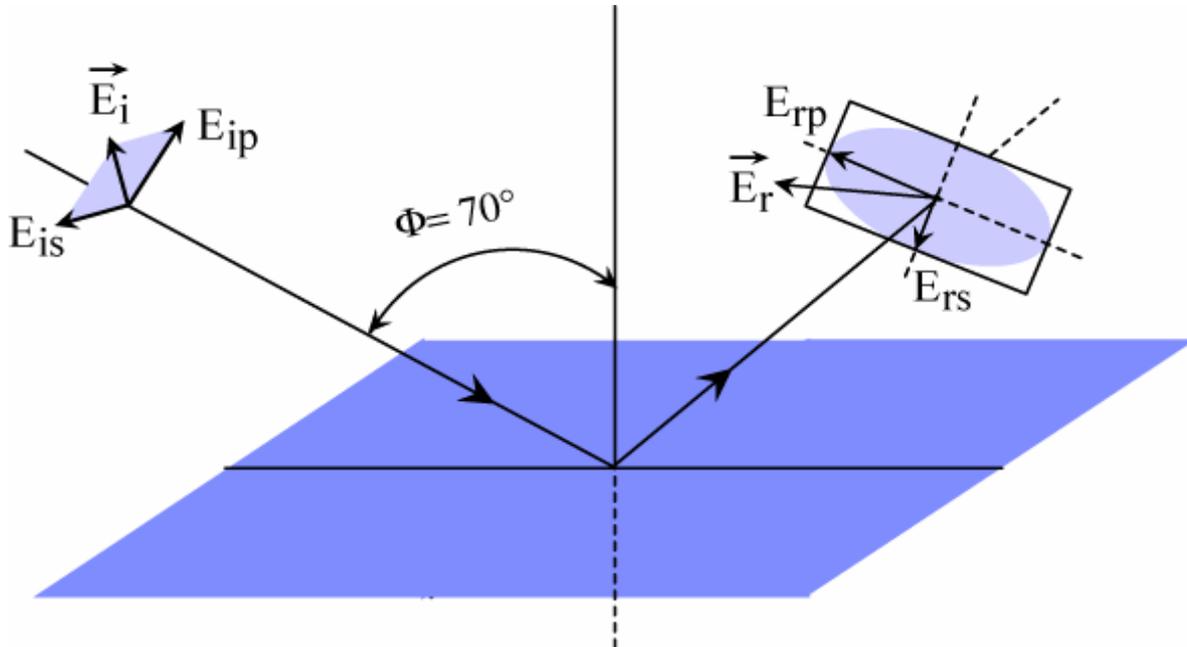


Figure II.9. Schéma montrant la variation de l'état de polarisation de la lumière avant et après réflexion.

La mesure donne le rapport complexe suivant:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\psi) \cdot e^{j\Delta} \quad \text{(II.5)}$$

ψ et Δ sont appelés les angles d'ellipsométrie. $\tan(\psi)$ et Δ sont respectivement le module et la phase du rapport ρ . Ces deux grandeurs sont obtenues lors de la mesure par ellipsométrie r_p et r_s sont appelés les coefficients de Fresnel. La détermination du rapport ρ permet, avec un modèle approprié, de remonter aux constantes optiques du matériau. D'une façon générale, une couche mince est considérée comme semi-infinie lorsque la profondeur d'analyse est inférieure à l'épaisseur du film. Lorsque cette condition est satisfaite pour un matériau, les couches inférieures et le substrat n'interviennent pas dans l'analyse. Dans le cas des matériaux semi-infinis, l'expression de la fonction diélectrique est donnée par [93] :

$$\varepsilon = (n + ik)^2 = \sin^2(\Phi) \cdot \left(1 + \tan^2(\Phi) \cdot \frac{(1 - \rho)^2}{(1 + \rho)^2} \right) \quad \text{(II.6)}$$

Les mesures d'ellipsométrie ont été effectuées sur un spectromètre à modulation de phase UV-visible (1.5 à 5 eV) (UVISEL Jobin-Yvon) du Laboratoire GEMAC de l'Université de Versailles (France). La source de lumière polarisée est une lampe de xénon de 75W qui génère un faisceau de diamètre compris entre 100 μm et 2,5 mm. Les mesures ont été réalisées à température ambiante dans l'intervalle 250 – 800 nm avec un angle de réflexion de 45°.

II. 2.3. Spectroscopie des lignes noires (m-lines) : coupleur optique à prisme

La technique m-lines permet de déterminer l'épaisseur du film et son indice de réfraction.

Le principe consiste à coupler un faisceau laser dans le guide à étudier par l'intermédiaire d'un prisme (isocèle ou droit) placé à proximité de la surface du guide. L'indice n_p du prisme est supérieur à l'indice du guide n . Une pression est exercée à l'arrière du substrat à l'aide d'un piston pneumatique (ou vise micrométrique) afin d'optimiser le gap d'air entre le guide et le prisme. Le faisceau incident converge sur la base du prisme où il est réfléchi avec un angle θ_m (directement lié par la loi de Descartes à l'angle d'incidence externe i_m). Cette

réflexion totale est accompagnée au point de couplage (où le gap d'air est ajusté) d'une onde évanescente qui est couplée dans le guide par effet tunnel optique (figure II.10).

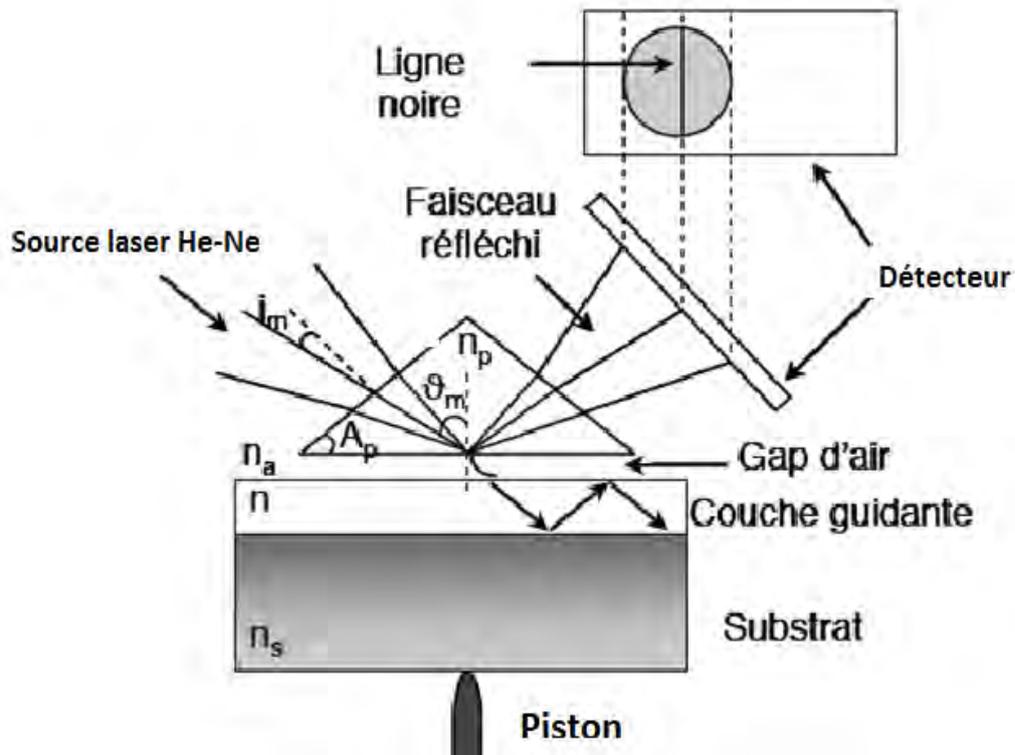


Figure II.10. Couplage optique par prisme.

Ce transfert d'énergie n'aura lieu que si l'accord de phase entre la composante horizontale du vecteur d'onde de l'onde incidente et du mode guidé d'ordre m est satisfait et cela pour certains angles θ_m dits « angles synchrones ». On enregistre alors une intensité nulle du faisceau réfléchi à l'aide d'une photodiode placée devant la face de sortie du prisme. En utilisant la relation de Descartes aux différentes interfaces, on obtient l'équation qui relie l'indice effectif N_m à l'angle d'incidence i_m :

$$N_m = n_p \sin \theta_m = n_p \sin \left[A_p + \arcsin \left(\frac{\sin i_m}{n_p} \right) \right] \quad (\text{II.7})$$

avec :

n_p : indice du prisme

A_p : angle du prisme exprimé en degré

θ_m : angle synchrone du mode d'ordre m

A partir de cette relation on peut déterminer les indices effectifs des modes guidés par simple connaissance des angles d'incidence i_m qui sont facilement mesurables.

Ces indices effectifs seront ensuite utilisés dans les équations de dispersion pour extraire les valeurs des indices et de l'épaisseur.

$$2kd\sqrt{(n^2 - N_m^2)} = 2 \arctan\left(\sqrt{\frac{N_m^2 - n_a^2}{n^2 - N_m^2}}\right) + 2 \arctan\left(\sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n^2 - N_m^2}}\right) + 2m\pi \quad (\text{II.8})$$

m : ordre du mode

d : épaisseur du guide d'indice n

n_s : indice du substrat

n_a : indice d'air

$$2kd\sqrt{(n^2 - N_m^2)} = 2 \arctan\left(\left(\frac{n^2}{n_a^2}\right)\sqrt{\frac{N_m^2 - n_a^2}{n^2 - N_m^2}}\right) + 2 \arctan\left(\left(\frac{n^2}{n_s^2}\right)\sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n^2 - N_m^2}}\right) + 2m\pi \quad (\text{II.9})$$

Le dispositif expérimental de la spectroscopie des lignes noires (m-lines) utilisé dans ce travail est un coupleur à prisme de marque Metricon-Modèle 2010/M. Il comprend essentiellement une source laser He-Ne de longueur d'onde 632.8 nm, un polariseur du faisceau laser (lame $\lambda/2$) permettant d'opérer dans les deux modes optiques TE et TM, et un prisme de couplage ($n_p=2.8639$ (TE) et 2.5822 (TM) à 632.8 nm, et $A_p=44.60^\circ$). Un goniomètre supporte la photodiode et le prisme à la base duquel est plaqué l'échantillon à l'aide d'un piston pneumatique.

II.2.4. Microscopie à force atomique (AFM)

Le principe du microscope à force atomique l'AFM consiste à déplacer une pointe, fixée au bout d'un levier, à la surface d'un échantillon qui peut être conducteur ou non conducteur (figure II.12).

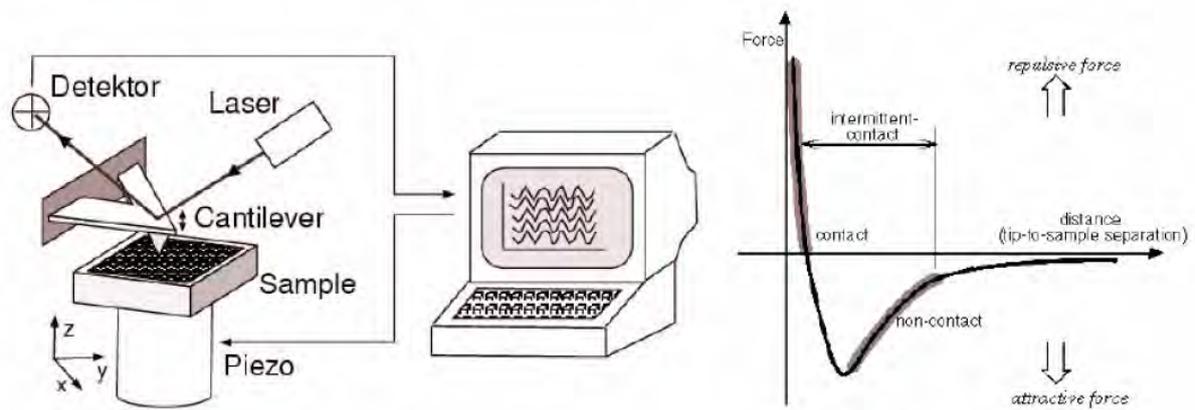
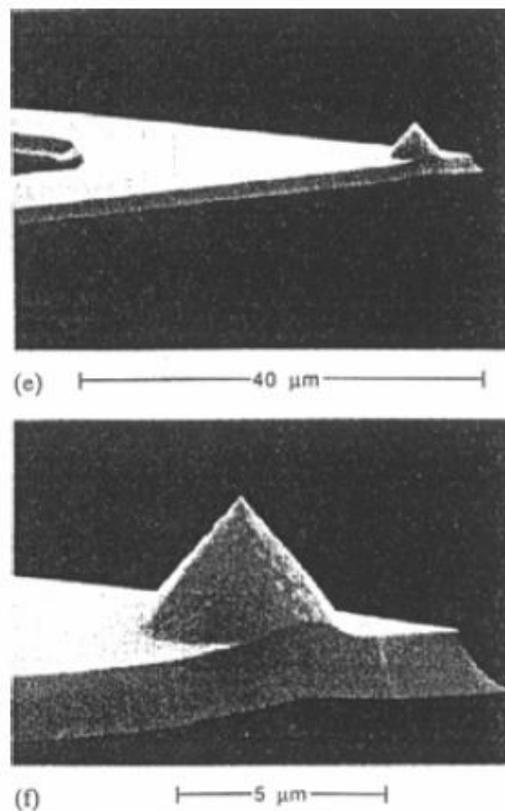


Figure II.11. Schéma de principe d'un AFM.

La déflexion du levier, résultant des forces d'interaction pointe/surface est enregistrée à l'aide d'un laser et d'un détecteur (figure II.11). L'image obtenue par microscopie électronique à balayage MEB d'une pointe AFM est reportée sur la figure II.12. Le rayon en bout de pointe est de l'ordre de 20 à 60 nm alors que la constante de raideur du levier varie de 0.5 à 0.006 N/m. Les forces d'interaction mesurées sont de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-8} N.

Figure II.12. Image d'une pointe AFM fabriquée en Si_3N_4 .

La figure II.11 indique également, selon la distance pointe / surface, le type de force qui s'exerce sur la pointe (attractive ou répulsive). Ces forces peuvent avoir des origines diverses. Il peut s'agir de force de type Van der Waals, de forces magnétiques, électrostatiques ou encore capillaires selon la nature de l'échantillon analysé.

On distingue deux modes d'utilisation de l'AFM et qui sont schématisés sur la figure II.13. Le mode contact (forces répulsives) correspond au cas où la pointe est systématiquement en contact doux avec la surface. Par contact doux, il faut comprendre un contact tel que les forces de contact soient inférieures en norme aux forces de liaison qui existent au sein de l'échantillon. Le mode vibrant utilise une pointe en vibration permanente de telle sorte que la pointe touche l'échantillon uniquement au plus bas de la déflexion. Ce mode permet une résolution latérale meilleure (1 à 5 nm) et permet d'analyser des échantillons mous.

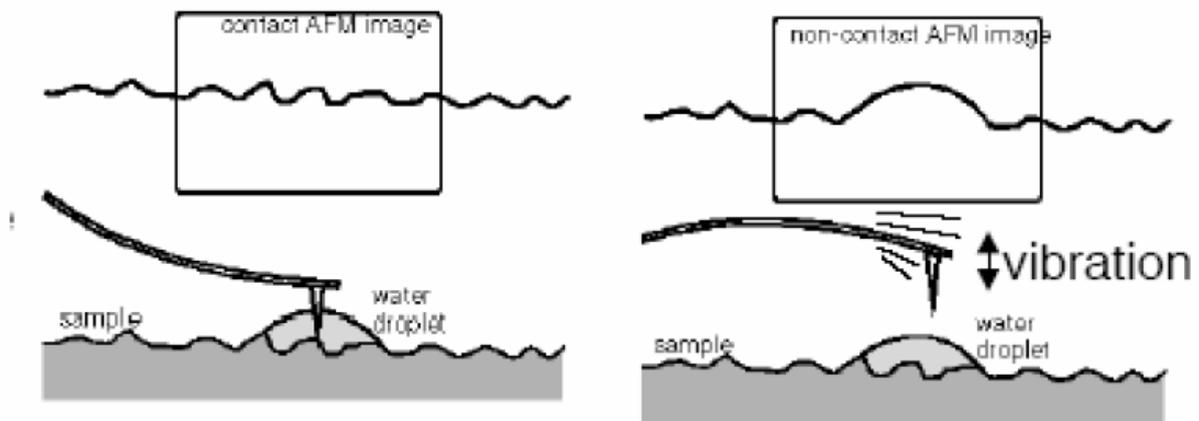


Figure II.13. Mode contact (a) et mode vibratoire (b) en AFM.

La morphologie de surface des couches élaborées a été analysée à l'aide d'un microscope à force atomique (PACIFIC NANOTECHNOLOGY) en mode contact à l'Université de Sétif. La résolution de l'appareil est de $2\mu\text{m}$ en X et Y. Les leviers utilisés sont en nitrure de silicium.

II.2.5. Spectrophotométrie UV-Visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : 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 II.14-a. Il permet de fournir la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine spectral de l'UV-Visible et proche de l'infrarouge (200-1000 nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [94-95].

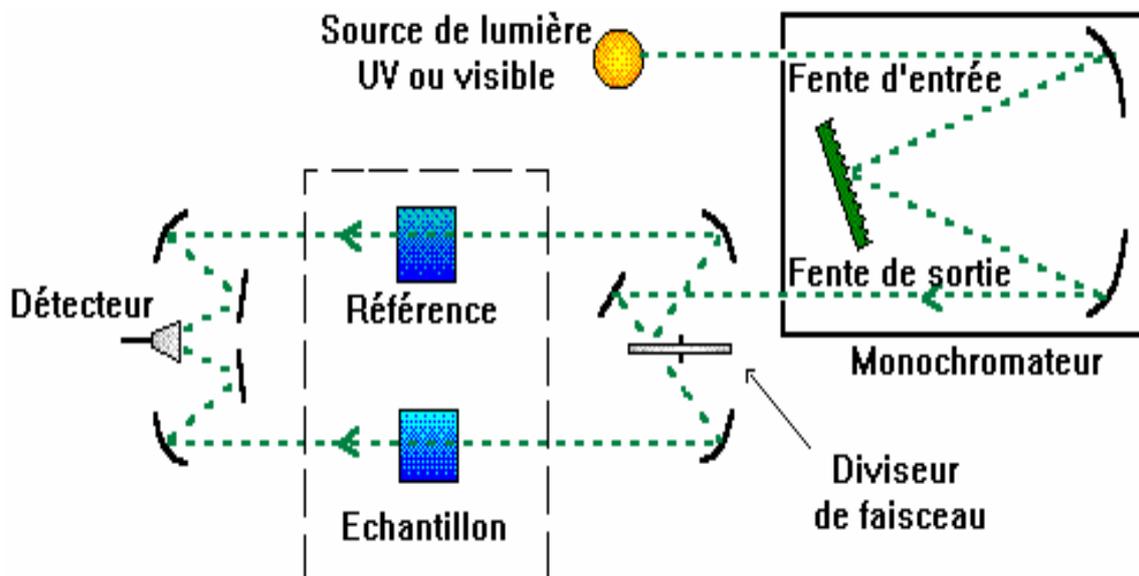


Figure II.14-a. Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

Mesure des propriétés optiques

La caractérisation optique consiste donc à la détermination des principales grandeurs optiques : l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et le coefficient d'extinction, le gap optique et l'énergie d'Urbach [96].

Nous avons utilisé la méthode de Swanepoel [97] qui permet la détermination des constantes optiques à partir des données du spectre de transmission dans le domaine de l'ultraviolet et du visible. Pour cela, nous avons réalisé les mesures à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis de type (UV-3101 PC-SHIMADZU) à double faisceaux, l'un pour la référence (le verre : parce qu'il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral), l'autre pour l'échantillon (le verre + la couche mince). La gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde $\lambda = 200$ à 800 nm avec une résolution de 5 nm.

Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance $T(\%)$ de la couche en fonction de la longueur d'onde λ (nm).

Détermination du coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α et le coefficient d'extinction k du matériau qui la constitue, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement; la loi de Beer [98] :

$$T = e^{-\alpha d}$$

Si on exprime la transmittance T en (%), les coefficients d'absorption et d'extinction sont donnés par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T\%} \right) \quad \boxed{\text{(II.11)}}$$

et

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad \boxed{\text{(II.12)}}$$

où d est l'épaisseur de la couche et T étant la transmittance.

Il faut noter que ce calcul sous-entend que $(1-T)$ est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais elle est réfléchi. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer α pour des épaisseurs de couche très différentes.

Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct, tel que celui du TCO, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [99-100] :

$$\alpha h\nu = A(h\nu E_g)^{1/2}$$

A : constante.

E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$ [eV] : énergie du photon.

En balayant tout le domaine d'énergie, on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie incidente $E=h\nu$ (sachant que : $h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{Å})}$) et on extrapole la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g , (Figure II.14.b) :

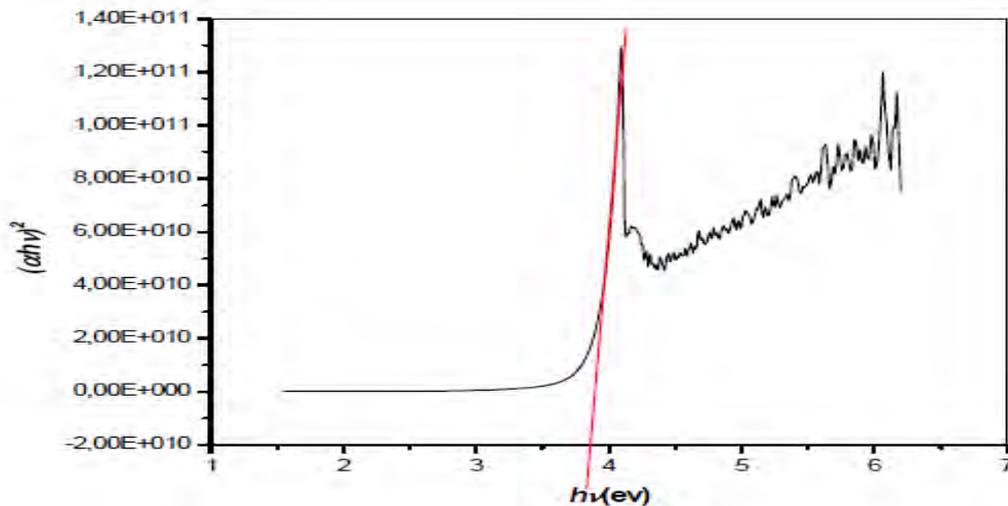


Figure II.14.b. Détermination du gap d'énergie par extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de ZnO.

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach, l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [101]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right)$$

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ (figure II.14.c), on peut accéder à la détermination de la valeur de E_{00} :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}}$$

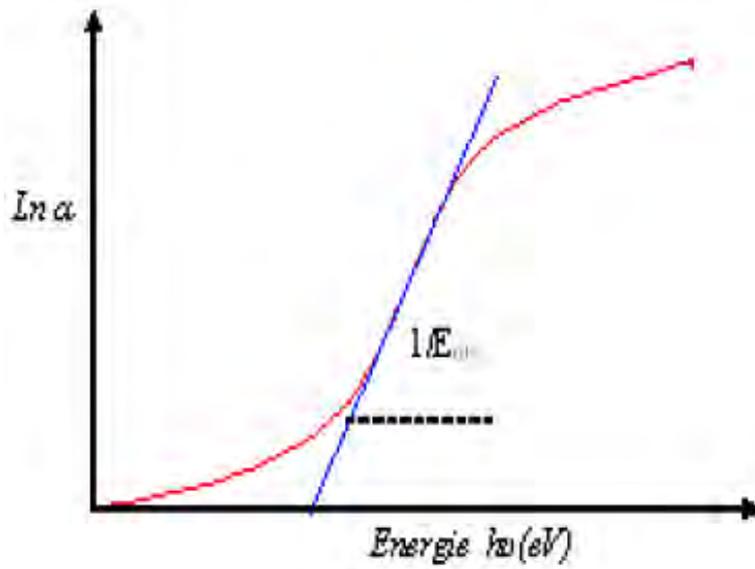


Figure II.14.c. Détermination du désordre par extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$: cas d'une couche mince ZnO.

Chapitre III

Résultats et discussion

Dans ce chapitre nous montrons les principaux résultats expérimentaux, obtenus par les diverses techniques expérimentales mises en œuvre dans le cadre de ce mémoire, relatifs à l'étude des couches minces ZnO et des bicouches TiO₂/ZnO et SnO₂/ZnO. Les différentes caractéristiques physiques déduites de cette étude y sont présentées et commentées.

III.1. Analyse par DRX

III.1.1. ZnO, ZnO/TiO₂, ZnO/SnO₂

Sur la figure III.1 nous présentons un diffractogramme de la couche d'oxyde de zinc ZnO déposée sur un substrat en verre. Un pic de diffraction intense est enregistré pour un angle de diffraction (2θ) égal à $34,45^\circ$. Ce pic correspond aux plans de diffraction (002) de la structure hexagonale wurtzite avec une orientation préférentielle suivant l'axe C.

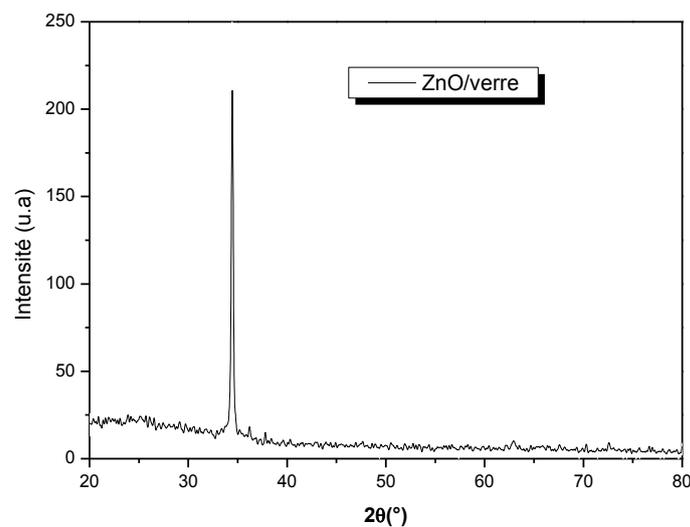


Figure III.1. Spectres de diffraction des rayons X de couches minces ZnO déposées sur un substrat en verre.

Détermination de la taille des grains et des contraintes.

Les spectres de diffraction X nous permettent de déterminer la structure ainsi que la taille des cristallites de l'oxyde de zinc. La taille D est estimée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (002) en utilisant la formule de *Debye-Scherrer* :

$$D(nm) = \frac{0,94.\lambda.180}{\cos\theta.LMH.\pi}$$

Où λ est la longueur d'onde d'excitation (0,154056 nm dans notre cas), θ et LMH sont respectivement l'angle de diffraction de Bragg et la largeur à mi-hauteur (en degré) du pic de diffraction.

Bien que cette méthode ne prenne pas en considération la contribution des contraintes dans la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction utilisé pour le calcul, elle donne une bonne estimation de la taille des cristallites de faible dimension. [102]

La distance inter-réticulaire du réseau d est calculée à partir de la formule suivante :

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

d_{hkl} : la distance inter réticulaire des plans d'indices de Miller h , k et l , et vérifiant la loi de Bragg: $2 d(hkl) \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$

Connaissant d_{hkl} , on peut déterminer le paramètre de la maille c en considérant les plans pour les quels $h=k=0$, $l=2$.

Les contraintes sont calculées à l'aide des relations suivantes:

$$\partial = 2 C_{13} - \left(\frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} \text{ couche}}{C_{33}} \right) e_{zz}$$

$$\text{Avec } C_{33} = \frac{0.99 C_{33}}{(1-e_{zz})^4} \quad \text{et} \quad e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0}$$

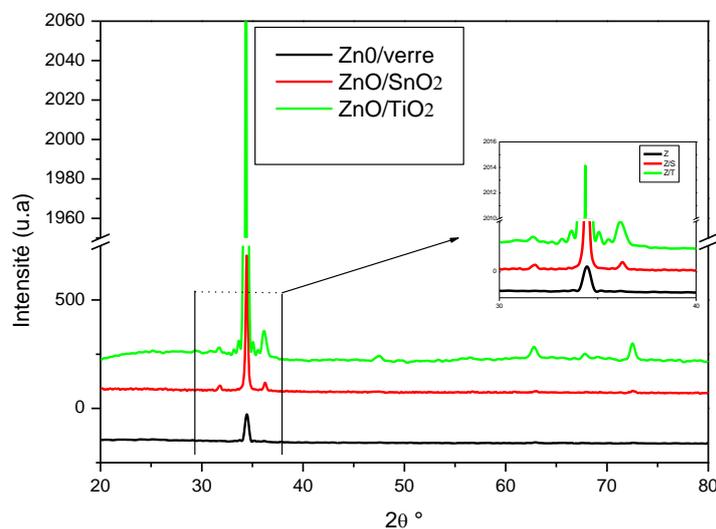
$c_0 = 5.205 \text{ \AA}$ (paramètre de ZnO en absence de contrainte).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.1

Tableau III.1. Paramètres du réseau cristallin du film mince ZnO déposé sur substrat de verre.

Film	2θ (°)	Taille des grains (nm)	Distance inter réticulaire (nm)	Contrainte (GPa)	Paramètre de la maille c (nm)
ZnO	34.45	37	0.26019	0.05157	0.52038

La figure III.2 montre la superposition des spectres DRX des couches ZnO, ZnO/TiO₂ et ZnO/SnO₂, déposées sur un substrat en verre et traitées thermiquement à 500°C pendant deux heures sous air.

**Figure III.2.** Spectres de diffraction des rayons X des couches minces ZnO, ZnO/TiO₂ et ZnO/SnO₂ déposées sur du verre.

Sur les spectres des échantillons ZnO/SnO₂ et ZnO/TiO₂ nous observons également, en plus du pic (002), l'apparition de nouveaux pics de diffraction caractéristiques de l'oxyde de zinc. De plus, aucun pic relatif à TiO₂ et/ou à SnO₂ n'est observé dans les films ZnO/TiO₂ et ZnO/SnO₂. Nous pensons que l'absence des raies DRX associées aux films TiO₂ et SnO₂ est due probablement à la faible épaisseur de ces couches. Les couches ZnO présentent bien une croissance préférentielle suivant l'axe C.

On remarque aussi que l'intensité des pics de diffraction des systèmes ZnO/TiO₂ et ZnO/SnO₂ est plus importante que dans le cas de ZnO déposé directement sur du verre. Ce résultat atteste de l'amélioration de la qualité cristalline des films ZnO

déposés sur TiO₂ et SnO₂, en particulier la bicouche ZnO/TiO₂. Selon la littérature [103-104], l'orientation préférentielle suivant l'axe C est expliquée par le fait que les plans (002) de la structure hexagonal des cristallites de ZnO sont les plus denses et ont une énergie de surface minimale.

Il ressort donc que la microstructure des couches minces d'oxyde de zinc change selon qu'elles sont déposées directement sur un substrat en verre ou à travers des films très minces TiO₂ et SnO₂ (tableau III-2). En effet, les résultats expérimentaux montrent que la cristallinité la plus faible des films (faible valeur de la taille des grains) est obtenue pour le film ZnO/verre, tandis que la meilleure cristallinité est assignée à la bicouche ZnO/TiO₂/verre pour laquelle on note une taille des grains plus importante.

Tableau III.2. Paramètres de la microstructure cristalline des films ZnO en fonction de la nature des substrats.

Film	2θ (°)	Taille des grains (nm)	Distance inter réticulaire (nm)	Contrainte (10 ⁻² GPa)	Paramètre de la maille c (nm)
ZnO/verre	34.45	37	0.26019	5.157	0.52038
ZnO/TiO ₂ (500°C)	34.36	44	0.26085	5.825	0.52170
ZnO/SnO ₂ (500°C)	34.44	40	0.26026	5.180	0.52052

La variation des contraintes, déduites des spectres DRX, exercées dans les films ZnO est tracée sur la figure III.3 pour les trois types d'échantillons. On remarque que la couche ZnO déposée TiO₂ est soumise à des contraintes de dilatation (extensives) le long de l'axe C qui est légèrement supérieure à celles mesurées dans les deux autres échantillons.

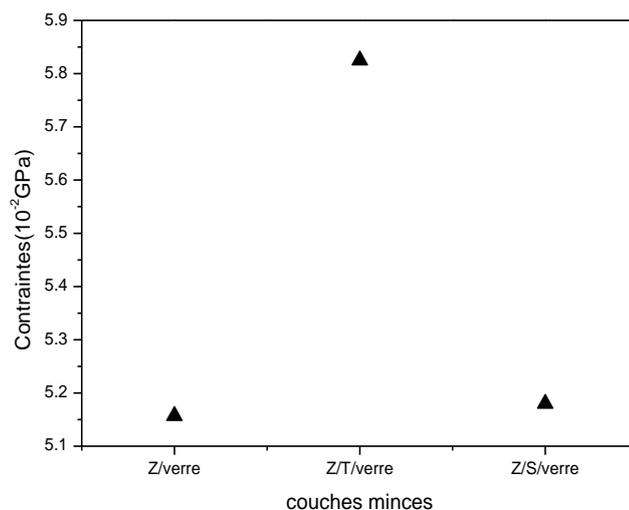


Figure III.3. Contraintes dans les couches ZnO/verre, ZnO/TiO₂/verre et ZnO/SnO₂/verre

III.1.2. Effet du recuit thermique

a. Système ZnO/TiO₂

La figure III.4 montre la superposition des spectres DRX de la bicouche ZnO/TiO₂ avant et après recuit à 500°C pendant deux heures sous air.

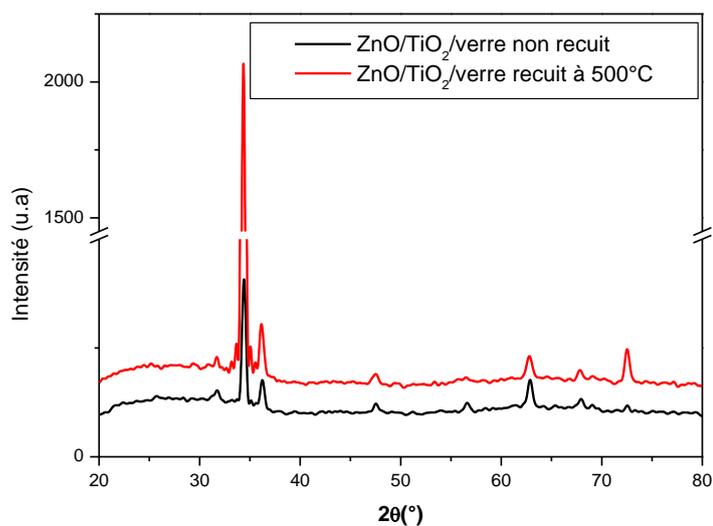


Figure III.4. Spectres de diffraction des rayons X du système ZnO/TiO₂/verre non recuit et recuit à 500 °C pendant 2 heures.

Après le recuit thermique, on remarque que l'intensité des pics associés au film ZnO augmente, ce qui atteste de l'amélioration de la cristallisation du film. Aussi, on constate que le pic le plus intense (002) est déplacé vers les faibles valeurs de l'angle de diffraction, ce qui correspond à une variation des paramètres de maille.

Le tableau III.3 regroupe les données relatives à la microstructure de l'échantillon ZnO/TiO₂/verre non traité et traité thermiquement à 500 °C.

Tableau III.3. Paramètres de la microstructure cristalline de l'échantillon ZnO/TiO₂/verre avant recuit et après recuit à 500°C.

Film	2θ (°)	Taille des grains (nm)	Distance inter réticulaire (nm)	Contrainte (10 ⁻² GPa)	Paramètre de la maille c (nm)
ZnO/TiO ₂ non recuit	34.41	40	0.26048	3.77	0.52096
ZnO/TiO ₂ (500°C)	34.36	44	0.26085	5.82	0.52170

La variation du paramètre c de la maille est associée généralement aux effets des contraintes qui peuvent être causées par [105] :

- le désaccord paramétrique des mailles ZnO et TiO₂,
- la différence entre les coefficients de dilatation thermique de ZnO ($7 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$) et de TiO₂ ($0.32 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$),
- l'incorporation d'atomes ou d'ions dans les sites interstitiels au sein du réseau ZnO.

Les valeurs déduites à partir de la DRX du paramètre c de la maille des films ZnO sont légèrement supérieures à la valeur 0.51948 nm correspondant à l'oxyde ZnO massif polycristallin selon les fiches ASTM.

Les contraintes dans les films ont été estimées à partir des spectres de diffraction des rayons X en exploitant le décalage de la position du pic (002).

b. Système ZnO/SnO₂

Sur la figure III.5 sont présentés les spectres de DRX de l'échantillon ZnO/SnO₂/verre non recuit et recuit à 500°C pendant deux heures sous air. Les courbes montrent une élévation de l'intensité des pics quand l'échantillon subit le

recuit à 500°C, ce qui signifie une certaine amélioration des propriétés cristallographiques.

On note aussi un faible décalage angulaire du pic principal de diffraction (002) vers les grandes valeurs, ce qui correspond à une légère diminution du paramètre c de la maille.

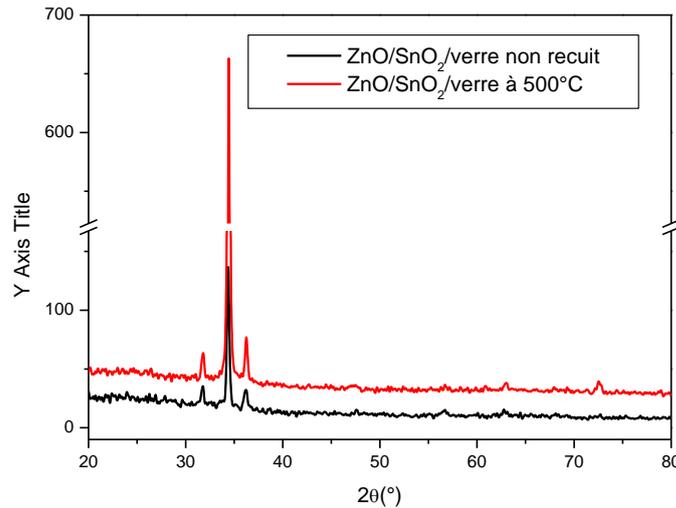


Figure III.5. Spectres de diffraction des rayons X du système ZnO/SnO₂/verre avant recuit et après recuit à 500 °C.

Comme dans le cas du système ZnO/TiO₂/verre, on attribue la réduction du paramètre de maille c de ZnO déposé sur SnO₂/verre à l'existence de contraintes extensives qui agissent le long de l'axe C. La valeur des contraintes baisse légèrement. On remarque aussi une augmentation de la taille des grains de 35 à 40 nm après recuit. Toutes ces données sont regroupées dans le tableau III.4.

Tableau III.4. Paramètres de la microstructure cristalline de l'échantillon ZnO/SnO₂/verre avant recuit et après recuit à 500°C.

Film	2θ (°)	Taille des grains (nm)	Distance inter réticulaire (nm)	Contrainte (10 ⁻² GPa)	Paramètre de la maille c (nm)
ZnO/SnO ₂ non recuit	34.38	35	0.26070	6.685	0.52140
ZnO/SnO ₂ (500°C)	34.44	40	0.26026	5.180	0.52052

Comme dans le cas précédent, l'origine de l'apparition des contraintes peut être liée au désaccord paramétrique des réseaux ZnO et SnO₂, à la différence entre leurs coefficients de dilatation thermique ($7 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ pour ZnO et $-45,1 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ pour SnO₂), et à la présence d'atomes ou d'ions en insertion dans le réseau de ZnO.

III.1.3. Effet de l'atmosphère de recuit

a. Système ZnO/TiO₂

La figure III.4 montre la superposition des spectres DRX des échantillons ZnO/TiO₂/verre recuits à 500 °C pendant deux heures sous air et sous oxygène.

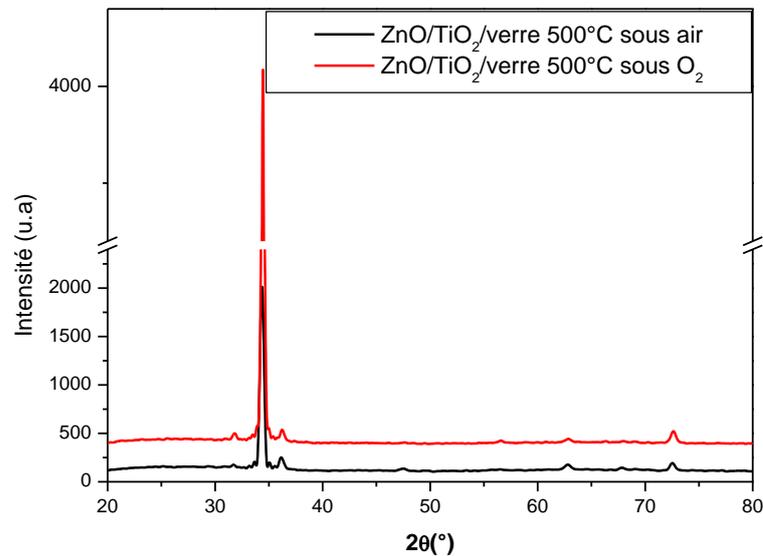


Figure III.6. Spectres de diffraction des rayons X des couches minces ZnO/TiO₂/verre traitées à 500 °C sous air et sous oxygène.

Les résultats d'analyse par DRX montrent que le recuit effectué sous oxygène a pour effet de réduire légèrement la taille des grains, le paramètre de maille c et, donc, les contraintes. Ces dernières restent quand même extensives.

Les valeurs des différents paramètres, déduites à partir de la DRX, sont rassemblées dans le tableau III.5.

Tableau III.5. Paramètres de la microstructure cristalline des échantillons ZnO/TiO₂/verre recuits à 500°C sous air et sous oxygène.

Film	2 θ (°)	Taille des grains (nm)	Distance inter réticulaire (nm)	Contrainte (10 ⁻² GPa)	Paramètre de la maille c (nm)
ZnO/TiO ₂ (500°C sous air)	34.36	44	0.26085	5.82	0.5207
ZnO/TiO ₂ (500°C sous O ₂)	34.43	41	0.26033	5.72	0.5196

D'après ces résultats, on constate que, comparés au recuit à l'air, les effets du recuit sous atmosphère O₂ sur la croissance cristalline des échantillons ZnO/TiO₂/verre existent mais ils sont faibles.

b. Système ZnO/SnO₂

L'étude de l'influence du recuit effectué sous une atmosphère d'oxygène sur la structure cristalline est réalisée aussi dans le cas du système ZnO/SnO₂/verre. Les spectres de diffraction des rayons X enregistrés sur ces échantillons sont montrés dans la figure III.7 et les données obtenues sur la microstructure sont présentées dans le tableau III.6.

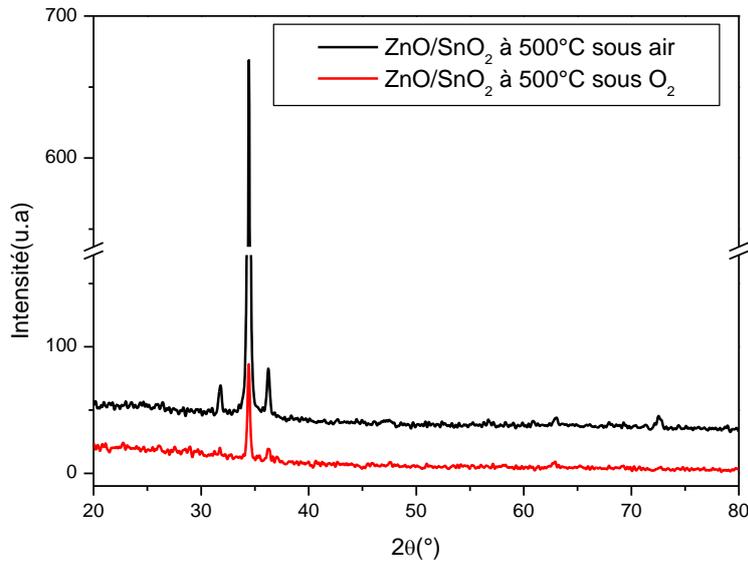


Figure III.7 Spectres de diffraction des rayons X des échantillons ZnO/SnO₂/verre recuits à 500 °C sous air et sous oxygène.

Tableau III.6. Paramètres du réseau d'échantillons ZnO/SnO₂/verre recuits à 500 °C sous air et sous oxygène.

Film	2θ (°)	Taille des grains (nm)	Distance inter réticulaire (nm)	Contrainte (10 ⁻² GPa)	Paramètre de la maille c (nm)
ZnO/SnO ₂ (500°C sous air)	34.44	40	0.26026	5.180	0.52052
ZnO/SnO ₂ (500°C sous O ₂)	34.42	47	0.26041	5.873	0.52082

L'analyse des résultats indique que l'atmosphère d'oxygène appliquée lors du recuit thermique des systèmes ZnO/SnO₂ a pour effet une amélioration relative de la cristallinité.

III.2. Analyse par AFM

En général, la rugosité de surface est un paramètre physique important dont l'influence sur certaines propriétés, notamment optique, peut être non négligeable. C'est pourquoi, on a jugé nécessaire et intéressant d'analyser l'état de surface des

films ZnO déposés respectivement sur TiO₂/verre et sur SnO₂/verre en utilisant la microscopie à force atomique (AFM).

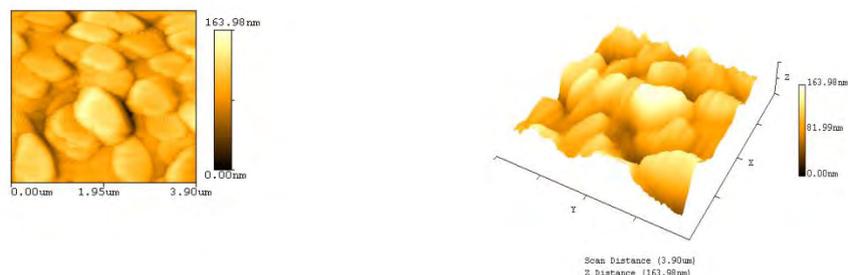
III.2.1. ZnO/verre (Z/V), ZnO/TiO₂/verre (Z/T), ZnO/SnO₂/verre (Z/S)

La figure III.8 montre des observations morphologiques AFM en 2D et 3D des surfaces des couches d'oxyde de zinc ZnO et des couples d'oxydes ZnO/TiO₂, ZnO/SnO₂ déposées sur du verre et recuits à 500 °C sous air pendant deux heures.

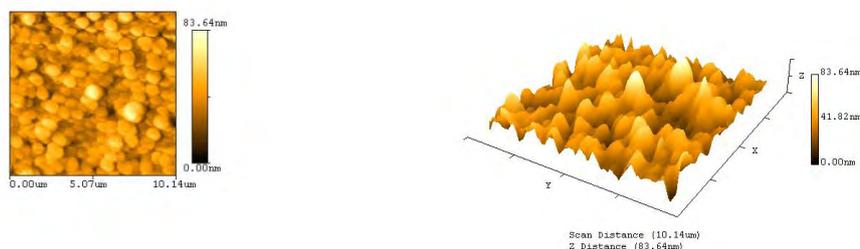
On remarque que la surface des échantillons est homogène.

La mesure de la rugosité de la surface des échantillons nous permet de juger la qualité des couches du point de vue optique.

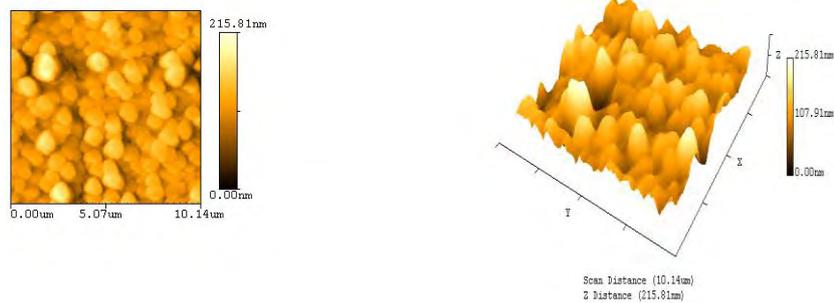
Les photos AFM laissent observer une morphologie de surface caractéristique de structure dense et compacte. Un tel état morphologique prédispose ses matériaux à des utilisations pratiques, efficaces et très intéressantes.



(a)



(b)



(c)

Figure III.8. Images 2D et 3D AFM des films minces ZnO (a), ZnO/TiO₂ (b) et ZnO/SnO₂ (c) déposés sur substrat en verre.

La rugosité Ra de surface des différents échantillons est calculée à partir des images AFM. L'évolution de la rugosité est tracée dans la figure III.9.

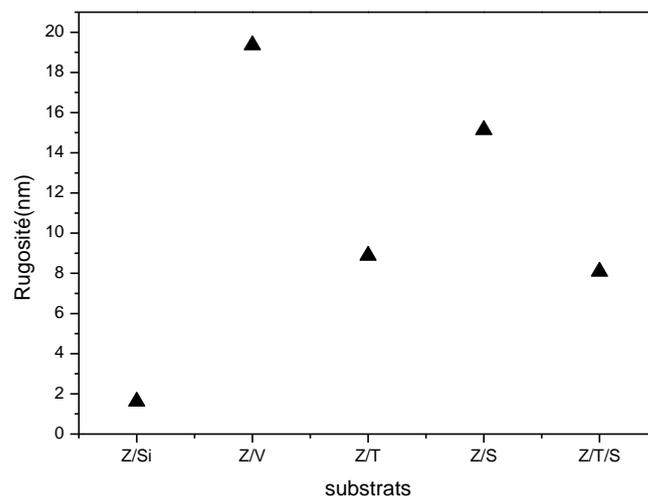


Figure III.9. Evolution de la rugosité des couches minces d'oxyde de zinc déposées sur TiO₂ (Z/T), TiO₂/SnO₂ (Z/T/S) et SnO₂ (Z/S), et sur Si (Z/S).

Les valeurs Ra montrent que la rugosité la plus faible est égale à ~ 9 nm, et elle correspond à la couche ZnO déposée sur TiO₂ (Z/T ou Z/T/S). La surface de la couche ZnO élaborée directement sur le substrat en verre est la plus rugueuse (~ 19 nm). Par contre, dans le cas du dépôt de ZnO réalisé sur SnO₂, la rugosité de surface admet une valeur intermédiaire (~ 15 nm).

Pour mieux mettre en évidence l'influence des couches « polycristallines » TiO₂ et SnO₂, tampon entre ZnO et le substrat de verre, sur l'état de surface des films d'oxyde de zinc, on a jugé utile de procéder à une comparaison avec une couche ZnO déposée sur du silicium monocristallin. La rugosité est très réduite dans cas et elle est égale à ~ 2 nm. Aussi, à titre comparatif, la rugosité de surface de TiO₂ déposé sur du verre est mesurée. Elle est estimée égale à ~ 4 nm, ce qui correspond au cinquième de la valeur de la rugosité de ZnO déposé aussi sur du verre.

L'évolution de la rugosité des différents échantillons est récapitulée dans le tableau III.7 .

Tableau III.7. Valeurs de la rugosité de surface des couches ZnO déposées sur Si-mono, TiO₂, SnO₂, verre

Matériau	Rugosité de surface Ra (nm)
ZnO/Si	1.9
ZnO/TiO ₂ /verre	8.9
ZnO/SnO ₂ /verre	15.1
ZnO/verre	19.4
TiO ₂ /verre	3.9

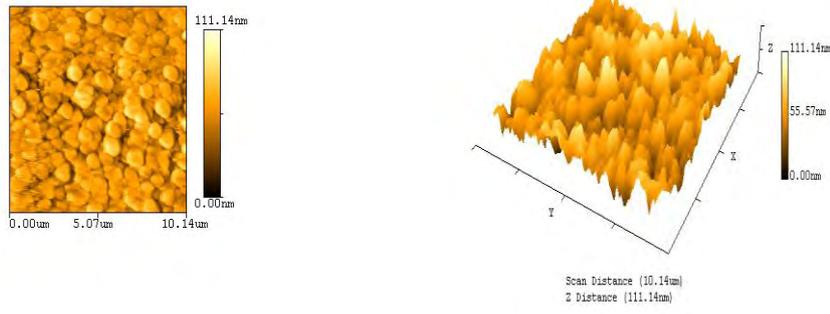
Si on fait abstraction aux conditions expérimentales qui varient sensiblement d'un dépôt à un autre, on s'aperçoit donc que la surface de la bicouche ZnO/TiO₂ est plus lisse que la bicouche ZnO/SnO₂ et la couche ZnO/verre.

Ces résultats sont d'une grande importance vu que les morphologies de surface des couches ZnO ont des applications potentielles en optique et dans l'amélioration du piégeage de la lumière, particulièrement dans le domaine photovoltaïque.

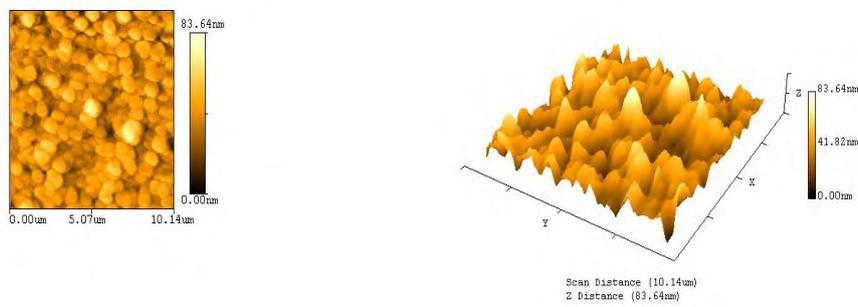
III.2.2. Effet du recuit

La figure III.10 montre des images AFM des couches Z/T, Z/S et Z/T/S déposées à différentes températures.

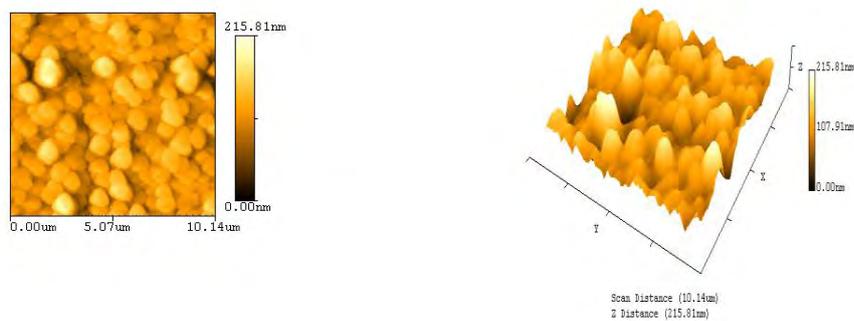
La morphologie des couches montre des structures denses et compactes, ce qui les rend très efficaces pour le piégeage de la lumière.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figure III.10. Images 2D et 3D AFM d'échantillons ZnO/TiO₂ (a) et (b), ZnO/SnO₂ (c) et (d) non recuits et recuits à 500°C.

Les valeurs Ra obtenues sont présentées dans le tableau III.8.

Tableau III.8. Valeurs de la rugosité de surface d'échantillons ZnO/TiO₂ et ZnO/SnO₂ non recuits et recuits à 500°C.

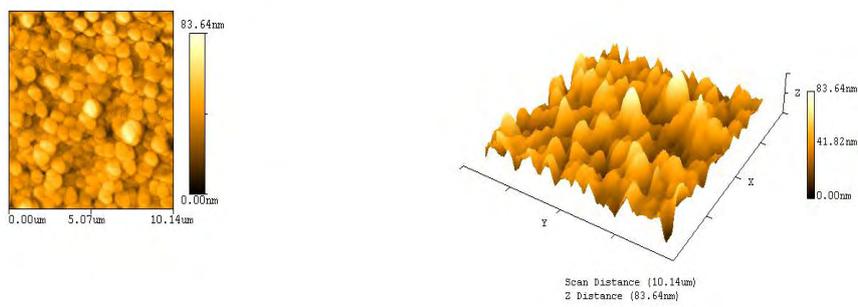
Matériau	Rugosité de surface Ra (nm)
ZnO/TiO ₂ (non recuit)	10.9
ZnO/TiO ₂ (recuit à 500°C)	8.9
ZnO/SnO ₂ (non recuit)	21.1
ZnO/SnO ₂ (recuit à 500°C)	15.1

Les résultats obtenus expérimentalement montrent que la rugosité Ra des échantillons étudiés diminue sous l'effet de l'application d'un recuit thermique à haute température (500 °C). A basse température, les atomes pulvérisés ont une faible énergie et donc leur mobilité est limitée. Par conséquent, ils ne peuvent pas atteindre les sites appropriés, ce explique la rugosité de ces couches à basse température. Avec l'augmentation de la température, les atomes acquièrent assez d'énergie et leur mobilité est améliorée. Ainsi, ils peuvent atteindre facilement plus de sites, ce qui

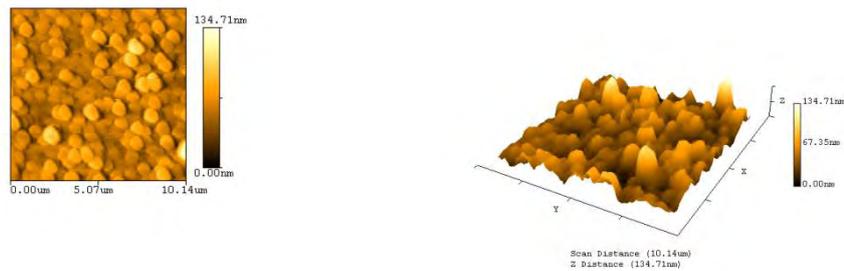
conduit à des structures plus denses et plus lisses avec moins de défauts et une bonne qualité de la surface.

III.2.3. Effet de l'atmosphère de recuit

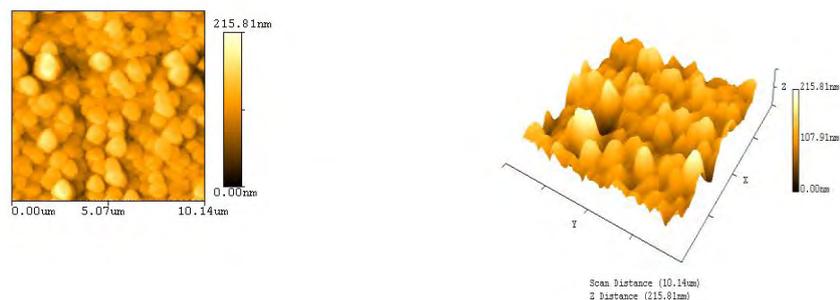
Des images AFM prises sur des échantillons traités thermiquement à 500°C sont présentées sur la figure III.11. Ces images montrent que la surface des échantillons est homogène indépendamment de l'atmosphère du recuit.



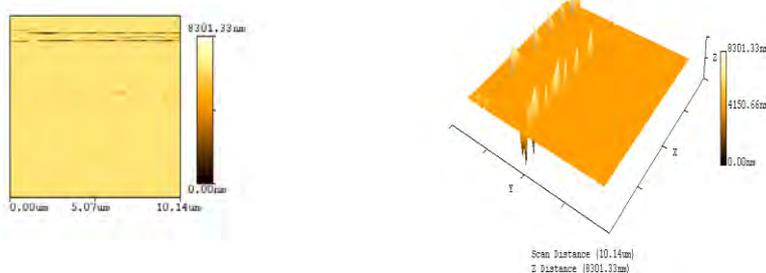
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure III.11. Images 2D et 3D AFM d'échantillons ZnO/TiO₂ (a) et (b), ZnO/SnO₂ (c) et (d) recuits sous air et recuits sous oxygène à 500°C.

Les résultats expérimentaux obtenus sont regroupés dans le tableau III.9.

Tableau III.9. Valeurs de la rugosité de surface d'échantillons ZnO/TiO₂ et ZnO/SnO₂ recuits à 500°C sous air et sous oxygène.

Matériau	Rugosité de surface Ra (nm)
ZnO/TiO ₂ (500°C sous air)	8.9
ZnO/TiO ₂ (500°C sous oxygène)	12.9
ZnO/SnO ₂ (500°C sous air)	15.1
ZnO/SnO ₂ (500°C sous oxygène)	49.3

La rugosité de la bicouche ZnO/SnO₂ traitée à 500 °C sous atmosphère d'oxygène (figure III.11.d) atteint une valeur très élevée égale ~ 49 nm. Cette valeur est presque six fois supérieure à celle correspondant à la bicouche ZnO/TiO₂ (~ 9 nm) traitée à 500 °C sous air. Elle est trois fois supérieure à la rugosité de la même bicouche (ZnO/SnO₂) traitée à l'air.

Bien qu'elle soit relativement faible, l'augmentation de la rugosité de la bicouche ZnO/TiO₂ a lieu aussi (de ~ 9 nm sous air à ~ 13 nm sous oxygène).

En somme, dans le cas du recuit des échantillons effectué sous atmosphère d'oxygène nous observons une augmentation notable de la rugosité. Un tel résultat permet d'affirmer que l'influence de la nature de l'atmosphère du recuit sur la morphologie de la surface des films minces existe et peut être considérable.

Nous ne pouvons spéculer sur les mécanismes de réaction et de diffusion qui sont mis en jeu pour bien comprendre et expliquer les effets de l'oxygène sur la morphologie de la surface des films ZnO chauffés à haute température (500°C). Pour traiter ce problème et élucider ces mécanismes, il conviendrait d'effectuer des analyses de surface au moyen de techniques appropriées telles que la spectroscopie électronique Auger (AES) et la spectroscopie de masse d'ions (SIMS).

III.3. Spectroscopie de transmittance UV-Visible

Les caractérisations optiques ont été basées sur la spectroscopie de transmission dans le domaine spectral UV-Visible. En effet, comme il a été détaillé dans le chapitre précédent, l'exploitation des spectres nous permet de déterminer certaines caractéristiques optiques tels que : le seuil d'absorption optique, le gap d'énergie, l'indice de réfraction.

Nous enregistrons l'évolution de la transmittance T des couches minces soumises à l'étude en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident. La transmittance T est définie comme étant le rapport de l'intensité transmise I à l'intensité incidente I_0 :

$$T = I/I_0 = e^{-\alpha \cdot d}$$

d représente l'épaisseur du film, α est le coefficient d'absorption.

Les courbes $T(\lambda)$ obtenues sont appelées spectres de transmission qui sont composés de deux régions :

- Une région caractérisée par une forte absorption. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des films.
- Une région d'une forte transmittance qui est généralement de l'ordre de 50 à 90 %.

III.3.1. ZnO, ZnO/TiO₂, ZnO/SnO₂

La figure III.12 montre la superposition des spectres de transmission des couches minces ZnO et bicouches ZnO/TiO₂ et ZnO/SnO₂ déposées sur du verre, traitées à 500°C sous air pendant deux heures dans l'intervalle des longueurs d'onde 300 - 800 nm. Les courbes montrent clairement que les films minces d'oxyde de zinc sont transparents dans le domaine optique du visible et opaques dans l'ultra violet. Les trois films sont caractérisés par une transmission moyenne de 45 à 85% dans la région visible du spectre. Il faut noter que la présence des couches minces de TiO₂ et SnO₂ a pour effet de diminuer la transmittance des films ZnO. Par exemple, T varie de $\sim 80\%$ dans la monocouche ZnO à 70% dans les bicouches ZnO/SnO₂ et ZnO/TiO₂. Ce résultat indique que les couches tampon TiO₂ et SnO₂ se manifestent à travers leurs propres absorptions respectives. Pour mieux mettre en évidence l'absorption optique, on a jugé utile d'enregistrer aussi les courbes de la transmittance des films TiO₂ et SnO₂ déposés sur du verre (figure III.12).

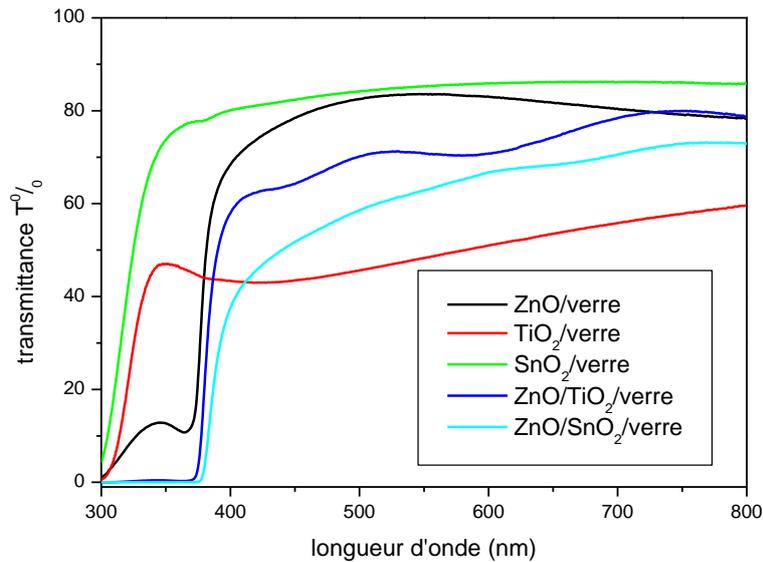


Figure III.12. Spectres de transmission optique des échantillons ZnO , ZnO/TiO₂ et ZnO/SnO₂, TiO₂ et SnO₂, déposés sur un substrat de verre.

On voit que, dans le visible, TiO₂ est le plus absorbant tandis que SnO₂ est le plus transparent. Cependant, la courbe de la transmittance de la bicouche ZnO/TiO₂ se situe légèrement au dessus de celle enregistrée dans la bicouche ZnO/SnO₂. De plus, on voit que les transmittances des bicouches sont enveloppées par les transmittances des couches simples TiO₂ et SnO₂. La comparaison de courbes T montre clairement que la présence de SnO₂ et TiO₂ conduit à une absorption supplémentaire (quelques pourcents) dans le domaine du visible.

Le comportement des courbes T des bicouches dépend aussi de l'homogénéité de la structure et des épaisseurs des couches tampon TiO₂ et SnO₂.

On remarque une chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 nm, ce qui correspond au seuil d'absorption dans l'UV de ZnO suite à la transition électronique entre la bande de valence et la bande de conduction.

Il faut noter que l'apparition d'une bosse dans l'échantillon ZnO/verre est due à la non uniformité de la couche sur les bords des lames de verre.

Aussi, nous observons dans le spectre de transmission optique l'apparition de franges d'interférence (ondulations) avec des minima et des maxima pour des longueurs d'onde données. Les franges sont en général attribuées aux réflexions multiples qui se

produisent au niveau des interfaces (film/film, film/substrat et film/air). Il est bien établi que la présence de telles franges traduit le fait que les couches sont relativement épaisses et lisses à la surface libre. De plus, l'amplitude des oscillations d'interférence augmente avec l'épaisseur des couches déposées.

Il convient de rappeler que la bande interdite du dioxyde d'étain SnO_2 (~ 3.6 eV) est plus large que celle du dioxyde de titane (~ 3.3 eV) et de l'oxyde de zinc (~ 3.2 eV). Ces valeurs expliquent le seuil d'absorption des couches ZnO , TiO_2 et SnO_2 sur les courbes T de la figure III.12.

III.3. 2. Effet du recuit thermique

Comme il a déjà été indiqué dans le premier chapitre I, l'oxyde de zinc présente des propriétés optiques intéressantes en raison de ses nombreuses applications technologiques. On rappelle que les principales grandeurs optiques sont l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et le gap optique.

L'étude porte sur l'influence du recuit thermique sur les caractéristiques optiques des couches déposées sur des substrats de verre. La transmission optique dans le domaine spectral UV-visible constitue une caractéristique importante qui permet d'évaluer la qualité des couches déposées. Elle doit être maximale dans le visible.

a. Système ZnO/TiO_2

La figure III.12 présente les spectres de la transmittance optique des bicouches $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{verre}$ enregistrés avant recuit et après recuit à 500°C sous air pendant deux heures.

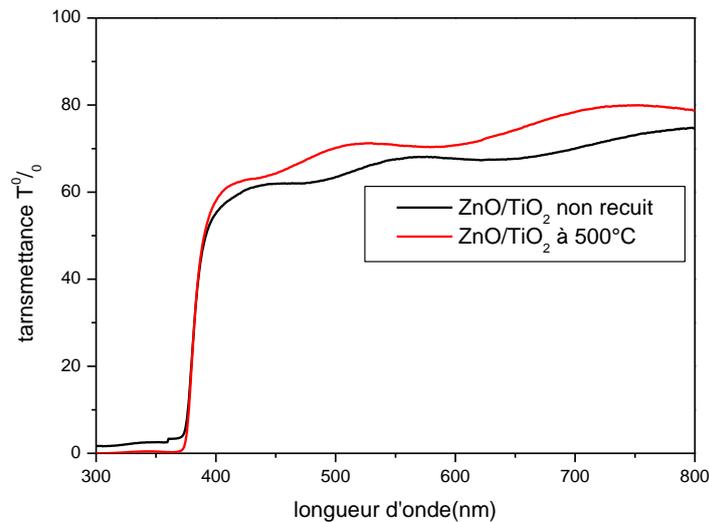


Figure III.13. Spectres de transmission d'échantillons ZnO/TiO₂/verre non recuits et recuits à 500°C.

Il est facile de constater que l'allure générale des spectres d'absorption optique du système ZnO/TiO₂ est la même aussi bien avant qu'après recuit thermique. Les courbes montrent que les films minces du couple d'oxydes ZnO/TiO₂ sont transparents dans le visible et opaques dans l'ultra violet. Les films sont aussi caractérisés par une transmission moyenne de 60 à 77% dans la région visible du spectre. Cependant, la transmittance des films minces ZnO/TiO₂ s'accroît de quelques pourcents sous l'effet du recuit thermique.

b. Système ZnO/SnO₂

Sur la figure III.13 nous reportons les spectres de transmittance obtenus sur les bicouches ZnO/SnO₂ déposées sur un substrat de verre, avant recuit et après recuit à 500°C pendant deux heures sous air.

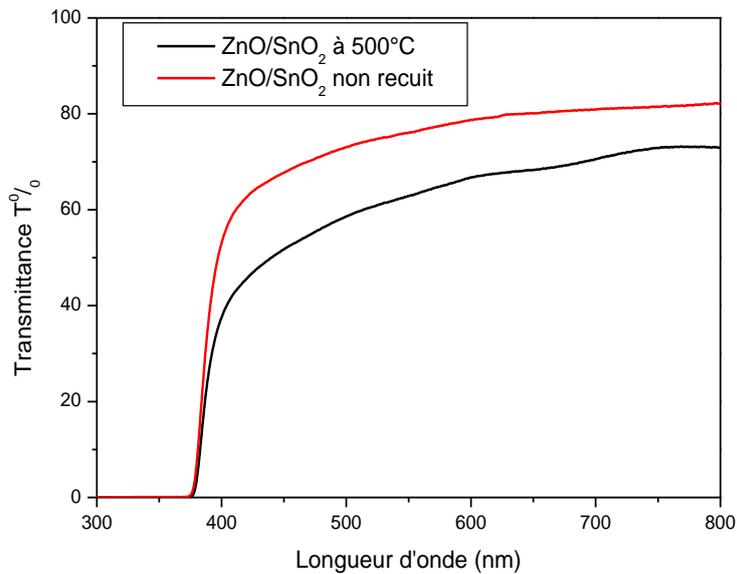


Figure III.14. Spectres de transmission des bicouches minces ZnO/SnO₂/verre avant recuit et après recuit à 500°C.

Contrairement au cas du système ZnO/TiO₂, la transmittance optique de la bicouche ZnO/SnO₂, évidemment dans la région visible du spectre, est plus importante avant recuit (~ 80 - 60%) comparée à la transmittance obtenue après recuit thermique (~ 70 - 50%). Cette réduction de la transmittance laisse supposer que la concentration des électrons libres qui absorbent la lumière dans ZnO/SnO₂ recuit augmente à cause probablement de la diminution du taux de recombinaison de ces électrons sous l'effet du traitement thermique.

III.3.3. Effet de l'atmosphère de recuit

a. Système ZnO/TiO₂

Les spectres de transmittance optique du couple d'oxydes ZnO/TiO₂/verre traité à 500 °C pendant deux heures sous air et sous atmosphère d'oxygène sont tracés sur la figure III.15.

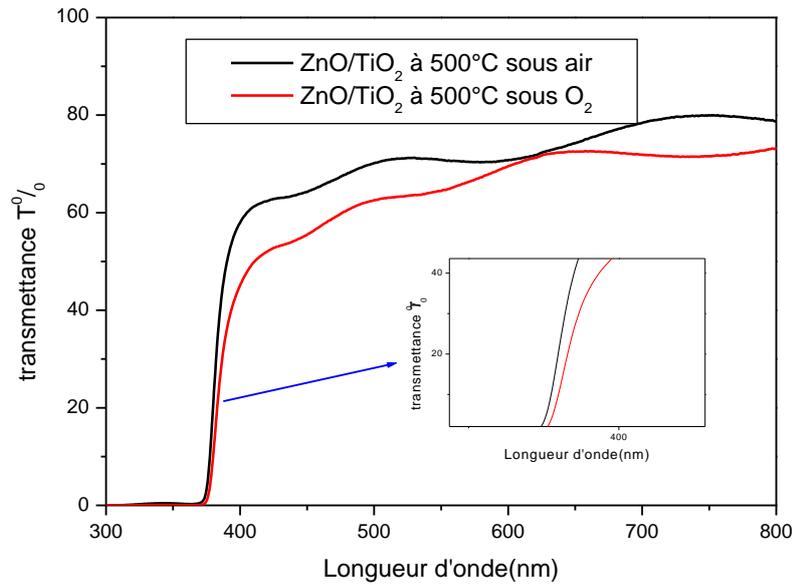


Figure III.15. Spectres de transmittance optique de la bicouche ZnO/TiO₂ traitée à 500 °C sous air et sous atmosphère d'oxygène.

La transmittance moyenne dans le domaine du visible montre l'existence de quelques ondulations et elle possède la même allure pour les deux cas. Les valeurs de T varient entre environ 50 et 80%.

A partir de ces spectres, nous constatons aussi que le recuit sous oxygène favorise légèrement l'absorbance de ZnO/TiO₂ du côté proche UV.

b. Système ZnO/SnO₂

Les courbes de la figure III.16 montre l'influence de l'atmosphère du recuit sur la transmittance optique de l'échantillon ZnO/SnO₂.

La transmittance moyenne dans la région du visible varie entre 45 et 80% pour les deux cas. L'effet de l'atmosphère d'oxygène durant le recuit n'est pas négligeable puisque on voit à l'évidence l'accroissement de T d'environ 20% dans ce cas.

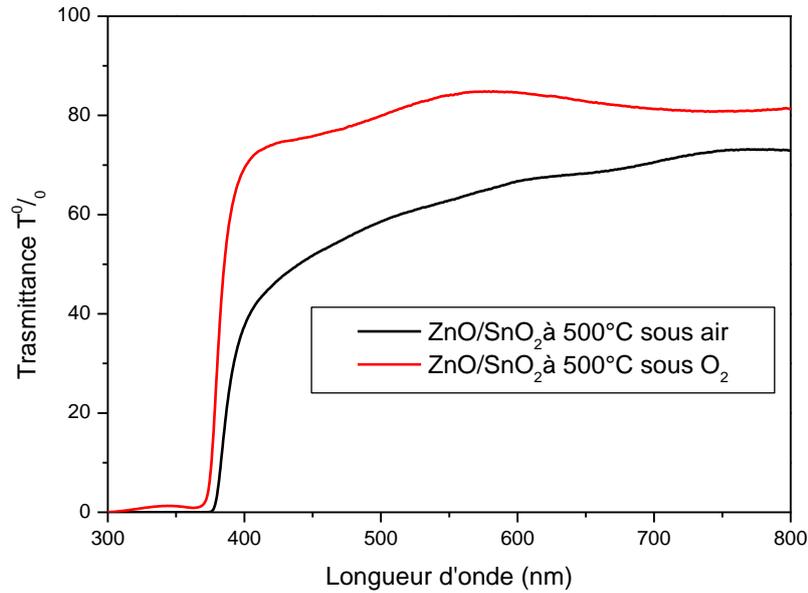


Figure III.16. Spectres de la transmittance optique de l'échantillon ZnO/SnO₂/verre enregistrés après des recuits effectués à l'air et sous atmosphère d'oxygène.

Mesures du gap

Dans la région de forte absorption, les variations du coefficient d'absorption α sont reliées au gap du matériau par la relation:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^m$$

Dans cette formule, B est une constante et m est un coefficient qui dépend du type de transition entre la bande de valence et la bande de conduction. Les valeurs de m permises sont 1/2 pour une transition directe autorisée, 2 pour une transition indirecte autorisée. D'après les calculs de structure électronique, ZnO possède un gap direct de 3.3eV, donc $m = 1/2$. En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $E=h\nu$, la courbe doit donc présenter une partie linéaire et l'extrapolation cette portion de la droite pour $\alpha = 0$ donne la valeur du gap optique du matériau.

Les figures III.17-19 présentent les spectres donnant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des échantillons ZnO, ZnO/TiO₂ et ZnO/SnO₂ déposés sur du verre, non recuits et recuits sous air et sous oxygène à 500°C pendant deux heures.

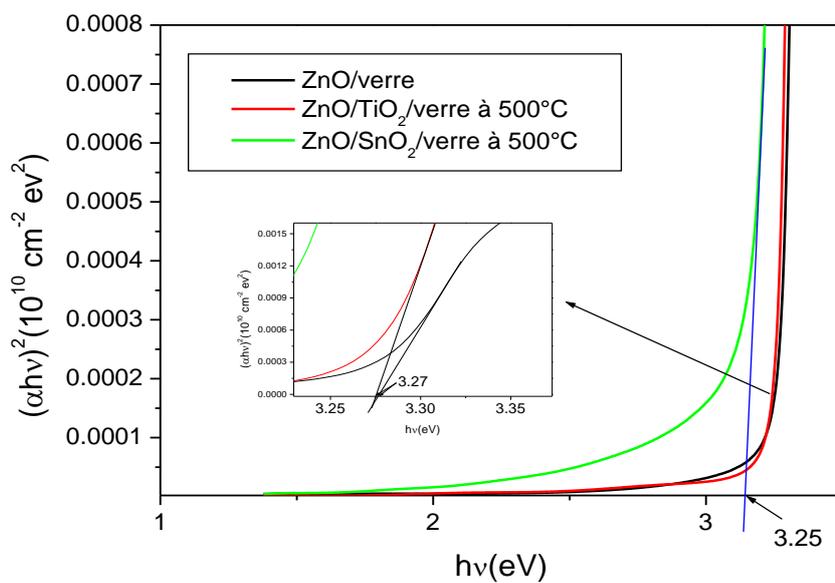


Figure III.17. Détermination du gap optique de ZnO déposé sur du verre, TiO₂ et SnO₂, et recuit à 500 °C.

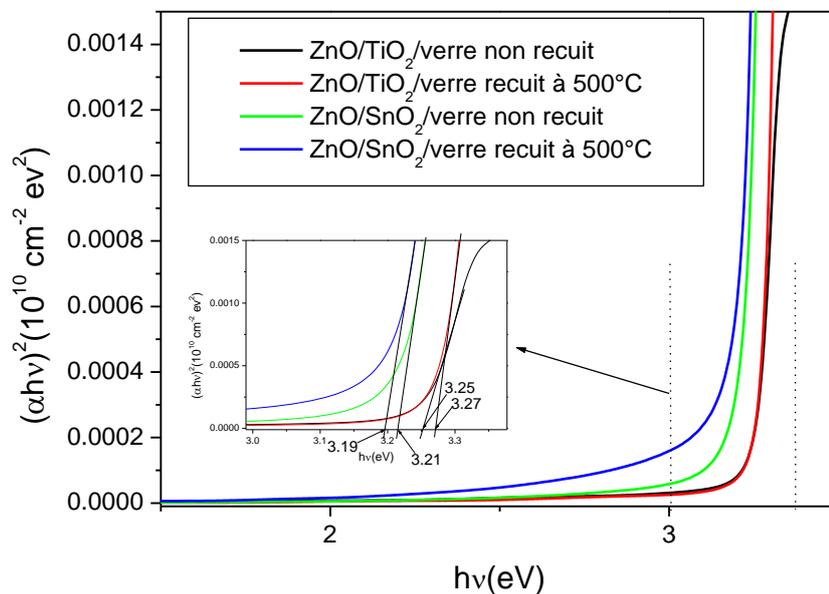


Figure III.18. Détermination du gap optique de ZnO déposé sur du verre, TiO₂ et SnO₂, non recuit et recuit à 500 °C sous air.

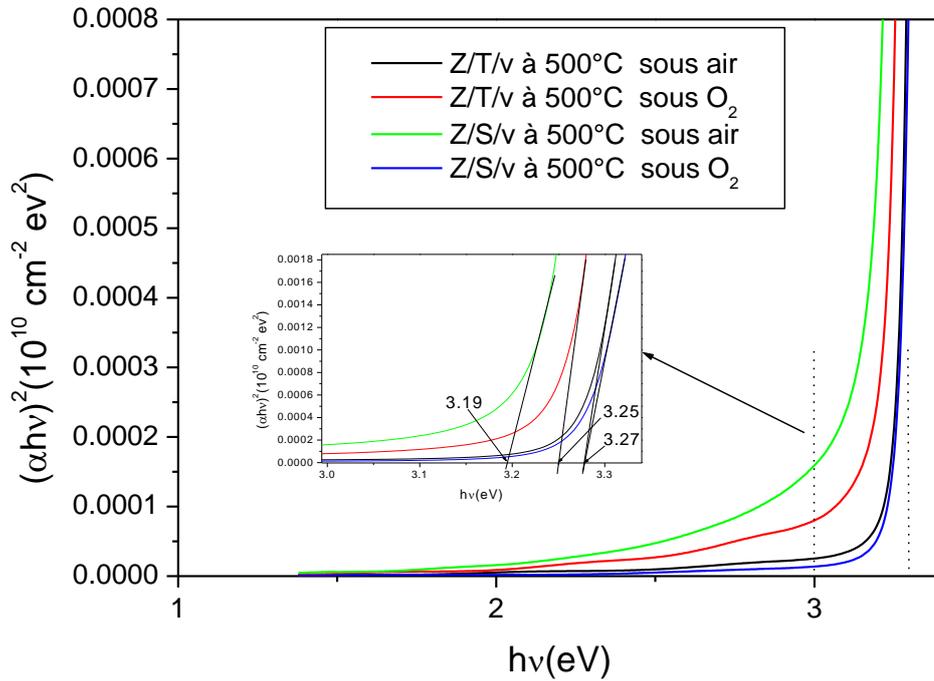


Figure III.19. Détermination du gap optique de ZnO déposé sur du verre, TiO₂ et SnO₂, recuit à 500 °C sous air et sous atmosphère d'oxygène.

Pour les films ZnO, ZnO/TiO₂ et ZnO/SnO₂ déposés sur du verre et recuits à 500 °C pendant deux heures sous air, les valeurs du gap optique, déduites par extrapolation des courbes de transmittance, semblent variées de 3.27 eV pour ZnO et ZnO/TiO₂ à 3.19 eV pour ZnO/SnO₂ (tableau III.9).

Tableau III.9. Valeurs du gap optique obtenues pour les différents échantillons.

Films	ZnO/TiO ₂ non recuit	ZnO/TiO ₂ (500°C sous air)	ZnO/TiO ₂ (500°C sous O ₂)	ZnO/ verre	ZnO/SnO ₂ non recuit	ZnO/SnO ₂ (500°C sous air)	ZnO/SnO ₂ (500°C sous O ₂)
Eg (ev)	3.25	3.27	3.25	3.27	3.21	3.19	3.27
D (nm)	40	44	41	37	35	40	47

Nous constatons que la valeur du gap du film ZnO déposé sur du verre ou sur un film TiO₂ est très proche de la valeur du gap optique intrinsèque de ZnO qui est 3,25 eV [106].

Cependant, nous trouvons difficile d'expliquer la baisse du gap optique dans le cas de ZnO sur SnO₂ (3.19 eV), vu que les résultats de l'étude des différents échantillons par DRX et AFM ne semblent pas montrer des différences qui permettraient d'avancer des arguments crédibles. La valeur 3.19 eV reste tout même caractéristique du gap de ZnO qui est compris entre 3.20 et 3.30 eV, voire 3.40 eV dans certaines conditions. Selon B.N. Pawar et al. [B.N. Pawar, S.R. Jadkar and M.G. Takwal. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 91, 2007, P.258 , une diminution du gap optique de ZnO peut éventuellement résulter de l'occupation de sites interstitiels par des atomes Zn qui sont les principaux donneurs dans ZnO.

Nous pensons aussi que la détermination du gap par extrapolation de courbes de transmittance optique est toujours entachée d'une certaine erreur qui varie d'une expérience à une autre, et que cette erreur pourrait dans une certaine mesure expliquer ce décalage.

Il est intéressant de remarquer que le recuit de la bicouche ZnO/SnO₂ sous atmosphère d'oxygène conduit à une élévation du gap (3.27 eV). L'apport de l'oxygène dans le réseau de ZnO devrait en principe améliorer la stœchiométrie en oxygène de la maille ZnO et, donc, conduire à un gap proche du cas de ZnO intrinsèque .

III.4. Ellipsomètre spectroscopique-UVISEL

Détermination des indices optiques n et k

Les propriétés optiques de tout milieu peuvent être décrites par l'indice optique complexe N :

$$N = n + ik$$

La partie réelle n est l'indice de réfraction, c'est-à-dire le rapport entre la vitesse c de propagation de la lumière dans le vide et la vitesse v dans le milieu étudié ($n=c/v$). La partie imaginaire k est le coefficient d'extinction et traduit l'absorption du rayonnement par le matériau. Il est lié au coefficient d'absorption α , pour une longueur d'onde λ donnée, par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

L'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k pour les différents échantillons ZnO sont mesurés par ellipsométrie spectroscopique.

Il convient de rappeler que, dans le domaine du spectre visible, les valeurs des indices de réfraction de l'oxyde zinc, du dioxyde de titane et du dioxyde d'étain massifs avoisinent 2.2, 2.5 et 1.6 respectivement. En couches minces, les valeurs n diminuent légèrement et elles dépendent des procédés d'élaboration des couches.

La figure III.20 montre les spectres de la variation des valeurs de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k en fonction de la longueur d'onde enregistrés dans l'échantillon ZnO/verre. Il faut rappeler que la détermination des courbes $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ est opérée dans l'approximation du modèle semi-infini.

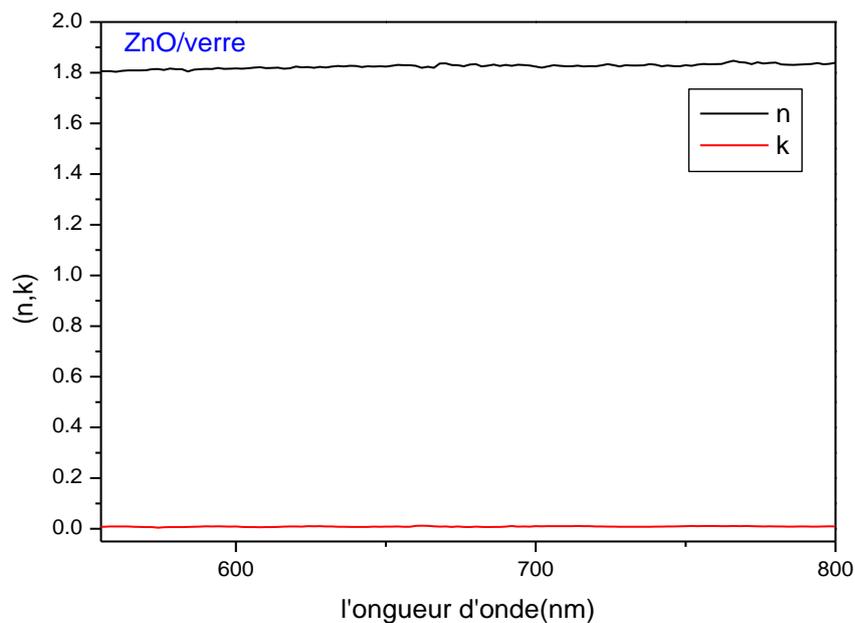


Figure III.20. Variations spectrales de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k du film ZnO déposé sur du verre.

On voit clairement que n ne varie pratiquement pas, ou varie très peu, dans toute la gamme du visible. Sa valeur est égale à ~ 1.8 et elle est en bon accord avec les données publiées dans la littérature. Il est bien établi que plus la densification d'une

couche d'un matériau s'améliore, plus la valeur de son indice de réfraction est proche de celle du même matériau massif [M.M. Abdelaziz, I.S. Yahia, L.A. Wahab, M. Fadel, M.A. Afifi, Appl. Surf. Sci., 252 (2006)8163-8170 .

L'allure de la courbe spectrale du coefficient d'extinction k est identique à celle de l'indice de réfraction n (figure III.20). Une faible valeur de k qui varie légèrement atteste donc d'un coefficient d'absorption faible et une transmission optique forte dans tout le domaine du visible. Ce résultat est en parfaite corrélation avec la courbe de la transmittance (figure III.12).

Les variations spectrales de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k de la bicouche ZnO/TiO₂, déposée sur du verre et recuite à 500°C pendant deux heures à l'air, sont tracées sur la figure III.21. Les spectres sont enregistrés dans le même domaine spectral que précédemment.

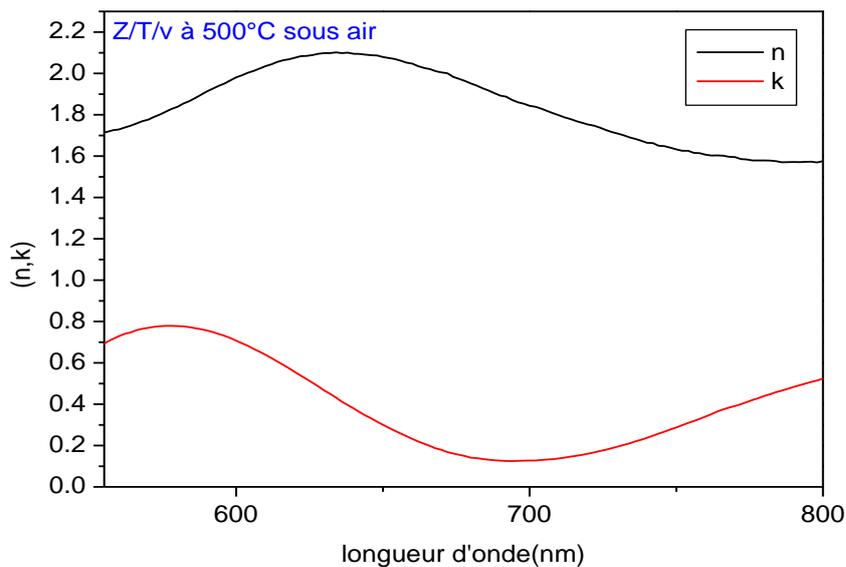


Figure III.21. Variations spectrales de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k de la bicouche ZnO/TiO₂ déposée sur du verre, recuite à 500°C pendant deux heures à l'air.

Comme on peut facilement le constater, n et k ne sont constants dans le domaine considéré. n présente un maximum (~ 2.1) pour la longueur d'onde ~ 630 nm. Par contre, le coefficient d'extinction k admet une valeur minimale correspondant à la longueur d'onde ~ 700 nm et passe par un maximum à ~ 580 nm. L'allure de la courbe de

variation de k , traduisant l'absorption optique, est en bonne corrélation avec la variation spectrale de la transmission optique relative à cet échantillon (figure III.10). En effet, la transmittance est minimale à ~ 580 nm et elle est maximale à ~ 700 nm. Nous pouvons donc conclure que dans le modèle semi-infini adapté dans l'exploitation des analyses de l'ellipsométrie spectroscopique, la couche mince qui est supportée par le substrat représente en réalité constituée de deux couches minces juxtaposées ZnO et TiO₂. Les constantes optiques déduites sont associées à ces deux couches. La courbe de transmittance $T(\lambda)$ relative à la bicouche ZnO/TiO₂ est intermédiaire entre les courbes $T(\lambda)$ de ZnO et de TiO₂ (figure III.12).

Les variations spectrales de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k de la bicouche ZnO/SnO₂ déposée sur du verre, recuite à 500°C pendant deux heures à l'air et sous atmosphère d'oxygène sont données par les figures III.22 et III.23.

Une analyse analogue aux deux précédentes études concernant ZnO et ZnO/TiO₂ permet de corroborer les variations de n et k et la transmittance optique dans le cas de la bicouche ZnO/SnO₂. La valeur maximale de n est ~ 1.8 et elle est caractéristique du film ZnO étant donné que l'indice de réfraction de SnO₂ est plus faible que cette valeur. Aussi, le minimum du coefficient d'extinction, c'est-à-dire le minimum d'absorption, pour la longueur d'onde $\lambda \sim 800$ nm correspond justement au maximum de transmittance. k passe par un maximum à ~ 650 nm qui se traduit par un minimum dans la courbe de transmission optique (figure III.12).

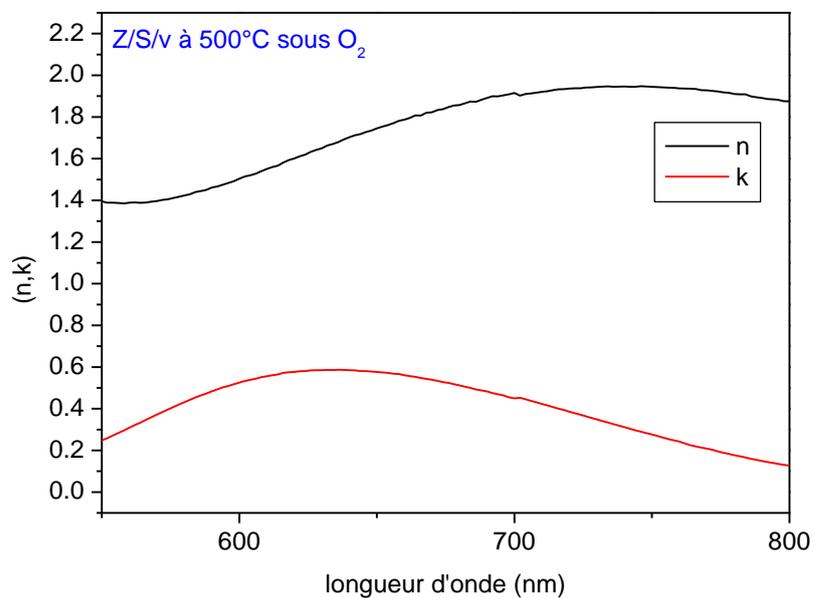
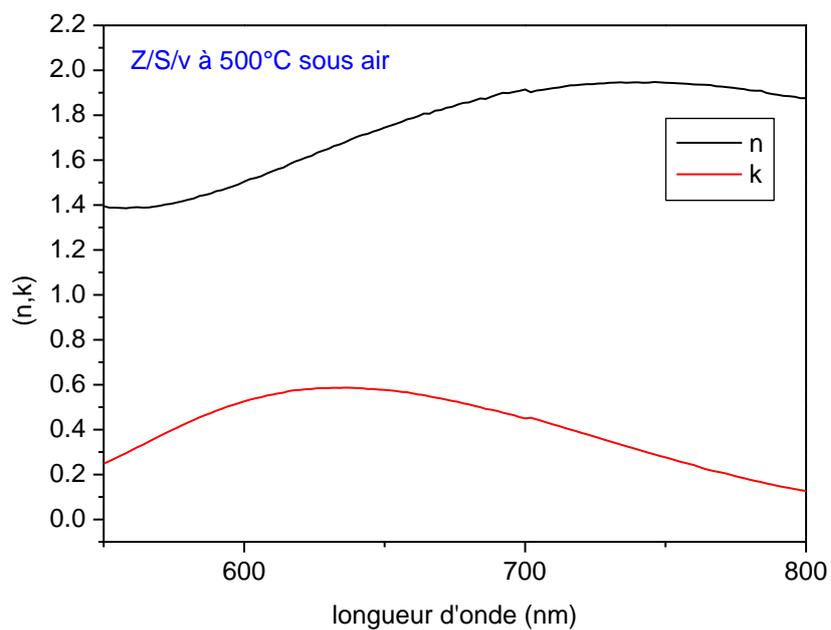


Figure III.22. Variations spectrales de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k de la bicouche ZnO/SnO₂ déposée sur du verre, recuite à 500°C pendant deux heures à l'air et sous atmosphère d'oxygène.

La transmittance optique dans le visible de la bicouche ZnO/SnO₂ est inférieure aux transmittances mesurées séparément dans les monocouches SnO₂ et ZnO (figure III.10). La variation du coefficient d'extinction de ZnO/SnO₂ est bien compatible avec le comportement de sa transmittance. Nous estimons que le fait que la transmission soit plus faible pourrait être attribuée à l'épaisseur de SnO₂ par rapport à celle de ZnO.

Les valeurs de l'indice de réfraction n de ZnO, ZnO/TiO₂ et ZnO/SnO₂, déduites pour la longueur d'onde $\lambda=633$ nm, sont regroupées dans le tableau III.10. Nous remarquons que pour les bicouches ZnO/TiO₂ et ZnO/SnO₂, la valeur de l'indice de réfraction est comprise entre l'indice de la première couche et l'indice de la deuxième couche.

Cela veut dire que n mesuré dans les bicouches ZnO/TiO₂ et ZnO/SnO₂ est caractérisé par des valeurs intermédiaires entre celles de TiO₂ et ZnO pour ZnO/TiO₂ et entre celles de ZnO et SnO₂ pour ZnO/SnO₂ (tableau III.10).

Tableau III.10. Valeurs des indices de réfraction de ZnO, ZnO/TiO₂ et ZnO/SnO₂ obtenues à $\lambda=633$ nm.

Couches	ZnO/TiO ₂ (500°C sous air)	ZnO/verre	ZnO/SnO ₂ (500°C sous air)	ZnO/SnO ₂ (500°C sous O ₂)
Indice de réfraction	2.1	1.8	1.6	1.7

III.5. Mesures des modes optiques guidés

Le principe de la mesure des modes optiques guidés consiste à coupler un faisceau laser dans la couche mince par l'intermédiaire du prisme qui est placé à proximité de la surface du guide. La couche est supportée par un substrat d'indice de réfraction n_s . L'indice de réfraction n_p du prisme est supérieur à l'indice n_c de la couche. L'optimisation du gap d'air d'indice n_0 (~ 1) entre la couche et le prisme est

une condition expérimentale primordiale pour réaliser le couplage optique (point de couplage).

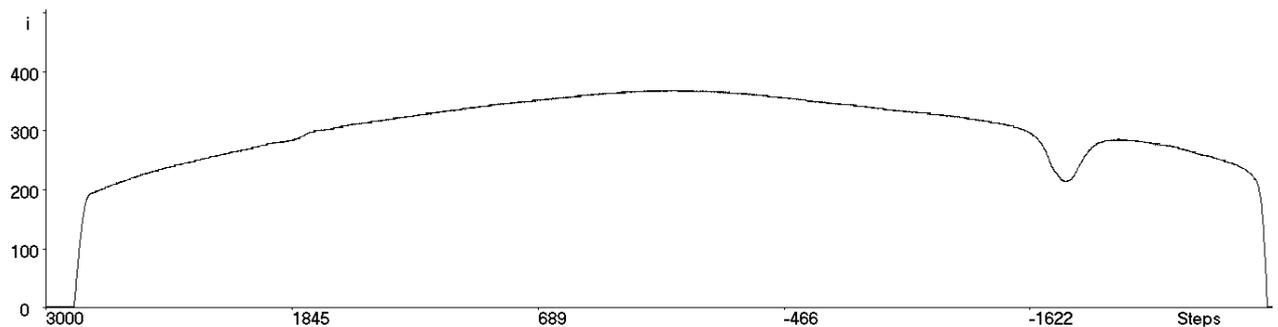
La couche peut guider l'onde lumineuse si son indice de réfraction n_c satisfait la condition suivante : $n_o < n_c$ et $n_s < n_c$.

Cette condition n'est pas réalisée dans la bicouche ZnO/TiO₂ et, par conséquent, le couplage optique n'y a pas lieu.

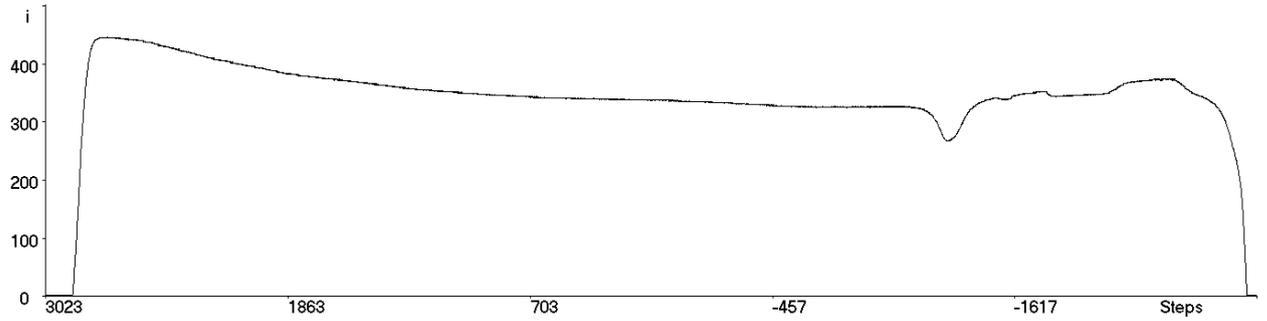
Dans le cas de la bicouche ZnO/SnO₂, la condition sur les indices de réfraction est en principe vérifiée. Malheureusement, nous n'avons pas pu établir expérimentalement le couplage optique après plusieurs tentatives de manipulation.

Le guidage optique est possible pour le film ZnO déposé sur du verre dont la valeur de son indice de réfraction n_s est ~ 1.5 et qui est évidemment inférieure à celle de l'indice relatif à ZnO (~ 1.8). Le couplage optique s'est avéré plus simple à établir dans le cas de cet échantillon ZnO/verre.

Les mesures de couplage optique par prisme, effectuées sur le film ZnO/verre, sont reportées sur la figure III.23. Il est évident que les résultats obtenus révèlent l'excitation uniquement des monomodes TE₀ et TM₀ correspondant à la polarisation électrique (transversale) et à la polarisation magnétique (parallèle) respectivement.



(a)



(b)

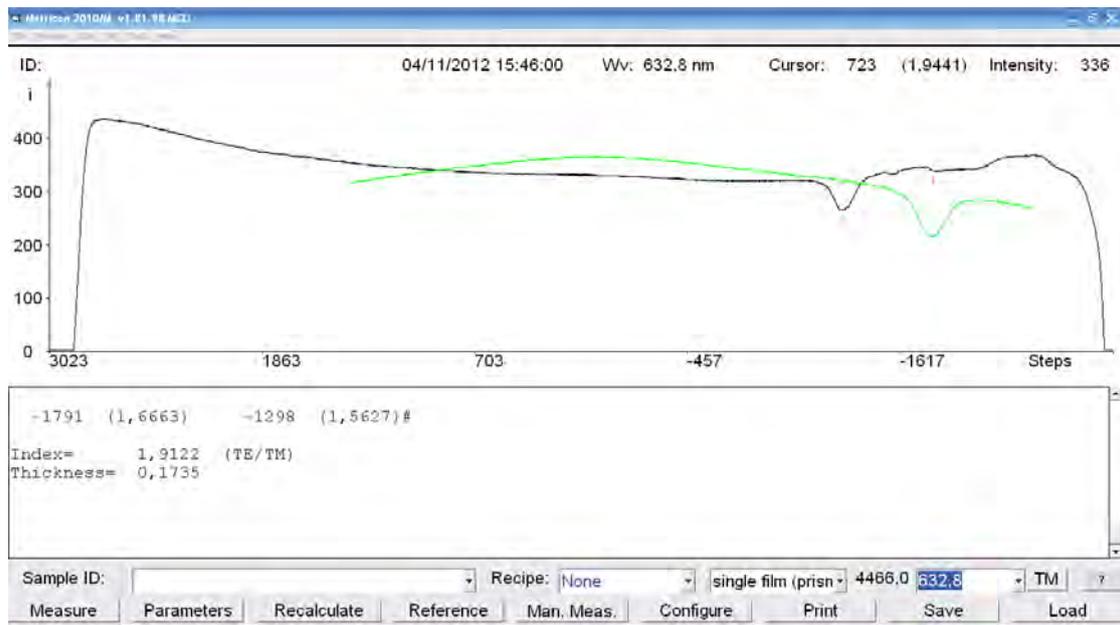


Figure III.23. Courbes des modes guidés optiques dans la couche ZnO déposée sur du verre : polarisation TE (a), polarisation TM (b), superposition des modes TE et TM (b).

Sur les courbes de la figure III.23, on remarque qu'il y a un seul mode guidé en TE et un seul mode guidé en TM. Le creux de réflectivité de la lumière guidée indique un bon confinement de la lumière dans le guide et, par conséquent, on peut s'attendre à avoir des pertes optiques faibles dans le guide fabriqué ZnO/verre.

L'exploitation des courbes de guidage optique obtenues à l'aide de la spectroscopie des lignes noires (m-lines) permet en général de déterminer les deux paramètres opto

géométriques principales du guide d'onde qui sont l'indice de réfraction et l'épaisseur du film guidant.

A partir de la position angulaire de ces modes guidés, on détermine les indices effectifs N_m de la structure guidante en utilisant l'équation II.7. Ces indices effectifs seront ensuite utilisés dans les équations de dispersion (équations II.8 et II.9) pour extraire les valeurs des indices et de l'épaisseur.

La détermination des deux paramètres opto-géométriques, en l'occurrence l'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche, nécessite en principe l'excitation d'au moins deux modes guidés.

Plusieurs auteurs ont rapporté des résultats controversés concernant les propriétés guidantes des couches minces [107]. Dans notre cas, nous utilisons le mode TE₀ et le mode TM₀ enregistrés pour la couche ZnO pour déterminer les deux paramètres opto-géométriques en admettant que les valeurs des indices correspondant aux deux polarisations sont identiques. Ceci permet de déterminer les valeurs de l'indice de réfraction et de l'épaisseur du film. En utilisant la valeur de l'indice, supposé isotrope pour les deux polarisations du champ électrique, on arrive à obtenir l'épaisseur dans ce cas.

Les valeurs déduites expérimentalement à l'aide de la technique du couplage optique par prisme sont regroupées dans le tableau III.11.

Tableau III.11. Valeurs obtenues pour ZnO/verre : angles d'incidence du faisceau laser, indices effectifs, épaisseur, indice de réfraction.

Echantillon	$\theta_{TE} (\circ)$	$\theta_{TM} (\circ)$	N_{TE}	N_{TM}	Epaisseur (nm)	n_c
ZnO/verre	$\theta_{ext} = -26.865$ $\theta_{int} = +35.578$	$\theta_{ext} = -19.470$ $\theta_{int} = +37.241$	1.6663	1.5627	173.5	1.9122

Nous jugeons que l'approximation faite dans l'exploitation des modes guidés paraît admissible dans la mesure où les valeurs de l'indice déduites des analyses par ellipsométrie spectroscopique et par couplage optique sont très proches (~ 1.9) et elles sont comparables avec celles rapportées dans la littérature.

Quant à l'épaisseur, sa valeur déduite expérimentalement est conforme à la valeur nominale visée au préalable.

Les premiers essais de mesure du couplage optique ouvrent de larges perspectives quant à l'investigation du comportement des films ZnO dans le guidage de la lumière en fonction des paramètres expérimentaux.

Conclusion générale

Des couches minces ZnO ont été fabriquées par la méthode spray.

Des couches minces SnO₂ et TiO₂ ont été fabriquées par la méthode sol-gel.

Les couches sont déposées sur des substrats du verre. Les échantillons soumis à l'étude ont été recuits thermiquement à l'air et sous atmosphère d'oxygène à la température 500°C. Les caractérisations structurale, morphologique et optique des couches ainsi élaborées ont été réalisées à l'aide des techniques expérimentales suivantes: la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie à force atomique (AFM), les spectroscopies Raman et UV-visible, l'ellipsométrie spectroscopique et le couplage optique par prisme.

Les résultats des analyses ont permis de conclure que :

- Les bicouches ZnO/TiO₂ et ZnO/SnO₂ déposées sur un substrat en verre sont mieux cristallisées que les couches ZnO déposées directement sur du verre.
- Les films ZnO obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale de type wurtzite ayant le pic principal de diffraction (002) à 34.4°.
- L'analyse de ce pic, pour les échantillons formés de deux couches montre une augmentation de l'intensité en fonction de la nature de la surface sur laquelle se fait le dépôt, alors qu'en même temps se produit un décalage systématique des pics observés vers les grands angles.
- La taille des grains s'en trouve diminuer avec l'élévation de la température du traitement thermique.
- Les raies correspondant à TiO₂ et SnO₂ n'ont pas pu être détectées à cause de la faible épaisseur de ces couches interfaciales.
- Les observations AFM de la morphologie de surface des différents échantillons montrent des rugosités (Rms) homogènes.
- La morphologie de surface dépend de la nature de la surface de dépôt.

- Le recuit sous oxygène induit un changement de la rugosité en relation avec le type de la surface de dépôt utilisée et la température de recuit.
- Les valeurs de la rugosité de la surface des systèmes ZnO/TiO₂/verre et ZnO/SnO₂/ verre sont différentes de celles correspondant aux couches ZnO déposées directement sur du verre.
- Les couches TiO₂ des différents échantillons sont transparentes (86-73%) dans le visible et opaques dans l'UV.
- Le gap optique des différents échantillons est égal à environ 3.1-3.3 eV suivant la nature de la surface de dépôt et les conditions de recuit.
- Les films ZnO déposés sur du verre sont des guides d'ondes bimodes.

Références

- [1] M. Addou, A. Mounim, B. Idrissi, M. Regragui, A. Bougrine and A. Kachouane, *J. Chim. Phys.*, 96, 232, (1999).
- [2] S. Matnuzzi, F. Cabane, *Int. Conf. Solar Energy*. Ed (1997).
- [3] C.X. Qui and I. Shih, *Solar Energy Materials*, 13, 75 (1986).
- [4] N. Ho kim, H. Woo kim, *Materials Letters*, 58, 938 (2004).
- [5] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*. Bristol and Philadelphia : Institute of Physics Publishing (1995).
- [6] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.L. Gardette, *Euro. Polym. J.*, 38, 1349 (2002).
- [7] H. F. McMurdie, *Powder Diffraction*, 1, 76, (1986).
- [8] J.C.Phillips, "Bonds and bands in semiconductors", Academic Press (New York), (1973), p.42.
- [9] Kittel Charles, "Physique de l'état solide", Dunod, Paris, (1998), p. 71
- [10] K. J. Hagemark and L. C. Chaacka, *J. Solid state chem.*, Vol.15, (1975), p. 261.
- [11] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, *physica status solidi b*, 229, 2, 911 (2001).
- [12] Z. Sofiani « Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO », Thèse de Doctorat, Université d'Ibn Tofail, (2007).
- [13] P. Schaaf *Prog. Mater Sci.* 47 p1–161, (2002).
- [14] S. Tricot « Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces », Thèse de Doctorat,

Université d'Orléans, (2008).

[15] J. Garnier « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2009).

[16] J. Hirunlabh, S. Suthateeranet, K. Kirtikara and Ralph D. Pynn, *Thammasat Int. J. Sc.Tech.*, Vol.3, No.2, July, (1998).

[17] S. Zerkout, « Etude des propriétés des couches de TiN_x et TiN-Fe élaborées par pulvérisation magnétron réactive », Thèse de doctorat, Université de Constantine (2004).

[18] G. K. Wehner, *Phys.Rev*, pp.690, (1971).

[19] C. Pedoussat, « Modélisation auto-cohérente de la pulvérisation cathodique dans les décharges luminescentes basse pression », Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse, (1999).

[20] A. Hafdallah « Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique », Thèse de magister, université Constantine, (2007).

[21] M. Gaidi « Films minces de SnO₂ dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques », Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble, (1999).

[22] Kohnke E.E, *Phys. Chem. Solids*, 23, 1557-1562, (1962).

[23] K. Reimann and M., Steube, *Solid State Commun.* 105, 649-652, (1998).

[24] M. Nagasawa, S. Shionoya, and S. Makishima, *Japan. J. Appl. Phys.*, 4, 195-202, (1965).

[25] K. Kessairi « Etude physique et technologie des capteurs à gaz à base d'oxyde d'étain », Thèse de magister, université d'Oran, (2003).

[26] E. Dupuy, DEA Energétique Physique Rapport de stage, INP Grenoble et ENSPG, (2003).

- [27] T. Arai, J. Phys. Soc. Japan 15, 916, (1960).
- [28] F. Summitt, J. Marleyj, et A. Borrellni, J.Phys. & Chem. Solids 25, 1465, (1964).
- [29] Nagasawma, et Shionoysa, Phys. Rev. Lett. 21, 1070, (1968).
- [30] T. Agekyanv, Opt. Spektrosk. 29, 741, (1970).
- [31] L. D. LOCH, J. of the Electrochem. Soc. 110, 1081, (1963).
- [32] R.C. Weast, Handbook of chemistry and Physics, CRC Press 63 (1982).
- [33] U. Diebold, Surface Science Reports 48 (2003) 53.
- [34] P. Alexandrov, J. Koprinarova, D. Todorov, Vacuum. 47 (1996) 1333.
- [35] Y.U. Ahn and al., Mater. Lett., 4578 (2003) 143.
- [36] J. W. Elam, Z.A. Sechrist, S.M. George, Thin Solid Films, 43 (2002) 414.
- [37] H. Berger, H. Tang, F. Levy. J. Crystal. Growth. 103 (1993) 108.
- [38] L. Castaneda, J.C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J.M. Saniger, J. G. Bañuelos, Mater. Chem. Physics. 77 (2002) 938.
- [39] A. Fujishima, K. Honda, Nature. 238 (1972) 37.
- [40] H. Reiche, W.W. Dunn, and A.A.J. Bard, J. Phys.Chem., 83 (1979) 2248.
- [41] McClanahan E.D., Laegreid N., "Sputtering by particle bombardment III", Berlin: SpringerVerlag, (1991). Chapter 7, Production of thin films by controlled deposition of sputtered material, pp. 339
- [42] Maissel L., Glang R., "Handbook of thin film technology". New York: McGraw-Hill, 1970.
- [43] Bessot J.J., "Dépôts par pulvérisation cathodique", Technique de l'Ingénieur, (1985), Vol. M 7, Chap. 1657, pp.1.

- [44] T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, *Thin Solid Films*, 445 (2003) 268.
- [45] N. Nakamura, H. Nakagawa, K. Koshida, M. Niiya, *Proceeding of the 5th International Display workshops*, (1998) 511.
- [46] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, "Thin film materials technology-Sputtering of Compound Materials" William Andrew publishing, (2004).
- [47] K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, *Thin solid films* 1, 102 (1986).
- [48] E. Fortunato, N. Correia, and P. Barquinha, C. Costa, L. Pereira, G. Gonçalves, R. Martins. Paper field effect transistor .in *Proc. SPIE*, 7217 (2009) 72170K.
- [49] A. Zylbersztein and N.F. Mott, Metal-insulator transition in vanadium dioxide *Review B*, 11(1975) 4383-4395. *Physical*
- [50] Y. Paz, Z. Luo, L. Rabenberg, A. Heller, Photooxidative self-cleaning titanium dioxide films on glass, *Journal of Materials transparent Research*, 10(1995) 2842-2848.
- [51] A. Zaleska, E. Grabowska, J.W. Sobczak, M. Gazda, J. Hupka, Photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under visible light: The effect of boron content, temperature and TiO₂ matrix, *Applied Catalysis B: Environmental, calcinations* 89(2009) 469-475.
- [52] B. Liu, X. Wang, G. Cai, L. Wen, Y. Song and X. Zhao, Low temperature fabrication of V- doped TiO₂ nanoparticles, structure and photocatalytic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3) (2009) 1112-1118.
- [53] T. Minami, New n-type transparent conducting oxides, *MRS Bulletin* 25/8 (2000) 38
- [54] M.A. Marquardt, N.A. Ashmore, and D.P. Cann, Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure, *Thin Solid Films*, 496(1) (2006) 146-156.
- [55] D.S. Ghosh, et al., Widely transparent electrodes based on ultrathin metals, *Optics Letters*, 34(3) (2009) 325-327.

- [56] S.-I. Na, S.S. Kim, J. Jang, D.-Y. Kim, Efficient and flexible ITO-free organic solar cells, using highly conductive polymer anodes, *Advanced Materials*, 20(21) (2008) 4061-4067.
- [57] T. Miyata, S. Ida, T. Minami, *J. Vac. Sci. Technol., A* 21 (4) (2003) 1404.
- [58] A.A. Dakhel, *Mat. Chem. Phys.*, 81 (2003) 56.
- [59] X. Wang, S. Yang, J. Wang, M. Li, X. Jiang, G. Du, X. Liu, R.P.H. Chang, *J. Cryst. Growth*, 226 (2001) 123.
- [60] J. Ye, S. Gu, S. Zhu, T. Chen, L. Hu, F. Qin, R. Zhang, Y. Shi, Y. Zheng, *J. Cryst. Growth*, 243 (2002) 151.
- [61] B.J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane, *Mater. Lett.*, 57 (2002) 573.
- [62] R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen, J.R. Ramos-Barrado *J. Cryst. Growth*, 247 (2003) 497.
- [63] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*. 238 (1972) 37.
- [64] E.B. Yousfi, J. Fouache, D. Lincot, *Appl. Surf. Sci.*, 153 (2000) 223.
- [65] K. Saito, Y. Watanabe, K. Takahashi, T. Matsuzawa, B. Sang, M. Konaga *Solar Energy Materials and Solar Cells.*, 49 (1997) 187-193.
- [66] J. Lu, Z. Ye, J. H. huang, L. Wang, B. Zhao, *Appl. Surf. Sci.*, 207 (2003)
- [67] S.J. Baik, J.H. Jong, C.H. Lee, W.Y. Cho, & K.S. Lim, *Appl. Phys. Lett.*, 70 (1997) 3516.
- [68] Y.C. Wang, I.C. Leu, M.H. Hon, *J. Appl. Phys.*, 95 (2004) 1444.
- [69] J.L. Vossen et W.Kern, *Thin film processes* Ed. Academic press 1978; traite de la pulvérisation en général avec une liste de références très complète jusqu'à 1977.
- [70] D. Bouchier, thèse (Orsay, 1985) p. 122.
- [71] Chen Bao-qing *La technologie de pulvérisation cathodique (en chinois)* (Editions

Scientifiques du Ministère de l'Industrie de Chine, 1990)

[72] Ph. Lami et Y. Pauleau *J. Electrochem. Soc.* : Solid-state science and technology

[73] I. Wuled Lengoro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, *Jpn. J. Appl. Phys.* (1998) L 288–L 290.

[74] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000 1156. *IEEE* (1991).

[75] S. Zerkout, Thèse de doctorat, Université de Constantine.

[76] T. Ait Ahcene « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure Zinc Diffusion de l'argent et de Manganèse », Thèse de magister, Université de Constantine. (1992)

[77] J. Garnier « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2009).

[78] J. Hirunlabh, S. Suthateeranet, K. Kirtikara and Ralph D. Pynn, *Thammasat Int. J. Sc.Tech.*, Vol.3, No.2, July, (1998).

[79] S. Zerkout, « Etude des propriétés des couches de TiN_x et TiN-Fe élaborées par pulvérisation magnétron réactive », Thèse de doctorat, Université de Constantine (2004).

[80] G. K. Wehner, *Phys. Rev.*, pp.690, (1971).

[81] C. Pedoussat, « Modélisation auto-cohérente de la pulvérisation cathodique dans les décharges luminescentes basse pression », Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse, (1999).

[82] A. Zozime, C. Vermeulin, *Revue phys. Appl.* 23, 1825-1835, (1988).

[83] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, *App. Surf. Sci.* 167, 243-246, (2000).

[84] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, *Materials Letters* 57, 573-579, (2002).

- [85] A. Hafdallah « Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique », Thèse de magister, université Constantine, (2007).
- [86] A. Fouchet, “Croissance et caractérisations de films minces de ZnO et ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé”, Thèse de doctorat, université de Caen, (2006).
- [87] J. Jousot-Dubien, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Vol. 5, Masson & Cie, Paris (1962).
- [88] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, Phys. Rev.B., 61, 15019, (2000).
- [89] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975).
- [90] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348, 165 (1999).
- [91] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Cryst. Res. Technol., 35, 1193 (2000).
- [92] K. T. Ramakrishna Reddy, T.B.S. Reddy, I. Forbes, R.W. Miles, Surf. and Coat. Techn., 151-152, 110-113 , (2002) .
- [93] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, App. Phys. Lett., 80, 3518 (2002).
- [94] C. Kiliç and A. Zunger, Physical Review Letters, 88(9), p. 955011-955014, (2002).
- [95] K. B. Sundaram, and G. K. Bhagavat, Thin Solid Films 18-41, (1983).
- [96] F. Summitr, J. Marleyj, et A. Borrellni, J.Phys. & Chem. Solids 25, 1465, (1964).
- [97] M. Maâche « Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse », Université de Biskra, (2005).
- [98] G. Huertas « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Microbatteries au Lithium », Thèse de doctorat, université de Bordeaux, (2006).

- [99] A.Moustaghfir « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate », Thèse de doctorat, université Blaise Pascal, (2004).
- [100] R. Swanepoel, J. Phys. E 16, 1214, (1983).
- [101] S. Hariech « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », Thèse de magister, université Constantine, (2009).
- [102] T A. Neiderhofer, P. Nesladek, H.D. Mannling, K. Moto, S. Veprek and M. Jile, Surf. Coat. Technol., 173 ,120-121, (1999).
- [103] K .H .Kim, R. A. Wibowo and B. Munir, Mater. Left., 60, 1931, (2006).
- [104] J.F. Chang, L. Wang and M. H. Hon, J. Cryst. Grawth., 211, 93, (2000).
- [105] S.S. Kim and B. T. Lee, Thin Solid Films., 446, 307, (2004).
- [106] Xue-Yong Li, Hong-Jian Li, Zhi-Jun Wang, Hui Xia, Zhi-Yong Xiong, Jun-Xi Wang, Bing-Chu Yang, Optics Communications., 282, 247-252, (2009).
- [107] Mugnier J., Bahtat M., Lou L., Sommer F., Bovier C., Perrin R., JNOG 92.

تحضير و معاينة شرائح رقيقة لثنائي أكسيد الزنك (ZnO) و ثنائي الأوكسيد

ملخص:

في هذا العمل نحن مهتمون بتحضير و دراسة الخواص الفيزيائية للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO كذلك الشرائح الثنائية ZnO/TiO₂, ZnO/SnO₂ فوق مساند من الزجاج. المعالجة الحرارية تمت في وسط من الهواء و وسط من الاكسجين.

تمت دراسة خصائص مختلف العينات بمحرف الاشعة السينية (DRX)، مجهر القوى الذرية، المطياف الاهليجي، مطياف الاشعة فوق البنفسجية- المرئية و الخطوط السوداء.

نتائج محرف الاشعة السينية بينت أن الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك مبلورة في الطور البلوري ويرتيزيت . نتائج DRX تبين ايضا ان شريحتي TiO₂ و SnO₂ المثبتتين مسبقا لها تأثير كبير في تبلور الذرات و أن المعالجة الحرارية للثنائية ، ملاحظات AFM للسطح بينت ان طبيعة الوسط الحراري ياثّر على خشونة السطح للشرائح الثنائية ZnO/SnO₂ و ZnO/TiO₂.

بينت الخصائص الضوئية أن شرائح أكسيد الزنك المحضرة تكون شفافة في المجال المرئي (65-80%) و قاتمة في المجال فوق البنفسجي. قرينة الانكسار، المسامية و طاقة النطاق الممنوع تتغير بدلالة السمك (عدد الطبقات) ووسط التسخين

الكلمات المفتاحية: شريحة رقيقة، سائل-جامد، TiO₂، SnO₂، ZnO، قرينة الانعكاس، ويرتيزيت، موجه موجة.

Preparation and characterization of thin films of zinc oxide (ZnO) and bilayer

Summary:

This work consists to the development and the characterization of thin films of ZnO and of the bilayer ZnO/TiO₂, ZnO/SnO₂. The films are deposited by the sol-gel dip-coating and spray methods, onto glass substrate. The heat treatment is carried in air and under oxygen atmosphere..

The obtained samples are analysed by means of the x-rays diffraction (DRX), atomic force spectroscopy (AFM), spectroscopic ellipsometry (SE), UV-Visible and of the optical prism coupler spectroscopies.

The XRD results show that the film of the ZnO films crystallize in the wurtzite phase (hexagonal). The XRD shows that the film TiO₂ and SnO₂ have an effect on the thin film of ZnO. The AFM surface observation indicate that the nature of the annealing atmosphere affect considerably the roughness of the ZnO/TiO₂, ZnO/SnO₂ systems. The optical analysis show that the ZnO films are transparent (80-65%) in the visible and opaque in UV region. The refractive index, porosity and optical gap depend on vary the thickness of films, the thermal annealing and the annealing atmosphere

KeyWords: *Thin film, sol-gel, spray, ZnO, TiO₂, SnO₂, refractive index, wurtzite, optical absorption.*

Résumé :

Le présent travail consiste en l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc ZnO et du couple oxyde ZnO/TiO₂, et ZnO/SnO₂ par les méthodes chimiques spay et sol-gel. Les couches sont déposées sur des substrats de verre. Les recuits thermiques sont effectués à l'air et sous atmosphère d'oxygène.

Les différents échantillons sont caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie à force atomique (AFM), l'ellipsométrie spectroscopique, les spectroscopies UV-Visible et le couplage optique par prisme.

Les résultats de la diffraction des rayons X montrent que les couches minces ZnO cristallisent dans le système hexagonal (phase wurtzite). Les couches minces interfaciles TiO₂ et SnO₂, déposées sur le substrat, influent sur la cristallisation des couches minces ZnO. Les observations AFM de la surface montrent que la nature de l'atmosphère du recuit affecte d'une façon notable uniquement la rugosité des couples d'oxydes ZnO/SnO₂ et ZnO/ TiO₂.

Les résultats de la caractérisation optique montrent que les couches ZnO sont transparentes (80-65%) dans le visible et opaques dans l'UV. L'indice de réfraction, la porosité et le gap optique varient en fonction de l'épaisseur (nombre couche), le recuit thermique, et l'atmosphère du recuit. Les films ZnO déposés sur du verre ou sur SnO₂ sont des guides d'ondes dimodes.

Mots clés : *Couche mince, spay, sol-gel ZnO, TiO₂, SnO₂, indice de réfraction, wurtzite, absorption optique, guide d'onde.*