

Université Mohamed Kheider - Biskra



Faculté des Sciences et Sciences de l'Ingénieur  
**Département de Physique**

THESE

Présenté pour obtenir le diplôme de **Doctorat** es **Sciences** en

**PHYSIQUE**

Option:  
**Physique des Matériaux**

Par

**Saâd RAHMANE**

Thème

***ELABORATION ET CARACTERISATION DE  
COUCHES MINCES PAR SPRAY PYROLYSE  
ET PULVERISATION MAGNETRON***

Soutenue le: 18/12 / 2008 devant la commission d'examen

Jury:

<b>Président:</b>	A. BOUTARFAIA	Professeur	Univ. Ouargla
<b>Rapporteur:</b>	M. S. AÏDA	Professeur	Univ. Constantine
<b>Co-rapporteur:</b>	M. A. DJOUADI	Professeur	I MN, Univ. Nantes, France
<b>Examineurs:</b>	Nicolas BARREAU	Maître de Conférence	LAMP, Univ. Nantes, France
	A. CHALA	Maître de Conférence	Univ. Biskra
	A. ATTAF	Maître de Conférence	Univ. Biskra

# *DEDICACES*

*A mes chers parents,*

*A mes frères et sœurs*

*qui m'ont toujours soutenu et encouragé,*

*A ma grande famille,*

*A ma chère Soha,*

*Et à tous ceux qui m'ont soutenu.*

# **Remerciements**

*Ce sont pour vous les premières lignes à lire avant bien d'autres. Pour moi, ce sont les dernières à écrire. Celles-ci pour rappeler qu'une thèse n'est pas seulement un mémoire de plus de cents quarante pages mais avant tout un travail qui n'aurait pu être mené à bien sans l'aide de nombreuses personnes. Celles-ci n'apparaissent pas forcément toutes dans le manuscrit. Je vais donc essayer ici de les remercier. Avant de commencer, je tiens à préciser que je vais sans doute involontairement en oublier certaines. D'avance, je leur prie de bien vouloir m'en excuser.*

*Mes premiers remerciements et mes plus vives reconnaissances vont à l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail :*

*\* Monsieur **Ahmed Boutarfaia**, Professeur à l'université de Ouargla qui non seulement m'a apporté une aide inestimable, mais m'a également fait l'honneur de présider le jury.*

*\* Monsieur **Nicolas Barreau**, Maître de Conférences à l'université de Nantes, Faculté des Sciences et des Techniques, chercheur au Laboratoire des Matériaux Photovoltaïques, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de juger le manuscrit en qualité d'examineur. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude de sa disponibilité, ses qualités humaines, ses conseils, et son grand intérêt pour ce travail. Je le remercie pour son amitié et sa présence efficace qui m'ont permis de mener à bien cette recherche.*

*\* Monsieur **Abdelouahad Chala**, Maître de Conférences à l'université de Biskra, mon collègue et amie d'enfance pour ses conseils et sa disponibilité et pour l'amitié qu'il m'a témoignée tout au long des années. Pour son aide et ses collaborations toujours fructueuses, et pour avoir accepté de faire partie du jury en qualité d'examineur.*

*\* Monsieur **Abdallah Ataf**, Maître de Conférences à l'université de Biskra pour ses précieux commentaires sur ce travail, et pour avoir accepté d'en être examinateur,*

*\* Monsieur **Mohamed Abdou Djouadi**, Professeur à l'université de Nantes, Faculté des Sciences et des Techniques, chercheur à l'Institut des Matériaux de Nantes, en acceptant de co-diriger cette thèse et de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et plus précisément au sein de son équipe de recherche LPCM (Plasma et Couches Minces). Ses qualités humaines et son savoir faire dans le domaine de la Physique des Matériaux, m'ont beaucoup aidé à mener ce travail dans les meilleurs délais. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude en témoignage*

*de son amitié, de sa disponibilité, de ses qualités humaines et de son soutien, ainsi que pour les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer surtout pendant l'année que j'ai passé à Nantes.*

*\* Monsieur **Mohamed Salah Aida**, Professeur à l'université de Constantine, qui m'a accueilli dans son équipe de recherche, soutenu et encadré depuis mon DES et qui m'a initié aux premiers secrets de la recherche expérimentale. Il est non seulement mon enseignant, encadreur et amie mais un exemple. C'est à lui que j'attribue l'origine de mon orientation vers la recherche. Qu'il reçoive toute l'expression de ma reconnaissance pour m'avoir proposé ce sujet de recherche, et, pour tout son dynamisme, ses compétences scientifiques et ses qualités humaines qui m'ont permis de mener à bien cette étude.*

*Je souhaite exprimer également ma gratitude envers toutes les personnes de l'Institut des Matériaux et du Laboratoire des Matériaux Photovoltaïques de Nantes, qui ont facilité et encouragé le bon déroulement d'une grande partie de cette thèse, notamment **Abdallah Bassam**, je le remercie tout particulièrement car c'est grâce à lui que j'ai pu m'initier aux préparations des échantillons en microscopie et obtenir ainsi les premières images en MET qui ont beaucoup apporté à ce travail, **Nouari Rouag** mon collègue et amie, je n'oublierai jamais le temps que nous avons passé ensemble à Nantes.*

*J'ai eu à demander les services de beaucoup d'autres personnes aux laboratoires. Mes remerciements vont également aux personnels administratifs du laboratoire pour l'accueil qu'ils m'ont toujours réservé.*

*Mes plus vifs remerciements vont à mon amie le Docteur **Hachemi Ben Temam**, pour sa gentillesse et sa disponibilité. Nos discussions fructueuses et nos critiques mutuelles chaque jour et nuit pendant plusieurs années renouvelées et enrichissantes ont été d'un grand intérêt pour l'amélioration de ce travail. Je le remercie tout particulièrement car c'est grâce à lui que j'ai pu mettre en œuvre le premier dispositif de dépôt par spray.*

*Que mes amis les Docteurs, **Azri Ezayn**, **Abdelouahab Ouahab** et **Lakhdar Morkad** soient remerciés ici pour leur amitié et leurs disponibilités depuis de nombreuses années.*

*Je ne saurais terminer sans remercier chaleureusement mes collègues de travail et toutes les personnes qui ont contribué d'une façon ou une autre à la réalisation de ce travail.*

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	01
<b>CHAPITRE I : Les Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)</b>	
<b>I.1. Propriétés Générales</b> .....	06
<b>I.2. Propriétés Electriques</b> .....	07
I.2.1. Conduction due aux lacunes.....	07
I.2.2. Conduction due aux impuretés.....	08
<b>I.3. Propriétés Optiques</b> .....	08
I.3.1. Absorption fondamentale.....	09
I.3.2. Absorption des porteurs libres (modèle de Drude).....	09
<b>I.4-Oxyde de Zinc</b> .....	10
I.4.1- Le choix du ZnO .....	10
I.4.2- Structure cristalline de ZnO.....	11
I.4.3- Propriétés électriques et dopage.....	12
I.4.4- Propriétés optiques et luminescence.....	13
I.4.5- Applications de l'oxyde de zinc.....	14
<b>I.5-Références bibliographiques du Chapitre</b> .....	17
<b>CHAPITRE II : Techniques de dépôts et Méthodes de Caractérisation des Couches Minces</b>	
<b>II.1-Les Techniques de Dépôts des Couches Minces</b> .....	20
II.1.1-Sol-Gel.....	20
II.1.2- Dépôts Chimiques en phase vapeur (CVD).....	21
II.1.3- Dépôts physiques en phase vapeur (PVD).....	22
II.1.3.1- Evaporation sous vide.....	23
II.1.3.2- Ablation laser.....	24
II.1.4- La pulvérisation cathodique.....	24
<b>II.2- Les Méthodes de Caractérisation</b> .....	27
II.2.1-Préparation des substrats.....	27
II.2.2-Mesures d'épaisseur .....	24
II.2.3-Propriétés structurales et morphologiques.....	29
II.2.3.1-Diffraction de rayons X.....	29
II.2.3.2- La microscopie électronique à balayage (MEB).....	31
II.2.4- Analyse élémentaire des dépôts .....	31
II.2.5- Mesures de contraintes.....	32
II.2.6-Microscopie électronique en transmission.....	34
II.2.7-Mesure de la résistivité (conductivité) électrique.....	36
II.2.7.1-La méthode des quatre pointes.....	36
II.2.7.2-La méthode des deux pointes (coplanaire).....	38
II.2.8-Traitements thermiques.....	38
II.2.9-Caractérisation optiques.....	39
II.2.9.1- Principe:.....	39

II.2.9.2- Mesure de la transmission .....	39
<b>II.3-Influence du Procédé de Dépôt sur les Propriétés des Couches ZnO.....</b>	<b>39</b>
<b>II.4-Références bibliographiques du Chapitre .....</b>	<b>41</b>
 <b><u>CHAPITRE III : Elaboration et Caractérisation des films de ZnO par Spray Pyrolyse</u></b>	
<b>III.1. Introduction.....</b>	<b>44</b>
<b>III.2. Définition.....</b>	<b>45</b>
<b>III.3. Principe Général du Procédé Spray.....</b>	<b>45</b>
III.3.1- Pulvérisation.....	46
III.3.2- La pyrolyse.....	47
III.3.3- Les Solutions de Départ (Source).....	48
III.3.4- Génération de Gouttelettes (Transport).....	48
III.3.5- Réaction Chimique sur le Substrat (Dépôt).....	49
<b>III.4. Montages Expérimentaux Utilisés.....</b>	<b>49</b>
III.4.1. Eléments du Montage.....	50
III.4.2. Procédure Expérimentale.....	51
III.4.3. Les Paramètres Modulables.....	52
<b>III.5. Expérimentation.....</b>	<b>53</b>
III.5.1.Préparations des Substrats.....	53
III.5.2 Préparation des Solutions.....	53
III.5.3 Déposition des Couches.....	53
<b>III.6 –Résultats et Discussions.....</b>	<b>56</b>
III.6.1. Introduction.....	56
III.6.2. Influence des Paramètres de Dépôt sur les Propriétés de ZnO.....	56
III.6.2.1. Effet de la molarité.....	56
III.6.2.2. Effet du temps de déposition.....	62
III.6.2.3. Effet de la nature de la solution de base .....	68
III.6.2.4. Effet de la Température du Substrat.....	70
III.6.3. Effet du Dopage sur les Propriétés des Films de ZnO.....	77
<b>III.7. Conclusion.....</b>	<b>84</b>
<b>III.8. Références bibliographiques du chapitre.....</b>	<b>85</b>

## **CHAPITRE IV : Elaboration et Caractérisation des films de ZnO par Pulvérisation Magnétron**

<b>IV.1- Introduction</b> .....	89
<b>IV.2-Conditions expérimentales</b> .....	90
<b>IV.3- Résultats et Discussions</b> .....	91
IV.3.1 – Effet de la Puissance.....	91
IV.3.2 – Effet de la pression.....	97
IV.3.3 – Effet du Taux d'Oxygène.....	103
IV.3.4 – Effet de l'Épaisseur des Films.....	110
IV.3.5 – Effet de Recuit sous Air.....	115
IV.3.6- Dépôt des couches de ZnO intrinsèques.....	120
<b>IV.4. Conclusion</b> .....	128
<b>IV.5. Références bibliographiques du chapitre</b> .....	129
<b><u>CHAPITRE V</u> : Caractérisation fine des films de ZnO préparés par Pulvérisation Magnétron</b>	
V.1- Introduction.....	132
V.2- Résultats et Discussions.....	132
<b>V.3. Conclusion</b> .....	138
<b>V.4. Références bibliographiques du chapitre</b> .....	138
<b>Conclusions Générale et Perspectives</b> .....	139
<b>Annexes</b>	
Annex A.....	143
Annex B.....	148

# *Introduction*



Durant ces dernières années, les oxydes transparents conducteurs (OTC), et en particulier l'oxyde de zinc, ont fait l'objet de très nombreux travaux de recherche. Le développement de ces matériaux est lié à leurs intéressantes propriétés physiques qui conjuguent conduction électrique et transparence optique dans le domaine spectral du visible.

Elles trouvent des applications dans un large éventail de domaine technologique : photovoltaïque, microélectronique, mécanique, optoélectronique, traitement de surface et autres. A nos jours, on trouve dans le commerce des TCO ayant une résistivité de quelques  $10^{-4}$  ( $\Omega\text{cm}$ ), combiné à une transmission optique de l'ordre de 90%. Les propriétés physiques de ces matériaux sont extrêmement sensibles aux techniques et conditions d'élaborations, par conséquent les travaux de recherche sur ce type de matériaux sont de plus en plus nombreux. En effet, outre l'amélioration de leurs propriétés physiques, on cherche aujourd'hui à réduire leur coût de préparation et à les déposer sur différents substrats de formes éventuellement complexes. Dans cette course l'oxyde de zinc en couche mince et en raison de ces propriétés semi-conductrices, piézoélectriques, optiques et catalytiques, en plus de sa non toxicité et son faible cout de préparation, ont fait de ce matériau un sérieux candidat pour ces diverses applications.

Les couches minces de ZnO peuvent être élaborées par diverses procédés de déposition tels que : PVD (dépôt physique en phase vapeur), CVD (dépôt chimique en phase vapeur). Quelque soit la technique adoptée les films obtenus sont extrêmement sensibles aux conditions d'élaboration. Parmi les nouvelles voies explorées, on trouve la technique spray pyrolyse qui est une technique simple, non encombrante et surtout peu coûteuse. Cette méthode présente l'avantage de produire des matériaux oxydes avec une bonne homogénéité de dépôt sur des surfaces qui peuvent être larges, présentant un aspect rugueux et une vitesse de dépôt considérable. Elle présente aussi l'avantage d'un bon contrôle du taux de dopage et ne nécessite pas d'équipement important comparé aux méthodes de dépôt sous vide. Tous cela a permit à cette méthode de montrer ses capacités à produire des dépôts de bonne qualité.

C'est dans ce contexte que se situe notre principal objectif dans ce travail de recherche qui concerne la mise au point et le développement d'une technologie facile et simple à mettre en œuvre, qui permet d'élaborer des couches minces.

Selon la littérature la déposition de ZnO en couches minces peut être réalisée par différentes techniques, mais la qualité n'est pas toujours la même; dont les propriétés varient entre les limites plus ou moins définies. Avec le même procédé, les écarts entre les propriétés mesurées dans différents laboratoires sont souvent appréciables, à cause des différences qui peuvent être dans les paramètres de contrôle. Par conséquent, il ne suffit pas de réaliser une machine de dépôt, aussi sophistiquée soit-elle, pour être certain d'obtenir un matériau ayant de bonnes propriétés optoélectroniques. Un réel travail d'optimisation est nécessaire pour définir les meilleures conditions de préparation, ce qui exige une analyse systématique (statistique) des propriétés optiques et électriques du matériau élaboré en l'occurrence le ZnO.

Nous nous sommes d'abord intéressé à la mise au point d'un banc de dépôt par spray pyrolyse au niveau de laboratoire d'électrodéposition de l'université de Biskra. Puis au dépôt des films minces de ZnO.

Ce travail comporte ainsi cinq chapitres :

- Les deux premiers chapitres, nous faisons dans un premier lieu une présentation assez générale des propriétés des oxydes transparents conducteurs, en particulier l'oxyde de zinc et de ses applications sous forme de couches minces. Par la suite à la description des quelques différents procédés de dépôt qui permettent à ce jour d'obtenir des couches minces, ainsi que les méthodes de caractérisation structurales, optiques et électriques utilisées dans ce travail.
- Le troisième chapitre est consacré à la présentation de la technique de dépôt par spray pyrolyse et la mise au point du banc expérimental de dépôt. Nous intéressons, par la suite, à l'étude de l'effet des paramètres de dépôt tels que : la température du substrat, la concentration des précurseurs, le temps de déposition et le dopage sur les propriétés physicochimiques et optoélectroniques des films élaborés.
- Pour mieux comprendre et comparer ces résultats, surtout avec les propriétés des films déposés par les techniques qui utilisent le vide, il était très important de pouvoir élaborer des couches par l'une de ces techniques. C'est dans ce contexte qui vient le quatrième chapitre de ce travail de thèse où, nous décrivons en détails l'influence des conditions de dépôt par pulvérisation magnétron sur les caractéristiques électro-optiques d'oxyde de zinc. L'effort porte essentiellement sur l'influence des paramètres tels que : la puissance, la pression partielle

d'oxygène, la pression totale et l'épaisseur en détaillant systématiquement les caractéristiques des couches élaborées.

➤ Après avoir étudié l'effet des paramètres de dépôt, ainsi que l'effet du dopage par aluminium, sur les propriétés structural, optique et électrique des films de ZnO. Dans ce dernier chapitre nous allons essayer d'étudier le mode de croissance des films grâce à l'imagerie haute résolution et à la diffraction électronique, ainsi que la texturation par la technique de rocking curves, en utilisant la diffraction des rayons-x en mode ( $\theta$ - $\theta$ ) du pic (002), pour une meilleure compréhension de la relation structure/contrainte dans ce type de matériaux.

➤ Enfin, ce rapport se terminera, en guise de conclusion, par un rappel des différents résultats essentiels, et la comparaison de ces résultats obtenus par les deux techniques de dépôt utilisées dans ce travail, confirmant ainsi la possibilité de mise au point d'un appareillage simple de déposition de couches minces au niveau de l'université de Biskra et développera quelques perspectives pour la recherche à plus ou moins long terme.

*Chapitre I :*  
*Les Oxydes Transparents Conducteurs*  
*(TCO)*

## I.1. PROPRIETES GENERALES

La présence simultanée d'une grande transparence optique (supérieure à 80%) dans la région du visible et d'une conductivité électrique importante (environ  $10^3$  ( $\Omega\text{cm}$ ), voire plus) n'est possible ni dans un matériau métallique ou diélectrique, ni dans un matériau semiconducteur intrinsèque parfaitement stœchiométrique.

Des films métalliques (Cu, Ag, Au,...) très fins, de l'ordre de 10 nm d'épaisseur, sont transparents mais moins conducteurs; ils sont par ailleurs très fragiles à cause de leur faible épaisseur. Des films plus épais conduisent mieux mais ne sont que partiellement transparents.

Donc le seul moyen pour obtenir des matériaux transparents et en même temps conducteurs et de créer des électrons libres dans un semiconducteur à large bande interdite ( $>3$  eV), et ce, par l'introduction d'une non stœchiométrie (présence de défauts lacunaires et/ou d'impuretés dopantes). Les conditions, faisant du matériau un semiconducteur dégénéré, sont obtenues dans des couches minces d'oxydes de cadmium (CdO), d'étain ( $\text{SnO}_2$ ), d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), de zinc (ZnO) et avec des oxydes mixtes ( $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ) préparées par différentes techniques de dépôt [1].

De tels oxydes, pour lesquels la bande de conduction est constituée essentiellement par les orbitales s du cation métallique, remplissent, lorsqu'ils sont dopés, les conditions leur permettant d'atteindre des performances satisfaisantes. Nous pouvons citer en particulier l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (ZnO:Al) et l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO).

Ce phénomène a fait l'objet d'observations dès le début du siècle. C'est en 1907 que Badeker [2] a, le premier, découvert un matériau transparent et conducteur. Ceci a été obtenu en déposant des couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) à l'intérieur d'une chambre à décharge luminescente. Depuis cette découverte, l'intérêt technologique de ce type de matériaux est devenu très important, d'où les nombreux travaux réalisés avec succès dans ce domaine. Ainsi, de nombreuses méthodes de préparation ont été développées.

Les résultats performants récents sont le fruit des travaux effectués pendant des années par un nombre important de chercheurs [1]. De plus, l'interprétation physique des données à ce comportement original quant aux propriétés électriques et optiques de ces matériaux a permis d'orienter, avec succès les travaux expérimentaux. Selon les résultats obtenus de nos jours, on peut classer les oxydes transparents conducteurs parmi les semi-métaux.

On trouve dans la littérature des revues très intéressantes qui récapitulent les travaux dans ce domaine (TCO), tels que : les synthèses faites par Vossen [3] et Haacke [4], Chopra

et all.[1] qui ont effectué une revue exhaustive de tous les travaux publiés ainsi qu'une étude très complète des propriétés de ces matériaux et de leurs méthodes de préparation dans la décennie 80, et la revue faite par Ü. Özgür et al.[5] en 2005 sur le ZnO.

## I.2.PROPRIETES ELECTRIQUES

Les études réalisées sur les oxydes semiconducteurs ont montré que les propriétés de transport dépendent fortement de la sous-stœchiométrie ainsi que de la nature et de la quantité d'impuretés introduites dans le matériau par le dopage. En effet, ces deux phénomènes engendrent une conduction électrique de type n.

### I.2.1.Conduction due aux lacunes

Un oxyde stœchiométrique est isolant, aussi la stœchiométrie parfaite n'existe pas dans les OTC. En effet, dans la structure cristalline, certains atomes d'oxygène quittent leur site et passent dans la phase gazeuse environnante en laissant derrière eux des lacunes anioniques qui piègent les deux électrons de l'ion  $O^{2-}$ . Cela correspond à l'apparition d'un niveau d'énergie dans la bande interdite, près de la bande de conduction. Une énergie assez faible permettra alors d'activer ces électrons piégés qui passeront dans la bande de conduction, provoquant une ionisation des lacunes.

Pour une concentration faible de lacunes, l'interaction entre elles est négligeable et l'oxyde est considéré comme un semiconducteur non dégénéré. Le niveau d'énergie des lacunes s'exprime par la relation [6]:

$$E_d = -13,5(m_e/m_0) (1/\epsilon_\infty) \dots \dots \dots (1)$$

Où :  $m_e$  est la masse de l'électron dans la bande de conduction,  $m_0$  est sa masse dans le vide et  $\epsilon_\infty$  est la constante diélectrique.

$E_d$  est la différence énergétique entre le bord de la bande de conduction et le niveau d'énergie associé aux lacunes.

Lorsque le taux de lacunes est important, l'interaction entre les lacunes ne peut plus être négligée et l'extension des niveaux d'énergie correspondants conduit à la formation d'une bande continue associée aux lacunes qui, en s'élargissant, va recouvrir progressivement la bande de conduction. L'énergie d'ionisation des lacunes devient nulle. L'oxyde est dans ce cas dégénéré. Le niveau de fermi passe alors dans la bande de conduction.

### **I.2.2-Conduction due aux impuretés**

Le dopage est un autre moyen permettant de modifier la conductivité de l'oxyde. Pour ce faire, on remplace lors de l'élaboration, un certain nombre d'atomes du composé par des atomes étrangers. Afin d'éviter une déformation importante du réseau cristallin, il est nécessaire que le rayon ionique de l'atome introduit soit aussi proche que possible de celui de l'atome substitué.

Ces impuretés sont généralement de valence immédiatement supérieure (inférieure pour le dopage de type p) à celle des atomes substitués. Chacun de ces atomes impuretés fournit un électron libre et est donc considéré comme un atome donneur.

Ceci, dans la conception électronique, a pour effet l'apparition de niveaux intermédiaires dans la bande interdite, près de la bande de conduction. L'écart existant entre la limite de la bande de conduction et le niveau donneur introduit s'appelle l'énergie d'activation de l'impureté et est équivalent à son énergie d'ionisation.

Pour les semiconducteurs non dégénérés (concentration très faible des impuretés), on peut toujours utiliser l'équation (1) pour le calcul de cette énergie d'activation. L'augmentation du nombre d'impuretés a pour effet l'apparition d'une bande continue. Lorsque la concentration d'impuretés augmente au-delà d'une certaine concentration critique, cette bande forme une coalescence avec la bande de conduction et l'énergie d'activation devient nulle, le semiconducteur se comporte comme un métal. On dit qu'il est dégénéré.

Dans le concept atomique, pour un matériau fortement dopé, l'augmentation des interactions entre impuretés peut conduire à l'apparition de clusters d'impuretés et quelques fois même à une réaction entre les impuretés et le matériau faisant apparaître de nouvelles phases. Tous ces phénomènes peuvent influencer fortement les propriétés électriques et optiques des matériaux.

### **I.3.PROPRIETES OPTIQUES**

Les propriétés optiques dépendent de l'interaction de l'onde électromagnétique avec les électrons du matériau.

Lorsqu'on applique la théorie de dispersion au traitement d'un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution prédomine, le matériau est un diélectrique. A l'opposé dans le second cas, le matériau est un métal.

Pour les semiconducteurs, les deux contributions sont importantes. La première

correspond au seuil d'absorption interbandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible; la deuxième repère le front de montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction.

### I.3.1. Absorption fondamentale

L'ultraviolet étant le domaine le plus énergétique de la gamme visible, c'est là que se produisent les transitions interbandes des électrons, transitions dites fondamentales. En utilisant la théorie de perturbations, on peut montrer que [6]:

$$\alpha = C_r (h\nu - \Delta E_0)^r$$

Où  $C_r$  est une constante.

$r$  est égal à  $\frac{1}{2}$  pour les transitions électroniques directes ( $\Delta E_0 = E_g$  appelé bande interdite optique), et est égal à 2 pour les transitions indirectes permises ( $\Delta E_0 = E_g \pm E_{ph}$ , où  $E_{ph}$  est l'énergie des phonons).

### I.3.2. Absorption des porteurs libres (modèle de Drude)

Du côté de l'infrarouge, les propriétés optiques vont être pratiquement celles des électrons quasi-libres décrites par le modèle classique connu de Drude. Les électrons de cœur n'interviennent que sous la forme d'une polarisabilité prise en compte par une constante diélectrique statique  $\epsilon_s$  relative aux très basses fréquences.

Le modèle de Drude [7] est fondé sur l'approximation de l'électron libre, dans un métal, suivant un mécanisme de relaxation quand il est soumis au champ ( $eE e^{-i\omega t}$ ) et dont l'équation du mouvement s'écrit:

$$m \left( \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} \right) = -\left( \frac{m}{\tau} \right) \left( \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right) - eE e^{-i\omega t}$$

Où  $m$  est la masse de l'électron et  $\tau$  est son temps de relaxation (la durée moyenne entre deux collisions consécutives).

À partir de cette équation on peut calculer la variation en fréquence de la conductivité:

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 (1 + j\omega\tau) / (1 + (\omega\tau)^2)$$



Avec  $\sigma_0 = Ne^2\tau / m_e$ , (N et  $m_e$  sont respectivement la concentration et la masse effective des électrons).

Les oscillations des électrons de la bande de conduction avec le champ ( $eE^{-i\omega t}$ ) de la radiation électromagnétique vont se traduire sur l'indice optique du matériau par la relation:

$$\varepsilon(\omega) = [n_c(\omega)]^2 = \varepsilon_\infty + j\sigma(\omega) / \varepsilon_0\omega$$

Où  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + j\varepsilon_2(\omega)$  est la constante diélectrique complexe et  $n_c(\omega) = n(\omega) - jk(\omega)$  l'indice optique complexe du matériau.

Le comportement optique du matériau sera dès lors caractérisé par les variations en fréquence des parties réelle  $\varepsilon_1$  et imaginaire  $\varepsilon_2$  de  $\varepsilon$ , telles que:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 = \varepsilon_\infty [1 - \omega_p^2 / (\omega^2 + 1/\tau^2)]$$

$$\varepsilon_2 = -2nk = \varepsilon_\infty \omega_p^2 / [\omega\tau(\omega^2 + 1/\tau^2)]$$

$$\text{Où } \omega_p^2 = Ne^2 / \varepsilon_0\varepsilon_\infty m_e$$

Le comportement du plasma est caractérisé par le fait que la partie réelle de la constante diélectrique complexe s'annule et devient négative aux grandes longueurs d'onde lorsque:

$$\omega^2 < \omega_p^2 - 1/\tau^2 \cong \omega_p^2 \quad (\text{car } 1/\tau^2 \ll \omega_p^2)$$

La pulsation  $\omega_p$  est appelée pulsation (fréquence) plasma. Elle caractérise la limite au-delà de laquelle les électrons ne sont plus capables d'écranter le champ électrique associé à la radiation, et le matériau devient transparent pour  $\omega > \omega_p$ . Au dessous de cette valeur ( $\omega < \omega_p$ ), l'écrantage du champ interdit la propagation de l'onde et donc le matériau devient réfléchissant.

## I.4-OXYDE DE ZINC

### I.4.1- Le choix du ZnO :

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production. De plus, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, il est beaucoup plus stable que le SnO<sub>2</sub> et l'ITO, dont la

transmission optique est dégradée par ce plasma [8,9]. Comme les couches de silicium sont, dans beaucoup de cas, déposées sur la couche de TCO, celle-ci est donc obligatoirement exposée à ce genre de plasma.

#### I.4.2-Structure cristalline de ZnO

L'oxyde de zinc peut cristalliser selon trois formes: la structure wurtzite hexagonale, la structure zinc blende et la structure rocksalt cubique (NaCl), figure 1.1.

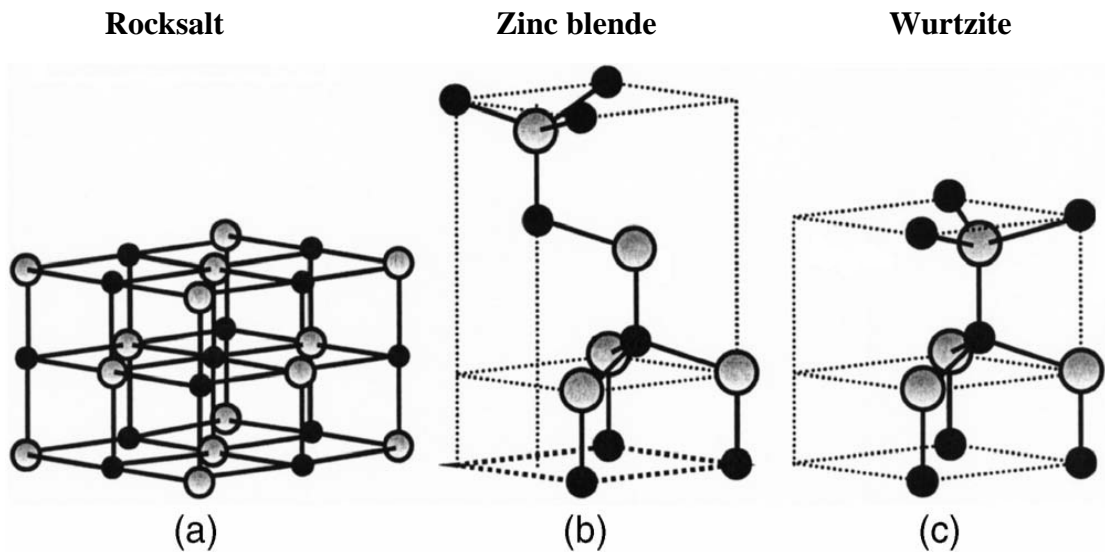


Figure 1.1 : Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) rocksalt cubique, (b) zinc blende, (c) hexagonale wurtzite. Atomes de zinc en gris et oxygène en noir

Le ZnO dans la structure zinc-blende ne peut être stable que si la croissance du film est sur des substrats cubiques, la structure rocksalt peut être synthétisée à haute pression (au-dessus de 10 Gpa à température ambiante). Dans les conditions ambiantes Wurtzite hexagonale est la structure la plus stable thermodynamiquement [5].

Le cristal de ZnO est caractérisé par les paramètres de maille  $a = b = 3.24982\text{\AA}$  et  $c = 5.20661\text{\AA}$  dans la structure de type Wurtzite de groupe d'espace  $P63mc$ , numéro de groupe 186 dans la classification de Bravais, où les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions:

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

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

La façon la plus simple de voir la cellule unitaire est de regarder le tétraèdre, représentée sur la figure 1.2, dont la base et les sommets sont constitués de quatre atomes d'oxygène. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de  $0,11 \text{ \AA}$  dans une direction parallèle à l'axe  $c$ . les molécules d'oxydes maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons  $\text{Zn} - \text{O}$  [10].

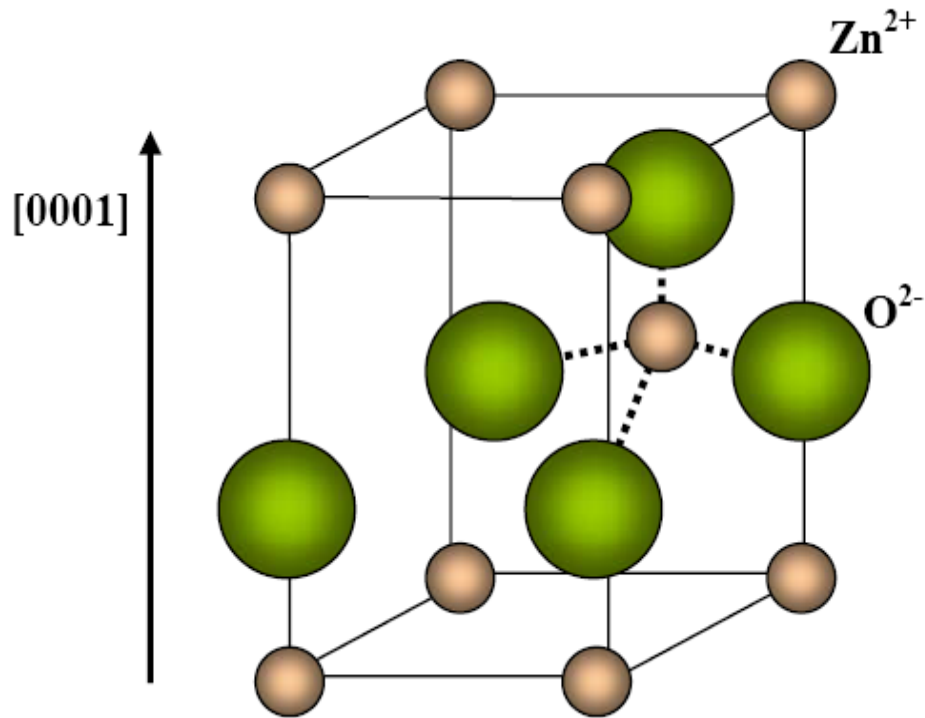


Figure 1.2 : Structure cristalline de l'oxyde de zinc.

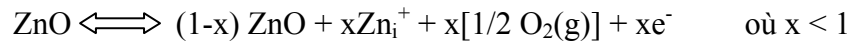
### I.4.3- Propriétés électriques et dopage

La structure de bande l'oxyde de zinc qui est un semi conducteur du groupe  $A^{II}B^{IV}$ , a été calculé par de nombreux auteurs et d'après [11,12], ZnO possède une bande interdite directe de largeur de 3,3 eV environ, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite. Suivant le mode de préparation et le taux de dopage, la valeur de bande interdite et en conséquence les propriétés électriques peuvent être modifiées largement.

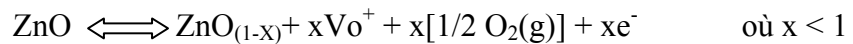
Deux défauts structuraux pouvant créer des bandes permises dans la bande interdite et assurer la conduction électrique au sein du matériau:

- \* Soit en s'écartent de la stœchiométrie, principalement par l'introduction d'atomes de zinc

en excès en position interstitielle ( $Zn_i$ ):



\* ou par la création de lacunes anioniques d'oxygène ( $Vo$ ):

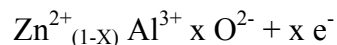


- Soit par substitution cationique, en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène par des atomes étrangers de valence différente :

\* éléments du groupe III: (Al, Ga, In et B) [13] ou du groupe IV (Si, Ge et Zr) [14], en substituant sur les sites Zn.

\* éléments du groupe VII (F,Cl) en substituant les sites d'oxygène[15,16].

Par exemple pour l'aluminium qui est le dopant le plus utilisé, la réaction de substitution est comme suit:



En substituant les atomes de zinc ou d'oxygène par des atomes de l'un de ces groupes (III, IV ou VII) on obtient du ZnO de type n.

Il est intéressant de noter que les semiconducteurs à large gap tels que : ZnO, GaN, ZnS et ZnSe sont facilement dopés n et difficilement p, (sauf pour le ZnTe qui a un comportement opposé, facilement p et difficilement n).

La cause principale de cette difficulté de dopage de type p est due à la compensation des dopants par les défauts natifs existant dans le matériau tels que ( $Zn_i$  et  $Vo$ ) [5].

On obtient le ZnO de type p soit :

- par la création des lacunes de zinc.
- par la substitution des atomes de groupe I (Li, Na et K) dans les sites de zinc, [17]
- Ou par la substitution des atomes du groupe V (N, P et As) dans les sites d'oxygène [18-19].

#### I.4.4- Propriétés optiques et luminescence

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [20]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son

coefficient d'absorption varie en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [21-22]. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [23,24]. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (transparent conductive oxide). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

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 550 nm). Dans les couches minces stœchiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [25]. Fons et *al.* [26] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau.

Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité lumineuse élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV). Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21 meV) [27] et de plus, ZnO peut être préparée à une plus basse température que ces deux autres matériaux.

#### **I.4.5-Applications de l'oxyde de zinc**

L'oxyde de zinc a plusieurs atouts tels que sa non toxicité, contrairement par exemple à l'indium dans l'ITO, et ses composants sont très abondants sur terre ce qui permet de réduire les coûts de production.

##### **a) Utilisation de poudres de ZnO**

Le ZnO permet d'obtenir une meilleure rétention de la couleur, un grand pouvoir couvrant, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de

sa capacité à absorber ces rayonnements, c'est pour cela qu'il est beaucoup utilisé dans l'industrie de la peinture. L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une quantité de 20 à 30 % ajoutée, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques, l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection des dispositifs électroniques et notamment dans les stations à haute tension [10].

### **b) Utilisation en couche mince**

L'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications, grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques [28].

En raison de leurs propriétés optoélectroniques les couches minces de ZnO peuvent être utilisées comme électrodes transparentes dans des cellules solaires et dans des dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage émettant de la lumière, [29,30].

Les propriétés piézoélectriques du zno permettent d'utiliser les films de ce matériau comme détecteurs mécaniques [31], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'images [32]. comme ils peuvent être utilisés dans des dispositifs à onde acoustique de surface (SAW) ou de volume (BAW)[33-34].

Des films de ZnO peuvent servir également de pièges et capteurs chimiques sensibles dans des détecteurs de gaz ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ) [35, 36,37]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour nombreuses réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [38].

Pour protéger les polymères contre la photo dégradation et augmenter leur durabilité, Mostaghfir et al. [39] ont déposés des films de ZnO par pulvérisation cathodique sur des polymères.

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

Nom Chimique	Formule Chimique	Couleur	Structure cristallographique	Masse moléculaire (g/mol.)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Point de fusion (°C)	énergie de liaison excitonique (meV)
Oxyde de zinc(zincite)	ZnO	blanc	Hexagonale Wurtzite	81,389	5,642	1975	60

**Tableau 1.1 : Caractéristiques physico-chimiques de ZnO**

**I.5. Références bibliographiques du chapitre I**

- [1] K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, *Thin Solid Films* (Volume 102, Issue 1, 8 April 1983, Pages 1-46).
- [2] K. Bädeker, *ann. Phys. (Leipzig)* 22 (1907) 746.
- [3] J.L. Vossen, in *Physics of Thin Films*, edited by G. Haas, M.H. Francombe, and R.W. Hoffman (Academic Press, New York, 1977).
- [4] Haacke, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 7(1977)73-93.
- [5] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 98, 041301 \_2005.
- [6] Baba Ali ElHadi, *REALISATION, CARACTERISATION ET APPLICATION D'OXYDES EN COUCHES MINCES*, Thèse de Doctorat de l'université de Nantes, France 1999.
- [7] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 7<sup>ème</sup> édition (1998).
- [8]: F. Caillaud, A. Smith & J-F. Baumard, *Jour. Of Europ. Ceram. Societ.* 9 (1992) 447- 452.
- [9]: W.T. Seeber, M.O. Abou-Helal, S. Barth, D. Beil, T. Höche, H.H. Afify, S.E. Demian, *Mate.Scie.in Semi.Processing* 2 (1999) 45-55.
- [10] Abdellah MOUSTAGHFIR, *Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate*. These de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France 2004.
- [11] Johan M. Carlsson, *A First-Principles Study of Interface Systems: Electronic properties of Metal Quantum Wells and Varistor Materials*. Thesis for the degree of Doctor, Chalmers University of Technology and Goteborg University, Sweden.2002.
- [12] K. Sawada, Y. Shirotoria, K. Ozawaa, K. Edamotoa, M. Nakatake, *Applied Surface Science* 237 (2004) 343–347.
- [13] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, and S. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2: Lett.* 24 (1985) p. L781.
- [14] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, and S. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2: Lett.* 25 (1986) p. L776.
- [15] J. Hu and R.G. Gordon, *Sol. Cells* 30 (1991) p. 437.
- [16] T. Minami, *MRS Bulletin*, August 2000, 38-44.
- [17] N. R. Aghamalyan, E. Kh. Goulanian, R. K. Hovsepyan, E. S. Vardanyan, and A. F. Zerrouk, *phys. stat. sol. (a)* 199, No. 3, 425–430 (2003) / DOI 10.1002/pssa.200306678.
- [18] Yoshitaka Nakano, Takeshi Morikawa, Takeshi Ohwaki, and Yasunori Taga, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 87, 232104 \_2005.



- [19] Jinzhong Wang, Vincent Sallet, François Jomard, Ana M. Botelho do Rego, Elangovan Elamurugu, Rodrigo Martins, Elvira Fortunato, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8785–8788.
- [20] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56<sup>th</sup> Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press.
- [21] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 348 (1999)165.
- [22] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol.*, 35 (2000) 1193.
- [23] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80 (2002) 3518.
- [24] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31 (1998)L71.
- [25] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res.*, B169 (2000) 59.
- [26] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, *J. Cryst. Growth* 201-202 (1999) 627.
- [27] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *App. Phys. Lett.*, 79 (2001) 943.
- [28] A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Baldereschi, *Phys.Rev.*, B 50 (1994), 10715.
- [29] F.M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki. *J. App. Phys.*, 94 (2003) 7768.
- [30] J.F. Guillemoles, A. Lussou, P. Cowache, S. Massaccesi, J. Vedel, D. Lincot, *AdvancedMaterial*, 6 (1994) 379.
- [31] T.J. Bukowski, K. McCarthy, F. McCarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski, *Intergrated Ferroelectrics*, 17 (1997) 339.
- [32] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, and H. Shen, *J.App.Phys.*, 85 (1999) 2595.
- [33] G. Ferblantier, F. Mailly, R. Al Asmar, A. Foucaran, F. Pascal-Delannoy, *Sensors and Actuators A* 122 (2005) 184–188
- [34] Jun-Phil Jung, Jin-Bock Lee, Jung-Sun Kim, Jin-Seok Park\*, *Thin Solid Films* 447 –448 (2004) 605–609
- [35] J. M. Davidson, C. H. Lawrie, and K. Sohail. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995) 2981.
- [36] G. Gordillo, and C. Calderon, *Adv. Mat. Sci & Tech.*, 70 (1997) 2230.
- [37] J. Muller, S. Weissenrieder, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 349 (1994) 380.
- [38] T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, *J.Am.Chem.*, 57 (1953) 2850.
- [39] Mostaghfir et al. *Plasma Processes and Polymers* Volume 4, Issue S1, (2007) Pages S359 – S363.

***Chapitre II :***  
***Techniques de dépôts et Méthodes  
de Caractérisation des Couches Minces***

## II.1-LES TECHNIQUES DE DEPOTS DES COUCHES MINCES

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

Les techniques les plus fréquents par voie liquide sont: l'électro-dépôt par synthèse électrochimique [1,2] et le sol-gel [3,4].

Par voie vapeur on distingue les méthodes physiques « PVD » tels que: la pulvérisation cathodique [5-9], l'évaporation thermique [10-11], la déposition assistée par laser pulsé (PLD [12-14], tandis que la PECVD [15], MOCVD [16,17], spray pyrolyses [18-20], sont des méthodes chimiques « CVD »

Nous décrivons dans les paragraphes suivants quelques techniques tout en réservant un développement plus détaillé à la pulvérisation magnétron et le spray pyrolyse, techniques qui ont été utilisé dans ce travail.

### II.1.1-Sol-Gel

Le procédé sol-gel est une technique assez récente de synthèse de matériaux céramiques à l'état solide sous forme de couche minces par exemple. Il consiste en l'hydrolyse et la condensation de Précurseurs chimiques. L'idée de base du procédé sol-gel est simple : un mélange de précurseurs liquides se transforme en un solide par une réaction chimique de type polymérisation à basse température. Deux familles de précurseurs sont fréquemment utilisées: les sels métalliques en solution aqueuse (nitrates, chlorures,...) et les métal-organiques (alcoxydes, acétates,...). Le procédé sol-gel est lorsqu'un substrat est recouvert par une solution, l'évaporation du solvant provoque le rapprochement des espèces chimiques qui, ensuite, peuvent réagir entre elles pour former un film (xérogel). Les techniques les plus utilisées pour le sol-gel sont Le "spin-coating" et le "dip-coating" (figure 2.1). Pour le dip-coating, le revêtement de la couche sur le substrat s'effectue par tirage lent (quelques cm/min) et vertical d'un substrat immergé préalablement dans le sol de façon à y déposer une couche mince liquide qui conduirera, après évaporation du solvant, drainage du liquide en excès et polymérisation du dépôt, à un film xérogel (gel contenant encore du solvant).

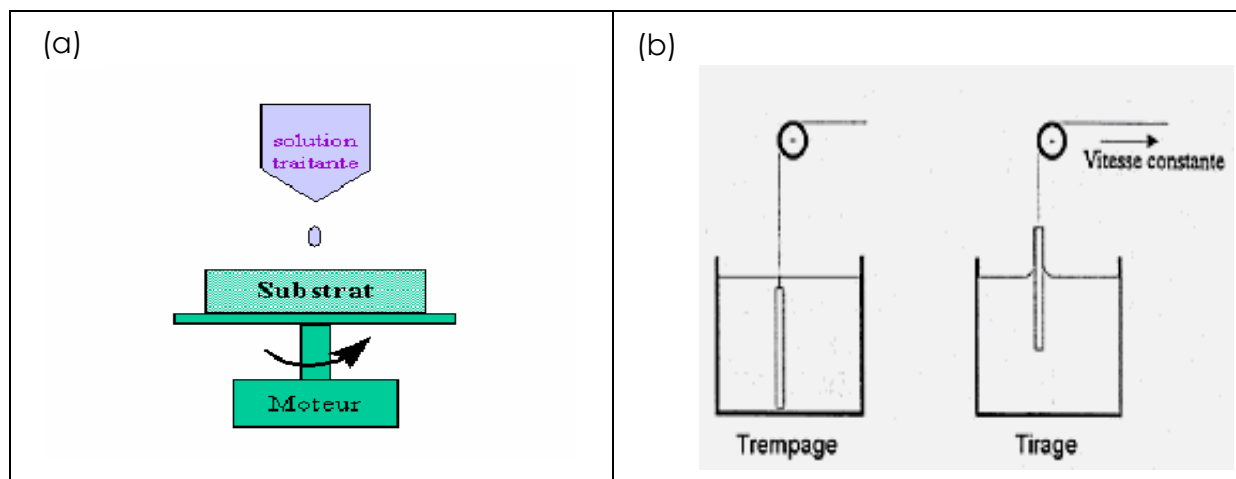


Figure 2.1 : Schéma de principe de sol-gel, (a) spin-coating (b) dip-coating.

Le spin-coating consiste à étaler le sol par centrifugation sur un substrat tournant à une vitesse élevée (plusieurs milliers de tours par minute). Ce procédé commence tout d'abord par dépôt d'un excès de sol sur le le substrat immobile, puis ce dernier est mis en rotation, de cet effet le liquide est étalé et l'excédai de liquide déposé est évacué. L'évaporation continue du solvant et la polymérisation du dépôt conduit à une couche xérogel tout comme pour le dip-coating.

La technique du sol-gel est un processus à basse température qui peut être utilisé pour déposer des films de ZnO intrinsèque ou dopé en utilisant des solvants tels que methoxyethanol ou éthanol / propanol [3].

Cette technique présente l'avantage d'être assez simple à mettre en œuvre car elle ne nécessite pas d'équipement lourd comme il est facile d'ajuster les quantités des différents constituants du film (Zn, O, Al,...) par le biais du dosage des précurseurs. En contrepartie la stœchiométrie finale de la couche est assez délicate à obtenir. Le principal inconvénient de cette technique est l'épaisseur faible de dépôt qui est de l'ordre (50 nm) après une passe du procédé. Ainsi, une itération des étapes d'étalement et d'évaporation du solvant doit être effectué afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelure car les premiers couches déposées subissent tout les recuits successif d'évaporation contrôler l'orientation cristallographique.

### II.1.2- Dépôts Chimiques en phase vapeur (CVD)

La déposition par les techniques de dépôt chimique en phase vapeur est réalisée grâce à une réaction chimique initiée par des précurseurs gazeux. La réaction est activée par la température du substrat qui fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la

réaction chimique (figure 2.2). Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont : la nature et la température du substrat, la composition chimique des produits de départ, le ou les flux de gaz, la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction. Parmi les méthodes de synthèse on distingue :

- le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [21,22].
- le CVD à pression atmosphérique (AP-CVD) [23,24]
- le CVD à basse pression (LP-CVD) [25].

Ces procédés permettent d'obtenir des films cristallisés sans avoir recours à un recuit avec des épaisseurs très variables aussi bien sur substrats isolants que conducteurs possédant en plus une excellente adhérence.

Les principales faiblesses associées à ces techniques sont la déformation du substrat due au gradient thermique et la diffusion d'impuretés provenant du substrat chauffé.

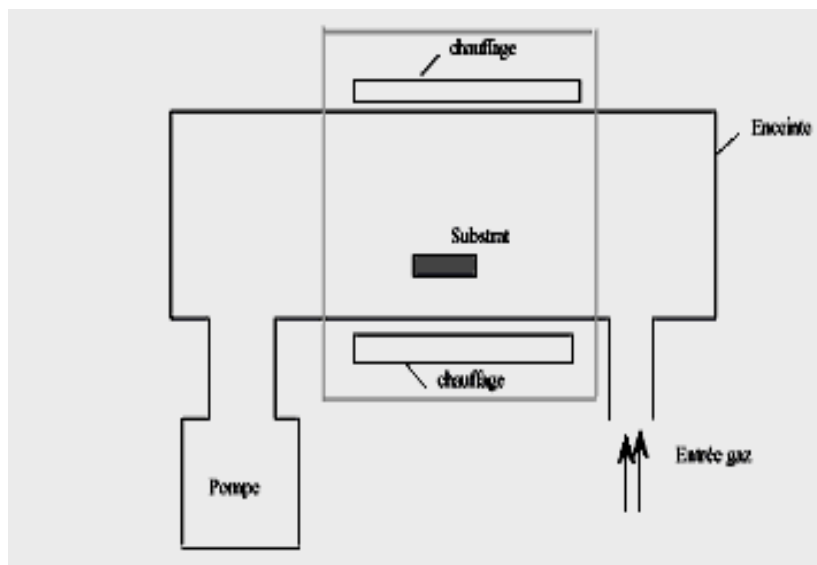


Figure 2.2 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD). Réacteur à parois chaudes.

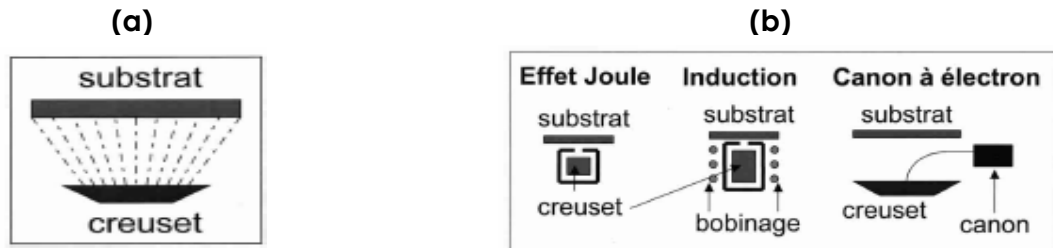
### II.1.3- Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Les procédés de dépôts physiques en phase vapeur regroupent différentes techniques (l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes). Toutes ces techniques reposent sur le même principe dont le processus comporte trois étapes fondamentales [26] :

- la vaporisation des espèces à déposer,
- le transport de ces espèces en phases vapeur de la source vers le substrat,
- la condensation de ces mêmes espèces à la surface du substrat et la croissance du film.

### II.1.3.1- Evaporation sous vide

La vapeur du matériau à déposer est obtenue en chauffant ce dernier, par différents procédés: le four à résistance ou à effet Joule; induction; bombardement électronique (figure 2.3) et faisceau laser.



**Figure 2.3 : (a) Schéma de principe de l'évaporation (b) les procédés de chauffage en évaporation sous vide.**

En évaporation, la vitesse de dépôt dépend essentiellement de la pression de vapeur du matériau à évaporer c'est pour ça que le processus de dépôt s'effectue sous un vide secondaire ( en général  $10^{-3}$  à  $10^{-5}$  mBar) [26].

Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est nécessaire d'imprimer au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser des dépôts homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur. Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes [27].

Les principaux problèmes rencontrés généralement 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 et les micro-explosions des matériaux à évaporer – la difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ.

L'évaporation reste parfois une méthode particulièrement appréciée car on élabore ainsi des matériaux purs et d'autant plus purs que la pression est faible, ce qui est le cas pour le procédé d'épitaxie par jets moléculaires [28-30]. Cependant elle ne convient pas à la fabrication de films hors équilibre thermodynamique.

Différents couches minces de ZnO intrinsèque ou dopé ont été préparés avec succès par évaporation sous vide [31-33].

### II.1.3.2- Ablation laser

Les dépôts de films minces par cette technique sont réalisés en irradiant par un faisceau laser la surface d'un matériau pour en extraire des atomes qui, évaporés, viennent se condenser sur le substrat (figure 2.4). La longueur d'onde du laser dépend du matériau déposé. Elle permet d'obtenir des alliages complexes, dont l'oxyde de zinc. Où l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température [34].

Les couches de ZnO réalisées par cette technique ont des propriétés structurales, optiques et électriques meilleurs, ceci est dû à la diminution des défauts et à l'augmentation de la taille des grains [35-36].

La surface de substrat recouverte par le matériau à déposer par cette technique avec une bonne homogénéité est très petite, le manque de fiabilité des lasers et leurs coûts élevés sont les principales limitations de l'ablation laser.

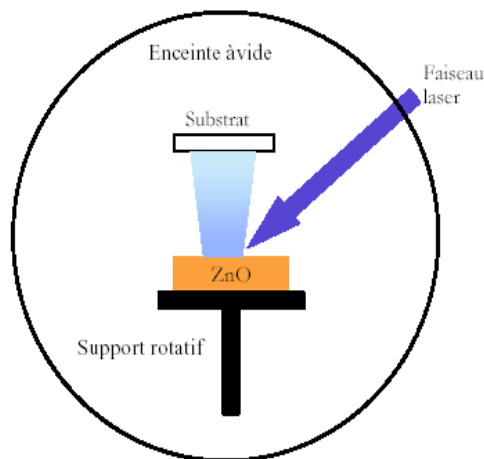


Figure 2.4 : Schéma de principe de l'ablation laser.

### II.1.4- La pulvérisation cathodique

Les systèmes de pulvérisation cathodique bénéficient d'une très grande popularité en milieu industriel. Ils sont moins performants que le procédé CVD au niveau du nombre de couches traitées simultanément et de la vitesse de dépôt, mais incontestablement, ils sont plus simples à mettre en œuvre et ils permettent le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ordinaire, surtout des matériaux difficiles à évaporer. Bien entendu, on ne peut pas pulvériser les solides organiques peu stables à cause de l'augmentation de la température. Les matériaux très volatils posent souvent des problèmes de déficience conduisant à des films non stœchiométriques à cause du système de pompage. Ces mêmes effets sont observés dans le cas de la méthode d'évaporation.

La pulvérisation cathodique connaît un grand succès dans le domaine de l'élaboration des métaux et des diélectriques. Elle a donné lieu à de nombreuses publications [37].

En pulvérisation cathodique nous distinguons la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre, c'est-à-dire que l'on produit un vide de  $10^{-6}$  torr. On injecte ensuite le gaz d'argon pur pour créer le plasma. Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon, par exemple de l'oxygène  $O_2$  ou de l'azote  $N_2$ . Dans chacun de ces cas, la cible peut être constituée d'un élément simple ou bien d'un composé. Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) : diode à courant continu (DC), diode à courant alternatif (RF), et DC (ou RF) magnétron.

La pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau (cible), lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules énergétiques, afin qu'ils aillent se déposer sur un substrat, situé face à cette cible. Le schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode est présentée dans la figure 2.5.

Le matériau à déposer est fixé sur la cathode et le substrat sur l'anode. Un gaz de décharge (généralement de l'argon) est alors introduit à une pression comprise entre  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  mbar. Il apparaît une décharge lumineuse (plasma) entre les électrodes lorsqu'une haute tension (500 à 5000 V) est appliquée entre celles-ci. La décharge est auto-entretenu grâce à l'émission d'électrons secondaires [38,39].

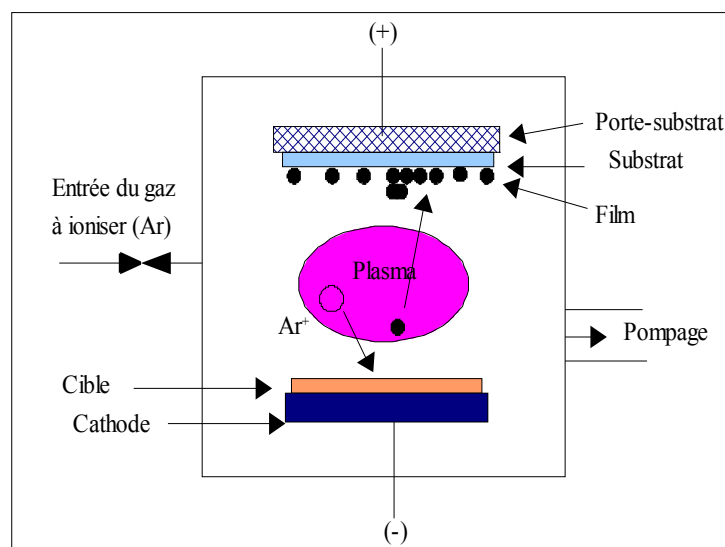


Figure 2.5 Schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode.

Lorsque la décharge est déclenchée, les ions d'argon chargés positivement vont être attirés par l'électrode polarisée négativement (cible) d'où ils vont expulser sous l'effet de



l'impact, des atomes de la cible et des électrons. Ces derniers vont être accélérés par le champ électrique et vont rencontrer sur leur parcours des atomes d'argon (entre autres) qu'ils vont ioniser en produisant de nouveaux électrons. Le substrat placé à quelques centimètres de la cible se recouvre alors d'une couche de matériau constituant la cible, tout comme les parois de l'enceinte d'ailleurs mais dans une moindre mesure.

Le système de pulvérisation DC que nous venons de décrire ne permet de pulvériser que des conducteurs. La pulvérisation des isolants nécessite une polarisation alternative de la cible (pulvérisation cathodique RF).

La faible densité du plasma et la faible vitesse de dépôt sont les problèmes rencontrés lors d'un dépôt par pulvérisation DC ou RF. Un dispositif supplémentaire peut augmenter le rendement de la pulvérisation DC et RF: l'effet magnétron (figure 2.6)

Ce perfectionnement consiste à superposer au champ électrique un champ magnétique intense (plusieurs centaines de Gauss) perpendiculaire à celui-ci. Ce champ magnétique est parallèle à la cathode et par conséquent, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique, augmentant considérablement les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode.

La décharge magnétron se caractérise par un degré d'ionisation élevé. En effet, les électrons possèdent un mouvement cycloïdal autour des lignes de champ, ceci augmente donc le taux de collisions entre ces électrons et les molécules de gaz (Argon). La pression de travail dans une enceinte équipée d'une cathode magnétron peut aller de quelques  $10^{-3}$  Torr à quelques  $10^{-4}$  Torr. Les particules pulvérisées vont donc se déplacer en lignes droites avec un minimum de collisions.

Dans des systèmes de pulvérisation magnétron, le champ magnétique augmente la densité du plasma ce qui a pour conséquences une augmentation de la densité de courant sur la cathode.

De grands taux de pulvérisation ainsi qu'une diminution de la température du substrat peuvent être ainsi obtenus.

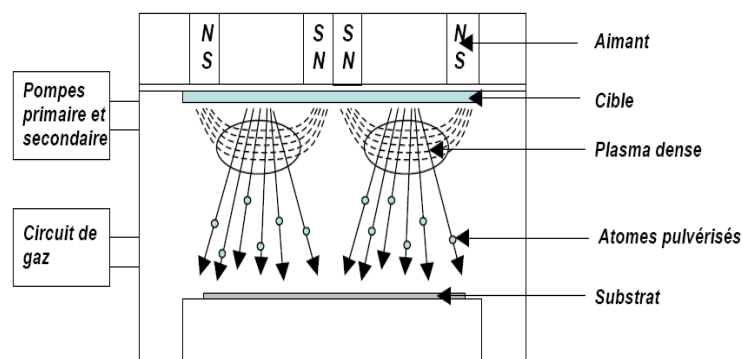


Figure 2.6: Schéma de principe du dispositif magnétron.

## II.2- LES METHODES DE CARACTERISATION

### II.2.1-Préparation des substrats

Un agent important dans la formation de la zone d'interface pendant le dépôt est la présence des contaminants de surface qui empêchent les réactions chimiques et/ou la diffusion des atomes. Dans tous les cas, le non propreté des substrats entraîne la formation de trous et de porosité dans les films déposés. Donc la bonne préparation des substrats est une condition essentielle pour l'obtention de couches homogènes.

Les substrats en verre de différentes dimensions (1,25 x 1,25 cm<sup>2</sup>, lame entière (2,5 x 7,5)) sont nettoyés préalablement à tout dépôt. L'eau utilisée tout au long du processus de nettoyage est une eau bi-distillée. Le nettoyage des substrats consiste en un rinçage à l'eau froide suivi d'une ébullition dans l'acétone pendant 30 sec afin de les dégraisser. Elles sont ensuite nettoyées aux ultrasons dans de l'alcool pendant 10 min et rincés enfin à l'eau pour enlever toute trace de substances organiques ou minérales. Le séchage des substrats se fait sous jet d'azote ou à l'air libre.

### II.2.2-Mesures d'épaisseur

Les mesures d'épaisseur des films déposés ont été déterminées par trois méthodes différentes : la microscopie électronique à balayage, la profilométrie et la spectrophotométrie.

**\*Le microscope électronique à balayage:** (MEB) a permis d'obtenir, après clivage des échantillons, des photographies en coupe transverse permettant la mesure de l'épaisseur des couches (voir l'exemple sur la figure 2.7). Davantage de détails concernant les microscopes utilisés sont fournis dans la section (II.2.3.2).

Cette technique permet d'obtenir des mesures d'épaisseur avec une précision d'environ 5 nm, pour des films dont l'épaisseur est supérieure à 100 nm. En revanche, pour les films moins épais, la résolution du microscope ne permet pas d'évaluer précisément l'épaisseur des films en raison des difficultés de visualisation aux grossissements élevés.

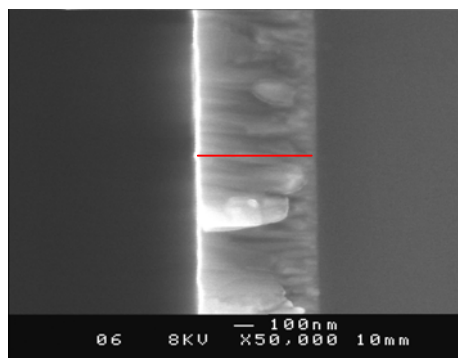
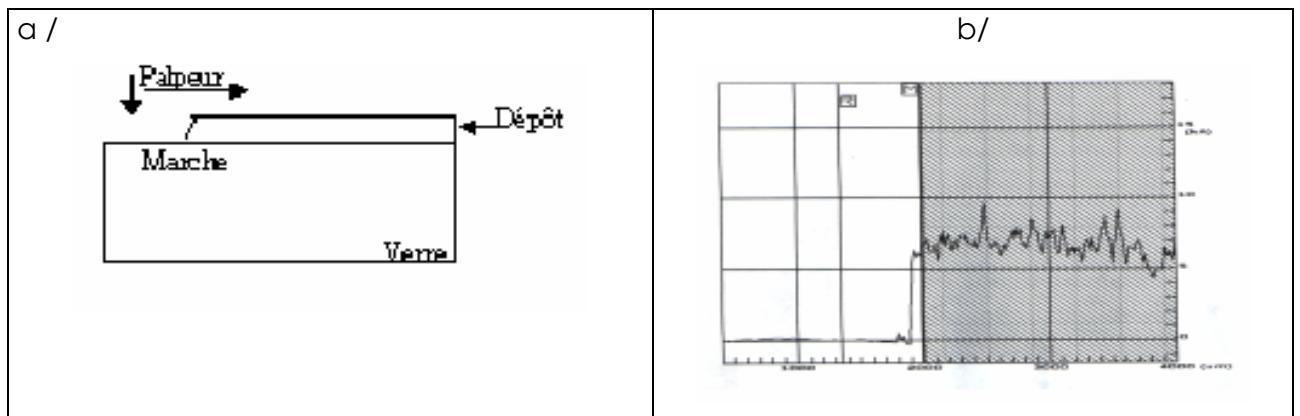


Figure 2.7 : Clichés MEB de couches minces de ZnO:Al en coupe, déposées avec: 200W, 0,002mBar et 5% O<sub>2</sub>, montre que l'épaisseur est d'environ 600 nm.

\***La profilométrie**: est une technique qui consiste à effectuer le balayage, entre deux points fixés, de l'échantillon par un palpeur à pointe diamant en contact avec celui-ci. L'enregistrement des variations de hauteur de la pointe permet d'obtenir le profil de l'échantillon dans le plan vertical considéré. Ainsi, lorsqu'une marche est créée sur un substrat revêtu d'une couche mince, c'est-à-dire lorsqu'il existe sur celui-ci une transition abrupte entre une zone de substrat nu et une zone recouverte du film, l'enregistrement du profil de la marche permet alors d'évaluer l'épaisseur de la couche (voir la figure 2.8).

Les profilomètres utilisés sont: un Veeco Dektak 8, DACTAK 3 et DEKTAK 3030.



**Figure 2.8: (a) principe de profilométrie (b) Profil établi sur un échantillon comportant une marche créée durant le dépôt par un cache.**

\***La spectrophotométrie**: on peut extraire l'épaisseur de la couche déposée à partir d'un spectre de transmission obtenu dans le domaine Vis-NIR s'il présente des franges d'interférences (dus aux multiples réflexions à l'intérieur de la couche analysée) (voir annexe A), par la relation:

$$d = \lambda_1 \lambda_2 / 2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)$$

Au vu des limitations de mesure liées à l'utilisation du MEB et de la spectrophotométrie, et étant donné la simplicité d'utilisation du profilomètre par rapport au MEB, qui nécessite une préparation d'échantillon (clivage, métallisation, ...), l'utilisation de la profilométrie semble le choix le plus intéressant pour les mesures d'épaisseur dans notre cas.

## II.2.3-Propriétés structurales et morphologiques

### II.2.3.1-Diffraction de rayons X

Le principal outil utilisé pour la détermination de la cristallinité des matériaux est la diffraction des rayons X (XRD, X-Ray diffraction). Lors d'une analyse par cette technique, un faisceau de rayons X, émis par une source, est envoyé sur l'échantillon à analyser sous un angle  $\theta$  (figure 2.9), et un détecteur reçoit le faisceau de rayons X diffracté par cet échantillon et enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$ . Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée est obtenu sur le diffractogramme.

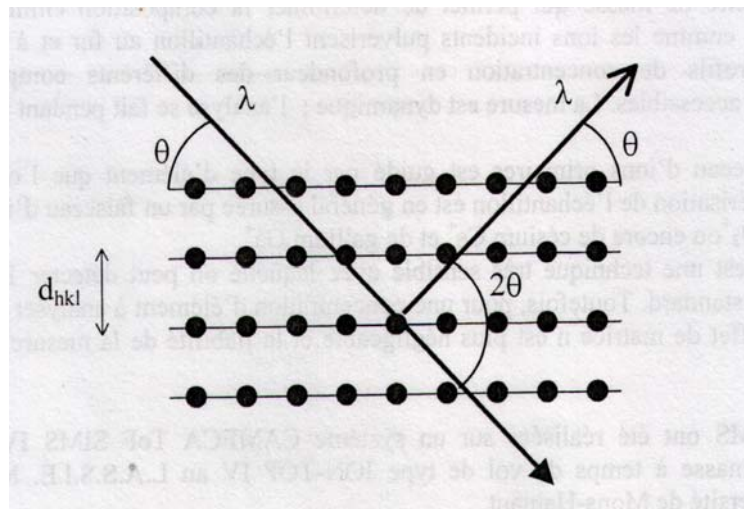


Figure 2.9 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

Cette loi relie la distance  $d_{hkl}$  entre les plans cristallins parallèles, la longueur d'onde  $\lambda$  des rayons X et l'angle  $\theta$  par :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda, \quad n = 1, 2, \dots \text{ ordre de la diffraction.}$$

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sur :

- La ou les phases cristallines (position des pics);
- La taille des cristallites (largeur des pics à mi-hauteur);
- Les défauts d'empilement (forme des pics);
- L'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions).

L'identification des composés et/ ou des phases est établie en comparant les valeurs des distances inter-réticulaires et des intensités correspondantes  $d_{hkl}$  et  $I_{hkl}$  fournis par la diffraction des rayons X à celles des références JCPDS.

Cette technique permet aussi d'évaluer les paramètres de maille du réseau cristallin qui s'expriment, à partir des distances  $d_{hkl}$  pour un réseau hexagonal (cas du ZnO) par :

$$1/d_{hkl}^2 = (4/3a^2)(h^2+hk+k^2) + l^2/c^2$$

La comparaison de la valeur obtenue pour les paramètres de maille (a et c) avec les valeurs théoriques ( $a_0 = 3,249 \text{ \AA}$  et  $c_0 = 5,206 \text{ \AA}$ , fiche JCPDS n° 36-1451, figure 2.10) donne des informations sur l'état de contraintes dans la couche considérée.

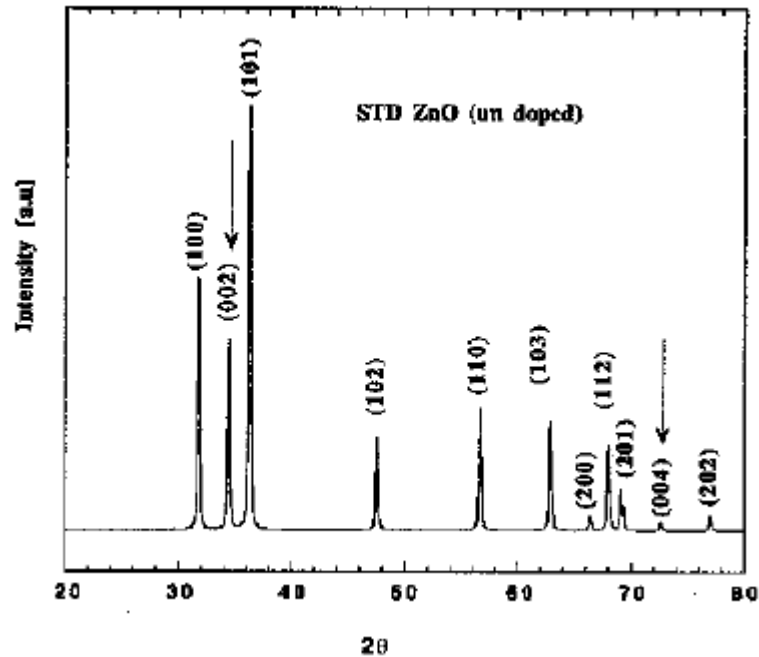


Figure 2.10 : Spectre de diffraction des rayons-X (XRD) par une poudre de ZnO stochiométrique (ASTM 36-1451).

Par ailleurs, en mesurant la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics les plus intenses, on peut estimer la taille moyenne des cristallites (grains) D par la formule de Scherrer [40]:

$$D = 0,9 \lambda / \Delta(2\theta) \cos(\theta)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X utilisées,  $\Delta(2\theta)$  est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian et  $\theta$  la position du pic de diffraction considéré.

Les études de l'état cristallin et des phases présentes ont été faite de manière systématique sur toutes les couches. Ces études ont été réalisées par diffraction de rayons X, à l'aide des deux diffractomètres différents :

- \* SIEMENS D500 (30kV- 50mA) avec une anticathode de cobalt de longueur d'onde 0,178 nm comme source (La. Bo. Ma. P. de l'ENSAM Cluny).
- \* SIEMENS D5000 (40kV- 30mA); la source utilisée était une anticathode de cuivre, utilisant la raie  $K\alpha$  du cuivre de longueur d'onde 0,15406 nm. La résolution était de  $0,02^\circ$  (IMN- Nantes).

### II.2.3.2- La microscopie électronique à balayage (MEB)

La technique de microscopie électronique à balayage est basée sur l'interaction d'un faisceau incident d'électrons monocinétique de quelques keV avec le matériau à analyser. Le faisceau d'électrons est produit au sommet de l'appareil à l'aide d'un canon à électrons (figure 2.11). Ce canon est placé dans une colonne maintenue sous vide et les électrons sont obtenus en chauffant un filament. Le faisceau d'électrons primaires ainsi formé suit un chemin vertical dans la colonne du microscope. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon grâce à des lentilles électromagnétiques et des bobines défectrices. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque l'éjection d'électrons secondaires (Leur détection, associée à un dispositif de balayage, renseigne la morphologie de surface de l'échantillon analysé), d'électrons rétrodiffusés, d'électrons Auger, de photons lumineux et de photons X (figure 2.12).

Les observations MEB ont été effectuées sur deux différents microscope: JEOL JSM-5900 LV (l'ENSAM de Cluny) et JEOL-6400 F (IMN- Nantes), permettant d'obtenir des grossissements jusqu'à x100000 pour le premier et x200000 pour le second. La tension d'accélération des électrons utilisée est de 5- 7 keV.

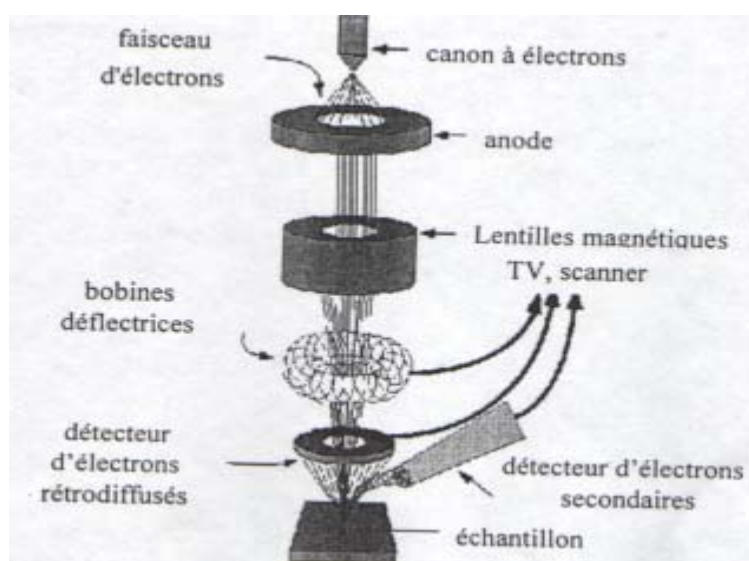


Figure 2.11 : principe du MEB [41].

### II.2.4- Analyse élémentaire des dépôts

La composition chimique des films déposés a été estimée par microanalyse X dite EDS: spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (ou EDX : X-rays Energy Dispersive Spectroscopy), couplée à un MEB. Les MEB utilisés sont: un JEOL-5400 (IMN- Nantes) et un JEOL JSM-5900 LV (l'ENSAM de Cluny). La zone analysée par EDX est la taille de la

zone imagée par le MEB, généralement comprise entre 1 et 100  $\mu\text{m}^2$ .

La précision de l'analyse par spectroscopie EDX est d'environ 1 %.

Cette technique permet à la fois la détermination et la quantification des éléments chimiques présents dans un échantillon.

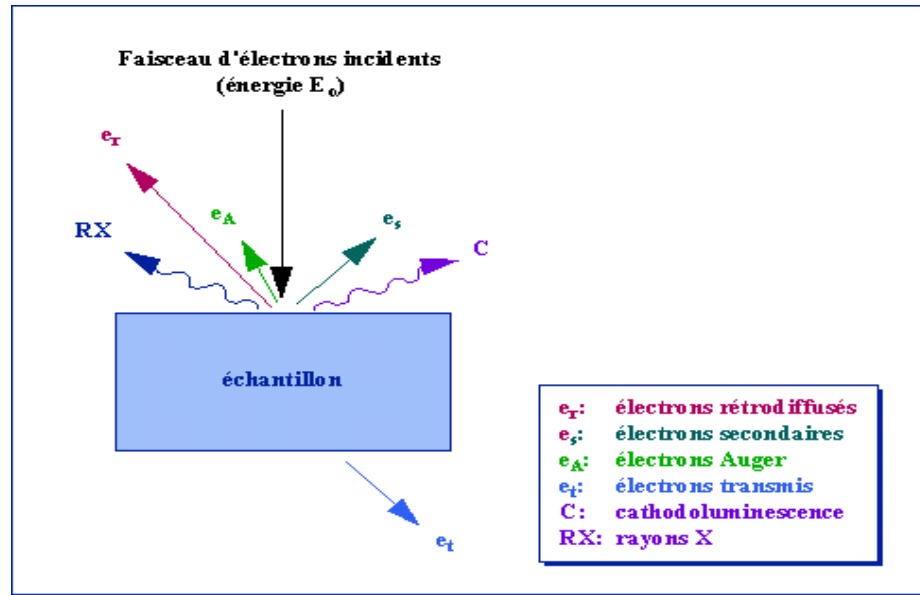


Figure 2.12 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon [42].

Ce sont les photons X émis lors de l'interaction des électrons avec le film qui permettent de faire l'analyse chimique. En effet l'énergie des électrons incidents est dans la gamme d'énergie des électrons occupant les niveaux des atomes correspondant aux raies K, L et M. Lors du choc certains atomes perdent un électron et se trouvent alors dans un état excité. Lorsqu'un électron libre vient occuper une place vacante, il y a émission d'un photon X. Le spectromètre qui est composé d'un détecteur semiconducteur (une diode) permet de collecter les photons X et à mesurer l'énergie  $h\nu$  de chaque photon émis. En vertu de la relation d'Einstein  $\Delta E = h\nu$  ( $\Delta E$  est la différence d'énergie des niveaux atomiques fondamental et excité de l'atome concerné), il est aisé de reconnaître les atomes responsables de l'émission. Une fois le spectre acquis, l'identification des pics est simple et suppose une calibration en énergie préalable du spectromètre, la quantification est effectuée de manière automatique.

### II.2.5- Mesures de contraintes

Pour cela on a utilisé la méthode dite de la courbure, son principe est comme suit :

Les contraintes résiduelles, dans une couche mince, sont représentées par un tenseur d'ordre 2 à 9 composantes :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix},$$

Où par convention, les directions x et y sont définies comme étant dans le plan du film, et z la normale à la surface du film, comme le montre la figure 2.13.

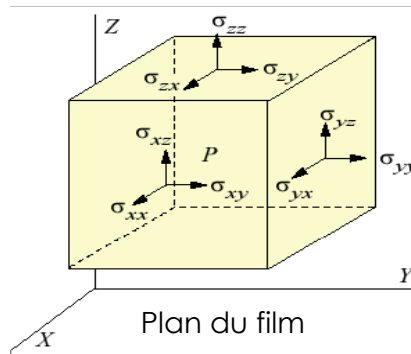


Figure 2.13 : Représentation des composantes du tenseur des contraintes dans un film mince.

En faisant l'hypothèse d'une contrainte bi axiale et à symétrie de révolution dans le film, étant donné que la surface du film est libre, les conditions d'équilibre mécanique à la surface entraînent que :  $\sigma_{xz} = \sigma_{yz} = \sigma_{zz} = 0$ . De plus, dans ces conditions d'état bi axiale de contraintes,  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma$  et  $\sigma_{xy} = \sigma_{yx} = 0$ . Le tenseur d'ordre 2 des contraintes se réduit alors à :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

Dans ce cas, d'après les travaux de Stoney [43], lorsque l'épaisseur de film est très inférieure à celle du substrat, la formule suivante, connue sous la dénomination de « formule simplifiée de Stoney », est applicable :

$$\sigma = [E_s t_s^2 / 6(1-\nu_s) t_f](1/R_f - 1/R_0)$$

avec :

$R_0$  : rayon de courbure du substrat avant dépôt

$t_s$  : épaisseur du substrat

$R_f$  : rayon de courbure du substrat après dépôt

$E_s$  : module d'Young du substrat

$t_f$  : épaisseur du film déposé

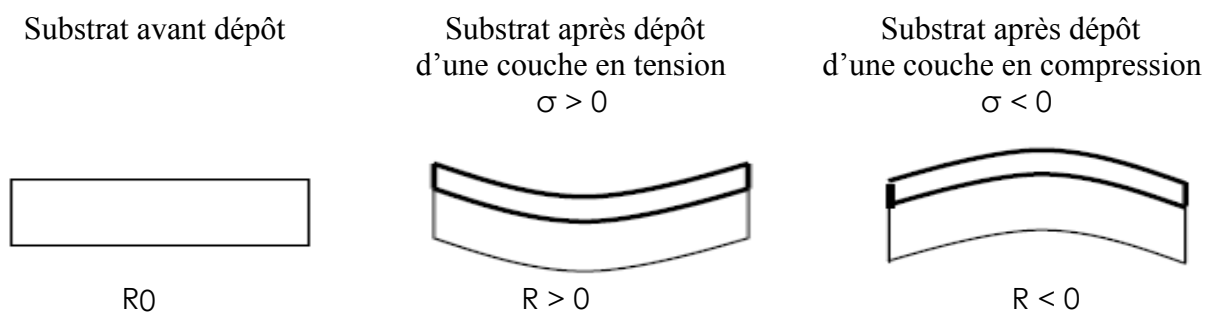
$\nu_s$  : coefficient de Poisson du substrat



(Pour les substrats de Si monocristallin (100) utilisés,  $E_s = 131$  GPa,  $\nu_s = 0,27$  et  $t_s = 240$   $\mu\text{m}$ ).

Cette formule met en relation les contraintes résiduelles du film avec la courbure de l'ensemble film/substrat correspondant à la déformation provoquée par ces contraintes. Par convention, une contrainte de tension, et le rayon de courbure concave induit, sont positifs ; une contrainte de compression ainsi que le rayon de courbure convexe correspondant sont négatifs (voir figure 2.14).

Cette méthode, appelée méthode de la courbure, présente l'avantage de ne pas nécessiter la connaissance des caractéristiques mécaniques du matériau déposé, mais uniquement celles du substrat.



**Figure 2.14 : Représentation schématique des déformations de l'ensemble substrat/film générées par le dépôt d'une couche mince sous contraintes, et conventions associées.**

La contrainte calculée par cette méthode est une contrainte moyenne dans le film, et repose sur l'hypothèse que la contrainte est homogène sur l'ensemble du film.

Enfin, cette technique nécessite, outre la mesure de l'épaisseur des films présentée précédemment, la mesure du rayon de courbure de l'ensemble film/substrat. Celle-ci a été réalisée par profilométrie.

## II.2.6-Microscopie électronique en transmission

Un microscope électronique en transmission utilise, pour construire l'image d'un échantillon mince un faisceau d'électrons émis par un canon à électrons et accélérés à quelques centaines de kilovolts, typiquement 100-400kV. En traversant un milieu cristallin, le réseau de plans atomiques diffracte les électrons. Grâce à un système de diaphragme, on peut sélectionner un ou plusieurs faisceaux électroniques émergents de l'échantillon. En sélectionnant un ou plusieurs faisceaux diffractés, on met en évidence les zones qui contribuent à cette tache de diffraction, et on forme une image en champ sombre. Au contraire

en sélectionnant le faisceau transmis, on visualise les cristaux en désaccord avec la condition de Bragg : les zones amorphes, les trous..., c'est une image en champ clair.

La microscopie électronique à transmission (MET) est un outil indispensable pour la caractérisation structurale des couches minces. C'est la seule technique qui permet de caractériser leur morphologie, en particulier le mode de croissance des couches, donc il est intéressant de les observer sur la tranche. La réalisation de ces coupes transverses des films est donc indispensable pour les observations MET. La technique choisie est celle utilisée classiquement dans le cas de couches minces ; elle vise à protéger le film lors de l'amincissement.

Pour préparer les couches minces en coupe transverse on commence par l'assemblage de deux morceaux découpés d'un échantillon carré de 2mm de côté à l'aide d'une scie à fil diamanté. Les deux morceaux sont collés face contre face (la couche mince déposée étant à l'intérieur) en utilisant une colle à deux composants.

Les couches sont ensuite amincies jusqu'à obtenir la transparence électronique. L'amincissement commence toujours par un polissage mécanique. Le polissage se fait par étapes sur des disques abrasifs de plus en plus fins (granularité à partir de 30  $\mu\text{m}$  jusqu'à 0.5  $\mu\text{m}$ ) et se termine sur une surface en feutre imbibée d'une suspension abrasive très fine (granularité 25 nm) afin d'enlever toutes les rayures de la surface polie. La surface à polir est surveillée pendant le processus de polissage à l'aide d'un microscope optique fonctionnant en réflexion. Lorsque l'on a obtenu une épaisseur de 50  $\mu\text{m}$ , on utilise un amincisseur ionique (Baltec) à flux d'argon, sous un courant ionique de 0,5 mA et une accélération des ions de 4 kV. L'amincissement ionique s'effectue par deux canons à ions jusqu'à percer l'échantillon. Le biseau ainsi obtenu présente donc une épaisseur variant entre quelques couches atomiques (sur les bords du trou) et 50  $\mu\text{m}$  (dans les zones non soumises à l'amincissement ionique).

Le MET employé dans cette étude est un Hitachi HF 2000 utilisant un canon à émission de champ (FEG, pour Field Emission Gun), et permettant d'obtenir des grossissements jusqu'à  $\times 1500000$ . Les électrons sont accélérés sous une tension de 200 kV. La résolution de Scherzer (ponctuelle) de ce microscope est de 0,23 nm, et la résolution linéaire de 0,1 nm, et un HRTEM: H9000NAR, 300 kV. Résolution: 0.17 nm.

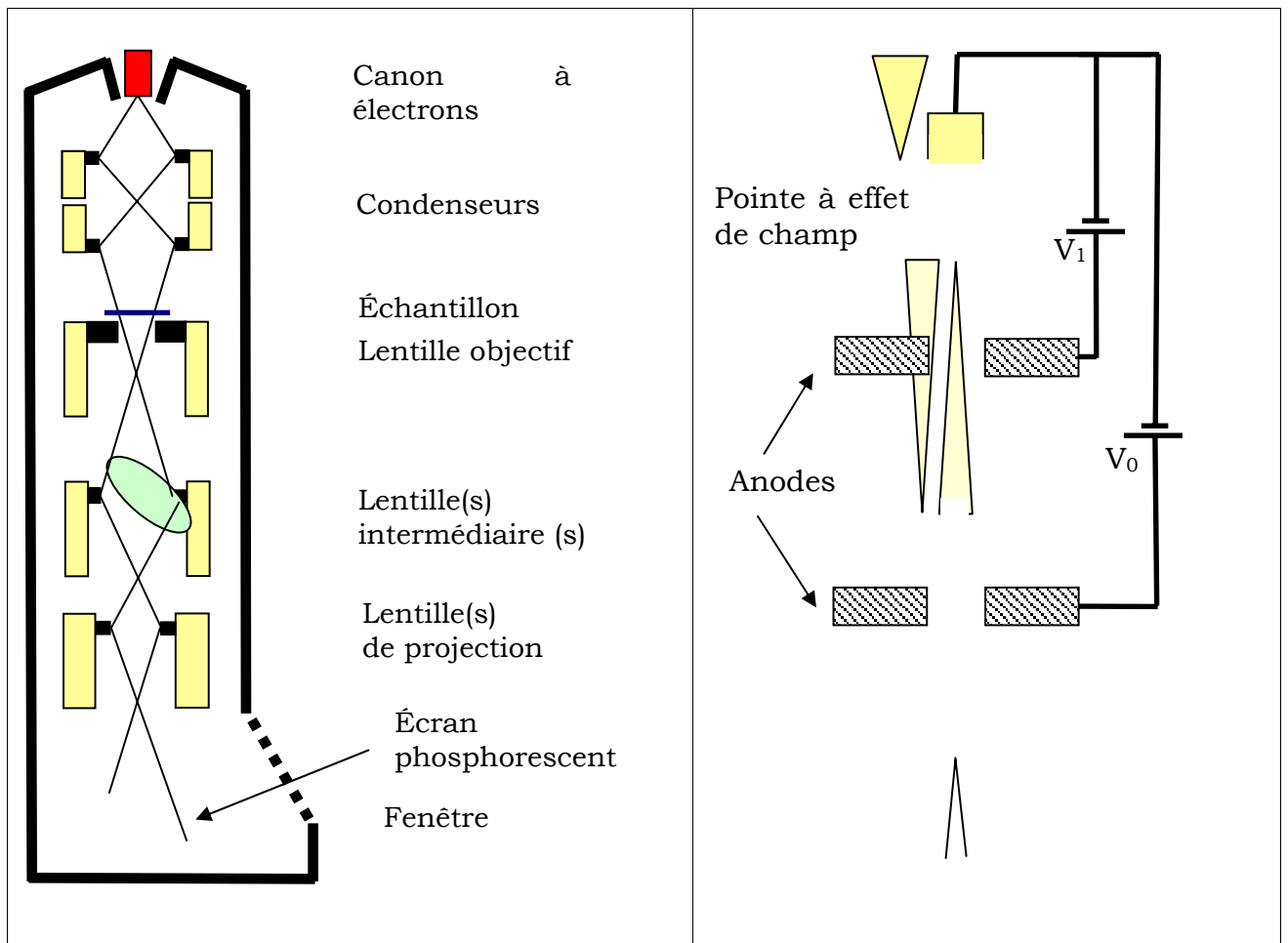


Figure 2.15 : Schéma en coupe d'un microscope électronique à transmission (à gauche). Détail d'un canon à effet de champ (à droite)

### II.2.7-Mesure de la résistivité (conductivité) électrique

Les mesures de conductivité ont été réalisées par deux méthodes différentes: la mesure des deux pointes et de quatre pointes.

#### II.2.7.1-La méthode des quatre pointes

La méthode des quatre pointes est utilisable soit pour un matériau épais, soit pour une couche mince déposée sur un substrat isolant ou isolé par une jonction. On applique les quatre pointes alignées sur le film déposé sur le substrat isolant (verre), l'écart  $s$  entre les pointes étant de 1 mm (figure 2.16). Les deux pointes externes (1,4) servent à l'injection d'un courant  $i$ , les deux autres pointes (3,2) servent à la prise de la chute de potentiel  $\Delta V$ .

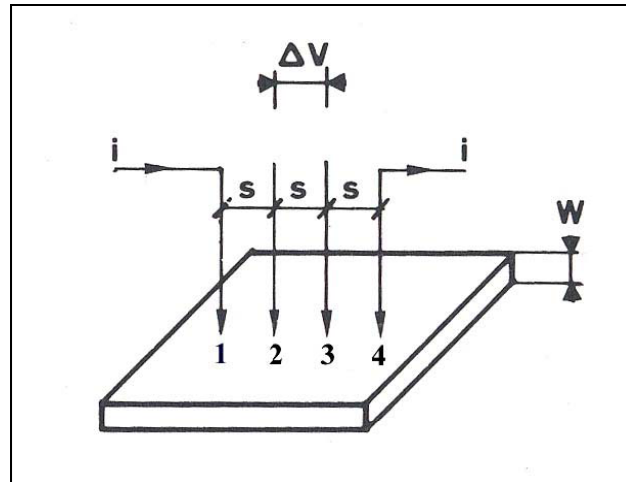


Figure 2.16 : Méthode des quatre points.

On mesure le rapport  $\Delta V/i$ . Nos échantillons étant bidimensionnels (l'épaisseur  $w$  est petite devant  $s$ ), les équipotentielles du courant injecté en (1) sont cylindriques [44].

La densité de courant à une distance  $r$  de la pointe vaut :

$$J = i/2\pi r w$$

La chute de potentiel entre  $r$  et  $r+dr$  vaut :  $dV = -(\rho i)/(2\pi r w) dr$ ,  $\rho$  étant la résistivité.

Il en résulte que la différence de potentiel (ddp) entre les pointes 3 et 2 due à la circulation du

Courant injecté en (1) vaut :

$$v'_{32} = \int_s^{2s} -(\rho i)/(2\pi r w) dr = -(\rho i) \ln 2 / (2\pi w)$$

De même la ddp entre 3 et 2 résultant du courant  $i$  extrait en 4 vaut:

$$v''_{32} = -(\rho i) \ln 2 / (2\pi w)$$

Et finalement d'après le théorème de superposition :

$$\rho = (\pi / \ln 2) w (\Delta V / i) = 4,53 w (\Delta V / i) (\Omega \text{cm})$$

### II.2.7.2-La méthode des deux pointes (coplanaire)

Pour cette méthode de mesure, nous avons réalisé deux contacts (électrodes) électriques en or espacé de 3 mm déjà caché sur nos couches, on procédant à un dépôt par pulvérisation (pulvérisateur Edwards: sputter coater S150B).

La mesure de la résistance des échantillons en courant continu est effectuée, en utilisant un traceur de courbes (sony Tektronix 370). La résistivité (conductivité) est ensuite déduite à partir de la relation définissant la résistance d'un échantillon en fonction de ses dimensions (figure 2.17) :

$$\sigma = 1/\rho = L / (R \cdot h \cdot w)$$

- où :
- $\rho$  : la résistivité de la couche à caractériser.
  - $\sigma$  : la conductivité de la couche à caractériser.
  - $R$  : la résistance de la couche à caractériser.
  - $L$  : la distance entre les deux contacts (dans notre cas,  $L = 3 \text{ mm}$ ).
  - $w$  : l'épaisseur du film à caractériser.
  - $h$  : la largeur du film.

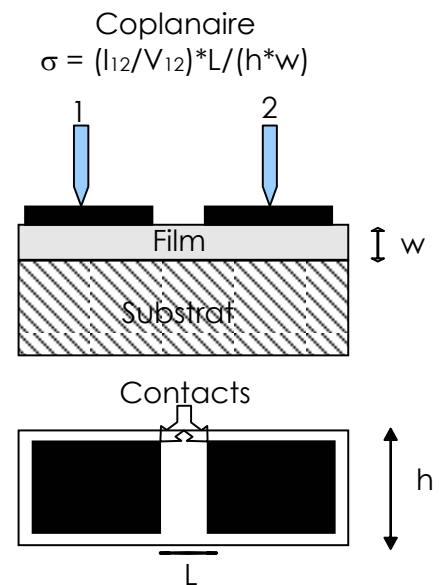


Figure 2.17 : Méthode des deux pointes.

### II.2.8-Traitements thermiques

Nous avons utilisé pour les recuits thermiques à l'air libre un four tubulaire programmable muni d'un régulateur de température de type (MICROCOR III P), avec ce dernier nous pouvons programmer:

- la température et la durée désirées de recuit.
- la durée désirée de la montée en température jusqu'à la température de recuit.

## II.2.9-Caractérisation optiques

### II.2.9.1- Principe:

Si on considère un matériau homogène, d'épaisseur  $d$ , en incidence normale, un faisceau d'intensité  $I_0$  sur la face d'entrée de l'échantillon est atténué selon la loi de Beer-Lambert: la lumière transmise en sortie s'écrit:

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

Avec  $\alpha$  le coefficient d'absorption du matériau ( $= 4\pi k/\lambda$ ).

La quantité de lumière transmise ou transmittance  $T$ , exprimée en % est définie par :

$$T = (I/I_0) \times 100$$

Donc à partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption  $\alpha$  et d'extinction  $k$  du matériau qui la constitue, en utilisant les deux relations suivantes:

$$\alpha = (1/d) \ln(1/T) \text{ et } k = \alpha\lambda/4\pi$$

il faut remarquer 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 est réfléchi. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible.

### II.2.9.2- Mesure de la transmission

Nous avons réalisé les mesures de transmission à température ambiante par une lumière non polarisée en incidence quasi normale à l'aide de deux spectrophotomètres : Le premier spectromètre c'est un UV-Vis-NIR de type "SHIMADZU UV-3101 PC" à double faisceau, le deuxième est un CARRY à double faisceau.

## II.3-INFLUENCE DU PROCÉDE DE DÉPÔT SUR LES PROPRIÉTÉS DES COUCHES ZnO :

Sur le tableau ci-dessous, nous résumons les caractéristiques de ZnO obtenues selon différentes méthodes d'élaboration.

Procédé	Matériau	Epaisseur ou Vitesse de dépôt	FWHM ou Taille de grain	Transmission (%)	Résistivité $\rho$ ( $\Omega$ -cm)	Année
Sol-Gel [4]	ZnO ZnO :Al	250 nm	/	80-90	3,8 0,27	2003
spray pyrolyse [18]	ZnO ZnO :F	200 nm/min	250 nm	~92	$10^{-1}$	1998
Ablation Laser [12]	ZnO	/	$0,25^0$	>85	$(7-9)*10^{-3}$ $(5-8)*10^{-2}$	1994
Ablation Laser [13]	ZnO :Al	~700 nm	/	>86	$5*10^{-4}$	2002
MOCVD [16]	ZnO ZnO :Ga	7 nm/min	0,28	/	$10^{-2}-10^{-4}$	2002
RF Magnétron [6]	ZnO :Al	150-200 nm	20-40 nm	85	$9,8*10^{-2}$	2004
RF Magnétron [46]	ZnO :Al	200 nm	/	90	$9,7*10^{-4}$	2007
DC Réactif Magnétron [45]	ZnO :Al	13,4 nm/min	$0,25^0$	~90	$\sim 10^{-4}$	2006
FCVA (filtered cathodic vacuum arc) [47]	ZnO	200 nm	$0,23^0$	90	$4*10^{-3}$	2003
Evaporation [11]	ZnO :Al	250 nm	/	>80	$4,35*10^{-3}$	1996

Tableau 2.1: Propriétés typiques de ZnO élaboré avec différentes méthodes.

Nous avons vu dans ce chapitre que la réalisation de dépôt de ZnO peut se faire par différentes techniques, mais la qualité n'est pas toujours la même. Il faut donc se rendre à l'évidence qu'il n'existe pas un ZnO unique, mais une famille ; dont les propriétés varient entre les limites plus ou moins définies. Les résultats les plus variés ont été rapportés, selon la technique utilisée et l'auteur [31]. Même pour une méthode de dépôt donnée, les écarts entre les propriétés mesurés dans différents laboratoires sont souvent considérables. Ceci peut être causé soit par les différences dans les géométries du banc de dépôt soit par les paramètres de contrôle. C'est dans ce contexte que se situe notre travail de recherche et qui consiste à mettre au point un banc d'élaboration de couches minces utilisant la procédure de spray pyrolyse et à effectuer des dépôts de couches de ZnO pour montrer la fiabilité du banc expérimental et établir ses caractéristiques importantes en vue de l'optimiser. Pour valider tout cela, il est donc nécessaire de caractériser les couches obtenues et de comparer les résultats à ceux d'autres auteurs.

**II.4. Références bibliographiques du chapitre I :**

- [1] B. Mari, M. Mollar, A. Mechkour, B. Hartiti, M. Perales, J. Cembrero, *Microelectronics Journal* 35 (2004) 79.
- [2] Kh. Saber, C.C. Koch, P.S. Fedkiw, *Materials Science and Engineering A341* (2003) 174.
- [3] N. R. S. Farley, C. R. Staddon, L. X. Zhao, K. W. Edmonds, B. L. Gallagher and D. H. Gregory, *J. Mater. Chem.*, 2004, 14, 1087.
- [4] S.B. Majumder, M. Jain, P.S. Dobal, R.S. Katiyar, *Materials Science and Engineering B103* (2003) 16.
- [5] Shubra Singh, P Thiyagarajan, K Mohan Kant, D Anita, S Thirupathiah, N Rama, Brajesh Tiwari, M Kottaisamy and M S Ramachandra Rao, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 6312.
- [6] S.H. Jeong, J.H. Boo, *Thin Solid Films* 447-448 (2004) 105.
- [7] Guojia Fanga, Dejie Lia, Bao-Lun Yao, *Vacuum* 68 (2003) 363.
- [8] Oliver Kluth, Gunnar SchÖpe, Bernd Rech, Richard Menner, Mike Oertel, Kay Orgassa, Hans Werner Schock, *Thin Solid Films* 502 (2006) 311.
- [9] W.L. Dang, Y.Q. Fu, J.K. Luo, A.J. Flewitt, W.I. Milne, *Superlattices and Microstructures* 42 (2007) 89.
- [10] Y.G. Wang, Clement Yuen, S.P. Lau, S.F. Yu, B.K. Tay, *Chemical Physics Letters* 377 (2003) 329.
- [11] Jin Ma, Feng Ji, Hong-lei Ma, Shu-ying Li, *Thin Solid Films* 279 (1996) 213.
- [12] V. Craciun, J. Elders, J. G. E. Gardeniers, and I. W. Boyd, *Appl. Phys. Lett.* 65, 2963 (1994).
- [13] K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, and S. Niki, *Thin Solid Films* 422, 176 (2002).
- [14] A. Tsukazaki *et al.*, *Nat. Mater.* 4, 42 (2005).
- [15] P.K. Shishodia, H.J. Kim, A. Wakahara, A. Yoshida, G. Shishodia, R.M. Mehra, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 2343.
- [16] Y. Kashiwaba, K. Sugawara, K. Haga, H. Watanabe, B.P. Zhang, Y. Segawa, *Thin Solid Films* 411 (2002) 87.
- [17] Sylvie Fay, Jérôme Steinhauser, Nuno Oliveira, Evelyne Vallat-Sauvain, Christophe Ballif, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8558.
- [18] A. Sanchez-Juarez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz, E.P. Zironid, J. Rickards, *Thin Solid Films* 333 (1998) 196.
- [19] B.J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane, *Materials Letters* 57 (2002) 573.



- [20] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, *Materials Chemistry and Physics* 80 (2003) 438.
- [21] R. Groenen, M. C. M. van de Sanden, J. Löffler, R. E. I. Schropp, and J. L. Linden, *proceedings of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (2000) 822.
- [22] K. Haga, M. Kamidaira, Y. Kashiwaba, T. Sekiguchi, and H. Watanabe, *Journal of Crystal Growth* 214-215 (2000) 77.
- [23] F. T. J. Smith, *Applied Physics Letters* 43/12 (1983) 1108.
- [24] Y. Kashiwaba, F. Katahira, K. Haga, T. Sekiguchi, and H. Watanabe, *Journal of Crystal Growth* 221/1-4 (2000) 431.
- [25] K. Takahashi, A. Omura, M. Konagai, A. Yamada, Y. Shinichiro, and M. Yoshino, Konagai Makoto and Yoshida Kogyo KK (1996), Patent n° US5545443.
- [26] L. Tomasini (SOLLAC, Groupe Usinor), *Les traitements de surface sous vide*, La Revue de Métallurgie- CIT Avril 2001.
- [27] N. Nakamura, H. Nakagawa, K. Koshida, M. Niiya, *Proceeding of the 5th International Display workshops*, (1998) 511.
- [28] H. Koinuma, N. Kanda, J. Nishino, A. Ohtomo, H. Kuboto, M. Kawasaki, M. Yoshimoto. *App. Surf. Sci.*, 109-110 (1997) 514.
- [29] P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, L. Matsubara, S. Niki, K. Nakahara, T. Tanabe and H. Takasu. *App. Phys. Lett.*, 77 (2000) 1801.
- [30] Abdellah MOUSTAGHFIR, *Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate. These de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France 2004.*
- [31] T. Miyata, S. Ida, T. Minami, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 21 (4) (2003) 1404.
- [32] J. Ma, F. Ji, D.H. Zhang, L.L. Ma, S.Y. Li, *Thin Solid Films*, 357 (1999) 98.
- [33] A.A. Dakhel, *Mat. Chem. Phys.*, 81 (2003) 56.
- [34] W.S. Hu, Z.G. Liu, S.N. Zhu, Q.Q. Xu and D. Feng, Z.M. Ji, *J. Phys. Chem. Solids*, 58 (1997) 953.
- [35] K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Sakurai, H. Tampo, S. Niki, *Thin Solid Films*, 431-432 (2003) 369.
- [36] E.S. Shim, H.S. Kang, J.S. Kang, J.H. Kim and S.Y. Lee. *App. Surf. Sci.*, 196 (2002) 474.
- [37] J. L. Vossen and W. Kern (eds.), *Thin Film Processes*, Academic Press, New York, 1978.
- [38] Jean-jacque Bessot, Sylvain Audisio, *Techniques de l'ingénieur; traitement de surface M5*, 4-1989; 1655.

- [39] Yan-mei JIANG , Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur, These de Doctorat, UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD,CENTRE D'ORSAY, 1992
- [40] P. Scherrer,Gottinger Nachr, 2 (1918) 98.
- [41] Corinne Nouveau, Etude de revêtements durs ( $CR_xN_y$ ) Obtenus par méthodes P.V.D. : Réalisation et caractérisations. Applications à l'usinage du bois. Thèse de doctorat, école nationale supérieur d'arts et métiers centre de Cluny, France, le 21 Novembre 2001.
- [42] [http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/meb\\_01.htm#Figure\\_1](http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/meb_01.htm#Figure_1)
- [43] G.G. Stoney, Proc. Soc. London, A82, 1909, 172
- [44] A. Vapaille et R. Casatagné, « Dispositifs et circuits intégrés semi-conducteurs », Dunod Paris (1987).
- [45] J. G. Lu, Z. Z. Ye, Y. J. Zeng, L. P. Zhu, L. Wang, J. Yuan and B. H. Zhao, J. Appl. Phys. 100,073714 (2006).
- [46] Jaehyeong Lee, D. Lee, D. Lim, K. Yang, Thin Solid Films 515 (2007) 6094.
- [47] Y.G. Wang, S.P. Lau, H. W. Lee, S.F. Yu, B.K. Tay, X. H. Zhang, K. Y. Tse and H. H. Hng, J. Appl. Phys. 94 (2003) 1597.

*Chapitre III :*  
*Elaboration et Caractérisation des films de*  
*ZnO par Spray Pyrolyse*

### III.1. INTRODUCTION :

Dans ce chapitre nous portons un intérêt particulier à la technique de déposition de couches minces par spray pyrolyse « pulvérisation pyrolytique ». Celle-ci est une alternative relativement simple qui utilise des moyens traditionnels non coûteux [1,2]. Sa mise en œuvre est localement réalisable. Elle permet d'obtenir des couches minces de ZnO avec une vitesse de croissance élevée. Elle présente, également, l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes comme celles des cellules solaires ou d'écrans plats [3]. A partir des avantages cités précédemment nous avons sélectionné ce procédé d'élaboration et nous avons opté pour son utilisation dans notre travail.

Pour cette raison nous avons réalisé, au niveau de laboratoire d'électrodéposition de l'université de Biskra, un banc de dépôt de couches minces par spray pyrolyse. Celui-ci sera détaillé par la suite.

### III.2. DEFINITION :

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

**Spray** est un mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur.

Pour la **pyrolyse**, on note qu'elle a diverses définitions. Celle qui intègre les différentes descriptions est: "la pyrolyse est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tout autres oxydants, une dégradation de ses produits chimiques à des plus petites molécules volatiles" [4]. Définition identique à la décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé.

### III.3. PRINCIPE GENERAL DU PROCEDE SPRAY:

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [5-7]. L'expérience peut être réalisée à l'air [8], et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr [9].

Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse [10], dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat. Ces phénomènes ont, comme conséquences, des changements de la taille et de la composition de gouttelette, ce qui

compose la réaction des précurseurs [11].

Les changements que les gouttelettes subissent, après formation, peuvent être récapitulés comme suit [12]:

- (a) changements de la température, dû au gradient de la température entre le bec (atomiseur) et la surface du substrat ;
- (b) changements de la vitesse, en raison de l'effet aérodynamique;
- (c) changements de la taille et de la composition provoqués par évaporation.

Le point auquel ces transformations (changements) ont lieu dépend de la géométrie de l'équipement, de la nature du gaz vecteur et de son écoulement, de la solution et finalement, du profil de la température entre le bec et le substrat.

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

- (1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne.
- (2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat.

Dans la pulvérisation chimique réactive, le matériau source est utilisé sous forme liquide. De fines gouttelettes contenant les espèces à déposer sont obtenues par nébulisation ou pulvérisation, d'une solution liquide. L'aérosol formé est ensuite transporté par un gaz vecteur jusqu'à proximité du substrat. Selon la température de ce dernier, plusieurs modes de décomposition de la solution source sont possibles. Un dépôt CVD classique se produit lorsque la température du substrat permet l'évaporation du solvant et la diffusion des vapeurs de précurseur vers le substrat pour produire à son contact une réaction en phase hétérogène. Le processus de dépôt se déroule en deux étapes: la pulvérisation et la pyrolyse.

### III.3.1- Pulvérisation

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

- la pulvérisation pneumatique : la production du brouillard est réalisée par un gaz comprimé qui aspire et fait éclater le liquide.
- La pulvérisation ultrasonore : l'aérosol est généré à partir des vibrations haute fréquence produites au sein de la solution, et localisées vers la surface libre du liquide. Lorsqu'un faisceau d'ultrasons est dirigé vers une interface gaz liquide, il se forme un geyser dont la hauteur est fonction de l'intensité acoustique. Ce geyser s'accompagne de la production d'un aérosol, résultant des vibrations engendrées à la surface du liquide et de la cavitation à l'interface gaz liquide. C'est le procédé pyrosol.

### III.3.2- La pyrolyse

En fonction de la température du substrat, Spitz et Vigié [13] ont proposé différents modes de décomposition des gouttelettes de l'aérosol (figure 3.1).

Schéma A : la gouttelette atteint le substrat ; le solvant s'évapore en laissant un précipité qui se décompose alors à l'état solide.

Schéma B : le solvant s'évapore avant que la gouttelette n'atteigne la surface à revêtir et le précipité frappe le substrat en se décomposant en phase solide.

Schéma C : le solvant s'évapore, le précipité fond et se vaporise (ou se sublime). Il y a alors diffusion des vapeurs vers le substrat et production d'une réaction en phase hétérogène lors du contact [14]. C'est le processus classique du dépôt chimique en phase vapeur. On peut remarquer qu'il est alors possible de définir, comme en CVD, une zone d'évaporation et une zone de réaction, la zone d'évaporation présentant, ici, un profil plus complexe, puisque le solvant doit être évaporé.

Schéma D : à plus haute température, la réaction chimique n'a plus lieu en phase hétérogène, mais en phase homogène (gazeuse) avec production de fines particules de poudre qui peuvent se déposer sur le substrat.

Les meilleures couches sont obtenues avec le schéma C qui correspond aux conditions de dépôt chimique en phase vapeur. Une répartition large en taille des gouttelettes conduira à un processus mixte.

La distribution homogène en taille des gouttelettes obtenues par la pulvérisation ultrasonore permet, en ajustant convenablement la température du substrat, de se placer uniquement dans le cas C ; les couches obtenues sont alors adhérentes et de très bonne qualité [15].

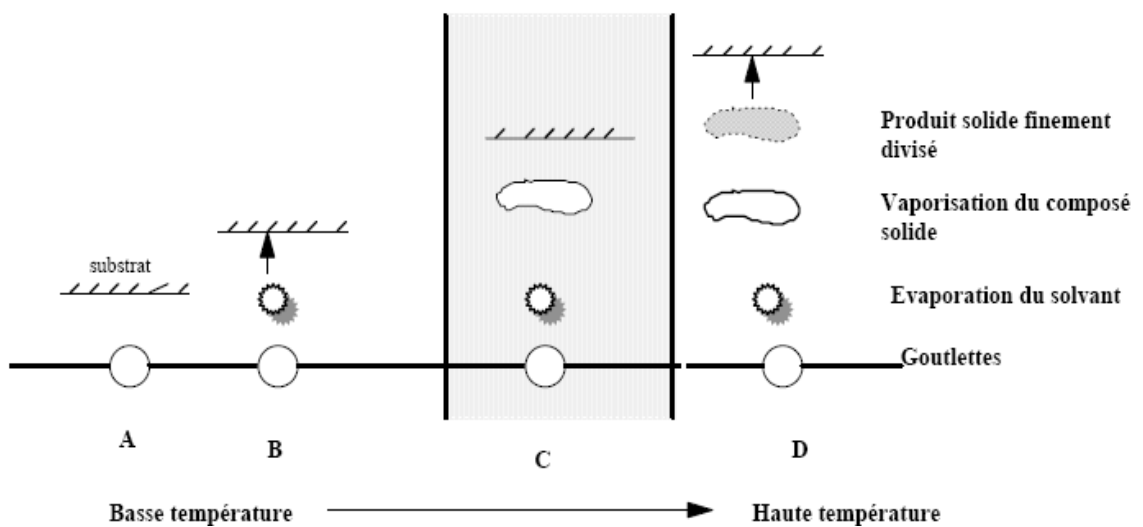


Figure 3.1 : Schéma de décomposition d'un aérosol en fonction de la température.

### III.3.3- LES SOLUTIONS DE DEPART (SOURCE) :

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives [16].

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique) [17]. La concentration globale de la solution peut être variée de 0,01 à quelque moles/litre. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées [16].

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelques fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [9].

### III.3.4- GENERATION DE GOUTTELETTES (TRANSPORT) :

La taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être rudement déterminées à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs [7, 9,16].

Concernant l'atomisation ou de la manière identique à la production des gouttelettes et leur dispersion dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples : pneumatique (l'air est le gaz vecteur) [18-22], ultrasonique (pyrosol) [23-25], par gravitation [9], etc.

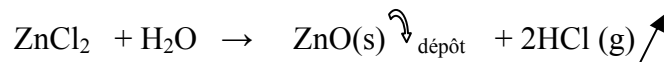
Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat par l'effet de la pression d'un gaz. La conduite par pression de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, en l'occurrence, le semi-conducteur, tel qu'O<sub>2</sub> pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, N<sub>2</sub> ou un gaz inerte est employés pour éviter

les réactions chimiques, entre les matériaux composés et/ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> est employé en tant que gaz porteur [17].

### III.3.5- REACTION CHIMIQUE SUR LE SUBSTRAT (DÉPÔT) :

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200-600°C), dans des conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface de substrat. Ce phénomène se produit au-dessus d'une certaine température, appelée la température de Leidenfrost [12]. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de film fortement adhérent [12].

On note que la réaction de la décomposition, en phase gazeuse, de ZnCl<sub>2</sub> se produisant sur la surface de substrat est une réaction endothermique qui exige des températures relativement élevées pour la réalisation de la décomposition (pyrolyse) des solutions utilisées (gouttelettes) arrivant sur des substrats chauffés:



### III.4. MONTAGES EXPERIMENTAUX UTILISES:

Il s'agit d'un banc expérimental, réalisé au laboratoire d'électrodéposition de l'université de Biskra, un banc de dépôt de couches minces par pulvérisation pyrolytique « spray pyrolyse ». Ce dernier est constitué à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications. Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point dans un premier temps est montré sur la figure 3.2(a).



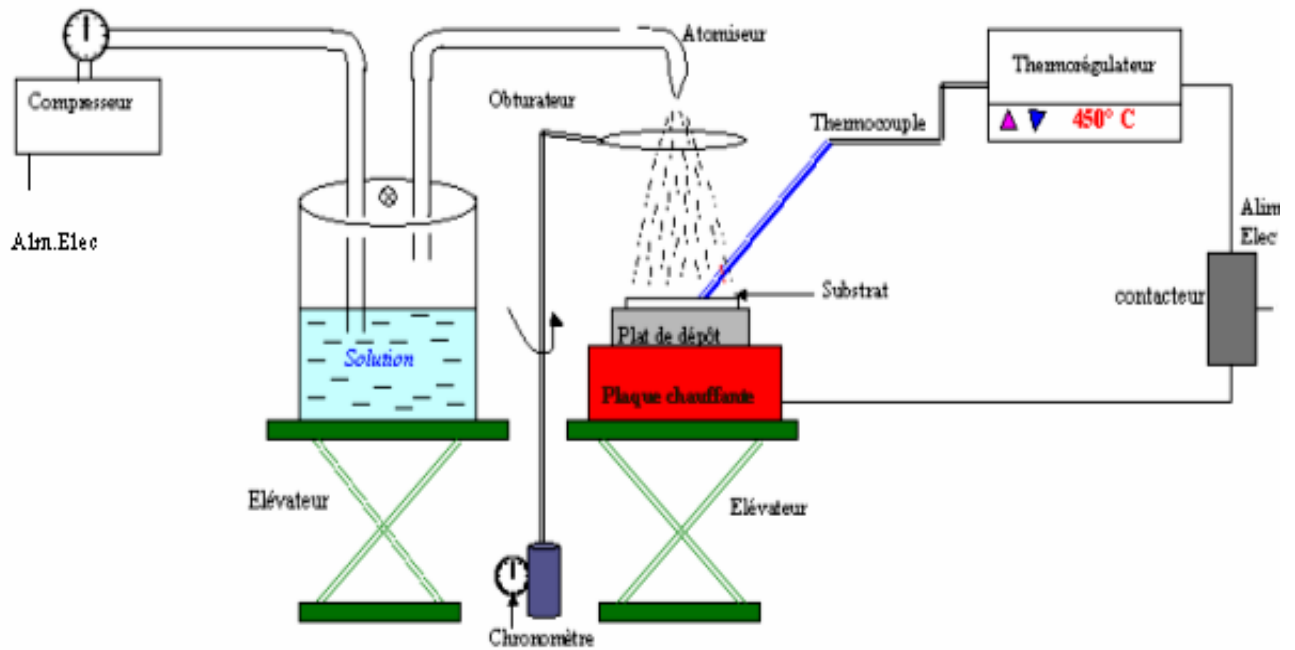


Figure 3.2(a): Montage expérimental du système de spray pyrolyse.

#### III.4.1. ELEMENTS DU MONTAGE :

Les principaux éléments du montage sont :

- \* **Un compresseur** qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable. Celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.
- \* **Une enceinte** étanche et calorifugée qui constitue le porte solution. Elle est formée d'un cylindre (d'une capacité de 250 ml) ayant deux trous. L'un, relié au compresseur, assure l'arrivée de l'air et l'autre c'est un collecteur qui est relié au bec d'éjection des gouttelettes. L'ensemble est placé sur un élévateur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat. Pour éviter l'augmentation de la pression interne, ce qui risque d'empêcher la volatilisation des gouttelettes, un petit trou fermé par une vis, joue le rôle d'une valve.
- \* **Un atomiseur** ou un nébuliseur (bec), qui, sous l'effet de la pression, permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelettes très fines.
- \* **Un chronomètre** ou une minuterie qui permet de vérifier la durée du dépôt.
- \* **Une porte substrat** qui est formé par une plaque chauffante (résistance électrique) dont la température peut être réglée à l'aide d'un **thermorégulateur** et un **thermocouple**. Dans d'autres systèmes; les substrats sont placés sur un bain liquide d'étain dont la température est commandée électroniquement [26].

\* **Les autres éléments sont:** matériels (équipement) de contrôle et de mesures, obturateur, transformateur (12V), contacteur et un circuit électrique pour l'alimentation du système.

Dans un deuxième temps on a essayé d'améliorer le dispositif mis aux point, où on a évité l'utilisation de l'enceinte, pour éviter les problèmes d'étanchéité et l'augmentation de la pression interne de l'enceinte, en utilisant le schéma de principe figure 3.2(b).

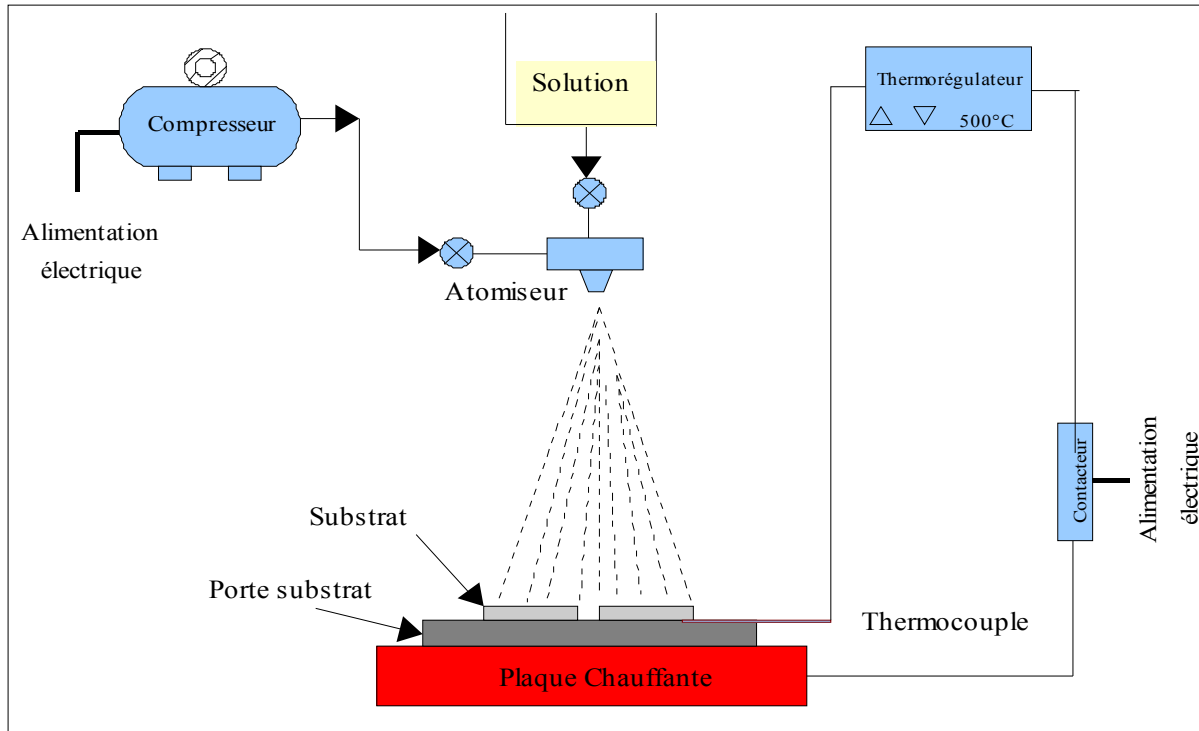


Figure 3.2(b): Montage expérimental du système de spray pyrolyse.

### III.4.2. PROCEDURE EXPERIMENTALE :

Avant de procéder aux dépôts des couches minces, nous avons commencé par une mise au point du banc de dépôt, Fig. 3.2. Celle-ci consiste à effectuer, pour chaque dispositif du système, un essai de fonctionnement et parfois son étalonnage. Le but de ce travail préliminaire est l'optimisation de notre système.

Après sa préparation, selon la composition souhaitée, la solution de précurseur est véhiculée jusqu'au bec à l'aide d'un compresseur (*JUN-AIR* de type 6-S). L'air (propre et déshuilé), en tant que gaz porteur, est injecté au fond de récipient porte solution. Le gradient de pression entre ce dernier et l'atmosphère provoque un mouvement de la solution jusqu'au bec. Ce dernier pulvérise, mécaniquement, le liquide en fines gouttelettes et donne au jet la forme et l'angle optimums pour l'application souhaitée. Les gouttelettes sont pulvérisées sur

un substrat de verre chauffé sur lequel le dissolvant (volatil) s'évapore et ne reste que le composé formant la couche mince.

la température de substrat est mesurée par un thermocouple Fer-Constantan, de type J (pour une température de 0 à 400 °C, la précision est de  $\pm 3$  °C et pour la gamme 400 à 800 °C, elle est de  $\pm 0.75\%$ ). Ce thermocouple est maintenu grâce au plateau qui forme le porte substrat. L'ensemble est posé sur une plaque chauffante (résistance 1000 watts). La régulation de la température du substrat est réalisée par un équipement de mesure ; Un thermorégulateur numérique (**EC 3-133 ; EVRY CONTROL**) et un contacteur (**LC1 D09 SIEMENS  $I_{th}=25A$ , AC3 4KW**). Pour s'approcher du régime thermique permanent lors des dépôts, le plateau doit avoir une inertie thermique importante ce qui permet de conserver la même température. Pour ce point, nous avons effectué des dépôts sur différents plateaux est ce pour choisir le meilleur matériau qui ne réagit pas avec les solutions utilisées, nous notons, d'après la littérature et nos expériences, que les plats de cuivre revêtis par le nickel sont les meilleurs.

#### **III.4.3. LES PARAMETRES MODULABLES :**

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

La méthode spray pyrolyse est un processus empirique, les propriétés du précurseur, le débit ou pression du gaz porteur, les concentrations de la solution, la distance entre le bec et le substrat, le temps de dépôts et la température du substrat sont les paramètres de dépôt. Pour tout dépôt, la température et la molarité de la solution sont les deux principaux paramètres.

Dans cette technique, le changement dans les concentrations de la solution peut être employé pour contrôler, facilement, la taille moyenne des gouttelettes pulvérisées. Le contrôle du flux de la matière, relativement peu précis et difficile, permet d'uniformiser le flux de matière qui arrive sur la surface du substrat.

Dans ce travail d'optimisation de notre système; nous avons fait varier presque tous les paramètres cités ci-dessus. Sauf que, d'après les références [6, 24, 27-30], les variables les plus importantes qui commandent la résistivité du matériau sont la molarité et la température du substrat. C'est pourquoi ; ces deux derniers paramètres ont été variés sur de larges gammes de valeurs.

Pour abaisser suffisamment la résistivité des films de ZnO, on a déposé une série avec différentes concentration d'aluminium qui joue le rôle d'un dopant.

### III.5. EXPERIMENTATION :

#### III.5.1. PREPARATION DES SUBSTRATS :

Les substrats utilisés sont des lames de verre de surface carrée  $1,25 \times 1,25 \text{ cm}^2$  et d'épaisseur égale à 2mm, découpés par un stylo à pointe en diamant après elles subissent un nettoyage (voir chap.2). Ce choix de verre est dû à deux raisons :

Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films.

Après le dépôt, l'échantillon (substrat + couche) va subir un refroidissement de la température de dépôt supérieur à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  jusqu'à la température ambiante ( $\sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ce qui causera à une compressibilité des deux matériaux constituant l'échantillon. Dans ce cas, ils ont des coefficients de dilatations très proches, d'où une minimisation des contraintes.

#### III.5.2 PREPARATION DES SOLUTIONS :

Les précurseurs (par exemple, nitrates, acétates ou chlorures en métal) sont dissous dans l'eau distillée (dissolvant) pour donner le rapport molaire désiré. Dans notre travail, nous avons utilisé deux types de précurseurs :

- Le chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ), sa masse moléculaire est  $M=136,29$  (g/mole).
- Le nitrate de zinc hexa hydraté ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), sa masse moléculaire est  $M=297,48$  (g/mole).
- Le chlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ),

Notons que la dissociation des molécules formant ces précurseurs ne peut être réalisée qu'avec des températures élevées ( $>350 \text{ }^\circ\text{C}$ ) comme on va le voir. Dans ce travail et pour chaque type des précurseurs cités au-dessus, nous avons préparé des solutions avec différentes concentrations. Nous avons préparé de chaque composé source potentiel diverses concentrations en utilisant les moyens du laboratoire de chimie de l'université de Biskra, à savoir des tubes essais, pipettes, béchers, flacons, fiole Jauge, entonnoir, étuve, ... et une balance de type **PHYWE Sartorlub 1219 MP** avec une précision de  $\pm 10^{-3}$  g.

#### III.5.3 DEPOSITION DES COUCHES :

Le schéma du banc expérimental du procédé par spray pyrolyse est représenté dans la figure 3.2. L'air sec est employé en tant que gaz porteur, le volume de la solution utilisé est de  $200 \text{ cm}^3$ . Lorsque les gouttelettes sont pulvérisées sur le substrat chauffé graduellement jusqu'à la température désigné ( $<700 \text{ }^\circ\text{C}$ ) - pour éviter le choc thermique et la déformation du substrat, le dissolvant évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés

formant la couche mince.

A la fin du dépôt; nous récupérons l'échantillon après un certain temps pour éviter sa trempe (refroidissement rapide).

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

Les échantillons étudiés numérotés, correspondant aux paramètres de déposition qui sont variés :

- Solution de base, nous avons utilisé séparément deux solutions différentes : la solution du chlorure de zinc ( $ZnCl_2$ ) et la solution du nitrate de zinc ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ).
- Molarité de la solution du précurseur de 0,1 - 0,4 mole/l, avec un pas de 0,1 mole/l.
- Température du substrat : 350 - 600 °c.
- Temps de déposition : 100 - 600 seconds.
- concentration du dopant : 1at.% - 8at.% en utilisant le chlorure d'aluminium ( $AlCl_3$ )

Les autres paramètres sont gardés constantes (tableau3.1), la plupart de ces paramètres sont interdépendants entre eux. Les résultats relatifs à ces variations sont présentés par la suite.

Echantillon		Température du substrat (°C)	Molarité de la solution (Mol.l <sup>-1</sup> )	Pression d'air (bar)	Débit de la solution (ml.min <sup>-1</sup> )	Distance bec-substrat (cm)	Temps de dépôt (sec)	Concentration du dopant (Al at.%)
Série 1	Z.M1	450	0,1	0,5	6-7	30	105	0
	Z.M2		0,2					
	Z.M3		0,3					
	Z.M4		0,4					
Série 2	Z.t1	450	0,1	0,5	6-7	30	105	0
	Z.t2						180	
	Z.t3						300	
	Z.t4						600	
Série 3	Z.S1	450	0,1	0,5	6-7	30	600	0
	Z.S2							
Série 4	Z.T1	450	0,1	0,5	6-7	30	600	0
	Z.T2	470						
	Z.T3	500						
	Z.T4	550						
Série 5	ZA11	450	0,2	0,5	6-7	30	180	1
	ZA12							2
	ZA13							3
	ZA14							4
	ZA15							6
	ZA16							8

Tableau 3.1: tableau récapitulatif des conditions expérimentales des 5 séries de dépôt réalisées.

## III.6 –RESULTATS ET DISCUSSIONS

### III.6.1. INTRODUCTION :

Pour synthétiser des couches de ZnO uniformes et adhérentes aux substrats à l'aide de notre système de dépôt par spray pyrolyse (S.P), de nombreux essais ont été effectués pour maîtriser le procédé. La seconde étape de ce travail consiste à obtenir des couches minces de ZnO de bonnes qualités semi-conductrices, en particulier, suffisamment transparentes dans le visible, réfléchissantes dans l'I.R, conductrices et rugueuses. Il est nécessaire d'optimiser les conditions d'élaboration, en l'occurrence, la température du substrat, la molarité de la solution initiale et le temps de dépôt.

Ce chapitre est consacré à la détermination, par différentes analyses expérimentales, de la microstructure, la composition et les propriétés opto-électriques des couches de ZnO déposées par S.P. Nous nous sommes intéressés, également, à l'étude des évolutions de leurs propriétés, en fonction des variations des paramètres de dépôt suivants:

- ◆ La molarité de la solution.
- ◆ Le temps de dépôt.
- ◆ Le type du précurseur de la solution de départ.
- ◆ La température du substrat (dépôt).

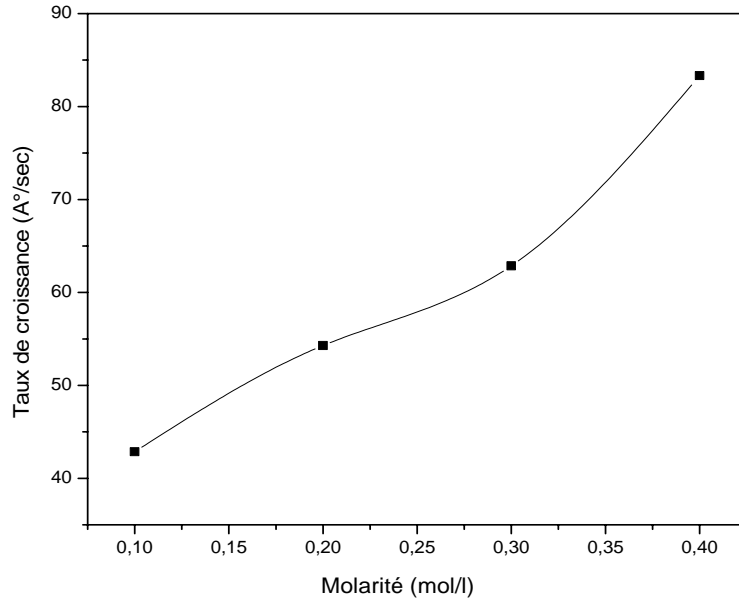
### III.6.2. INFLUENCE DES PARAMETRES DE DEPOT SUR LES PROPRIETES DE ZnO

#### III.6.2.1. Effet de la molarité :

Pour cette étude, quatre échantillons ont été préparés avec différentes concentrations de ZnCl<sub>2</sub> dans la solution de départ, variant de 0,1 à 0,4mol/l avec un pas de 0.1 mol/l.

Le taux de la croissance (vitesse de dépôt) est déterminé à partir de l'épaisseur de la couche et du temps de dépôt  $t_d$ .

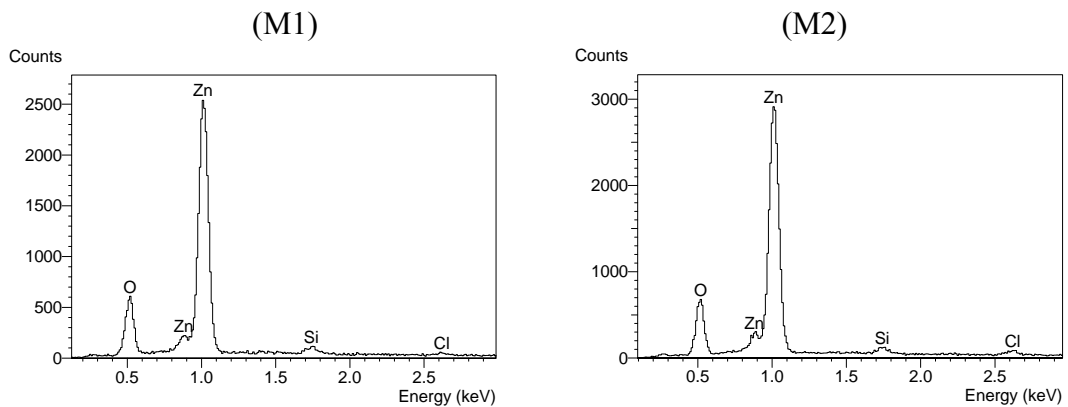
Sur la figure 3.3 nous montrons l'évolution du taux de croissance des couches ZnO en fonction de la concentration du précurseur dans la solution. On constate qu'une augmentation de la concentration à une température de substrat constante (450 °c) a eu comme conséquence une augmentation quasi linéaire de l'épaisseur du film. Ce dernier passe de 0,45 à 0,88  $\mu\text{m}$  lorsque la molarité augmente de 0,1 à 0,4 mole/l. Cependant, la concentration de Zinc est un paramètre fondamental qui commande la vitesse de croissance.



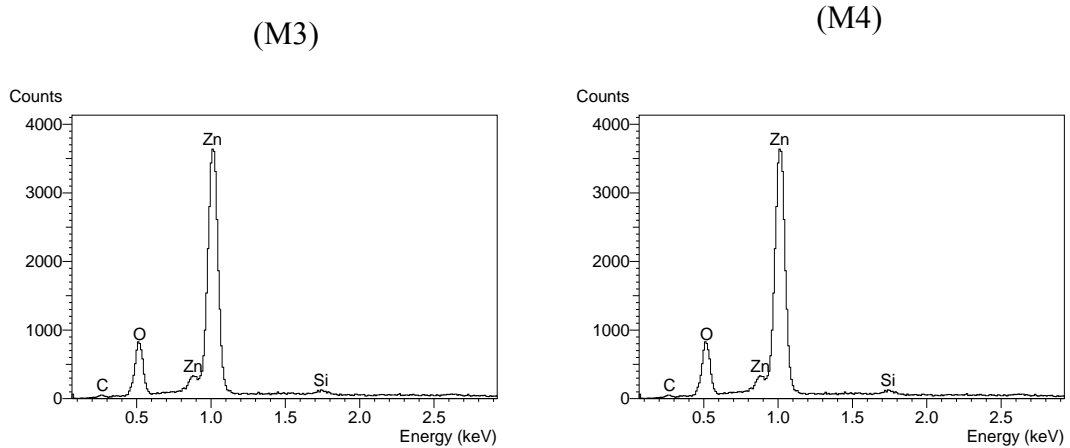
**Figure 3.3 : Evolutions du taux de croissance des films ZnO en fonction de la molarité**

ZnO, cependant, l'analyse de la stœchiométrie du matériau est difficile car ceci nécessite un traitement spécial et d'autre part les substrats utilisés ( $\text{SiO}_2$ ) peuvent être une source d'erreur dans l'estimation du taux d'oxygène dans les films. Les spectres montrent la présence du silicium, venant certainement du substrat (figure 3.4).

Les spectres de Z-M1 et Z-M2 montrent aussi des traces de chlore, venant des molécules qui n'atteignent pas la réaction de pyrolyse. On distingue aussi sur le spectre de Z-M4 une contamination du carbone; cela est probablement dû à la contamination provoquée par la manipulation.







**Figure 3.4 : Spectres EDS des couches de ZnO de la série 1 (tableau 3.1) à des molarités de solution différentes.**

La figure 3.5, ci-dessous, montre les diffractogrammes de rayons X des films de ZnO déposés par notre système. L'analyse des diffractogrammes montre que les films étudiés sont bien cristallisés selon l'orientation (002) à  $40,2^\circ$ . Cette orientation préférentielle signifie que l'axe cristallographique 'c' est perpendiculaire au substrat, ce qui signifie une direction de croissance orthogonale. Cette orientation préférentielle de croissance est souvent observée dans d'autres études [19,27].

Ce qui est claire c'est que l'intensité et l'affinement de ce pic croit avec l'augmentation la molarité. La figure 3.6 montre que la largeur à mi hauteur du (002) passe de  $0,31^\circ$  pour le film déposé avec 0,1 mol/l à  $0,25^\circ$  pour 0,4 mol/l, donc une augmentation de la taille des grains (31,5 nm pour 0,1 mol/l et 39,1 nm pour 0,4 mol/l).

On remarque qu'en plus de la direction normale (002), d'autres pics secondaires apparaissent aussi : (100) à  $36,4^\circ$ , (101) à  $43,4^\circ$  et (102) à  $56,8^\circ$  ayant des différentes orientations.

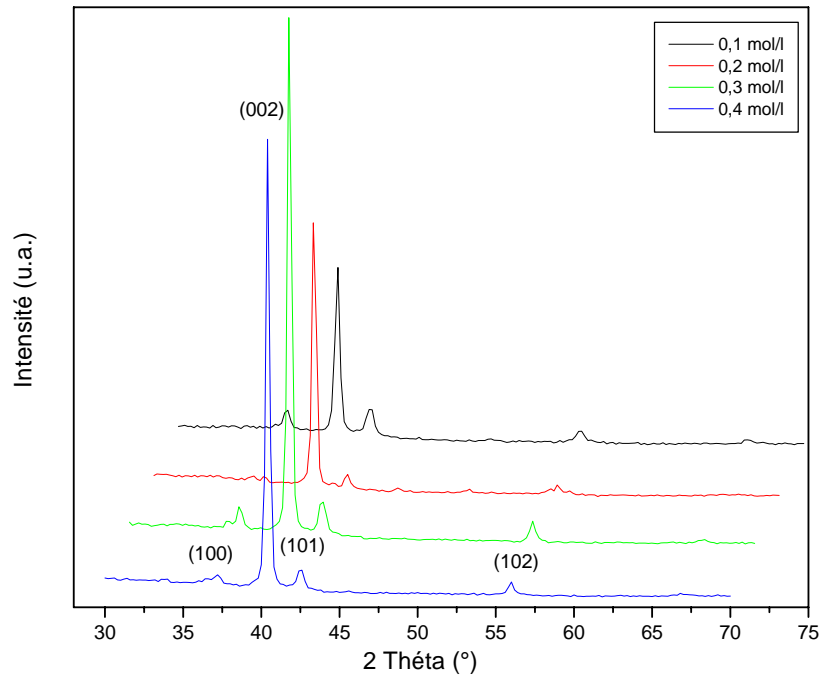


Figure 3.5 : Diffractogramme X des films de ZnO pour différentes molarités.

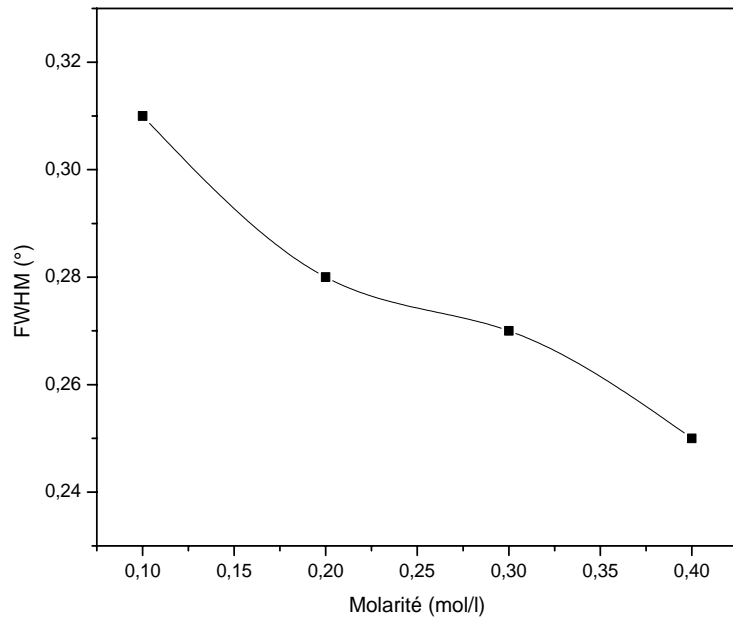


Figure 3.6 : Variation de la largeur à mi-hauteur en fonction de la molarité de la solution

La figure 3.7, illustre la transmittance des couches déposées avec différentes concentrations de  $\text{ZnCl}_2$  (série 1 tableau 3.1), en fonction de la longueur d'onde. On constate que la transmittance augmente avec la diminution en molarité de la solution. On peut expliquer ce résultat par la croissance de l'épaisseur du film provient de l'augmentation du nombre des molécules (loi de Beer-Lambert).

On observe également qu'à une concentration plus élevée de la solution, au-delà de 0,1 Mol/l, il y'a un changement de la couleur du film (moins clair), indiquant l'insuffisance de l'oxygène dans le matériau ZnO déposé, même observation a été signalé par Lokhande et al.[22].

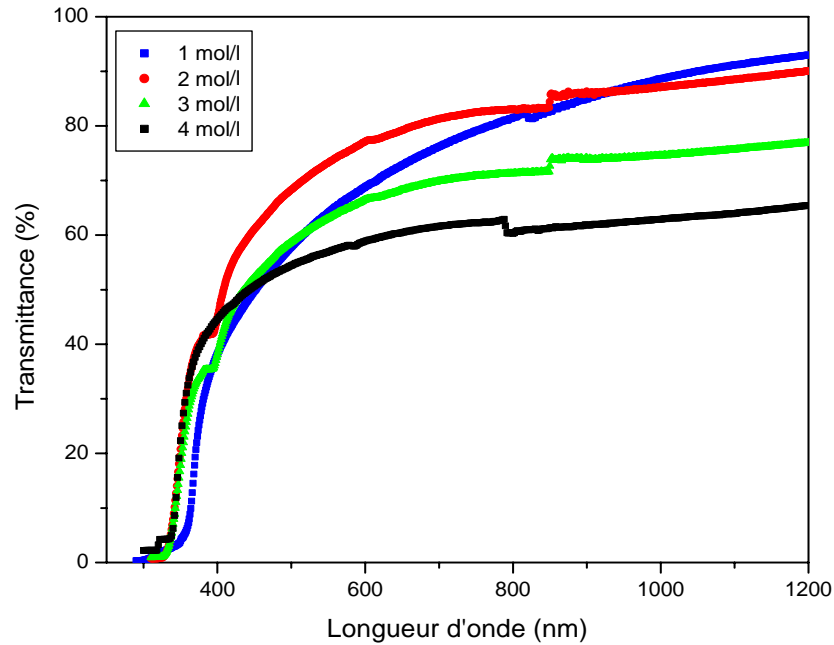


Figure 3.7 : Spectres de transmission optique des couches déposées avec différentes molarités de la solution (M).

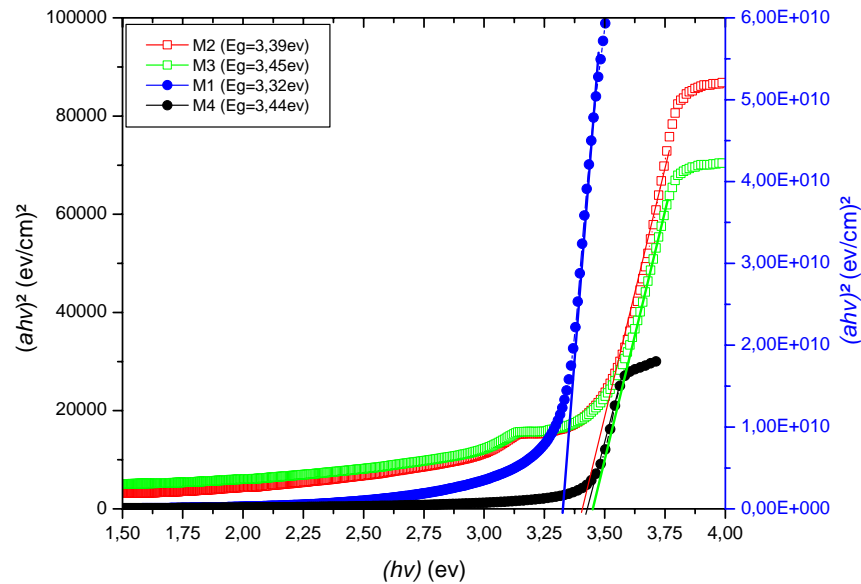


Figure 3.8 : Largeur de la bande interdite en fonction de la molarité

La figure 3.8 montre, l'accroissement du gap optique avec la molarité qui est due probablement à l'augmentation des porteurs libres car, avec l'augmentation de la concentration de la solution, il y'a plus d'atomes de zinc en position interstitiel, c'est ce qui

génère plus d'électrons libres, d'où l'augmentation de  $E_g$ . Les porteurs de charges induits en plus dans les couches remplissent les bandes d'énergie situées juste au-dessus de la bande de conduction, provoquant ainsi un élargissement du gap optique qui est décrit comme la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence, c'est l'effet « Burstein-Moss » [31,32]. On constate aussi (figure 3.9) que le désordre dans ce dernier a la même tendance.

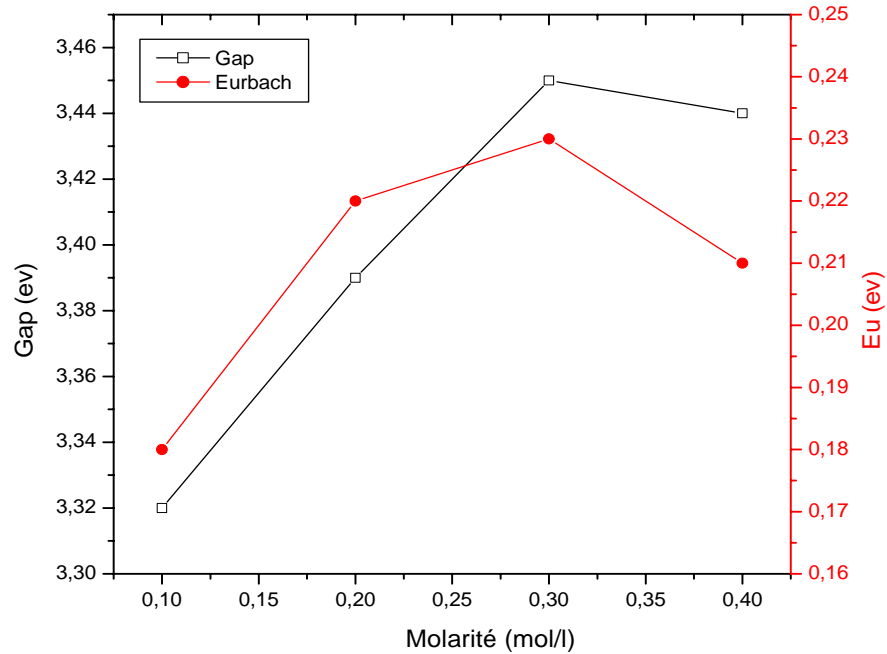


Figure 3.9 : Variation de l'énergie d'Urbach et du gap optique en fonction de la molarité

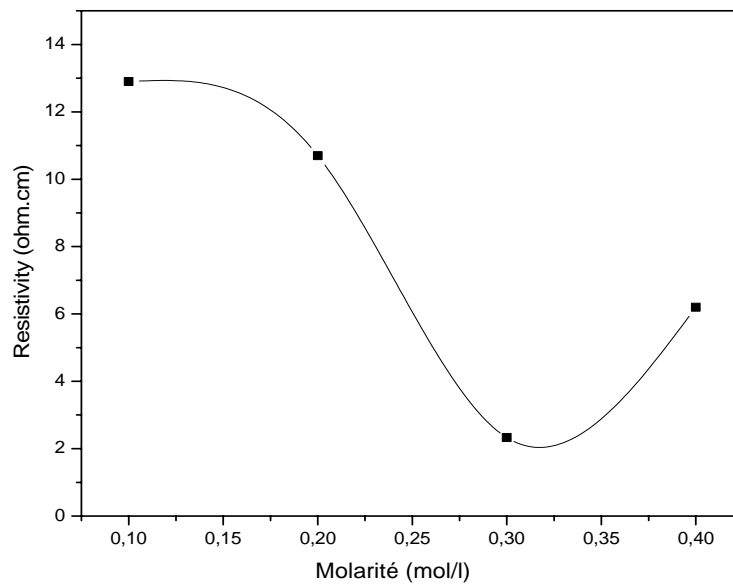


Figure 3.10 : Variation de la résistivité ( $\rho$ ) des films en fonction de la molarité de la solution de départ.

La figure 3.10 montre, la réduction de la résistivité électrique avec la molarité qui est due probablement à l'augmentation des porteurs libres car, avec l'augmentation de la concentration de la solution, il y'a plus d'atomes de zinc en position interstitiel, c'est ce qui génère plus d'électrons libres, d'où la chute de la résistivité qui passe par un minimum de valeur 2,3 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) pour la molarité de 0,3 mol/l. En effet, lorsque le zinc en position interstitiel ou les lacunes d'oxygène dans le film augmentent, il se produit une diminution de la résistivité électrique. Comme on peut corrélérer cette variation de la résistivité avec le degré de cristallisation qui, dans notre analyse par DRX, est traduit par l'évolution de la taille des grains. Il y en a donc moins de joints de grains qui sont un facteur limitant de  $\mu$  (agissent comme des pièges pour les porteurs libres et comme des barrières contre le transport).

### III.6.2.2. Effet du temps de déposition :

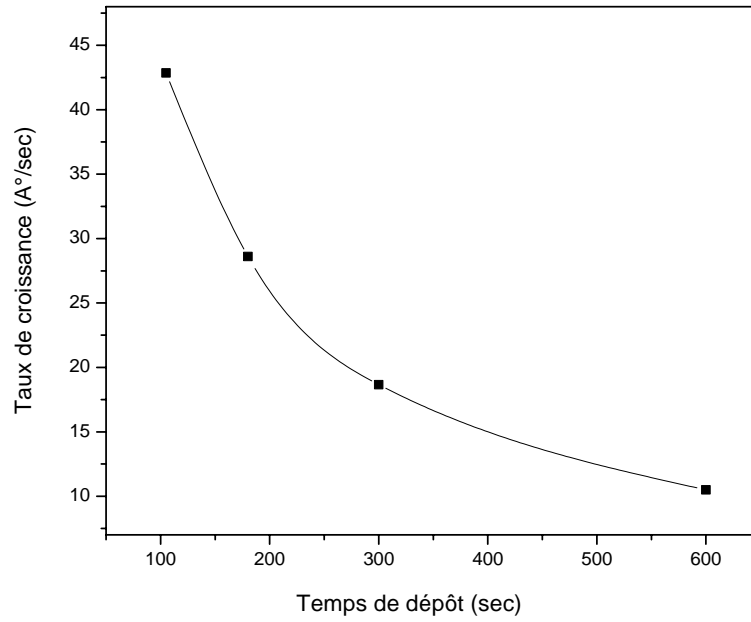
Le tableau 3.2, récapitule les temps de dépôt ( $t_d$ ) mis pour la préparation des échantillons de cette série, leurs épaisseurs ( $d$ ) mesurées, ainsi que leurs vitesses de croissance ( $d/t_d$ ). Dans le processus de dépôt on signale que le flux des gouttelettes, pour chaque couche, est réalisé de manière continue.

**Tableau 3.2 : Valeurs des épaisseurs et des vitesses de croissance des couches ZnO.**

Echantillon	Temps de dépôt ( $t_d$ ) (sec)	Epaisseur ( $d$ ) (nm)	Taux de croissance ( $\text{Å}^\circ/\text{sec}$ )
<b>t1</b>	105	450	42,9
<b>t2</b>	180	515	28,6
<b>t3</b>	300	560	18,7
<b>t4</b>	600	630	10,5

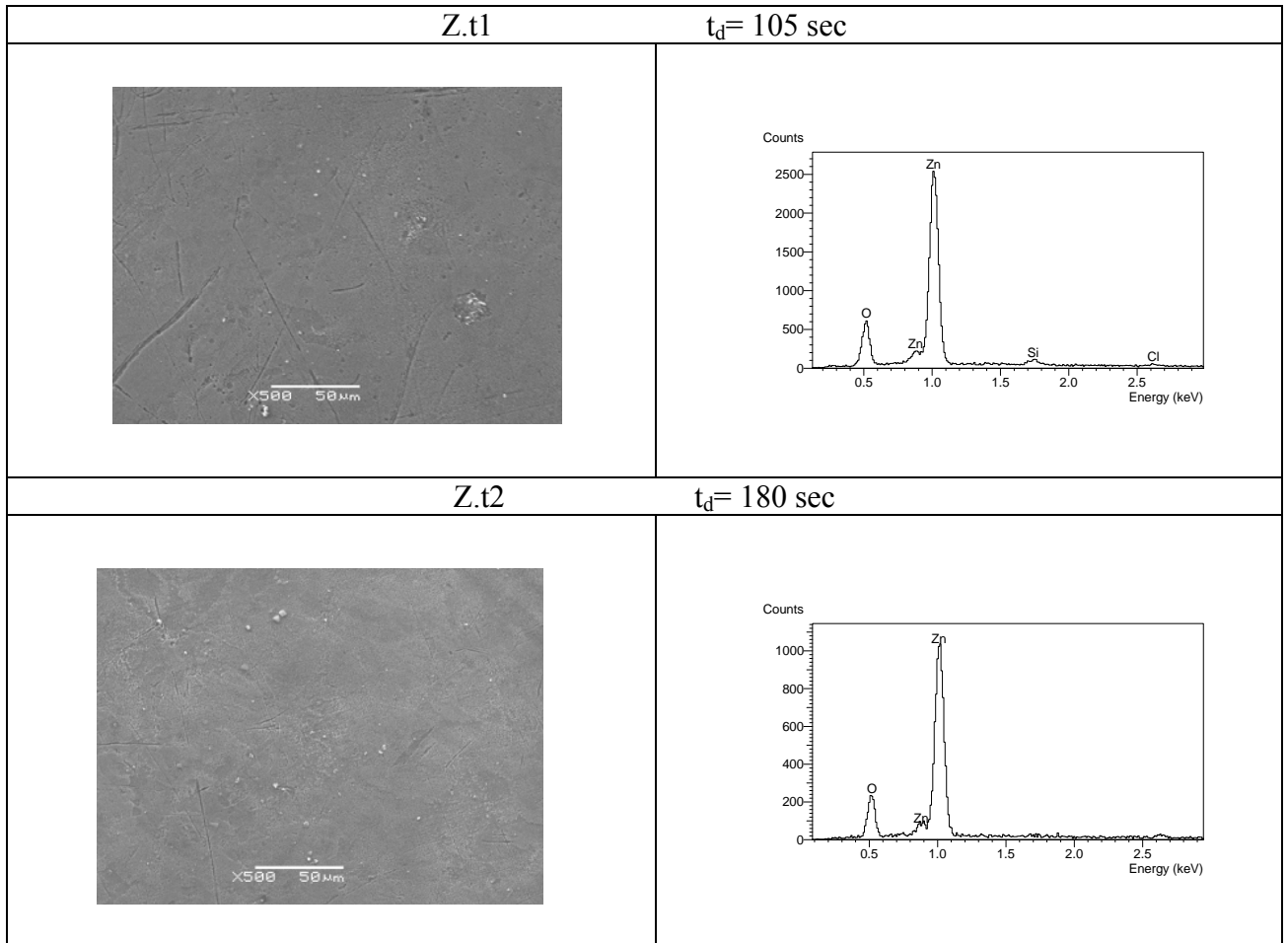
L'évolution de la vitesse de croissance des couches de ZnO, en fonction du temps de dépôt ( $t_d$ ), est représentée sur la figure 3.11. Comme on le constate, l'épaisseur déposée est croissante avec le temps  $t_d$ . Ce résultat a été signalé par Malle Krunks et al. [30] tout en supposant une allure quasi linéaire.

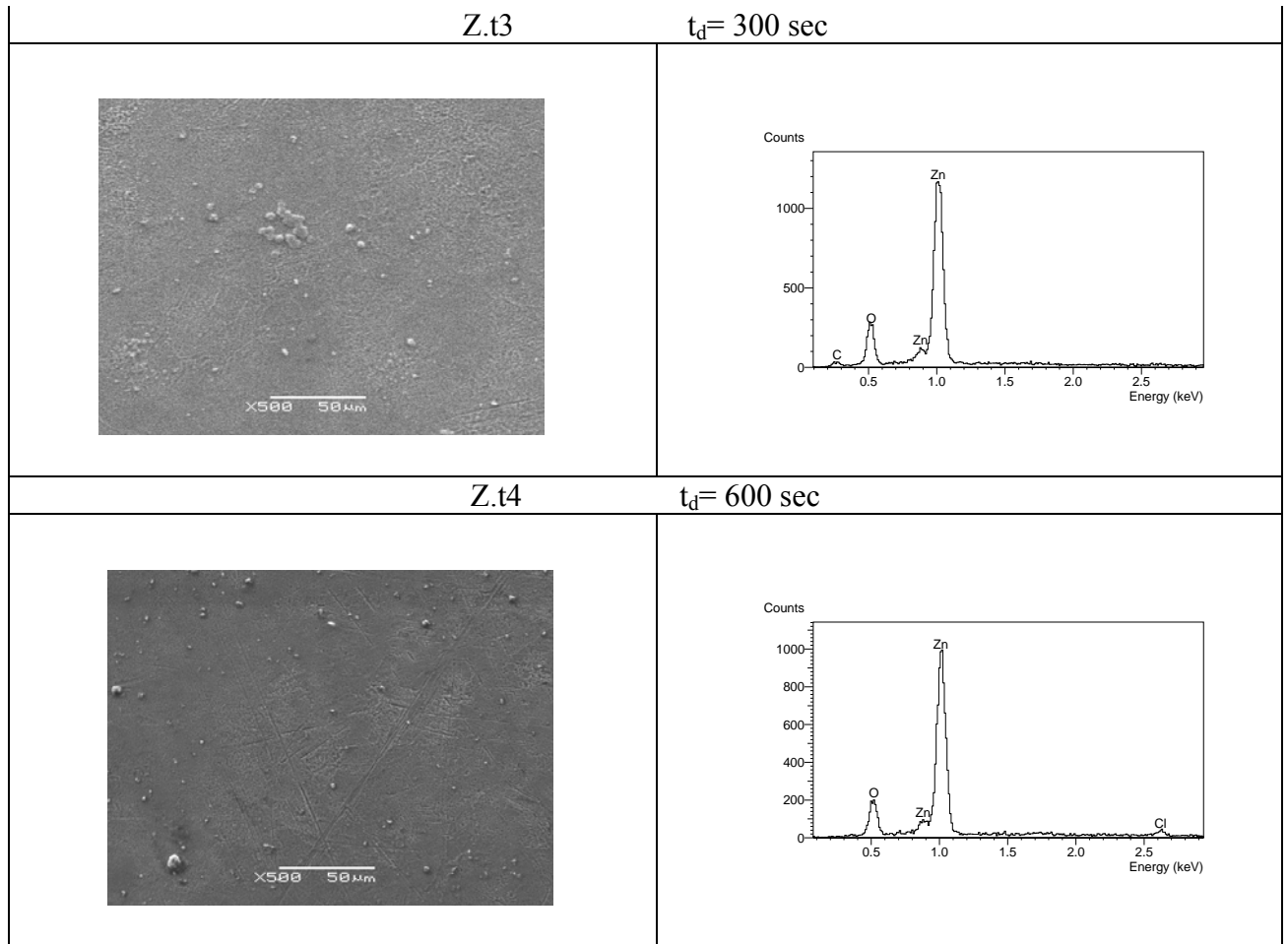
En revanche, on peut distinguer que la vitesse de croissance se comporte de manière différente avec le temps de déposition. Elle est toujours décroissante mais avec deux pentes différentes. La première partie de la courbe indique que la chute du taux de croissance du ZnO est rapide au début du dépôt et par la suite, elle devient plus lente avec une pente constante. Il est fort probable que dans la phase initiale ( $\sim 3\text{min}$ ) de la croissance, les molécules de ZnO ne recouvrent pas uniformément la surface du substrat. La dernière partie montre que le processus de nucléation qui est traduit par la vitesse de dépôt a atteint un régime stationnaire.



**Figure 3.11 : Evolutions du taux de croissance des films ZnO en fonction du temps de dépôt ( $t_d$ ).**

Les micrographies MEB des surfaces de quatre échantillons de cette série et les spectres EDS de leur composition chimiques sont représentées sur la figure 3.12.





**Figure 3.12 Spectres EDS et Micrographies MEB correspondants, pour des couches de ZnO de la série 2 (tableau 3.1) pour des différents temps de dépôt.**

Les observations au MEB ont montré que les couches de ZnO sont relativement denses.

Elles avaient des défauts de surface sous forme de microparticules, surtout celles déposées avec une durée plus longue et qui correspondent à celles les plus épaisses.

Les analyses EDS ont montré que ces particules ont la même composition que la couche, il s'agit donc de cristaux de ZnO n'ayant pas la même orientation cristalline que le reste de la couche. La présence de ces particules contribue à l'augmentation de la rugosité des surfaces des films.

Les couches sont bien cristallisées selon l'orientation (002) à  $40,2^\circ$ . On peut voir que l'intensité de ce pic croît avec l'augmentation du temps de dépôt (avec l'épaisseur du film), ainsi que ce pic devient plus en plus fine. La largeur à mi-hauteur de ce dernier passe de  $0,31^\circ$  pour un temps de dépôt de 105 sec à une largeur presque constante de  $0,25^\circ$  pour des durées supérieures à 105 sec (figure 3.14). Cela signifie que la cristallinité et la taille de grain augmente avec l'épaisseur des couches, elle atteint une valeur de 39,1 nm pour un temps de dépôt de 300 sec.

Un autre pic important, et avec le même aspect apparaît, (103) à  $74,6^\circ$ ; d'autres pics secondaires apparaissent aussi : (100) à  $36,4^\circ$ , (101) à  $43,4^\circ$ , (102) à  $56,8^\circ$  et (004) à  $86^\circ$  qui confirment la présence des particules de ZnO sur la surface, ayant des différentes orientations (figure 3.13).

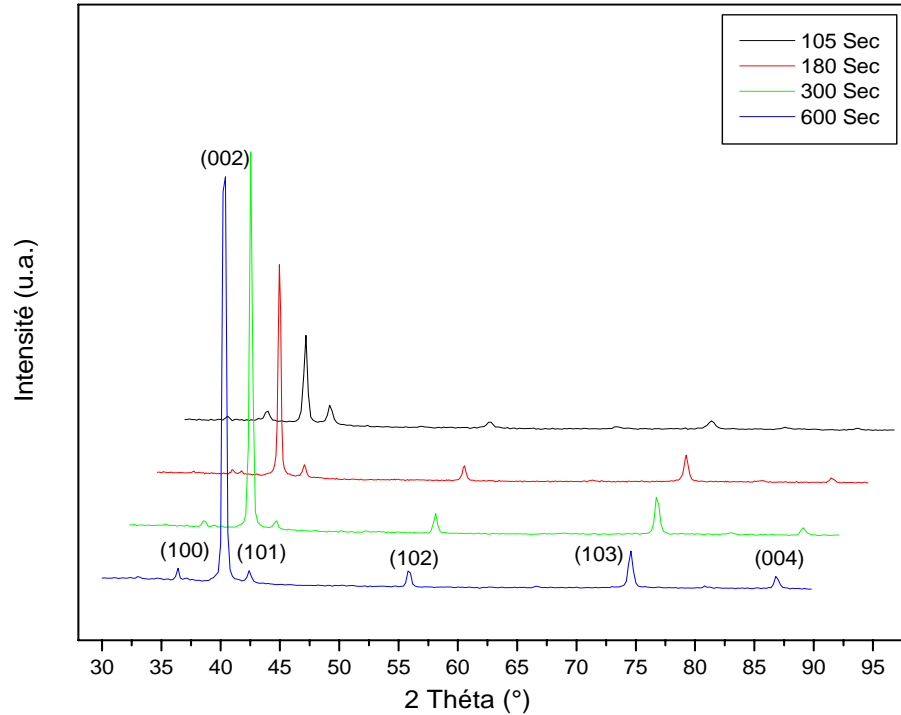


Figure 3.13 : Diffractogramme X des films de ZnO en fonction du temps de dépôt

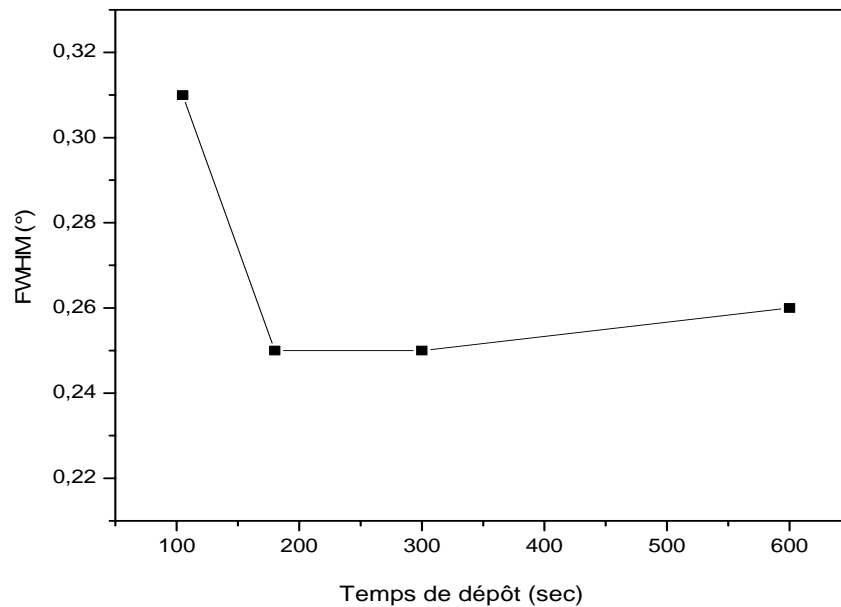


Figure 3.14 : Variation de la largeur à mi-hauteur en fonction du temps de dépôt



Les spectres de la transmittance, en fonction du temps de dépôt, sont présentés sur la figure 3.15. On remarque que la transmission moyenne dans le domaine du visible passe de 80% pour les échantillons t1 et t2 (faible temps de dépôt) à environ 68% pour l'échantillon le plus épais. Donc cette diminution de la transmittance, observée lorsque le temps de dépôt augmente, est principalement due à l'influence de l'épaisseur qui augmente aussi avec le temps de déposition.

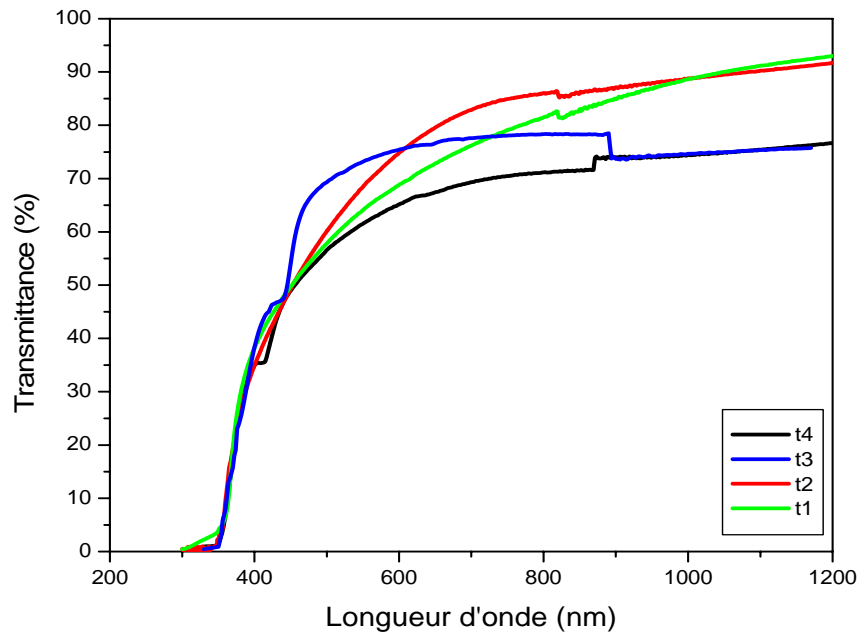


Figure 3.15 : Spectres de transmission optique des couches déposées avec différents temps de dépôt.

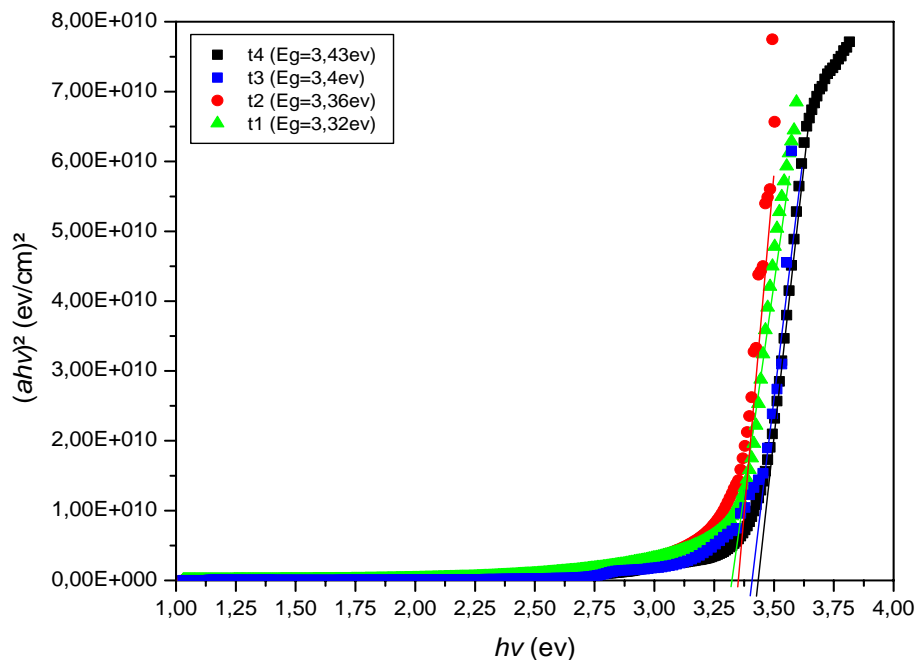
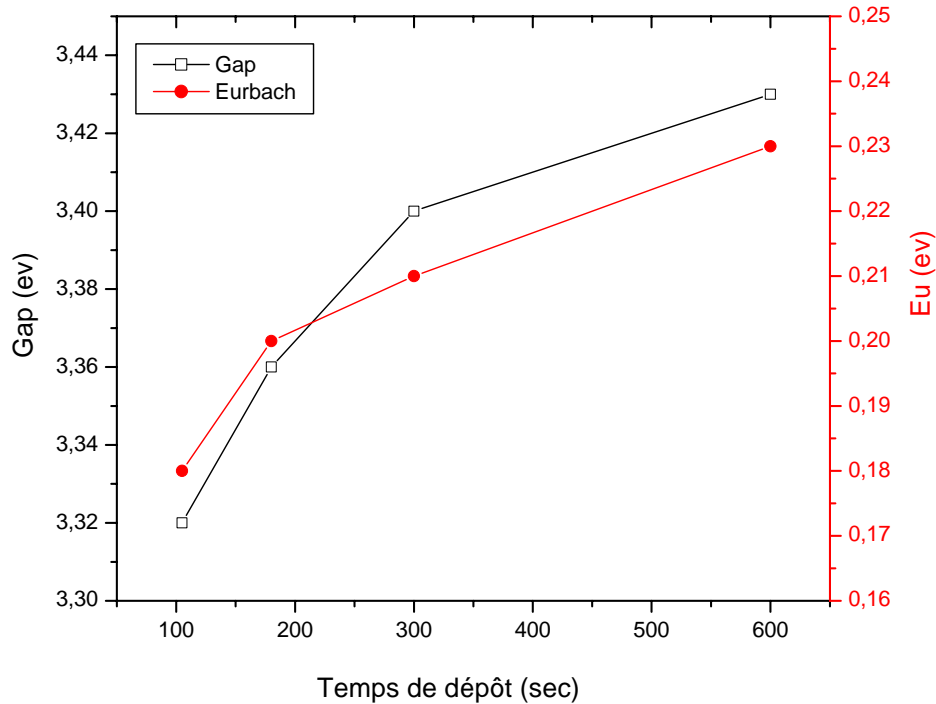


Figure 3.16 : Largeur de la bande interdite en fonction du temps de dépôt.

Les valeurs du gap obtenues par le tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction  $(h\nu)$  ; sont reportées dans la figure 3.16. Les valeurs (3.32-3.43 eV) sont comparables à celles données par d'autres auteurs. Le gap croît avec le temps de dépôt, donc avec l'épaisseur de la couche déposée. Comme il a été expliqué par l'effet « Burstein-Moss », ce phénomène est lié à l'augmentation du nombre de porteurs majoritaires (électrons libres) qui caractérisent le type n du semi-conducteur à base de ZnO.



**Figure 3.17 : Variation de l'énergie d'Urbach et du gap optique en fonction du temps de dépôt.**

On constate aussi que le désordre dans le gap optique augmente avec le temps de dépôt. Cette augmentation est fort possible causée par l'augmentation avec l'épaisseur du nombre d'atomes de zinc en position interstitiel, figure 3.17.

L'évolution de la résistivité en fonction du temps de dépôt est présentée sur la figure 3.18. Pendant la première phase de dépôt (les trois premières minutes), la résistivité ( $\rho$ ) diminue rapidement jusqu'à des valeurs très petites pour rester, par la suite, relativement stable à des valeurs de l'ordre de 8 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ). Nous attribuons cette chute à un déficit d'oxygène (lacune d'oxygène) au début de la formation de la couche qui peut être due au fort apport énergétique transféré par la surface du substrat aux gouttelettes provoquant ainsi une évaporation rapide du chlore sans laisser le temps nécessaire aux atomes de zinc de réagir avec l'oxygène de l'air. En plus de déficit d'oxygène, Il est fort possible qu'avec l'augmentation de l'épaisseur des couches il y a plus d'atomes de zinc en position interstitiel

ce qui génère plus d'électrons libres, d'où la chute de la résistivité.

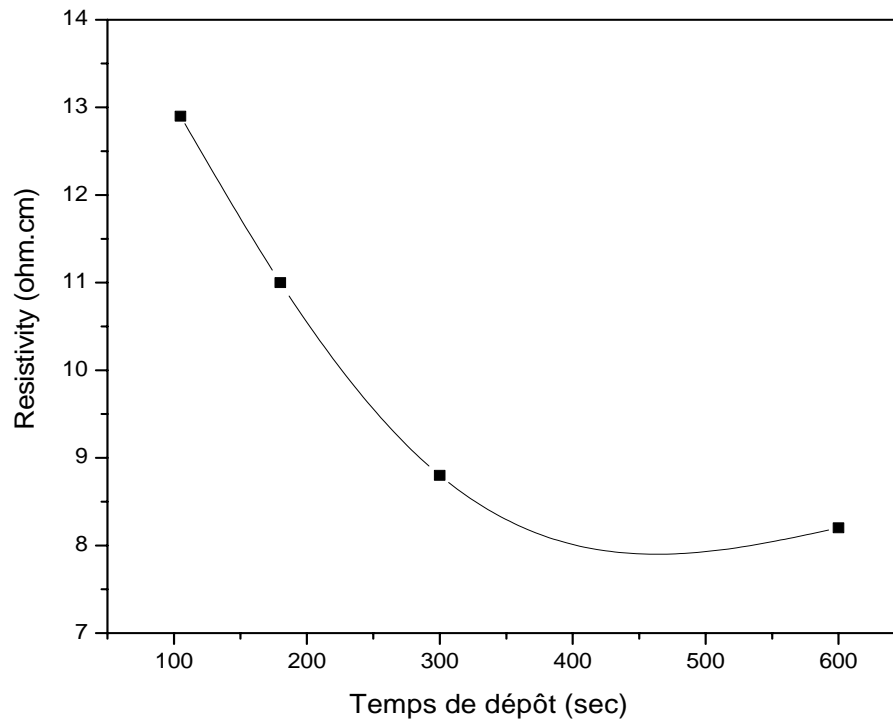


Figure 3.18 : Variation de la résistivité ( $\rho$ ) du film ZnO, en fonction du temps de dépôt.

### III.6.2.3. Effet de la nature de la solution de base :

L'échantillon obtenu par la solution de nitrate est moins épais ( $d_{s2}= 0,499 \mu\text{m}$ ) que celui déposé par la solution de chlorure de zinc ( $d_{s1}=0,630 \mu\text{m}$ ), cela est certainement dû à la contribution de plusieurs facteurs physico-chimiques entrant dans les mécanismes de croissance du film, comme le type de la solution (viscosité, densité, tension superficielle, réactivité,...), l'effet aérodynamique et la volatilité de la solution d'une part et, avec des molarités égales, la concentration du zinc dans la solution de nitrate est plus faible que celle dans la solution du chlorure de zinc d'autre part.

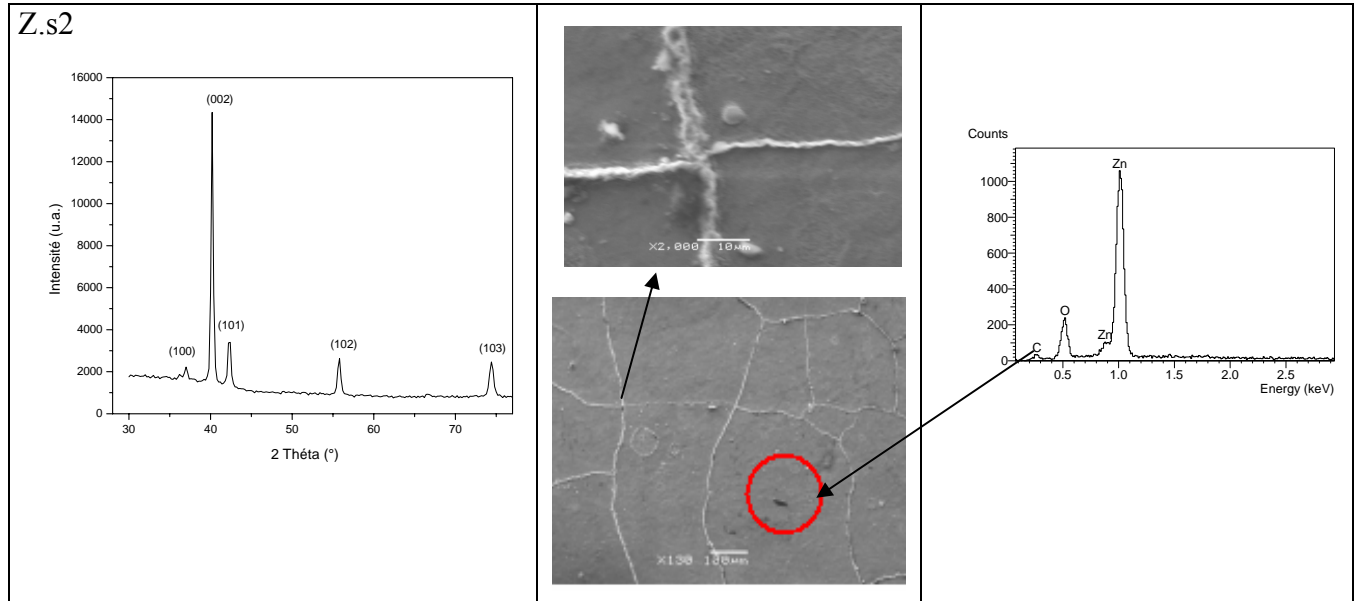
Les concentrations de zinc dans les deux solutions utilisées sont :

50% S1 (Chlorure de zinc)  $\{C_{Zn}(S1) = M_{Zn}/ M_{ZnCl_2} = 65,37/136,29 = 0,50\}$ .

22% S2 (Nitrate de zinc)  $\{C_{Zn}(S2)= M_{Zn}/ M_{(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)} = 65,37/297,48= 0,22\}$ .

La solution de base utilisée usuellement dans notre laboratoire pour le dépôt des couches de ZnO par SP est constituée de chlorure de zinc. Afin d'étudier l'influence de type de précurseurs, on a changé  $ZnCl_2$  par le nitrate de zinc ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), en gardant les mêmes conditions expérimentales ( $T_s=450^\circ\text{C}$ ,  $M=0,1 \text{ mol/l}$ ,  $t_d=10 \text{ min}$ ), tableau 3.1. Les résultats des analyses par DRX, MEB et EDS de cette dernière couche sont représentés sur la

figure 3.19.



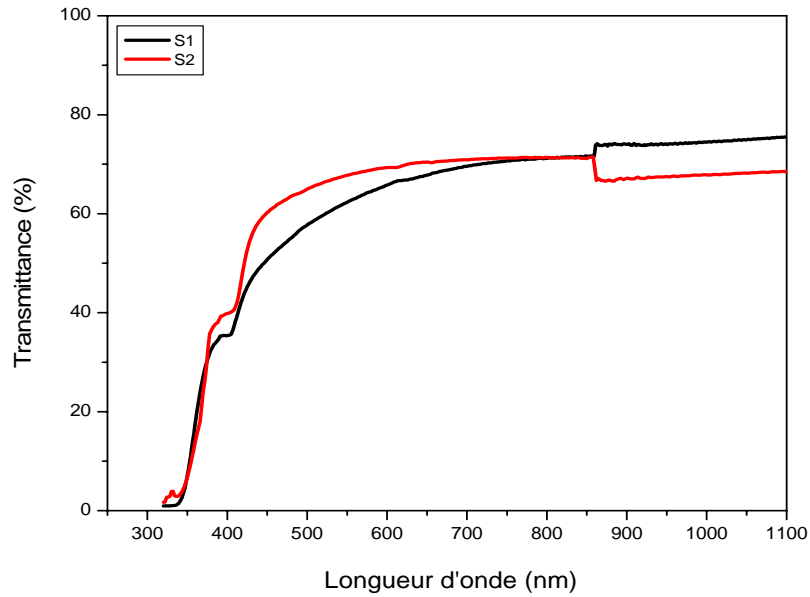
**Figure 3.19 : Spectre XRD, Micrographies MEB et spectre EDS correspondant, pour la couche de ZnO déposée à partir de la solution de nitrate de zinc (série 3; tableau 3.1).**

Les analyses par DRX n'ont montré aucune différence significative entre les deux couches obtenues à partir de deux types de solutions. Par ailleurs, l'intensité du pic (002) de film élaboré à partir de nitrate de zinc est moins intense que celle relative au film élaboré par  $ZnCl_2$ , cela est du probablement à l'épaisseur des deux films. Par contre ils ont presque la même largeur à mi-hauteur :  $0,27^\circ$  pour le film à base de nitrate contre  $0,26^\circ$  pour le film à base de chlorure.

Comme le montre le spectre EDS, la couche révèle des traces de carbone. L'observation au MEB confirme aussi l'existence du carbone qui se trouve sur la surface du film de ZnO ; cela est probablement dû à la contamination provoquée par la manipulation. A l'inverse des couches préparées avec du  $ZnCl_2$  et qui ne présentent aucune anomalie structurale en surface nous remarquons que celles obtenues par la solution de nitrate de zinc montrent clairement une morphologie différente qui contient, en surface, des lignes d'orientations assez particulières pouvant, probablement, être des nanotubes [33-35]. Ces derniers constituent, à l'heure actuelle, un nouveau domaine de recherche très prometteur pour le développement de divers domaines industriels tels que l'optoélectronique, surtout dans les nano lasers travaillant dans l'U.V et cela à cause de la présence d'un exciton ayant une énergie de 60 meV. Notons que cette observation peut nous ouvrir une brèche sur un autre sujet de recherche qui mérite d'être creusé.

Les spectres de la transmittance relative aux deux couches déposées à partir de solutions de base différentes,  $ZnCl_2$  et  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , sont représentés sur la figure 3.20. La

transmittance moyenne pour les deux échantillons, est presque la même, le film obtenu à partir de la solution de nitrate est un peu plus transparent que l'autre film. Cette propriété optique du film semble être relativement indépendante du type de la solution de départ.



**Figure 3.20 :** Courbes de transmission de films ZnO selon le type de précurseur de la solution initiale, chlorure de zinc : (S1), nitrate de zinc :( S2).

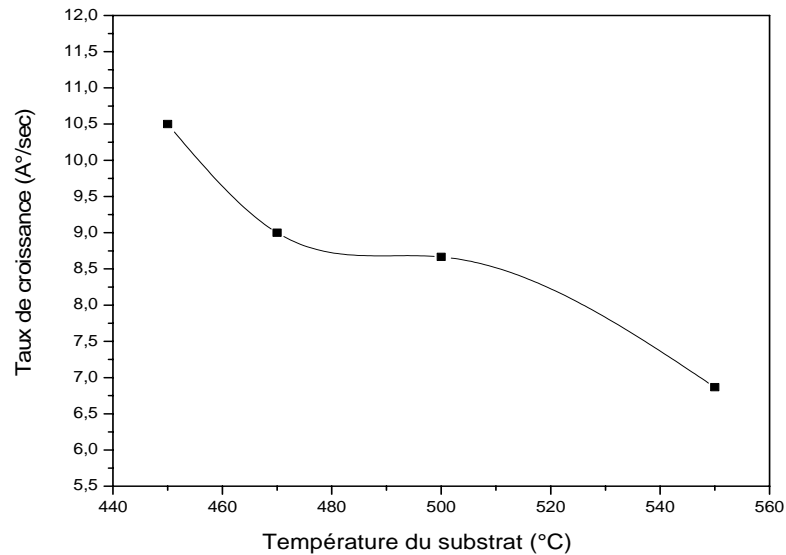
Le tableau 3.3, récapitule les propriétés des échantillons de cette série.

Echantillon	Epaisseur (nm)	Taux de croissance (Å/sec)	FWHM (°)	Taille de grain D (Å)	Gap (ev)	Désordre (ev)	$\rho$ ( $\Omega.cm$ )
S1	630	10,5	0,26	376	3,43	0,23	8,2
S2	550	9,2	0,27	362	3,34	0,21	10,4

**Tableau 3. 3 :** propriétés des couches préparées à partir de chlorure et de nitrate de zinc.

#### III.6.2.4. Effet de la température de substrat:

L'évolution de la vitesse de croissance, en fonction de la température du substrat ( $T_s$ ), est représentée sur la figure 3.21.



**Figure 3.21: Evolution du taux de croissance en fonction de la température du substrat (Ts).**

On constate une diminution du taux de croissance avec l'accroissement de la température de dépôt est-ce malgré le fait que la cinétique de la réaction formant le ZnO devrait augmenter avec la température car l'énergie thermique disponible augmente avec la température et a pour effet d'accélérer les réactions chimiques. Cela peut être expliqué par une diminution dans la masse transportée jusqu'au substrat chauffée à des températures élevées. Cette diminution de  $v$  est provoquée par l'accroissement, avec la température, du flux convectif ascendant de l'air chaud qui dévie les fines gouttelettes de leur trajectoire vers le substrat et augmente aussi leur taux de re-évaporation d'où cette chute de la vitesse de déposition.

Suite aux différents tests préliminaires effectués sur notre système, il s'est avéré que les films préparés sur des substrats en verre chauffés à des températures supérieures à 350 °C étaient physiquement stables et ont eu une très bonne adhérence. Sur ces couches, aucun ébrèchement ou décollement n'a été observé, même lorsque les films ont été trempés dans des solvants d'acétone et d'alcool pendant longtemps. Par ailleurs, les couches préparées à des températures inférieures à 350 °C n'adhèrent pas au substrat et ne présentent aucune stabilité mécanique parce que la température utilisée n'était pas suffisante pour la décomposition totale de chlorure de Zinc et, par conséquent, le film obtenu est formé d'un mélange de ZnO et de ZnCl<sub>2</sub>. Ceci explique la mauvaise adhérence car le chlorure de zinc, en contact avec l'air, reste sous forme de liquide.

D'après M. Bender et al. [36], les couches déposées avec des températures de substrat en dessous de 300 °C sont amorphes, alors que celles développées aux températures au-dessus de 300 °C sont cristallines.

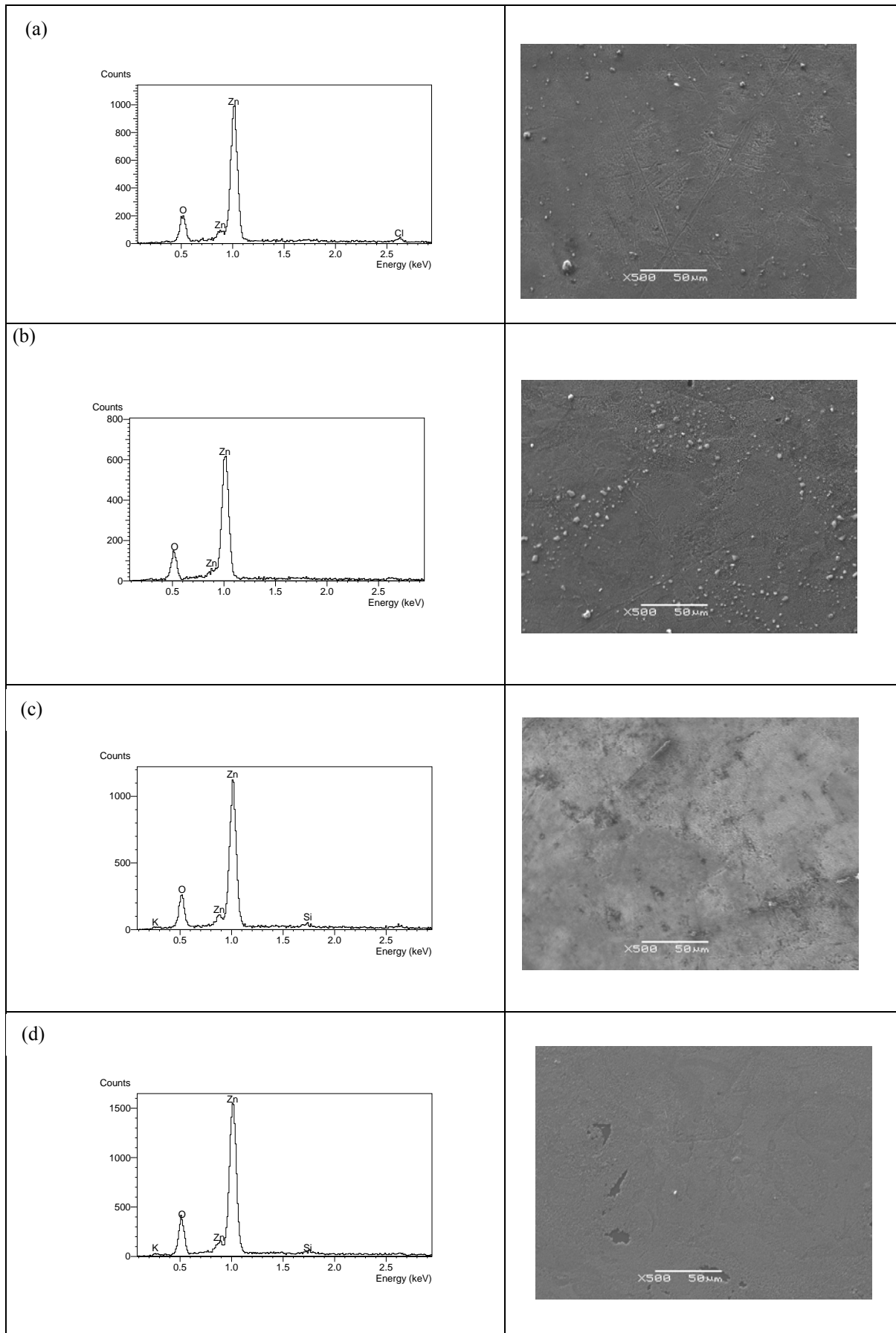
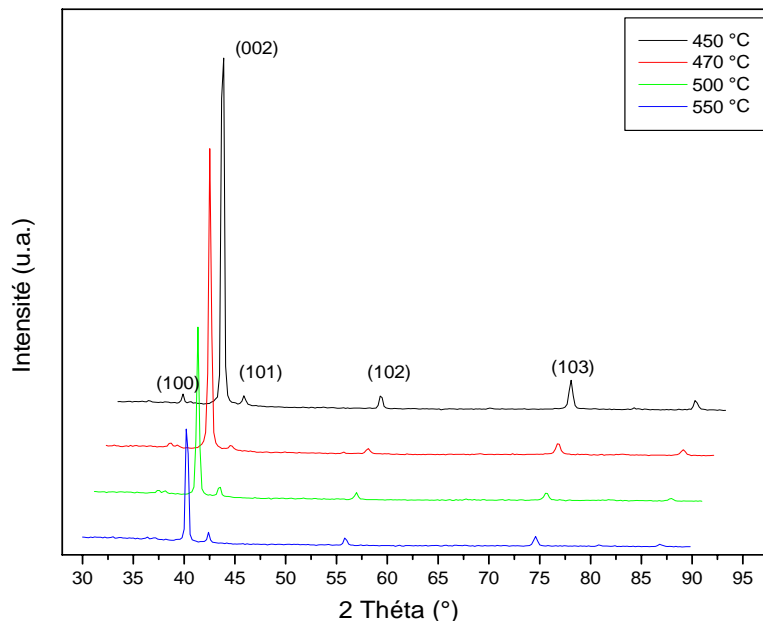


Figure 3.22 : Micrographies MEB et spectres EDS des couches de ZnO (série 4) déposées à différentes températures de substrat : (a) T = 450 °C, (b) T = 470 °C, (c) T = 500 °C, (d) T = 550 °C.

Les spectres EDS de la composition chimique des couches sont représentés sur la figure 3.22. On constate la présence des pics caractéristiques des éléments fondamentaux O et Zn. Les autres éléments détectés sous forme de traces, avec de faibles quantités, sont le Si et K qui appartiennent au substrat de verre. On peut aussi voir dans le premier échantillon la présence du pic de Cl, élément qui appartient aux précurseurs dissous dans l'eau ( $ZnCl_2$ ) et qui persiste. Ceci indique que la décomposition de la solution n'est pas complète.

Les observations au MEB ont montré une rugosité élevée de toutes les surfaces de ces couches de ZnO. Les morphologies extérieures indiquent aussi une distribution uniforme (homogène) du matériau déposé présentant des microparticules dont la densité et la taille évoluent avec la température de substrat, ce qui est aussi traduit par l'apparition de nombreux pics secondaires de diffraction. On remarque que la taille de ces microparticules est maximale pour la température 470°C, au-delà de cette valeur leurs dimensions sont relativement réduites et pour 550°C la surface présente une texture presque homogène.



**Figure 3.23 : Diffractogramme X des films de ZnO en fonction de la température de dépôt.**

Toutes les couches de ZnO déposées sont cristallines, préférentiellement orientées selon la direction de croissance « C » perpendiculaire aux plans (002), pour laquelle l'axe est perpendiculaire au substrat figure 3.23. On constate aussi que les intensités maximales diminuent avec la température parce que les épaisseurs des films diminuent, et on a vu que l'intensité maximale est directement proportionnelle avec l'épaisseur. Par contre le pic (002) devient plus en plus fin aussitôt que la température de substrat augmente, figure 3.24. Simultanément, le pic de diffraction correspondant aux plans (103), diminue au fur et à



mesure que  $T_s$  augmente. Cette dernière constatation est pareille pour d'autres pics secondaires.

La température du substrat élevée joue le rôle d'un recuit, ce qui permet une meilleure cristallisation et d'organisation du réseau cristallin. La taille de grain déduite à partir de la largeur à mi hauteur, figure 4.9, passe d'une valeur de  $376 \text{ \AA}$  pour le film déposé avec  $T_s = 450^\circ\text{C}$ , à  $391 \text{ \AA}$  pour une température de dépôt de  $550^\circ\text{C}$ .

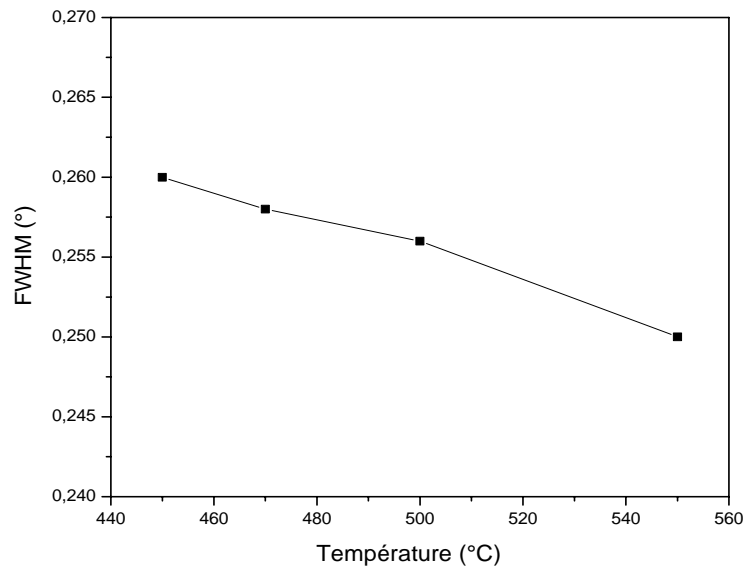


Figure 3.24 : Variation de la largeur à mi-hauteur en fonction de la température de dépôt.

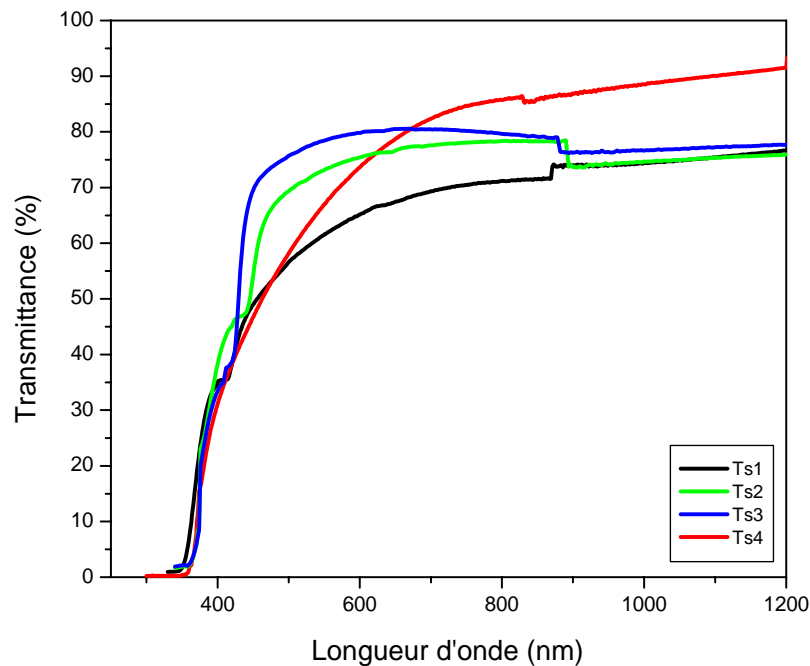
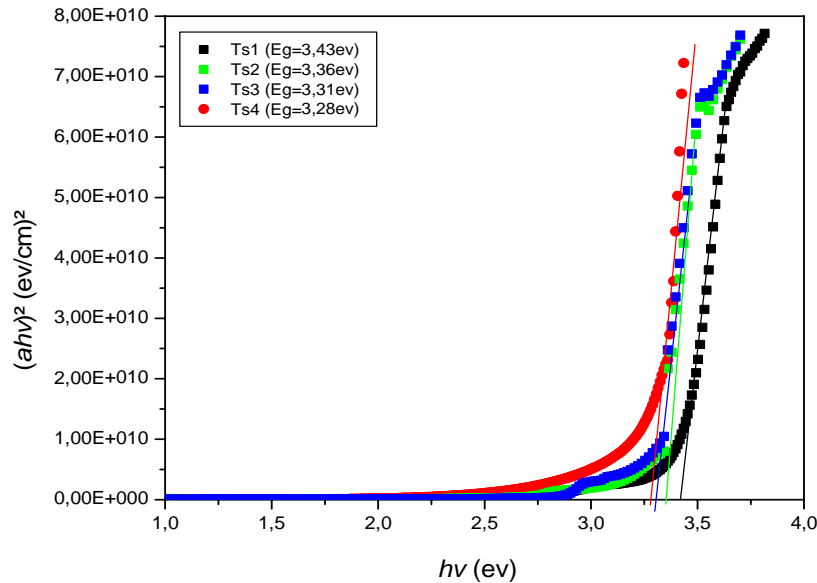


Figure 3.25 : Spectres de transmission optique des couches déposées avec différentes températures de substrat.

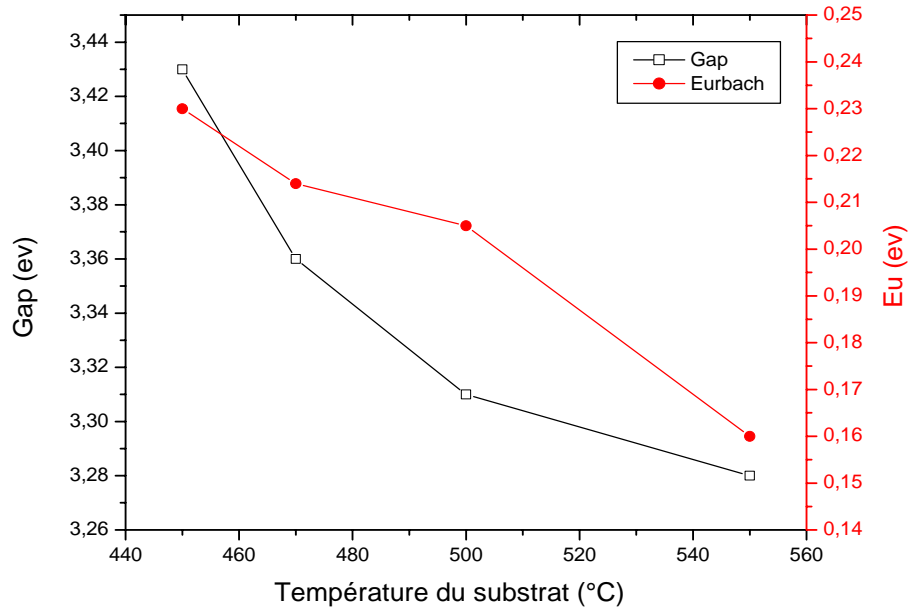
Les variations des courbes de transmission, des échantillons de la série 4 (tableau 3.1), en fonction de la température du substrat sont représentées à la figure 3.25.

La transmittance optique moyenne de ces films dans le visible s'améliore avec la température du substrat. Elle est de l'ordre de 70% pour les films déposés à basses températures de substrat et elle dépasse les 85% pour des températures supérieures à 500 °C. Nous remarquons également que la température de substrat a pour effet de réduire la fenêtre optique (gap optique) de transmission vers les grandes longueurs d'ondes (figure 3.26).



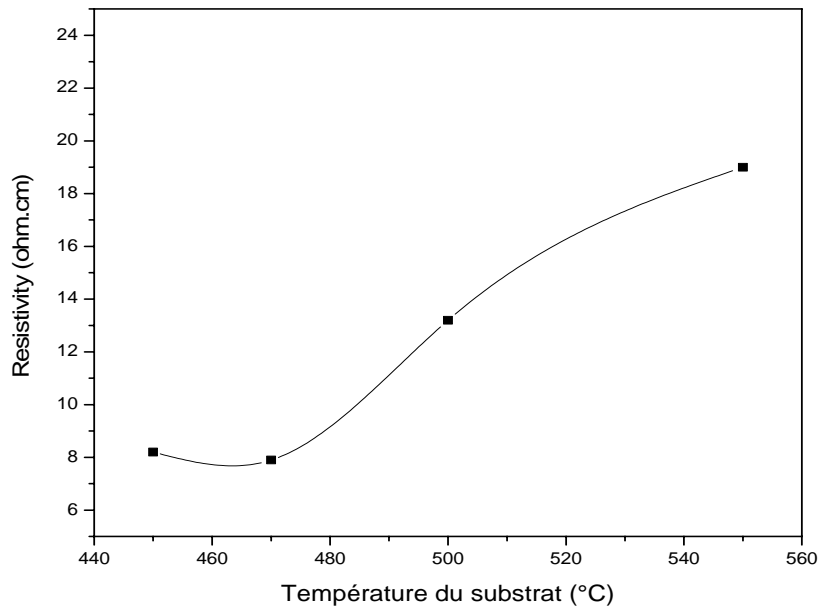
**Figure 3.26 : Largeur de la bande interdite en fonction de la température de substrat.**

Les films élaborés avec des températures plus hautes que 450 °c sont plus transparents, bien qu'ils soient plus minces. Cette augmentation de la transmittance optique avec la température dans cette zone de la température est attribuée à la diminution de l'épaisseur de film, à l'augmentation de l'homogénéité structurale et à la cristallinité. Cette amélioration de la qualité optique avec  $T_s$  est une conséquence de la stœchiométrie du réseau des films. Ceci suggère que des défauts et des impuretés provenant d'atome interstitiel de zinc disparaissent lorsque la température s'élève. C'est pour cette raison qu'on assiste à une diminution du gap optique et de l'énergie de désordre avec l'augmentation de la température du substrat (figure 3.27).



**Figure 3.27 : Variation de l'énergie d'Urbach et du gap optique en fonction de la température de substrat.**

La Figure 3.28 illustre la variation de la résistivité des films en fonction de la température du substrat.



**Figure 3.28 : Evolution de la Résistivité ( $\rho$ ) des couches de ZnO en fonction de la température du substrat.**

Le facteur possible qui peut contribuer à la diminution initiale de la résistivité, est l'augmentation du nombre de défauts (lacunes de zinc) qui accompagne l'augmentation de la température de dépôt jusqu'à 480°C. Dans cette gamme ( $T_s \leq 480^\circ\text{C}$ ), la température de

substrat est insuffisante pour permettre aux atomes de zinc de se déplacer dans le réseau et occuper des sites d'énergie minimale. En revanche, au-delà de 480°C il y'a une meilleure organisation du réseau qui constitue le film en question et cause une réduction des lacunes car le dépôt, à des températures de substrat élevées, joue le rôle d'un recuit. Cette dernière cause, pendant la réaction de dépôt, une réduction des porteurs et le résultat apparaît donc sous forme d'un accroissement de la résistivité, une réaction plus complète et une amélioration dans la cristallinité de la couche.

Il est possible que cette augmentation est accompagnée par la diffusion d'alcalins vers les couches; comme on a observé aux spectres EDS qu'il y'a des traces de Si et K. Cette diffusion engendre une diminution de la couche effective à haute conductivité de type n, due à un dopage de type p produit par la migration d'éléments alcalins cités dans les sites interstitiels.

### III.6.3. EFFET DU DOPAGE SUR LES PROPRIETES DES FILMS DE ZnO:

Les couches de ZnO non dopées sont conductrices en raison de leur déséquilibre stœchiométrique. Un excès de zinc, ou un déficit d'oxygène, provoque une conductivité de type n. Ceci rend souvent les couches d'oxyde non dopées très sensibles aux conditions extérieures [37]. En effet, celles-ci peuvent influencer considérablement l'équilibre stœchiométrique de ces couches, par la diffusion de molécules d'oxygène ou autres phénomènes.

Par contre, comme les propriétés électriques des couches de ZnO dopées sont principalement influencées par les effets du dopant, la variation de l'équilibre stœchiométrique est alors complètement masquée par celui-ci.

Le dopage est un moyen permettant de modifier (augmenter) la conductivité de l'oxyde. Pour ce faire, on remplace lors de l'élaboration, un certain nombre d'atomes du composé (ZnO) par des atomes étrangers.

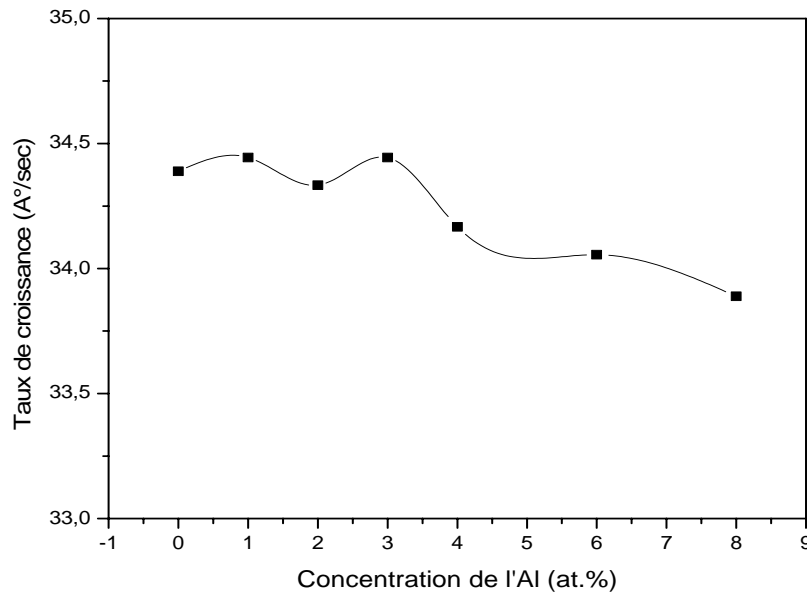
Ces impuretés sont généralement de valence immédiatement supérieure (inférieure pour le dopage de type p) à celle des atomes substitués. Chacun de ces atomes impuretés fournit un électron libre et est donc considéré comme un atome donneur.

Ceci, dans la conception électronique, a pour effet l'apparition de niveaux intermédiaires dans la bande interdite, près de la bande de conduction. L'écart existant entre la limite de la bande de conduction et le niveau donneur introduit s'appelle l'énergie d'activation de l'impureté et est équivalent à son énergie d'ionisation.

Dans cette paragraphe et pour cette étude de l'effet du dopage sur les propriétés des

films de ZnO, une série d'échantillons a été préparé avec différentes concentrations de  $\text{AlCl}_3$  (de 1 à 8 at. %) dans la solution de départ ( $\text{ZnCl}_2$ ).

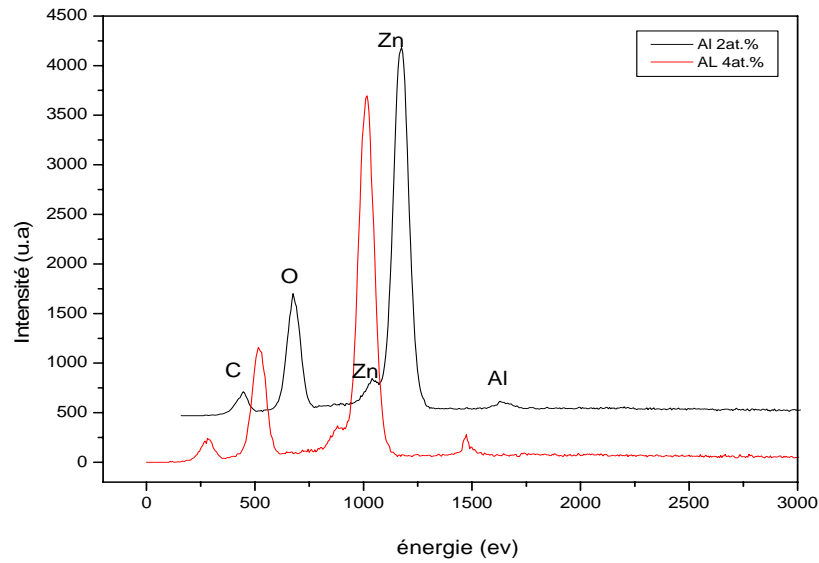
La Figure 3.29 reporte les vitesses de dépôt mesurées en fonction de la concentration d'aluminium. Nous distinguons une légère décroissance de la vitesse de dépôt au fur et à mesure que la concentration du dopant augmente : 34,4  $\text{Å}^\circ/\text{sec}$  à 0 at.% d'Al, contre 33,9  $\text{Å}^\circ/\text{sec}$  à 8 at.% d'Al. Donc le taux de dépôts est uniquement fixé par les conditions de dépôt : molarité, température de substrat et temps de dépôt, cela signifie également que l'influence du dopant (aluminium) sur la vitesse de croissance des films n'est pas remarquable.



**Figure 3.29 : Évolutions du taux de croissance en fonction de la concentration du dopant (Al at.%).**

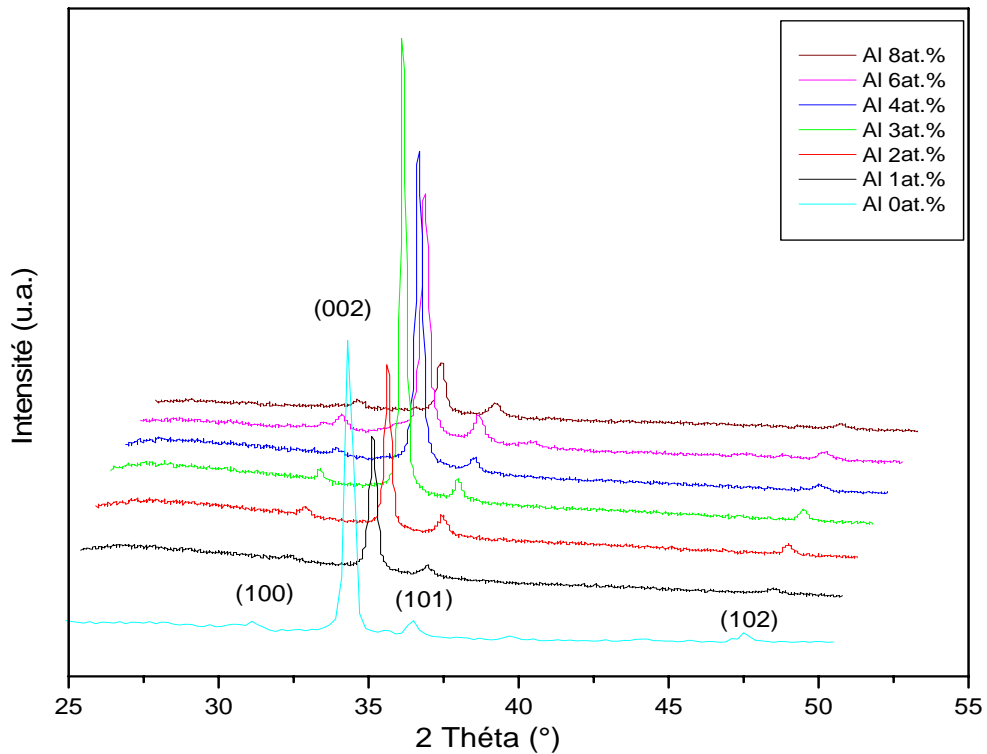
L'analyse EDS a été utilisée pour vérifier la composition chimique des couches déposées avec différentes concentrations d'aluminium et pour mesurer la quantité d'aluminium présente dans les couches.

Sur la figure 3.30 on présente les spectres EDS pour deux films déposés avec 2% et 4% d'aluminium. On distingue le pic caractéristique du carbone, dû à la métallisation des couches avec le carbone. A part ce pic on n'observe que les pics caractéristiques du zinc, d'oxygène et d'aluminium. Les concentrations obtenue par cette technique pour les deux films présentées par exemple sont : (50.43 at.% de Zn; 47.70 at.% d'O; 1.87 at.% d'Al) et (49.44 at.% de Zn ; 46.53 at.% d'O ; 4.03 at.% d'Al).



**Figure 3.30 : Spectres EDX pour les films déposés dans les conditions : 0,1 mol/l ; 450°C ; 180 sec et avec 2% ; 4% d'Al**

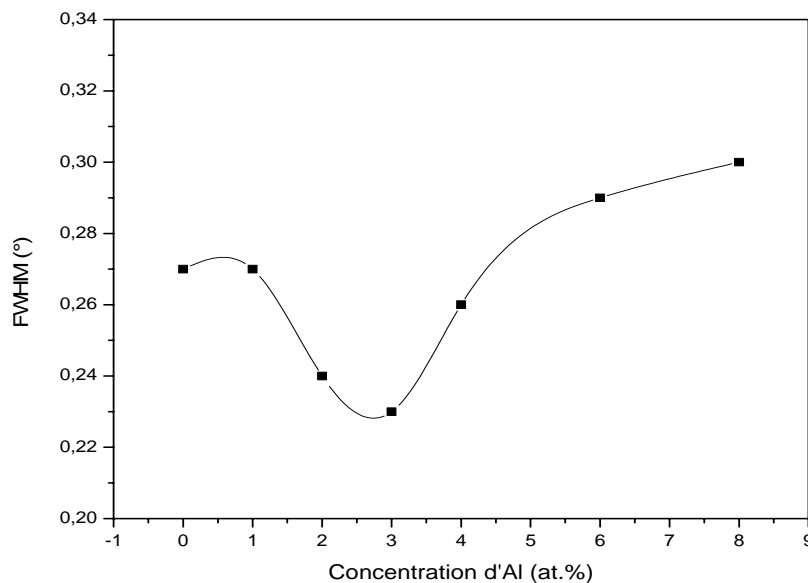
La figure 3.31, illustre les spectres de diffractions des rayons X des couches de cette série pour différents pourcentages de dopage. Dans l'ensemble on observe plusieurs directions de croissance : (100), (002), (101) et (102), mais le pic le plus intense est cèle



**Figure 3.31 : Diffractogramme X des films de ZnO:Al en fonction de la concentration du dopant (Al at.%).**

relatif à l'orientation (002) qui correspond à la structure de Wurtzite des films. Ce résultat découle du fait que le plan (002), perpendiculaire à la surface du substrat, observé autour de  $34^\circ$ , est le plan qui exige la plus faible énergie de formation [20].

On peut distinguer que l'intensité et l'affinement du pic (002) augmente avec l'augmentation du taux du dopant jusqu'à environ 3% dans un premier temps, ce qui implique une augmentation de la taille des grains et l'amélioration de la qualité cristalline (figure 3.32). Par contre au-delà de 3% on assiste à une diminution de l'intensité et une augmentation de la largeur à mi hauteur du pic (002), ce qui est traduit par une dégradation de la qualité cristalline et une diminution de la taille des grains qui passe de 36,2 nm à 27,7 nm pour des concentrations du dopant 3% et 8% respectivement. Cette dégradation de la qualité cristalline (réduction de la taille des grains) avec l'augmentation de la concentration du dopant est probablement causée par la multiplication des centres de nucléations quand le taux d'aluminium augmente, ce qui est corrélé avec la légère décroissance de la vitesse de dépôt au fur et à mesure que la concentration du dopant augmente.

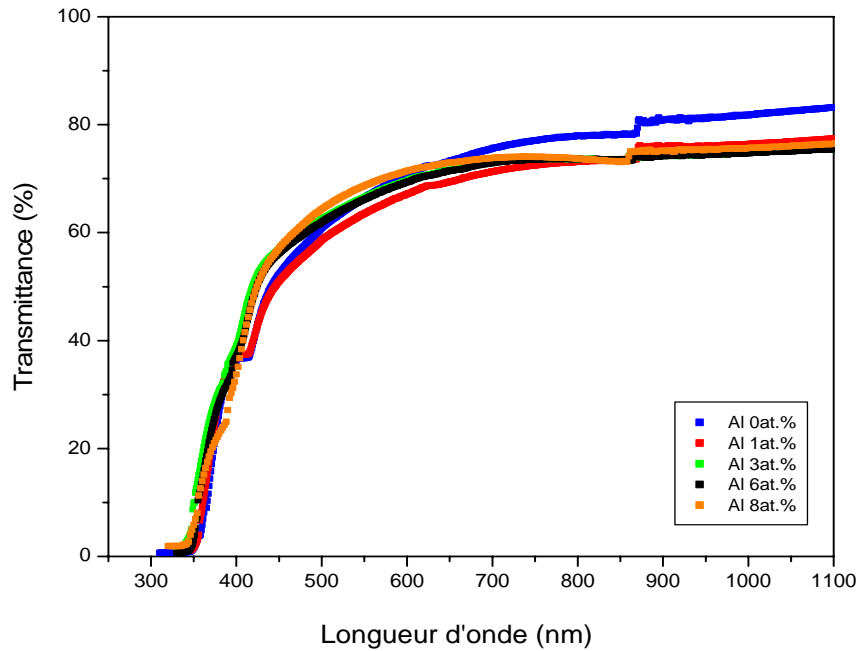


**Figure 3.32** Variation de la largeur à mi-hauteur en fonction de la concentration du dopant (Al at.%).

Les spectres de transmission optique de cette série de dépôt sont présentés sur la figure 3.33, comme le taux de croissance est quasi constant dans cette série, les épaisseurs des films sont similaires et l'on peut donc comparer les courbes de transmission sans être trop influencé par la variation de l'épaisseur.

Les mesures de transmission optique ne sont pas différentes de celles présentées auparavant. La transmission en moyenne excède 75% dans la gamme du visible. On remarque aussi que la transmission du ZnO intrinsèque est plus importante que celle du ZnO dopé à

l'aluminium. Dans cette gamme de longueur d'onde on n'observe pas les franges d'interférences qui caractérisent les films déposés par spray ultrasonique [38] et/ou par les techniques de PVD et CVD [39-42]. Ces franges, qui sont due à la réflexion multiple du rayonnement sur les deux interfaces de la couche, indique que nos films préparés par notre système présentent une rugosité importante par rapport aux films préparés par d'autres techniques.



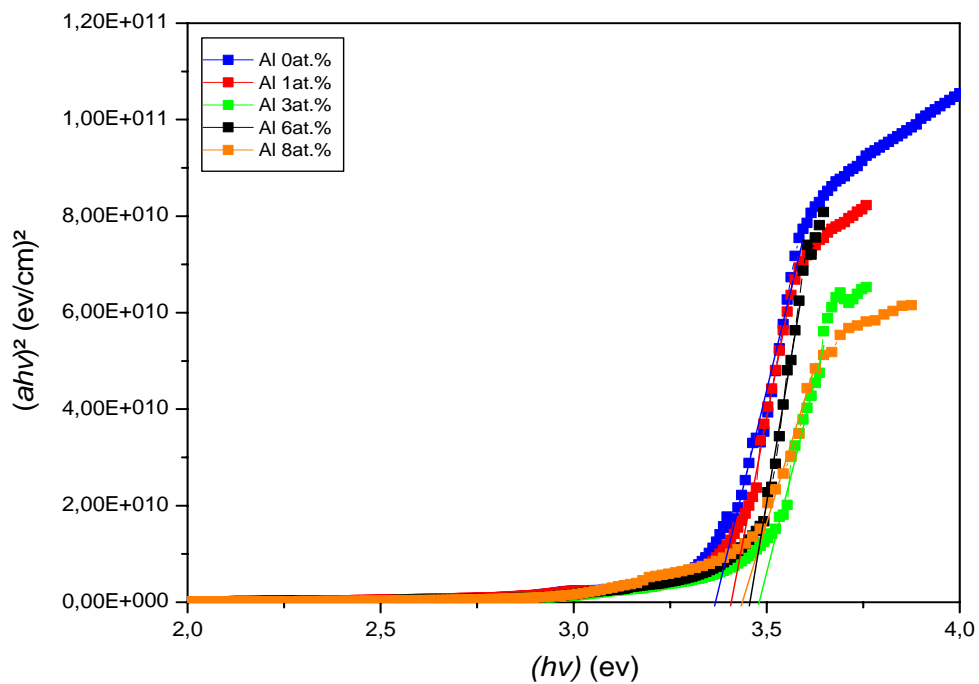
**Figure 3.33 : Spectres de transmission optique des couches déposées avec différentes concentration du dopant (Al at.%).**

On observe que l'ajout du dopant, a tendance à décaler le seuil d'absorption fondamentale vers les grandes énergies (petite longueur d'onde), figure 3.34. Cela signifie un élargissement du gap optique. En effet ce dernier passe de 3,34 eV à 3,48 eV quand la concentration du dopant passe de 0% à 3%. Cette augmentation, qui est due à l'augmentation du nombre des porteurs libres, est expliquée par l'efficacité du dopage par les atomes de l'aluminium qui sont incorporées dans le film dans les sites substitutionnel. Pour les concentrations d'aluminium >3% on assiste à une diminution du gap optique, cette diminution est peut être interpréter par la dégradation de la qualité cristalline ou par la formation de la phase de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). L'étude menée par A. Sanchez et al. [43] sur le ZnO dopé au fluor, montre la même tendance du gap optique qui augmente pour des proportions atomique (F/Zn) inférieur à 0,7, au-delà de cette proportion le gap diminue. Lu et al. [44] ont trouvé la même variation du gap optique en fonction de la concentration du dopant pour les couches de

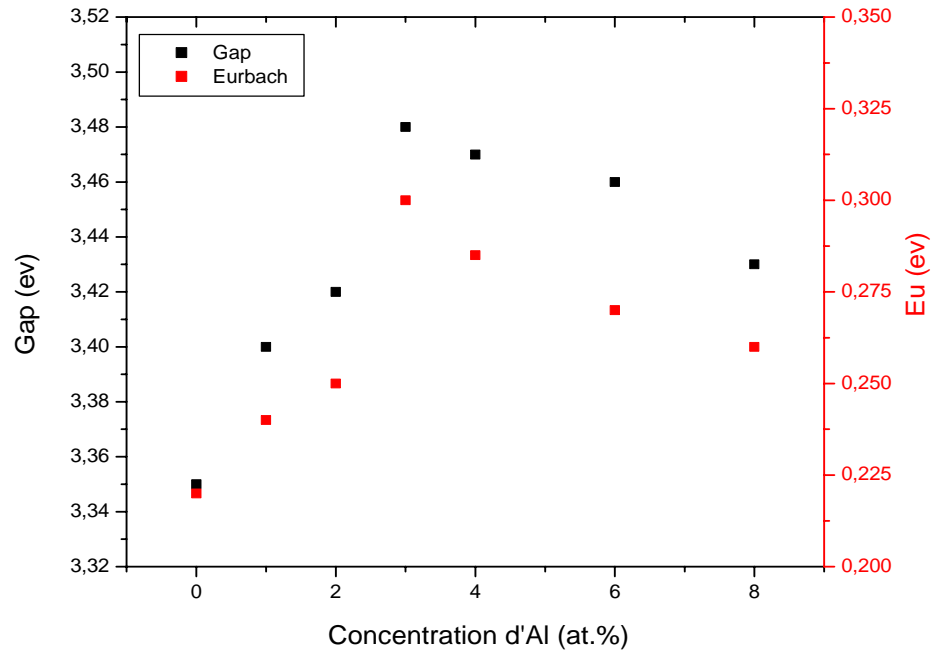


ZnO :Al déposées par pulvérisation magnétron DC. L'interprétation qui ont donné S. H. Jeong et al. [45] sur la diminution du gap pour des valeurs du dopant supérieur à 4wt.%, pour l'étude mené sur l'effet d'Al sur les couches de ZnO déposées par pulvérisation magnétron RF, est que les atomes d'Al en excès ségrégates dans les joins de grains, donc ces atomes ne jouent pas le rôle d'un dopant.

Les valeurs de l'énergie d'Urbach, qui présente le désordre dans le gap optique, déduite de la variation des coefficients d'absorption, sont comparables à celles trouvées par d'autres auteurs [46,47]. Il parait que la substitution des atomes de zinc ou d'oxygène par des atomes d'aluminium, où elles jouent le rôle des donneurs se fait jusqu'à un taux d'environ 3%. Pour les taux  $> 3\text{at.}\%$ , il est fort probable que les atomes de l'aluminium se situe dans les joins de grain et peut être forme la phase de l'alumine. C'est peut être ça qui explique la variation de l'énergie du désordre qui sui la même variation du gap optique (figure3.35).

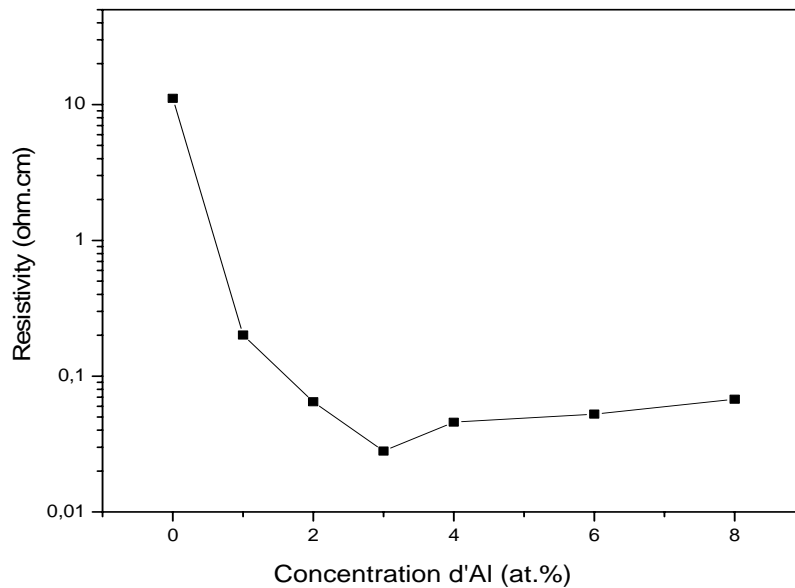


**Figure 3.34** Largeur de la bande interdite en fonction de la concentration du dopant (Al at.%).



**Figure 3.35. Variation de l'énergie d'Urbach et du gap optique en fonction de la concentration du dopant (Al at.%).**

Comme on peut s'y attendre, la résistivité diminue rapidement aussitôt que l'on introduit une petite quantité de dopant dans la réaction chimique, passant de 11 ( $\Omega\cdot\text{cm}$ ) pour l'échantillon déposé avec 0% d'al, à 0,2 ( $\Omega\cdot\text{cm}$ ) pour l'échantillon déposé avec 1%. Ensuite elle continue à chuter jusqu'à un minimum 0,028 ( $\Omega\cdot\text{cm}$ ) atteint pour 3% du dopant, puis remonte un peu pour des concentrations supérieures à 3% (figure 3.36).



**Figure 3.36 : Evolution de la Résistivité ( $\rho$ ) des couches de ZnO :Al en fonction de la concentration du dopant (Al at.%).**

La chute initiale de la résistivité jusqu'à un taux de dopant de 3%, est dû probablement à l'augmentation du nombre des porteurs libres, donc les atomes d'aluminium dans le film sont électriquement actif. Comme on peut corréler cette diminution de la résistivité à une augmentation de la mobilité des porteurs de charges qui est expliquée par l'augmentation de la taille des grains. Le facteur possible qui peut contribuer à l'augmentation de la résistivité pour des concentrations du dopant supérieur à 3%, est la baisse de la capacité des atomes d'aluminium à être électriquement actif et la formation de l'alumine ( $Al_2O_3$ ).

### III.7. CONCLUSION :

L'élaboration des films minces de ZnO par spray était notre but essentiel dans cette partie de thèse. Une recherche très profonde nous a permis de voir la place de cette méthode dans la littérature et de conclure qu'elle est aussi efficace et recommandée dans plusieurs domaines.

La simplicité du technique spray nous a était très utile pour monter un dispositif expérimental dans notre laboratoire. Bien que les premiers essais n'aient pas donné des dépôts de qualité, mais nous avons pu par la suite, contrôler les paramètres les plus importants à savoir : la température, le flux et la pression.

Les films sont déposés avec succès et pour étudier l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films, plusieurs séries de dépôt ont été élaborés en variant : la molarité de la solution, le temps de dépôt, le type du précurseur, la température du substrat et le dopage par aluminium.

A partir des résultats obtenus lors des différentes caractérisations menées et les discussions correspondantes on peut conclure que :

Des couches de ZnO intrinsèque d'épaisseur inférieure à  $1\mu m$ , d'une taille de grain de l'ordre de  $320\text{\AA}$ , d'une transmission optique d'environ 80% dans le visible et d'une résistivité électrique de quelques ( $\Omega.cm$ ), ont été élaborées à des températures supérieures à  $350^\circ C$  et une molarité de 1 (mol/litre).

La température de dépôt et un paramètre qui influence notablement sur les propriétés du matériau. Elle joue le rôle d'un recuit pendant le dépôt et par conséquent, on obtient des couches mieux cristallisées et transparente, mais avec des résistivités importantes.

Le dopage du ZnO intrinsèque par l'aluminium, permet de diminuer la résistivité de ces films jusqu'à des valeurs de  $\sim 10^{-2}$  ( $\Omega.cm$ ). Une augmentation de la taille des grains qui ( $360\text{\AA}$ ) ce qui est traduit par une amélioration de la qualité cristalline. Cela malgré la légère diminution de la transmission optique des couches dopées.

**III.8. Références bibliographiques du chapitre III**

- [1] C.Kittel, Physique de l'état solide, Ed. Dunod, 5<sup>ème</sup> édition, Paris, (1983).
- [2] Kenneth J. Klabunde, Thin films from free atoms and particles; Academic Press, Inc. Harcourt Brace Jovanovich, Publishers (1985).
- [3] O. A. Omar, H. F. Radaie, W. F. Fikry, Journal of materials science: materials in electronics 1 (1990) 79-81.
- [4] E. Stauffer, , Science & Justice 2003 43, 29 – 40.
- [5] F. Caillaud, A. Smith & J-F. Baumard, Jour. Of Europ. Ceram. Societ. 9 (1992) 447- 452.
- [6] I. Wuled Lenggoro, Takeshi Hata, Ferry Iskandar, Mellisa M. Lunden and K. Okuyama, Journal of Material Research, 15 (3), 733-743 (2000).
- [7] I. Wuled Lenggoro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37 (1998) pp. L 288–L 290.
- [8] David Vaufrey, Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques, Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512 ; le 09/07/2003.
- [9] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000-1156. IEEE (1991).
- [10] M. Robles, J. Taguena- Martinez, J.A. del Rio, Thin solid films 293 (1997) 320-326.
- [11] I. Wuled Lenggoro, Kikuo Okuyama, Juan Fernandez de la Mora and Noboru Tohge, J. Aerosol Sci. Vol. 31, No. 1, pp. 121}136, 2000
- [12] B. Correa-Lozano, CH. Comninellis, A. De Battisti, Journal Of Applied Electrochemistry 26 (1996) 83-89.
- [13] J.C. Viguie et J. Spitz, J. Electrochem. Soc, 122 (1975), 585.
- [14] J.C. Viguie, London 1972, Edité par B.N. Chapman and J.C. Anderson, Pergamon Press. London-New York, p-169.
- [15] Mounir GAID, 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 , UMR 5628 CNRS-ENSPG, 1999
- [16] Kikuo Okuyama., I. Wuled Lenggoro, Chemical Engineering Science 58 (2003) 537 – 547.
- [17] Raoul Schroeder, Characterization of organic and inorganic optoelectronic semiconductor devices using advanced spectroscopic methods, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA, December 14, 2001.

- [18] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, *Materials Chemistry and Physics* **80** (2003) 438-445
- [19] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado, *Thin Solid Films* **426** (2003) 68-77.
- [20] B.J. Lokhand, M.D. Uplane, *Applied Surface Science* **167**(2000) 243-246.
- [21] J.L. van Heerden, R.Swanepoel, *Thin Solid Films* **299** (1997) 72-77.
- [22] B.J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane, *Materials Letters* **57** (2002) 573-579.
- [23] Jinsoo Song, I-Jun PARK and Kyung-Hoon Yoon, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. **29**, No. 2, April 1996, pp. 219-224.
- [24] Olivera Milošević, Vladimir Gagić, Jože Vodnik, Aleksandra Mitrovič, Ljiljana Kkaranovič, Biljana Stojanovič, Ljiljana Živkovič, *Thin Solid Films* **296** (1997) 44-48.
- [25] S. ROY and S. BASU, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. **25**, No. 6, November 2002, pp. 513–515.
- [26] G.K. Bhaumik, A.K. Nath, S.Basu, *Materials Science and Engineering* **B52** (1998) 25-31
- [27] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwale, *Solar Energy Materials & solar cells*.
- [28] W.T. Seeber, M.O. Abou-Helal, S. Barth, D. Beil, T. Höche, H.H. Afify, S.E. Demian, *Mate.Scie.in Semi.Processing* **2** (1999) 45-55.
- [29] M.de la L. Olevra, A. Maldonado, R. Asomoza, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **73** (2002) 425-433.
- [30] Malle Krunk, Enn Mellikov, *Thin Solid Films* **270** (1995) 33-36.
- [31] E. Burstein, *Physical Review* **93** (1954) 632-633.
- [32] T. S. Moss, *Proceedings of the physical Society London* **B76** (1954) 775-782
- [33] M.H.Huang, Y.Wu, H.Feick, N.Tran, E.Weber, P.Yang, *Adv. Mater.* **13** (2001), 113.
- [34] X.Chen, C. An, J. Liu, X. Wang, Y. Qian, *Journal of Crystal Growth* **253** (2003) 357-360.
- [35] X. Kong, X. Sun, X. Li, Y. Li, *Materials Chemistry and Physics* **82** (2003) 997-1001.
- [36] M. Bender, E. Gagaoudakis, E. Douloufakis, E. Natsakou, N. Katsarakis, V. Cimalla, G. Kiriakidis, E. Fortunato, P. Nunes, A. Marques, R. Martins, *Thin Solid Films* **418** (2002) 45-50.
- [37] K Ellmer, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** (2001) 3097–3108
- [38] De la torre Y Ramos J, *These de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon* (2003).
- [39] Shubra Singh, P Thiyagarajan, K Mohan Kant, D Anita, S Thirupathiah, N Rama, Brajesh Tiwari, M Kottaisamy and M S Ramachandra Rao, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** (2007) 6312–6327
- [40] W.L. Dang, Y.Q. Fu, J.K. Luo, A.J. Flewitt, W.I. Milne, *Superlattices and*

Microstructures 42 (2007) 89–93

[41] Oliver Kluth ,Gunnar SchÖpe, Bernd Rech , Richard Menner , Mike Oertel, Kay Orgassa , Hans Werner Schock, Thin Solid Films 502 (2006) 311 – 316

[42] Sylvie Fay, Jérôme Steinhauser, Nuno Oliveira, Evelyne Vallat-Sauvain, Christophe Ballif, Thin Solid Films 515 (2007) 8558–8561

[43] A. Sanchez-Juarez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz, E.P. Zironid, J. Rickards, Thin Solid Films 333 (1998) 196±202

[44] J. G. Lu, Z. Z. Ye, Y. J. Zeng, L. P. Zhu, L. Wang, J. Yuan and B. H. Zhao, J. Appl. Phys. 100,073714 (2006).

[45] S.H. Jeonga, S. Khob, D. Jungb, S.B. Leea, J.-H. Boo, Surface and Coatings Technology 174 –175 (2003) 187–192

[46] V. Srikant et D. R. Clarke, J. App. Phys., 81 (1997) 6357.

[47] Y. Natsume, H. Sakata, Thin Solid Films, 372 (2000) 30.

*Chapitre IV :*  
*Elaboration et Caractérisation des films de*  
*ZnO par Pulvérisation Magnétron*

### IV.1- Introduction

Les résultats obtenus, par le système de spray pyrolyse qu'on a mis en point, pour les films d'oxyde de zinc été en bon accord avec celles rapportées par la littérature.

Pour mieux comprendre et comparer ces résultats, surtout avec les propriétés des films déposés par les techniques qui utilisent le vide, il était très important de pouvoir élaborer des couches par l'une de ces techniques.

C'est dans ce contexte qui vient cette partie de ce travail de thèse où, nous décrivons en détails l'influence des conditions de dépôt par pulvérisation magnétron (voire chapitre 2) sur les caractéristiques électro-optiques d'oxyde de zinc. L'effort porte essentiellement sur l'influence de paramètres tels que : la puissance, la pression partielle d'oxygène, la pression totale et l'épaisseur en détaillant systématiquement les caractéristiques des couches élaborées.

De nombreux travaux ont été faits sur l'influence des principaux paramètres de dépôt sur la vitesse de croissance et la qualité des films obtenues par pulvérisation cathodique. Sur le tableau (4.1) ci-dessous, nous résumons les caractéristiques de ZnO et ZnO:Al obtenues selon différentes méthodes de pulvérisation en indiquant les conditions de dépôts.

Procédé	Paramètre variable	Type de film & Epaisseur (nm)	FWHM ou taille de grain	contrainte (GPa)	Transmission (%)	Résistivité ( $\Omega\text{-cm}$ )	Gap (eV)
<b>Magnétron réactif DC</b> <sup>[1]</sup>	Taux du dopant 0-50 at.% d'Al	ZnO:Al	0,25(°)	0,78	~ 90	~ $10^{-4}$	3,52
<b>Magnétron RF</b> <sup>[2]</sup>	0-10 wt.% d'Al(OH) <sub>3</sub>	ZnO:Al 150-200	0,306 - 0,329(°)	/	>85	$9,8*10^{-2}$	3,2- 3,64
<b>Magnétron DC</b> <sup>[3]</sup>	Ts: RT-320°C Trecuit:400°C	ZnO:Al ~ 400	50-200 nm	/	>80	$1,5*10^{-4}$	~ 3,4
<b>Magnétron RF</b> <sup>[4]</sup>	Puissance 100- 200 W	ZnO 1500-200	0,15- 0,43 (°)	/	/	/	/
<b>Magnétron RF</b> <sup>[5]</sup>	Ts : RT-400°C Pr: 0,04-1,33Pa	ZnO:Al 985-1195	0,25- 0,28(°)	/	~ 80	$1,9*10^{-4}$	3,24- 3,32
<b>Magnétron RF</b> <sup>[6]</sup>	Distance cible- substrat 45-70 mm	ZnO:Al 150-200	20-40 nm	/	~ 85	$9,8*10^{-2}$	3,18 – 3,36
<b>Magnétron RF et DC</b> <sup>[7]</sup>	Rf - dc	ZnO ZnO:Al	~ 38 nm	>2,8 <0,5	/	~ $6*10^{-4}$	/
<b>Magnétron RF</b> <sup>[8]</sup>	Puissance 50-200 W	ZnO:Al 200	/	/	> 90	$5.8\times 10^{-2}$ - $9.7\times 10^{-4}$	/

**Tableau 4.1 : Quelques propriétés des films de ZnO et ZnO:Al obtenu par différentes méthodes de pulvérisation (données de la littérature).**



### IV.2-Conditions expérimentales :

Les couches ont été préparées dans un réacteur commercial Leybold, chambre circulaire (diamètre 50 cm) opérant en mode magnétron RF et équipé d'une turbo modèle Leybold PTM 450. Les contrôleurs d'introduction de gaz sont aussi des Leybold.

La cible fait 7,5 cm de diamètre et est composée de ZnO et de 2% en masse d'alumine (ZnO:2wt.%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), La distance cible substrat est de 2,6 cm, un flux d'argon de 5sccm. La pression de base dans l'enceinte est au maximum  $5 \cdot 10^{-7}$  mBar avant le conditionnement (Ar+O<sub>2</sub> (20%)) des cibles pour le dépôt.

Le tableau (4.2) récapitule les paramètres de dépôts qui ont été variés pour cette étude.

N°	Puissance (w)	Pression (mBar)	Taux d'oxygène (%)	Temps de dépôt (min)	Remarques
1	50	$2 \cdot 10^{-3}$	0	/	Plasma non stable (pas de dépôt)
2	100	$2 \cdot 10^{-3}$	0	14	1, 2, 3, 4 Effet de la puissance
3	150	$2 \cdot 10^{-3}$	0	11.5	
4	200	$2 \cdot 10^{-3}$	0	7	
5	200	$5 \cdot 10^{-3}$	0	7	4, 5, 6, 7 Effet de pression
6	200	$15 \cdot 10^{-3}$	0	7	
7	200	$30 \cdot 10^{-3}$	0	7	
8	200	$2 \cdot 10^{-3}$	5	7	4, 8, 9, 10, 11 Effet du taux de O <sub>2</sub>
9	200	$2 \cdot 10^{-3}$	10	7	
10	200	$2 \cdot 10^{-3}$	20	7	
11	200	$2 \cdot 10^{-3}$	40	7	
12	200	$2 \cdot 10^{-3}$	0	0.5	4, 12, 13, 14, 15 Effet d'épaisseur
13	200	$2 \cdot 10^{-3}$	0	1	
14	200	$2 \cdot 10^{-3}$	0	3	
15	200	$2 \cdot 10^{-3}$	0	14	

Tableau 4.2 : Conditions de dépôt des couches minces de ZnO:Al par pulvérisation magnétron.

### IV.3- RESULTATS ET DISCUSSIONS

#### IV.3.1 - EFFET DE LA PUISSANCE

Sur les films élaborés dans les conditions: pression:  $2 \cdot 10^{-3}$  mBar et 0 % d'oxygène

Dans cette partie on va voir l'influence de la puissance de dépôts sur les propriétés des couches de ZnO:Al élaborés à une pression  $2 \cdot 10^{-3}$  mBar constante et à 0 % d'oxygène. Pour cela on a déposé des films en variant la puissance de 50 à 200 W. Le dépôt à 50 W n'était pas de qualité à cause de l'instabilité du plasma.

la figure 4.3.1 montre l'influence de la puissance sur la vitesse de dépôt, on observe une augmentation de la vitesse de dépôts avec la puissance, ceci est dû à ce que l'augmentation de la puissance dépend de la différence de potentiel radio fréquence appliquée, donc son augmentation entraîne celle de la tension d'auto polarisation de la cible, il en résulte un accroissement de l'énergie cinétique des électrons, donc de l'efficacité du processus d'ionisation des atomes d'argon, donc un accroissement de la pulvérisation de la cible ce qui est traduit par l'augmentation du nombre d'atomes arrivant à la surface du substrat.

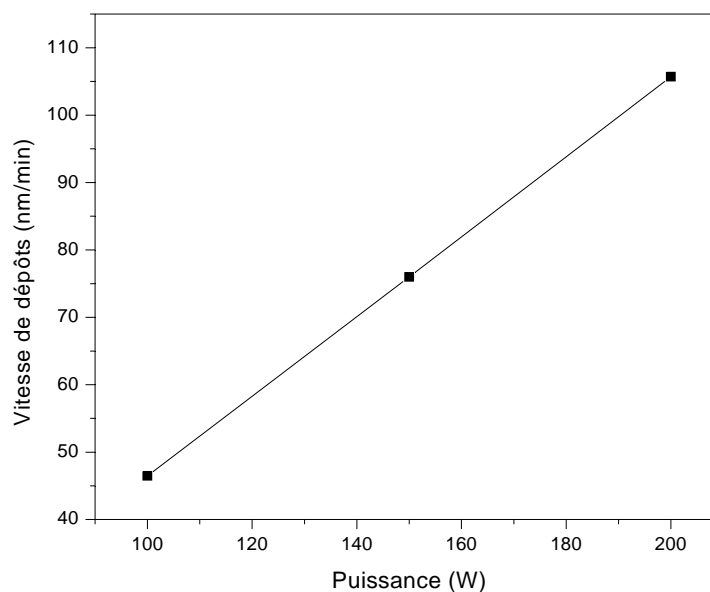
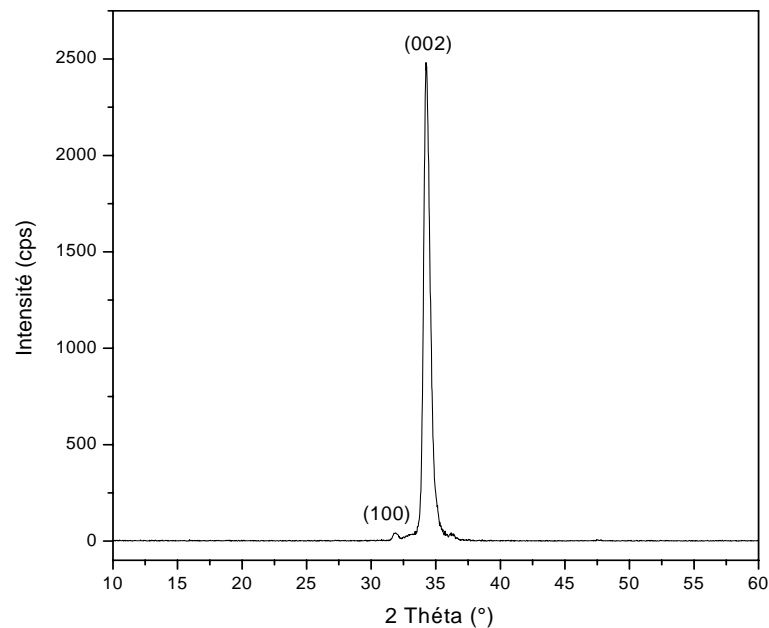


Figure 4.3.1 : Évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance de dépôt.

A partir de l'analyse de la composition chimique par EDS on constate la présence des pics caractéristiques des éléments fondamentaux: oxygène, zinc et aluminium avec des concentrations de 50,5at.% de Zn; 47,5at.% d'O; 2at.% d'Al qui ne sont pas influencés par la variation de la puissance.

L'étude par DRX montre que les films croient selon l'axe « c » de la maille hexagonale du ZnO (002), figure 4.3.2(a). On n'observe pratiquement que le pic qui apparaissant à un angle proche de  $34^\circ$ . Cette remarque est valable quelle que soit le paramètre de dépôt de la couche. Pour cette raison et dans la suite on ne présente que la plage  $30^\circ$  à  $40^\circ$  des diffractogrammes où apparaisse l'orientation préférentielle des couches de ZnO.



**Figure 4.3.2(a) : Diffractogramme X d'un film de ZnO:Al élaborés dans les conditions : 150 W,  $2 \cdot 10^{-3}$  mBar et 0 % d'oxygène**

La figure 4.3.2(b) montre la variation du pic (002) d'une couche mince de ZnO en fonction de la puissance. On assiste à une augmentation de l'intensité et l'affinement du pic lorsque la puissance augmente en plus le déplacement du pic vers les grands angles, ce qui est traduit par une augmentation de la taille des grains et la cristallinités figure 4.3.3. Pour le dépôt réalisé à 100 W la taille de grain estimée est de 213 (°A) et elle est de 396 (°A) pour la puissance de 200 W. ces valeurs sont de le même ordre qu'on trouve dans la littérature [6,7]. Cette évolution de la taille des grains avec l'augmentation de la puissance se traduit par une diminution des contraintes compressive présentent dans les couches figure 4.3.4(b).

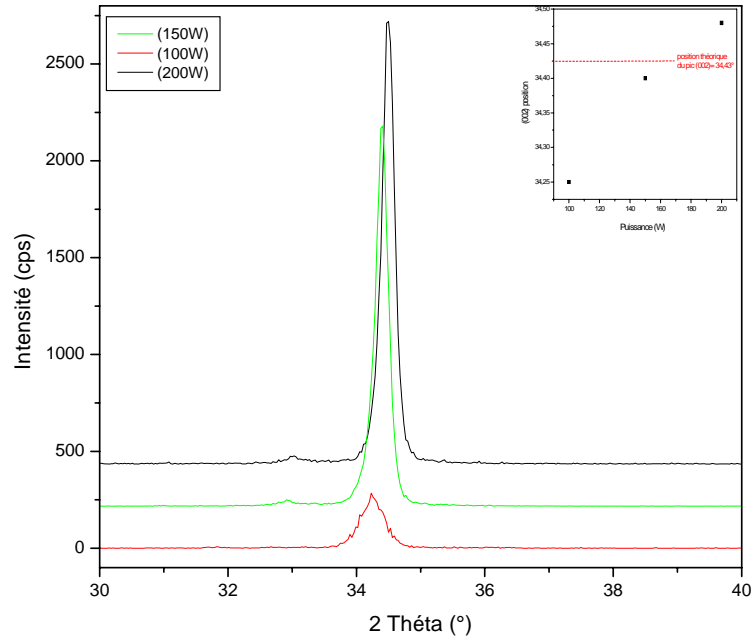


Figure 4.3.2(b) : Diffractogramme X des films de ZnO:Al élaborés à différentes puissance (Insert: Évolution de la position du pic (002) en fonction de la puissance)

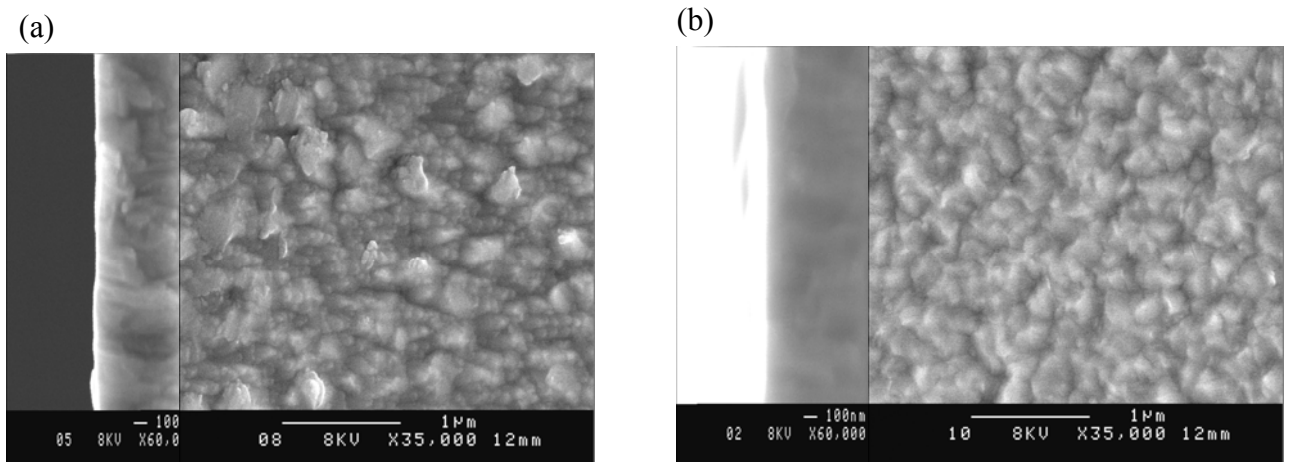
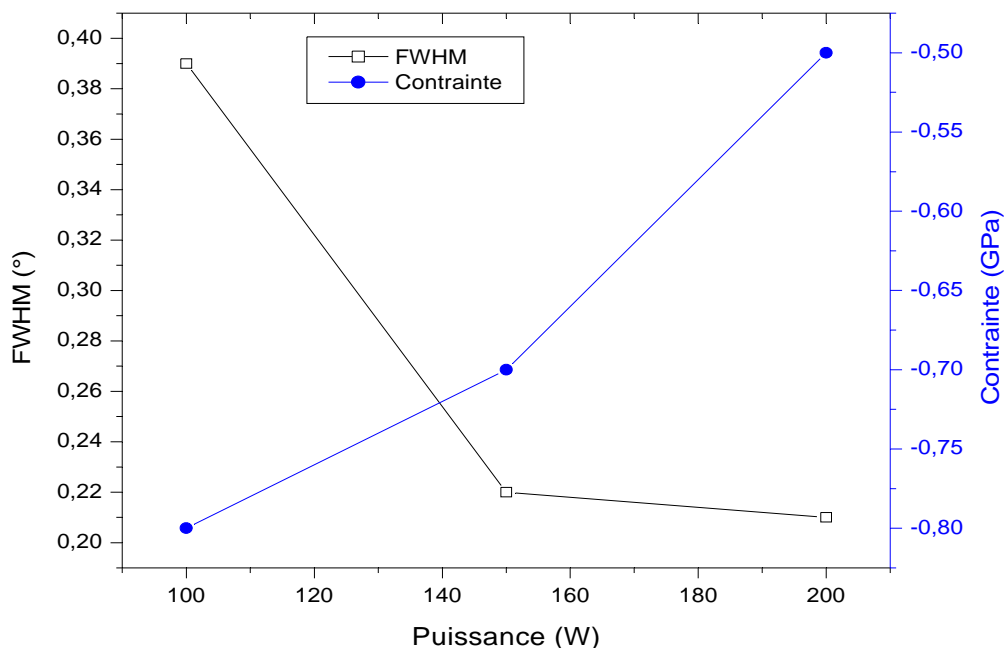


Figure 4.3.3 : Micrographies MEB de la surface et de la tranche des films déposés à (a) 100 et (b) 200 W



**Figure 4.3.4 : Variation de la largeur à mi-hauteur et de la contrainte en fonction de la puissance.**

La figure 4.3.5 présente la transmission optique de couches minces de ZnO:Al en fonction de la puissance de dépôts. On remarque que tous les échantillons présentent une transmission moyenne de l'ordre de 95% dans le domaine du visible. Dans cette région de transparence on observe les franges d'interférences qui indiquent que les films sont homogènes et de surfaces lisses.

La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 nm, correspond à l'absorption fondamentale dans le ZnO due à la transition électroniques inter bande. La figure 4.3.6 présente la variation du gap optique et l'énergie du désordre en fonction de la puissance de dépôts. Les valeurs de la bande interdite se situent entre 3,38 et 3,47 eV. Elles sont en parfait accord avec les valeurs annoncées par d'autres auteurs [9,10]. De même nos valeurs de l'énergie d'Urbach sont comparables à celles trouvées par d'autres auteurs (0,08-0,1 eV).

La bande interdite augmente avec la puissance de dépôts. Ceci est due probablement que la puissance provoque une organisation de la structure. L'augmentation du gap peut aussi être corrélée avec la taille de grains [11] qui augmente avec la puissance. Srikant *et al.* [12] ont interprété l'énergie d'Urbach  $E_u$  comme étant la largeur des bandes des états localisés à l'intérieur de la largeur de la bande interdite. La diminution de  $E_u$  montre qu'avec la puissance le désordre structural diminue et que la stœchiométrie s'améliore. On peut dire aussi que l'augmentation du gap optique est due à la diminution du désordre dans ce dernier.

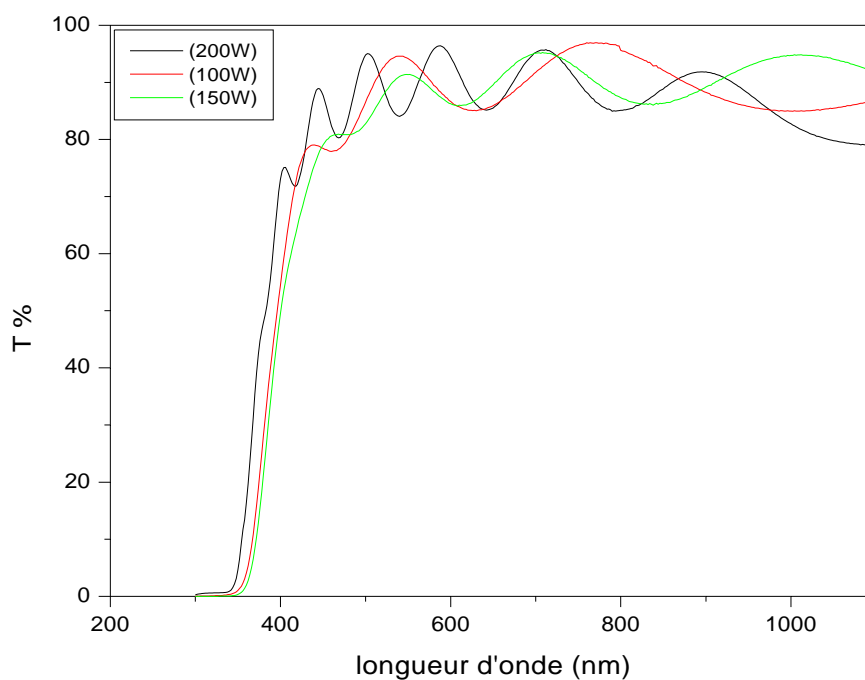


Figure 4.3.5 : Spectres de transmission optique pour différentes puissances.

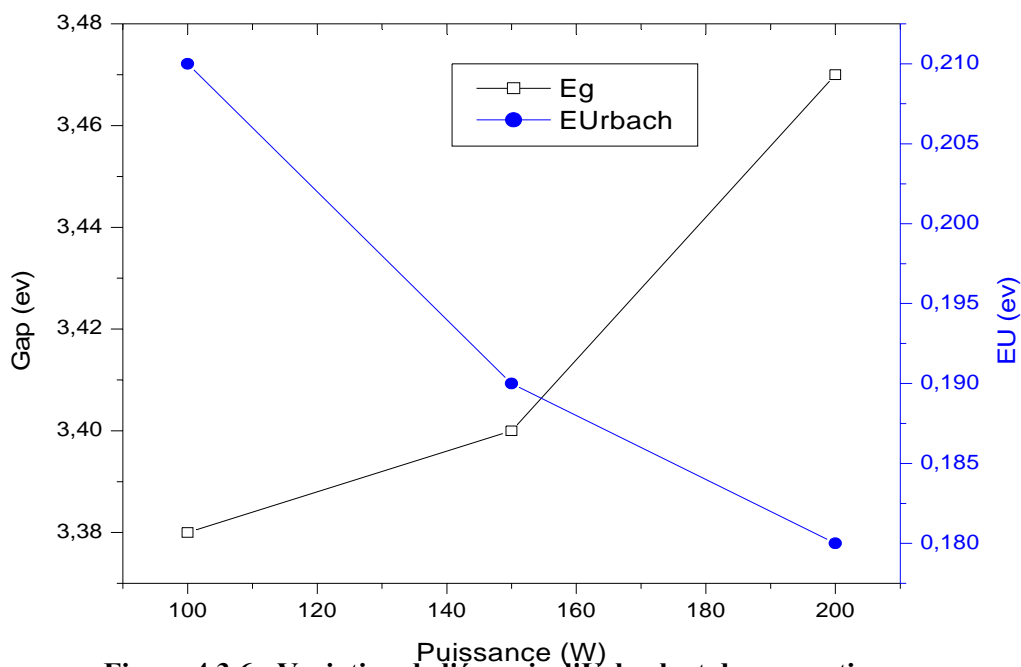


Figure 4.3.6 : Variation de l'énergie d'Urbach et du gap optique en fonction de la puissance.

La résistivité des films diminue avec l'augmentation de la puissance figure 4.3.7, elle passe de  $2,5 \cdot 10^{-3}$  pour 100 W à  $1,25 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  pour 200 W, ce qui est due probablement à

l'augmentation de la mobilité et la densité des porteurs de charge car cette dernière augmente quand il y en a moins de joints de grains qui sont un facteur limitant de  $\mu$  (agissent comme des pièges pour les porteurs libres et comme des barrières contre le transport), ceci qui est en bon accord avec l'amélioration de la cristallinité (augmentation de la taille des grains) et avec l'augmentation du gap. .

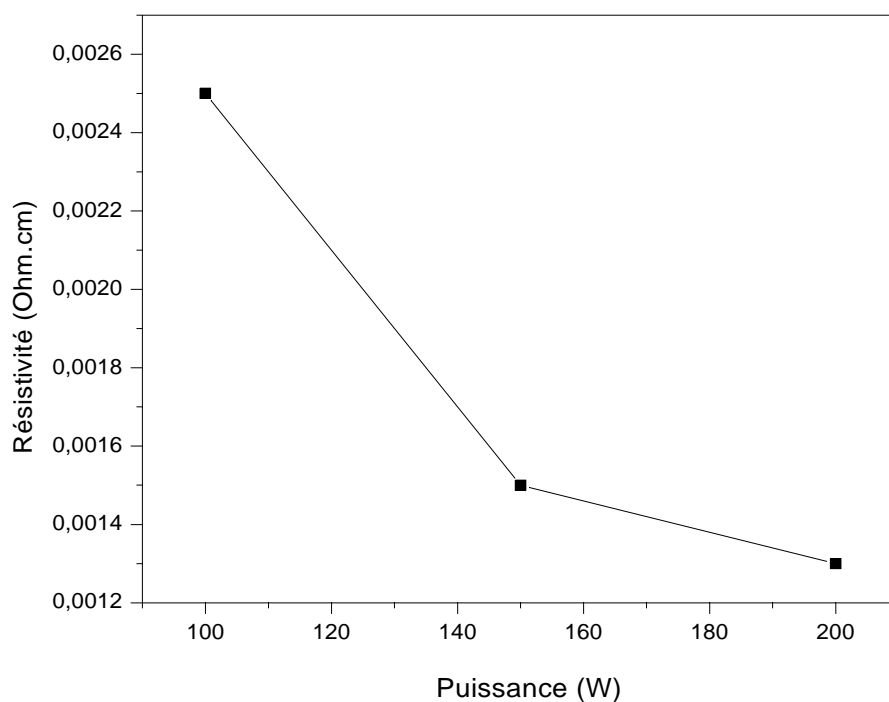


Figure 4.3.7 : Variation de la résistivité en fonction de la puissance de dépôt.

Puissance (W)	Épaisseur (nm)	Temps de dépôt (min)	Vitesse (nm/min)	FWHM (°)	Contrainte (GPa)	(002) position (°)	Résistivité (Ohm.cm)	Gap (eV)	$E_{\text{Urbach}}$ (eV)
100	650	14	46,5	0,39	-0,8	34,25	0,0025	3,38	0,21
150	875	11,5	76	0,22	-0,7	34,4	0,0015	3,4	0,19
200	740	7	105,7	0,21	-0,5	34,48	0,00125	3,47	0,18

Tableau 4.3 : tableau récapitulatif des propriétés des films pour différentes puissances.

### IV.3.2 - EFFET DE LA PRESSION

Les films sont déposés dans les conditions: puissance: 200 W; taux d'oxygène 0%, temps: 7min

Cette partie étudie l'influence de la pression sur les propriétés des films de ZnO:Al. Pour cela une série a été déposée avec une puissance de 200 W qui a donnée les meilleures propriétés structurales et optoélectroniques, 0% d'oxygène et pour un temps de dépôts de 7 minutes. La pression a été variée de  $2 \cdot 10^{-3}$  mBar "c'est le minimum de pression qu'on peu atteindre dans le système de dépôt utilisé dans ce travail" à  $30 \cdot 10^{-3}$  mBar

Sur la figure 4.3.8, nous présentons la vitesse de dépôt des films en fonction de la pression totale de pulvérisation. Nous mesurons une diminution de l'ordre de 19 % de la vitesse de dépôt pour un accroissement de pression totale de  $2 \cdot 10^{-3}$  à  $30 \cdot 10^{-3}$  mbar. Ceci révèle que n'est pas toutes les espèces éjectées de la cible constituant les plasmas participent à la croissance du film. Ça est du à ce que l'augmentation de la pression dans l'enceinte se traduit par la diminution du libre parcours moyen des atomes éjectés de la cible (en particulier le zinc qui est lourd), donc elles perdent toute leur énergie cinétique aux cours des chocs contre les autres espèces et ne peuvent pas atteindre le substrat [13]. Par contre à basse pression, la perte d'énergie des espèces pulvérisées au cours de leur trajet est plus faible qu'à haute pression, car les collisions sont moins nombreuses entre la cible et le substrat, et cet effet tend à augmenter la vitesse de dépôt. J. Yoo et al.[5] ont remarqué la diminution de la vitesse de dépôt de 105 à 60 (°A/min) avec l'augmentation de la pression de 0,04 à 1,33 (Pa).

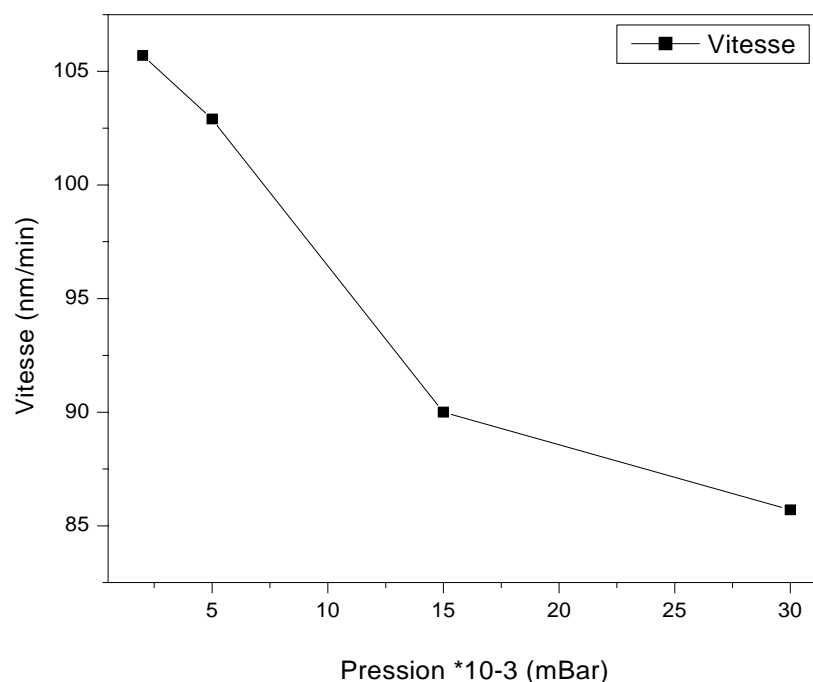


Figure 4.3.8 : Évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression de dépôt.



On a présenté les spectres EDS de l'analyse de la composition chimique des films déposés à différentes pressions dans la figure 4.3.10. Il est clair qu'il n'y a que les pics caractéristiques des éléments fondamentaux O, Zn et Al. On constate que les spectres ne sont pas influencés par la variation de la pression et pratiquement les couches ont les mêmes concentrations: 50,5at.% de Zn; 47,5at.% d'O; 2at.% d'Al. On voit aussi qu'il y a le pic caractéristique du carbone qui vient de la métallisation de l'échantillon.

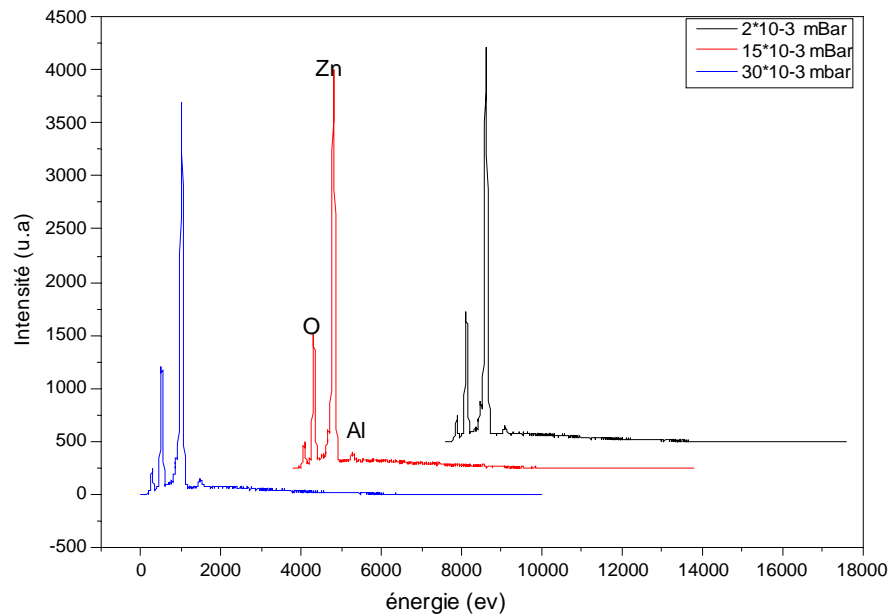


Figure 4.3.10 : Spectres EDX pour différentes pressions.

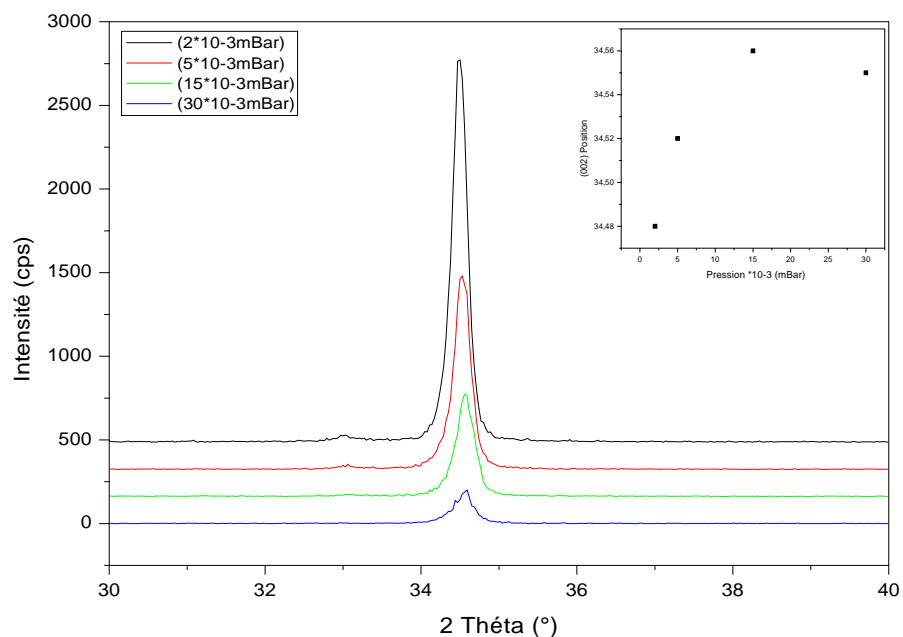
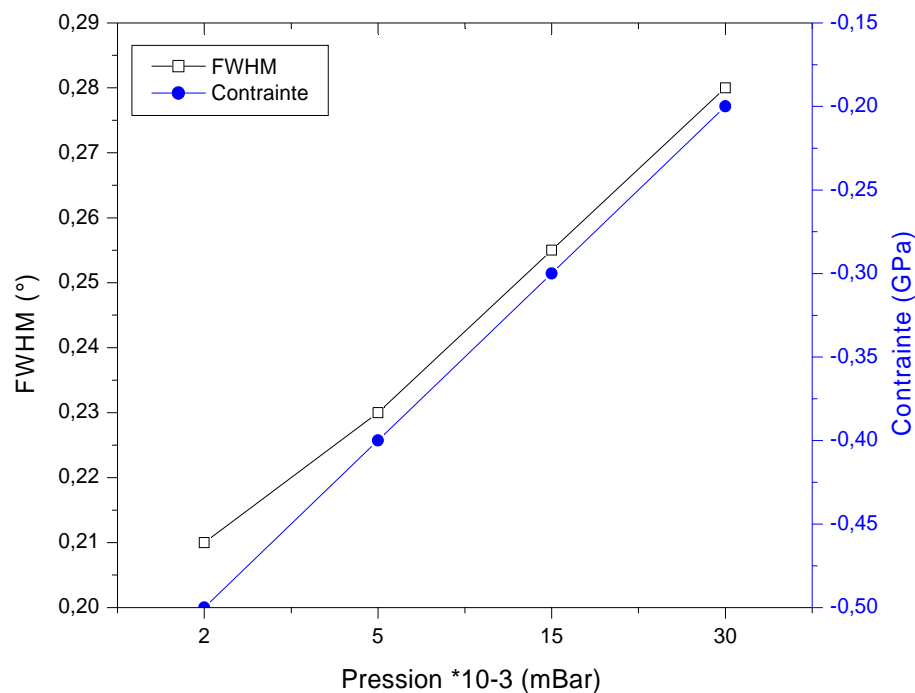


Figure 4.3.11 : Diffractogramme X des films de ZnO:Al élaborés à différentes pressions (Insert: Evolution de la position du pic (002) en fonction de la pression).

La figure 4.3.11 présente les spectres de la diffraction des rayons X pour les films déposés à différentes pressions. Il est clair que tous les films sont préférentiellement orientés selon l'axe "C" perpendiculaire aux plans (002). On constate aussi que les intensités maximales et l'affinement du pic (002) augmente avec la diminution de la pression, donc l'augmentation de la taille des grains et la cristallinités des films, cette amélioration de la cristallinité avec la diminution de la pression est traduit par une diminution des contraintes compressive présentent dans les couches figure 4.3.12. Cette évolution est due probablement à la diminution du bombardement du film en croissance par les espèces pulvérisées ionisées, et par les ions du gaz de la décharge.



**Figure 4.3.12 : Variation de la largeur à mi-hauteur et de la contrainte en fonction de la pression de dépôt.**

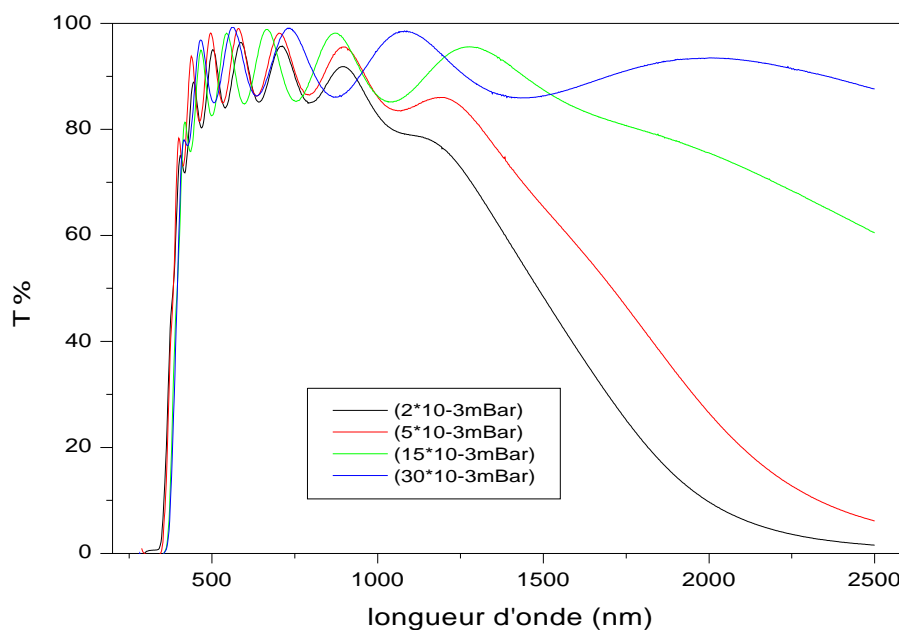


Figure 4.3.13 : Spectres de transmission optique pour différentes pressions.

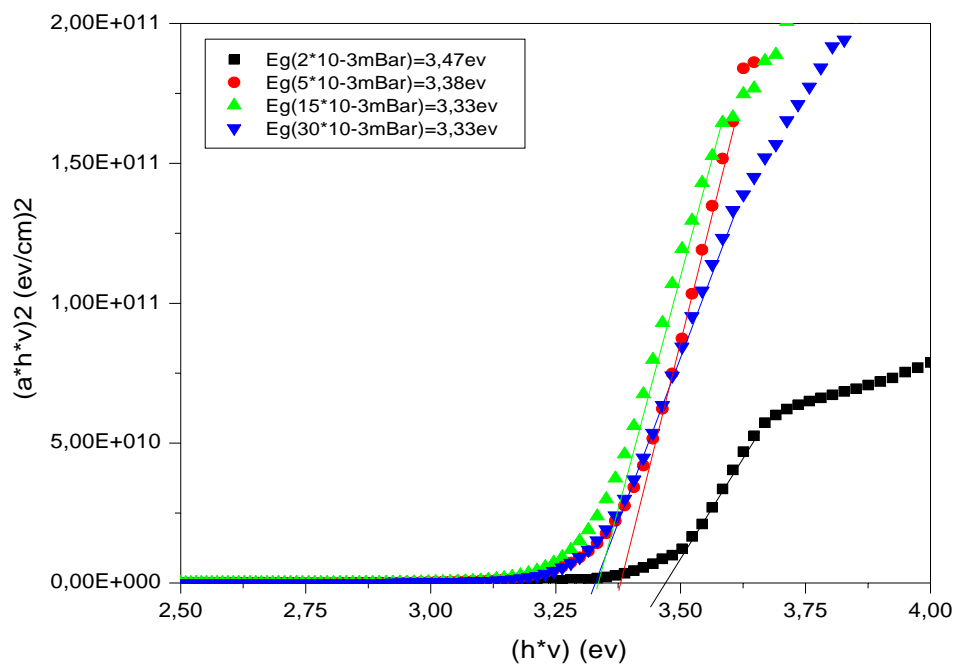
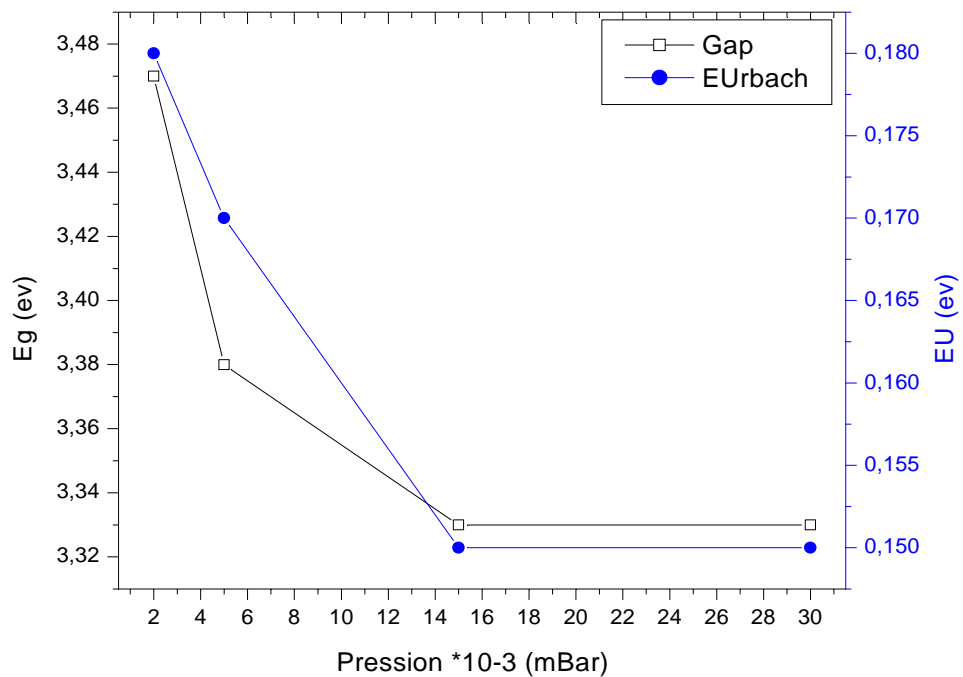


Figure 4.3.14 : Effet de la pression de dépôt sur le gap optique.



**Figure 4.3.15 : Variation de l'énergie d'Urbach et du gap optique en fonction de la pression de dépôt.**

La figure 4.3.13 présente les spectres de la transmission optique pour les films déposés à différentes pressions. Dans le domaine du visible les couches ont une transparence similaire est de l'ordre de 95%. Par contre dans le proche infrarouge, aussitôt que l'on diminue la pression de dépôt, on observe une chute de la transmission. Cette chute, due à l'absorption des porteurs libres, est de plus en plus importante au fur et à mesure que l'on diminue la pression de dépôt.

Le gap optique des couches augmente quand la pression de dépôt diminue, ceci est dû à la cristallinité des films qui s'améliore avec la diminution de la pression. Cette augmentation du gap peut être corrélée à l'augmentation de la concentration des porteurs libres "l'effet Burstein-Moss" (figure 4.3.14) [14].

La figure 4.3.15 montre la diminution du désordre dans le gap optique avec l'augmentation de la pression de dépôts. Ceci est expliqué par la diminution de la vitesse de croissance, puisque dans ces conditions le film en croissance a tout le temps de s'organiser.

Comme on peut s'y attendre, de la variation des propriétés structural et optique des couches déposées à différentes pression, la résistivité diminue aussitôt que l'on diminue la pression dans l'enceinte de dépôt, passant de  $56,7 \cdot 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})$  pour l'échantillon déposé avec une pression de  $30 \cdot 10^{-3} (\text{mBar})$  à  $1,25 \cdot 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})$  pour l'échantillon déposé avec  $2 \cdot 10^{-3} (\text{mBar})$ , figure 4.3.16. Ceci est dû probablement à l'augmentation des porteurs libres, comme

on peut corrélérer cette diminution de la résistivité à une augmentation de la mobilité des porteurs de charges qui est expliquée par l'augmentation de la taille des grains. En effet, il reste que des mesures de la résistivité par effet Hall, reste indispensables pour qu'on puisse savoir la variation de la concentration et la mobilité des porteurs libres.

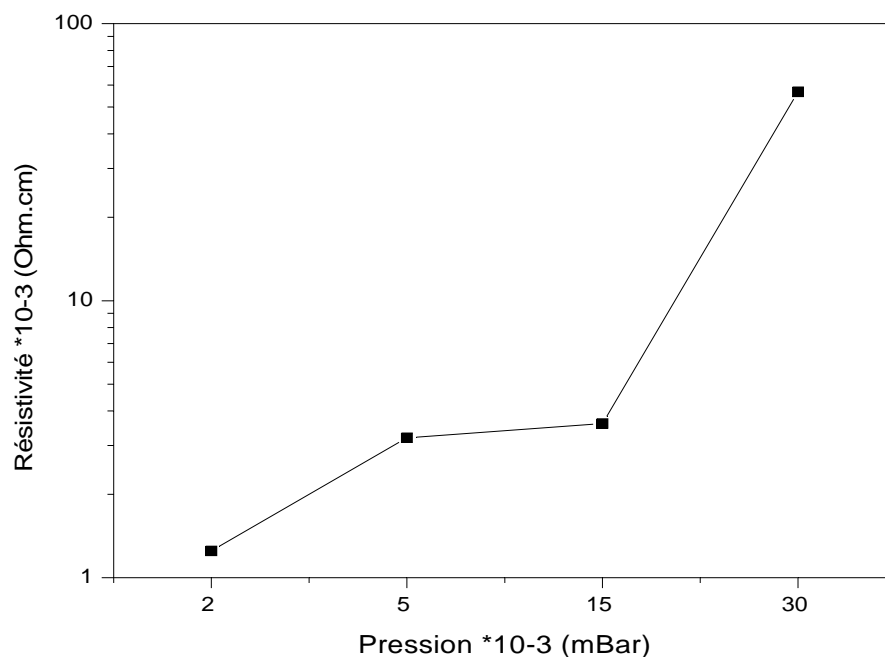


Figure 4.3.16 : Variation de la résistivité en fonction de la pression de dépôt.

Pression * 10 <sup>-3</sup> (mBar)	Épaisseur (nm)	Vitesse (nm/min)	FWHM (°)	(002) position (°)	Contrainte (Gap)	Résis*10 <sup>-3</sup> (Ohm.cm)	Gap (eV)	E <sub>Urbach</sub> (eV)
2	740	105,7	0,21	34,48	-0,5	1,25	3,47	0,18
5	720	102,9	0,23	34,52	-0,4	3,2	3,38	0,17
15	630	90	0,255	34,55	-0,3	3,6	3,33	0,15
30	600	85,7	0,28	34,56	-0,2	56,7	3,33	0,15

Tableau 4.4 : tableau récapitulatif des propriétés des films en fonction de la pression.

### IV.3.3 - EFFET DU TAUX D'OXYGÈNE

Sur les films déposés dans les conditions: puissance: 200 W; pression:  $2 \cdot 10^{-3}$  mbar, temps: 7min

Après avoir étudié l'influence de la puissance et la pression de dépôt sur les propriétés des couches de ZnO:Al dans les parties précédentes, on va voir dans cette partie l'influence de l'ajout de l'oxygène au plasma d'argon utilisé. Pour cela on a déposé des films avec une puissance de 200 W, une pression de  $2 \cdot 10^{-3}$  mbar et pour un temps de dépôts de 7 minutes. Le taux d'oxygène ajouté a été varié de 0% à 40%.

D'une façon générale le fait d'ajouter une certaine proportion d'oxygène dans le plasma (plasma réactive) a pour conséquence la diminution du flux des ions d'argon incidents donc une diminution du rendement de la pulvérisation ce qui est caractérisé par la diminution de la vitesse de dépôts avec l'augmentation du taux d'oxygène figure 4.3.17.

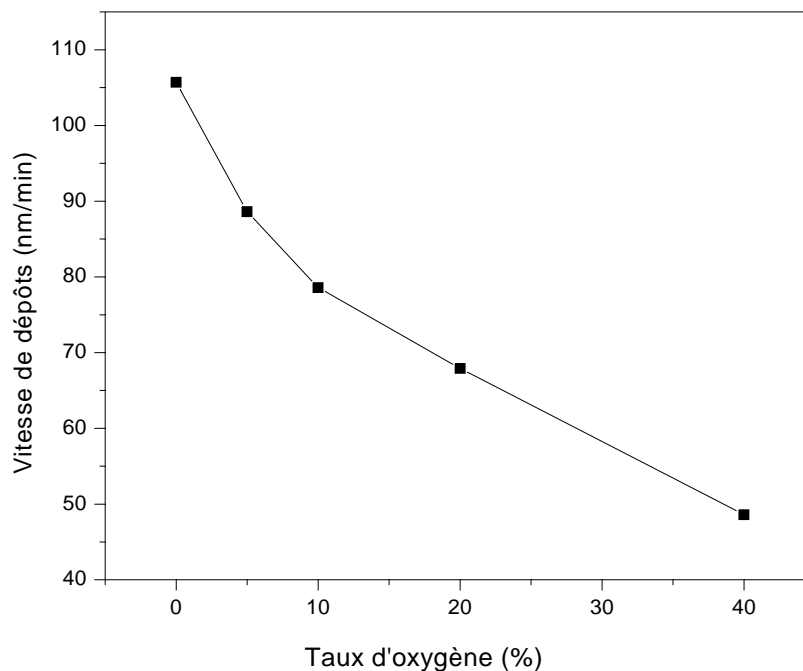


Figure 4.3.17 : Évolution de la vitesse de dépôt en fonction du taux d'oxygène.

La figure 4.3.18 présente les spectres EDS de l'analyse de la composition chimique des films déposés à différent taux d'oxygène. Pour faire ces analyses on métallise les couches avec le carbone, c'est pour cette raison qu'on distingue le pic caractéristique du carbone. A part ce pic on n'observe que les pics caractéristiques du zinc, d'oxygène et d'aluminium. Les concentrations obtenue par cette technique ne sont pas influencés par la variation du taux d'oxygène dans le plasma, car on a pratiquement les même concentrations: 50,5at.% de Zn; 47,5at.% d'O; 2at.% d'Al pour tout les couches.

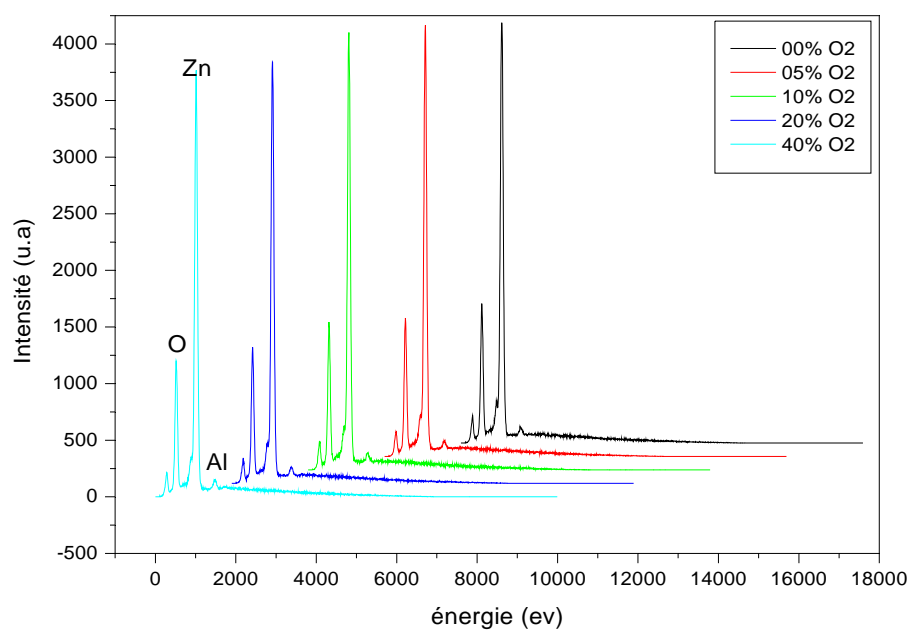


Figure 4.3.18 : Spectres EDX en fonction du taux d'oxygène.

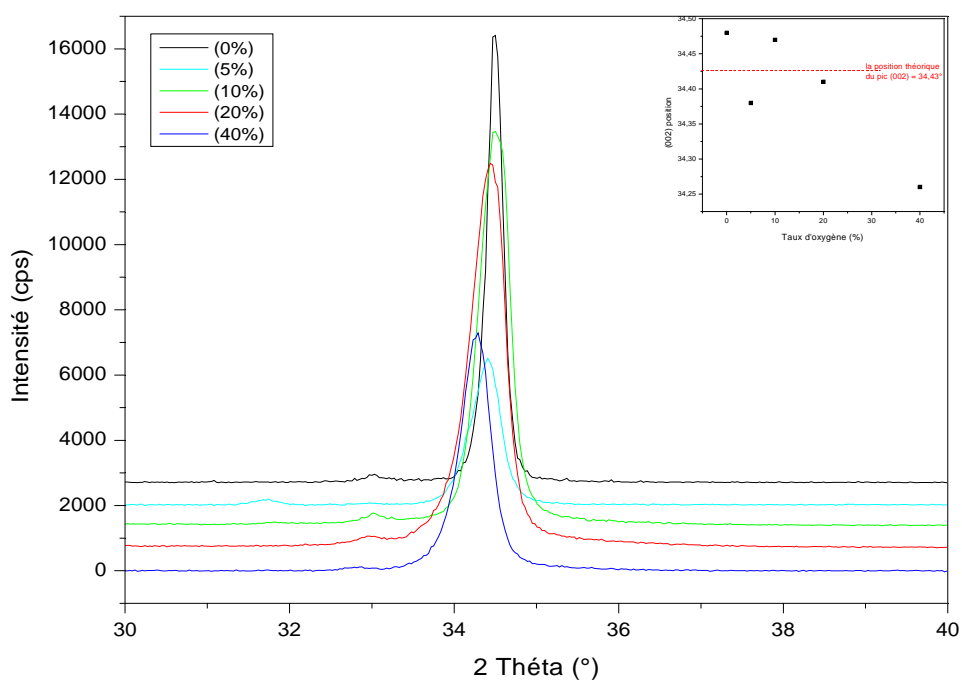
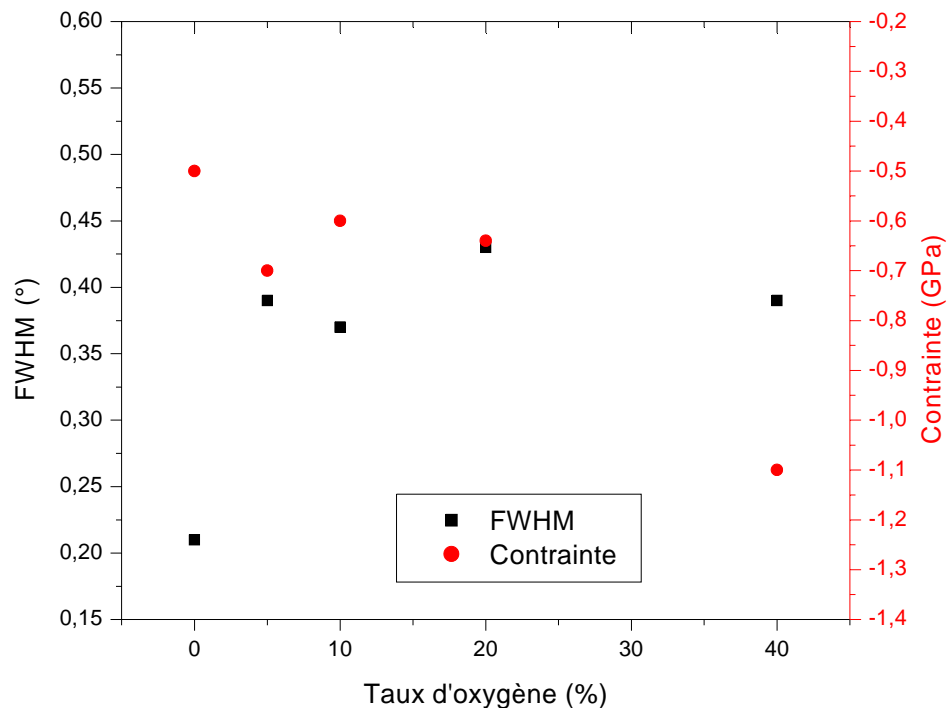


Figure 4.3.19 : Diffractogramme X des films de ZnO:Al en fonction du taux d'oxygène. (Insert: Evolution de la position du pic (002) en fonction du taux d'oxygène)

Les diffractogrammes des rayons X présentés dans la figure 4.3.19 montrent que toutes les couches de ZnO:Al déposées avec différents taux d'oxygène sont cristallines,

préférentiellement orientées selon la direction de croissance perpendiculaire aux plans (002). L'intensité maximale et l'affinement du pic diminuent avec l'augmentation du taux d'oxygène ajouté. Ceci est traduit à une augmentation de FWHM (diminution de la taille de grain), donc une dégradation de la qualité cristalline. C'est pour cette raison que les contraintes augmentent avec l'augmentation du taux de l'oxygène figure 4.3.20.



**Figure 4.3.20 : Variation de la largeur à mi-hauteur et de la contrainte en fonction du taux d'oxygène.**

La figure 4.3.21 illustre la transmittance des couches déposées pour différent taux d'oxygène en fonction de la longueur d'onde. En moyenne, elle est largement supérieure à 90% dans le du visible et semble relativement indépendante du taux d'oxygène. Par contre dans l'infra rouge nous observons une forte relation entre la transmission et le taux d'oxygène, Il apparaît clairement que la transmission est inversement proportionnelle au taux d'oxygène. Ceci est probablement due à l'obtention d'un oxyde riche en oxygène au fur et à mesure qu'on augmentant le taux de ce dernier dans le plasma.



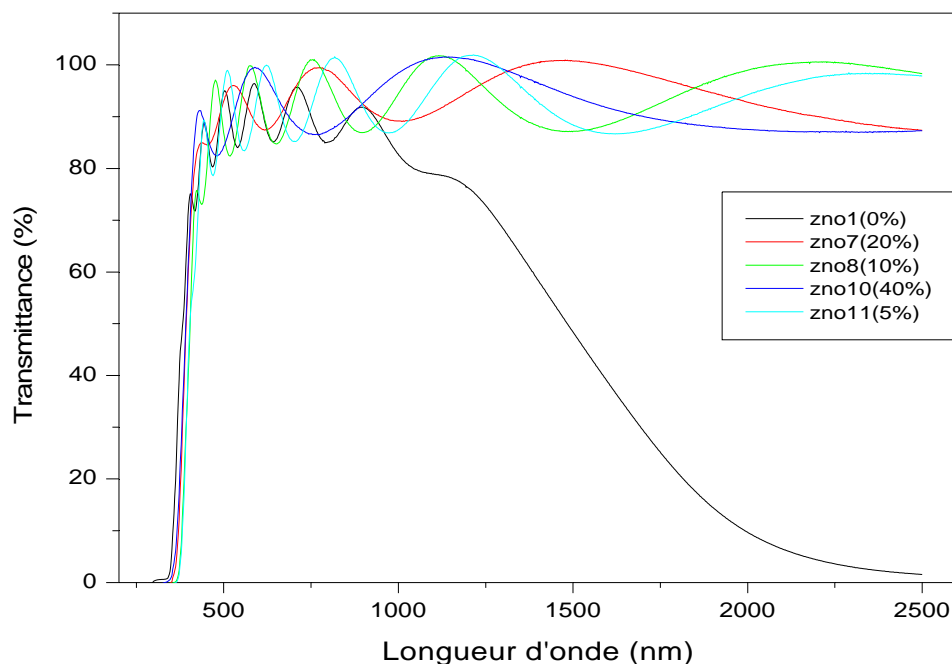


Figure 4.3.21 : Spectres de transmission optique pour différents taux d'oxygène.

Par ailleurs, les valeurs du gap optique trouvés décroît de 3,47 à 3,30 eV avec l'ajout de l'oxygène dans le plasma figure 4.3.22(23). Ce phénomène est lié à la diminution du nombre de porteurs qui est expliqué par l'effet Burstein-Moss [15,16]. On constate aussi que le désordre dans le gap optique diminue avec le taux d'oxygène. Cette variation suit la même tendance que la vitesse de croissance, donc la diminution de  $E_U$  est une conséquence de la diminution de la vitesse de croissance.

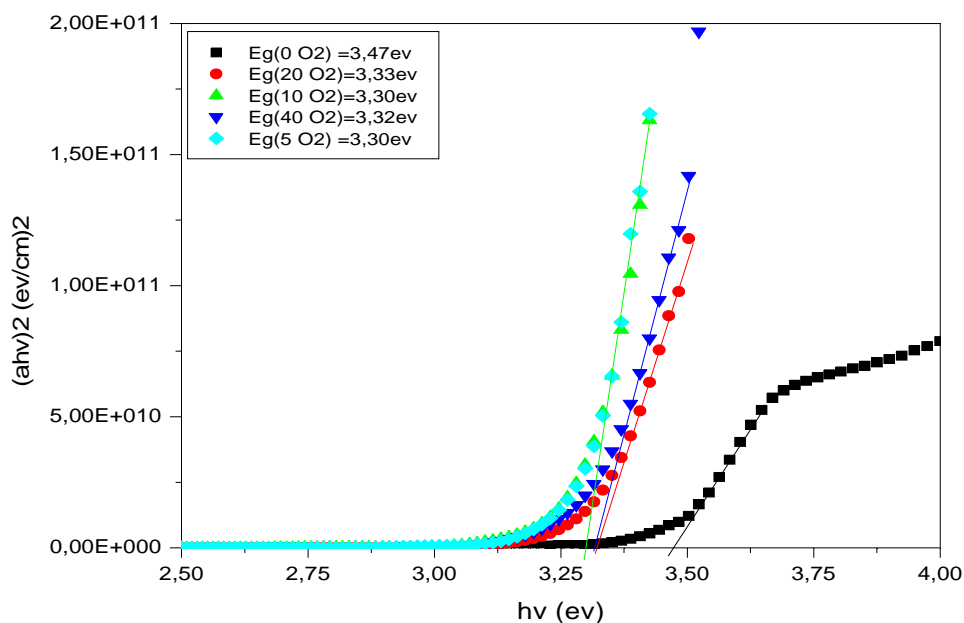
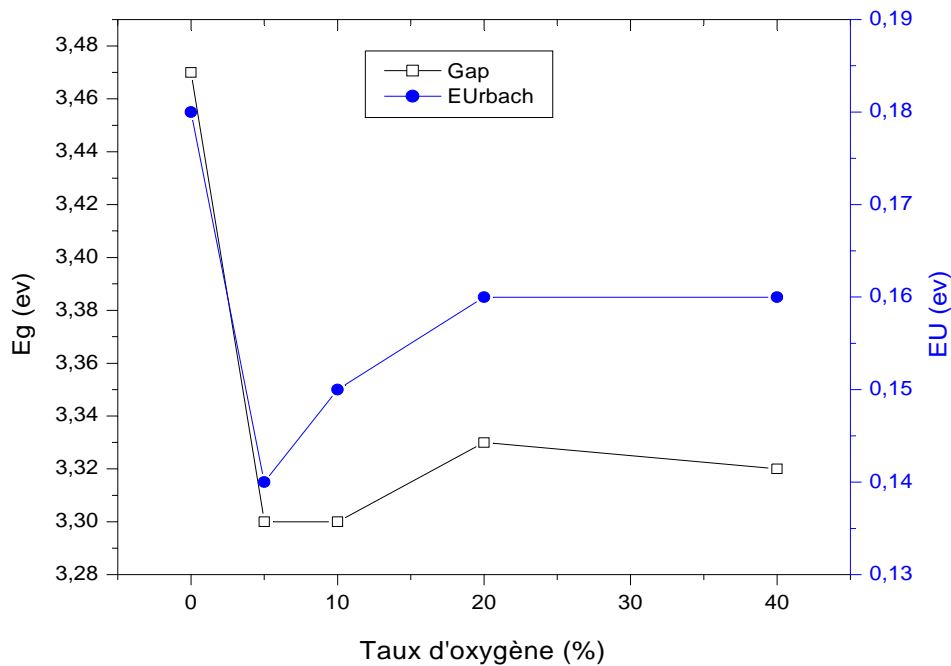
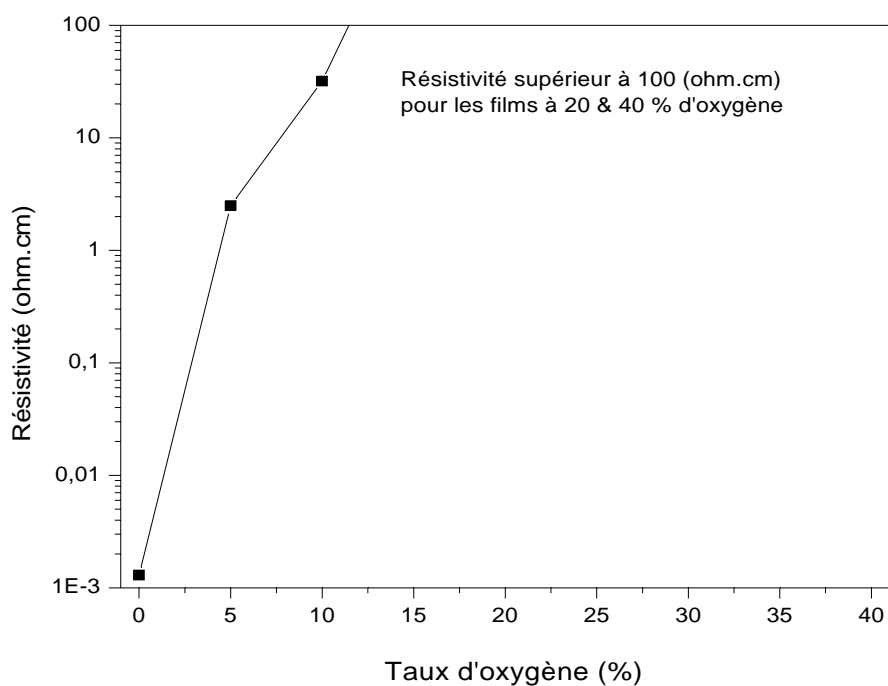


Figure 4.3.22 : Effet du taux d'oxygène sur le gap optique.



**Figure 4.3.23 : Variation de l'énergie d'Urbach et du gap optique en fonction du taux d'oxygène.**

La figure 4.3.24 indique l'évolution de la résistivité des couches en fonction du débit d'oxygène introduit dans la chambre de pulvérisation.



**Figure 4.3.24 : Variation de la résistivité en fonction du taux d'oxygène.**

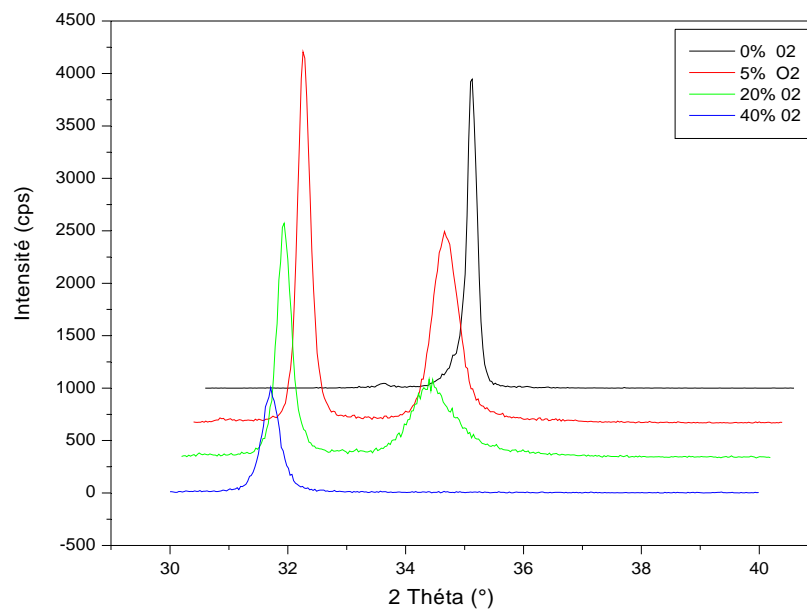
En diminuant le taux d'oxygène dans le plasma, nous forçons le dépôt d'un oxyde moins riche en oxygène. Nous créons donc des lacunes d'oxygène et proportionnellement des porteurs, ce qui explique l'évolution (diminution) très rapide de la résistivité et, comme pour la vitesse de dépôt, traduit une profonde modification des couches déposées.

Nous pouvons également constater une excellente corrélation entre les mesures de transmission et les caractéristiques électriques. En effet dans l'infra rouge, la chute de la transmission correspond à le plus faible taux d'oxygène. La théorie de Drude permet de situer la longueur d'onde de plasma d'un oxyde transparent conducteur en fonction de sa densité et de sa mobilité de porteurs. Plus la densité de porteurs est grande, plus la longueur d'onde de plasma est petite et parallèlement plus la mobilité est importante, plus la bande d'absorption est large.

Le flux d'oxygène est donc un paramètre primordial pour l'obtention des films de qualités. En effet il impose un compromis puisqu'en diminuant la proportion d'oxygène, nous diminuons simultanément la résistivité et la transmission. C'est d'ailleurs en ce sens qu'on parle d'un facteur de qualité de ZnO tenant compte de la transmission et de la résistivité. Il s'agit d'un coefficient proportionnel au rapport de la transmission à la résistivité [17].

Taux de O <sub>2</sub> (%)	Épaisseur (nm)	Vitesse (nm/min)	FWHM (°)	(002) position (°)	Contrainte (GPa)	Gap (eV)	E <sub>Urbach</sub> (eV)	Résistivité (Ohm.cm)
0	740	105,7	0,21	34,48	-0,5	3,47	0,18	0,0013
5	620	88,6	0,39	34,38	-0,7	3,3	0,14	2,5
10	550	78,6	0,37	34,47	-0,6	3,3	0,15	32
20	475	67,9	0,43	34,41	-0,64	3,33	0,16	Mesure impossible
40	340	48,6	0,39	34,26	-1,1	3,32	0,16	Mesure impossible

**Tableau4.5 : récapitulatif des propriétés des films en fonction du taux d'oxygène.**



**Figure 4.3.25 : Diffractogramme X des films de ZnO:Al élaborés sur silicium en fonction du taux d'oxygène.**

On remarque que l'ajout de l'oxygène permet de passer d'une orientation préférentielle (002) à une autre orientation préférentielle (100) pour les films déposés sur des substrats en silicium (figure 4.3.25).

#### IV.3.4 - EFFET DE L'ÉPAISSEUR DES FILMS

Les films sont déposés dans les conditions: puissance: 200 W; pression:  $2 \cdot 10^{-3}$  mbar et 0% d'oxygène.

Pour étudier l'effet d'épaisseur sur les propriétés des couches de ZnO:Al, une série en épaisseur a été déposée, en appliquant les conditions "optimales" de dépôt déduites de l'étude précédente, et en augmentant progressivement le temps de dépôt.

On remarque que l'épaisseur des couches augmente quasi linéaire avec le temps de dépôt figure 4.3.26, mais seulement à partir d'environ 250 nm, ceci montre la présence d'une phase préliminaire pendant laquelle les molécules de ZnO:Al ne recouvrent pas uniformément la surface du substrat. Ceci est traduit par l'évolution du taux de croissance figure 4.3.27, où on remarque une première partie dont l'augmentation de ce dernier est rapide au début du dépôt et par la suite il devient plus lent jusqu'à une saturation explicable probablement par le processus de nucléation qui atteint un régime stationnaire.

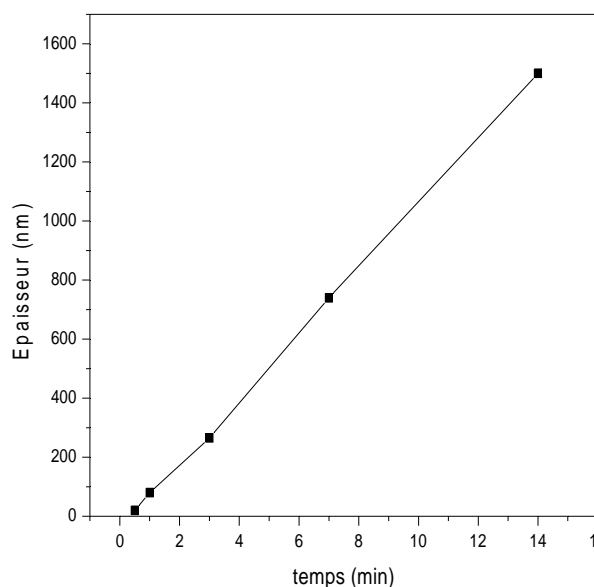


Figure 4.3.26 : Évolution de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt.

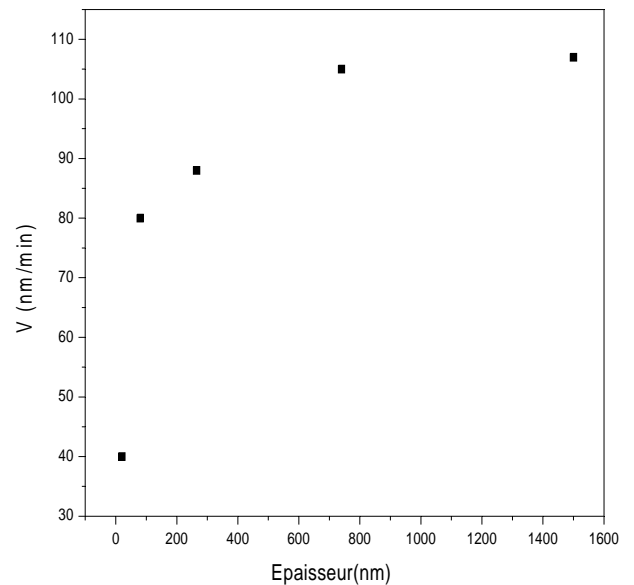


Figure 4.3.27 : Évolution de la vitesse de dépôt en fonction de l'épaisseur des films.

À partir de la diffraction des rayons x on assiste à une augmentation du pic (002) et à l'affinement de ce pic ainsi qu'un déplacement vers les grandes angles c'est à dire la diminution de la distance interréticulaire figure 4.3.28, lorsque l'épaisseur augmente. Ce qui est traduit par une augmentation de la cristallinité, la taille des grains du matériau et la diminution des contraintes compressives figure 4.3.29. La taille de grain estimée à partir de la formule de 'Scherrer' est d'environ 110 (°Å) pour le film le moins épais (épaisseur de 20 nm), tandis qu'elle atteint 462 (°Å) pour le film le plus épais (1500 nm).

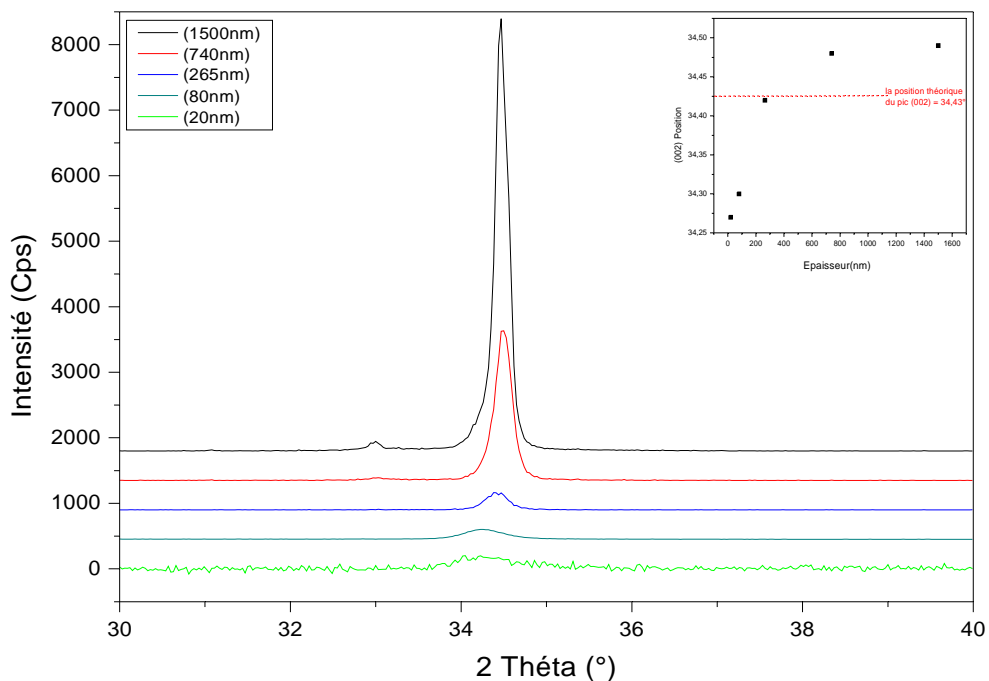


Figure 4.3.28 : Diffractogramme X des films de ZnO:Al en fonction de leurs épaisseurs. (Insert: Evolution de la position du pic (002) en fonction de l'épaisseur)

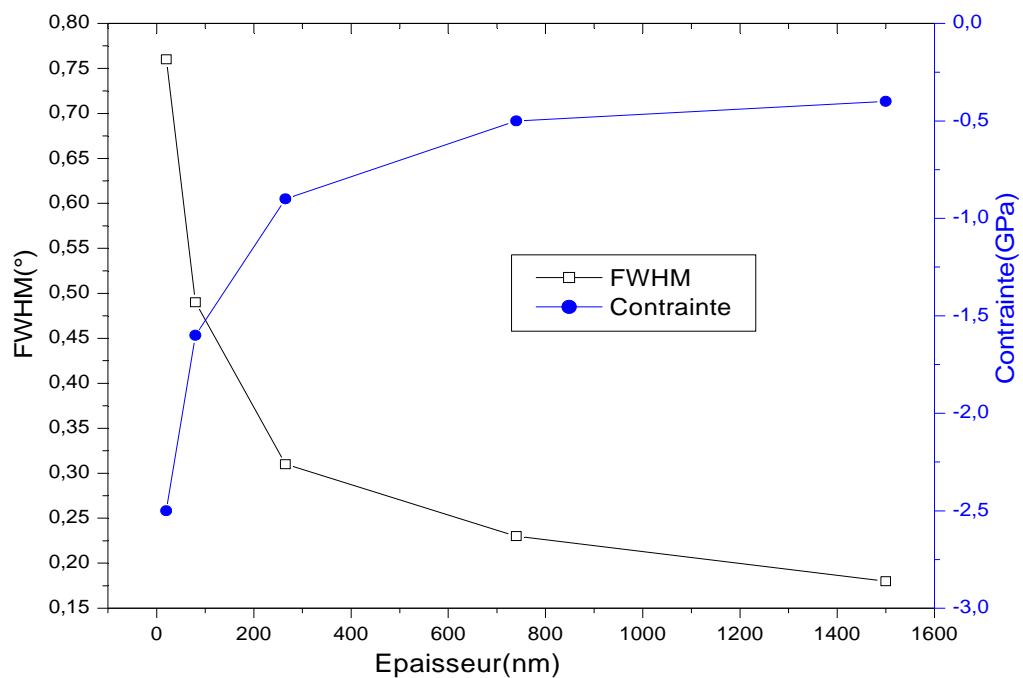


Figure 4.3.29 : Variation de la largeur à mi-hauteur et de la contrainte en fonction de l'épaisseur.

On remarque une transmittance moyenne de l'ordre de 90% pour tous les films dans le domaine du visible, pour les films minces ( $d < 80\text{nm}$ ) on n'observe pas les franges d'interférence causées par les réflexions multiple (aux deux interfaces de la couche verre/couche et couche/aire). La transmission baisse d'environ 5% pour l'épaisseur 1500 nm, ce qui donne lieu à des couches qui restent malgré tout très transparentes, en regard leur épaisseur figure 4.3.30(b).

En-dessus de 900 nm de l'longueur d'onde (proche infra rouge) on assiste à une chute de transmission ce qui est due à la densité des porteurs libre plus importante dans les films épais (absorption par les porteurs libres).

La chute de T% pour les longueurs d'ondes inférieurs à 380 nm correspond à l'absorption dans ZnO due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction. Non seulement le gap varie, mais aussi la forme de la courbe aux alentours du gap. En effet la courbe pour les films minces ( $d < 80\text{nm}$ ) n'augmente pas d'une manière abrupte à la hauteur du gap mais plutôt de manière progressive figure 4.3.30(a).

Cette transition progressive de la transmission au niveau du gap pourrait venir de la contribution du substrat de verre, qui est probablement n'est pas recouvert uniformément de ZnO:Al au début de la croissance de celui-ci.

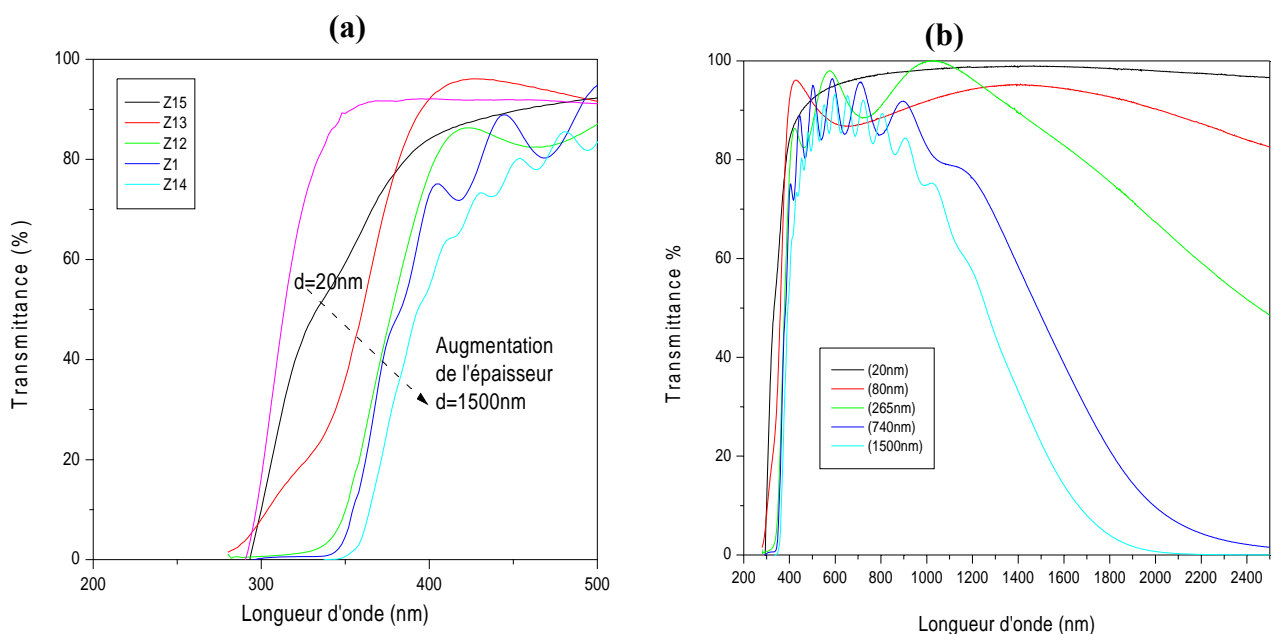


Figure 4.3.30 : Spectres de transmission optique pour différentes épaisseurs.

L'augmentation du gap optique des couches avec l'épaisseur (figure 4.3.31), ce qui est confirmé par la diminution de l'énergie d'Urbach (figure 4.3.32), est remarquable jusqu'à atteindre un palier vers 300 nm où cette augmentation devient moins remarquable, cette augmentation est expliquée par l'effet « Burstein-Moss ». Les porteurs de charges induits en plus dans les couches remplissent les bandes d'énergie situées juste au-dessus de la bande de conduction, provoquant ainsi un élargissement du gap optique qui est décrit comme la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence. Donc l'augmentation du gap avec l'épaisseur est bien due à l'augmentation de la concentration des porteurs de charge.

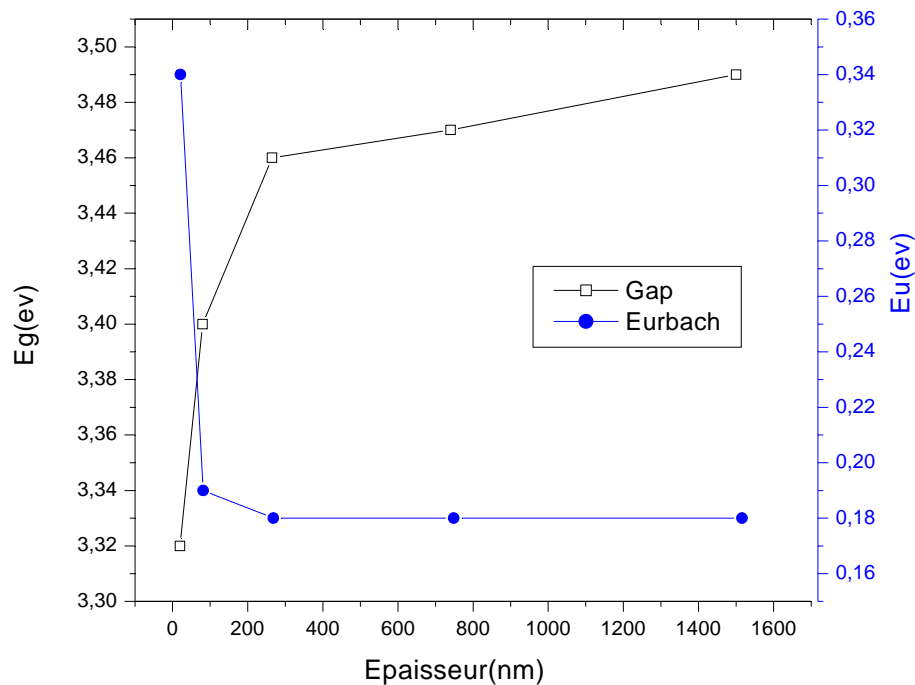
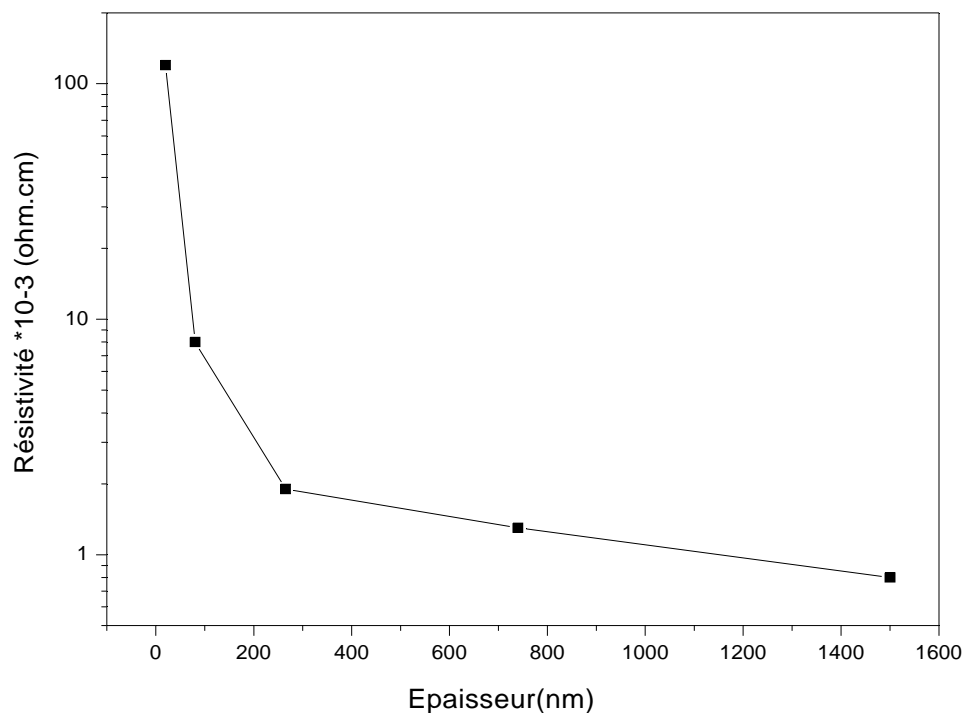


Figure 4.3.32 : Variation de l'énergie d'Urbach et du gap optique en fonction de l'épaisseur.





**Figure 4.3.33 : Variation de la résistivité en fonction de l'épaisseur.**

On remarque sur la figure 4.3.33, que la résistivité des films diminue avec l'augmentation de l'épaisseur ce qui est due probablement à l'augmentation de la mobilité et la densité des porteurs de charge car cette dernière augmente quand il y en a moins de joints de grains qui sont un facteur limitant de  $\mu$  (agissent comme des pièges pour les porteurs libres et comme des barrières contre le transport). Par ailleurs pour des épaisseurs de l'ordre de 20nm, la résistivité devient très importante (0,1 Ohm.cm) très probablement à cause de la non continuité du film.

Nous pouvons donc conclure que la résistivité des films de ZnO:Al décroît lorsque l'épaisseur augmente surtout pour  $d < 250$ nm. Il est important de noter que des résistivités de l'ordre de  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  sont obtenues pour des films déposés à basse température et d'épaisseur aussi faible que 80nm.

Temps de dépôt (min)	épaisseur (nm)	Vitesse (nm/min)	FWHM (°)	Position du pic (002)	Contrainte (GPa)	Résis*10 <sup>-3</sup> (Ohm.cm)	Eg(eV)	Eu(eV)
0,5	20	40	0,76	34,27	-2,5	120	3,32	0,34
1	80	80	0,49	34,3	-1,6	8	3,4	0,19
3	265	88	0,36	34,42	-0,9	1,9	3,46	0,18
7	740	105	0,21	34,48	-0,5	1,3	3,47	0,18
14	1500	107	0,18	34,49	-0,4	0,8	3,49	0,18

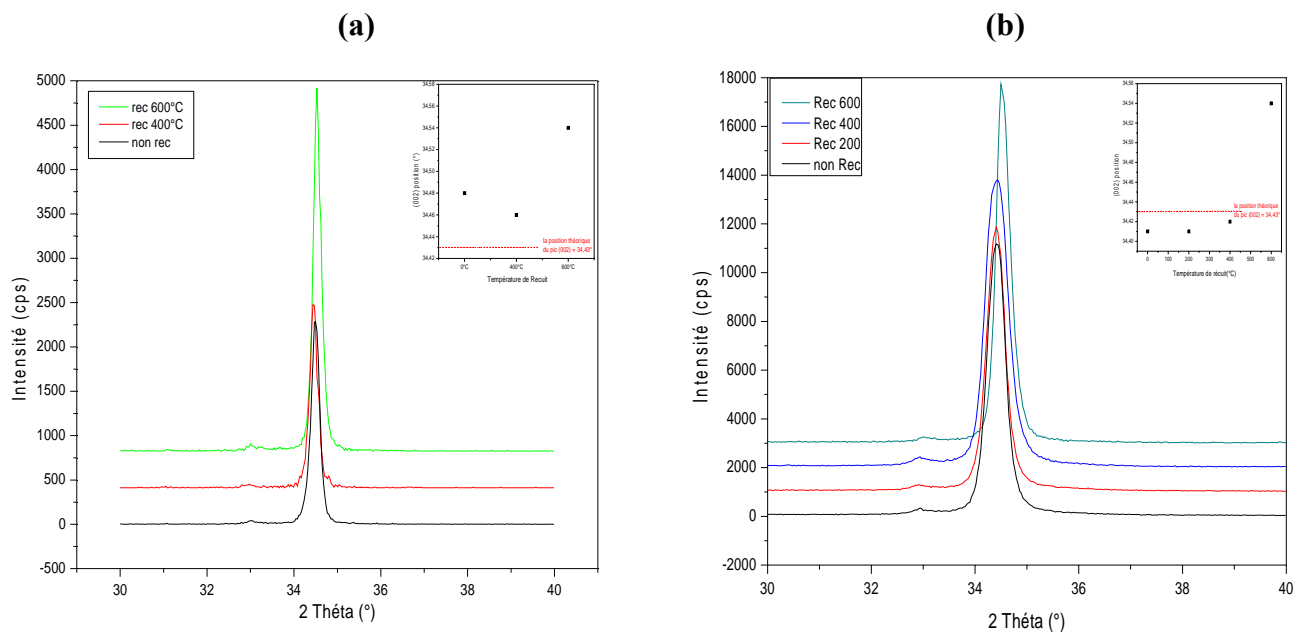
**Tableau 4.6: tableau récapitulatif des propriétés des films en fonction de leurs épaisseurs.**

### IV.3.5 - Effet de recuit sous air sur les films élaborés dans les conditions: puissance: 200 W; pression: $2 \cdot 10^{-3}$ mBar; taux d'oxygène 0%.

La partie précédente a fait l'objet d'étude de l'influence des paramètres de dépôts (puissance, pression, taux d'oxygène), il reste que la température de dépôt est l'un des principaux paramètres. Plusieurs études ont montré qu'une augmentation de la température du substrat influence les propriétés des couches d'oxyde de zinc [18-20], et comme le bâti utilisé dans cette étude ne dispose pas d'un dispositif pour chauffer les substrats, nous avons plus particulièrement porté notre attention dans cette partie sur l'influence de traitements thermiques après dépôt (recuit thermique) sur les propriétés des couches.

Cette étude portera sur les dépôts élaborés avec les conditions retenus des parties précédentes: 200 W de puissance, 0% d'oxygène,  $2 \cdot 10^{-3}$  mbar de pression et pour tout les différentes épaisseurs et considérera l'influence de la température de recuit qui a été variée de 200 à 600 °C à l'aire libre dans un four tubulaire.

Puisque l'effet des traitements thermiques sur les propriétés des films est similaire pour les différentes épaisseurs on ne présente ici que deux films.

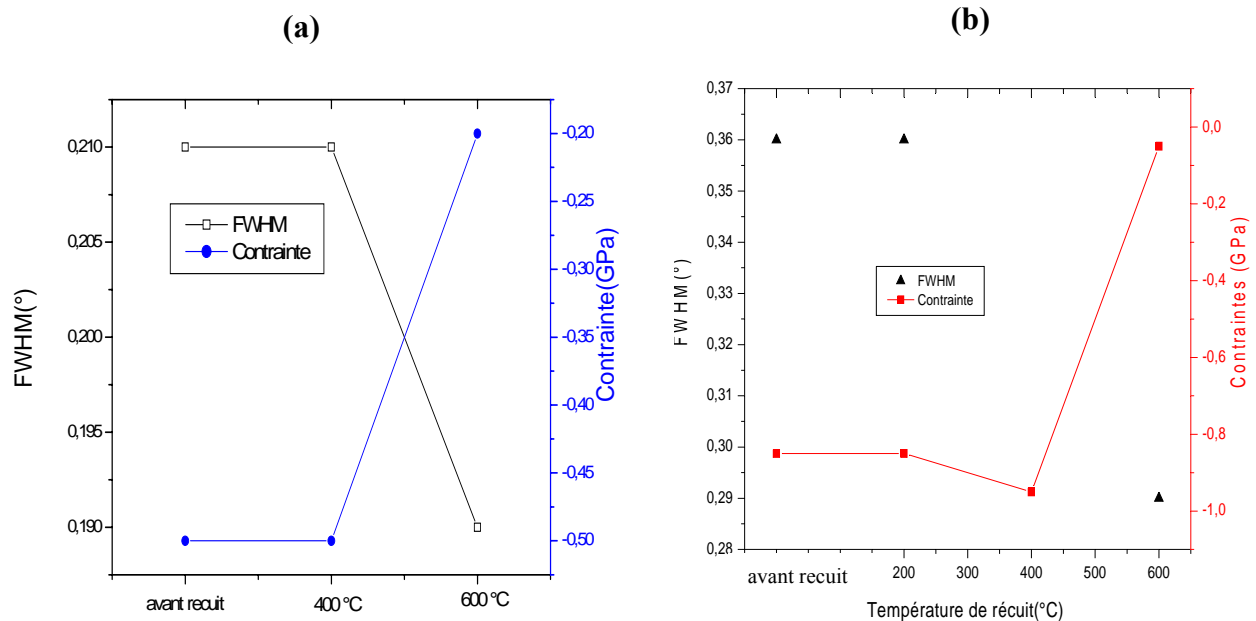


**Figure 4.3.34 : Spectres DRX en fonction de la température de recuit pour différentes épaisseurs: (a) 740 nm (b) 265nm. (Insert: Évolution de la position du pic (002) en fonction de la température de recuit)**

D'une manière générale, les traitements thermiques après dépôt sont des moyens très efficaces pour améliorer la structure cristalline de matériaux élaborés sous forme de couches minces.

Lorsque la température de recuit augmente, on assiste à une augmentation rapide de

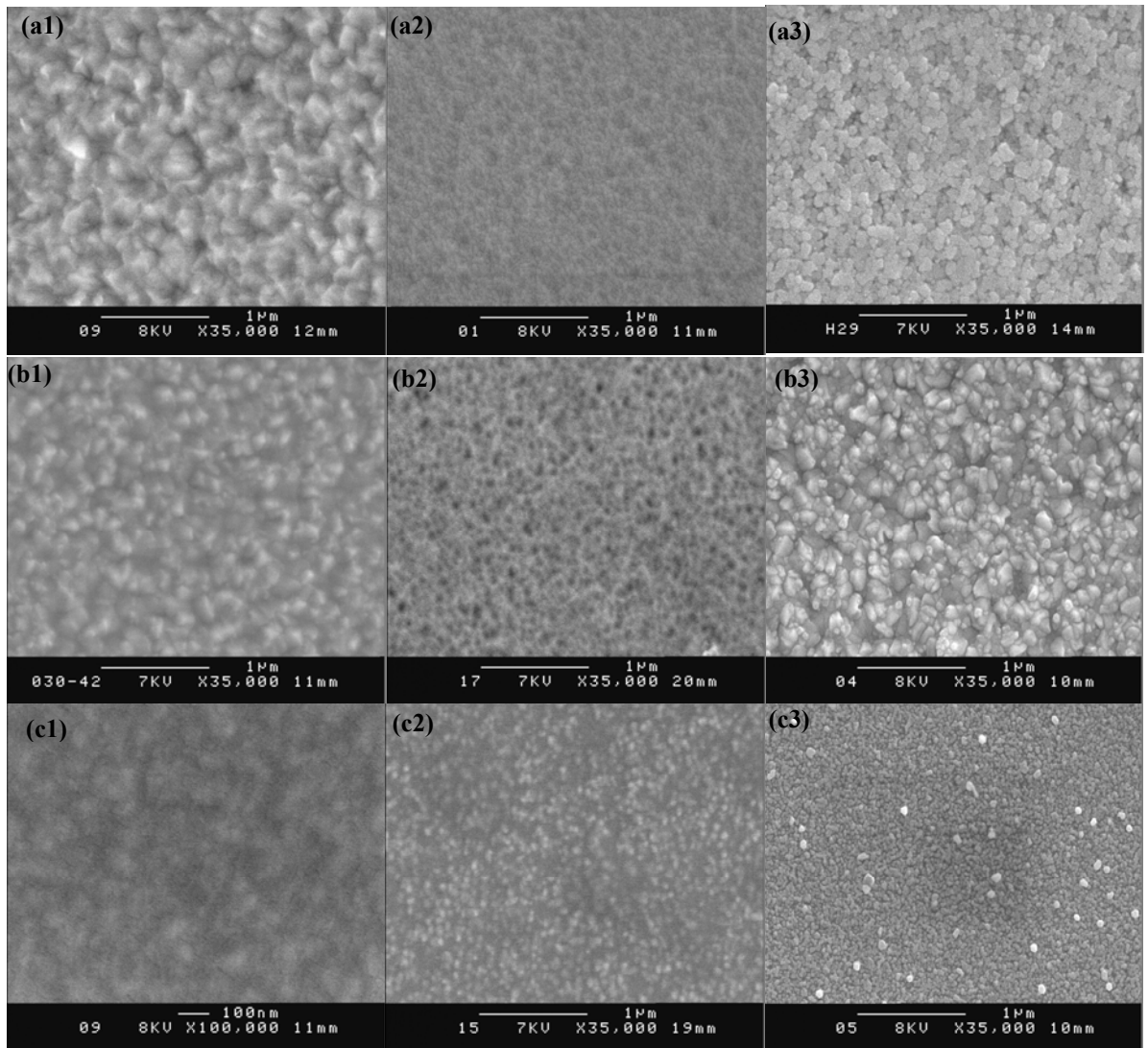
l'intensité du pic (002). En même temps, on constate l'affinement de ce pic et son déplacement vers les grands angles c'est-à-dire la diminution de la distance interréticulaire (figure 4.3.34). Ces résultats traduisent une augmentation de la cristallinité du matériau et de la taille des grains (figure 4.3.36) qui passe à titre d'exemple de 396 ( $^{\circ}\text{A}$ ) pour le film non recuit de 740 (nm) d'épaisseur, à 438 ( $^{\circ}\text{A}$ ) quand le recuit est fait à 600  $^{\circ}\text{C}$ . Cette modification du réseau cristallin a pour origine la coalescence de cristallites plus petites et la diminution des joints de grains.



**Figure 4.3.35 : Variation de la largeur à mi-hauteur et de la contrainte en fonction de la température de recuit pour les épaisseurs: (a) 740 nm (b) 265 nm.**

Cette évolution de la qualité cristalline influe directement sur les contraintes internes de matériaux. La figure 4.3.35 montre que ces contraintes compressives sont d'autant plus faibles que la température de recuit est élevée. Elles sont de l'ordre de 0,9 GPa dans la couche de 265 nm qui vient d'être déposée, elles passent à moins de 0,05 GPa lorsque le recuit a été effectué à 600 $^{\circ}\text{C}$ . L'augmentation de la cristallinité et de la taille des grains dans une couche mince de ZnO est donc suivie d'une diminution des contraintes.

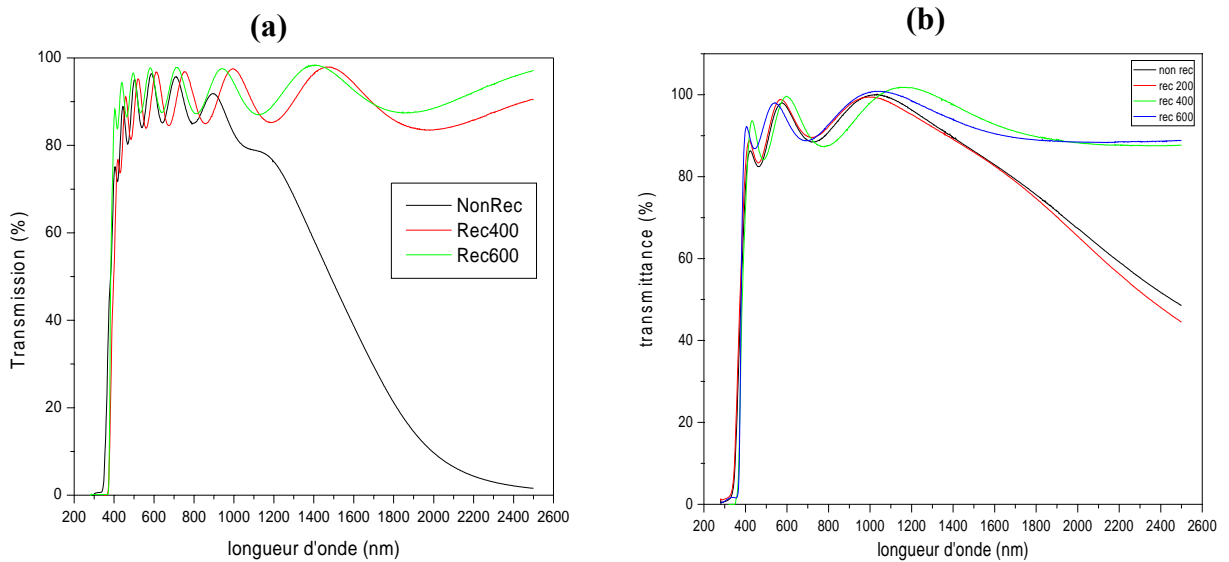
Nous avons réalisé des études microstructurales des couches minces de ZnO pour mettre en évidence certains effets dus au changement de température de recuit. Les micrographies de la surface de la couche obtenues par microscopie électronique à balayage et présentées dans la figure 4.3.36 révèlent que la croissance du dépôt doit être de type colonnaire. La taille des colonnes qui correspond à une coalescence de grains dont l'extrémité apparaît à la surface du dépôt, augmente avec la température de recuit.



**Figure 4.3.36 : Micrographies MEB de la surface de couches de ZnO:Al d'épaisseur : (a) 740 nm, (b) 265 nm, (c) 80 nm réalisées avant (indice 1) et après recuit à: 400°C (indice 2) et 600°C (indice 3).**

Pour étudier l'effet de recuit sur les propriétés optiques des couches, des mesures de transmission optique ont été réalisées après chaque recuit.

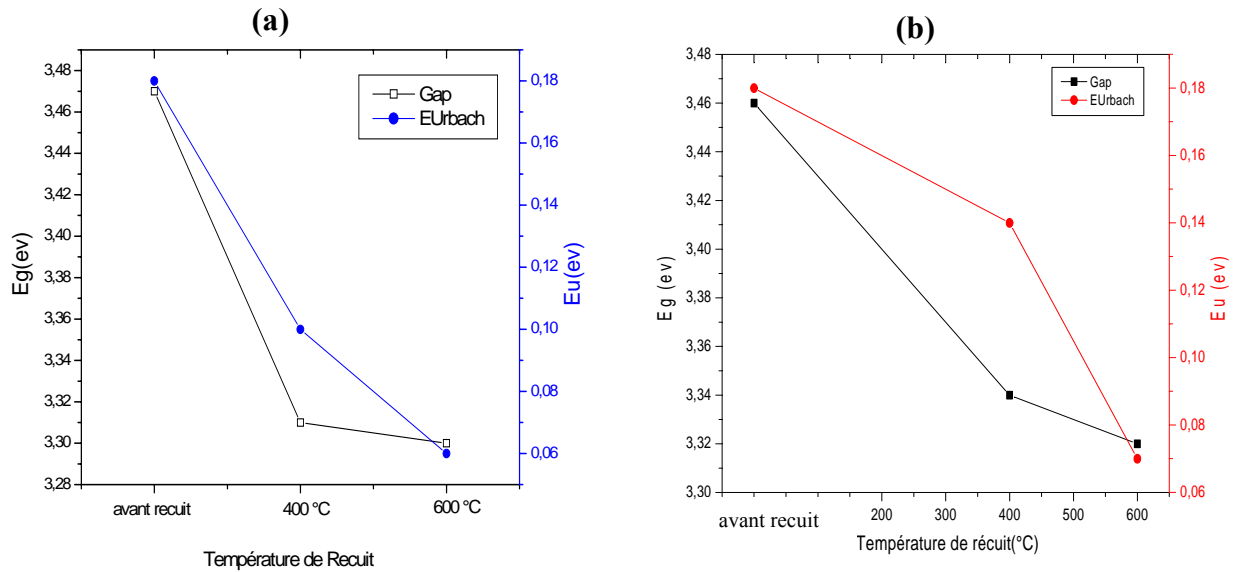
La figure 4.3.37 illustre les spectres de transmission pour différentes épaisseurs et en fonction de la température de recuit. Il est remarquable que dans le visible les spectres sont similaires et la transmission dépasse les 95%. par contre, aussitôt qu'on augmente la température de recuit, les films devient plus en plus transparent dans le proche infrarouge, donc à partir de 400°C la chute de transmission dans l'infrarouge due à l'absorption des porteurs de charge libres disparue, ceci nous indique que le nombres de porteurs libre dans le matériaux diminue avec la température de recuit.



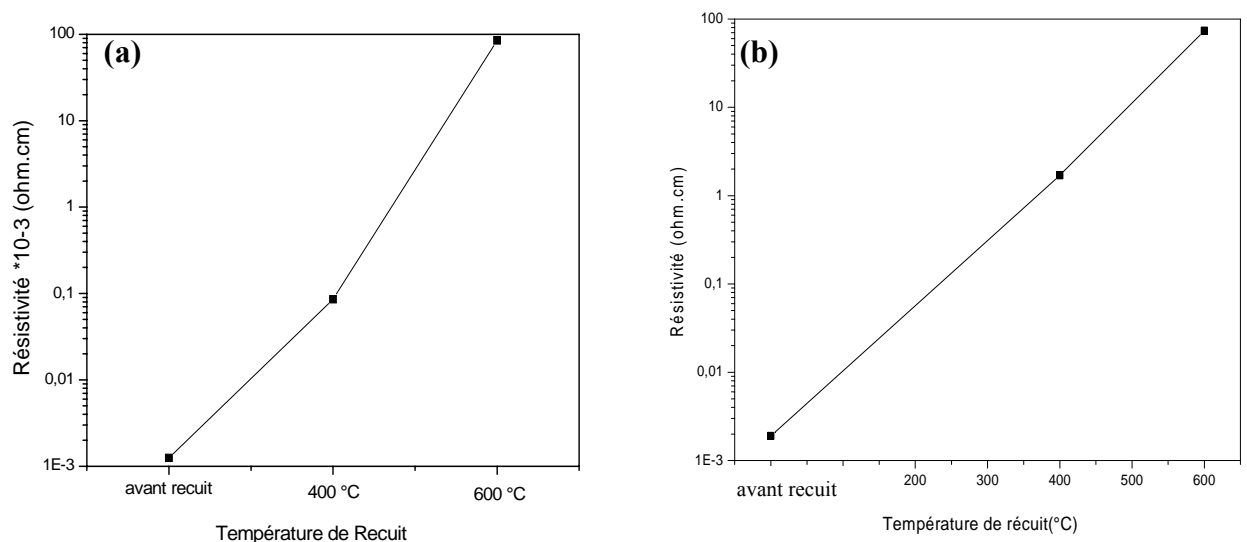
**Figure 4.3.37 : Spectres de transmission optique des films (a) 740 nm et (b) 265 nm pour différentes températures de recuit.**

A partir des représentations graphiques utilisant les valeurs du coefficient d'absorption  $\alpha$  calculées à partir spectre de transmission, on obtient les valeurs de gap optique et d'énergie d'Urbach et leurs variations en fonction de la température de recuit sont représentées dans la figure 4.3.38.

Pour les deux couches présentées, la largeur de la bande interdite diminue avec la température de recuit. Si on corrèle ce rétrécissement du gap avec celle de nombres de porteurs remarqué sur les spectres de la transmission dans les grandes longueurs d'ondes, on peut alors expliquer cet effet par l'effet "Burstein-Moss". Ceci suggère que des défauts et des impuretés provenant d'atome interstitiel de zinc et/ou substituel d'aluminium disparaissent lorsque la température s'élève [21]. Le recuit provoque donc une réorganisation de la structure comme nous l'avons montré précédemment. La variation du gap optique est en bon accord avec la diminution de  $E_u$  qui montre qu'en effectuant un traitement thermique le désordre structural diminue et que la stœchiométrie s'améliore [22].



**Figure 4.3.38 : Effet de la température de recuit sur l'énergie d'Urbach et le gap optique pour les épaisseurs: (a) 740 nm et (b) 265 nm.**



**Figure 4.3.39 : Variation de la résistivité en fonction de la température de recuit pour les couches d'épaisseurs: (a) 740 nm et (b) 265 nm.**

L'hypothèse d'une chute du nombre de porteurs libre dans les couches recuites à plus de 400°C est confirmé par l'augmentation importante de la résistivité avec la température de recuit, à titre d'exemple elle passe de  $1,25 \cdot 10^{-3}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) avant recuit à 85 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) après recuit à 600°C pour le film de 740 nm d'épaisseur (figure 4.3.39). Cette augmentation remarquable de la résistivité due à la diminution de la concentration de porteurs, est fort probable due à la formation de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et la baisse de la capacité des atomes d'aluminium à être électriquement actif, on assiste donc à une désactivation du dopage par les atomes d'aluminium.

	Température de recuit (°C)	FWHM (°)	(002) position (°)	Contrainte (GPa)	Gap (eV)	E <sub>Urbach</sub> (eV)	Résistivité (Ohm.cm)
La couche de 740 (nm)	0	0,21	34,48	-0,5	3,47	0,18	0,00125
	400	0,21	34,46	-0,5	3,31	0,1	0,0856
	600	0,19	34,54	-0,2	3,3	0,06	85
La couche de 265 (nm)	0	0,36	34,41	-0,85	3,46	0,18	0,0019
	400	0,43	34,42	-0,95	3,34	0,14	1,7
	600	0,29	34,54	-0,05	3,32	0,07	73,8

**Tableau 4.7: tableau récapitulatif des propriétés des films en fonction de la température de recuit.**

#### IV.3.6- Dépôt des couches de ZnO intrinsèques :

Dans la suite de l'étude menée sur l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés du ZnO:Al et dans le but de mieux comprendre l'effet du dopage par l'aluminium sur les propriétés structurales, optiques et électriques de ces couches, une série de dépôt en fonction d'épaisseur de ZnO intrinsèque a été déposée dans les mêmes conditions d'élaboration (dite optimale : Puissance : 200W ; Pression :  $2 \cdot 10^{-3}$  mbar et 0% d'oxygène) que celle du ZnO:Al.

La figure 4.3.40 présente le taux de croissance des films de ZnO intrinsèque élaborés dans les conditions optimales, déduit de l'évolution de l'épaisseur des couches avec le temps de dépôt. On constate que cette variation a la même tendance que celle des films de ZnO:Al, où on remarque une première partie dont l'augmentation de ce dernier est rapide au début du dépôt et par la suite il devient plus lent jusqu'à une saturation explicable probablement par le processus de nucléation qui atteint un régime stationnaire.

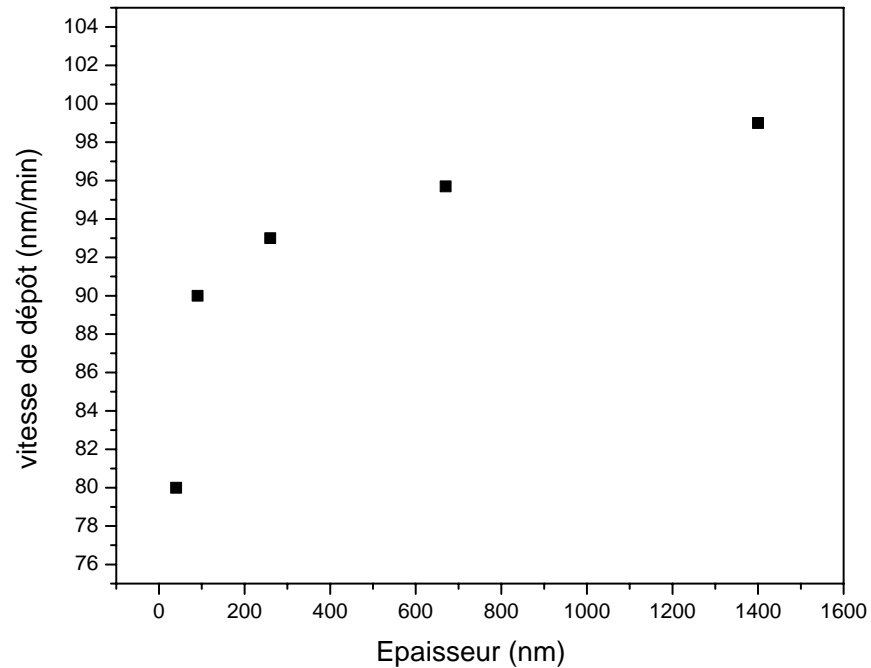
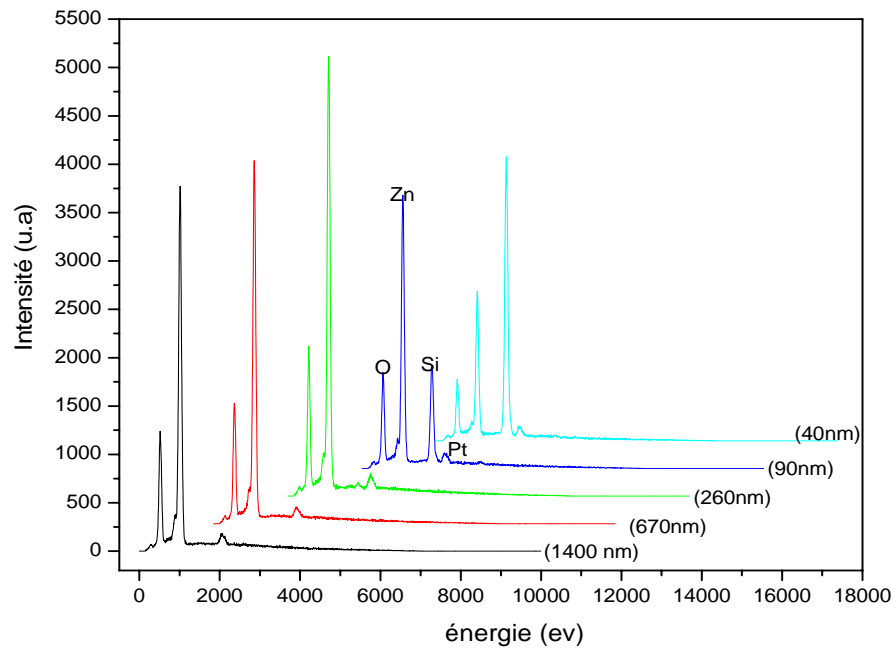


Figure 4.3.40 : Évolution de la vitesse de dépôt en fonction de l'épaisseur des films.

La composition des films a été caractérisée par spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDX) pour différentes épaisseurs figure 4.3.41. On remarque la présence des pics caractéristiques du zinc et d'oxygène pour toutes les couches minces d'oxyde de zinc. Il parait que les concentrations obtenues par cette technique ne sont pas influencées par la variation de l'épaisseur, car on a pratiquement les mêmes concentrations: 51,2at.% de Zn; 48,8at.% d'O pour toutes les couches (le rapport Zn/O = 1,05).

En outre, il est à noter que la pénétration de diffusion des électrons implique une profondeur d'analyse beaucoup plus élevée que la largeur de la zone analysée. Dans ce cas la zone analysée englobe une partie du substrat qui est en Si et où les films déposés ne contiennent pas cet élément. C'est pour cette raison qu'on distingue le pic caractéristique du silicium qui a une intensité plus importante pour les couches les plus minces (40 nm).





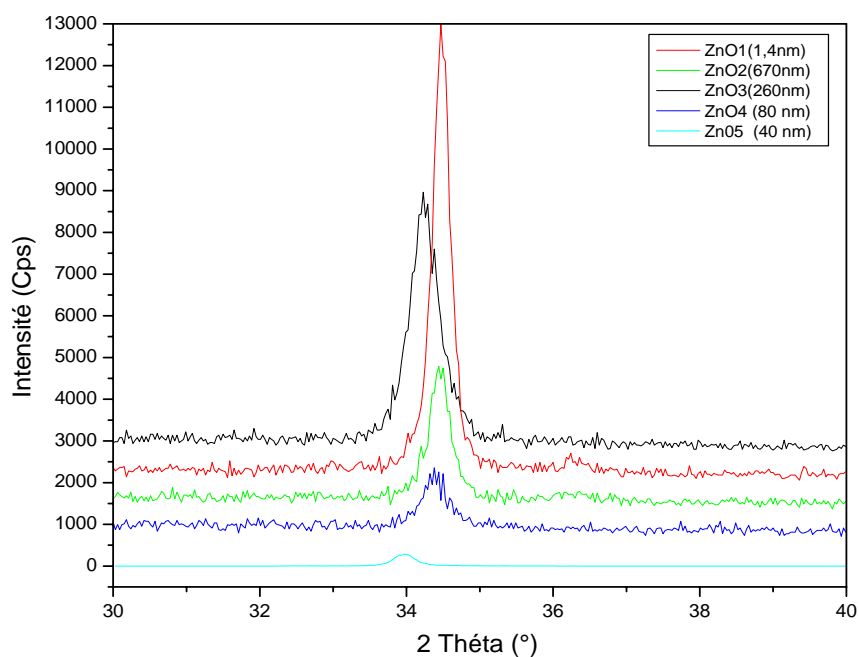
**Figure 4.3.41 : Spectres EDX en fonction de l'épaisseur des films.**

L'étude par diffraction des rayons X montre que les films étudiés sont bien cristallisés selon l'orientation préférentielle (002). Le déplacement de ce pic vers les grandes angles lorsque l'épaisseur augmente c'est à dire la diminution de la distance interréticulaire figure 4.3.42, est traduit par une diminution des contraintes compressives figure 4.3.43. Sur la même figure 4.3.43 on assiste à une diminution de la taille des grains jusqu'à environ 250 nm d'épaisseur, au-delà de 250 nm il y a une augmentation de la taille des grains. Ceci est explicable par l'évolution de la vitesse de croissance, qui montre la présence d'une phase préliminaire pendant laquelle les molécules de ZnO ne recouvrent pas uniformément la surface du substrat où le film se compose de petits grains. Au contraire du ZnO dopé la largeur à mi-hauteur qui nous permis de déduire la taille des grains à des valeurs plus importantes. Donc le dopage par aluminium a un effet positif sur la qualité cristalline des films de ZnO. C'est se qui est en bon accord avec les résultats trouvées par Lu et al.[1] qui ont étudié l'effet de l'aluminium sur les propriétés du ZnO préparé par pulvérisation magnétron DC.

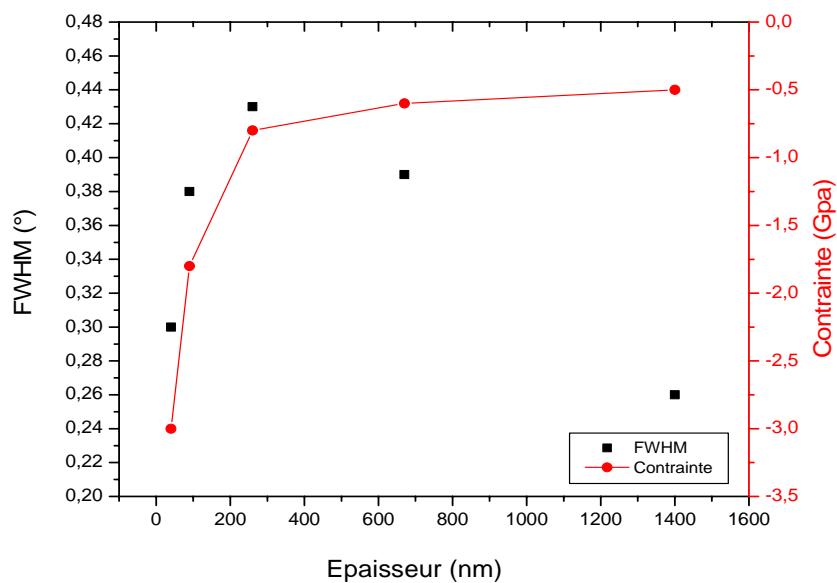
Le tableau (4.8) récapitule les valeurs comparatives de la largeur à mi-hauteur pour le même ordre d'épaisseur des deux types de dépôt : ZnO intrinsèque et ZnO dopé aluminium.

Epaisseur (nm)	FWHM (°)	
	ZnO	ZnO :Al
1400	0,26	0,18
670	0,31	0,21
260	0,43	0,36

**Tableau 4.8:** tableau comparative de la largeur à mi-hauteur des films de ZnO et ZnO :Al pour différentes épaisseurs.



**Figure 4.3.42 :** Diffractogramme X des films de ZnO:Al en fonction de leurs épaisseurs.



**Figure 4.3.43 :** Variation de la largeur à mi-hauteur et de la contrainte en fonction de l'épaisseur.

On remarque une transmittance moyenne de l'ordre de 90% pour tous les films dans le domaine du visible, pour les films minces ( $d < 40\text{nm}$ ) on n'observe pas les franges d'interférence causées par les réflexions multiple (aux deux interfaces de la couche verre/couche et couche/aire). La transmission baisse d'environ 5% pour l'épaisseur 1400 nm, ce qui donne lieu à des couches qui restent malgré tout très transparentes, en regard leur épaisseur figure 4.3.44(b).

La chute de T% pour les longueurs d'ondes inférieurs à 380 nm correspond à l'absorption dans ZnO due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction. Non seulement le gap varie, mais aussi la forme de la courbe aux alentours du gap. En effet la courbe pour les films minces ( $d < 80\text{nm}$ ) n'augmente pas d'une manière abrupte à la hauteur du gap mais plutôt de manière progressive figure 4.3.44(a).

Cette transition progressive de la transmission au niveau du gap pourrait venir de la contribution du substrat de verre, qui est probablement n'est pas recouvert uniformément de ZnO au début de la croissance de celui-ci.

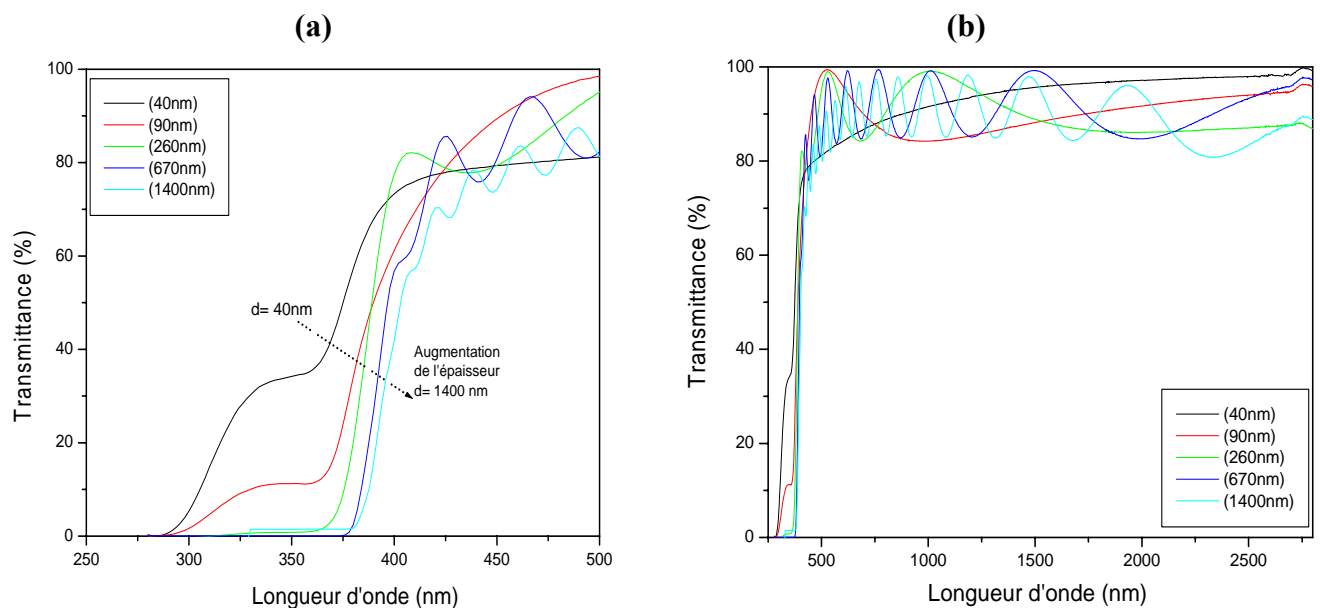


Figure 4.3.44 : Spectres de transmission optique pour différentes épaisseurs.

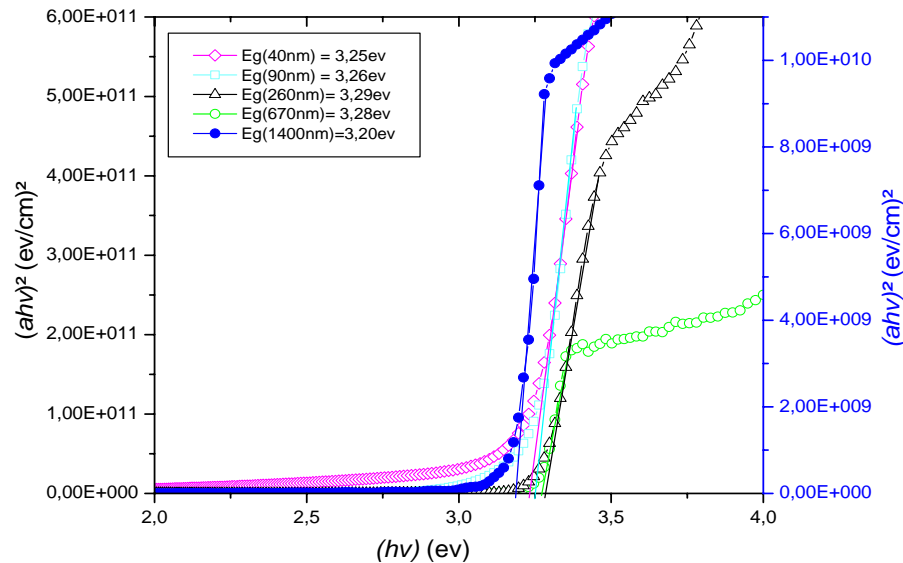
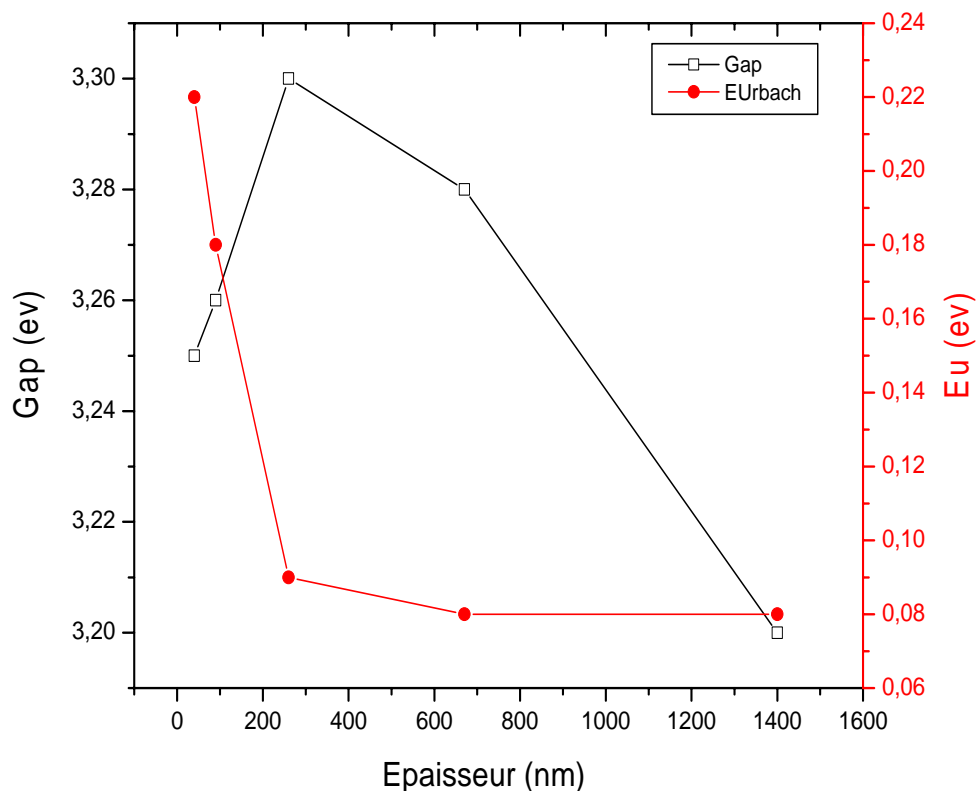


Figure 4.3.45 : Largeur de la bande interdite en fonction de l'épaisseur.

L'augmentation du gap optique des couches avec l'épaisseur (figure 4.3.45), ce qui est causé par la diminution de l'énergie d'Urbach (figure 4.3.46), est remarquable jusqu'à atteindre un palier vers 300 nm. Cette augmentation est expliquée par l'effet « Burstein-Moss ». Les porteurs de charges induits en plus dans les couches remplissent les bandes d'énergie situées juste au-dessus de la bande de conduction, provoquant ainsi un élargissement du gap optique qui est décrit comme la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence. Donc l'augmentation dans un premier temps du gap avec l'épaisseur est bien due à l'augmentation de la concentration des porteurs de charge. En suite la chute du gap qui passe de 3,30 eV pour 260 nm d'épaisseur, à seulement 3,20 eV pour 1400 nm d'épaisseur, peut être corrélée avec la taille de grains [11] qui augmente avec l'épaisseur.



**Figure 4.3.46 : Variation de l'énergie d'Urbach et du gap optique en fonction de l'épaisseur.**

L'évolution de la résistivité en fonction du temps de dépôt est présentée sur la figure 4.3.47. Pendant la première phase de dépôt (les trois premières minutes), la résistivité ( $\rho$ ) diminue rapidement jusqu'à des valeurs très petites pour rester, par la suite, relativement stable à des valeurs de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-2}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ). Nous attribuons cette chute à un déficit d'oxygène (lacune d'oxygène) et/ou un excès d'atomes de zinc en position interstitiel, ce qui génère plus d'électrons libres, d'où la chute de la résistivité. Comme on peut corrélérer cette variation de la résistivité avec le degré de cristallisation qui, dans notre analyse par DRX, est traduit par l'évolution de la taille des grains. Il y en a donc moins de joints de grains qui sont un facteur limitant de  $\mu$  (agissent comme des pièges pour les porteurs libres et comme des barrières contre le transport).

Il est important de noter que des résistivités de l'ordre de  $10^{-3}$   $\Omega \cdot \text{cm}$  sont obtenues pour des films de ZnO dopé aluminium, donc le dopage par aluminium a diminué la résistivité par un ordre de grandeur.

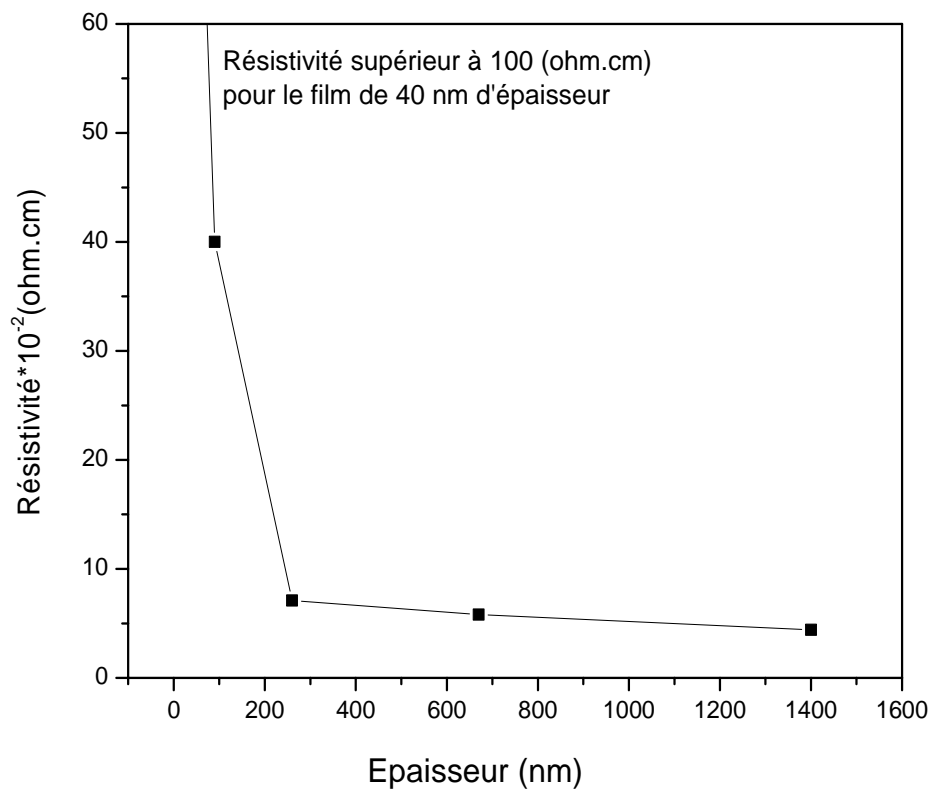


Figure 4.3.47 : Variation de la résistivité en fonction de l'épaisseur.

#### IV.4. CONCLUSION :

Nous venons de mettre en évidence l'influence des principaux paramètres de dépôt sur la composition, la structure, la microstructure et les contraintes dans les couches minces d'oxyde de zinc que nous avons réalisées par pulvérisation magnétron. Cette influence se manifeste de manière sensible sur les propriétés optiques, structurales et électriques des couches.

L'étude de l'effet de la puissance, la pression et le taux d'oxygène décrite dans ce chapitre, montre que les couches avec des bonnes propriétés structurales, optiques et électriques sont obtenues dans les conditions optimales tels que : Puissance = 200 W ; Pression =  $2 \cdot 10^{-3}$  mbar et avec 0% d'oxygène.

Les couches d'épaisseurs supérieures à 250 nm possèdent des propriétés intéressantes du point de vue des TCO (une transmittance moyenne de l'ordre de 90% et une résistivité d'environ  $10^{-2}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )). Car elles présentent une augmentation de la cristallinité, de la taille des grains et une diminution des contraintes compressives présente dans la couche en fonction de l'épaisseur.

Comme on a vu, les traitements thermiques à l'air que nous avons effectués produisent une amélioration des propriétés structurales et optiques. Par contre de tels recuits ne permettent pas la diminution de la résistivité des films.

Le dopage des films du ZnO par l'aluminium, permet de diminuer la résistivité de ces films jusqu'à des valeurs de  $\sim 10^{-3}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) au lieu de  $\sim 10^{-2}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ). Une augmentation de la taille des grains ( $\sim 40$  nm) ce qui est traduit par une amélioration de la qualité cristalline. Cela malgré la diminution de la transmission optique des couches dopées, notamment dans les grandes longueurs d'ondes.

### IV.5. Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] J. G. Lu, Z. Z. Ye, Y. J. Zeng, L. P. Zhu, L. Wang, J. Yuan and B. H. Zhao, *J. Appl. Phys.* 100,073714 (2006).
- [2] S.H. Jeong, J.W. Lee, S.B. Lee, J.H. Boo, *Thin Solid Films* 435 (2003) 78–82.
- [3] Guojia Fang, Dejie Li, Bao-Lun Yao, *Vacuum* 68 (2003) 363–372.
- [4] Deuk-Kyu Hwang, Kyu-Hyun Bang, Min-Chang Jeong, Jae-Min Myoung, *Journal of Crystal Growth* 254 (2003) 449–455.
- [5] Jinsu Yoo, Jeonghul Lee, Seokki Kim, Kyunghoon Yoon, I. Jun Park, S.K. hungel, B. Karunakaran, D. Mangalaraj, Junsin Yi, *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 213–217.
- [6] ] S.H. Jeong, J.H. Boo, *Thin Solid Films* 447–448 (2004) 105–110.
- [7] R. Cebulla, R. Wendt, and K. Ellmer, *J. Appl. Phys.* 83 (2), 15 January 1998.
- [8] Jaehyeong Lee, Dongjin Lee, Donggun Lim, Keajoon Yang, *Thin Solid Films* 515 (2007) 6094–6098.
- [9] S.S. Lin, J.-L. Huang, *Surf. Coat. Technol.*, 185 (2004) 222.
- [10] V. Gupta et A. Mansingh, *J. App. Phys.*, 80 (1996) 1063.
- [11] C.C.F. John, J.B. Frank, *J. Electrochem. Soc.: Solid-State. Sci. Technol.*, 122 (1975) 1719.
- [12] V. Srikant et D. R. Clarke, *J. App. Phys.*, 81 (1997) 6357.
- [13] T. K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Cryst. Res. Technol.* 35, 10 (2001) 1193-1202.
- [14] B. E. Sernelius, K. F. Berggren, Z. C. Jin, I. Hamberg and C. G. Granqvist, *Physical Review B*, 37, 17 (1988) 10244-10248.
- [15] E. Burstein, *Physical Review* 93 (1954) 632-633.
- [16] T. S. Moss, *Proceedings of the physical Society London* B76 (1954) 775-782
- [17] R.G. Gordon, in *Thin Films for Photovoltaic and Related Device Applications*, edited by D. Ginley, A. Catalano, H.W. Schock, C. Eberspacher, T.M. Peterson, and T. Wada (*Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 426, Pittsburgh, 1996) p. 419; a similar expression was proposed by V.K. Jain and A.P. Kulshreshtha, *Sol. Energy Mater.* 4 (1981) p. 151, without taking into account the reflection.
- [18] Jinzhong Wang ,Vincent Sallet, François Jomard, Ana M. Botelho do Rego, Elangovan Elamurugu, Rodrigo Martins, Elvira Fortunato, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8785–8788.
- [19] S. Mandal, R.K. Singha, A. Dhar, S.K. Ray, *Materials Research Bulletin* (2007) (doi:10.1016/j.materresbull.2007.05.006).



- [20] Po-Tsung Hsieh, Ying-Chung Chen, Kuo-Sheng Kao, Chih-Ming Wang, *Physica B* (2007), doi:10.1016/j.physb.2007.08.172
- [21] H. Demiryont, K.E. Nietering, *Solar Energy Materials*, 19 (1989) 79.
- [22] N.R. Aghamalyan, I.A. Gambaryan, E.K. Goulanian, R.K. Hovsepyan, R.B. Kostanyan, S.I. Petrosyan, E.S. Vardanyan. A.F. Zerrouk. *Semicond. Sci. Technol.*, 18 (2003) 525.

## *Chapitre V :*

# *Caractérisation fine des films de ZnO préparés par Pulvérisation Magnétron*

### V.1- Introduction :

Après avoir étudié l'effet des paramètres de dépôt, ainsi que l'effet du dopage par aluminium, sur les propriétés structural, optique et électrique des films de ZnO. Dans cette partie nous allons essayer d'étudier le mode de croissance des films grâce à l'imagerie haute résolution et à la diffraction électronique, ainsi que la texturation par la technique de rocking curves, en utilisant la diffraction des rayons-x en mode ( $\theta$ - $\theta$ ) du pic (002), pour une meilleure compréhension de la relation structure/contrainte dans ce type de matériaux.

### V.2- Résultats et Discussions :

Pour cette étude on a utilisé deux microscopes électroniques à transmission : le premier haute résolution HRTEM: H9000NAR, 300 kV. Résolution: 0.17 nm pour les films de ZnO:Al et le deuxième c'est un HF2000-FEG, 200 kV. Résolution: 0.23 nm pour les films ZnO.

Avant de présenter les résultats, on donne un rappel sur les paramètres de maille de ZnO et du substrat de silicium utilisé dans cette étude.

Pour le ZnO :  $a = b = 3,24 \text{ \AA}$  et  $c = 5,2069 \text{ \AA}$

$d_{002} = 2.603 \text{ \AA}$ ,  $d_{100} = 2.814 \text{ \AA}$ ,  $d_{101} = 2.47 \text{ \AA}$ ,  $d_{110} = 1.62 \text{ \AA}$ ,  $d_{102} = 1.91 \text{ \AA}$

Pour le Si :  $a = b = c = 5.42 \text{ \AA}$

$d_{111} = 3.13 \text{ \AA}$

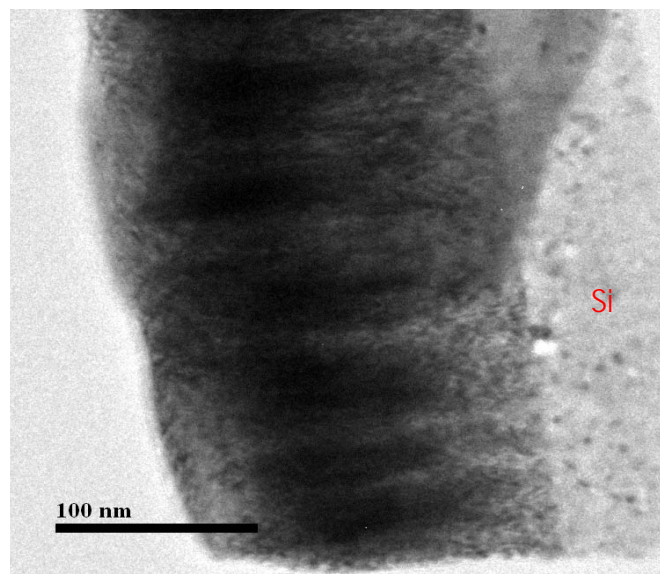
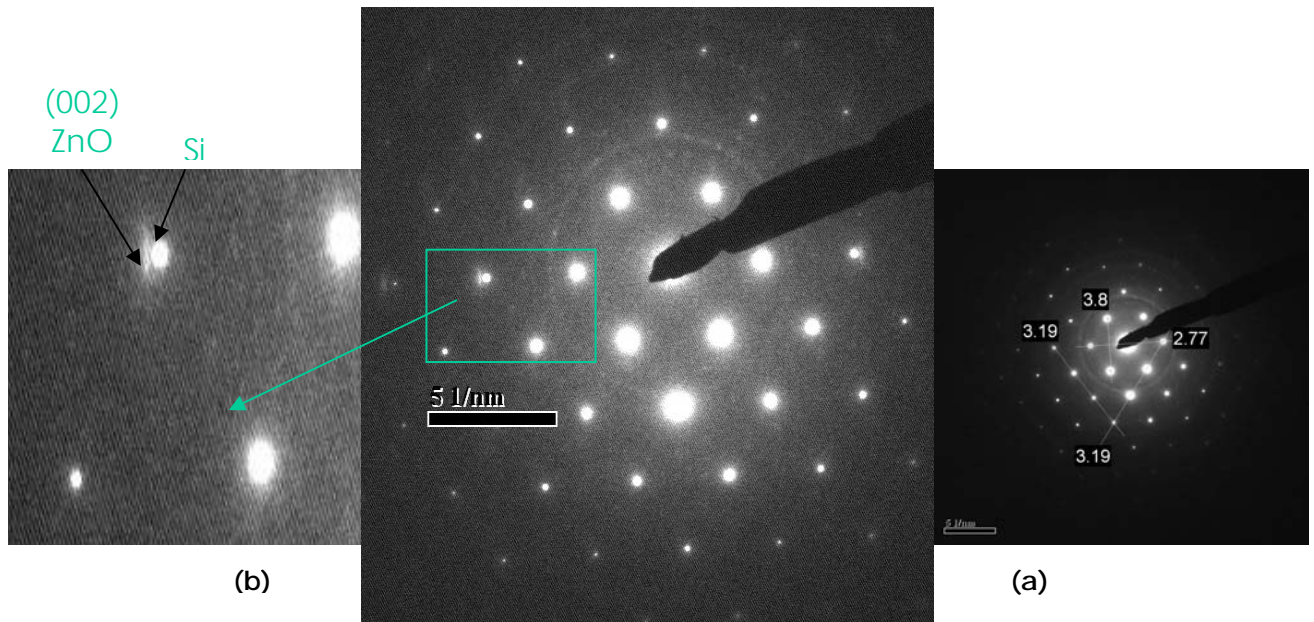


Figure 5.1 : Image TEM champ clair d'une couche de ZnO.

La micrographie TEM présentée dans la figure (5.1) montre bien l'aspect polycristallin des films de ZnO déposés par pulvérisation magnétron sur des substrats en silicium (100). On peut observer aussi que cette micrographie révèle une structure colonnaire.



**Figure 5.2 : Cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED) d'une couche de ZnO: (a) Si et (b) interface ZnO/Si (la première 100 nm).**

Le diagramme de diffraction électronique de film de ZnO, présentée sur la figure (5.2), montre des taches caractéristiques des plans cristallins présents dans la structure : nous identifions les plans (100), (110) et (002). Ces plans sont caractéristiques de la structure de ZnO. La croissance de la couche semble principalement s'effectuer dans la direction [002] (qui est perpendiculaire au plan de substrat) puisque la tache (002) est la plus intense figure (5.3). Ceci est en bon accord avec l'étude faite par la diffraction des rayons-X (Chap.IV). Les mêmes plans ont été observés pour les films de ZnO d'épaisseur 132 nm préparés par pulvérisation magnétron dc dans l'étude par HRXTEM faite par G. Kiriakidis et al. [1]. La structure colonnaire est évidente dans la diffraction en champ sombre pour les taches (100) et (002) comme le montre la figure (5.4). Sous les conditions de diffraction de la tache (100), il est clair quelle est la plus intense comparée à la diffraction en champ sombre de (002), donc elle est négligeable comparée avec cette dernière et l'interface est cristallisée selon (002).

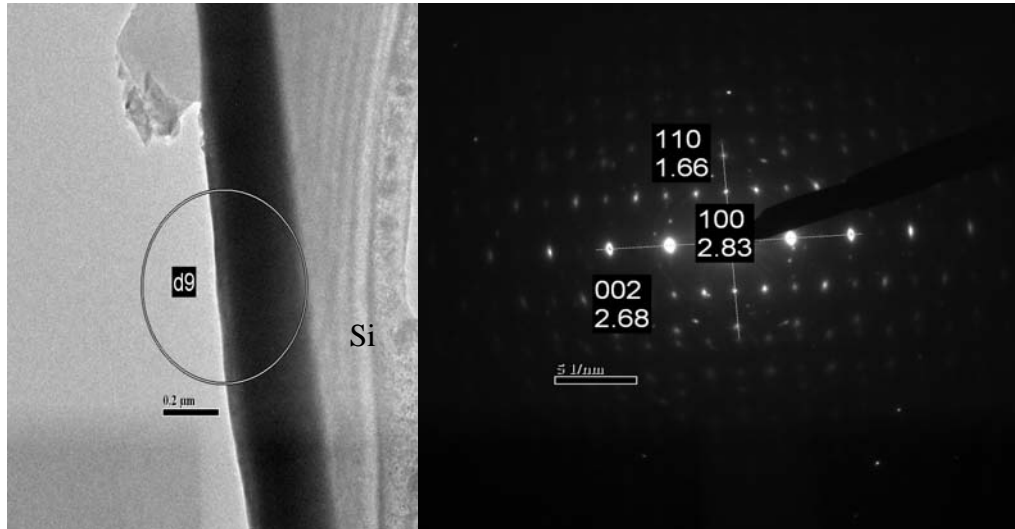


Figure 5.3 : Diffractogramme en sélection d'aire (SAED) de la partie marquée d'un cercle grise pour une couche de ZnO .

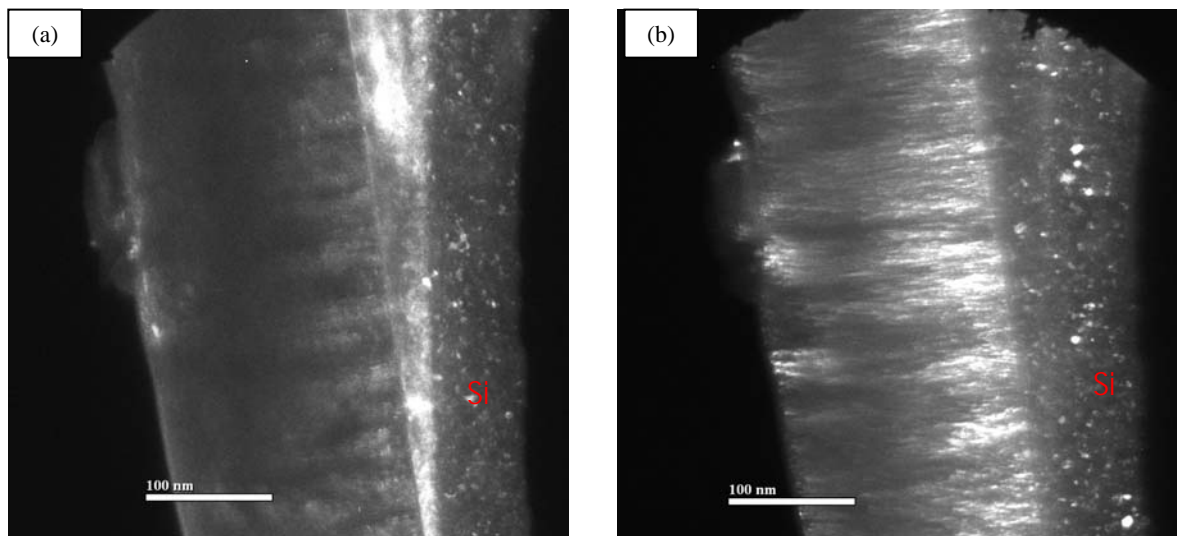
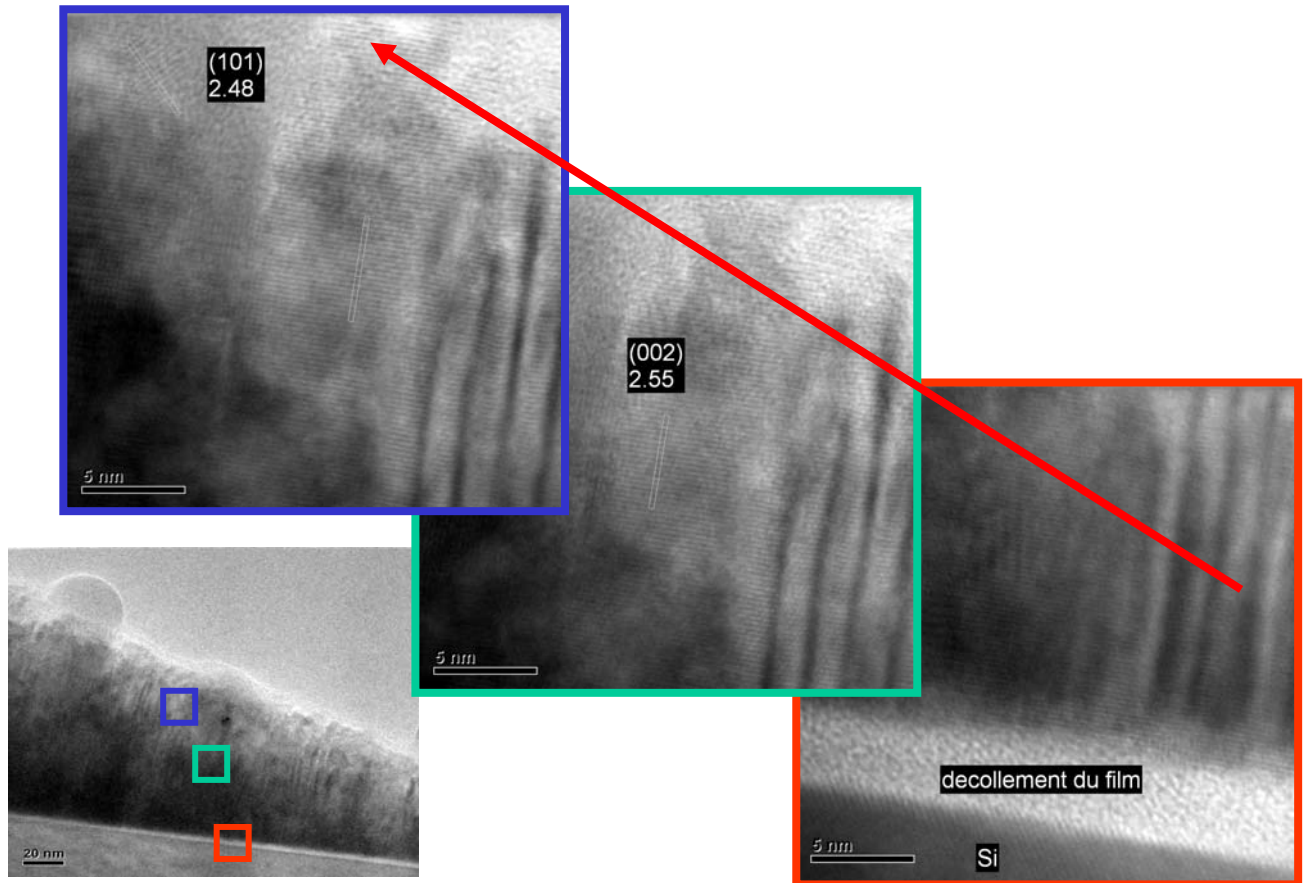


Figure 5.4 : Micrographie en champ sombre de (a) la tache (100) et (b) la tache (002).



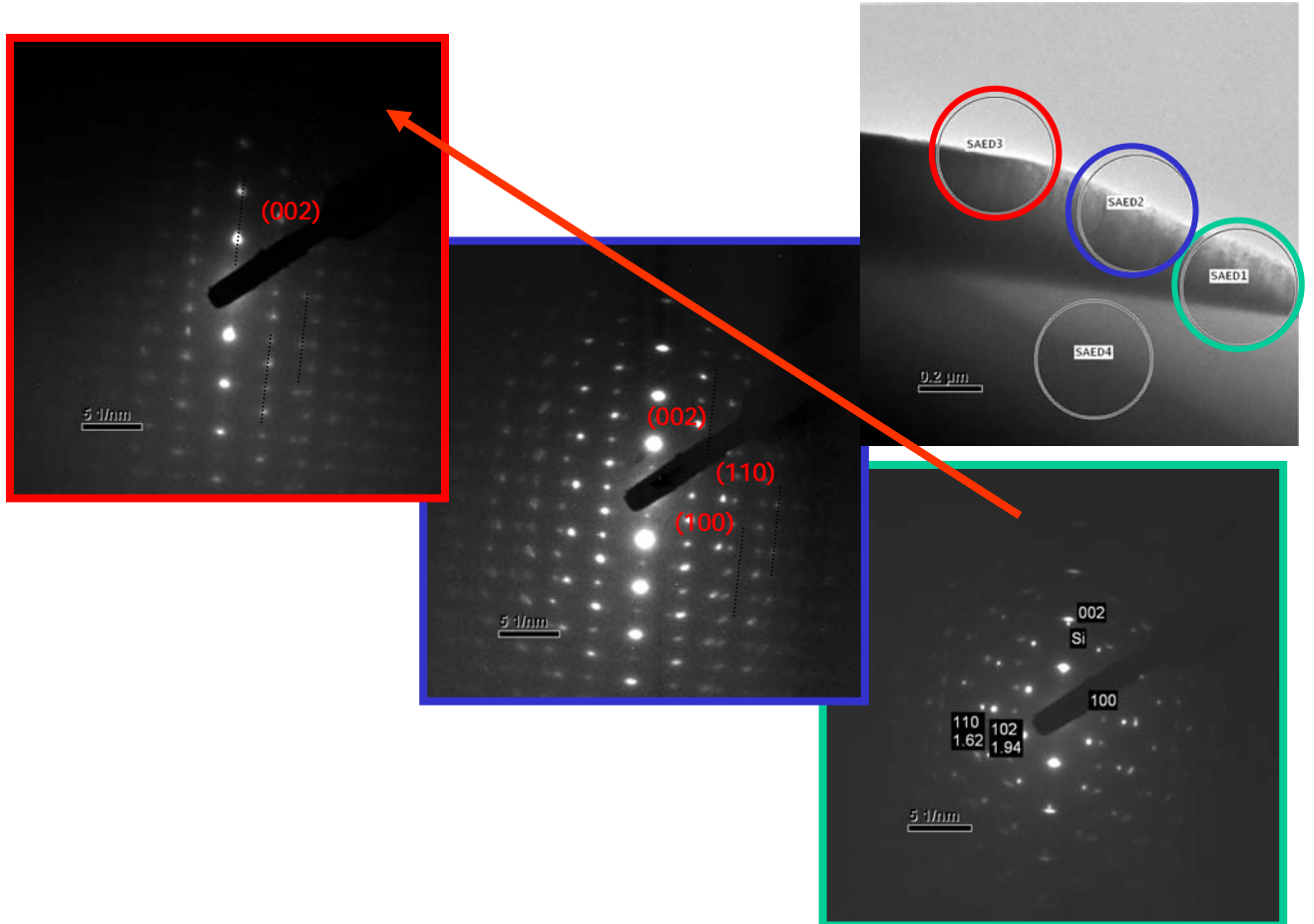
**Figure 5.5 : Micrographie HRTEM de l'interface jusqu'à la surface d'une couche de ZnO:Al.**

La figure (5.5) montre les micrographies HRTEM de l'interface jusqu'à la surface d'une couche de ZnO:Al. On constate qu'il n'y a pas d'interface amorphe (ce qu'on observe à l'interface c'est le décollement du film par rapport au substrat), donc la texturation est quasi épitaxial.

Comme dans le cas du ZnO intrinsèque, on distingue dans le cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée de film de ZnO:Al, présentée sur la Figure (5.6), les taches caractéristiques des plans cristallins présents dans la structure : nous identifions les plans (100), (110) et (002) sur le premier cliché de l'interface ZnO:Al / Si. Ces plans sont caractéristiques de la structure de ZnO. On arrivant à la surface il ne reste pratiquement que la tache caractéristique des plans (002). Cela signifie qu'au début de la croissance, la couche est orientée selon plusieurs directions. Cela ne signifie pas pour autant que la couche dans ce cas orientée de façon aléatoire, car les spectres de diffraction par rayon-X (Chap.IV) ne sont pas comparables à celui de la poudre de ZnO (Chap.II), qui représentent une orientation aléatoire des cristaux de ZnO. Le calcul de l'énergie de formation par plan de croissance, basé sur le nombre de liaisons dans chaque plan [2,3], montre que ces trois plans possèdent les densités



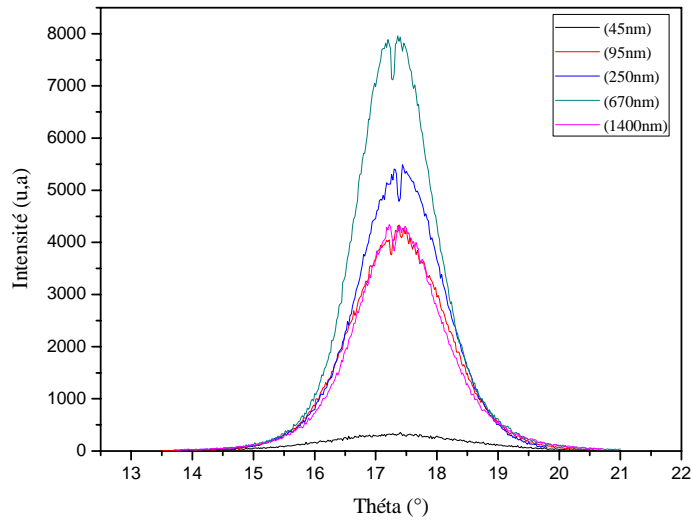
d'énergie de surface minimum. C'est donc selon les directions perpendiculaires à ces plans que va chercher à croître, afin de minimiser l'énergie totale de surface et après une certaine épaisseur (300 nm) les grains commencent à être préférentiellement orientés selon la direction



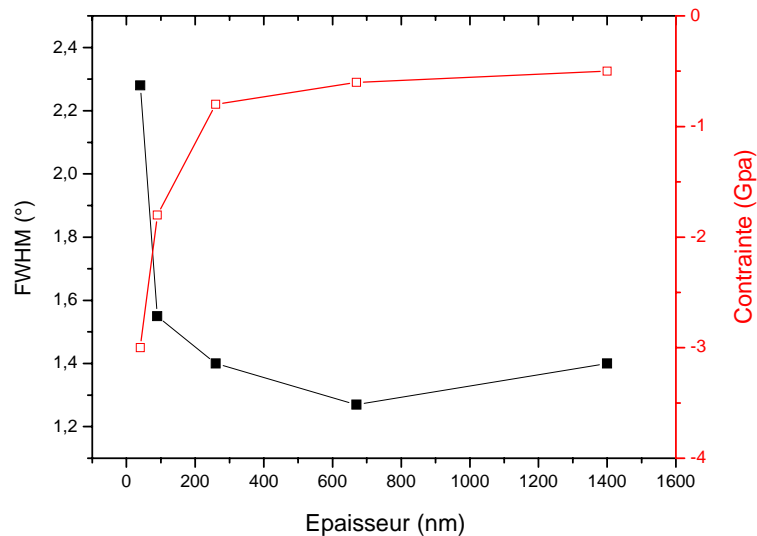
**Figure 5.6 : Cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED) des parties marquées par des cercles dans l'image HRTEM pour la couche de ZnO:Al.**

perpendiculaire aux plans (002). Ceci est en bon accord avec l'étude faite par la diffraction des rayons-x (Chap.IV) sur les films de ZnO et ZnO:Al, où la cristallinité augmente et les contraintes compressives présentes dans nos couches diminuent en fonction de l'épaisseur. Pour confirmer cette hypothèse de croissance de l'interface jusqu'à la surface. On a étudié la texturation des couches de ZnO par la technique de rocking curves, en utilisant la diffraction des rayons-x en mode  $(\theta-\theta)$  du pic (002). La figure montre les spectres de rocking curves du pic de diffraction (002) présenté dans les spectres de diffractions (Chap.IV. fig.4.3.28) et les contraintes compressives, en fonction de l'épaisseur. Il est clair qu'au fur et à mesure que l'épaisseur augmente la largeur à mi-hauteur (FWHM) diminue (figure 5.7). La petite angle ( $<1,4^\circ$ ) pour les couches d'épaisseur supérieure à 250 nm indique la bonne texturation des films selon l'axe 'c', (figure 5.8), par contre pour les couches fines le rocking curves indique

la contribution des autres pics identifiés dans les clichés de diffraction électronique en aire sélectionnée. C'est pour cette raison que les contraintes diminuent en augmentant l'épaisseur.



**Figure 5.7 : Spectres de rocking curves du pic (002) de ZnO en fonction de l'épaisseur.**



**Figure 5.8 : Variation de la largeur à mi-hauteur du rocking curves et de la contrainte en fonction de l'épaisseur.**

K. Yasui et al. [4] ont trouvé des valeurs de FWHM en rocking curves de l'ordre de 3,14 (°) pour les films de ZnO:Al élaborés par pulvérisation magnétron rf. Pour les couches de ZnO déposées par pulvérisation réactive magnétron rf, I. Sayago et al. [5] ont obtenue des valeurs de 4,67 (°). Donc les valeurs obtenues dans ce travail (1,3 ° - 2,3 °) montrent bien que nos films préparés par pulvérisation magnétron rf à température ambiante sont d'une très bonne qualité cristalline.



### V.3- Conclusion

Les couches de ZnO déposées par pulvérisation magnétron à température ambiante, possèdent un aspect colonnaire. Leurs croissances s'effectuent principalement dans la direction [002] qui est perpendiculaire au plan de substrat. Le SAED réalisé à l'interface couche/substrat indique que la couche est orientée selon trois directions au début de la formation de la couche, cela signifie que l'interface est cristallisée. C'est pour cette raison qu'on assiste à la relaxation des contraintes de l'interface à la surface.

Ce résultat est confirmé par l'étude de texturation des films par le rocking curves (DRX), qui a montré qu'avec l'augmentation de l'épaisseur, on assiste à la diminution du FWHM jusqu'à des valeurs de l'ordre de 1,3 (°), donc malgré le bombardement ionique l'interface de nos couches reste cristallisée et la croissance est quasi épitaxiel.

### V.4. Références bibliographiques du chapitre V

- [1] G. Kiriakidis, M. Suche, S. Christoulakis, P. Horvath, T. Kitsopoulos, J. Stoemenos, *Thin Solid Films* 515(2007) 8577.
- [2] J. A. A. Selvan, These Ph.D, universite de Neuchatel (1998) ISBN 3-930803-60-7.
- [3] N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, J. Xu and T. Ito, *Journal of Crystal Growth* 130 (1993) 269.
- [4] K. Yasui, A. Asano, M. Otsuji, H. Katagiri, A. Masuda, H. Nishiyama, Y. Inoue, M. Takata and T. Akahane, *Materials Science and Engineering B* 148 (2007) 26.
- [5] I. Sayago, M. Alexandre, L. Arés, M. J. Fernandez, M. C. Horrillo, *Applied Surface Science* 245 (2005) 273.

*Conclusions Générale  
et Perspectives*

Ce travail de thèse, a porté sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc par deux techniques différentes afin d'étudier l'effet des paramètres de déposition ainsi que la technique utilisée, sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches.

Dans la première partie, nous avons montré qu'il est possible de réaliser et de mettre au point un système (banc expérimental) de dépôt de couches minces d'oxydes par la technique spray pyrolyse. Avec ce dispositif et en jouant sur les paramètres de déposition qui sont : la molarité de la solution du départ, le type du précurseur, le temps de dépôt et la température du substrat, les qualités cristallines et semiconductrices des couches de ZnO ont été optimisées. A partir des résultats obtenus lors des différentes caractérisations menées et les discussions correspondantes, on peut conclure que : Des couches de ZnO intrinsèque d'épaisseur inférieure à 1 $\mu$ m, d'une taille de grain de l'ordre de 320 Å, d'une transmission optique d'environ 80% dans le visible et d'une résistivité électrique de quelques ( $\Omega$ .cm), ont été élaborées à des températures supérieures à 350°C et une molarité de 1 (mol/litre). Le dopage du ZnO intrinsèque par l'aluminium, permet de diminuer la résistivité de ces films jusqu'à des valeurs de l'ordre de  $10^{-2}$  ( $\Omega$ .cm) ainsi qu'une amélioration de la qualité cristalline.

La seconde partie de cette thèse a été consacrée à la réalisation des couches minces de ZnO par la pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron. Cette technique permet d'obtenir des dépôts ayant des propriétés qui varient selon les conditions opératoires. L'étude de l'effet de la puissance, la pression et le taux d'oxygène, montre que les couches ayant des bonnes propriétés structurales, optiques et électriques sont obtenues dans les conditions optimales tels que : Puissance = 200 W ; Pression =  $2 \cdot 10^{-3}$  mbar et avec 0% d'oxygène. Les couches d'épaisseurs supérieures à 250 nm possèdent des propriétés intéressantes du point de vue des TCO (une transmittance moyenne de l'ordre de 90% et une résistivité d'environ  $10^{-3}$  ( $\Omega$ .cm). Car elles présentent une augmentation de la cristallinité, de la taille des grains et une diminution des contraintes compressives présente dans la couche en fonction de l'épaisseur. Il parait que le dopage par aluminium a un effet bénéfique sur les propriétés des films déposés.

L'étude de mode de croissance des films élaborés par pulvérisation magnétron à température ambiante, grâce à l'imagerie haute résolution et à la diffraction électronique, ainsi que la texturation par la technique de rocking curves, en utilisant la diffraction des rayons-x en mode ( $\theta$ - $\theta$ ) du pic (002), a montrée que ces films possèdent un aspect colonnaire avec des

grains orientées selon trois directions au début de la croissance. Par la suite, la croissance des films semble principalement s'effectuer dans la direction préférentielle (002) perpendiculaire au plan de substrat avec une texturation quasi épitaxial. Ceci est traduit par la diminution des contraintes compressives.

A la fin de ce travail et à partir des résultats obtenus par les deux techniques de dépôt on peut dire que les couches de ZnO caractérisées par une : résistivité de l'ordre de  $\sim 10^{-2}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ), transmission d'environ 80% et taille de grain de l'ordre de 36 (nm) élaborées par notre dispositif de dépôt par spray pyrolyse, malgré qu'elles ne sont pas aussi bonnes que celles dont: la résistivité  $\sim 10^{-3}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ), la transmission  $\sim 90\%$  et la taille de grain  $\sim 40(\text{nm})$ , préparées par pulvérisation magnétron. Mais il reste qu'elles sont comparables et pour les améliorées nous avons optés à améliorer notre système de dépôt par l'ajout de l'ultrasonique qui est mis en marche.

Enfin, **les différentes perspectives** que l'on peut envisager pour la suite de ce travail sont:

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

- Les mesures de la résistivité par l'effet Hall, cette technique mesure également la résistivité mais permet principalement de déterminer la densité et la mobilité des porteurs dans les films. Il devient alors possible de lier les propriétés structurales et électriques.
- La détermination de la concentration d'atomes d'aluminium dans les couches de ZnO par d'autre techniques que l'EDX, entre autres, des mesures RBS ou SIMS pour mieux voir l'effet du dopant.

► L'optimisation des paramètres de déposition par le nouveau système de dépôt par spray ultrasonique.

► Et enfin passé à l'action et intégré les couches de ZnO optimisées dans l'une des multiples applications du ZnO.

# *Annexes*

## Annexe A

### Mesure de l'épaisseur par la méthode de SWANEPOEL

La méthode de Swanepoel ou d'enveloppe est généralement utilisée pour déterminer les constantes optiques à partir données du spectre de transmission dans le domaine de l'ultraviolet et du visible [1,2].

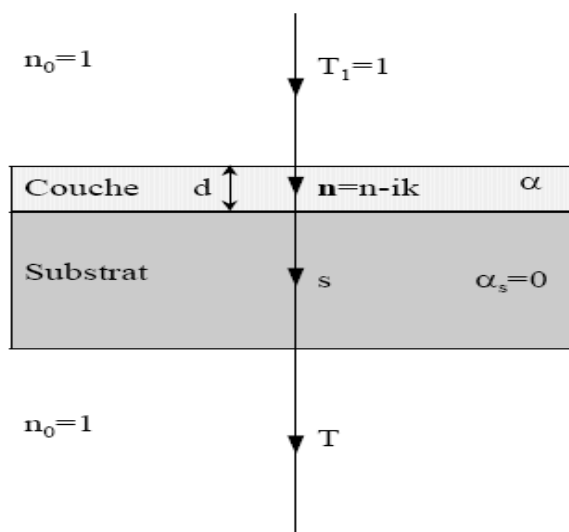
On utilise l'expression rigoureuse de la transmission d'un échantillon constitué d'une couche mince absorbante déposée sur un substrat transparent.

#### Théorie

La couche mince d'épaisseur  $d$  a un indice de réfraction complexe  $n' = n - ik$  ;  $n$  est l'indice de réfraction et  $k$  le coefficient d'extinction qui peut être exprimé en fonction du coefficient d'absorption  $\alpha$ :

$$K = \alpha \lambda / 4\pi \dots\dots\dots(1)$$

Le substrat transparent dont l'épaisseur est très supérieure à  $d$ , a un indice de réfraction  $s$  et un coefficient d'absorption  $\alpha_s = 0$ . L'indice de l'air est  $n_0 = 1$  (figure 1).



**Figure 1 : Système optique constitué d'une couche mince absorbante sur un substrat transparent épais.**

L'analyse rigoureuse du système optique couche-substrat doit tenir compte des réflexions multiples aux trois interfaces.

Si l'épaisseur  $d$  est uniforme, les phénomènes d'interférences donnent lieu à un spectre en transmission tel que celui présenté sur la figure 2.

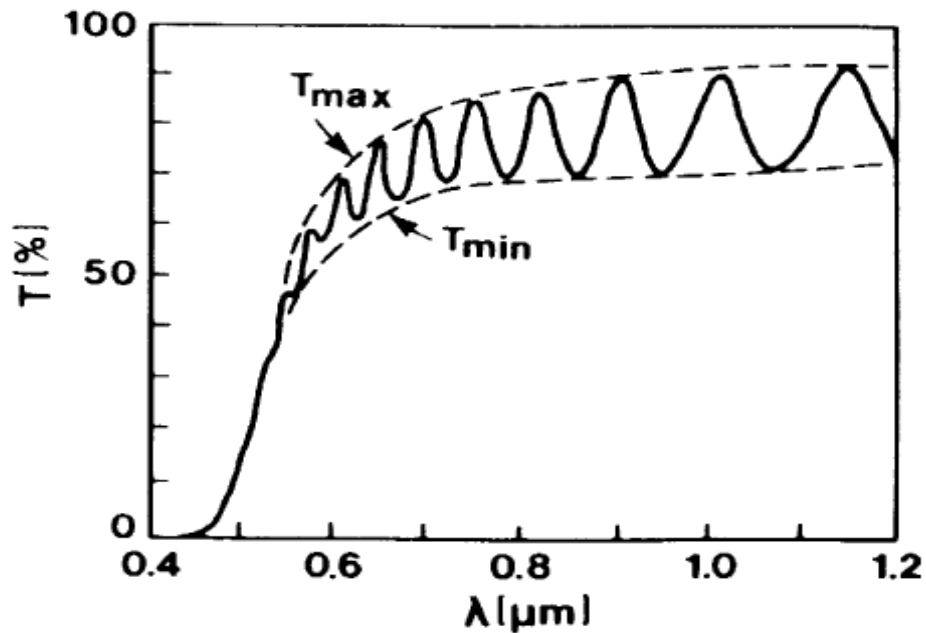


Figure 2 : Spectre en transmission typique d'une couche  $\text{SnO}_2$  (épaisseur uniforme de  $2 \mu\text{m}$ ) [3].

Ce spectre peut être divisé en quatre régions :

- \* dans la région transparente, ( $\alpha=0$ ) la transmission est déterminée par  $n$  et  $s$  à travers des réflexions multiples ;
- \* dans la région de faible absorption,  $\alpha$  est petit mais commence à réduire la transmission ;
- \* dans la région d'absorption moyenne,  $\alpha$  est grand et la transmission diminue beaucoup à cause de  $\alpha$  ;
- \* enfin, dans la région de forte absorption, la transmission décroît fortement exclusivement à cause de  $\alpha$ .

Les franges qui apparaissent dans le spectre sont utilisées pour calculer les constantes optiques du dépôt.

On suppose que le système est éclairé en incidence normale par la radiation de longueur d'onde  $\lambda$

Le coefficient de transmission en énergie du substrat seul,  $T_s$ , c'est-à-dire en l'absence de dépôt est donné par :

$$T_s = (1 - R)^2 / (1 - R^2) \dots\dots\dots(2)$$

Le coefficient de réflexion en énergie  $R$  ayant pour expression :

$$R = \{(S - 1) / (S + 1)\}^2$$

d'où :

$$T_s = 2 S / (S^2 + 1) \quad \text{et} \quad S = (1/T_s) + \{(1/T_s)^2 - 1\}^{0,5}$$

Les franges d'interférences satisfont à la relation :

$$2nd = m\lambda \dots\dots\dots(3)$$

où  $m$  est un entier pour les maximums d'intensité transmise et un demi-entier pour les minimums. Le coefficient de transmission en énergie du système optique couche/substrat est une fonction compliquée faisant intervenir  $\lambda$ ,  $s$ ,  $n$ ,  $d$  et  $\alpha$  :

$$T = (A'x) / (B' - C'x + D'x^2) \dots\dots\dots(4)$$

$$A' = 16s(n^2 + k^2) \dots\dots\dots(4a)$$

$$B' = [(n+1)^2 + k^2][(n+1)(n+s^2) + k^2] \dots\dots\dots(4b)$$

$$C' = [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - s^2 + k^2) - 2k^2(s^2 + 1)]2\cos\phi - k[2(n^2 - s^2 + k^2)(s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)]2\sin\phi \dots\dots\dots(4c)$$

$$D' = [(n-1)^2 + k^2][(n-1)(n-s^2) + k^2] \dots\dots\dots(4d)$$

$$\phi = 4\pi nd / \lambda \dots\dots\dots(4e)$$

$$x = \exp(-\alpha d) \dots\dots\dots(4f)$$

$$\alpha = 4\pi k / \lambda \dots\dots\dots(4g)$$

$\phi$  est la différence de phase entre deux ondes transmises successives.

Cette expression se simplifie beaucoup si  $k=0$  ; une telle approximation est valable sur une grande partie du spectre. L'expression de  $T$  est alors :



$$T = (Ax) / (B - Cx \cos \phi + Dx^2) \dots\dots\dots(5)$$

$$A=16n^2s, \dots\dots\dots (5a)$$

$$B=(n+1)^3(n+s^2) \dots\dots\dots(5b)$$

$$C=2(n^2-1)(n^2-s^2) \dots\dots\dots(5c)$$

$$D= (n-1)^3(n-s^2) \dots\dots\dots(5d)$$

Les valeurs extrémales du coefficient de transmission sont données par :

$$T_M = (Ax) / (B-Cx+Dx^2) \quad \text{lorsque } \phi = 0, \dots\dots\dots(6)$$

$$T_m = (Ax) / (B+Cx+Dx^2) \quad \text{lorsque } \phi = \pi \dots\dots\dots (7)$$

### **Détermination de l'indice de réfraction**

Pour calculer n, il faut obtenir les valeurs de  $T_M$  et  $T_m$  à différentes longueurs d'onde  $\lambda$ .

Les valeurs de transmission à chaque longueur d'onde doivent être lues sur les courbes de  $T_M$  et  $T_m$  et non sur le spectre. Dans la région de faible et de moyenne absorbance, l'indice de réfraction peut être calculé en faisant la différence des inverses de T et de T donnés par les équations (6) et (7) :

$$(1/T_m) - (1/T_M) = 2C/A \dots\dots\dots(8)$$

Cette expression est indépendante de x.

En substituant l'équation (6) dans (8) et en résolvant pour n, on obtient :

$$n = \{N + (N^2 - S^2)^{0,5}\}^{0,5} \quad \text{avec } N = 2S*(T_M - T_m) / T_M T_m \dots\dots\dots(9)$$

On peut alors calculer  $n(\lambda)$  à partir de  $T_M$  et  $T_m$ .

En ce qui concerne la précision des résultats, on peut faire les remarques suivantes :

- une erreur relative de 1% sur s conduit à une erreur relative de 0,5% sur n ;
- une erreur absolue de 1% sur  $T_M$  conduit à une erreur relative de 0,5% sur n dans la région de faible absorption mais de 1% dans la région d'absorption moyenne;

- une erreur absolue de 1% sur  $T_m$  donne une erreur relative de 1,5% sur  $n$  dans la région de faible absorption et 3% dans la région d'absorption moyenne;
- pour obtenir 1% de précision sur  $n$ ,  $T_M$  et  $T_m$  doivent être mesurés à 0,2% de précision absolue.

### Détermination de l'épaisseur

Soient  $n_1$  et  $n_2$  les indices de réfraction de la couche pour deux maximums adjacents correspondant aux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ . D'après l'équation (3), l'épaisseur de la couche est donnée par :

$$d = (\lambda_1 \lambda_2) / 2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1) \dots \dots \dots (10)$$

Comme règle générale, les deux derniers extremums du spectre ne doivent pas être utilisés pour le calcul de  $n$  et donc de  $d$ .

Soit  $d_1$  la valeur de  $d$  calculée à partir de l'équation (10), et  $n_1$  la valeur de l'indice calculée à partir de l'équation (9), ces valeurs peuvent être utilisées pour calculer  $m$  dans l'équation (3). Une plus grande précision peut être obtenue en prenant pour  $m$  les valeurs entières ou demi-entières exactes pour chaque valeur de  $\lambda$  et en calculant l'épaisseur  $d_2$  dans (3) en utilisant à nouveau les valeurs de  $n_1$ . On obtient une précision supérieure à 1%.

En utilisant les valeurs précises de  $m$  et  $d_2$ , l'indice de réfraction peut être recalculé pour chaque valeur de  $\lambda$ , toujours avec l'équation (3).

## Annexe B

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

#### Rappels concernant les bandes d'énergie dans les matériaux amorphes et cristallins

De nombreux auteurs se sont intéressés à décrire les fonctions de distribution des états d'énergie  $g(E)$  dans les bandes d'énergie [4,5]. Dans le cas de matériaux cristallins, l'énergie séparant la bande de valence de la bande de conduction est parfaitement définie par  $E_v$  et  $E_c$ . L'énergie  $(E_c - E_v)$  correspond à l'énergie de la bande interdite. L'allure des fonctions de distribution des états d'énergie est une parabole (figure 39).

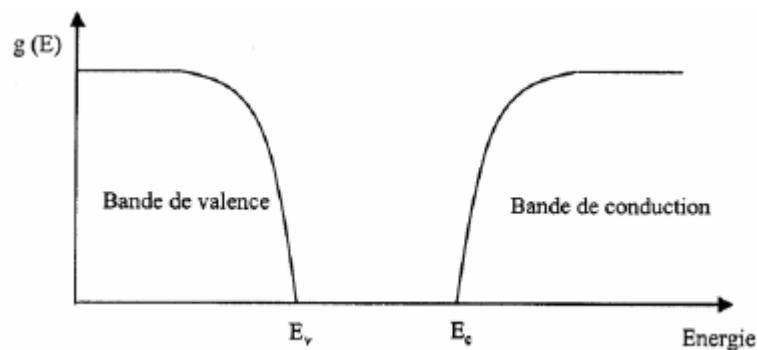
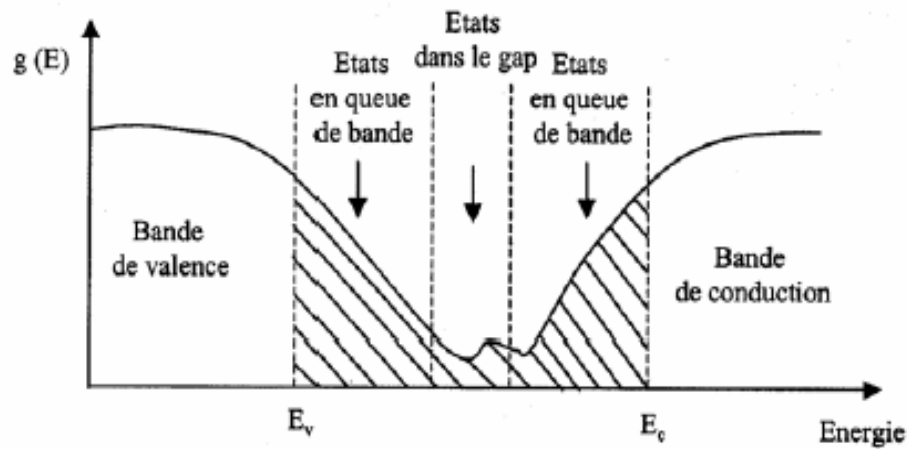


Figure 39. Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [6] pour un semiconducteur cristallin.

Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques, de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un « désordre ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par  $E_v$  et  $E_c$  peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à  $E_c$  et inférieures à  $E_v$ , se trouvent les états étendus (figure 40).

Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter. Nous définirons alors la notion de paramètre d'Urbach ( $E_U$ ) qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction.



**Figure 40. Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [7] : Empiètement des queues dans les bandes.**

La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Tauc [8], où  $E_g$  est relié au coefficient d'absorption  $\alpha$  par:

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g)$$

$A$  est une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe,

$E_g$  est le gap optique exprimé en eV,

$h\nu$  est l'énergie photonique en eV.

En traçant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ , on peut déterminer par extrapolation jusqu'à :

$$(\alpha h\nu)^2 = 0.$$

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [9] :

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp (h\nu/E_U)$$

En traçant  $\ln(\alpha)$  en fonction de  $(h\nu)$ , on peut accéder la valeur de  $E_U$ . A partir des représentations graphiques utilisant les valeurs du coefficient d'absorption  $\alpha$  on obtient les valeurs de gap optique et d'énergie d'Urbach.

## Références bibliographiques des annexes

- [1] Manificier J. C., Gasiot J., Fillard J. P., J. Phys. E 9, 1002 (1976).
- [2] Swanepoel R., J. Phys. E :Sci. Instrum., 16(1983), 1214.
- [3] J.C. Manificier, M. deMurcia, J.P. Fillard and L. Vicario: Thin Solid Films **41**, 127 (1977).
- [4] N. F. Mott, E. A. Davis Electronic Process in Non-cristalline Materials, Bristol, 1979.
- [5] W. E. Spear et P. G. Le Comber, Solid St. Comm., **17** (1975) 1193.
- [6] M. S. Aida, Elaboration et caractérisation des couches minces de silicium amorphe hydrogéné préparées par pulvérisation cathodique, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, Algérie 1994.
- [7] A. MOUSTAGHFIR, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate. Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France 2004.
- [8] J. Tauc, A. Menthe, J. Non-Cryst. Sol., **8-10** (1972) 569.
- [9] F. Urbach, Phys. Rev., **92** (1953) 1324.

## ABSTRACT

The present work deals with the deposition and characterization of ZnO thin films. Our main goal is the production of films with a suitable optoelectronic properties required for application as transparent electrodes.

In the first part we have realized a deposition system based on the Spray Pyrolysis technique. The choice motivation of this technique is its simplicity.

A set of ZnO samples were prepared by varying the deposition parameters such as: molarity of the precursor solution, substrate temperature in order to optimize the home made system. An attempt to prepare Al doped ZnO films is carried with the goal to enhance the electrical properties of the obtained films.

In the second part of this work, ZnO thin films were prepared by PVD technique namely the Rf magnetron sputtering. In this part an optimization of the deposition system is also carried through the study of the deposition parameters: applied power, gas pressure, oxygen ratio and the doping up on the structural, optical and electrical film characteristics.

## ملخص

هذا العمل يهتم بترسيب و تشخيص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك. الهدف من هذا العمل هو إثبات إمكانية الحصول على عينات رقيقة ذات خصائص كهربائية جيدة من أجل استعمالها كتماسات شفافة.

خلال الجزء الأول من هذا العمل قمنا بتركيب (صناعة) جهاز لترسيب هذه الشرائح بتقنية الرش البيروليزي (Spray Pyrolyse). اختيار هذه التقنية مبرر ببساطتها و سهولة تحضيرها. قمنا باستعمال هذا الجهاز لتحضير سلسلة من العينات مغيرين مختلف الوسائط مثل تركيز خليط المحلول السائل الابتدائي و درجة حرارة المسند و ذلك لضبط الشروط التي تؤدي إلى نتائج و خصائص جيدة للعينات من أجل تحسين الجهاز في الأخير قمنا بمحاولة تطعيم عينات أكسيد الزنك بذرات الألمنيوم من أجل تحسين خصائصها الكهربائية.

في الجزء الثاني من هذا العمل استعملنا تقنية ثانية ألا و هي تقنية الرش المهبطي بمفعول مغناطيسي. حيث قمنا بدراسة تأثير شروط الترسيب المتمثلة في الاستطاعة، ضغط الغاز، نسبة الأكسجين و التطعيم على الخصائص البنيوية، الضوئية و الكهربائية للعينات المرسبة.

## RESUME

Ce présent travail a pour objectif la déposition et la caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc en vue d'obtention des matériaux de bonnes propriétés optoélectrique requise pour leur utilisation entant qu'électrode transparente.

Dans la première partie de ce travail nous avons tout d'abord réalisé un système de dépôt par la technique Spray Pyrolyse. La motivation pour l'emploi de cette technique est sa simplicité et sa facilité d'élaboration. Des séries de film de ZnO ont été élaborés en variant la molarité de la solution précurseur, la température de substrat afin d'optimiser le système mis au point. Enfin une tentative de dopage de film ZnO avec l'aluminium a été adressée dans l'objectif d'améliorer les propriétés de transport de nos films.

Dans la deuxième partie de ce travail, des films ZnO ont été élaboré par une technique PVD en l'occurrence la pulvérisation RF magnétron. Cette partie est aussi axe à l'optimisation du système en étudiant l'influence des paramètres de dépôt tel que la puissance, la pression, le taux d'oxygène et le dopage sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films.