

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Et de la Recherche Scientifique
Université Mentouri - Constantine
Faculté des Sciences Exactes
Département de Physique

N° d'ordre :
Série :

Mémoire
Présenté Pour Obtenir Le Diplôme
de
Magister en Physique
Spécialité : Sciences des Matériaux
Option : Semi-conducteur

THÈME

**EFFETS DU DOPAGE SUR LES PROPRIÉTÉS
STRUCTURALES ET OPTIQUES DE FILMS MINCES
DE L'OXYDE DE ZINC**

Par : *M^{lle} Bourfaa Fouzia*

Devant le Jury :

<i>Président :</i>	<i>S. CHEKROUD</i>	<i>Prof.</i>	<i>Univ. Constantine</i>
<i>Rapporteur :</i>	<i>M. MAHTALI</i>	<i>M.C.A</i>	<i>Univ. Constantine</i>
<i>Examineurs :</i>	<i>Z. OULI</i>	<i>Prof.</i>	<i>Univ. Constantine</i>
	<i>E-H. BOUDJEMA</i>	<i>M.C.A</i>	<i>Univ. Constantine</i>

Soutenu le : 21 /06 /2012

Remerciements

Le travail faisant l'objet de ce mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire Couches Minces et Interfaces.

Mes remerciements vont en premier lieu à Allah le tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données durant toutes ces longues années.

Je remercie sincèrement Monsieur le Professeur Abedrahmane BOUABELLOU, le directeur de Laboratoire, de m'avoir accueilli dans cette unité.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Mohamed MAHTALI, Maître de conférences à l'université Mentouri de Constantine, avec qui j'ai eu le grand plaisir de travailler tout au long de ce Mémoire. Je lui adresse ma gratitude pour sa disponibilité, les conseils, l'encouragement, la patience et l'amabilité dont il a fait preuve tout au long de notre collaboration. Je le remercie de m'avoir laissé la liberté d'aborder mon sujet de recherche et de développer ainsi mon sens de l'autonomie.

Je remercie tout particulièrement Monsieur Saïd CHEKROUD, Professeur à l'université Mentouri de Constantine de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Mes plus sincères remerciements vont également à Monsieur Zineddine OUILI, Professeur à l'université Mentouri de Constantine, pour avoir accepté de juger ce travail en tant que membre du jury pour l'intérêt et le temps qu'il a bien voulu consacrer à l'examen de ce travail.

Que Monsieur El-Harbi BOUDJEMA, Maître de Conférence à l'université Mentouri de Constantine, trouve ici l'expression de ma gratitude d'avoir accepté de participer à ce jury.

J'adresse aussi mes chaleureux remerciements aux Professeurs Nadir ATTAF et Salah AIDA du Laboratoire Couches Minces pour leurs aides précieuses à la réalisation des spectres de spectroscopie UV-Visible et les mesures électriques.

Mes remerciements vont également à Monsieur Omar KHALFALLAH, Professeur à l'université Mentouri, d'avoir bien voulu permettre la réalisation des micrographies sur le microscope électronique à balayage.

Je voudrais remercier l'ensemble des personnes du département d'Optique et de Mécanique de précision de l'université Ferhat ABASS de Sétif pour les analyses AFM.

Enfin, à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire, à toute ma famille, et plus particulièrement à mes parents, j'exprime ma profonde reconnaissance pour le soutien qu'ils m'ont apporté en toute circonstance. Qu'ils trouvent dans ce travail le témoignage de mon affection.

*Je dédie cette thèse
à Mes Parents,
à Ma Famille,
et à Mes Amis.*

SOMMAIRE

SOMMAIRE

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

Chapitre I : Les propriétés physiques du l'oxyde de zinc et le dopage de l'oxyde de zinc

I. Synthèse bibliographique des propriétés de ZnO	3
I.1 Propriétés cristallographiques	3
I.2 Structure électronique de bande	8
I.3 Propriétés électrique du ZnO	9
I.4 Différents types de défauts dans le ZnO.....	11
I.4 Propriétés optiques de ZnO.....	13
I.5 Le dopage des semi-conducteurs.....	15
I.5.1 Conduction dans les semi-conducteurs.....	15
I.5.2 Dopage de type N et de type P	15
I.5.3 Atomes donneurs et accepteurs.....	17
I.5.4 Modification de la structure en bandes d'énergie.....	18
I.5.5 Dopage de ZnO.....	19
I.5.5.1. Dopage de type n du ZnO.....	19
I.5.5.2. Dopage de type p du ZnO.....	19
I.6. Intérêts des applications de ZnO.....	20
I.6.1. Application aux photopiles solaires.....	20
I.6.2 Autres applications.....	21

Chapitre II : Les couches minces : Cas du ZnO

II.1. Généralités sur les couches minces.....	23
II.1.1. Définition d'une couche mince.....	23
II.1.2. Principe de dépôt de couches minces.....	24
II.1.3. Intérêt et caractéristiques des couches minces.....	24
II.1.4. Mécanisme de formation d'une couche mince.....	25
II.2. Applications des couches minces.....	28
II.3. Les étapes pour déposer une couche mince	30
II.3.1. La source.....	30

II.3.2. Le transport.....	31
II.3.3. Le dépôt.....	31
II.3.4. L'analyse.....	32
II.4. Les techniques de déposition des couches minces.....	32
II.4.1 Méthodes physiques.....	34
II.4.1.1. Dépôts physiques en phase vapeur.....	34
II.4.1.1. La pulvérisation cathodique.....	34
II.4.1.2. Dépôt par évaporation.....	36
II.4.1. L'Epitaxie par Jets Moléculaires.....	36
II.4.1. Ablation laser.....	38
II.4.2. Méthodes chimiques.....	39
II.4.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur.....	39
II.4.2.2 Voie sol-gel.....	40
II.4.2.3 Méthode de spray ultrasonique.....	43
II.4.2.3.1 Principe général du procédé spray.....	43
II.4.2.3.2. Solution de dépôt (source).....	44
II.4.2.3.3. Génération des gouttelettes (transport).....	45
II.4.2.3.4. Réaction chimique sur le substrat (dépôt).....	45
II.5. Principe du procédé Spray ultrasonique dans le cas de ZnO.....	46
II.5.1. Mécanisme de croissance des couches minces.....	46
II.5.1.1. La nucléation.....	46
II.5.1.2. La coalescence.....	47
II.5.1.3. La croissance.....	48
II.5.2 Energie de surface, modes de croissance.....	48
II.6 Les oxydes transparents conducteurs (TCO).....	49

Chapitre III : Techniques et procédures expérimentales

III. 1 Élaboration et dépôt des couches minces de ZnO non dopé et dopage.....	52
III.1.1 Choix d'une technique de dépôt de couches minces.....	52

III.1.2	La technique de spray ultrasonique.....	52
III.1.2.1	Montage utilisé.....	52
III.1.2.2	Elément du montage.....	53
III.1.2.3	Les solutions utilisées.....	53
III.2	Procédure expérimentale.....	54
III.2.1	Choix du substrat de dépôt.....	54
III.2.1.1	Nettoyage des substrats.....	54
III.2.1.2	Procédé de nettoyage.....	54
III.2.2	Préparation des solutions.....	55
III.2.2.1	L'acétate de zinc.....	55
III.2.2.2	Propriétés physiques de l'acétate de zinc.....	56
III.2.2.3	La source de dopage.....	56
III.2.2.4	Conditions expérimentales.....	57
III.2.3	Déposition des couches.....	57
III.2.4	Les paramètres modulables.....	58
III.3	Techniques expérimentales.....	58
III.3.1	Caractérisation structurale.....	58
III.3.1.1	Diffraction de rayon X.....	58
III.3.1.2	La taille des grains.....	60
III.3.1.3	Microscopie à force atomique (AFM).....	61
III.3.1.4	Microscope électronique à balayage (MEB).....	62
III.3.2	Caractérisation optique.....	63
III.3.2.1	Mesure de la transmittance.....	63
III.3.2.1.1	La spectroscopie UV-visible.....	64
III.3.2.1.2	Les spectres de transmittance.....	64
III.3.2.1.3	Epaisseur de la couche.....	66
III.3.2.2	Les spectres d'absorption.....	67
III.3.2.3	Détermination de la largeur de queue de bande.....	68
III.3.2.4	Détermination du seuil d'absorption optique.....	68
III.3.3	L'ellipsométrie spectroscopique.....	69

III.3.4	Caractérisation électrique.....	73
III.3.4.1	La technique des deux pointes.....	73
III.3.4.2	Mesure de la conductivité.....	74

Chapitre IV : Résultats et Discussions

IV. 1	Caractérisation structurale.....	76
IV. 1.1	Diffraction X.....	76
IV. 1.1.1	Spectre de Diffraction X.....	76
IV. 1.1.2	Mesure de la taille des grains.....	81
IV. 1.2	Observation au MEB.....	84
IV. 1.3	Observation au microscope à force atomique (AFM)	88
IV. 2	Caractérisation optique.....	94
IV. 2.1	Spéctroscopie UV-Visible.....	94
IV. 2.1.1	Spectre de transmittance.....	95
IV. 2.2	Mesures du gap.....	98
IV. 2.3	Mesures de l'indice de réfraction.....	101
IV. 3	Caractérisation électrique : méthode des deux points.....	102
	Conclusion générale.....	105

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

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

De même, dans le domaine des couches minces, grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques exceptionnelles [1], l'oxyde de zinc trouve de nombreuses applications. Il occupe une place prépondérante dans l'industrie électronique. Ainsi, en raison de leurs propriétés piézo-électriques, les films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [2], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [3]. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites afin d'utiliser ce composants dans des dispositifs à onde acoustique de surface ; ceci en raison du coefficient de couplage électromécanique élevé de ce matériau [4].

Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [5]. Certains auteurs [6] ont montré que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine. Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles [7,8]. Ozeroy et al. [9] indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. D'autres travaux [10] ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques. Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques [11].

On peut citer les avantages principaux de ZnO et ce sont les suivants :

- Effet piézoélectrique élevé ($e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$, parmi le plus haut de tous les semi-conducteurs).
- Conductivité thermique élevée de $0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (comparés à 0.5 pour la GaAs).
- La plus grande énergie de liaison d'excitons des semi-conducteurs 60 meV (émission Légère stimulée excitonique jusqu'à 550K).
- La mobilité de dérive qui sature à des champs plus élevés que ceux de GaN (attractant pour les dispositifs à haute fréquence).
- Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350nm.
- Module de cisaillement très grand $\sim 45.5 \text{ Gpa}$ (indique la stabilité de cristal), par exemples : 18.35 pour ZnSe, 32.60 pour la GaAs, 51.37 pour le silicium.

Ce mémoire de magister est subdivisé en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous commençons par l'étude bibliographique générale et la description du matériau étudié dans son aspect fondamental, à savoir les structures du réseau cristallin, la structure de bandes électroniques, et les caractéristiques optiques générales et le dopage de l'oxyde de zinc.

Le deuxième chapitre décrit une étude bibliographique succincte sur les couches minces d'une manière générale (et sur celle de l'oxyde de zinc en particulier) et les principales méthodes les plus connues utilisées pour élaborer des couches minces de ce travail de thèse.

Le troisième chapitre est consacré d'une part aux conditions de dépôt utilisé pour la préparation des échantillons ZnO et AZO. D'autre part les techniques de caractérisation utilisées pour mesurer les différentes propriétés des couches minces d'AZO.

Le quatrième chapitre présente les résultats de caractérisations obtenus et des discussions portant sur ces résultats observés lors de cette étude.

Enfin, nous présentons une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats d'analyse expérimentale obtenus.

CHAPITRE I

Chapitre I

Les propriétés physiques de L'oxyde de zinc et le dopage de l'oxyde de zinc

I. Synthèse bibliographique des propriétés de ZnO :

L'oxyde de zinc de symbole ZnO possède des propriétés électromécaniques très intéressantes, ce qui lui permet d'être utilisé, à grande échelle, comme conducteur transparent dans les dispositifs acoustiques et dans les lignes à retard micro-ondes. En raison de son faible coût, des recherches approfondies ont été menées sur ZnO [12-14].

I.1. Propriétés cristallographiques :

I.1.1. Structure cristalline :

L'oxyde de zinc qui fait partie des semi-conducteurs II-VI cristallise dans la structure zinc blende ou wurtzite. Il peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Plus généralement, Il se présente sous forme de minéral [15]. Le **Tab I.1** illustre quelques propriétés générales de ZnO à structure hexagonale.

Propriété	Valeur
Paramètres de maille à 300 K :	
a_0	0,32495 nm
c_0	0,52069nm
c_0/a_0	1,602 (1,633 pour la structure hexagonale idéale)
Masse volumique	5,606 g cm ⁻³
Phase stable à 300 K	Wurtzite
Point de fusion	1975 °C
Conductivité thermique	1-1,2 W m ⁻¹ K ⁻¹
coefficient d'expansion linéaire (/°C)	$a_0 : 6,5 \cdot 10^{-6}$ $c_0 : 3,0 \cdot 10^{-6}$
Constante diélectrique statique	8,656
Indice de réfraction	2,008-2,029
Energie de la bande interdite (gap)	3,4 eV (direct)
Concentration de porteurs intrinsèques	$< 10^6$ cm ⁻³
Energie de liaison des excitons	60 meV
Masse effective de l'électron	0,24
Mobilité Hall de l'électron à 300 K pour une conductivité de type n faible	200 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
Masse effective du trou	0,59
Mobilité Hall du trou à 300 K pour une conductivité de type p faible	5-50 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹

Tab I.1 : Quelques propriétés générales de ZnO.

Du point de vue cristallographique le ZnO peut exister selon les conditions d'élaboration, sous trois types de structures différentes (**Fig. I.1**). Le premier est la structure hexagonale stable dans les conditions normales, la seconde est la structure cubique, qui est instable et qui apparaît sous des pressions élevées [16], la troisième c'est la structure Rock-Salt qui apparaît sous des

pressions très élevées. C'est pour ces raisons qu'on va s'intéresser aux deux premières structures seulement car elles possèdent des énergies de formation très voisines.

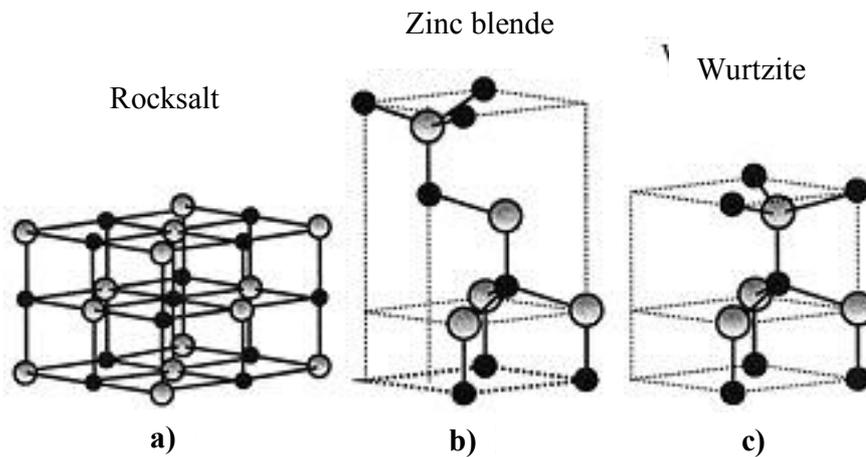


Fig. I.1 : Représentation les structures de ZnO : a) cubique rocksalt, b) cubique zinc blende et c) hexagonal wurtzite.

De plus, ZnO cristallise selon la structure la plus stable ; c'est-à-dire la structure wurtzite ; dans laquelle les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact [17,18], et où les atomes de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (figure I.1). En fait l'environnement de chaque ion n'est pas une symétrie exactement tétraédrique. Le phénomène de la piézoélectricité du ZnO apparaît lorsque la distance entre les proches voisins dans la direction C est plus petite que pour les autres voisins.

La maille prismatique est constituée de 4 atomes dont les coordonnées sont :

$$\text{O}^{2-} : (0; 0; 0); (2/3; 1/3; 1/2) \quad \text{et} \quad \text{Zn}^{2+} : (0; 0; 3/8); (2/3; 1/3; 7/8).$$

La **Fig. I.2** montre la répartition des atomes de Zn et de O pour former la structure cristallographique Wurtzite de ZnO :

- Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène et vice-versa. On dit que le nombre de coordination est de 4 : 4.

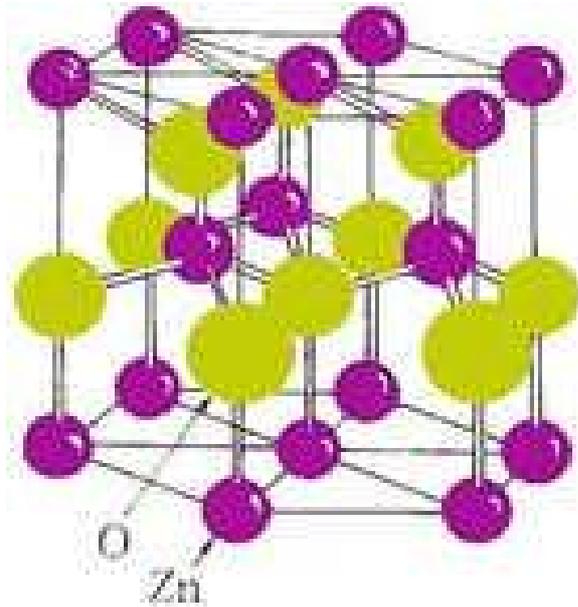


Fig. I.2: La structure cristallographique du ZnO (wurtzite) [19].

- La maille hexagonale de la structure Wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau a , c et μ ; a étant le côté d'un losange constituant la base, c le côté parallèle à l'axe oz et μ est une coordonnée intérieure le long de cet axe. Ces constantes déterminent la position relative des sous-réseaux de l'anion O^{2-} et du cation Zn^{2+} . La coordonnée μ est définie par la relation suivante :

$$\mu = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2}$$

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

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

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

$$0,225 < R_a/R_c < 0,414$$

Où R_a et R_c désignent respectivement le rayon de l'anion et celui du cation. L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

- pour une structure hexagonale compacte (H.C.), on a :

$$R_a + R_c = \frac{3}{8} c$$

avec

$$c/a = 2 \text{ racine de } 2/3$$

et

$$2R_a < a$$

- Comme la structure H.C dérive de la structure cubique à face centrée (C.F.C.) de la blende, on a aussi :

$$R_a / R_c < 0,414$$

On dit que la formule de coordinence est : L'empilement de la structure Wurtzite est AaBbA de plans Zn et O successivement.

L'oxyde de zinc appartient au groupe spatial P 6 3mc [16,32] il possède :

- un réseau primitif
- un axe hélicoïdal 6₃ d'ordre 6, parallèle à l'axe [0001], constitué d'une rotation de $\pi/3$ autour de l'axe c plus une translation de $1/2$ c.
- un miroir plan de type (0 1 -1 0) perpendiculaire à l'axe [0 1 -1 0], et parallèle au plan formé par les axes a et c.
- un plan de glissement c perpendiculaire à l'axe [01-1 0] et parallèle au plan (0 1 -1 0), qui est la combinaison d'un miroir plan m et une translation de $1/2$ c.

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

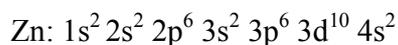
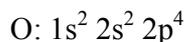
Dans le **Tab I.2**, on présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [20], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide [21].

Réseau		Hexagonal Wurtzite
Paramètre de maille		$a = 3,2499 \text{ \AA}$ $c = 5,2060 \text{ \AA}$ $c/a = 1,6019$
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} , (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c $d = 1,96 \text{ \AA}$ Pour les trois autres $d = 1,98 \text{ \AA}$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente Liaison ionique	$Zn \text{ neutre} = 1,31 \text{ \AA}$ $O \text{ neutre} = 0,66 \text{ \AA}$ $Zn^{2+} = 0,60 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		$Zn^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$

Tab I.2 : Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO

I.2. Structure électronique de bande :

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



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur ZnO.

L'observation de la **Fig. I.3** montre que le ZnO est un semi conducteur à gap direct [22], le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ de la zone de Brillouin. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.3 eV, ce qui permet au ZnO d'avoir des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction, et aussi d'avoir des transitions radiatives.

créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [28] ; soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F-, Cl-).

Il est intéressant de noter que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn [29].

En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/cm³), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10^{-4} Ω cm) [28].

En général, la grande conductivité des couches d'oxydes pures est due à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stoechiométrie (ou défauts dans la structure). La déviation à la stoechiométrie est peut être due aux lacunes d'anions [30] ou à un excès de cations en position interstitielle [31]. La nature exacte des défauts de structure dans la plupart des cas est encore incertaine. La réaction de formation de ZnO stœchiométrique est la suivante [32] :



Dernièrement, la conductivité de type p a été obtenue par Wyckoff [33], ce qui était impossible avant.

Les propriétés électriques de ZnO ont été étudiées depuis longtemps ce qui lui permis d'avoir un très vaste domaine d'utilisation, mais les faibles valeurs de la mobilité des porteurs ne lui permettent pas une quelconque compétition dans le domaine des composants électriques. Cependant ce problème est résolu maintenant avec l'utilisation de la méthode SVP (Seeded Vapor Phase) dans la préparation des monocristaux de ZnO par Eagle-Picher, où des mobilités de l'ordre de 200 cm²/V.s à 300 K ont été remarquées [34].

Les propriétés électriques des cristaux de ZnO surtout les cristaux non dopés dépendent fortement de la méthode et des conditions thermodynamiques de croissance de ces cristaux

[35,36]. L'effet de la non stoechiométrie sur les propriétés électriques de ZnO a été étudié par plusieurs auteurs dont Majumder et al [37].

De nombreuses études ont montré qu'un traitement thermique adéquat après la croissance des cristaux de ZnO (recuit à haute température) peut changer considérablement les propriétés électriques des cristaux. Par exemple il a été remarqué que pour des cristaux de ZnO présentant une haute résistivité et avec une grande concentration des porteurs de charge [38, 39,40], cependant un traitement sous air ou sous oxygène donne un effet opposé pour des cristaux de faible résistivité [41,42].

I.4 Différents types de défauts dans le ZnO :

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

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

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

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

Tab I.3 : Quelques propriétés électriques de ZnO

ZnO possède des propriétés piézoélectriques dues à sa symétrie axiale, La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure).

Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Srikan et Clarke [43] annoncent que le gap d'énergie du ZnO à la température ambiante est de 3,3 eV, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3,15 eV explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement 3,2 eV) est souvent rapportée.

Ainsi, le gap du ZnO, à température ambiante, est compris entre 3,2 et 3,3 eV.

Une conductivité élevée ($> 5.10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [44].

Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 $\text{cm}^2/\text{V.s}$. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de $\sim 200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$. La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aoki et al. en 2001 [45].

I.4 Propriétés optiques de ZnO :

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau. Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau est qualifié de diélectrique. Le cas échéant, le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption inter-bandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction.

Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite.

Par ailleurs, l'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2,0 [46]. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1,7 et 2,2 suivant les auteurs [47,48]. L'amélioration de la stoechiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [49,50].

De même, sous l'effet d'un champ électromagnétique intense, d'une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite (dans notre cas supérieure à 3,37 eV), l'oxyde de zinc émet des photons, c'est ce qu'on appelle la photoluminescence. En pratique différentes émissions (bandes de luminescence) peuvent être observées en fonction des méthodes d'élaboration et de traitement. Dans les couches minces de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds (niveaux virtuels entre la bande de conduction et la bande de valence), tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [51].

Constante diélectrique	$\epsilon_{//} = 8,7$ $\epsilon_{\perp} = 7,8$
Coefficient d'absorption	10^4 cm^{-1}
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	> 90%

Tab I.4. Quelques propriétés optiques de ZnO.

I.5 Le dopage des semi-conducteurs

I.5.1 Conduction dans les semi-conducteurs :

Un semi-conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières : d'une part, la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes ; d'autre part, la bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal [52].

Ces deux bandes sont séparées par un gap, une bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure telle que, l'absorption d'un photon. La bande interdite correspond à une barrière d'énergie, dont l'ordre de grandeur est l'électron-volt. Les électrons présents dans la bande de conduction permettent la conduction du courant. La conduction du courant peut être considérée de façon tout à fait équivalente en termes de trous d'électron se déplaçant dans la bande de valence. La densité d'électrons (concentration par unité de volume) est notée n , celle des trous p .

Dans un semi-conducteur intrinsèque, ou pur, il n'y a aucun atome dopant. Tous les électrons présents dans la bande de conduction proviennent donc de la bande de valence. Il y a donc autant d'électrons que de trous : $n = p = n_i$; n_i est la concentration intrinsèque. Tout dopage sert à modifier cet équilibre entre les électrons et les trous, pour favoriser la conduction électrique par l'un des deux types de porteurs.

On a toujours la loi d'action de masse:

$$p \cdot n = n_i^2 \quad (\text{I-11})$$

I.5.2 Dopage de type N et de type P :

Il existe deux types de dopage :

- Le dopage de type N : Les semi-conducteurs de type N sont appelés semi-conducteurs extrinsèques. Le but d'un dopage N est de produire un excès d'électrons porteurs dans le semi-conducteur. Afin de comprendre comment un tel dopage s'effectue, considérons le cas du silicium (Si). Les atomes de Si ont quatre électrons de valence, chacun étant lié à un atome Si voisin par une liaison covalente. Si un atome ayant cinq électrons de valence,

- comme ceux du groupe V (VA) de la table périodique (par exemple, le phosphore (P), l'arsenic (As) ou l'antimoine (Sb)), est incorporé dans le réseau cristallin, alors cet atome présentera quatre liaisons covalentes et un électron libre. Cet électron, qui n'est pas un électron de liaison, n'est que faiblement lié à l'atome et peut être facilement excité vers la bande de conduction. Aux températures ordinaires, quasiment tous ces électrons le sont. Comme l'excitation de ces électrons ne conduit pas à la formation de trous dans ce genre de matériau, le nombre d'électrons dépasse de loin le nombre de trous. Les électrons sont des porteurs majoritaires et les trous des porteurs minoritaires. Et parce que les atomes à cinq électrons ont un électron supplémentaire à « donner », ils sont appelés atomes donneurs. Les matériaux ainsi formés sont appelés semi-conducteurs de type N parce qu'ils contiennent un excès d'électrons négativement chargés.
- Le dopage de type P : Les semi-conducteurs de type P sont également des semi-conducteurs extrinsèques. Le but d'un dopage P est de créer un excès de trous. Dans ce cas, un atome trivalent, généralement un atome de Bore, est substitué à un atome de silicium dans le réseau cristallin. En conséquence, il manque un électron pour l'une des quatre liaisons covalentes des atomes de silicium adjacents, et l'atome peut accepter un électron pour compléter cette quatrième liaison, formant ainsi un trou. Quand le dopage est suffisant, le nombre de trous dépasse de loin le nombre d'électrons. Les trous sont alors des porteurs majoritaires et les électrons des porteurs minoritaires sont appelés accepteurs.
 - Le dopage de type N, qui consiste à produire un excès d'électrons, qui sont négativement chargés ;
 - Le dopage de type P, qui consiste à produire une carence en électrons, donc un excès de trous, considérés comme positivement chargés.

Les schémas suivants présentent des exemples de dopage du Silicium respectivement par du Phosphore (dopage N) et du Bore (dopage P). Dans le cas du Phosphore (à gauche), un électron supplémentaire est amené. Dans le cas du Bore (à droite), il manque un électron ; c'est donc un trou d'électron qui est amené.



Fig. I.4 : Dopage du silicium par du Phosphore (N) et du Bore (P).

I.5.3 Atomes donneurs et accepteurs :

L'atome d'impureté provoque des effets qui dépendent de la colonne qu'il occupe dans la classification périodique de Mendeleïev, par rapport à la colonne de l'atome qu'il remplace.

- Si l'atome dopant appartient à la même colonne que l'atome qu'il remplace, ils sont isovalents (ou isoélectriques). Les électrons de valence de l'atome d'impureté remplacent exactement les électrons de l'atome initial. Les propriétés de conduction électrique du matériau ne sont pas modifiées.
- Si l'atome dopant appartient à la colonne précédente, il manque alors un électron périphérique pour rétablir l'ensemble des liaisons covalentes initiales. Il apparaît alors une carence en électron, autrement dit un trou. L'atome inséré est dit accepteur (d'électron), car il est capable de recevoir un électron supplémentaire, provenant de la bande de valence. C'est un dopage P.
- Si l'atome dopant appartient à la colonne suivante, il possède un électron supplémentaire par rapport à l'atome initial. Les liaisons covalentes initiales sont restaurées, mais un des électrons n'est pas utilisé dans ces liaisons. Il est donc sur un état libre du système. L'atome inséré est dit donneur (d'électron). C'est un dopage N.

Un même atome dopant peut être à la fois donneur et accepteur : il est alors dit amphotère. C'est par exemple le cas du Silicium (Si, colonne IV), qui est un dopant de l'Arséniure de gallium (AsGa) : si le Si se met en substitution d'un atome de Gallium (colonne III), il est donneur d'électron. S'il est en substitution d'un atome d'Arsenic (colonne V), il est accepteur. Si l'énergie d'ionisation ΔE est inférieure à l'énergie thermique ambiante kT (où k est la constante de Boltzmann et T la température), alors les atomes d'impuretés sont ionisés à température ambiante.

I.5.4 Modification de la structure en bandes d'énergie :

Le dopage provoque l'apparition de nouveaux niveaux accepteurs et donneurs d'électrons dans la structure de bande du matériau dopé. Ces niveaux apparaissent dans le gap, entre la bande de conduction et la bande de valence. Lors d'un dopage N (schéma de gauche), l'introduction d'atomes donneurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé juste sous la bande de conduction. Ainsi, l'énergie nécessaire pour que les électrons passent dans la bande de conduction est bien plus facilement atteinte que dans un semi-conducteur intrinsèque. Lors d'un dopage P (schéma de droite), l'introduction d'atomes accepteurs d'électrons entraîne, de manière analogue, l'apparition d'un pseudo niveau situé au-dessus de la bande de valence. L'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence.

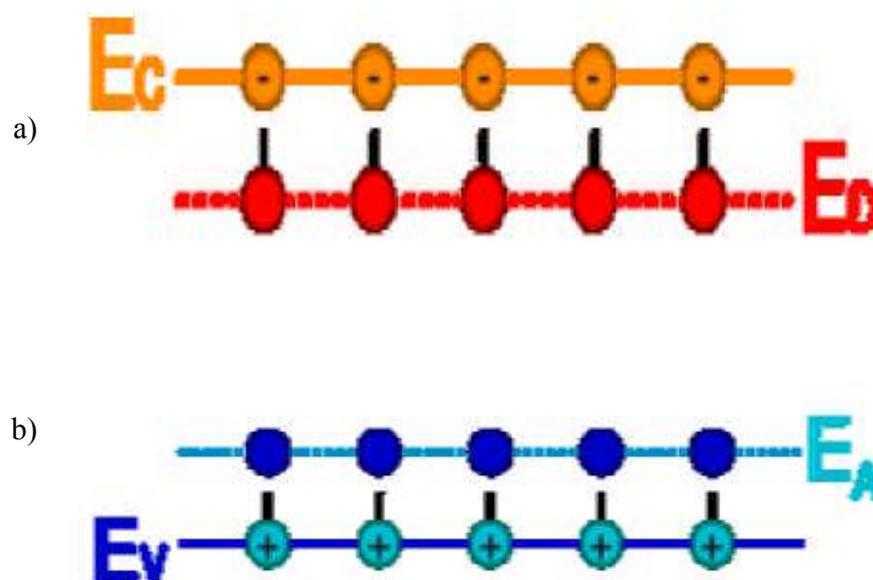


Fig. I.5 (a) Dopage de type n, (b) Dopage de type p.

I.5.5 Dopage de ZnO :

I.5.5.1. Dopage de type n du ZnO :

Il y a deux groupes de dopants de type n :

- Éléments du groupe III: Al, Ga, In
 - En substitution sur les sites Zn.
 - Conductivité élevée ex : $6.2 \cdot 10^{-4} \text{ (cm)}^{-1}$
- Éléments du groupe VII : Cl, I
 - En substitution sur les sites O.

I.5.5.2. Dopage de type p du ZnO :

Là aussi, Il y a essentiellement deux groupes de dopants de type p :

- Éléments du groupe I : Li, Na, K, Cu, Ag.
 - Lacunes des sites Zn (pb solubilité faible, niveau profond dans le gap, pb en interstitiel : donneurs)
- Éléments du groupe V : N, P, As
 - Lacunes en site O (faible contribution à la conduction p).
- L'approche Azote (N) est la plus prometteuse.
 - N_2 , N_2O , NH_3 , Zn_3N_2 .

Le dopage p du ZnO est un challenge important et une des clefs du développement des composants en ZnO.

Non intentionnellement dopé le ZnO est un semiconducteur de type n.

Type n :

- Zn en site O.
- Zn_i en site interstitiel.
- Lacune O, V_o .
- Présence de H

En général les semiconducteurs ZnO, GaN, ZnS, ZnSe sont aisément dopés n et très difficilement p. (sauf pour ZnTe) [53].

I.6. Intérêts des applications de ZnO

I.6.1. Application aux photopiles solaires

Les progrès réalisés durant les dernières années dans la filière des photopiles solaires en couches minces à base de ZnO sont remarquables.

Cette cellule solaire est composée d'un empilement des couches déposées suivant l'ordre suivant : Une électrode transparente et conductrice d'I.T.O (oxyde d'indium dopé étain) est déposée sur une lame de pyrex est utilisée comme contact arrière. Ensuite une couche d'oxyde de zinc " ZnO " non dopée ou dopée à l'Al ou à l'In est déposée sur la couche d'I.T.O. Pour former la jonction, on dépose le CuInSe₂ en deux étapes :

- Une première couche R1 de grande résistivité ($\rho = 10 \text{ K}\Omega \text{ cm}$; $e = 1 \text{ à } 1.5 \text{ }\mu\text{m}$) formant l'hétérojonction avec le CdS mince.
- Une deuxième couche de faible résistivité ($\rho = 10^{-1} \Omega \text{ cm}$; $e = 0.8 \text{ à } 1 \text{ }\mu\text{m}$) permettant la prise de contact et jouant le rôle de miroir pour les porteurs minoritaires [19]

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

- ZnO transmet les photons dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 520 nm et 380 nm jusqu'au CuInSe₂ alors que normalement ils sont absorbés dans le CdS épais.
- ZnO réduit les pertes par réflexion au delà du spectre visible.

Plusieurs facteurs limitent le photocourant et notamment :

- les réflexions optiques
- l'absorption optique non désirée dans la couche frontale
- l'absorption optique incomplète dans la couche absorbante
- la collecte incomplète des porteurs minoritaires

I.6.2 Autres applications

Depuis plusieurs années, un effort de recherche important a été développé dans les domaines des applications des semi-conducteurs à large bande interdite tel que le ZnO en optoélectroniques. Les principaux objectifs sont la réalisation de détecteurs ultraviolets UV et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. Cependant, l'enjeu du développement des émetteurs bleus est considérable puisque l'émission bleue est le dernier élément nécessaire en émetteur solide à la reconstitution de la lumière blanche. Les films de ZnO peuvent alors trouver des applications dans les affiches couleurs sur écrans plats. D'autres part, le développement de laser bleus et UV permet de réduire le diamètre de focalisation du faisceau émis, et donc, la mise au point de tête de lecteurs capables de lire des données stockées en grande densité.

CHAPITRE II

Chapitre II

Les couches minces : Cas du ZnO

Dans ce chapitre nous allons exposer une étude bibliographique succincte sur les couches minces d'une manière générale et sur celle de l'oxyde de zinc en particulier. En présentant ses propriétés cristallographiques, optiques, électriques et chimiques, nous montrons que l'oxyde de zinc, en raison de ses propriétés remarquables, a une multitude d'applications.

II.1. Généralités sur les couches minces

II.1.1. Définition d'une couche mince

Par principe, la couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une de ses dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime de l'ordre de l'Angstrom et que cette faible distance entre les deux interfaces, entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques de ce matériau [54].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement, avec raison, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bi-dimensionnalité sera important, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépasse un certain seuil, l'effet d'épaisseur devient minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

II.1.2. Principe de dépôt de couches minces

Pour former une couche mince sur une surface solide (substrat) les particules du matériau du revêtement doivent traverser un milieu conducteur jusqu'à un contact intime avec le substrat. A l'arriver du substrat une fraction de la particule de revêtement adhère (grâce aux forces de Van der Waals) ou réagissent chimiquement avec le substrat. Les particules peuvent être des atomes, molécules, ions ou fragment de molécules ionisées. Le milieu de transport peut être solide, liquide, gaz, ou le vide :

- solide : dans cette situation, le substrat est en contact avec le solide, seules les particules qui diffusent du solide vers le substrat forment une couche. Souvent, il est très difficile d'obtenir des films minces par contact entre solides exemple : la diffusion de l'oxygène de la silice pour former une couche mince SiO_2 sur un substrat de silicium.
- milieu liquide : il est facilement utilisable que le premier cas, car le matériau est plus versatile dans cet état (épitaxie en phase liquide, et électrochimique, sol gel).
- gaz ou vide : c'est du dépôt de type CVD où la différence entre le milieu gazeux et le vide est le libre parcours moyen des particules. Il n'existe pas une méthode standard de dépôt de couche mince qui peut être utilisée dans différentes situations. La préparation de substrat est souvent une étape très importante pour les dépôts de couche mince afin d'obtenir une bonne adhésion.

II.1.3. Intérêt et caractéristiques des couches minces

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

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, c'est qu'elle est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même s'il arrive parfois que l'on sépare le film mince dudit support).

En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée.

Ainsi, une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur, pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante:

Une couche mince est anisotrope par construction. En pratique, on peut distinguer deux grandes familles de méthodes d'élaboration de couches minces, celles qui font appel à un gaz porteur pour déplacer le matériau à déposer d'un récipient au substrat et qui s'apparentent aux techniques de diffusion utilisées dans la fabrication des composants actifs, et celles qui impliquent un environnement à pression très réduite et dans lesquelles le matériau à déposer sera véhiculé grâce à une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique [55].

II.1.4. Mécanisme de formation d'une couche mince :

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance. Les séquences de croissance se décomposent comme suit [56]:

- Les espèces, au moment de l'impact sur le substrat, perdent leur composante de vitesse de déplacement et sont absorbées physiquement sur la surface du substrat.
- Initialement, les espèces absorbées ne sont pas en équilibre thermodynamique avec le substrat, et se déplacent donc sur sa surface. Pendant ces déplacements, et lorsqu'elles arrivent dans des sites favorables, elles créent des amas (clusters) qui iront en se développant.
- Ces amas, que l'on appelle îlots ou noyaux, sont thermo-dynamiquement instables et tendent naturellement à « désorber ». Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les uns avec les autres, ils se développent. Lorsqu'ils atteignent une certaine taille, les îlots deviennent thermo-dynamiquement stables. On dit que le seuil de nucléation a été franchi.

- Cette étape, de formation d'îlots stables, chimisorbés, et d'une dimension suffisante, s'appelle la « nucléation ».

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

- L'étape suivante dans le processus de formation de la couche mince s'appelle la « coalescence ».

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

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

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

- Du type îles (appelé Volmer-Weber).
- Du type couche (appelé Frank-van der Merwe).

- Du type mixte (appelé Stranski-Krastanov).

La **Fig. II.1**, présente les trois types de formation d'une couche mince. En fait, dans la quasi-totalité des cas pratiques, la croissance de la couche se fait par formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue. Sauf dans les cas de conditions spéciales de dépôts (température du substrat, nature et énergie des espèces incidentes, nature chimique du substrat, caractéristiques du gaz ambiant,...), les orientations cristallographiques et les détails topographiques des îlots sont distribués d'une façon aléatoire. Ceci signifie que, lorsque ces îlots vont se rencontrer au cours du processus de croissance, des joints de grains et des défauts et dislocations diverses vont être inclus dans la couche à la suite des désaccords de configuration géométrique et d'orientation cristallographique [57].

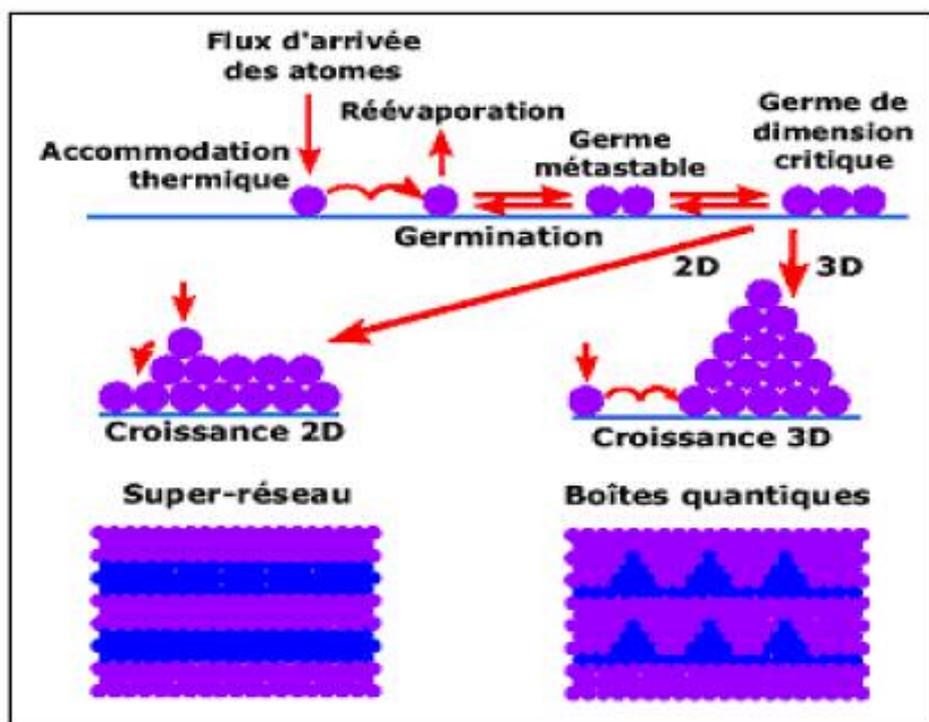


Fig. II.1 : les trois modes de croissance d'une couche mince [58]

Si les grains sont orientés d'une manière aléatoire, les couches seront dites polycristallines. Toutefois, si la dimension des grains est très faible (de l'ordre de 20°\AA), les

couches auront des structures amorphes (non cristallines). Il est à noter que, même si l'orientation des différents îlots est la même sur l'ensemble de la surface du substrat et que ce dernier soit un monocristal. On n'obtiendra pas une couche monocristalline. Dans ce cas, la couche sera formée de grains monocristallins orientés parallèlement les uns par rapport aux autres et reliés par des joints de grains à faible angle. Ces couches sont appelées épitaxiales/monocristallines.

D'autres causes peuvent engendrer des défauts dans les couches minces telles que [59] :

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

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

II.2. Applications des couches minces

Pourquoi modifier la surface et faire des dépôts (Revêtements) ?

La modification de la surface d'un substrat permet de coupler les propriétés du matériau de coeur (ou substrat) et du matériau de surface : ce dernier peut être soit directement issu du substrat dans le cas d'un traitement de surface ou d'un matériau d'apport pour un revêtement de surface.

La modification de la surface d'un substrat apporte une ou plusieurs propriétés physico-chimiques supplémentaires à ce dernier (résistance à la corrosion, isolation électrique...) : l'utilisation d'un substrat à faible valeur ajoutée permet de réduire les coûts de fabrication tout en ayant les propriétés physico-chimiques de surface requises.

Les premières modifications de surface avaient un but esthétique (peinture, plaquage d'or, émaillage...) tandis que des applications plus techniques concernaient la métallurgie (cémentation, nitruration...) [60,61].

Au cours du XX^{ème} siècle, les applications plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants [62,63]:

- Microélectronique: elle s'est développée à partir des années 1960 grâce à la mise en oeuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les trouver sous types de couches passivantes (contact électronique), jonction PN, diode transistor, piézoélectricité, laser, lampes LED, supraconducteurs, etc...
- Optique : tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches antireflet dans les cellules solaires, traitement antireflet des objectifs d'appareil photo, photodétection, affichage des écrans plats, applications ophtalmiques, guides optiques (contrôles d'énergie architecture, véhicules, conversion d'énergie...).
- Mécanique: revêtements tribologiques (lubrification sèche, résistances à l'usure, l'érosion, l'abrasion, barrières de diffusion) microsystemes...
- Chimie: les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion), capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices.
- Thermique: l'utilisation d'une couche barrière thermique (TBC) diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne).
- Biologie: micro capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles...
- Micro et nanotechnologies: capteurs mécaniques et chimiques, micro fluidique, actionneurs, détecteurs, optique adaptative, nano photonique...

- Magnétique: stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs...
- Décoration: montres, lunettes, bijoux, équipements de maison... [64].

II.3. Les étapes pour déposer une couche mince :

Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la **Fig. II.2**.

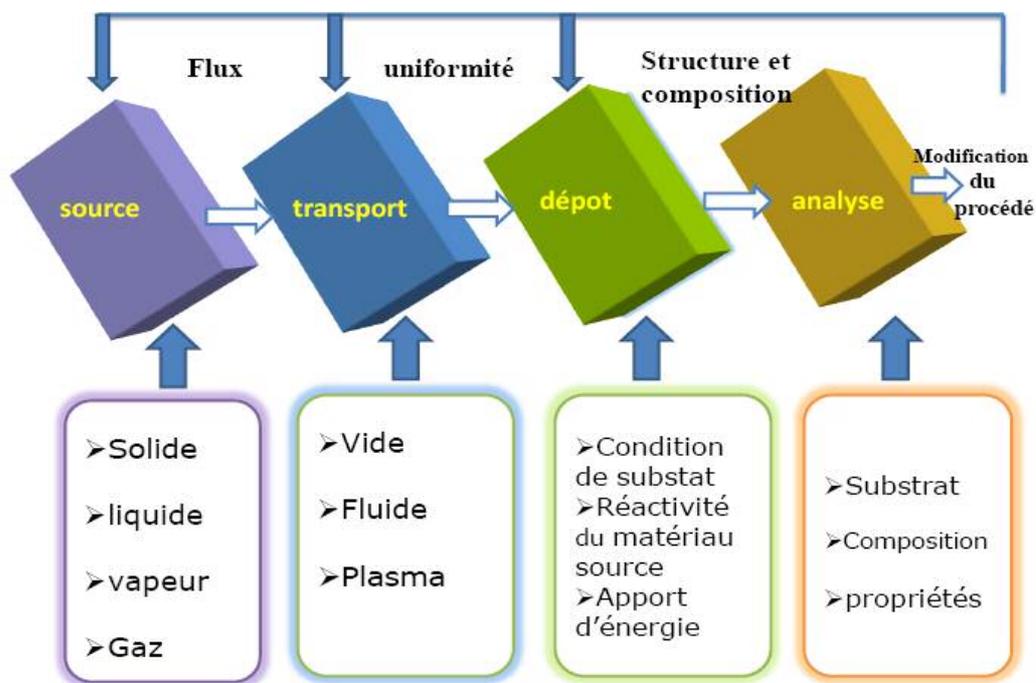


Fig. II.2 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces [65]

II.3.1. La source : Qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer il peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs « pulvérisation ». L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de dépôt physique en phase vapeur PVD « physical vapor deposition ».

- La source solide est occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique. Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées.
- Les procédés qui utilisent, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connues sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur, CVD « Chemical vapor deposition » [65].

II.3.2. Le transport :

Dans l'étape de transport, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat est un élément important, plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et dépendent du milieu dans lequel s'effectue le transport, un vide poussé ou un fluide, principalement des gaz.

Dans le cas d'un vide poussé, les molécules, provenant de la source et allant vers le substrat, traversent le milieu selon des lignes droites, tandis que dans un milieu fluide elles subissent plusieurs collisions au cours de leurs transports. En conséquence, dans le vide, l'uniformité du flux qui arrive sur le substrat est déterminée par la géométrie du réacteur, tandis que dans un fluide il est déterminé par le débit du gaz et par la diffusion des molécules de la source dans les autres gaz présents.

Souvent, les procédés qui utilisent un vide poussé sont équivalents aux procédés PVD alors que ceux qui utilisent un débit fluide sont des procédés CVD. Cette définition n'est pas toujours confirmée.

Il existe plusieurs procédés de dépôt physique en phase vapeur qui opèrent dans un vide poussé, d'autres, comme l'ablation laser et la pulvérisation opèrent souvent à des grandes pressions caractéristiques du fluide.

De la même manière on trouve que la majorité des procédés de dépôts par CVD opèrent à des pressions modérées, l'épitaxie à transmission chimique « chemical beam epitaxy », quant à elle, opère dans le vide.

Dans cette phase, plusieurs procédés de dépôt de couches minces utilisent un milieu plasma. En effet, la grande quantité d'énergie contenue dans ce milieu permet, à faible

température, l'activation de la formation des couches. La pression de travail d'un plasma peut être celle d'un fluide [66].

II.3.3. Le dépôt :

La troisième étape dans les procédés d'élaboration des films minces est le dépôt du film sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence.

Le comportement de déposition est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les trois principales conditions de la surface du substrat.

Ces dernières sont l'état de surface (Rugosité, niveau de contamination, potentiel chimique avec le matériau qui arrive), la réactivité du matériau arrivant sur cette surface (Coefficient de collage) et l'énergie déposée sur la surface (Température de substrat, Photons, Ions positifs) [66].

II.3.4. L'analyse :

La dernière étape dans le processus de fabrication est la nécessité de l'analyse du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes.

Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent de lever les éventuelles ambiguïtés d'un processus donné.

II.4. Les techniques de déposition des couches minces :

Nous citons, ci-dessous, les principales méthodes les plus connues utilisées pour élaborer des couches minces suivant des deux techniques PVD et CVD ainsi qu'en phase liquide CBD.

Les méthodes de dépôt physique sont en général utilisées dans la recherche, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement et la qualité des films obtenus.

Les techniques qui permettent de produire des matériaux en couches minces sont très nombreuses. L'histoire des systèmes et de la technologie de dépôt de matériaux en couches minces a beaucoup évolué depuis les années soixante. Cela peut s'expliquer par la croissance de la demande industrielle de matériaux en couches minces. Parallèlement à la variété des méthodes de dépôt, la nature des matériaux produits en couches minces ne fait que se multiplier : isolants, semi-conducteurs, carbures, polymères, supraconducteurs, leurs applications s'étendant sur plusieurs disciplines : microélectronique, optique, mécanique, chimie biomédical... [67]. En plus, le développement d'un grand nombre de techniques d'analyse des surfaces, le contrôle de plus en plus précis des paramètres intervenant sur le dépôt et une meilleure compréhension des processus de croissance des matériaux en couches minces a favorisé le développement industriel de ces matériaux.

La classification des méthodes de dépôt est présentée sur le schéma de la figure suivante (**Fig. II.3**) :

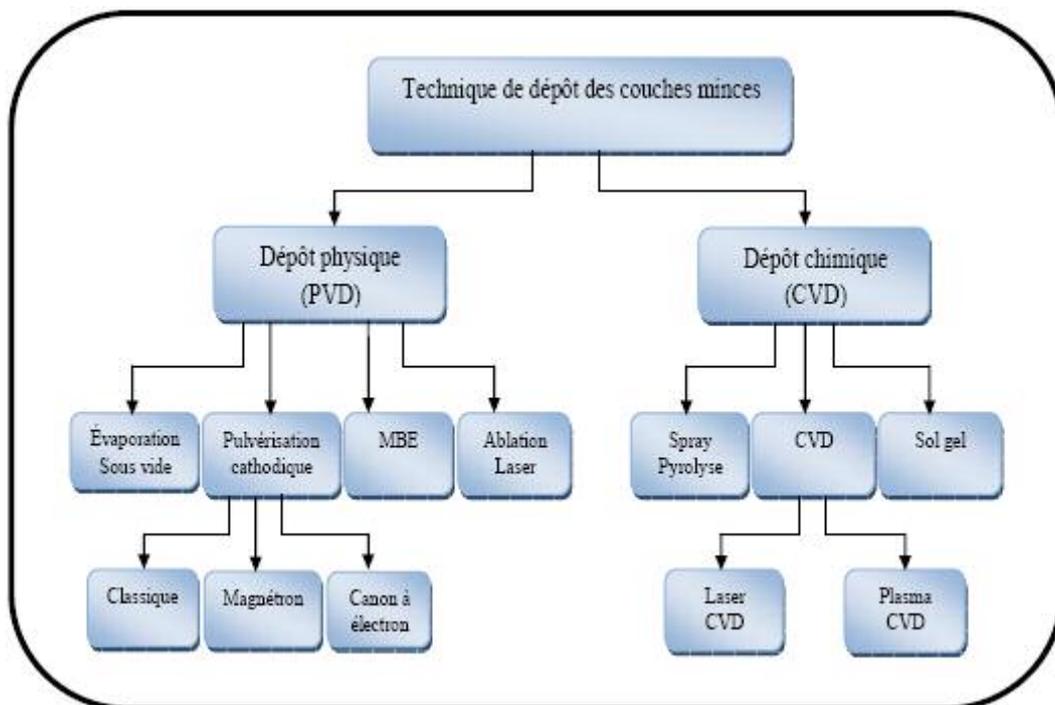


Fig. II.3 : Techniques de dépôt des couches minces

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

II.4.1 Méthodes physiques :

II.4.1.1. Dépôts physiques en phase vapeur :

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

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

Chaque type de procédé possède des spécificités qui diffèrent de l'autre.

II.4.1.1. La pulvérisation cathodique :

Le mécanisme physique à la base de cette technique de dépôt est la pulvérisation ou (éjection) des atomes de la cible (le matériau à déposer), suite au bombardement ionique (collisions) de cette dernière par des ions Ar^+ , créés et accélérés à partir d'un plasma (**Fig. II.4**). On crée ce dernier par la présence d'un gaz d'argon à pression réduite (10^{-3} à 10^{-1} mbar) entre deux électrodes (cathodes et anode) portées à une haute tension des quelques KV. L'ensemble de ces deux électrodes porte le nom de diode. Ce gaz contient toujours des électrons libres, provenant de l'ionisation par des RX ou des rayons cosmiques ambiants. Ces électrons libres sont accélérés par la haute tension et viennent frapper les atomes d'Ar [processus (a)] : il y a ionisation du gaz avec formation d'ions Ar^+ [processus (b)], qui sont ensuite accélérés vers la cible (cathode) [processus (c)]. Sous l'effet de ce bombardement ionique par des ions lourds Ar^+ , des atomes de la cible sont éjectés par collisions et traversent ensuite le plasma (gaz ionisé) [processus (d)] pour se condenser sur le substrat. Mais l'ionisation d'un atome d'argon par électron [processus (a)], produit un ion Ar^+ [processus (b)], ainsi que deux électrons dits secondaires [processus (b') et (b'')]. Ces électrons sont eux-mêmes accélérés (répulsion due à la cible polarisée négativement) et entretiennent le plasma en participant au processus d'ionisation. La décharge luminescente est associée à une émission de lumière par les espèces excitées du plasma, expliquant des couleurs caractéristiques de celui-ci, selon le matériau déposé.

Au delà du principe de base, il existe deux manières d'alimenter les diodes, soit en continu (DC), soit en alternatif (RF) [68] :

- La pulvérisation par diode DC : C'est la technique la plus simple et la plus ancienne dont le principe de fonctionnement a été décrit dans les paragraphes précédents. La pulvérisation DC est bien adaptée pour les métaux, mais pas pour les isolants.
- La pulvérisation par diode RF : Cette méthode RF a été développée pour déposer des films isolants (diélectriques). Car si l'on voulait déposer un film, en utilisant une cible isolante, par pulvérisation DC, il faudrait appliquer une tension de quelque 1012 volts, ce qui est irréalisable.

Le principe de cette méthode est qu'au lieu d'appliquer une tension continue entre les deux électrodes chargées d'ioniser le plasma, on applique une tension alternative de fréquence située entre 100 KHz et quelque GHz, mais la fréquence standard 13.56 MHz a été fixée par les télécoms.

La pulvérisation RF fonctionne du fait que la cible s'auto-polarise négativement V car une partie des électrons présents dans le plasma s'y déposent. La cible se comporte alors comme une cathode DC bombardée par les ions (+) qui arrachent les atomes à déposer.

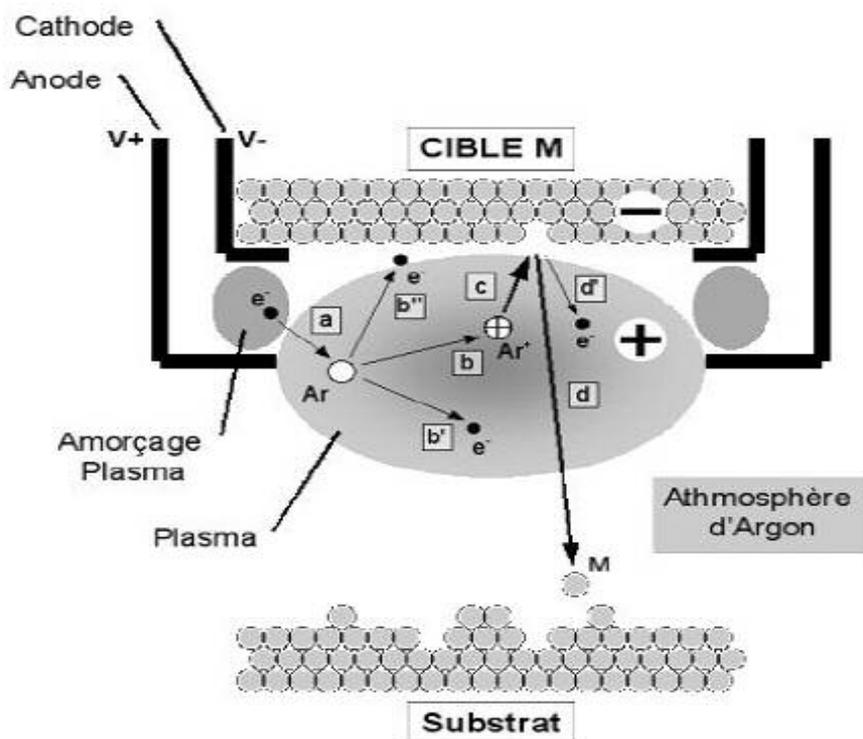


Fig. II.4 : schéma de principe d'un magnétron pour la pulvérisation cathodique :
 (a) un électron va ioniser un atome d'argon. La réaction produite deux électrons
 (b' et b'') ainsi qu'un ion argon Ar^+ (b). Celui-ci est accéléré vers la cible (c) et
 arrache un atome M de surface (d) pour le déposer sur le substrat.

II.4.1.2. Dépôt par évaporation

La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur les substrats. La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset (généralement en tungstène). Cette technique est applicable notamment pour le dépôt métallique. La température d'évaporation de ce métal étant inférieure à la température de fusion du creuset. La **Fig. II.5** montre schéma de principe de cette technique. Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (très faible variations d'épaisseur), on fait tourner en permanence les substrats.

Afin de contrôler l'épaisseur des couches déposées, on utilise une balance à quartz. Le principe de celle-ci consiste à détecter la dérive de la fréquence d'oscillation du quartz par la modification de sa masse lors de la croissance de la couche déposée (le dépôt s'effectue aussi sur le quartz). C'est donc une mesure électrique qu'il faut bien évidemment étalonner. A chaque début d'expérience, la fréquence de référence est redéfinie. En mesurant le décalage de fréquence en fonction du temps, on peut aussi déterminer la vitesse de croissance des couches déposées.

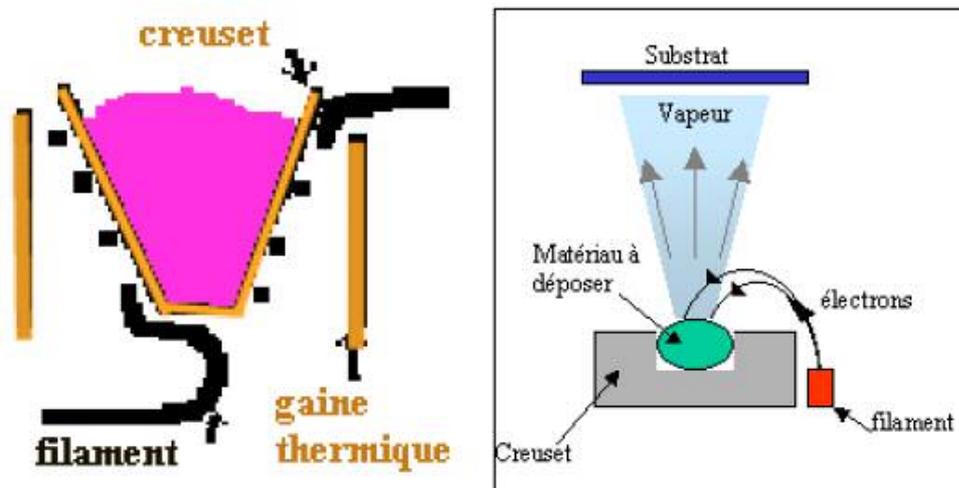


Fig. II.5 : schéma conventionnel d'une évaporation thermique.

II.4.1. L'Épitaxie par Jets Moléculaires :

L'EJM est une technique qui permet de réaliser des dépôts monocristallins (**Fig. II.6**). Cette technique a été développée pour la croissance des semi-conducteurs (Si, GaAs, CdTe, ZnSe,...) car elle permet de réaliser des homo-épitaxies (matériau A sur support A) à basse

température (400-600°C pour Si) contrairement à la CVD (1000°C). On élimine ainsi les problèmes de diffusion des dopants par exemple. En outre, les basses températures d'épithaxie impliquent de travailler avec des vitesses lentes (qq. Å/s) afin de laisser le temps aux atomes arrivant à la surface de migrer par diffusion de surface vers des sites cristallographiques.

Pour obtenir des films purs, compte tenu de ces vitesses lentes, il est donc nécessaire de travailler avec des vides très poussés, appelé UHV (Ultra- High-Vacuum). Le principe des dépôts est très simple : il suffit d'évaporer le matériau que l'on veut déposer en le chauffant par effet joule, par rayonnement (cellule de Knudsen) ou par bombardement électronique (canon à électrons).

En outre, sous UHV, le libre parcours moyen parcouru par un atome est très grand, ce qui implique que les flux d'atomes évaporés sont directionnels, les atomes se déplaçant en ligne droite sans aucun choc avant de se déposer sur le substrat. C'est pour cette raison qu'on parle de jets moléculaires ou atomiques. Cette technique permet aussi de réaliser des hétéroépithaxies (dépôt de B sur un support A différent), compte tenu des faibles températures d'épithaxie qui éliminent le mécanisme d'interdiffusion de A et B (contrairement à la CVD). De plus, on dispose d'un grand nombre de moyens de caractérisation in situ qui permettent de contrôler avec une grande précision la qualité chimique (Auger, XPS), et structurale (LEED, RHEED) des dépôts. Cette technique, comme la pulvérisation cathodique, est couramment utilisée pour la synthèse de couches minces magnétiques [69].

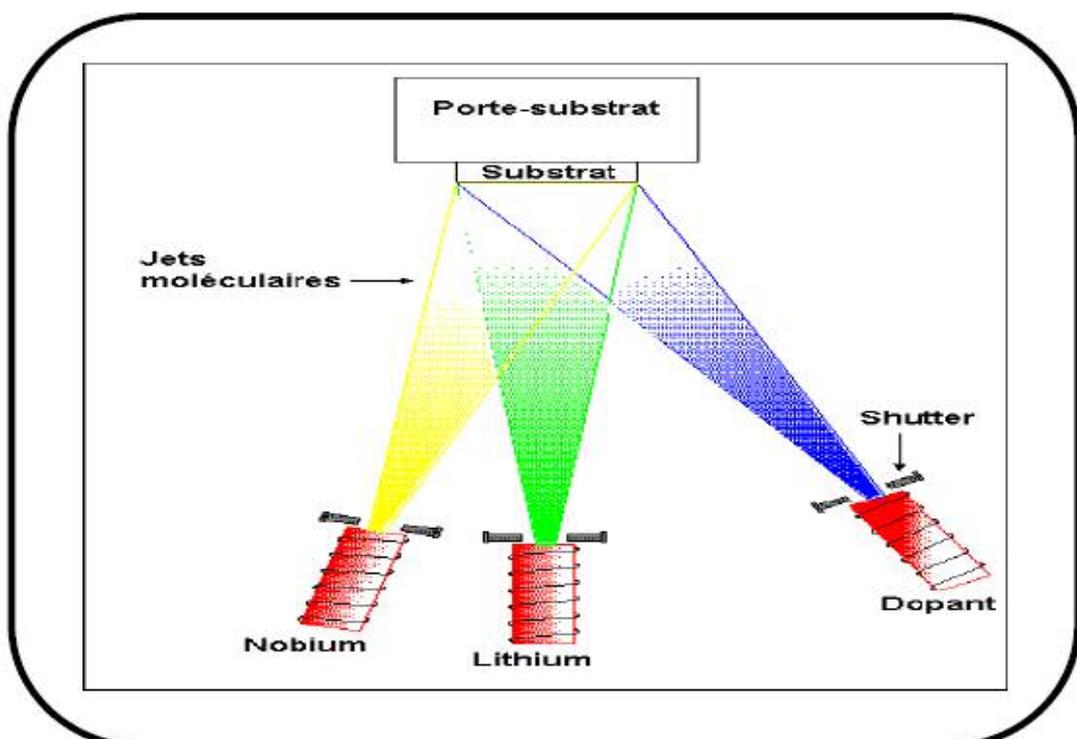


Fig. II.6. Schéma de la méthode de dépôt par EJT.

II.4.1. Ablation laser

Cette technique est proche de l'Épitaxie par Jets Moléculaires (MBE) puisqu'elle ne diffère de cette dernière que par le moyen d'évaporer le matériau à déposer (voir **Fig. II.7**). On utilise en effet un faisceau laser de forte intensité envoyé sur une cible constituée du matériau que l'on veut déposer sur le substrat. La différence avec la MBE est qu'on évapore alors des amas d'atomes.

L'avantage de cette technique réside a priori dans sa capacité à conserver la stoechiométrie d'un alliage constituant la cible. Ce problème est particulièrement critique dans le cas des supraconducteurs à haut T_C , c'est pourquoi cette technique est surtout utilisée dans ce domaine. En outre, il existe une autre différence importante avec la MBE : dans cette dernière l'énergie des atomes se déposant sur le substrat est uniquement thermique et donc très faible (0,17 eV pour 1000°C) alors qu'elle peut être beaucoup plus importante en ablation laser. La thermalisation des atomes arrivant sur le substrat est donc très différente en MBE qu'en ablation laser, ce qui peut avoir des répercussions importantes sur les mécanismes de croissance [69].

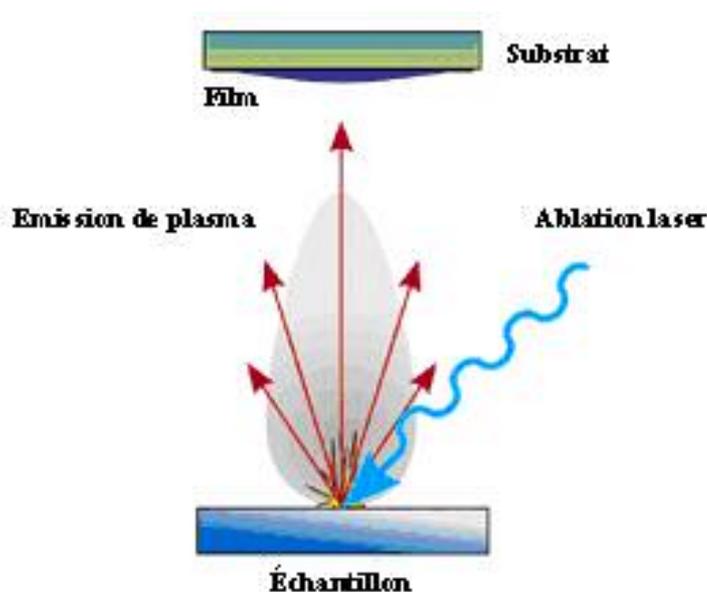


Fig. II.7 : Schéma de principe d'ablation laser.

II.4.2. Méthodes chimiques

II.4.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour Chemical Vapor Deposition), représenté sur la **Fig. II.8**, utilise des précurseurs gazeux. La première utilisation de ce procédé date de 1893 (dépôt de tungstène pour la réalisation de lampe à incandescence).

Le principe consiste à mettre en contact un composé volatil du matériau à déposer (précurseur) avec la surface à recouvrir, en présence ou non d'autres gaz [Choy]. Il se produit alors une ou plusieurs réactions chimiques donnant au moins un produit solide au **niveau du** substrat. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur.

Le procédé de dépôt peut se résumer en 5 phases :

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

L'un des inconvénients majeurs de la CVD est la température nécessaire à l'activation de la réaction en surface, qui peut dépasser 1000°C et entraîner des modifications des propriétés du substrat. Afin de diminuer la température du substrat, plusieurs approches ont été développées telles que, l'utilisation de réactifs se décomposant à basse température (Metal Organic CVD -MOCVD), la CVD à basse pression (Low Pressure CVD - LPCVD) ou encore le chauffage localisé par laser (Laser assisted CVD - LCVD) [70].

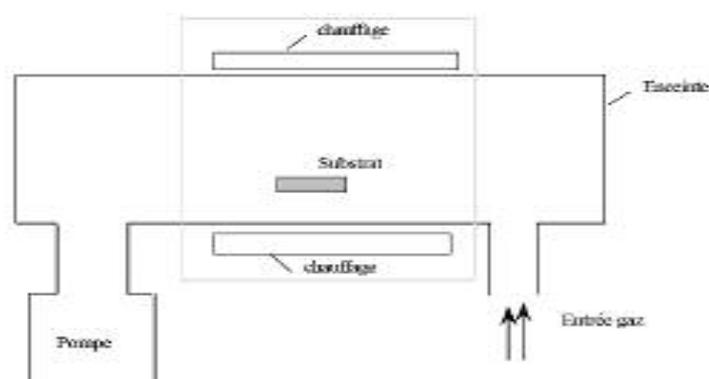


Fig. II.8 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD) réacteur à parois chaudes

II.4.2.2 Voie sol-gel :

De nos jours, les procédés de synthèse par la voie sol-gel désignent un nouveau type d'élaboration de matériaux en solution à partir de précurseurs moléculaires. Plus précisément, on appelle procédé sol-gel tout procédé qui permet d'élaborer un solide à partir d'une solution en utilisant un sol ou bien un gel dans l'étape intermédiaire. Cette méthode permet l'élaboration par exemple d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques. Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de «solution-gélification») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante.

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier représente le composé central de la solution.

Parmi les principaux facteurs qui contrôlent ce processus, on peut citer le taux d'humidité et la température de la salle de préparation, le pH de la solution, la nature du catalyseur, la concentration de la solution de dépôt. De manière synoptique, on peut décrire le processus sol-gel en quatre grandes étapes :

- l'étape physico-chimique où prédominent les paramètres chimiques, c'est en fait l'étape de préparation de la solution de dépôt,
- l'étape de dépôt des couches minces où les paramètres physico-chimiques jouent un rôle important. C'est à cette étape que se forme la couche mince de gel,
- l'étape de séchage où la température joue un rôle fondamental. A ce stade se forme la couche mince de xérogel amorphe,
- l'étape de densification par traitements thermiques où les paramètres physiques et mécaniques influent grandement sur les performances de la couche finale. Dans cette étape, se forme le matériau cristallin et acquiert ses propriétés finales.

Le dépôt par voie sol-gel proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes :

- « dip-coating », appelée aussi « méthode de trempage-retrait ». Elle consiste à immerger le substrat dans une solution et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. Lors de la remontée, le liquide s'étale sur le substrat. A la fin du procédé, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux (**Fig. II.9**),
- Le spin-coating ou centrifugation consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force Centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt (**Fig. II.9**).

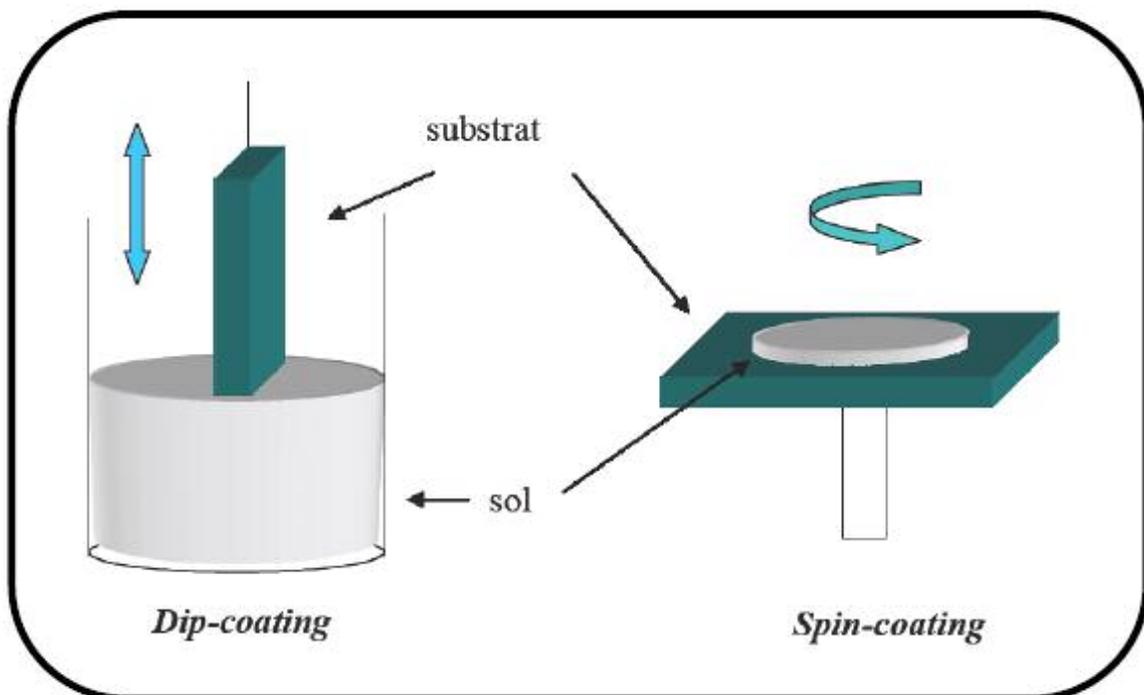


Fig. II.9 : Représentation schématique d'appareillages de dépôt par dip- et spin-coating[71]

En termes d'applications, les produits obtenus par sol-gel sont nombreux. Les applications les plus développées sont les revêtements et les films utilisés dans les domaines de l'électronique [72], l'optique [73,74], les biomatériaux et la cosmétique ou le médical [75]. On peut citer, à titre d'exemple, des composés pouvant être des capacités, des détecteurs Infra Rouge dans l'électronique, des guides d'ondes ou des pièces incorporées dans des systèmes lasers pour l'optique. Des revêtements anti-reflet sont utilisés dans l'automobile ou le

bâtiment. L'utilisation de revêtements décoratifs et protecteurs ont ainsi été développés, entre autre, pour le verre et le métal. Des poudres composites ont été brevetées pour des applications dans l'agrochimie (herbicides) ou des applications biomédicales (dentaires). Les applications en cosmétique sont focalisées sur les crèmes solaires et lotions qui incorporent des absorbants UV.

Pour résumer, les principaux avantages de cette technique sont :

- une température de synthèse basse,
- le contrôle de la taille des particules,
- une pureté et une reproductibilité.

Cependant, quelques inconvénients persistent :

- c'est une chimie assez complexe,
- des difficultés de copolymérisation dans le cas des métaux de transition sont possibles, des couches poreuses apparaissent.

La solution élaborée par voie sol-gel permet de réaliser des films par différentes méthodes (dip-coating, spin coating, pulvérisation...). Des matériaux massifs peuvent également être préparés par voie sol-gel lors de l'évaporation rapide du solvant. Enfin, le sol peut aussi réagir avec de l'eau dans un procédé d'émulsion et/ou de séchage pour former des poudres. Il est possible d'obtenir des matériaux hautement poreux dans lequel le réseau solide du gel est maintenu après le séchage. Selon les conditions de mise en oeuvre (en masse, dépôt de films, précipitation...) et de traitement (chimique, physique, thermique...), des matériaux de formes (matériaux massifs, couches minces, fibres, poudres) et de structures (denses, mésoporeux, ultraporeux) très variées peuvent être préparés (**Fig. II.10**).

La grande diversité de matériaux obtenus par voie sol-gel fait que ces matériaux sont utilisés dans de nombreuses applications. Un secteur particulièrement exploité est celui de l'optique. L'incorporation de colorants, de semi-conducteurs, de particules métalliques, de terres rares permet de développer des systèmes, tels des cellules solaires, des lasers à colorant, des miroirs à conjugaison de phase, des luminophores, ...

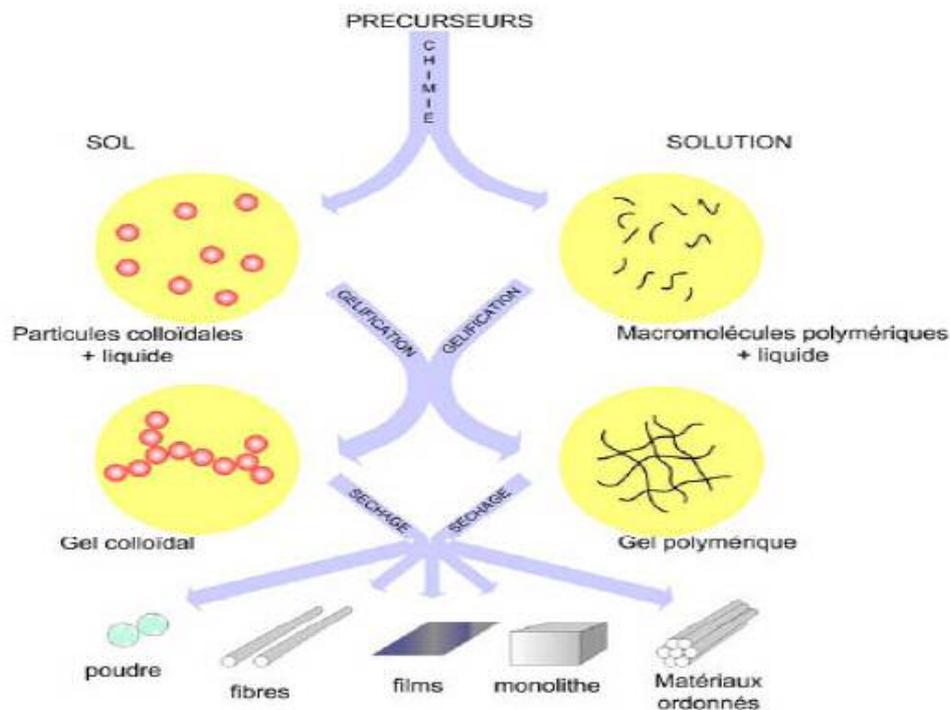


Fig. II.10 Les différents types de mise en forme de matériaux obtenus par voie sol-gel.

II.4.2.3 Méthode de spray ultrasonique

II.4.2.3.1 Principe général du procédé spray :

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

- Spray est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur.
- Pyrolyse vient de pyrolytique et indique le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide d'environ 50 torrs.

Le procédé spray pyrolyse est une méthode bien adaptée à la préparation de couches minces. De quelques dizaines de nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur.

Elle présente de nombreux avantages :

- La rapidité et la simplicité de sa mise œuvre.
- Elle permet bien de contrôler la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.
- On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage.
- Les couches minces préparées par cette technique sont de haute qualité.
- C'est une technique très peu coûteuse et économique. Elle est industrialisable.
- On peut effectuer par cette méthode des dépôts sur des surfaces importantes dans les cas des cellules solaires ou d'écrans plats.

Puisque le dispositif Spray n'est pas mis dans une enceinte isolée, des impuretés diverses peuvent s'introduire dans la solution où se déposer à la surface du substrat, ce qui changera les mesures des propriétés des échantillons par la suite c'est l'inconvénient du Spray [76].

II.4.2.3.2. Solution de dépôt (source) :

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

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). La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque mole /litre. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées.

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

II.4.2.3.3. Génération des gouttelettes (transport) :

La taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être déterminées à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution, tandis que sa morphologie peut être déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produites par les atomiseurs. Concernant l'atomisation ou de manière identique à la production des gouttelettes et leur dispersion dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées. Ainsi, il y a variantes comme la méthode de spray pneumatique où l'air est utilisé comme gaz vecteur ainsi que la méthode de spray ultrasonique.

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat sous l'effet de la compression d'un gaz. La conduite de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, tel qu' O_2 pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote N_2 ou un gaz inerte est employé pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N_2 et H_2 est employé en tant que gaz porteur.

II.4.2.3.4. Réaction chimique sur le substrat (dépôt) :

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200-600°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [77].

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

II.5. Principe du procédé Spray ultrasonique dans le cas de ZnO :

Une solution contenant les différents constituants du composé est pulvérisée par un générateur ultrasons de 40KHz qui permet la transformation de la solution au niveau du atomiseur en jet de gouttelettes très fines de 40 μ m sur des substrats qui sont disposés sur un porte substrat chauffé à une température comprise entre 250 et 400°C qui permet l'activation de la réaction chimique. A ces températures, certains produits de la réaction seront immédiatement éliminés (des éléments volatiles), il ne reste que le composé à former (l'oxyde zinc) qui se dépose sur le substrat [78].

II.5.1. Mécanisme de croissance des couches minces

Tous les procédés de films minces se font en trois étapes :

- La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- Le transport de ces espèces vers le substrat.
- La condensation sur ce même substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide, cet étape passe souvent trois phase : la nucléation, la coalescence puis la croissance.

II.5.1.1. La nucléation

C'est le phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière et qui consiste en l'apparition, au sein d'un milieu donné, de points de transformation à partir desquels se développe une nouvelle structure physique ou chimique. Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se déplacent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle "clusters".

Ces « clusters » appelés également « nuclei », sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie. L'étape de la nucléation est représentée sur la **Fig. II.11**.

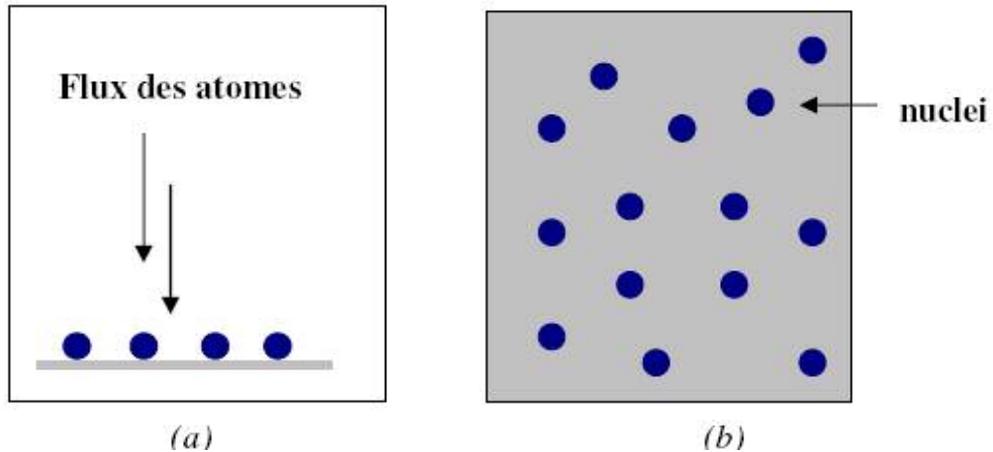


Fig. II.1: Schéma de la nucléation des couches minces.

- a) l'arrivée des atomes sur un substrat.
 b) la morphologie du substrat.

II.5.1.2. La coalescence

Les noyaux croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Celle-ci ainsi que la taille moyenne de ces noyaux aussi appelés îlots dépendent d'un certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, de la diffusion thermique, de la température du substrat, de la topographie et de la nature chimique des substrats.

Un noyau peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées. Il peut également croître perpendiculairement au substrat par apport d'espèces pulvérisées. En général la croissance latérale dans cette étape est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire. La **Fig. II.12** représente la phase de coalescence.

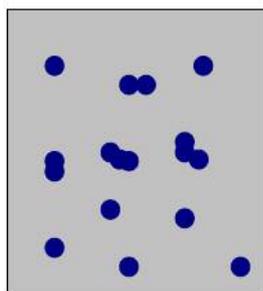


Fig. II.12 : schéma qui représente la coalescence.

II.5.1.3. La croissance

La dernière étape dans le procédé de fabrication du film est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus grands est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat.

Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous [79].

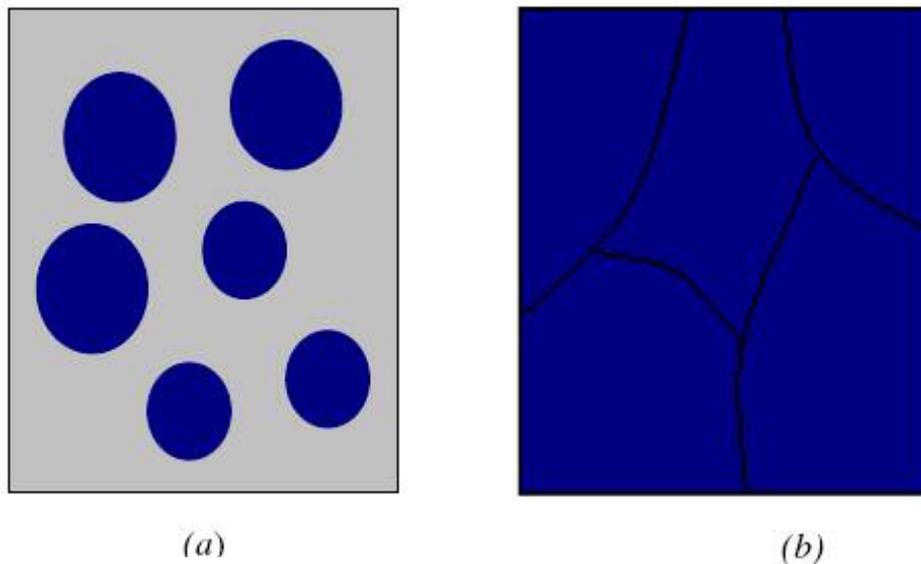


Fig. II.13 : la croissance des couches minces
a) étape après coalescence
b) la croissance

II.5.2 Energie de surface, modes de croissance

Lorsqu'on dépose un matériau B sur un support A, le matériau B ne va pas s'étaler obligatoirement pour recouvrir la surface de A. Expérimentalement, trois modes de croissance sont observables : le mode de croissance bidimensionnel (2D), où le matériau B se dépose couche atomique après couche atomique sur A, couramment appelé mode de croissance Frank-Van der Merwe. Le mode de croissance tridimensionnel (3D), où le matériau B pousse en îlots 3D sur A. ce mode est appelé Volmer-Weber. Enfin nous avons un mode mixte,

appelé usuellement mode de croissance Stranski-Krastanov [69]; lequel commence par une croissance 2D puis devient 3D au bout d'une certaine épaisseur critique. Tous ces modes sont présentés dans la **Fig. II.14**.

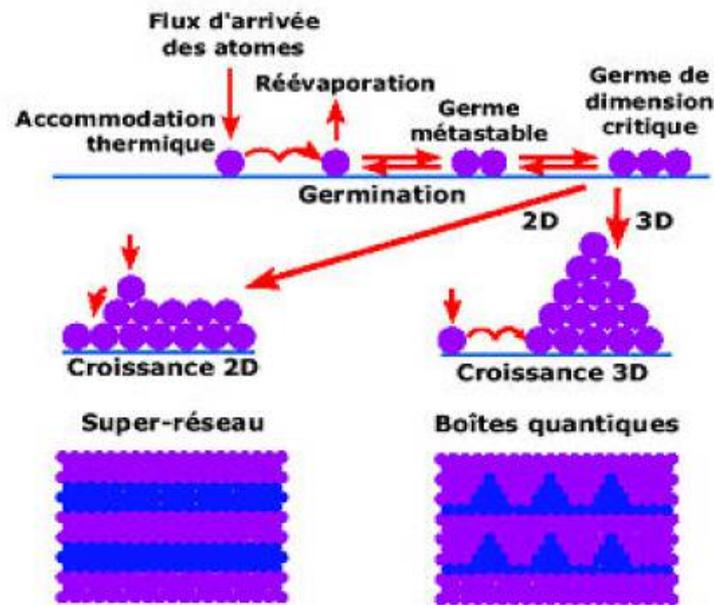


Fig. II.14 Les modes de croissance de couches minces [57]

Les films obtenus par cette méthode peuvent être amorphes, polycristallins ou monochristallins. Leurs propriétés dépendent :

- des paramètres opératoires du dépôt : pression, composition et flux du mélange utilisé.
- du substrat : sa structure, sa nature chimique, et les traitements subits en amont du dépôt peuvent fortement influencer la croissance du dépôt ;
- la température opératoire

II.6 Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

Il existe une famille d'oxydes qui en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stoechiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié.

On appelle ces oxydes des oxydes transparents conducteurs (TCO). Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voire même à l'intérieur de cette bande, pour les TCO fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO ($\sim 3-4$ eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à celle du gap, et donc les rend transparents à la lumière visible.

Les principaux TCO utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps le SnO_2 et l'ITO. Depuis les années 80, un troisième TCO est de plus en plus utilisé pour ces applications, c'est l'oxyde de zinc (ZnO). Ce dernier TCO constitue le point central de ce travail de thèse [80].

CHAPITRE III

Chapitre III

Techniques et procédures expérimentales

Ce chapitre décrit les conditions expérimentales suivant lesquelles le travail de ce mémoire s'est déroulé.

La première partie de ce chapitre aborde les conditions de dépôt utilisé pour la préparation des couches minces d'oxyde de zinc ZnO non dopé et dopé en Aluminium (AZO).

La seconde partie concerne les techniques de caractérisation utilisées pour mesurer les différentes propriétés des couches minces d'AZO.

III. 1 Élaboration et dépôt des couches minces de ZnO non dopé et dopage

III.1.1 Choix d'une technique de dépôt de couches minces

Pour cette étude, la méthode de spray ultrasonique a été retenue afin de réaliser des dépôts de ZnO non dopé et dopé Al (ZnO AZO) sur des substrats en verres. Cette technique constitue une alternative relativement simple qui utilise des moyens traditionnels et non coûteux [16,17]. Sa mise en œuvre est localement réalisable. Elle présente, également, l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes comme celles des cellules solaires ou des écrans plats [81]. A partir des avantages cités précédemment nous avons sélectionné ce procédé d'élaboration pour réaliser nos couches de ZnO dopées.

Pour cette raison nous avons réalisé un banc de dépôt de couches minces par spray ultrasonique. Celui-ci sera détaillé par la suite.

III.1.2 La technique de spray ultrasonique

III.1.2.1 Montage utilisé

Il s'agit d'un bâti réalisé au laboratoire des couches minces et interfaces de l'université de Constantine. Ce dernier est construit à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications de façon à réaliser des films homogènes d'oxyde de zinc. Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons utilisé est montré sur la **Fig. III.1** ci-dessous indiqué.

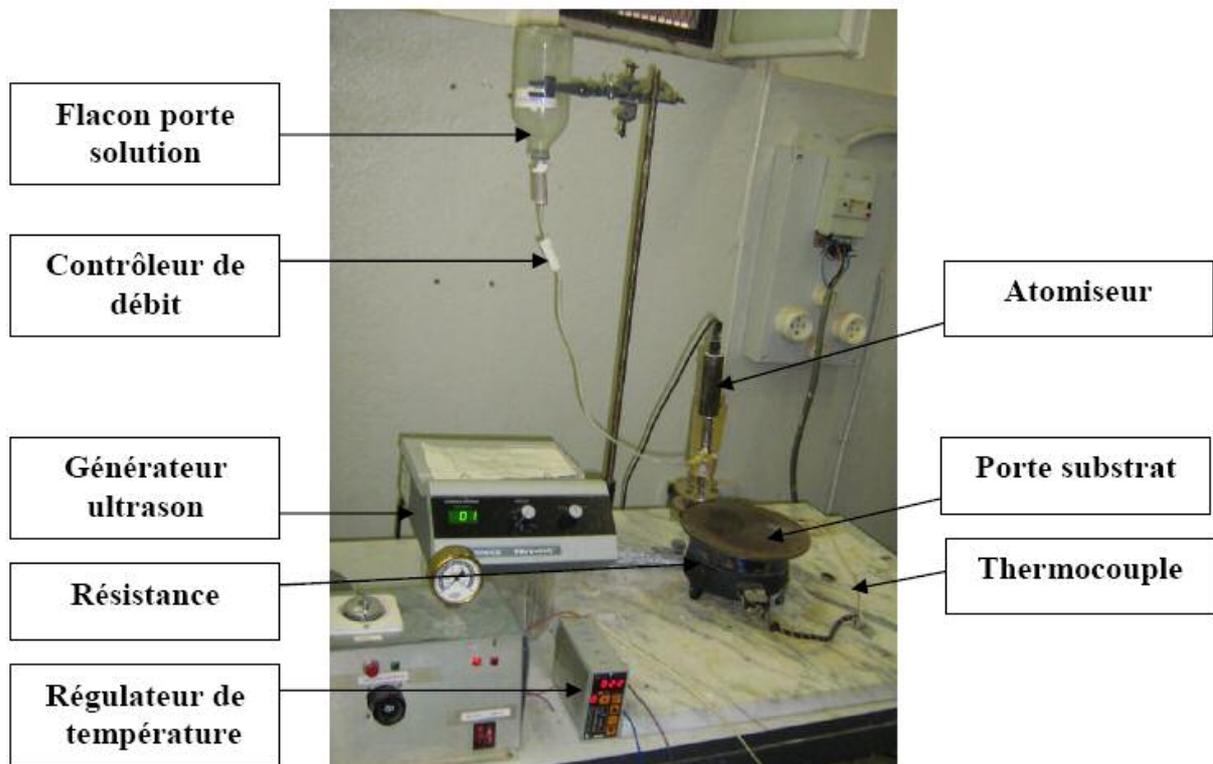


Fig. III.1 : Le dispositif complet de dépôt de couche mince par la technique de Spray Ultrasonique.

III.1.2.2 Élément du montage

Les principaux éléments du montage sont :

- Un porte substrat : c'est un plateau de diamètre 25cm, chauffé par effet joule, dont la température peut être régulée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un thermocouple de type K (chromel-alumel).
- Un flacon porte solution : alimente un atomiseur à faible débit.
- Un générateur ultrason à fréquence de 40 KHz : qui permet de transformer la solution au niveau du atomiseur en un jet de gouttelettes très fines de $40\mu\text{m}$ et placé en position inférieure du cylindre dans un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.

III.1.2.3 Les solutions utilisées

Dans notre travail, nous avons utilisé un seul type de solution à partir de l'acétate de zinc ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) d'une grande pureté chimique.

III.2 Procédure expérimentale

III.2.1 Choix du substrat de dépôt

La réalisation des couches d'oxyde de Zinc sera effectuée sur des substrats en verre. Le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison du bon accord du coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec celui du ZnO ($\alpha_{\text{verre}} = 8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 7.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [82], de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat, et en plus pour des raisons économiques. On peut espérer ainsi améliorer la qualité des couches (meilleure adhérence, bonne structure et une meilleure activité piézoélectrique) avec les différents substrats. D'autre part, il est bien connu que les substrats en verre s'adaptent bien pour la caractérisation optique de nos films.

III.2.1.1 Nettoyage des substrats

La qualité du dépôt et par suite, celle de l'échantillon, dépend de la propreté et de l'état de surface du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante, il faut en fait éliminer toute trace de graisse ou de poussière et vérifier, à l'oeil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante).

Pour effectuer une étude opto-electrique des couches minces de ZnO, nous avons utilisé des substrats en verre dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces de ZnO propres. Pour ce faire, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

III.2.1.2 Procédé de nettoyage

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

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- Rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone pendant 15 min.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Lavage dans du méthanol pendant 10 min à température ambiante dans un bain à l'Ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat, ensuite ils sont nettoyer dans un bain d'eau distillée à l'Ultrason.

- Séchage à l'aide d'un séchoir.

III.2.2 Préparation des solutions

Les précurseurs (par exemple, acétates, nitrate ou chlorures en métal, etc.) ont été dissous dans du méthanol ou de l'eau distillée (solvant), selon le rapport molaire désiré. Dans ce travail, nous avons utilisé de l'acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$), comme matériau source que nous avons dissous dans du méthanol avec une concentration de 0.1M. En plus des couches minces ZnO non dopées, nous avons préparé des couches dopées en Aluminium. Les conditions de préparations des couches sont présentées dans le **Tab. III.1** que nous verrons un peu plus loin.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de dopage par l'aluminium, de sa concentration dans la solution de départ, de la température de chauffage de cette même solution, ainsi que son origine sur les diverses propriétés des couches minces de ZnO.

Pour plus de détail, nous présentons, ci-après, les différentes propriétés physico-chimiques des éléments utilisés dans la préparation de nos échantillons.

III.2.2.1 L'acétate de zinc



Fig. III.2 L'acétate de zinc

III.2.2.2 Propriétés physiques de l'acétate de zinc:

C'est un matériau d'apparence blanchâtre à odeur d'acide acétique qui se présente sous la forme d'un solide cristallin ayant pour formule moléculaire :



Sa masse moléculaire est de 219,51g/mole. Ce produit est instable dans les conditions suivantes : Lorsqu'il est chauffé à plus de 100 degrés Celsius, il libère de l'eau, et à plus de 800 degrés Celsius, il se décompose et émet de l'oxyde de zinc. Sa solubilité dans l'eau est de 434,78 g/l à 20 °C. Sa densité est égale 1,840 g/ml à 20 °C. Ce produit est ininflammable et son point de fusion est de l'ordre de 237°C.

III.2.2.3 La source de dopage

Pour nos besoins, nous avons utilisé du nitrate d'aluminium nonhydraté comme source de dopage ayant pour formule chimique : $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Le nitrate d'Aluminium est un sel d'aluminium et d'acide nitrique et existe normalement comme hydrate cristallin. Il peut être préparé facilement par la réaction de l'hydroxyde aluminium avec l'acide nitrique.

C'est un solide qui se présente sous forme de cristaux (**Fig. III.3**), incolore à blanc solide et dont les propriétés physiques essentielles se résument en une masse moléculaire relativement élevée 213,01g/mol et une solubilité dans l'eau de l'ordre de 60.0 g/100 ml (0°C). Enfin, nous notons un point fondant de 73°C et un point d'ébullition à 135°C.



Fig. III.3 Photo de la source de dopage d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

III.2.2.3 Conditions expérimentales

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

Tab. III.1:

Solution Acétate de Zinc ($C_4H_6O_4Zn.2H_2O$)(0.1M)	Dopage (% wt)	Temps de dépôt (min)	Température du substrat (°C)
Non dopé	0	10	300
	0	10	350
	0	10	400
Dope à <i>Al</i> . Source (NO ₃) ₃	2	10	300
	2	10	350
	2	10	400
Dope à <i>Al</i> . Source (NO ₃) ₃	4	10	300
	4	10	350
	4	10	400
Dope à <i>Al</i> . Source (NO ₃) ₃	6	10	300
	6	10	350
	6	10	400

Tab. III.1 Tableau récapitulatif des conditions expérimentales de dépôt.

III.2.3 Déposition des couches

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

On place d'abord le porte substrat au dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température. Pour éviter le choc thermique des substrats le porte-substrat est chauffé progressivement de la température ambiante progressivement jusqu'à la température choisie pour les dépôts (300, 350, 400°C). Lorsque le chauffage est réalisé, on fixe le débit de la solution, l'amplitude de l'onde sonore et le type de pulsation (dans notre travail nous avons utilisé des pulsations continues). De la sorte, des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque, par pyrolyse, l'activation de la réaction chimique entre les composés et le solvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince.

En fin de processus de dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermique qui risquent de casser les verres, ensuite on récupère les échantillons.

III.2.4 Les paramètres modulables

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

La méthode spray ultrasonique est un processus de dépôt qui dépend des diverses conditions telles que, les propriétés du précurseur, la concentration de la solution, la distance entre le bec et le substrat, le temps de dépôts et la température du substrat néanmoins la température et le temps de dépôt restent les principaux paramètres influents sur la qualité de la couche.

Dans cette technique, le changement dans les concentrations de la solution peut être employé pour contrôler, facilement, la taille moyenne des gouttelettes pulvérisées [19]. Le contrôle du flux de matière, relativement peu précis et difficile à ajuster, permet d'uniformiser le flux de matière qui arrive sur la surface du substrat.

Dans cette étape d'optimisation de notre système nous avons fait varier au seni de notre équipe, presque tous les paramètres cités ci-dessus. Sauf que, d'après les références [62], les variables les plus importantes qui commandent la conductivité du matériau sont le dopage et la température de substrat. Le paramètre dopage qui constitue l'objet de notre travail a été exploré selon le type du dopant, Sa concentration dans la solution et sur origine afin d'obtenir des couches ZnO suffisamment transparentes et conductrices.

III.3 Techniques expérimentales

III.3.1 Caractérisation structurale

III.3.1.1 Diffraction de rayon X

Nous avons utilisés un diffractomètre de poudre standard (θ - 2θ) en géométrie classique de Bragg-Brentano (**Fig. III.4**); C'est le montage le plus courant. L'échantillon se présente comme une plaquette ; cela peut être effectivement une plaquette solide, ou bien une coupelle remplie de poudre avec un niveau bien plan.

Le détecteur effectue un angle 2θ alors que la plaquette porte échantillon tourne d'un angle θ .

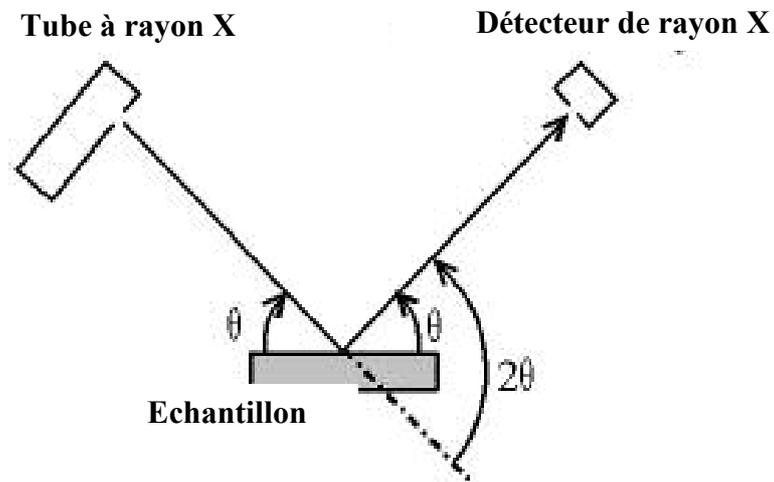


Fig. III.4: Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano

Il y a au moins deux moteurs, un pour positionner le détecteur, et un pour le porte-échantillon (θ - 2θ) ou pour le tube à rayons X (θ - θ). Ce dispositif s'appelle un « goniomètre » (**Fig. III.5**), puisqu'il sert à régler les angles d'incidence et de diffraction.



Fig. III.5 Goniomètre de la marque Bruker-AXS, type D8

On utilise un faisceau incident avec la radiation $K_{\alpha 1}$ de l'anticathode du cuivre ($\lambda_{Cu} (K_{\alpha 1}) = 1.54056 \text{ \AA}$) obtenue par un monochromateur germanium. Les conditions de travail sont $U=40\text{KV}$ et $I= 30\text{mA}$.

La théorie a été élaborée concomitamment par W.L. Bragg et G. Wulff : on l'appelle la relation de Wulff-Bragg. Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plan (hkl) que dans la mesure où il rencontre ces plans λ sous un certain angle θ dit angle de Bragg tel que :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{III.1})$$

Le spectre de diffraction des rayons-X (XRD) d'une poudre de ZnO stochiométrique standard, selon la table ASTM 36-1451, est présenté sur **la Fig.III.6** [84]. C'est sur ce spectre de diffraction, propre au ZnO, que nous nous sommes basés pour identifier les différents pics de diffraction mesurés sur nos échantillons de ZnO.

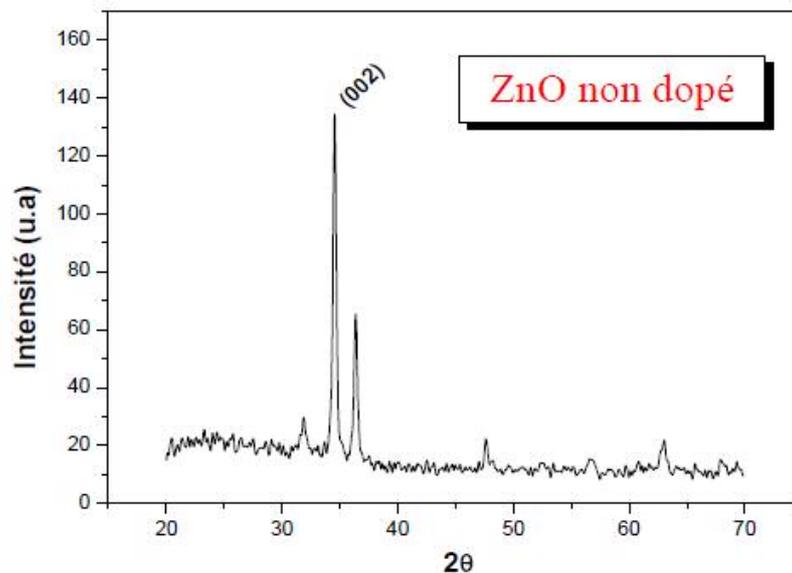


Fig.III.6 Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) de couche mince de ZnO

III.3.1.2 La taille des grains

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir de la raie la plus intense du spectre de diffraction. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer [85,86] :

$$D = 0.94 \lambda / \Delta\theta \cos (\theta_{hkl}) \quad (\text{III.2})$$

où D est la taille des grains ($[D]=nm$) et λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X (en \AA), θ est l'angle de diffraction et $\Delta\theta_{hkl}$ est la longueur à mi-hauteur exprimée en radian.

III.3.1.3 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique doit son invention en 1985 à G. Binnig et H. Rohrer (prix Nobel de physique en 1986). Cette technique permet d'obtenir des images tridimensionnelles et d'étudier d'autres phénomènes à l'échelle nanométrique indépendamment de la nature des échantillons (biologiques, organiques, minérales, oxydes) mais à condition que ces surfaces soient relativement fixes au cours de l'analyse. Ce type de microscopie à champ proche repose sur le principe de la mesure des forces interatomiques qui s'exercent entre une pointe et la surface d'un échantillon. Ces forces très faibles, de 10^{-12} à 10^{-6} N selon les cas, sont de différentes natures : Van der Waals, coulombiennes et autres. Quand le système détecte un changement dans la force entre la pointe et la surface, une tension est appliquée sur une céramique piézoélectrique (PZT, situé sous l'échantillon) pour conserver une force constante, et mesurer ainsi la topographie de la surface. La force qui apparaît entre la pointe et la surface de l'échantillon détermine la déflexion du levier. La lecture de cette déflexion s'effectue par la mesure de la déviation d'un faisceau laser réfléchi par l'extrémité du levier (**Fig. III.7**). Alors, cela permet ainsi d'imager la morphologie de la surface balayée et d'en déterminer sa rugosité R_{ms} , pour Root mean square, avec une résolution en Z de l'ordre de l'angström. Cette rugosité est définie comme étant la déviation standard des valeurs en Z mesurées par rapport au plan moyen de côté Z_0 :

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i - Z_0)^2} \quad (\text{III.3})$$

où N est le nombre de pixels de l'image. Cette technique est adaptée à l'étude d'échantillons conducteurs ou isolants et peut être effectuée dans tous les milieux, liquide ou d'atmosphère contrôlée.

Nos mesures ont été effectuées avec le mode de fonctionnement dit " tapping ". C'est un mode résonant non-linéaire qui intervient lorsque la pointe vibre très près de la surface.

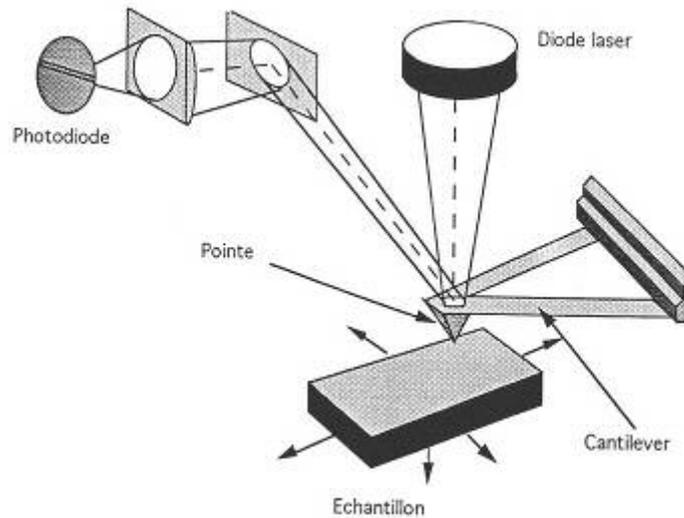


Fig. III.7 Schéma de principe du microscope à force atomique.

III.3.1.4 Microscope électronique à balayage (MEB)

On a utilisé pour l'analyse de surface (la morphologie) des échantillons ZnO élaborés par Spray (**Fig. III.8**), le microscope électronique à balayage (MEB) de type TESCAN VEGA (digital microscopy imaging) opéré avec une tension d'accélération égale à 20 KV, à l'université de Constantine.

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour caractériser la morphologie, l'homogénéité, et surtout la porosité des couches de ZnO poreux. Des observations en coupe transversales ont de plus été effectuées afin d'estimer certaines épaisseurs. Par ailleurs le M.E.B a permis d'estimer la pénétration du spiro-MeOTAD dans les pores de ZnO. Le microscope utilisé est un Philips XL30.

Les échantillons à observer sont collés sur des plots métalliques au moyen de pastilles autocollantes conductrices, en veillant à éviter les effets « de charge » par l'utilisation d'une colle conductrice à l'argent quand cela a été nécessaire.

Dans certains cas, une métallisation préalable a été utilisée en déposant une fine couche (10 nm) d'un alliage Or/Palladium à la surface des échantillons préparés (pulvérisation cathodique).

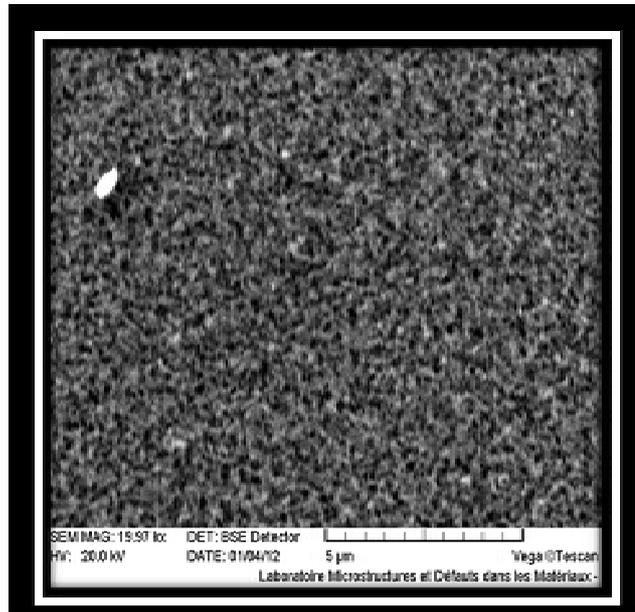


Fig. III.8 Micrographie MEB des couches minces de ZnO déposées par spray sur le verre pendant 10 min à 300°C.

III.3.2 Caractérisation optique

III.3.2.1 Mesure de la transmittance

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage par rapport aux méthodes électriques d'être non destructives et n'exigent pas la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques.

On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

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

III.3.2.1.1 La spectroscopie UV-visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont faites. On peut distinguer les domaines: ultraviolet visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la **Fig. III.9**. Nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible. En exploitant ces courbes, il est possible de calculer l'épaisseur des films, ainsi que des caractéristiques optiques : le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de queue de bande de valence et l'indice de réfraction.

Les spectres de transmittance UV-Visible, mesurés dans les échantillons relatifs à cette étude, sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre de type SHUMADZU (UV3101PC) à double faisceau, l'un pour la référence, l'autre pour l'échantillon. Il est piloté par un ordinateur et sa gamme de travail varie entre 190-3200 nm. Les cellules utilisées sont en quartz. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC.

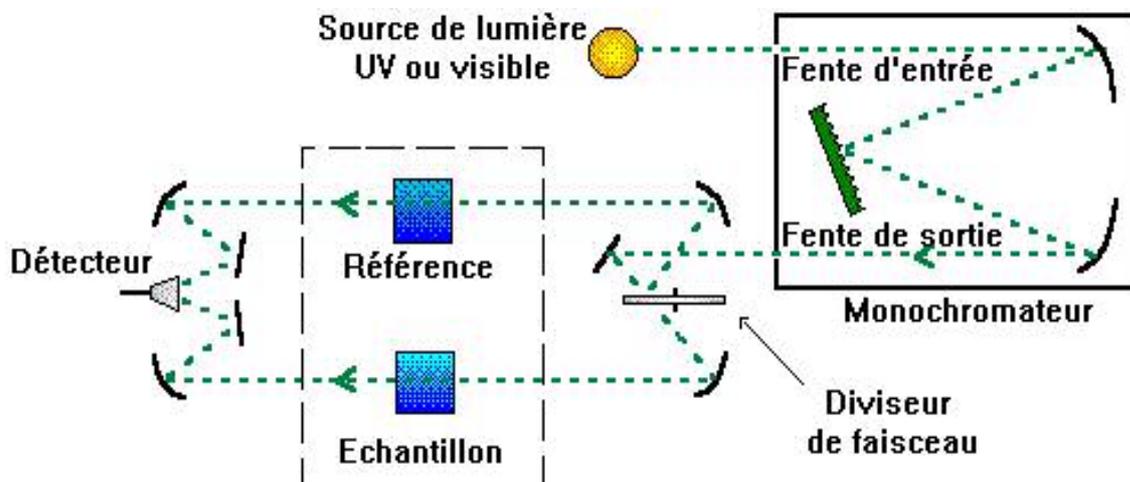


Fig.III.9 Représentation schématique du spectrophotomètre.

III.3.2.1.2 Les spectres de transmittance

Le coefficient de transmission, ou transmittance T , est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente [87].

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

Un exemple de ces spectres est représenté sur la **Fig.III.10**, où nous distinguons deux domaines :

- Un domaine vers de grandes longueurs d'onde, où la transmittance présente une série de franges d'interférences dues aux réflexions multiple dans la couche de ZnO. Ce domaine nous permettra de déterminer l'épaisseur de la couche et l'indice de réfraction.
- Le second domaine, où la transmittance commence à décroître rapidement, nous servira pour la détermination du seuil d'absorption optique.

Notons que pour les couches (ZnO) étudiées, ce domaine se situe dans la transition Visible-UV ($\approx 400\text{nm}$).

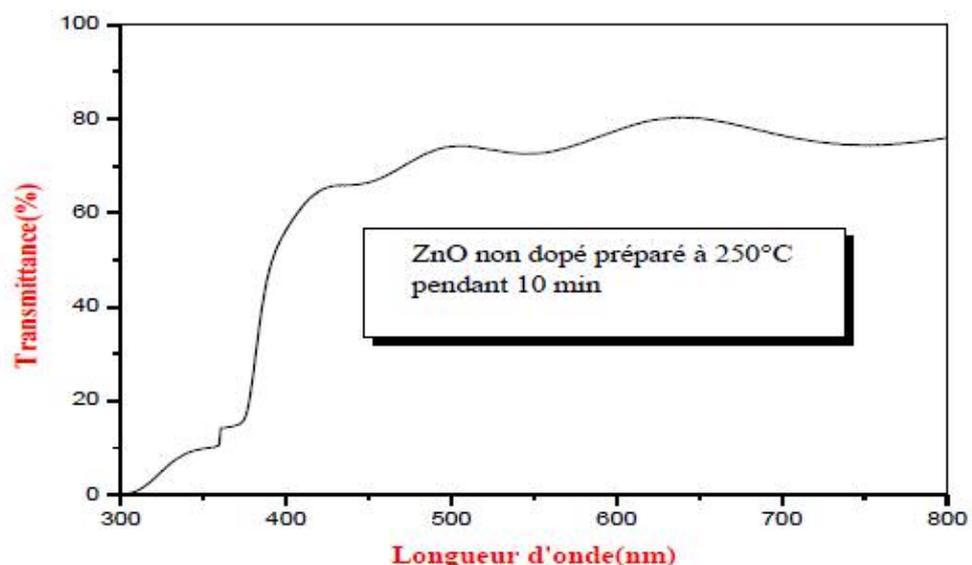


Fig. III.10 Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde.

Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la **Figure III.11** :

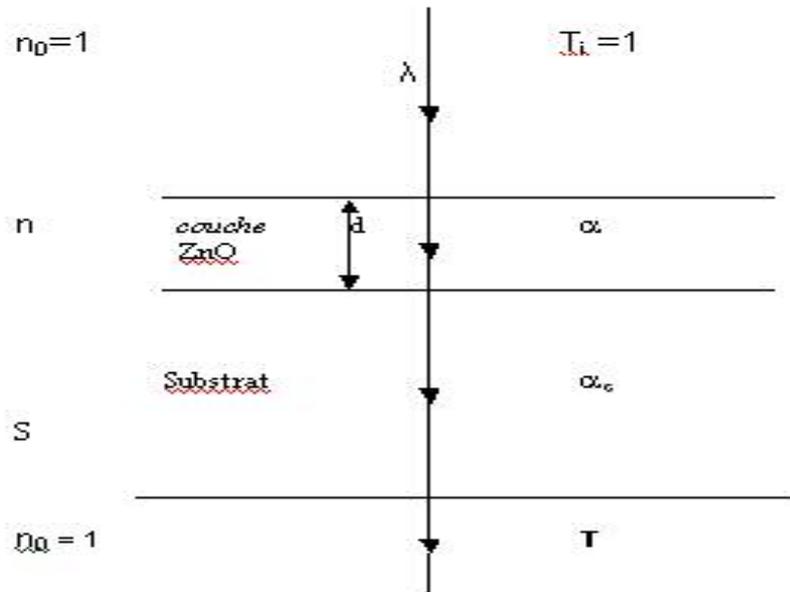


Fig. III.11 système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.

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

III.3.2.1.3 Epaisseur de la couche

Dans le cas où la couche est épaisse d'une part et lisse d'autre part, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences comme on l'a déjà signalé avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde.

Soit λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs, et T_{M1} et T_{M2} , les transmissions respectives, T_m la transmission du minima qui se trouve entre les deux (Figure.III.12).

L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation (III.4) :

$$d = \lambda_1 \lambda_2 / 2(n_2 \lambda_1 - n_1 \lambda_2) \quad (\text{III.4})$$

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

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

(III.5)

S : indice de réfraction du substrat et $N_{1,2}$ peut être calculé par la relation :

$$n_{12} = [N + (N^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (III.6)$$

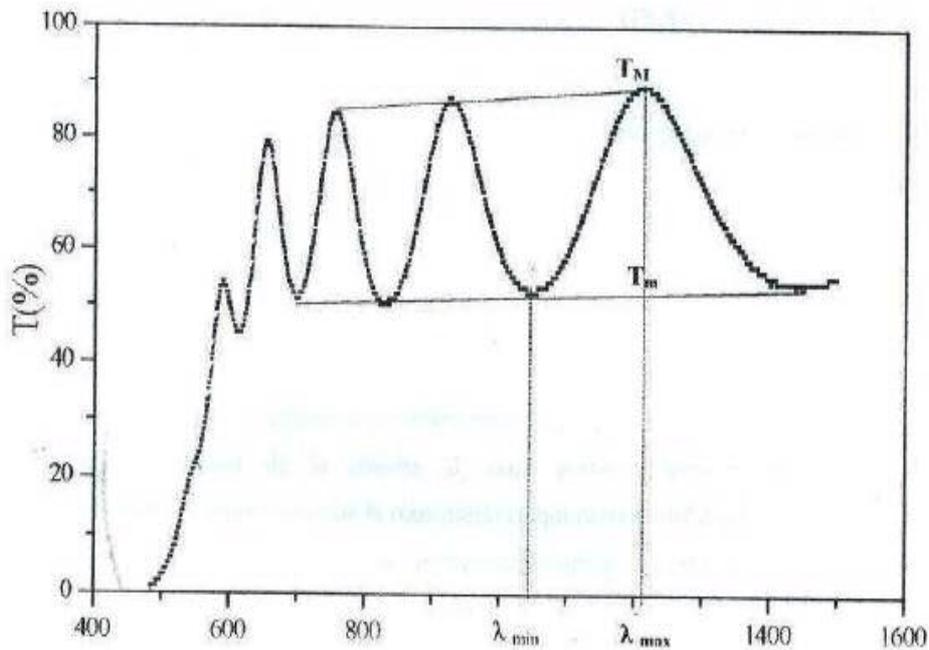


Fig.III.12 Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur.

III.3.2.2 Les spectres d'absorption

Pour déterminer le coefficient d'absorption (α), nous avons utilisé la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement ; la loi de Beer [88] :

$$T = \exp(-\alpha d) \quad (III.7)$$

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

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

Cette relation approximative est établie, en négligeant la réflexion à toute les interfaces; air/couche, air/substrat et couche/substrat [89]. Connaissant l'épaisseur de la couche, d, il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de

la transmittance qui correspond à une énergie. En balayant tout le domaine d'énergie, sur la **Fig.III.13**, nous avons tracé la variation typique du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons incidents ($h\nu$).

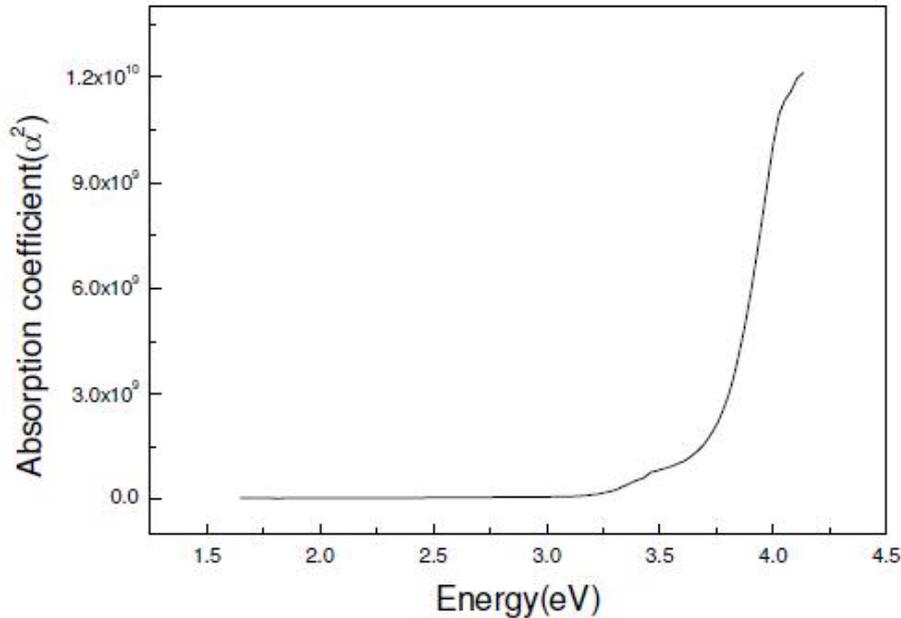


Fig.III.13 Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons.

III.3.2.3 Détermination de la largeur de queue de bande

Sur la **Fig.III.14**, nous avons reporté en coordonnées semi-logarithmiques la variation du coefficient d'absorption, en fonction de l'énergie des photons. Dans cette région, appelée la région d'Urbach, le coefficient d'absorption peut être exprimé par la relation suivante [90].

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp(h\nu/E_{00}) \quad (\text{III.9})$$

En calculant la pente logarithmique, $1/E_{00}$ dans cette région, le désordre du film, le désordre du film, E_{00} , en prenant l'inverse de cette pente, peut être donc déduit.

III.3.2.4 Détermination du seuil d'absorption optique

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

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B (h\nu - E\gamma) \quad (\text{III-10})$$

où B est une constante et E_g définit le seuil d'absorption optique [90]. La représentation graphique de $(\alpha \cdot hv)^{1/2}$ en fonction de l'énergie (**Fig. III.14**), représente une partie linéaire, dont l'intersection avec l'axe des énergies donne le gap optique E_g .

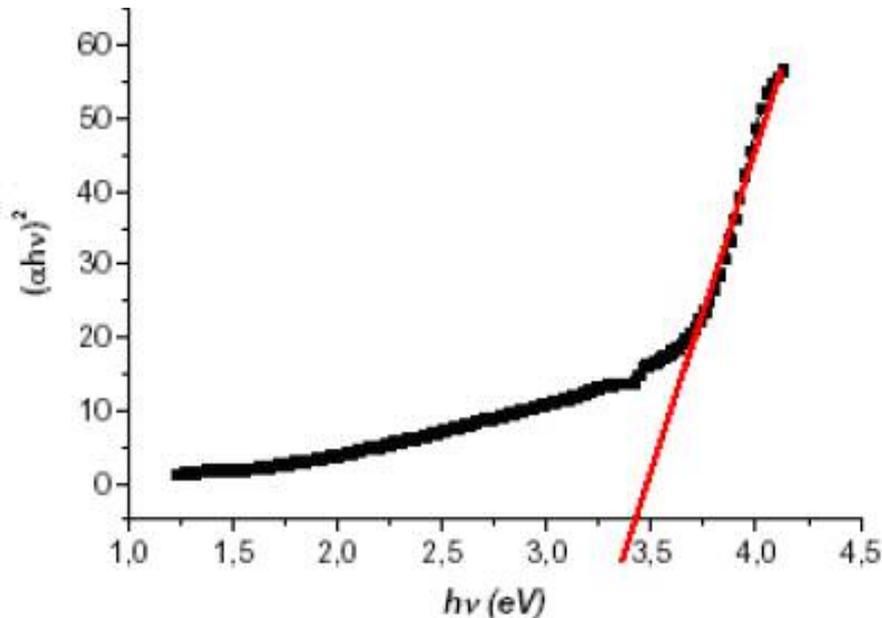


Fig.III.14 Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha hv)^{1/2}$ en fonction de hv pour une couche mince de ZnO.

III.3.3 L'ellipsométrie spectroscopique

Cette méthode de caractérisation optique est fondée sur l'analyse du changement de polarisation d'une lumière incidente monochromatique polarisée lors de la réflexion sur la surface de l'échantillon. En changeant la polarisation du faisceau incident et en déterminant la position de l'analyseur (placé devant le détecteur du faisceau réfléchi) qui annule le signal, on peut déterminer l'épaisseur et l'indice de la couche mince (connaissant l'indice et le coefficient d'absorption k du substrat).

Une onde plane arrivant sur une surface plane se décompose en deux parties : une partie de l'onde est transmise ou absorbée à travers la surface et une autre partie de l'onde est réfléchie par cette surface. Le champ électrique \vec{E}_i de l'onde incidente peut donc se décomposer suivant deux axes (**Fig.III.15** et **Fig.III.16**).

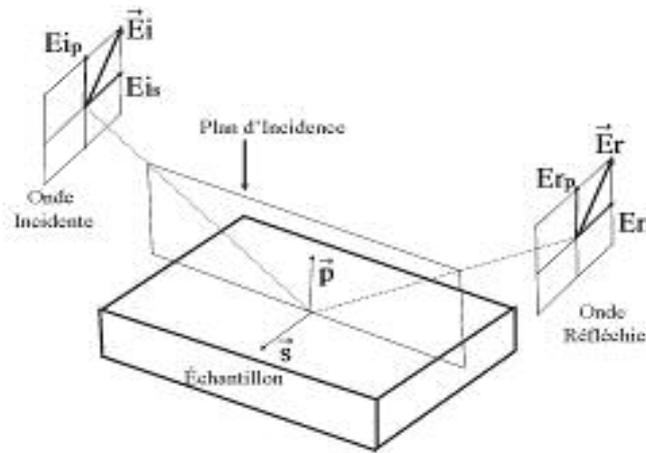


Fig.III.15 Réflexion à la surface de l'échantillon, d'une onde lumineuse polarisée rectilignement.

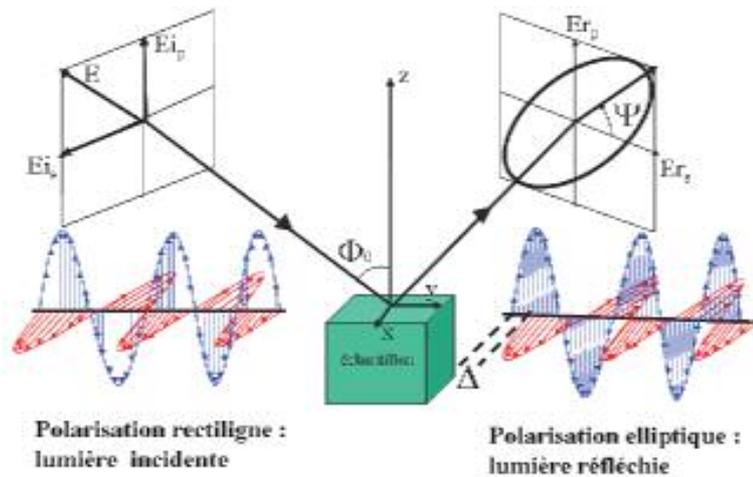


Fig.III.16 Lumière réfléchie de polarisation elliptique et paramètres

- l'un, \vec{E}_{pi} parallèle au plan d'incidence.
- l'autre, \vec{E}_{si} perpendiculaire au plan d'incidence.

La modification du champ électrique \vec{E}_i après réflexion sur l'échantillon (devenu champ \vec{E}_r) peut être représentée par deux coefficients agissant sur chacune des composantes du champ :

- Le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle au plan

d'incidence est :

$$\tilde{r}_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |\tilde{r}_p| e^{i\delta_p} \quad (\text{III. 11})$$

où δ_p est le déphasage introduit par la réflexion de la lumière sur la composante du champ électrique suivant la direction parallèle (p) au plan d'incidence.

- Le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence est :

$$\tilde{r}_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |\tilde{r}_s| e^{i\delta_s} \quad (\text{III.12})$$

où δ_s est le déphasage introduit par la réflexion de la lumière sur la composante du champ électrique suivant la direction perpendiculaire au plan d'incidence (s).

L'ellipsométrie détermine le rapport $\tilde{\rho} = \frac{\tilde{E}_p}{\tilde{E}_s}$, qui dépend de la longueur d'onde du

faisceau. Connaître ce rapport permet de remonter, en utilisant soit des spectres de références, soit en utilisant des modèles de dispersion, à différentes grandeurs physiques telles que l'indice optique, le coefficient d'absorption, la fonction diélectrique complexe, et autres.

Ce rapport permet également de déterminer l'épaisseur d'une couche dans un film mince mono ou multicouche, ou également certaines propriétés structurales telles que la porosité, le caractère amorphe ou le degré de cristallisation de la couche.

Le rapport ellipsométrique, complexe, est par convention mis sous la forme suivante :

$$\tilde{\rho} = \frac{\tilde{E}_p}{\tilde{E}_s} = \tan \Psi \times e^{i\Delta} \quad (\text{III.13})$$

où Ψ et Δ sont appelés angles ellipsométriques.

L'angle Ψ décrit l'inclinaison de l'ellipse de polarisation après réflexion sur l'échantillon par rapport au plan d'incidence. Il est lié aux rapports des coefficients de

réflexion suivant p et s par la relation : $\tan \Psi = \frac{|\tilde{r}_p|}{|\tilde{r}_s|}$ qui représente le rapport d'atténuation de l'onde suivant p et s après réflexion à travers la surface de l'échantillon.

L'angle Δ est le déphasage entre les composantes E_{tp} et E_{ts} après réflexion sur l'échantillon, tel que $\Delta = \delta_p - \delta_s$.

L'angle d'incidence Φ_0 est défini par l'axe du faisceau incident venant de la source et la normale à la surface de l'échantillon (**Fig.III.17**).

Pour nos investigations, nous avons utilisé un ellipsomètre de type UVISEL de la compagnie HORIBA-Jobin. C'est un ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase qui utilise la configuration suivante :

Source – Polariseur – Echantillon – Modulateur photoélastique – Analyseur – Détecteur– Monochromateur.

L'UVISEL utilisé couvre une partie de l'UV, toute la gamme du visible et une partie de l'infrarouge.

Les Fig.III.17 et Fig.III.18 montrent les différents éléments constitutifs et le schéma de principe de l'UVISEL.

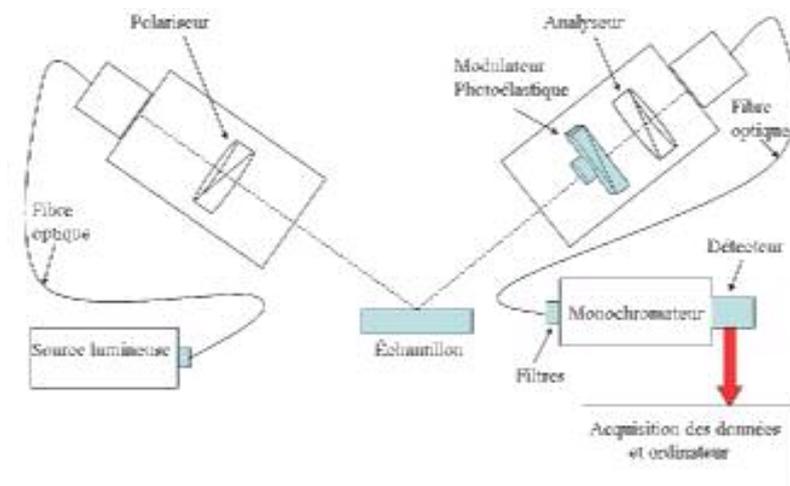


Fig.III.17 Configuration de l'ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase.

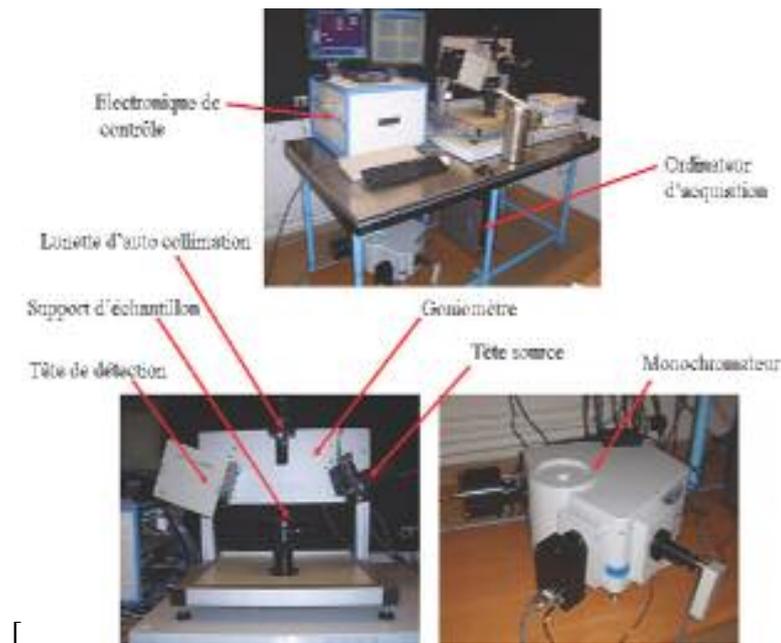


Fig.III.18 Ellipsomètre spectroscopique UVISEL à modulation de phase.

III.3.4 Caractérisation électrique

III.3.4.1 La technique des deux pointes

La caractérisation électrique de la couche intrinsèque, nécessite dans le cas le plus simple, deux électrodes métalliques entre lesquelles un champ électrique externe oriente les porteurs vers une direction bien déterminée. Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. Ces dernières, dans un même plan, donnent une structure appelée coplanaire. Si les électrodes sont intercalées par une ou plus de couches, la structure résultante est appelée sandwich. Dans notre caractérisation, nous avons utilisé la structure coplanaire. Sur un substrat en verre, nous avons déposé par pulvérisation deux électrodes métalliques en or séparées par une distance inter-électrodes valant 2mm (**Fig.III.19**).

La différence de potentielle V entre les deux points est :

$$V = R \cdot I \quad (\text{III.14})$$

Cette relation représente une chute de tension entre deux points (contact ohmique) :

- I : c'est le courant qui passe entre les points
- R : la résistance de la couche.

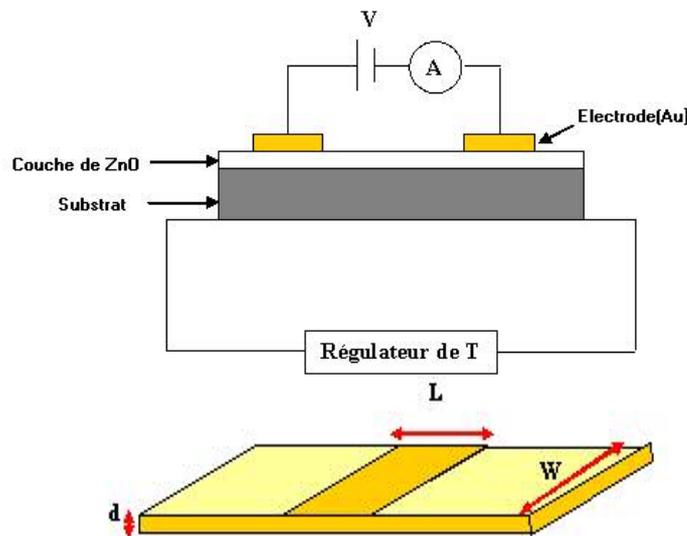


Fig.III.19 principe de mesure électrique par la technique des deux pointes.

III.3.4.2 Mesure de la conductivité

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension (I(V)). En variant la tension de polarisation de 0-40V le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un Keithely qui permet mesurer des faibles courants. Ces courbes nous serviront pour calculer la résistance de la couche intrinsèque à partir de la pente de la courbe linéaire I(V) (**Fig.III.20**). Le calcul de la conductivité électrique dépend de la résistance électrique, R, de la couche intrinsèque, ainsi que des paramètres géométriques : distance inter électrodes L, l'épaisseur d, la section de la couche conductrice S, et W la hauteur de l'électrode. La conductivité σ , est reliée à ces paramètres par la relation suivante :

$$\sigma = \left(\frac{W}{S}\right) \left(\frac{1}{R}\right) \quad (\text{III.15})$$

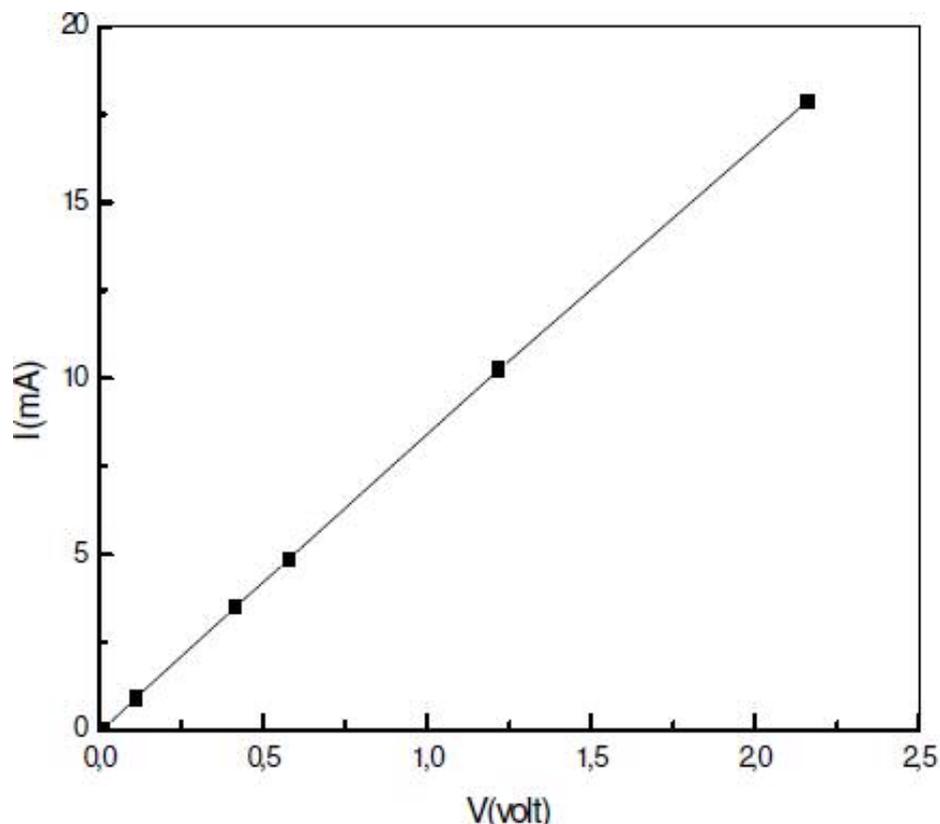


Fig.III.20 Exemple de caractéristique courant-tension pour la détermination de la résistance électrique d'un film.

CHAPITRE IV

Chapitre IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV. 1 Caractérisation structurale

IV. 1.1 Diffraction X

IV. 1.1.1 Spectre de Diffraction X

La **Fig. IV.1** représente le spectre de diffraction des échantillons ZnO dopés 0, 2, 4 et 6 % Al pour une température à 300°C. L'examen de ce spectre permet de constater en premier la raie (101) de l'échantillon non dopé avec l'introduction de l'aluminium. Cette raie (101) de l'échantillon à 0%Al se situe exactement à 35,35° alors que les fichiers ASTM (36-1451 du JCPDS 2001) donnent une valeur de 36,25°, donc une valeur légèrement décalée vers les grands angles, ceci en raison probablement des conditions d'élaboration, du type d'échantillon et de l'analyse DRX des échantillons de références. Ces derniers correspondent bien à la structure décrite au chapitre, en l'occurrence, une structure wurtzite de type hexagonal compact.

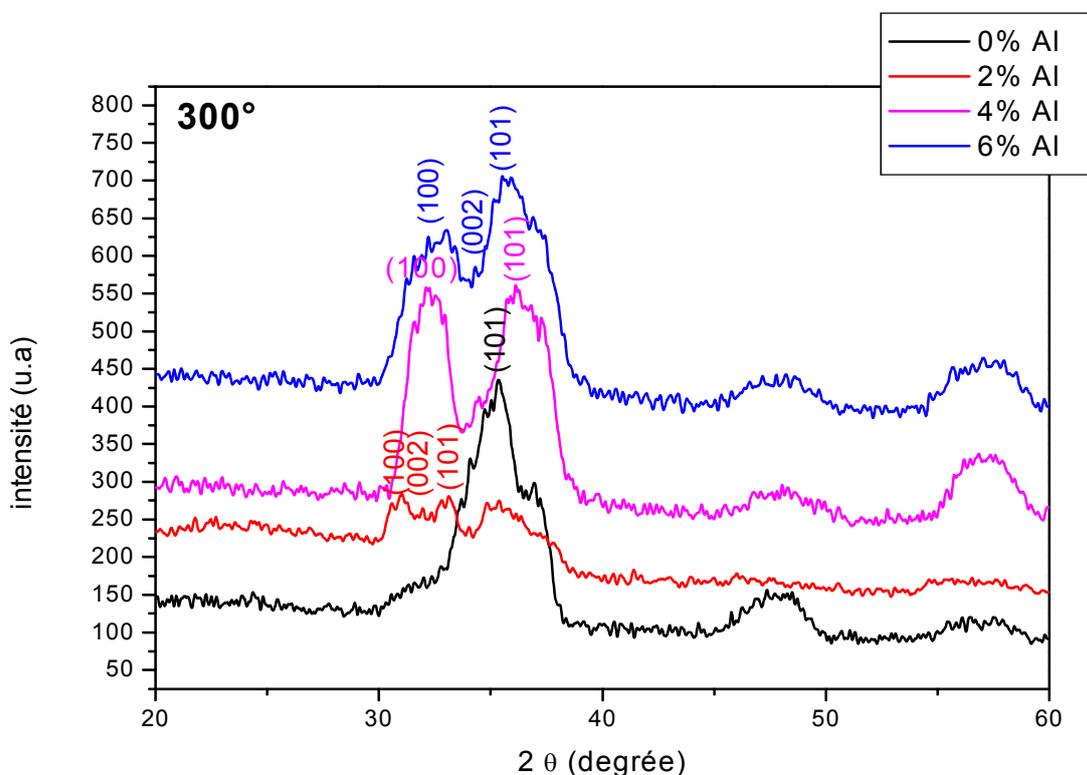


Fig. IV.1 Spectre DRX de ZnO en fonction de la variation %Al pour T=300°C

De plus, il est permis de remarquer et de souligner que l'introduction de l'élément Al, en lieu et place du Zn, peut expliquer en partie le décalage, relevé plus concernant, vers les plus grands angles pour les échantillons dopés en raison du rayon ionique de l'aluminium plus petit que celui du zinc, entraînant une diminution relative du volume de la maille du ZnO. De même, il convient de noter le fort accroissement de l'intensité des pics, signe d'une meilleure recristallisation du composé favorisé par la présence de plus en plus importante de l'aluminium.

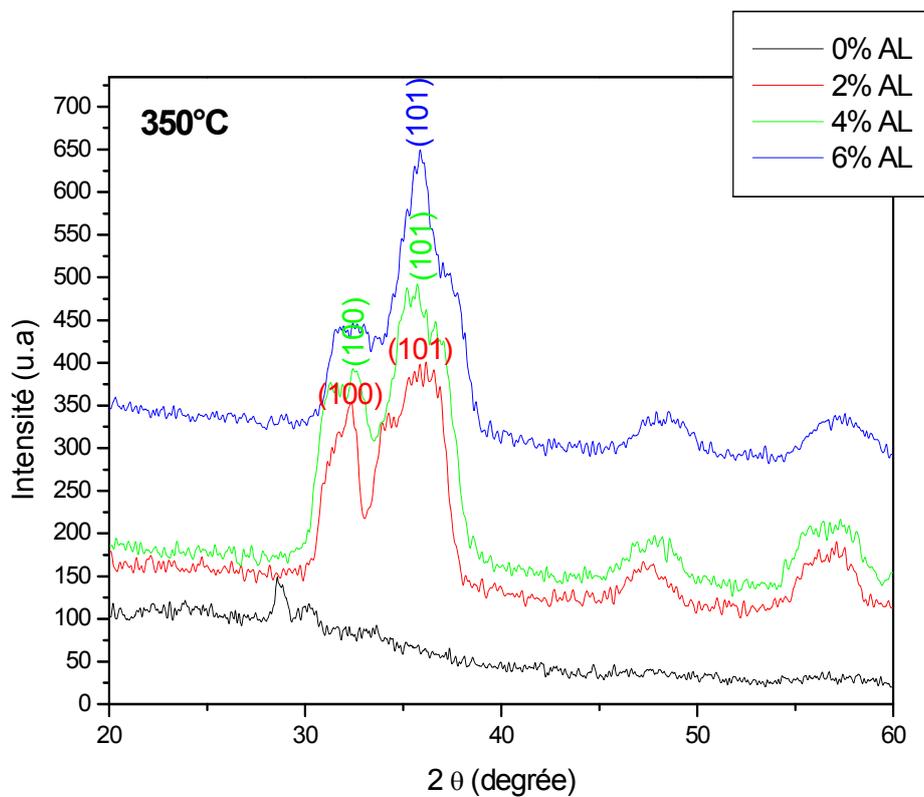


Fig. IV.2 Spectre DRX de ZnO en fonction de la variation %Al pour $T=350^{\circ}\text{C}$

Les différents phénomènes déjà observés sur la **Fig. IV.1** sont nettement perceptible sur la **Fig. IV.2** et la tendance déjà observée, à savoir le shift des pics vers les plus grands angles en fonction de l'augmentation de la teneur en Al, qui s'accompagne de l'élargissement de ces pics et l'augmentation de leur intensité. Ceci, traduit en fait un meilleur affinement du grain, d'où une

bien meilleur recristallisation, due à l'augmentation de la température du chauffage qui passe de 300°C sur la **Fig. IV.1** à 350°C sur la **Fig. IV.2**.

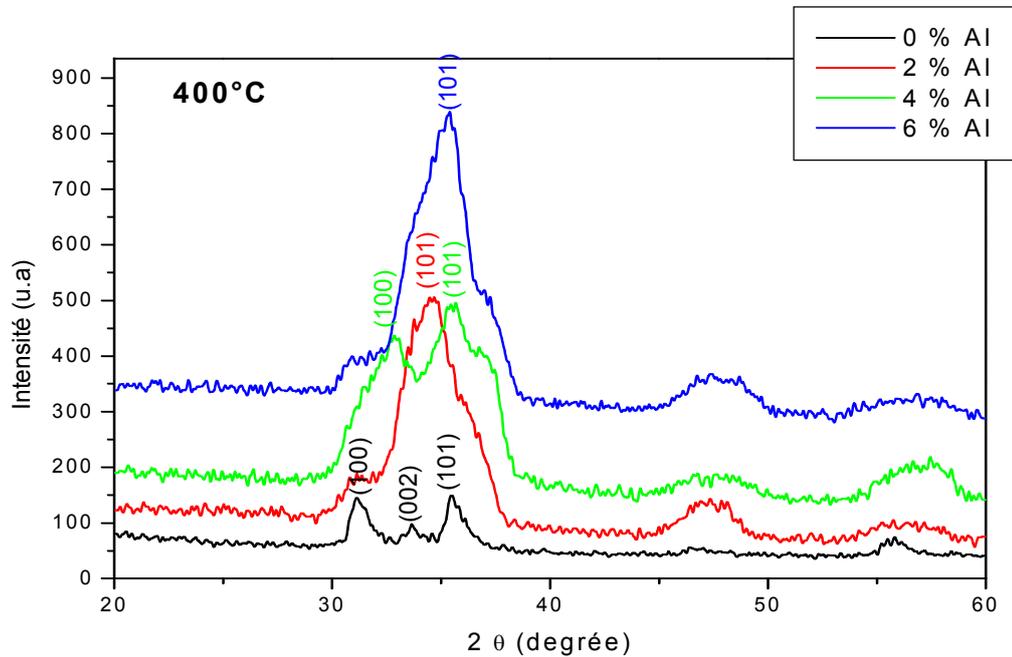


Fig. IV.3 Spectre DRX de ZnO en fonction de la variation %Al Pour T=350°C

A la température de 400°C (**Fig. IV.3**), nous pouvons remarquer, qu'en plus des différentes particularités observées sur les températures de 300 et 350°C pour ce type de matériaux, et l'influence de l'aluminium qui favorise notablement sa recristallisation, la diminution progressive du dédoublement des raies en fonction de l'accroissement de la teneur en Al qui laisse place à un pique franc.

Pour étudier l'effet de la température de chauffage du substrat, opération absolument indispensable dans le processus d'élaboration de nos couches car elle permet à la fois une meilleure adhérence de la couche au substrat, une manière d'éliminer les résidus parasites et la révélation de la structure encore à l'état composite à plus basse température. La **Fig. IV.3**, ci-dessous représentée, montre que la température joue un rôle bénéfique quant à la recristallisation des couches dans le cas de l'échantillon non dopé, puisque permet au fur et à mesure qu'elle augmente de faire apparaître les pics secondaires du spectre de diffraction notamment à 400°C. A cette température, il semblerait que la raie (100) franche à 300°C se dédouble pour s'accompagner de la raie secondaire (100).

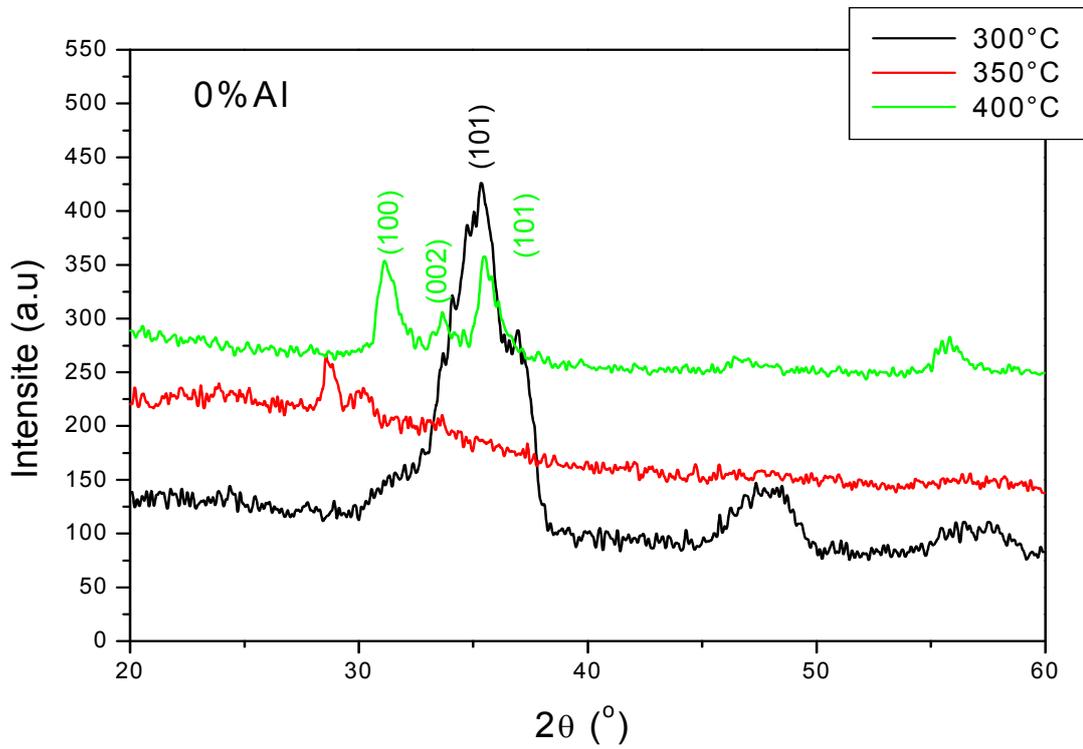


Fig. IV.4 Spectre DRX de ZnO d'un échantillon à 0 %Al à T=300, 350 et 400°C

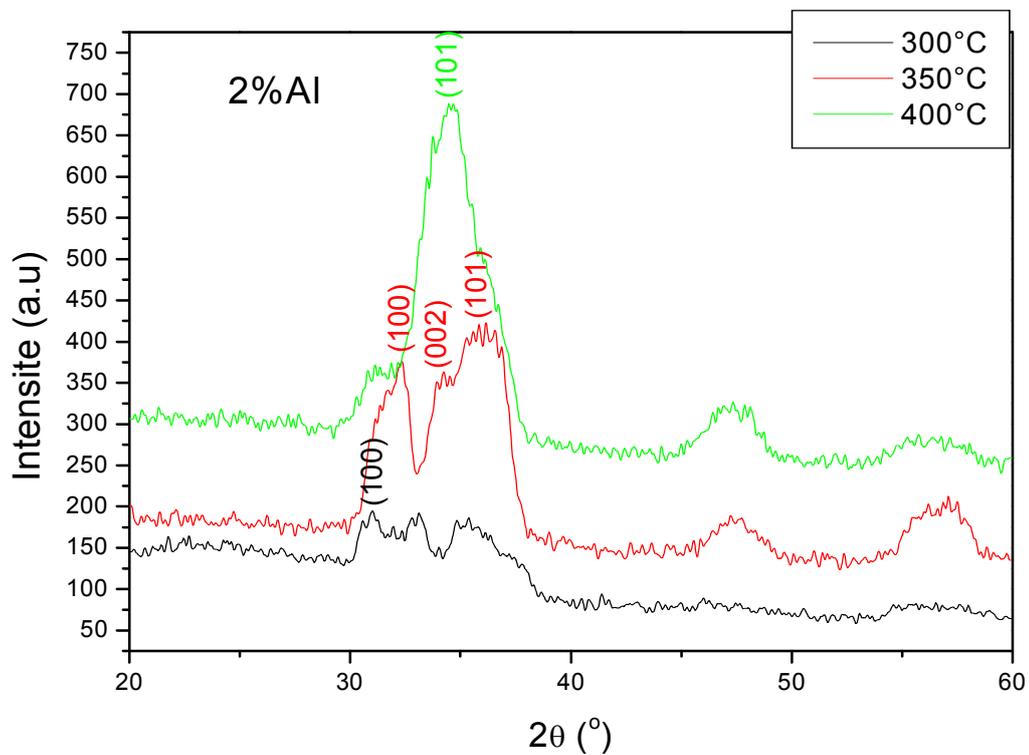


Fig. IV.4 Spectre DRX de ZnO d'un échantillon à 2 %Al à T=300, 350 et 400°C

En ce qui concerne l'échantillon dopé 2% aluminium, dont le spectre de diffraction est représenté sur la **Fig. IV.4**, il apparaît que contrairement aux échantillons précédents, c'est-à-dire ceux non dopés, la température permet de fusionner les pics dédoublés pour laisser place à un seul pic franc situé à 35° et correspondant à la raie (101) pour la température de 400°C , alors qu'à 300 et 350°C on a deux pics correspondants aux raies (100) et (101) et situés à 32 et 36° qui vont évolués progressivement avec l'augmentation de température donnant lieu à la présence d'un pic unique et traduisant ainsi l'effet de la température sur la recristallisation du composé et probablement suivi d'un effet de grossissement du grain. Ce dernier résultat est confirmé par le léger décalage des pics vers les bas angles.

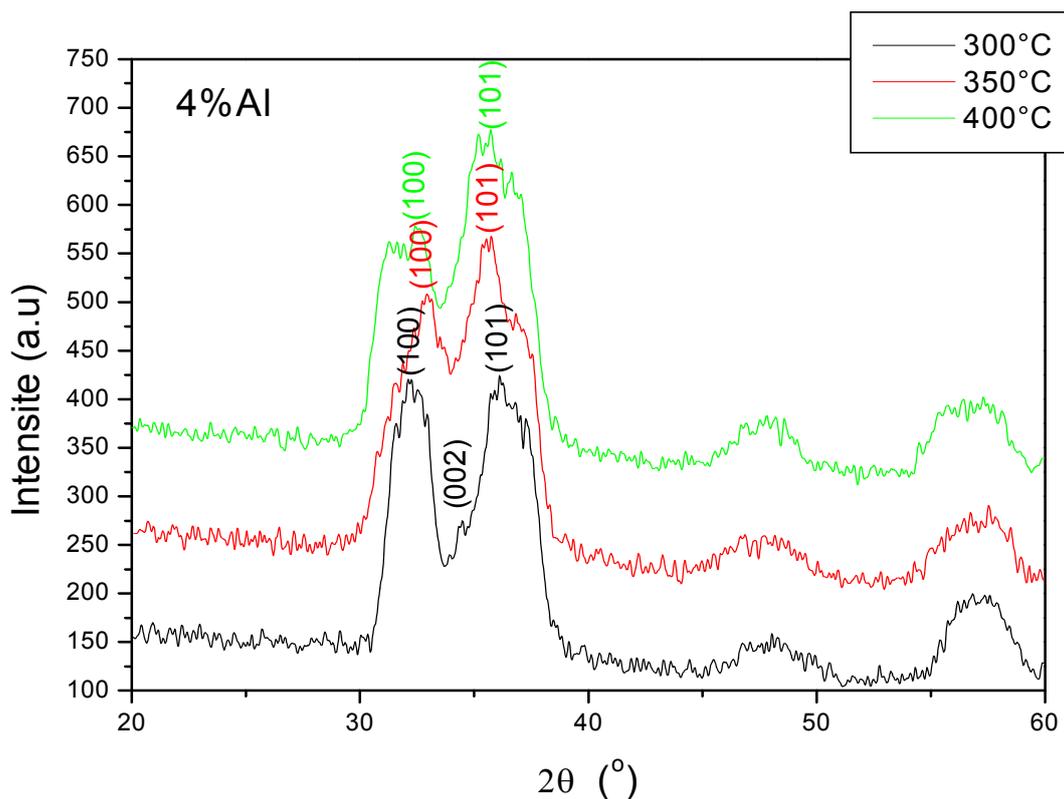


Fig. IV.5 Spectre DRX de ZnO d'un échantillon à 4 %Al à T=350, 350 et 400°C

D'après la **Fig. IV.5**, la température semble n'avoir pratiquement aucune influence sur le composé dopé 4%Al, contraire au cas précédent. Nous attendons de voir sur le cas suivant avec un échantillon dopé 6%Al, si la tendance constaté se confirme ou pas. En effet, l'observation de la **Fig. IV.6** permet la tendance précédente et montre la nette fusion des pics principaux (100) et (101) à 32 et 35° depuis les couches chauffés à 300° jusqu'à 350°C. Nous pouvons également la prééminence du pic à 400°C qui devient plus étroit témoignant d'un grossissement du grain avec l'accroissement de la température.

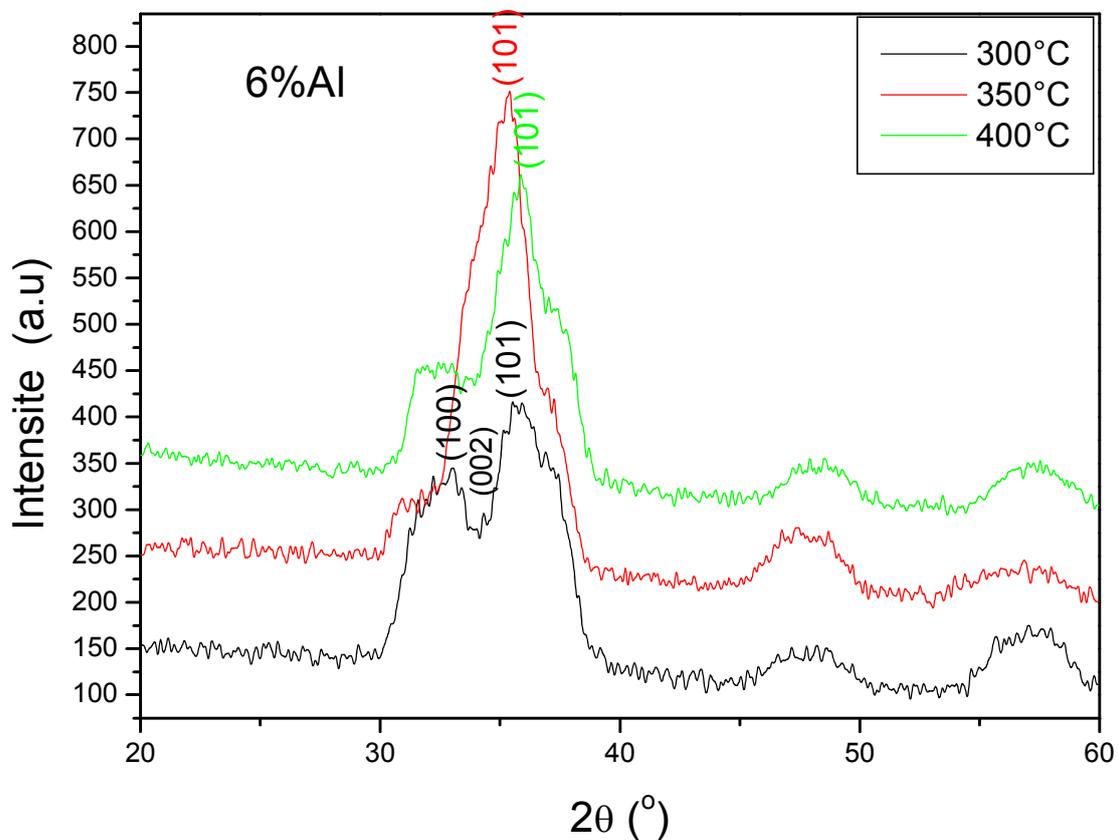


Fig. IV.6 Spectre DRX de ZnO d'un échantillon à 6 %Al à T=350, 350 et 400°C

IV. 1.1.2 Mesure de la taille des grains

La taille des gains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assurer des valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer (citée plus haut) :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \cos\theta_{hkl}} \tag{IV-1}$$

où D est la taille des grains ([D] = nm), λ est la longueur d'onde du faisceau de rayon X, θ est l'angle de diffraction et β est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian. La taille des grains relatifs aux trois températures de chauffage (300, 350 et 400°C) du substrat en fonction de la teneur du dopant (0, 2, 4 et 6% at. Al) sont regroupés sur les Fig. IV.7 jusqu'à la Fig. IV.13.

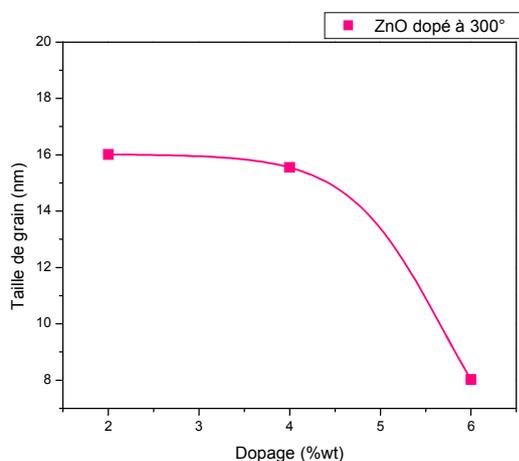


Fig. IV.7 Evolution de la taille des grains des couches ZnO en fonction de la concentration du dopant %Al à T= 300°C (température substrat)

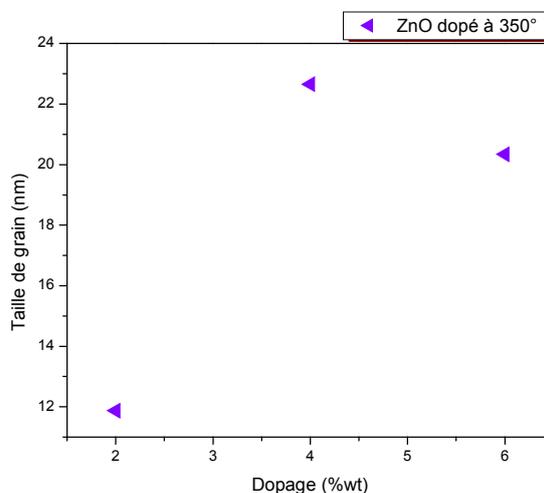


Fig. IV.8 Evolution de la taille des grains des couches ZnO en fonction de la concentration du dopant %Al à T= 350°C (température substrat)

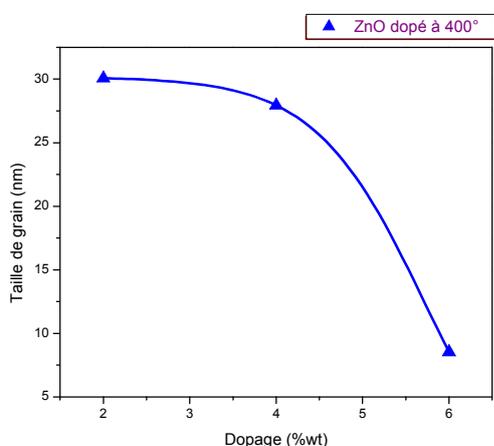


Fig. IV.9 Evolution de la taille des grains des couches ZnO en fonction de la concentration du dopant %Al à T= 400°C

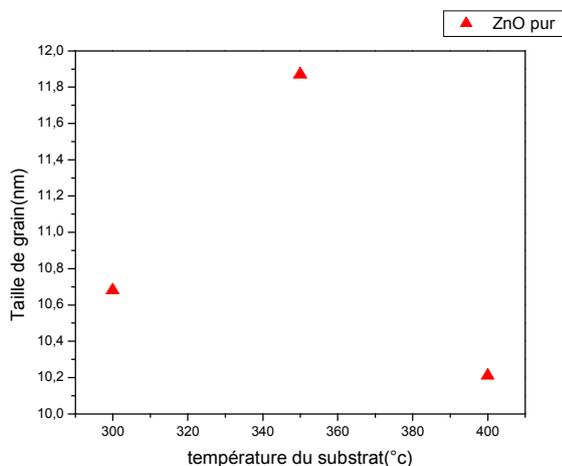


Fig. IV.10 Evolution de la taille des grains des couches ZnO en fonction de la température du substrat pour l'échantillon pur

On observe une réduction de la taille des grains avec pourcentage de dopage pour les trois températures. Cette dernière peut varier de 20 nm en moyenne à des tailles de l'ordre de 10 nm,

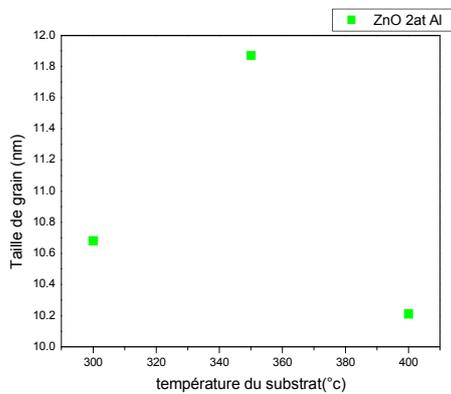


Fig. IV.11 Evolution de la taille des grains des couches ZnO en fonction de la température du substrat pour l'échantillon dopé 2% Al

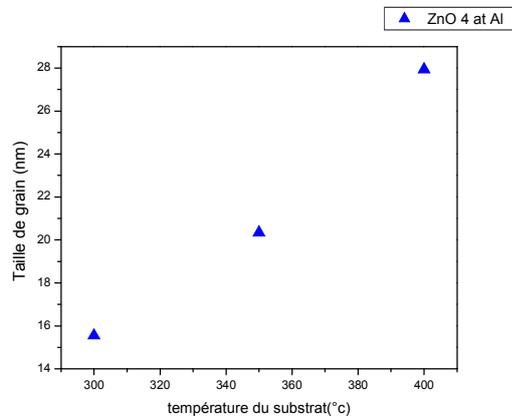


Fig. IV.12 Evolution de la taille des grains des couches ZnO en fonction de la température du substrat pour l'échantillon dopé 4% Al

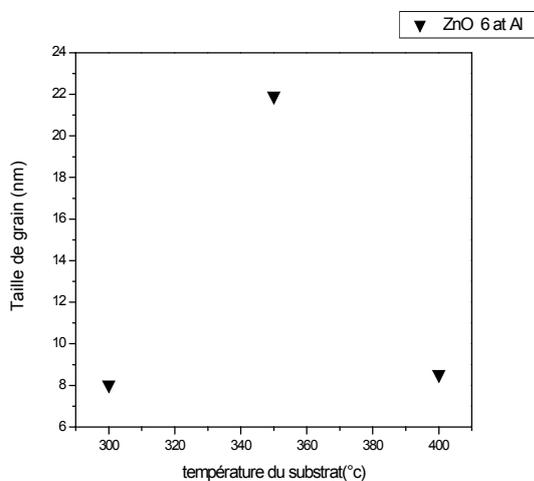


Fig. IV.13 Evolution de la taille des grains des couches ZnO en fonction de la température du substrat pour l'échantillon dopé 6% Al

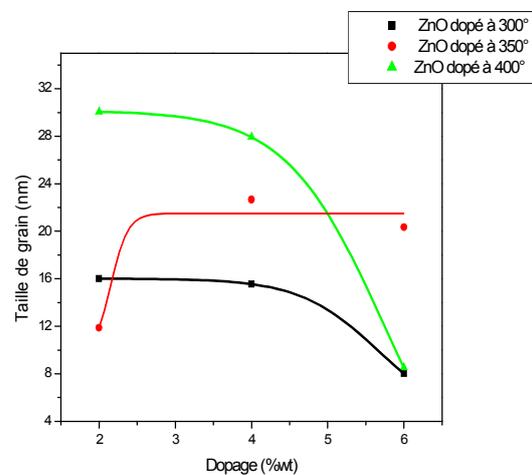


Fig. IV.14 Evolution de la taille des grains en fonction de la concentration pour les trois températures de chauffage du substrat (300, 350 et 400°C)

notamment pour les fortes teneurs en dopants. Pour la température de 400°C, nous obtenons les grains les plus fins. Il semblerait que l'action conjuguée de la température et de la teneur en dopant contribuent conjointement à l'affinement du grain. La **Fig. IV.14** montrent clairement cette évolution dont nous n'avons pas manqué d'en faire la remarque et ce en raison

essentiellement de la faible dimension du rayon ionique de l'aluminium par rapport à celui du zinc qui entraîne la diminution du volume de la maille, donc celle du grain.

IV. 1.2 Observation au MEB

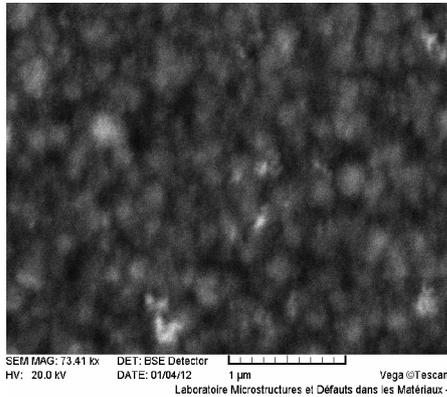


Fig. IV.15 a Image MEB de couches minces de ZnO dope 4% Al à 400° (73 Kx)

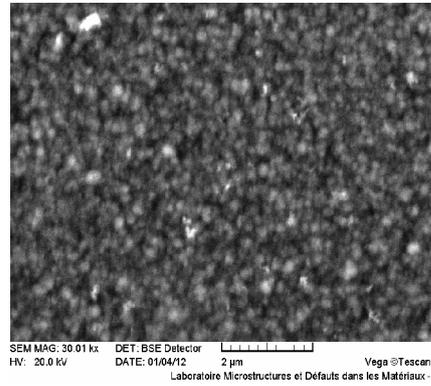


Fig. IV.15 b Image MEB de couches minces de ZnO dope 4% Al à 400° (G : 30 Kx)

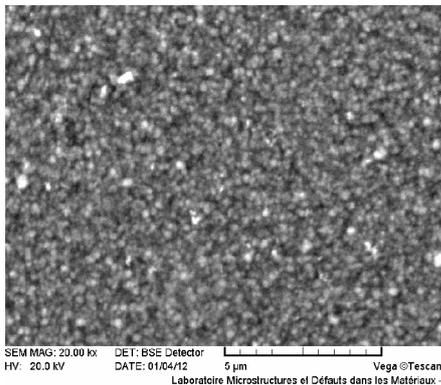


Fig. IV.15 c Image MEB de couches minces de ZnO dope 4% Al à 400° (G : 20 Kx)

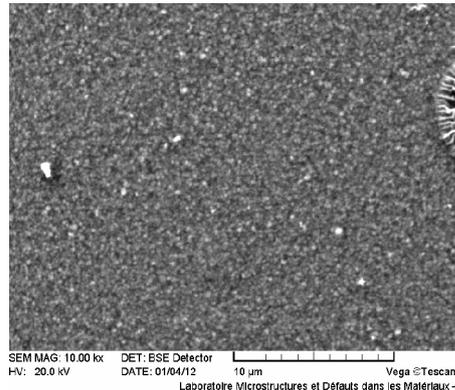


Fig. IV.15 d Image MEB de couches minces de ZnO dope 4% Al à 400° (G : 10 Kx)

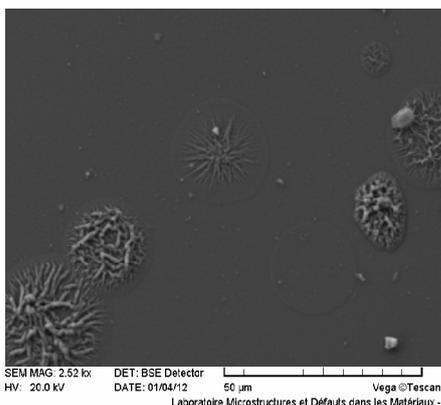


Fig. Fig. IV.15 e Image MEB de couches minces de ZnO dope 4% Al à 400° (2.5 Kx)

L'observation des micrographies MEB prises à différents grossissements et à la température de 400°C représentées sur les **Fig. IV.15 a** à la **Fig. IV.15 e** permet de relever en premier lieu, à faible grossissement (**Fig. IV.15e**), la présence insolite de particules sous formes de rosaces, sans doute des particules de poussières non résorbées après le chauffage. Ensuite, au fur et à mesure que l'on augmente le grossissement, nous nous trouvons en présence d'une structure fortement poreuse constituée de grains très fins et de formes irrégulières caractéristiques des structures polycristallines propres aux composés céramiques tels que les oxydes.

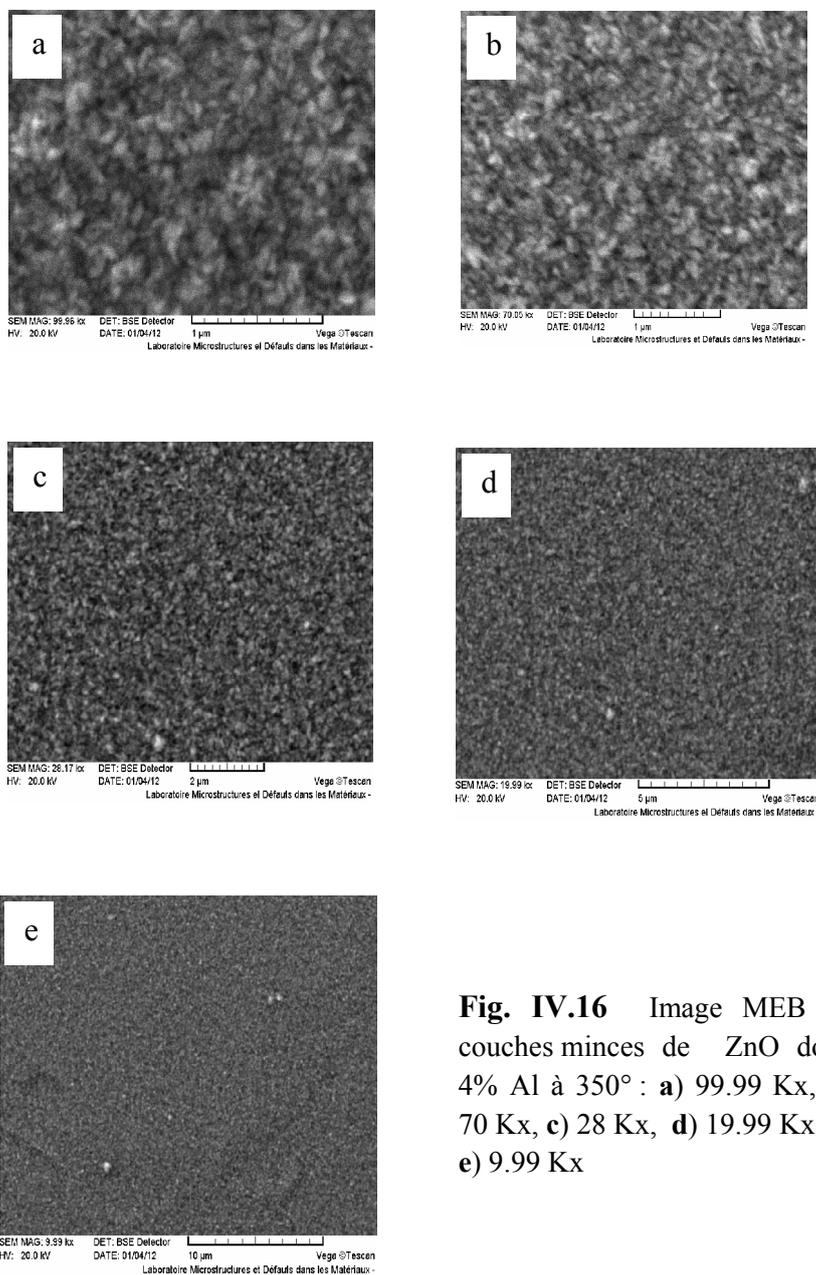


Fig. IV.16 Image MEB de couches minces de ZnO dope 4% Al à 350° : a) 99.99 Kx, b) 70 Kx, c) 28 Kx, d) 19.99 Kx et e) 9.99 Kx

Sur les **Fig. IV.16a** à **Fig. IV.16e**, micrographies MEB de couches minces ZnO dopées à l'aluminium pour un taux de 4% et pour une température de chauffage du substrat de 350°C, nous remarquons également, au faible grossissement, en surface, les impuretés déjà observées précédemment. Si la forme des particules et l'aspect poreux de la structure est presque le même que l'échantillon chauffé à 400°C, il n'en demeure pas moins que la taille des grains est nettement plus grosses. Ce qui suppose une meilleure recristallisation pour les grandes températures, du moins jusqu'à 400°C, d'où un possible affinement du grain.

Les mêmes remarques peuvent être faites sur l'ensemble des figures (**Fig. IV.17 a** à **Fig. IV.17e**) pour un échantillon ZnO dopé 4% Al, pour une température de chauffage du substrat plus basse (300°C) pris à différents grossissement où l'on peut se rendre compte de l'aspect apparemment lisse de la surface aux faibles grossissement, alors que pour les gros grossissement cette surface est irrégulière, accidenté en raison de la morphologie des gros grains en présence d'une assez forte porosité signe que notre composé, et pour une telle température de chauffage substrat, est presque encore amorphe avec une taille de grain de l'ordre de 500 à 200nm.

Toutefois, la réduction de la taille des grains dans le cas de film élaboré à 400°C semble être accélérée par la présence de l'aluminium déjà présent dans le composé ZnO. Mais la température de chauffage est, probablement, l'élément moteur dans l'émergence de la structure pour passer de l'état composite à l'état cristallin grâce aux mécanismes mis en jeu lors de la recristallisation. D'autres plans de croissance peuvent aussi apparaître au détriment de l'orientation [002] utilisée pour le calcul de la taille des grains. Les tailles des grains déduites, à partir des évolutions des pics, varient de 22 à 40 nm.

L'effet des contraintes qui se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction et que nous avons déjà observé sur nos spectres peut en partie expliquer l'aspect morphologique et structurale notamment la réduction de la taille des grains.

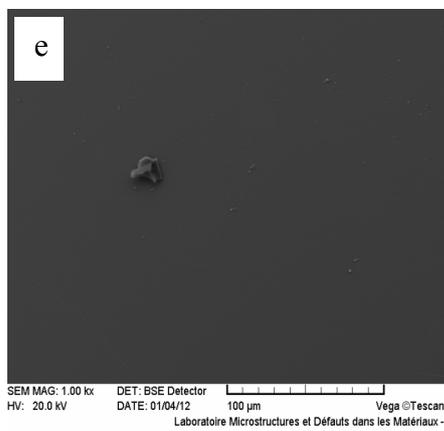
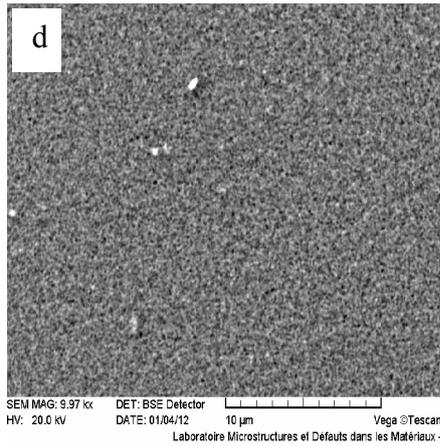
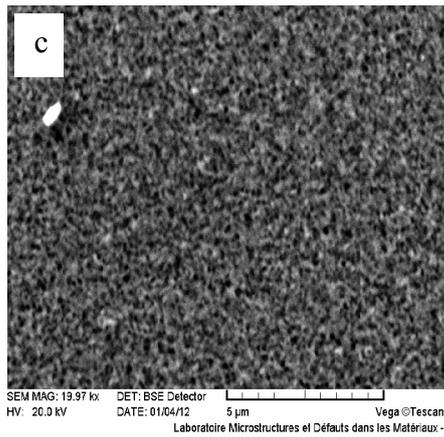
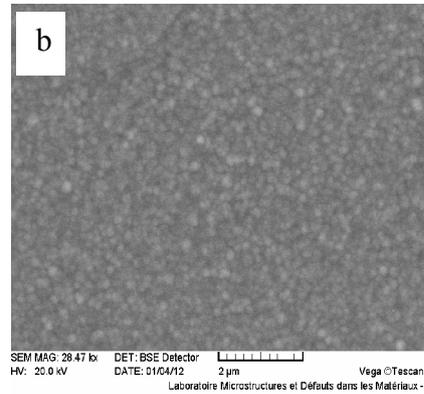
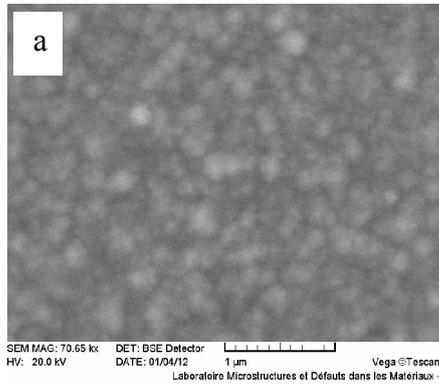


Fig. IV.17 Image MEB de couches minces de ZnO dope 4% Al à 350° : **a)** 70 Kx, **b)** 28.47 Kx, **c)** 19.97 Kx, **d)** 9.97 Kx et **e)** 1 Kx

IV. 1.3 Observation au microscope à force atomique (AFM)

L'état de surface des films minces de ZnO non dopé a été observé par microscopie à force atomique (AFM). Les **Fig. IV.18** montrent la morphologie des films, en deux et trois dimensions respectivement associée aux différentes températures de chauffage du substrat. Ces analyses ont été réalisées sur des surfaces au plus égal à $10.14\mu\text{m} \times 10.14\mu\text{m}$. L'observation de la surface met en évidence la présence de gros grains avec des contours nettement marqués du moins sur l'échantillon traité à 300°C (**Fig. IV.18a**).

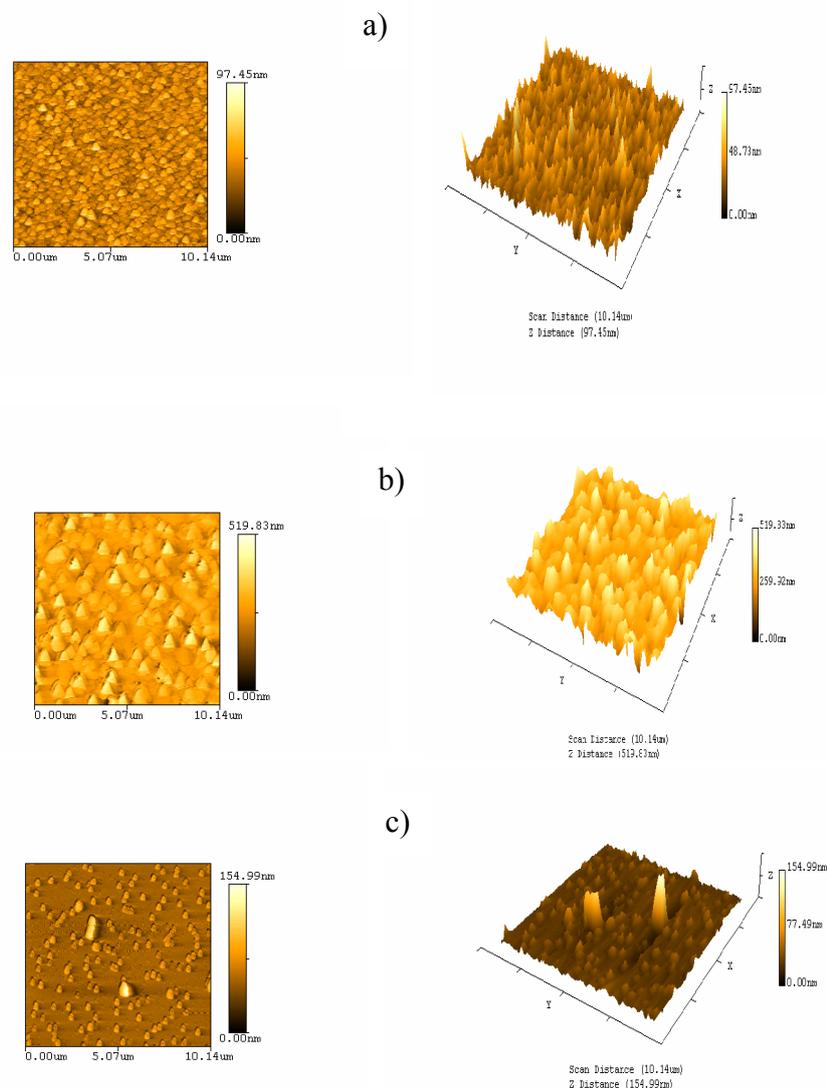


Fig. IV.18 Morphologie de films de ZnO en deux dimensions, non dopé :
a) traité à 300°C , b) 350°C et c) 400°C

Les **Fig. IV.18b** et **Fig. IV.18c** montrent l'évolution de la taille des grains et de la rugosité moyenne respectivement avec le traitement thermique.

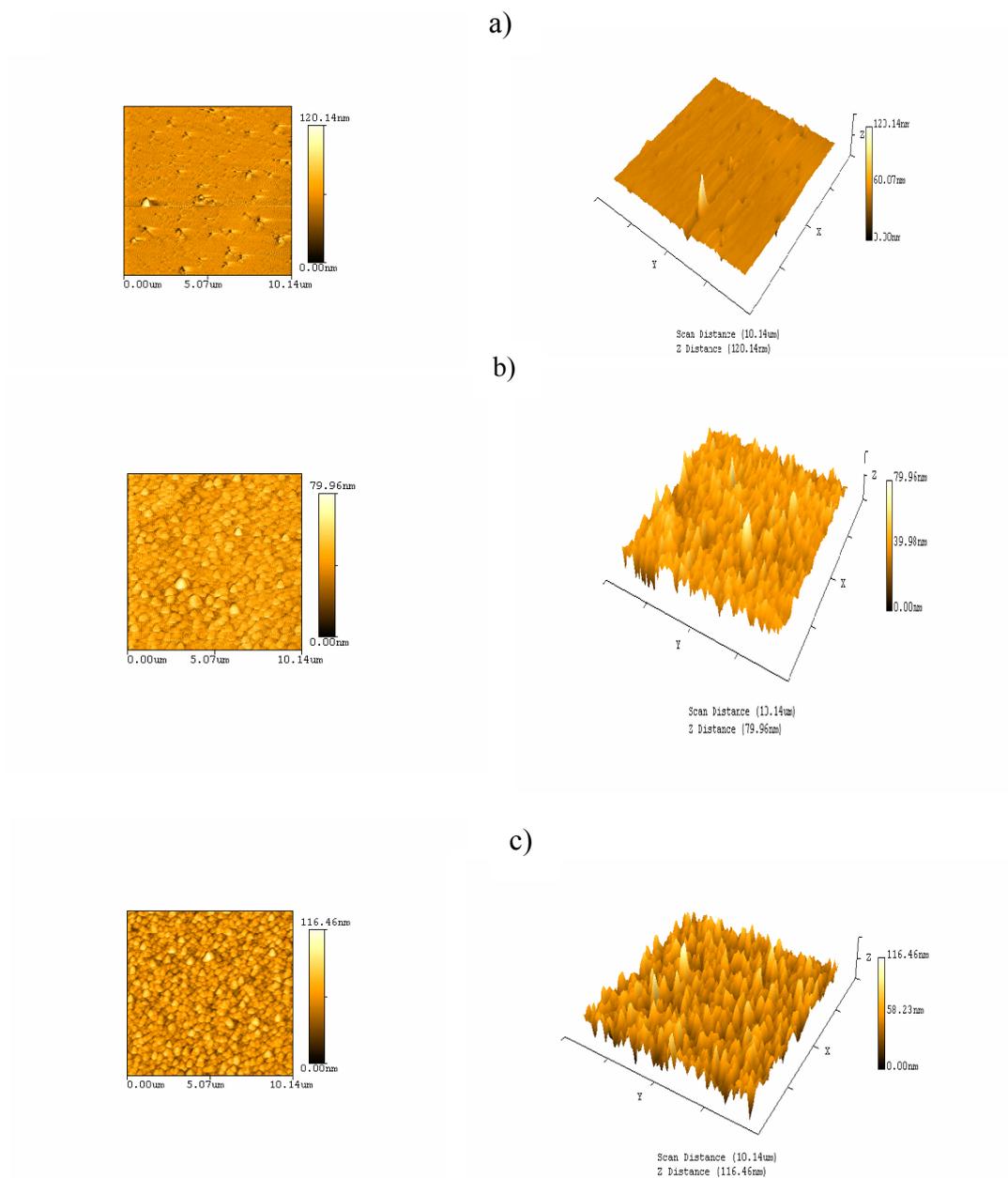
D'après la **Fig. IV.18b**, on constate que l'augmentation de la température de traitement fait augmenter la taille des grains : la taille moyenne passe de 100 nm pour l'échantillon traité à 300°C à une valeur moyenne de 200 nm pour l'échantillon traité à 350°C, soit donc au double de sa valeur initiale.

Pour l'échantillon traité à 400°C (**Fig. IV.18c**), la taille moyenne des grains diminue à nouveau pour se fixer à une valeur légèrement inférieure à celle correspond à l'échantillon traité à 300°C avec une surface d'aspect moins rugueux et dont la rugosité moyenne est d'environ 77.

Sur la **Fig. IV.19**, nous avons rassemblé les images AFM des couches minces ZnO dopés 2%Al pour les températures de traitements correspondant à 300, 350 et 400°C. L'examen de ces images permet de suivre l'évolution de la morphologie de l'état de surface de nos couches minces. Il apparaît clairement que l'échantillon traité à faible température présente une surface lisse qui va, au fur et à mesure, de l'augmentation de la température devenir plus rugueuse. Cependant, cette rugosité s'accompagne d'un bien meilleur grossissement de la taille des grains du probablement à la coalescence des grains après l'élévation de la température.

La **Fig. IV.20**, qui représente l'évolution de la morphologie externe des couches minces ZnO en fonction de la température pour échantillon dopé 4%Al permet de remarquer de fortes additions de dopant sur l'état structural de nos échantillons. En effet, l'examen de ces images montre à l'évidence la formation de grains d'aspect plus régulier et dont la jointure est plus notamment à 400°C.

Cette différence constatée dans l'état de surface des couches ZnO semble être cohérente avec l'évolution de la cristallinité en fonction de la température. Ceci apparaît d'une façon claire sur la **Fig. IV.21** qui correspond à un échantillon ZnO dopé 6%Al et traité à 300, 350 et 400°C où la rugosité de surface augmente surtout avec l'élévation de température.



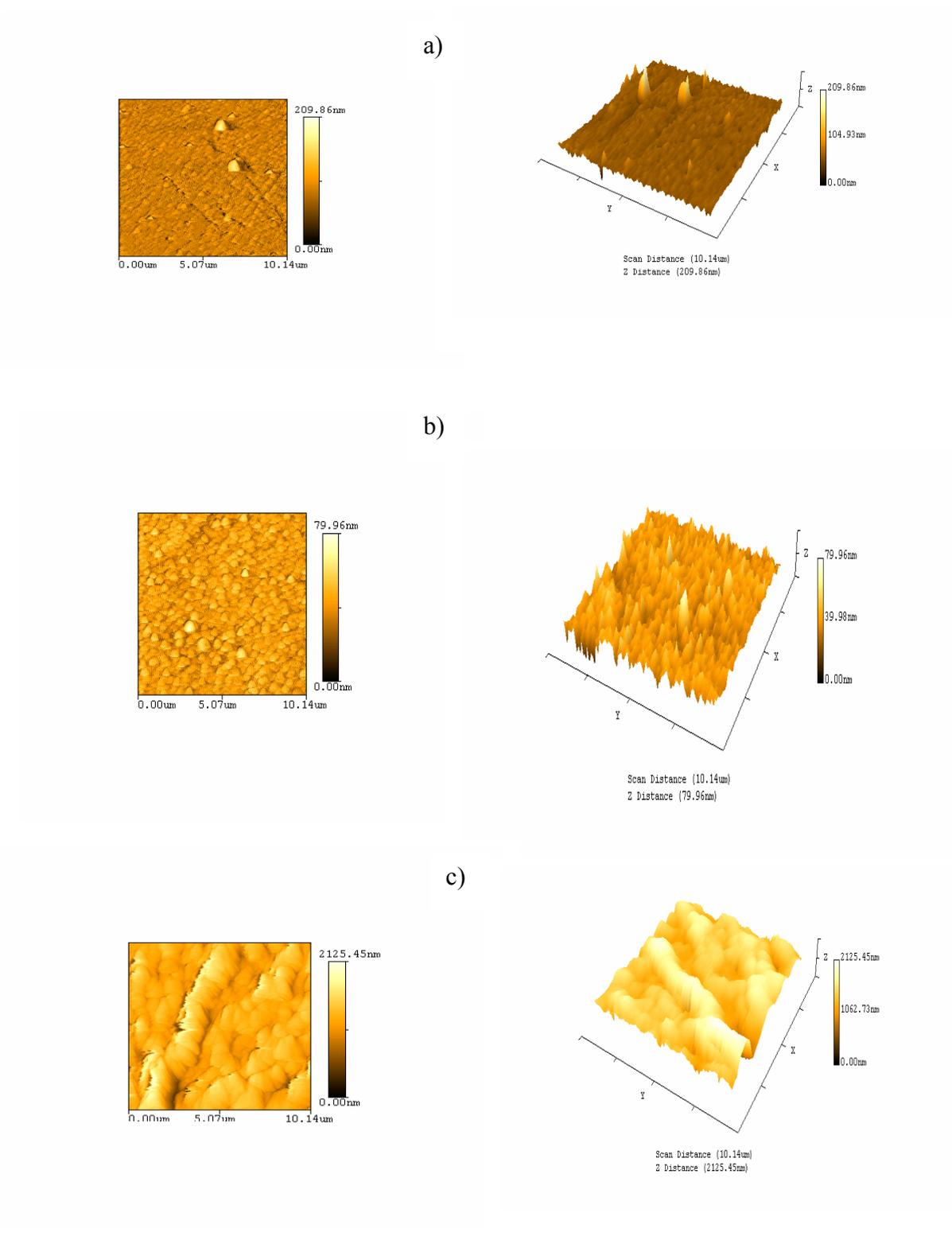


Fig. IV.20 Morphologie de films de ZnO en deux dimensions, 4% Al : **a)** traité à 300°C, **b)** 350°C et **c)** 400°C

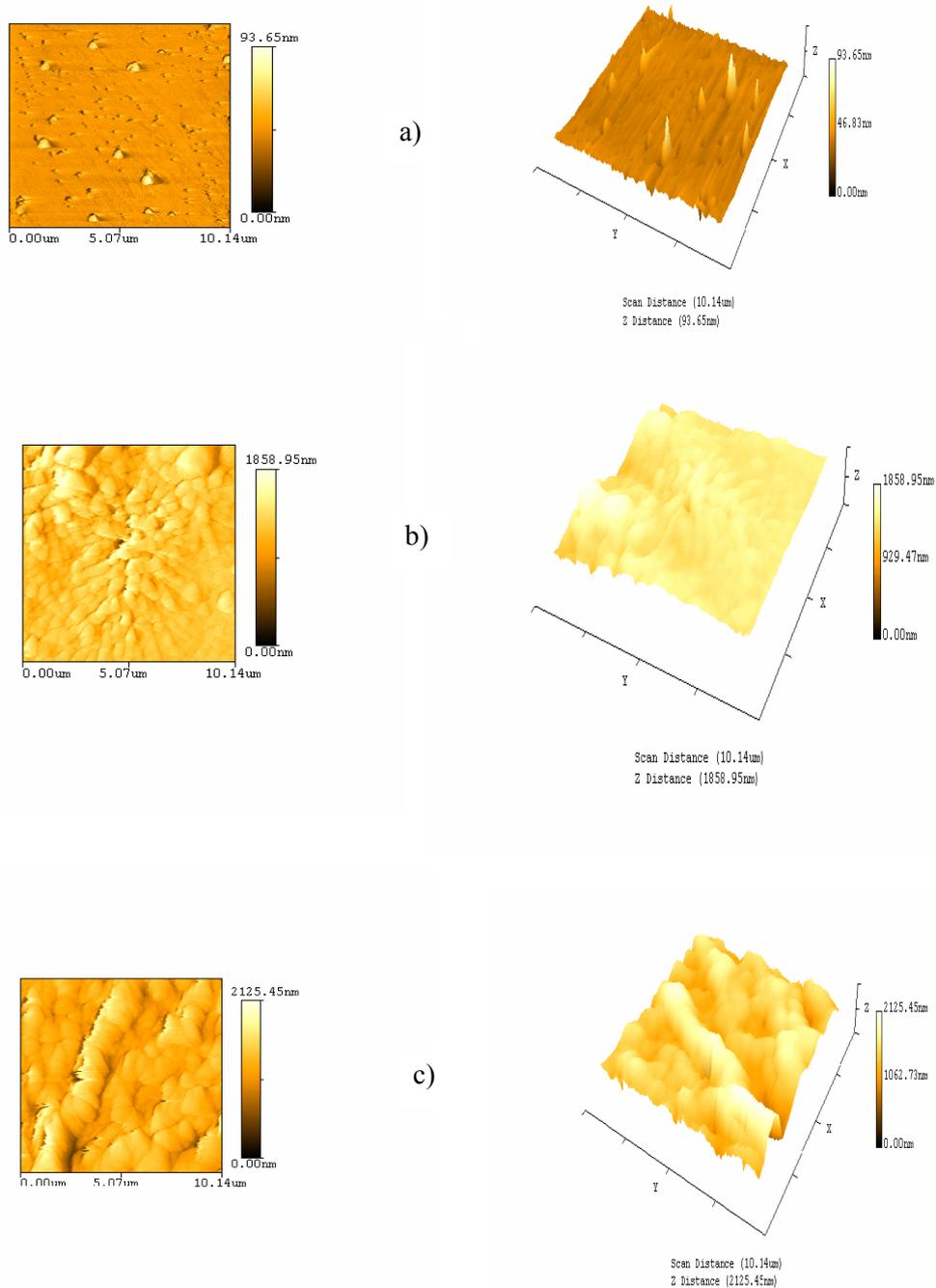


Fig. IV.21 Morphologie de films de ZnO en deux dimensions, 6% Al : **a)** traité à 300°C, **b)** 350°C et **c)** 400°C

Les **Fig. IV.22** et **23** montrent que la rugosité diminue avec l'augmentation de la température de substrat et de la teneur en dopant.

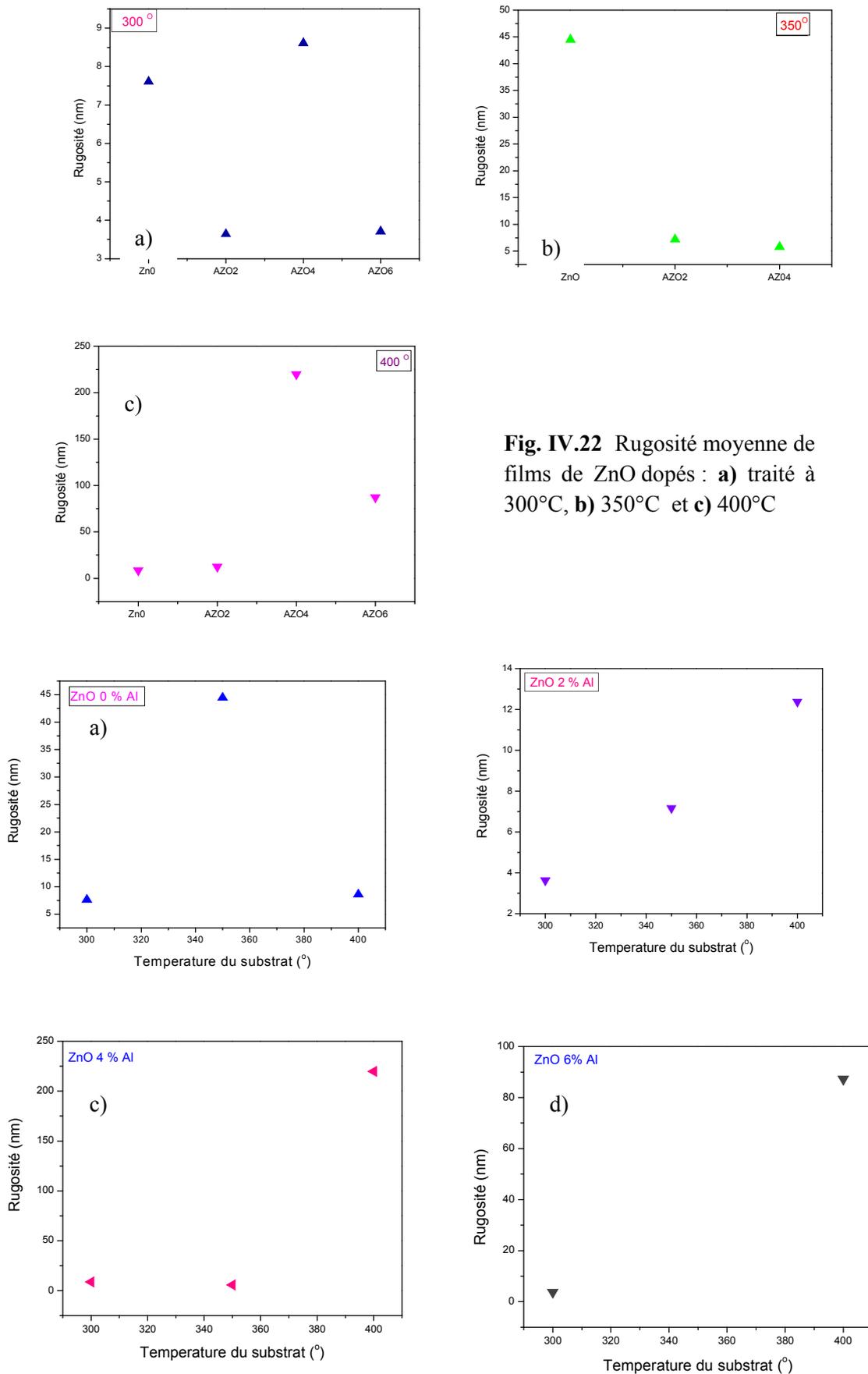


Fig. IV.23 Rugosité moyenne de films de ZnO dopés en fonction de la température de recuit : a) 0% Al, b) 2% Al, c) 4% Al et d) 6% Al.

Notre caractérisation optique est basée essentiellement sur la spectroscopie de transmission dans l'UV-Visible et sur la spectroscopie ellipsométrique. En effet, comme il a été détaillé dans le chapitre précédent, l'exploitation des spectres d'absorption ou de transmission nous permet non seulement de situer exactement les domaines optiques propres au matériau étudié, mais aussi de calculer le gap optique de ce composé notamment quand il s'agit de savoir si le dopage peut éventuellement les propriétés optiques et électroniques de ce matériau. Sur les figures ci-dessous présentées sont regroupés les spectres de transmission, dans la gamme de 200 à 800 nm, des films élaborés avec le dopant Al introduit sous forme de nitrate : $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. De plus, chaque figure représente des pourcentages de dopage différents. Bien que l'allure générale des spectres soit identique, ceux-ci sont composés de deux régions que nous commenterons par la suite en détail.

IV. 2.1 Spectroscopie UV-Visible

Les mesures optiques peuvent être employées pour déterminer le gap d'énergie et le type de transition (direct direct et interdit permis, permis indirect, interdit indirect), aussi bien que le degré de transparence d'une couche mince. Pratiquement, la caractérisation du gap exige l'ajustage de précision des données expérimentales à l'un des divers modèles idéaux, et en faisant un jugement quant au modèle qui fournit le meilleur ajustement aux données. Bien que cette analyse puisse fournir des résultats assez concluants, un grand degré de l'incertitude existe souvent. Le degré de transparence, comme une quantité directement mesurée, n'exhibe pas une telle ambiguïté. La caractérisation optique du gap est accomplie en mesurant d'abord la transmittance optique du film et de calculer le coefficient optique d'absorption.

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

- une région de forte transparence située entre 400 et 800 nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 60 à 85 %. Cette valeur est rapportée par plusieurs auteurs ; ce qui confère aux couches minces de ZnO le caractère de transparence. D'autre part nos films sont épais (0.6 à 2.2 μm), en réalité dans cette région de forte transmittance on obtient des franges d'interférence, qui sont plus résolues quand le film est épais, ces franges sont dus à la réflexion multiple sur les deux interfaces du film. La présence de ces franges d'interférence dans nos échantillons est due à la

faible rugosité de la surface libre des nos échantillons. La forte rugosité cause la diffusion de la lumière au lieu de la réflexion sur l'interface.

- une région de forte absorption : cette région correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400\text{nm}$) dans les films de ZnO, cette absorption est due à la transition électronique interbande, cette région est exploitée pour la détermination du gap.
- une troisième région de moyenne absorption située vers les grandes longueurs d'onde (proche de l'infra rouge). La réduction de la transmittance est due à l'absorption des photons par les électrons libres, qui se comportent comme un plasma. La fréquence de coupure est appelée fréquence d'oscillation plasma ω_p . Elle est rapportée par quelques auteurs.

IV. 2.1.1 Spectre de transmittance

La **Fig. IV.24** montre des spectres typiques de la transmittance des couches de ZnO mesurées à une température de 300°C du substrat avec des concentrations de 0, 2, 4 et 6%Al, dans l'intervalle de longueur d'onde 300-800 nm, préparées à partir de la solution d'acétate de zinc de la molarité 0.1 mole/l. Sur cette figure, nous pouvons distinguer que le maximum de la transmittance est situé dans la gamme du visible qui varie entre 60% jusqu'à 80%. On remarque que la transparence des films augmente fortement en fonction de la température pour l'échantillon à 2%Al, puis chute fortement pour des teneurs plus conséquentes (4 et 6 %Al).

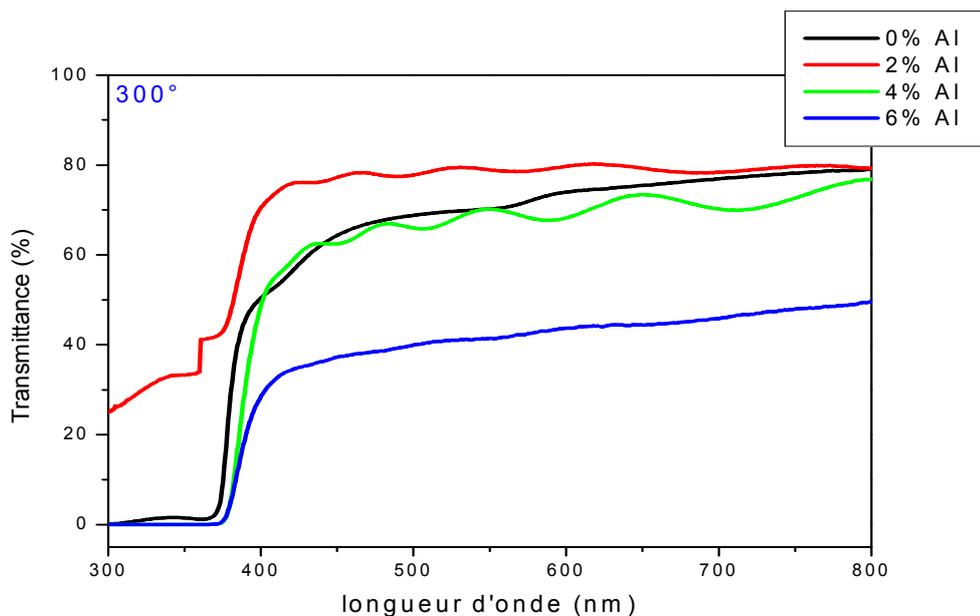


Fig. IV.24 Spectres de transmittance de couches minces d'oxyde de zinc à 300°C pour des teneurs de 0, 2, 4 et 6%Al.

Les courbes de transmittance correspondant à des échantillons dopés 0, 2, 4 et 6%Al et traités à 350°C, ci-dessous représentés (**Fig. IV.25**), donnent à peu près les mêmes qu'auparavant, sauf que si l'élévation de température relève le taux de transparence des échantillons à 2 et 4%, au même niveau que celui de l'échantillon non dopés, le taux de transmittance pour l'échantillon à 6% Al reste cependant légèrement décalé.

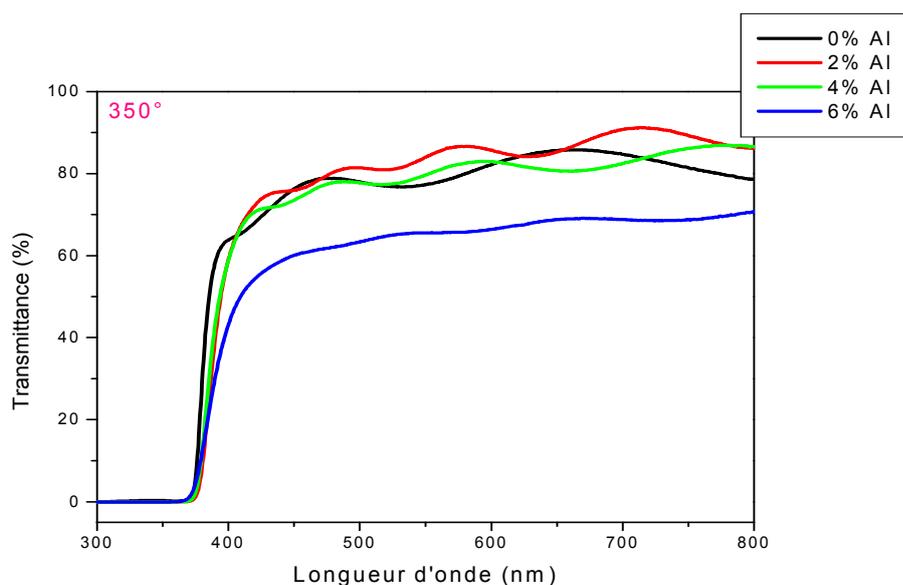


Fig. IV.25 Spectres de transmittance de couches minces d'oxyde de zinc à 350°C pour des teneurs de 0, 2, 4 et 6%Al.

Dans le cas où la couche est épaisse d'une part et lisse d'autre part, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde. C'est bien ce qui est fidèlement reproduit sur la **Fig. IV.26** où le même type d'échantillon a été traité à 400°C où l'accroissement de température augmente sensiblement la transmittance du composé relativement dopés. Ceci traduit en fait la bonne cristallinité des échantillons où la température joue un rôle crucial dans leur recristallisation.

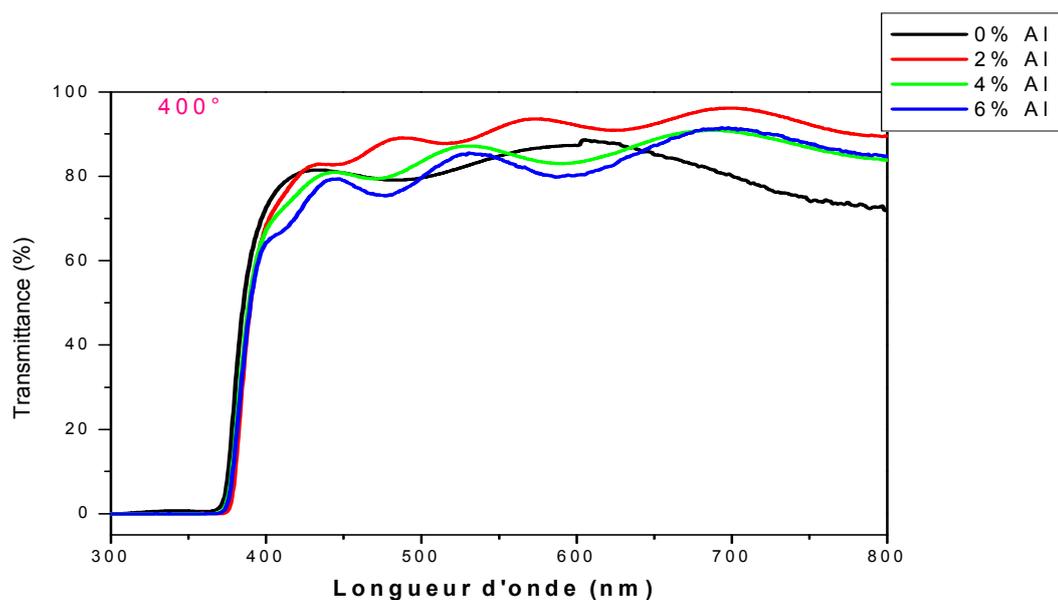


Fig. IV.26 Spectres de transmittance de couches minces d'oxyde de zinc à 400°C pour des teneurs de 0, 2, 4 et 6%Al.

Sur les **Fig. IV. 27, 28 et 29** (ci-dessous) ont été reportées les variations du taux de transmittance pour chaque dopage en fonction des trois températures de traitement thermiques. Si pour l'échantillon faiblement dopé la température semble ne pas jouer un rôle important sur la transparence de notre composé, l'échantillon dopé se voit diminuer le taux de transmittance à 60% pour 350 et 400°C et seulement à 40% pour la température de 300°C.

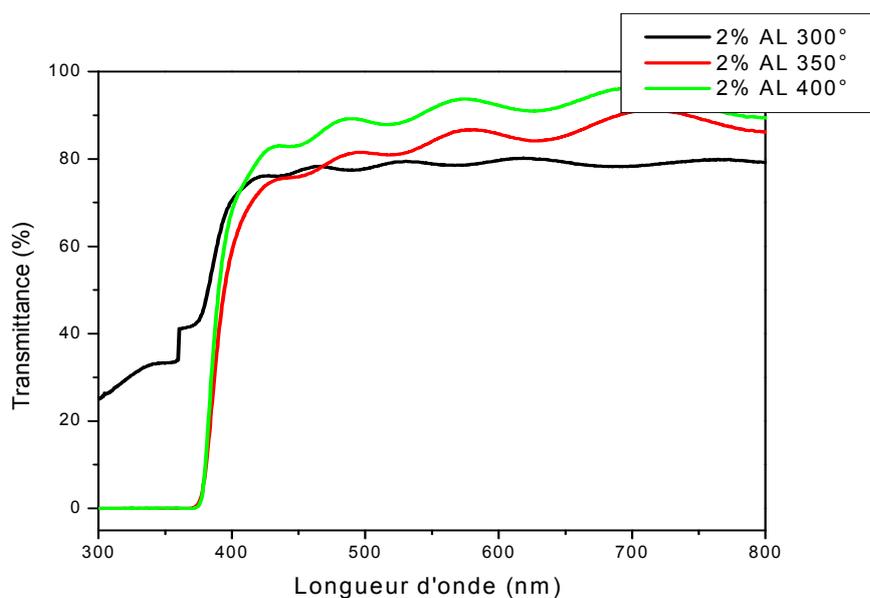


Fig. IV.27 Spectres de transmittance de couche mince d'oxyde de zinc à 300, 350 et 400 °C pour 2 %Al.

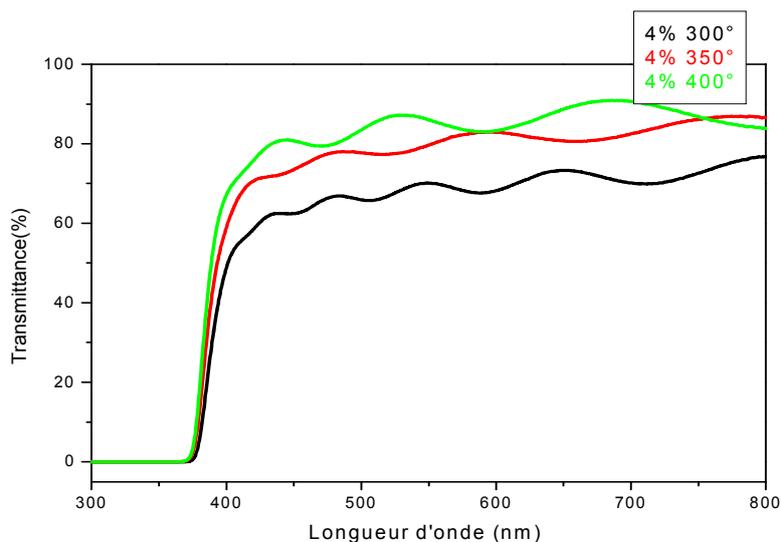


Fig. IV.28 Spectres de transmittance de couches minces d'oxyde de zinc à 300, 350 et 400 °C pour 4 %Al.

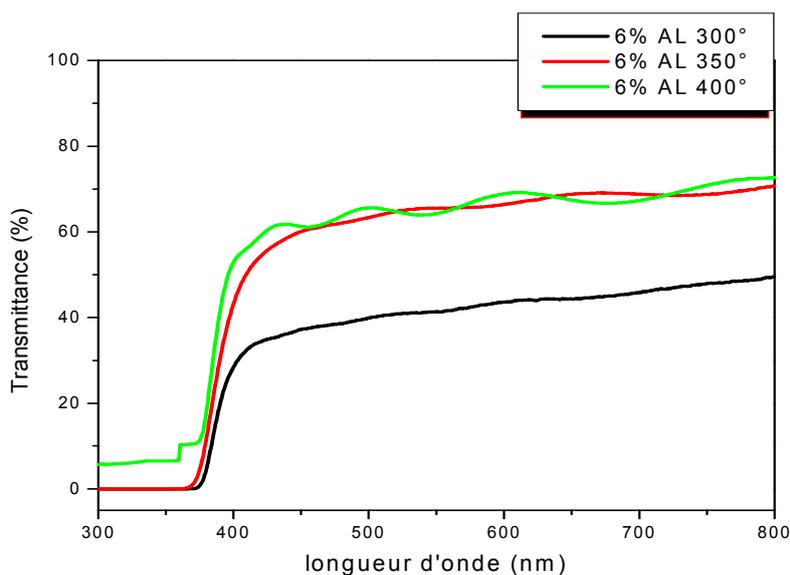


Fig. IV.29 Spectres de transmittance de couches minces d'oxyde de zinc à 300, 350 et 400 °C pour 6 %Al.

IV. 2.2 Mesures du gap

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

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^m \quad (\text{IV-2})$$

Dans cette formule, B est une constante et m est un coefficient qui dépend du type de transition entre la bande de valence et la bande de conduction. Les valeurs de m permises sont $1/2$ pour une transition directe autorisée, 2 pour une transition indirecte autorisée. D'après les calculs de structure électronique, ZnO possède un gap direct de 3.3eV, donc $m = 2$. En traçant $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de E, la courbe doit donc présenter une partie linéaire et l'extrapolation de cette portion de la droite pour $\alpha = 0$ donne la valeur du gap optique du matériau. La **Fig. IV.30** présente la variation de la grandeur $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie pour les couches minces de ZnO traitées à 300°C pour différents concentration.

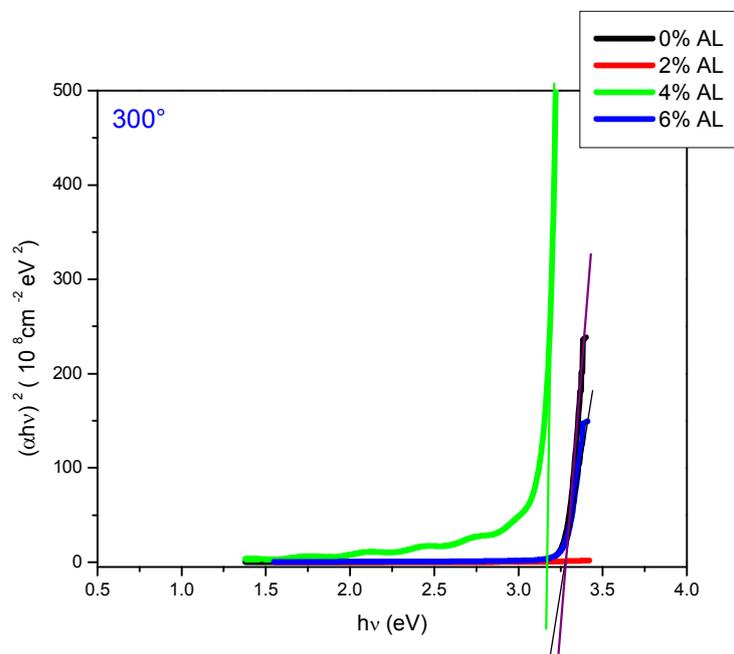


Fig. IV.30 la variation du gap optique des couches minces de ZnO dopés en fonction du dopage pour une température de 300°C

Comme on peut le voir, l'ajout du dopant a tendance à réduire le gap, où la valeur la plus basse est obtenue pour l'échantillon à 4%Al. Pour ce dernier dopage, la diminution du gap est essentiellement due aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction d'impureté (dopage).

Lorsque la concentration du dopant augmente, le désordre augmente avec et, en revanche, le gap optique se réduit de plus en plus. Cette diminution du gap avec le dopage est causée par l'augmentation de la concentration des électrons libres.

Ceci est, éventuellement, le résultat de l'occupation des sites interstitiels par les atomes du dopant car ces derniers, représentent les principaux donneurs natifs dans les films ZnO.

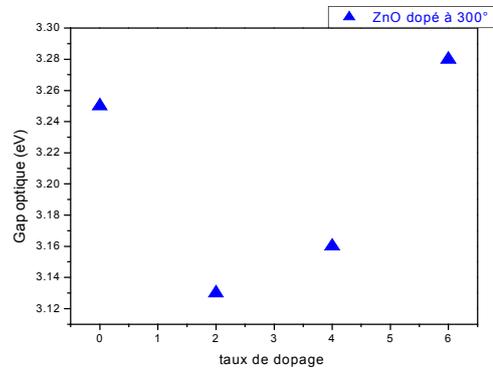


Fig. IV.31 Variation du gap optique en fonction du dopage des couches minces de ZnO traitées à 300°C

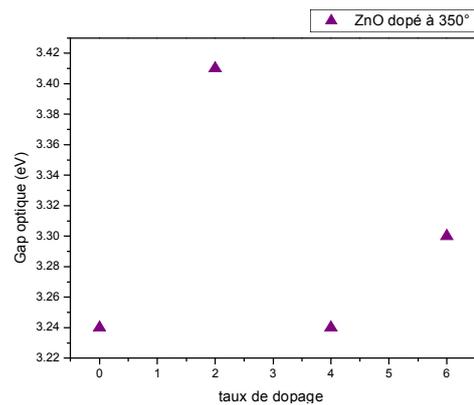


Fig. IV.32 Variation du gap optique en fonction du dopage des couches minces de ZnO traitées à 350°C

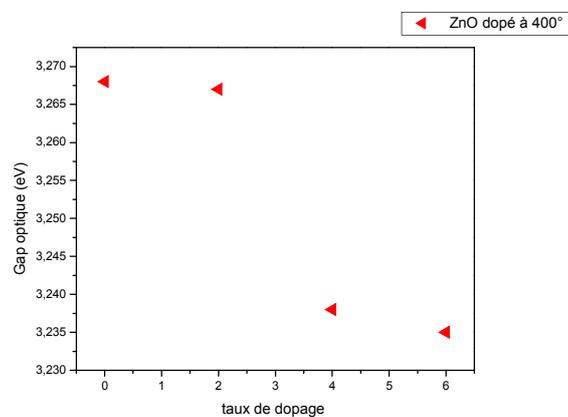


Fig. IV.33 Variation du gap optique en fonction du dopage des couches minces de ZnO traitées à 400°C

Les trois figures indiquées en-dessus (**Fig. IV.31**, **Fig. IV.32** et **Fig. IV.33**) représentent la variation du gap optique en fonction du dopage des couches minces de ZnO traitées respectivement à 300, 350 et 400°C. Nous pouvons donc remarquer que globalement le gap diminue pour les échantillons traités à 400°C et dopés 6%Al.

La diminution du gap avec l'augmentation du taux de dopage est due à l'augmentation de la concentration des électrons libres suite à l'occupation par les atomes des sites substitutionnels car ces derniers représentent les principaux donneurs natifs dans les films ZnO.

IV. 2.3 Mesures de l'indice de réfraction

Les évolutions, en fonction de la température de l'indice de réfraction de films minces ZnO dopés 4 %Al, sont montrées sur la **Fig. IV.34**. Ces variations montrent que l'indice de réfraction diminue avec l'augmentation de la température. Cet abaissement de l'indice de réfraction peut être principalement attribué à une augmentation de la concentration des porteurs dans les films AZO.

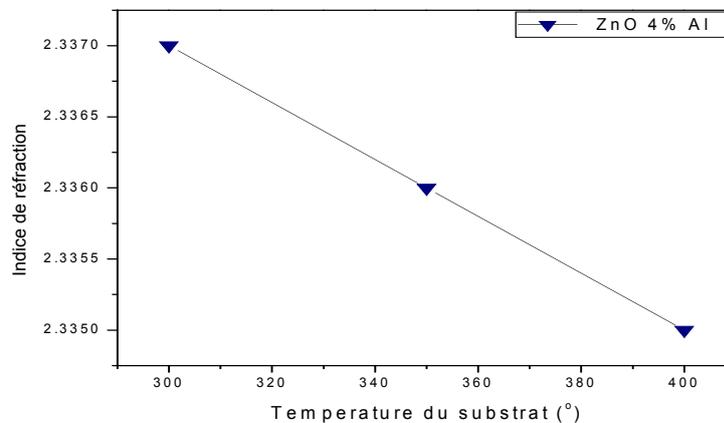


Fig. IV.34 Variation de l'indice de réfraction en fonction de la température de traitement pour un échantillon dopé 4%Al.

L'indice de réfraction des différents échantillons a été déterminé tout d'abord à partir de la valeur du gap optique. Afin de s'assurer des valeurs de l'indice de réfraction des films, on a utilisé la relation suivante [93]:

$$n^2 = (3 / (\text{racine de } (E_g/20))) - 2 \quad (\text{IV-2})$$

n est l'indice de réfraction de la couche à analyser et E_g son gap optique.

IV. 3 Caractérisation électrique : méthode des deux points

La variation de la conductivité électrique des couches minces de ZnO dopées a été étudiée, à l’obscurité en fonction du taux de dopage et de la température du substrat. Tout comme le gap optique, l’influence de la température du substrat sur la conductivité est représentée sur les **Fig. IV.35-38** et **Fig. IV.39-41**. Sur ces mêmes figures nous montrons aussi l’effet de chaque dopant sur la conductivité (0, 2, 4 et 6% at. Al). Un dopage de l’ordre de 2 à 6%At. montre que l’augmentation de la température du semi-conducteur entraîne un accroissement de la densité des porteurs libres, et par conséquent la valeur de la conductivité en accord avec Olvera et al [92] et la relation :

$$\sigma = \sigma_0 . \exp(-E_a / KT) \tag{IV-3}$$

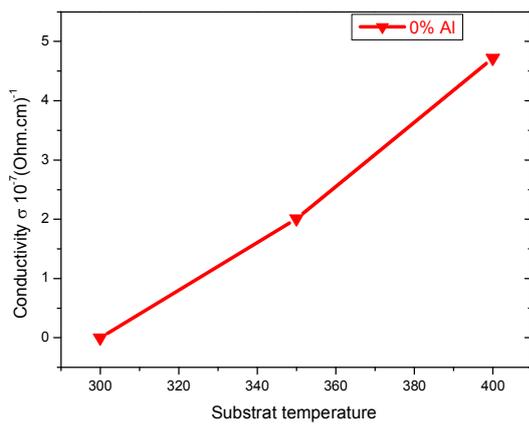


Fig. IV.35 Variation de la conductivité électrique de ZnO en fonction de la température de recuit pour 0% Al

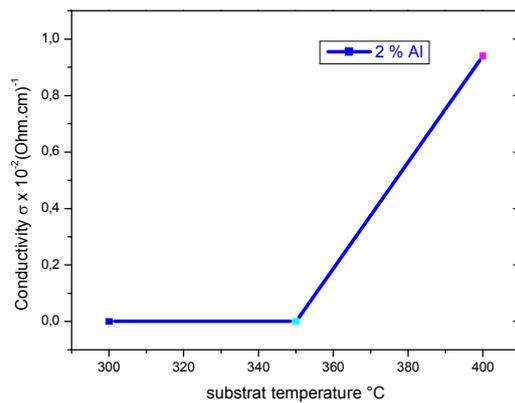


Fig. IV.36 Variation de la conductivité électrique de ZnO en fonction de la température de recuit pour 2% Al

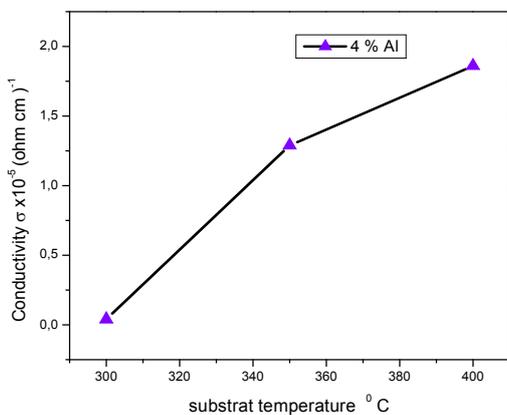
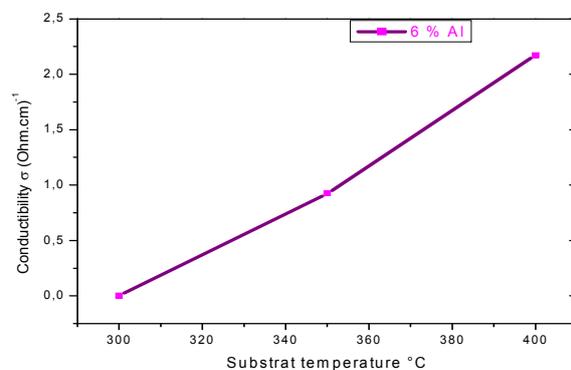


Fig. IV.37 Variation de la conductivité électrique de ZnO en fonction de la température de recuit pour 4% Al.



}

de ZnO en fonction de la température de recuit pour 6% Al.

Dans ce cas précis les plus faibles valeurs de conductivité électrique sont enregistrées pour les échantillons non dopés, alors que ces valeurs augmentent d'une manière significative avec le taux de dopage pour atteindre une valeur de l'ordre de 2×10^{-2} (Ohm.cm)⁻¹ pour un dopage de 6% à 400°C.

Cette augmentation de la conductivité avec la concentration peut être interprétée par l'accroissement du nombre des porteurs de charges (électrons) qui proviennent des ions donneurs

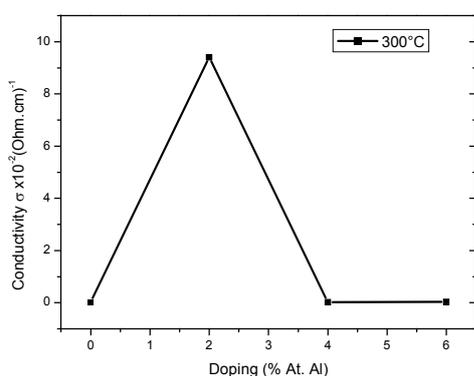


Fig. IV.39 Variation de la conductivité électrique de ZnO en fonction de la teneur en Aluminium pour T=300°C

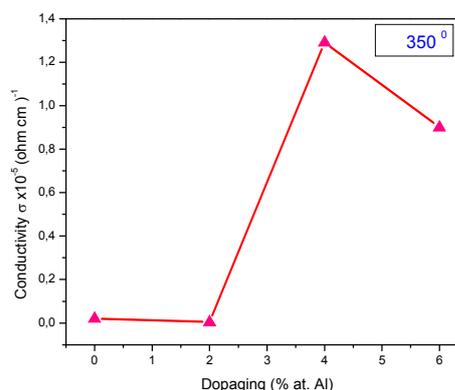


Fig. IV.40 Variation de la conductivité électrique de ZnO en fonction de la teneur en Aluminium pour T=350°C

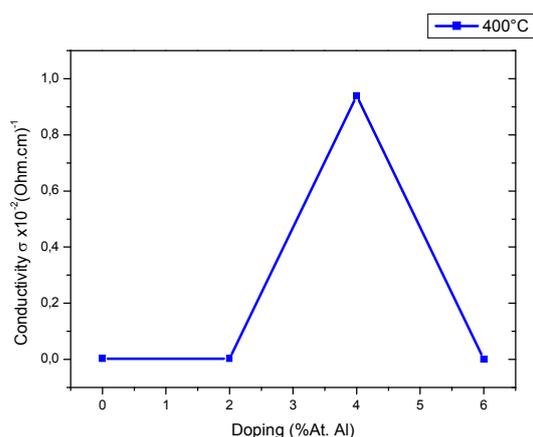


Fig. IV.41 Variation de la conductivité électrique de ZnO en fonction de la teneur en Aluminium pour T=400°C

qui sont incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels de cation de Zn²⁺ [91].

Nous venons de voir que la température de substrat influe énormément sur la conductivité. Nombres d'auteurs ont trouvé que l'augmentation de la température fait accroître la conductivité [92].

En général, la différence entre les valeurs des propriétés opto-électriques des couches minces obtenues par différentes techniques peut être attribuée aux facteurs suivants :

- L'existence, le type et la source de l'impureté (dopant).
- L'existence des pores résiduels dans les couches.

Nous venons de voir ici que les propriétés électriques des couches de ZnO dépendent en partie de la microstructure de ces couches surtout lorsqu'il s'agit d'un oxyde semi-conducteur puisque la hauteur des barrières de potentiel qui existent entre les grains dépend essentiellement de l'état du matériau de départ utilisé et des conditions expérimentales de sa synthèse. Le transport dans les couches minces de ZnO dépend de la présence des défauts, en particulier, les lacunes d'oxygène, le zinc en interstitiel et les dopants. En effet, ces trois types de défauts sont responsables de l'augmentation des porteurs libres et par conséquent celle de la conductivité.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur la synthèse et l'effet du dopage sur des couches minces d'oxyde de zinc élaborées par spray ultrasonique. Pour réaliser ces dépôts, nous avons utilisé la technique spray ultrasonique à partir d'une solution d'acétate de zinc dans laquelle nous introduisant de l'aluminium sous forme de Nitrate d'aluminium, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Cette technique permet d'obtenir des dépôts ayant des propriétés qui varient selon les conditions d'élaboration, et afin d'étudier les effets du dopage sur les propriétés structurales et optiques des couches minces réalisées.

Nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) dopées et non dopées par des méthodes variées : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la spectroscopie UV-Visible et l'ellipsométrie pour l'étude des propriétés optiques et enfin la méthode des deux pointes pour déterminer les propriétés électriques de nos couches. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'influence du dopage sur nos couches parallèlement à l'effet de la température de porte substrat chauffage nos films.

De l'étude structurale des films minces au moyen de la diffraction des rayons X, il ressort que, à partir des pics du spectre, tous les films de ZnO non dopés et dopés obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale de type wurtzite et sans orientation préférentielle situant le pic principal (101) à $35,35^\circ$ pour l'échantillon non dopé, donc légèrement décalé par aux fichiers de référence, ceci est tout à fait raisonnable compte des méthodes d'élaboration et d'analyse. D'autre part, l'analyse de ce dernier pic, pour les échantillons dopé, montre une augmentation de l'intensité des pics en fonction du taux d'aluminium ajouté alors qu'en même temps se produit un décalage systématique des pics observés vers les grands angles en raison de l'atome taille du rayon ionique du dopant plus petit. La taille des grains s'en trouve diminuer avec le pourcentage de dopant et l'élévation de la température de traitement

Sur un autre plan, les micrographies au MEB révèlent pour notre composé une structure fortement poreuse caractéristique des céramiques qui cristallise rapidement avec l'augmentation de la température de traitement à la faveur de la présence de l'aluminium qui joue un rôle non moins favorables. D'autre part, l'examen au microscope atomique à balayage confirme largement cette observation où l'on peut distinguer la forte rugosité de surface des échantillons.

Les caractéristiques optiques des couches minces de ZnO dopées et non dopées sont aussi modifiées par le pourcentage de dopage. L'indice de réfraction et les coefficients d'absorption sont diminués avec le pourcentage de dopage. Ce résultat est lié à la variation de la compacité du matériau. La diminution de la largeur de la bande interdite avec le pourcentage de dopage suggère la disparition des défauts et des impuretés telles que les atomes interstitiels des dopants.

Les caractéristiques électriques des couches minces de ZnO dopées et non dopées montrent que la conductivité augmente avec l'accroissement de la concentration des dopants dans la solution. Ce résultat a été interprété par l'augmentation du nombre des porteurs de charges (électrons) provenant des ions donneurs Al^{3+} incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels de cation de Zn^{2+} .

REFERENCES

REFERENCES

- [1] S. Liebus. Thèse de doctorat, université Bernard - Lyon 1, (2000).
- [2] P. Jenouvrier, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, (2003).
- [3] R. Kannewurf, Appl.Phys.Lett, 53 (1988) 1750
- [4] M. Guilloux-Viry, Thèse de doctorat, Université de Rennes I, (1991).
- [5] M.K. Jayaraj, A. Antony and M. Ramachandran, Bull. Mater. Sci., (2002) 227.
- [6] S. Fay, Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2003).
- [7] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F. BrazFernandes, P. Vilarinho, R. Martins) *Vaccum*, 64 (2002) 281.
- [8] K. Ellmer. *J. Appl. Phys.*, 33 (2000) 17.
- [9] I. Ozeroy, D. Nelson, A.V. Bulgakov, W. Marine, M. Sentis, *Applied Surface Science*, 212 (2003) 349.
- [10] Catalogue, Centre de transfert de technologies céramique, p. 43.
- [11] S. B. Majumder, M. Jain, P. S. Dobal, R.S. Katiyar, *Materials Science and Engineering*, B103 (2003) 16-25.
- [12] M. Addou, A. Mounim, B. Idrissi, M. Regragui, A. Bougrine and A. Kachouane, *J. Chim. Phys.*, 96 (1999) 232.
- [13] S. Matnuzzi, F. Cabane, *Int. Conf. Solar Energy. Ed*, (1997)
- [14] C.X. Qui and I. Shih, *Solar Energy Materials*, 13 (1986) 75.
- [15] P.M. Martin, M. S. Good, *Thin Solid Films*, 379 (2000), 253.
- [16] M. Maache, «Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse» Université Mentouri, Constantine (2005).
- [17] Géraldine Huertas, «Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et de D'électrolyte Solide Vitreux sous forme de couches minces pou des couches minces Microbatteries au Lithium » Thèse de doctorat. Université Bordeaux1.
- [18] Sihem Abed «Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par Spray Pyrolyse», Université Mentourie, Constantine, (2005).
- [19] K. L. Chopra. S. Major, D.K. Panday, *Thin Solid Films* 102 (1983) 1.
- [20] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson & Cie. Paris (1962).
- [21] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, 61 (2000) 15019.

- [22] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwal. Solar Energy Materials & solar cell.
- [23] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane, Materials Letters 57 (2002) 573.
- [24] Père Roca.Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [25] J. L. Van Heerden, R.Swanepoel, Solid Thin Films, 299 (1997) 72.
- [26] J. D. H. Donnay and Helen. M.Ondik, Crystal data. Inorganic Compounds, Vol 2, 3^{ème} Edition, JCPOS (1973).
- [27] R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, Inter Science Publishers, INC. New York (1960) 19.
- [28] L. Tomasini (Sollac, Groupe Usinor), La Revue de Métallurgie-CIT (2001).
- [29] Catalogue, Centre de transfert de technologies céramique, p. 43.
- [30] S. J. Chen, J.G.Ma, D.X. Zhao, Z.Z. Zhi, Y.M. lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fa Journal of Crystal Growth 240 (2002) 467.
- [31] J. Jacque Bessot, S. Audisio, Techniques de l'ingénieur; traitement de surface M5, 4 (1989) 1655.
- [32] C. H. Lee, L. Y. Lin, Thin Solid films, App. Surf .Sci. 92 (1996) 163.
- [33] R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, Inter Science Publishers, INC.New York (1960) 19.
- [34] N. Ho Kim and H. Woo Kim, Materials Letters, 58 (2004) 938.
- [35] M. Johan. Carlsson, Thesis for the degree of Doctor, « Chalmers University of Technology and Goteborg »University, Sweden. 2002.
- [36] M. Rebien, W. Henrion, M. Bar, Ch-H.Fischer, Appl. Phys. Lett; 80 (2002) 3518.
- [37] S. B. Majumder, M. Jain, P. S. Dobal, R.S. Katiyar, Materials Science and Engineering B, 103 (2003) 16.
- [38] De la torre Y Ramos J. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, (2003).
- [39] F-Josef Haug, Thesis of doctorat, «Swiss Federal Institute of technologie Zurich» (2001).
- [40] J. Nishino, Shigeo Ohshio, and Kiichiro Kamata, J. Am. Ceram. Soc, 75 (1992) 3469.
- [41] I. Wuled Lengooro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, Jpn. J. Appl. Phys., 288 (1998) 290.
- [42] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10-IEEE, 1000 (1991) 1156
- [43] V. Srikant, D.R. Clarke, J. App. Phys., 83 (1998) 5447.
- [44] K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, Thin solid films 1, 102 (1986) 20.

- [45] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, p-Type ZnO Layer Formation by Excimer Laser Doping, *physica status solidi b*, 229 (2001) 911.
- [46] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, 1975.
- [47] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 348 (1999) 165.
- [48] T.K. Subramanyam, B. Sinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Cryst. Res. Technol.*, 35 (2000) 1193.
- [49] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80 (2002) 3518.
- [50] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31 (1998) 71.
- [51] S. Zerkout, Thèse de doctorat, Université de Constantine.
- [52] Jorgen R. Meyer-Arendt, 'Introduction to classical and Modern optics', Fourth Edition, published by Prentice-Hall, Inc (1995).
- [53] T. Ait Ahcene, Thèse de magister, Université de Constantine.
- [54] M. Khechba , Mémoire de magister, Université de Constantine (2008).
- [55] J. Nishino, Shigeo Ohshio, and Kiichiro Kamata, *J. Am. Ceram. Soc*, 75 (1992) 3469.
- [56] K. Badeker, *Ann. Phys.*, (Leipzig) 22 (1907) 749.
- [57] L. A. Goodman, *RCA Rev.*, 35 (1974) 613.
- [58] [59] [59] C. M. Lampert, *Sol. Energy Mater.*, 6 (1981) 11.
- [59] A.Hafdallah, Thèse de Magister, université Mantourie de Constantine, (2007).
- [60] D. Siva Rama Krishna, Y. Sun, *Applied Surface Science* 252 (2005) 1107.
- [61] S. Rajagopalanc, A.K. Tyagi, *Applied Surface Science* 187 (2002) 297.
- [62] S. Hariech, Thèse de Magister, Université de Constantine, (2009).
- [63] N. Attaf, « Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt de Couches Minces de a-Si : H» Thèse de doctorat d'état, Université de Constantine, (2003).
- [64] Père Roca. Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [65] M. Guth, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg (2003).
- [66] Introduction aux couche mince et réseaux (Stéphane Andrieu).Ecole Franco-Roumaine :

Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides – Brasov (2003).

[67] M. Salhi, Thèse de Magister, universitaire M'Hamed Bougarra de Boumerdes, (2006).

[68] D. Meyerhofer, J. Appl. Phys., 49 (1978) 3993.

[69] D. B. Wolfe, J.C. Love, K.E. Paul, M.L. Chabinyc And G.M Whitesides, Appl. Phys. Lett, 12 (2002) 80.

[70] J.P. Boilot, F. Chaput, L. Malier, A. Brun, Y. Levy Et J.P. Galaup, Images de la Physique, Presse Universitaire de France, (1998).

[71] B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J.P. Boilot, Y. Levy, V. Alain, L. Ventelon And M. Blanchard-Desce, Optical Materials, 9 (1998) 265.

[72] J. Zhang, B. Li, Z. Wang, G. Cheng And S. Dong, Analytica Chemica Acta, 71 (1999) 388.

[73] M. Ayadi Thèse de Magister, Université Mentourie de Constantine.

[74] B. Corea-Lozano, Ch. Cominellis, A. De battisti, Journal of applied electrochemistry, 83 (1996) 89.

[75] L. Baghriche, thèse de magister, Université de Constantine (2006).

[76] G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université, Montpellier II, France, (2002).

[77] G. K. Wehner, Phys.Rev., 10 (1971) 690.

[78] A. Zozime, thèse Orsay/Villetaneuse, 1(977) .

[79] A. Bouhalouane, « Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW », thèse de Magister, Université des sciences et de la technologie d'Oran (2003).

[80] K. T. Ramakrishna Reddy, T.B.S. Reddy, I. Forbes, R.W. Miles, Surf. and Coat. Techn., 151 (2002) 110.

[81] S. Zekout, Thèse de doctorat, Université de Constantine.

[82] L.X. Shao § al., Journal of Physics and Chemistry of Solids., 64 (2003) 1505.

[83] T. Gungor, H. Tolunay, J. Non-Cryst. Solide. 282 (2001) 197-202.

[84] T. Gungor, Ph.D. Thesis, Department of Physics Engineering, Hacettepe University, (2001).

[85] F. Kermiche, Thèse de Magister, Université de Batna.

- [86] Z. Sofiani, Thèse de doctorat. Université d'Ibn Tofail de Maroc, (2007).
- [87] J. Jacque Bessot, S. Audisio, Techniques de l'ingénieur; traitement de surface M5,4 (1989), 1655.
- [88] C.M. Lampert.Sol.Energy Mater. 7, (1980) 1
- [89] C. M. Lampert. Sol. Energy Mater. 6 (1981) 11.
- [90] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Material Chemistry and Physics, 80 (2003) 438.
- [91] S. S. Lin, J.L. Hung, P; Sajgalik; Surf.Coat. Technol. 185 (2004) 254.
- [92] M. de la L. Oliva, A. Maldonao and R. Asomoza; Thin Solid Films, 229 (1993) 196-200.
- [93] N. Ekem, S. Korkmaz, S. Pat, M.Z. Balbag, E.N. Cetin, M. Ozmumca, International Journal of Hydrogen Energy, 34, 5218-5222, (2009).

Doping effect on the structural and optical properties of thin films of zinc oxide

Abstract:

Zinc oxide (ZnO) is a binary semiconductor material with direct band gap (3, 3 eV).

Like many transparent conducting oxides, ZnO thin films are several applications because of their good optoelectronic properties such as solar cells, gas sensors, piezoelectric sensors, waveguides ... etc.

ZnO thin films can be prepared by several techniques, such as: spray, thermal evaporation, reactive sputtering, sol gel, laser ablation... etc.

In this work, thin films of zinc oxide were deposited by ultrasonic spray technique on glass substrates. Our interest is to study the influence of Al doping on the quality of thin films, and that by characterization of their structural, optical and electrical properties to obtain transparent and conductive thin films. For this, we used the Al (NO₃)₃ as a source of doping. For different heating temperatures of our substrates, the doping level was varied from 0 to 6% by weight. Optical characterization of films was performed using a UV-visible spectroscopy in the spectral range from 200 to 800 nm. The analysis of transmittance spectra allowed us to determine the thicknesses and gaps of the films. From the transmittance spectra we have deduced the optical gaps E_g of ZnO films.

Under the terms of the development gaps values obtained vary from 3.4 to 3.1 eV. The X-ray diffraction spectra show that films deposited with different percentages have a hexagonal structure of wurtzite. Electrical measurements were performed using the technique of the two points which allows deducing the conductivity and activation energy.

Key Words: ZnO, thin films, ultrasonic spray, transmission, Physique Propriety, XRD.

آثار التطعيم على الخصائص التركيبية والضوئية لأفلام رقيقة من أكسيد الزنك

ملخص

أكسيد الزنك، نصف ناقل ذو عصابة ممنوعة واسعة ومباشرة (3.3eV). ذو خواص كهروضوئية جيدة، هذه الشرائح لها تطبيقات عديدة منها: الخلايا الشمسية، كاشف للغازات، موصل للأمواج... الخ. تحضر هذه الشرائح بعدة طرق، منها: الرش المهبطي، الرش الفوق الصوتي، التبخر الحراري، البتر بالليزر... الخ.

في هذا العمل حضرت هذه الشرائح (ZnO) بطريقة الرش فوق الصوتي على صفائح من الزجاج، والهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير التطعيم على الخصائص الفيزيائية وذلك لغاية تحسين نوعية هذه الطبقات الشفافة الناقلة (TCO). لذلك استعملنا ثلاث مصادر مختلفة من المطعومات $Al_2(SO_4)_3$ بحيث نغير نسبة التطعيم من 0-8%. ثم حللت هذه الشرائح بعدة تقنيات كالتالي :

الخصائص الضوئية لهذه الشرائح حققت بمطيافية UV-Vis في المجال 200-800 (nm) حيث سمحت لنا بتحديد السمك والعصابة الممنوعة لهذه الشرائح. إنعراج الأشعة السينية سمح لنا بدراسة الخصائص البنيوية، من خلال أطيايف الأشعة السينية قمنا بحساب حجم الحبيبات و الإجهادات المتكونة في هذه الشرائح. درست الخصائص الكهربائية بتقنية (Deux pointes) حيث سمحت لنا بإيجاد الناقلية الكهربائية وطاقة التنشيط E_g .

الكلمات الدالة : أكسيد الزنك، الشرائح الرقيقة، الرش الصوتي، النفاذية، أشعة X.

Résumé

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire, semi-conducteur à large gap direct (3,3 eV). Comme beaucoup d'oxydes transparents conducteurs, les couches minces ZnO trouvent plusieurs applications en raison de leurs bonnes propriétés optoélectroniques telles que: cellules solaires, capteurs à gaz, capteurs piézoélectrique, guides d'ondes...etc.

Les films minces ZnO peuvent être élaborés par plusieurs techniques, il faut citer : spray pyrolyse, évaporation thermique, pulvérisation réactive, sol gel, ablation laser...etc.

Dans ce travail, des couches minces d'oxyde de Zinc ont été déposées par la technique de spray ultrasonique sur des substrats en verre. Notre intérêt consiste à étudier l'influence du dopage par Al sur la qualité des couches minces, et ce par la caractérisation de leurs propriétés structurales, optiques et électriques afin d'obtenir des couches transparentes et conductrices. Pour cela, nous avons utilisé d'Al (NO₃)₃ comme source de dopage. Pour les différentes températures de chauffage de nos substrats, le taux de dopage a été varié de 0 à 6% en poids. La caractérisation optique des films a été réalisée à l'aide d'une spectrométrie UV- Visible dans la gamme spectrale allant de 200 à 800 nm. L'analyse des spectres de transmittance nous a permis de déterminer les épaisseurs et les gaps des films. A partir des spectres de transmittance nous avons déduit les gaps optiques E_g des films de ZnO.

Selon les conditions d'élaboration les valeurs des gaps obtenues varient entre 3.4 à 3.1 eV. Les spectres de diffraction des RX montrent que les films déposés avec différents pourcentages présentent une structure hexagonale de type wurtzite. Les mesures électriques ont été réalisées à l'aide de la technique des deux pointes qui permet de déduire la conductivité et l'énergie d'activation.

Mots Clés : ZnO, Couche Mince, Spray, Transmittance, Propriété physique, DRX