

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

**UNIVERSITE CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

**THESE
PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES
EN PHYSIQUE
SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX
OPTION : SEMICONDUCTEUR**

THEME

**ELABORATION DES FILMS MINCES D'OXYDE DE ZINC PAR
EVAPORATION ET PAR PULVERISATION MAGNETRON ET ETUDE
DE LEURS PROPRIETES**

Par

Noua BOUHSSIRA

Soutenu le: 05 / 12 /2013

Devant le jury :

Président :	N. ATTAF	Prof.	Univ. Constantine1
Rapporteur :	M.S. AIDA	Prof.	Univ. Constantine1
Examineurs :	A. DJELLOUL	Prof.	Univ. Khenchela
	S. MESSAADI	Prof.	Univ. Hadj Lakhdar Batna
	S. ZERKOUT	Prof.	Univ. 20 Aout 1955 Skikda

Dédicace

Je dédie cette thèse :

*A ma mère et A mon père qui m'ont toujours
soutenu affectivement et moralement.*

A L âme de ma belle mère

A mon fils WASSIM

A mon marie MOSTAPHA. J' ai lui dit merci

*A mes frères et mes sœurs pour leur soutien financier tout au long de ce
travail.*

A mon beau frère et mes belles sœurs

A mes amis

*Et à tous ceux qui ont contribué de prêt ou de loin à la réalisation de ce
travail.*

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de laboratoire des Couches Minces et Interfaces(LCMI) de l'université de Constantine1.

*Ma profonde gratitude s'adresse particulièrement à mon directeur de thèse Monsieur **M. S. AIDA**, professeur à l'université de Constantine 1 pour son encadrement scientifique, son accessibilité, sa grande disponibilité et surtout pour la confiance qu'il m'a témoignée. Qu'il trouve ici l'expression de ma grande reconnaissance.*

*Je voudrais remercier sincèrement Monsieur **N. ATTAF**, professeur à l'université de Constantine 1 pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse, Je lui adresse mes sincères remerciements pour sa gentillesse et pour ses conseils éclairés.*

*Je souhaiterais également exprimer ma gratitude à Monsieur **A. D. JELLOUL** professeur à l'université de Khenchla, pour ses aides fructueuses, ainsi que pour sa participation au membre de jury.*

*Mes remerciements très vifs s'adressent également aux Messieurs **S. MESSAADI** professeur à l'université de Batna et **S. ZERKOUT** professeur à l'université de Skikda qui m'ont fait l'honneur de participer à ce jury.*

*Je voudrais bien évidemment remercier très sincèrement Monsieur le Professeur **J. BOUGDIRA** qui m'a accueilli dans son laboratoire de Physique des Milieux Ionisés et Applications LPMIA de l'Université Henri Poincaré Nancy, France.*

*Je suis très heureuse de pouvoir remercier mon oncle Monsieur **M. MERAZ** pour les précieux conseils qu'il m'a donné lors de la lecture critique de mon manuscrit.*

*Je tiens vivement à remercier mon mari Monsieur **M. BAGHRICHE** pour m'avoir encouragée lors de la rédaction de cette thèse. Merci beaucoup.*

Je voudrais de tout cœur remercier ma famille, qui a toujours été présente. Je pense tout particulièrement à mes parents qui m'ont appris tant de choses essentielles. Mes parents sont à l'origine de tout ce que je suis, leur confiance et leur amour a toujours éclairé et guidé mes pas.

Table des matières

Table des matières

Introduction générale	01
------------------------------------	----

Chapitre I : Généralités sur les oxydes transparents conducteurs (TCO)

<i>I.1. Introduction</i>	04
<i>I.2. Définition et applications des TCO</i>	05
<i>I.3. Les propriétés des TCO</i>	08
<i>I.3.1. Propriétés générales</i>	08
<i>I.3.2. Propriétés électriques</i>	09
<i>I.3.2.1. Conduction due aux lacunes</i>	09
<i>I.3.2.2. Conduction due aux impuretés</i>	10
<i>I.3.3. Propriétés optiques</i>	11
<i>I.3.3.1. Absorption fondamentale</i>	11
<i>I.3.3.2. Absorption des porteurs libres (modèle de Drude)</i>	11
<i>I.4. L'oxyde de zinc (ZnO)</i>	13
<i>I.4.1. Le choix de ZnO</i>	13
<i>I.4.2. Propriétés structurales de ZnO</i>	13
<i>I.4.2.1. Propriétés cristallographiques</i>	13
<i>I.4.2.2. Structure électrique de bandes</i>	17
<i>I.4.3. Propriétés électriques</i>	18
<i>I.4.4. Propriétés optiques et luminescence</i>	19
<i>I.5. Différent types de défauts dans le ZnO</i>	20
<i>I.6. Application de l'oxyde de zinc</i>	22
<i>I.6.1. Intérêt technologique de ZnO</i>	22
<i>I.6.2. Application aux photopiles solaires</i>	22
<i>I.6.3. Utilisation de poudre de ZnO</i>	23
<i>I.6.4. Utilisation en couche mince</i>	24
<i>I.7. Références bibliographiques du chapitre I</i>	25

Chapitre II : Théorie de croissance et méthodes de dépôts

<i>II.1. Introduction</i>	30
<i>II.2. Intérêt et caractéristiques des couches minces</i>	31
<i>II.3. Applications des couches minces</i>	31
<i>II.4. Quelques exemples d'applications de ZnO</i>	32
<i>II.4.1. Les cellules solaires</i>	32
<i>II.4.2. Capteurs de gaz</i>	33
<i>II.4.3. Protection UV</i>	34
<i>II.5. Mécanismes de croissance et de germination des couches minces</i>	34
<i>II.5.1. Modes de croissance</i>	34
<i>II.5.2. Croissance de la couche</i>	35
• <i>Croissance des germes</i>	37
• <i>Coalescence</i>	37
• <i>Film continu</i>	37
<i>II.5.3. Croissance des grains</i>	38
<i>II.5.3.1. Modèle atomiste</i>	38
<i>II.5.3.2. Modèle cinétique</i>	38
<i>II.6. Les techniques de dépôt des couches minces de ZnO</i>	41
<i>II.6.1. Sol-Gel</i>	41
<i>II.6.2. Spray pyrolyse</i>	43
<i>II.6.3. Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)</i>	44
<i>II.6.4. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)</i>	46
<i>II.6.4.1. L'évaporation sous vide</i>	46
<i>II.6.4.2. Le dépôt par ablation laser pulsé (PLD)</i>	47
<i>II.6.5. La pulvérisation cathodique</i>	48
<i>II.7. Références bibliographiques du Chapitre II</i>	51

Chapitre III : Techniques expérimentales

<i>III.1. Introduction</i>	56
<i>III.2. Préparation des échantillons</i>	57

III.2.1. Substrat utilisée.....	57
i). Substrats en verre.....	57
ii). Substrats en silicium monocristallin.....	57
III.2.2. Couches de ZnO déposées par pulvérisation magnétron DC.....	58
III.2.3. Couches de ZnO déposées par évaporation thermique.....	58
III.2.3.1. Recuit thermique.....	59
III.3. Techniques de caractérisation de couches élaborées.....	59
III.3.1. Mesure de l'épaisseur.....	59
III.3.2. Diffraction des rayons X.....	60
III.3.3. Calcul de la taille des grains.....	62
• Les contraintes.....	62
• La taille des cristallites.....	63
III.3.4. Microscope à balayage électronique (MBE).....	64
III.3.5. Analyse élémentaire des dépôts.....	65
III.3.6. Caractérisations optiques des couches minces.....	66
III.3.6.1. La spectroscopie de photoluminescence.....	66
III.3.6.2. La spectroscopie UV-visible.....	69
III.3.6.2.1. Spectre de transmission.....	70
III.3.6.2.2. Calcul du gap optique.....	71
III.3.6.2.3. L'énergie d'Urbach.....	72
III.3.7. Caractérisations électriques des couches minces.....	73
III.3.7.2. Calcul de l'énergie d'activation de la conductivité.....	75
III.4. Références bibliographiques du Chapitre III.....	76

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1 Introduction.....	79
Partie I : ZnO par pulvérisation cathodique magnétron.....	80
IV.2. Propriétés structurelles.....	80
Partie II: ZnO par évaporation thermique.....	87
IV.3. Propriétés structurelles.....	87

<i>IV.4. Propriétés morphologiques</i>	94
<i>IV.5. propriétés optiques</i>	96
<i>IV.6. La photoluminescence</i>	99
<i>IV.7. propriétés électriques</i>	102
<i>IV.8. Références bibliographiques du Chapitre IV</i>	106
<i>Conclusion générale</i>	110

Introduction générale

Introduction générale

Durant ces dernières décennies les oxydes transparents conducteurs (TCO), ont fait l'objet de très nombreux travaux de recherche. L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau faisant partie de cette famille. C'est un oxyde semi-conducteur qui présente des propriétés très intéressantes. La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ses composants en font un candidat idéal utilisé comme contact électrique transparent pour les composants optoélectroniques.

A l'état naturel, il est de couleur rouge rubis et se trouve abondamment dans les minerais, tandis que celui préparé artificiellement est incolore ou blanc. Si les propriétés de ZnO naturel sont connues depuis longtemps, les chercheurs se sont penchés ces dernières années sur l'oxyde de zinc obtenu artificiellement.

Le ZnO est un candidat potentiel pour les systèmes émettant dans l'UV car il possède un large gap (3,37 eV) et une grande énergie de liaison d'exciton (60 meV) à température ambiante. Il peut être utilisé dans plusieurs applications entrant dans différents domaines scientifiques et industriels tels que transducteurs piézoélectriques, guides d'ondes détecteurs à gaz, dispositifs laser, cellules photovoltaïques, varistors, ...etc.

Les couches minces de ZnO peuvent être élaborées par divers procédés de déposition tels que PVD (dépôt physique en phase vapeur) et CVD (dépôt chimique en phase vapeur). Quelle que soit la technique adoptée les films obtenus sont extrêmement sensibles aux conditions d'élaboration.

L'objectif de ce travail de thèse est l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) par deux méthodes : la pulvérisation cathodique magnétron et l'évaporation thermique. Les couches élaborées subissent des caractérisations morphologique, structurale, optique et électrique.

Notre travail de recherche est présenté dans un manuscrit structuré en quatre parties :

Le premier chapitre est une présentation d'une manière assez générale des propriétés des oxydes transparents conducteurs et particulièrement celles de l'oxyde de zinc et de ses applications sous forme de couches minces.

Le deuxième chapitre est consacré à quelques notions sur les couches minces et à une description générale de leurs mécanismes de croissance. Une attention particulière a été portée à la cinétique de croissance des cristallites ainsi qu'à la présentation de quelques méthodes d'élaborations de ces couches.

Les différentes étapes expérimentales suivies durant ce travail de thèse seront présentées dans le troisième chapitre. En premier lieu nous décrirons les techniques de dépôts des couches minces d'oxyde de zinc et les principales conditions pour les deux méthodes utilisées. Dans une seconde partie nous traiterons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos films.

Dans le quatrième chapitre nous regrouperons et discuterons les résultats expérimentaux concernant l'influence des traitements thermiques et le temps de dépôt sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques de nos échantillons.

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion où seront résumés les principaux résultats de ce travail.

Chapitre I

Généralités sur les oxydes transparents conducteurs(TCO)

I.1. Introduction

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 [1]. On les appelle des oxydes transparents conducteurs (TCO) (*transparent conductive oxide*). 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 ceux 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 1980, un troisième TCO est de plus en plus utilisé pour ces applications, c'est l'oxyde de zinc (ZnO) [2]. Ce dernier TCO constitue le point central de ce travail de thèse.

Dans ce chapitre nous avons présenté les propriétés générales, optiques et électriques des oxydes transparents conducteurs (TCO) et en particulier l'oxyde de zinc dont les propriétés cristallographiques, optiques et électriques ont montré que l'oxyde de zinc, en raison de ses propriétés variées, avait une multitude d'applications. Dans le cas où il se présente sous forme de couche mince, ses propriétés sont fortement dépendantes des conditions d'élaboration.

I.2. Définition et applications des TCO :

Un excellent Oxyde Transparent Conducteur (TCO) est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Par exemple, elles dépendent de la taille des grains, qui, usuellement croît avec l'épaisseur du film. Les TCO les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium. Couramment les oxydes sont dopés par un métal. Cependant ce dopant métallique n'est actif que lorsqu'il se substitue au métal primaire. La bande de conduction est alors fortement perturbée par chaque atome dopant ; la diffusion des électrons de conduction est alors accrue, en conséquence la conduction et la mobilité chutent. C'est pourquoi, certains oxydes sont dopés avec du fluor, qui, lorsqu'il se substitue à l'oxygène, engendre une perturbation de la bande de valence, ce qui minimise la diffusion des électrons de conduction.

Ces Oxydes Transparents Conducteurs sont des matériaux très utilisés, car beaucoup d'applications recherchent cette combinaison de la transparence optique avec la conductivité électrique. Quelques-unes de ces applications sont listées ci-dessous:

- Ecrans plats [3]
- Fenêtres antigel [4]
- Fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours, ...) [5]
- Miroirs et fenêtres électrochromiques [6]
- Ecrans de contrôle tactile [7]
- Protection électromagnétique [8]
- Dissipation des charges électrostatiques [9]
- Cellules solaires : comme contact avant à travers lequel la lumière doit passer afin d'entrer dans la cellule solaire [10].
- ...

Pour chacune de ces applications un TCO particulier est choisi en fonction des exigences de fabrication et des autres propriétés (stabilité contre certains éléments particuliers, ...) demandées par l'application [11].

Des comptes-rendus sur l'état général de la recherche sur les TCO sont régulièrement publiés depuis les années 1950 [12-18].

Ces comptes-rendus rapportent les avancées de la recherche concernant les TCO, les valeurs de conductivité atteintes, les techniques de préparation développées, les nouveaux TCO synthétisés, etc. La synthèse d'un TCO se résume en général à un compromis entre la transparence et la conductivité de la couche de TCO. C'est pourquoi, des essais d'évaluation quantitative de la qualité d'un TCO ont été proposés sous la forme de "figures de mérite" [19], dont un exemple est décrit par l'équation (1) [16]:

$$\sigma/\alpha = -\left(\frac{1}{R_{sq} \ln(T + R)}\right) \dots \dots \dots (1)$$

σ [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$] : conductivité.

α [cm^{-1}] : coefficient d'absorption.

R_{sq} [Ω_{sq}] : résistance carrée.

T [%] : transmission totale.

R [%] : réflexion totale.

Ainsi, si l'absorption (α) du TCO est trop élevée, ou si sa conductivité (σ) est trop faible, cette figure de mérite va avoir une faible valeur. Cela permet ainsi de comparer plusieurs TCO. A l'aide de l'équation (1), Gordon a évalué les figures de mérite de plusieurs TCO [11,16]. Les valeurs qu'il a obtenues sont comprises entre 0 et 7.

Matériau	Résistance carrée (Ω_{sq})	Visible coefficient d'absorption α	Figure de mérite (Ω^{-1})
<i>ZnO :F</i>	5	0.03	6.6
<i>ZnO :Al</i>	3.5	0.05	5.1
<i>In₂O₃ :Sn</i>	6	0.04	4.1
<i>SnO₂ :F</i>	8	0.04	3.1
<i>ZnO :Ga</i>	3.2	0.12	2.5
<i>ZnO :B</i>	8	0.06	2.0
<i>SnO₂ :Sb</i>	20	0.12	0.4
<i>ZnO :In</i>	20	0.20	0.2

Tableau I.1: Figures de mérite de quelques oxydes transparents conducteurs.

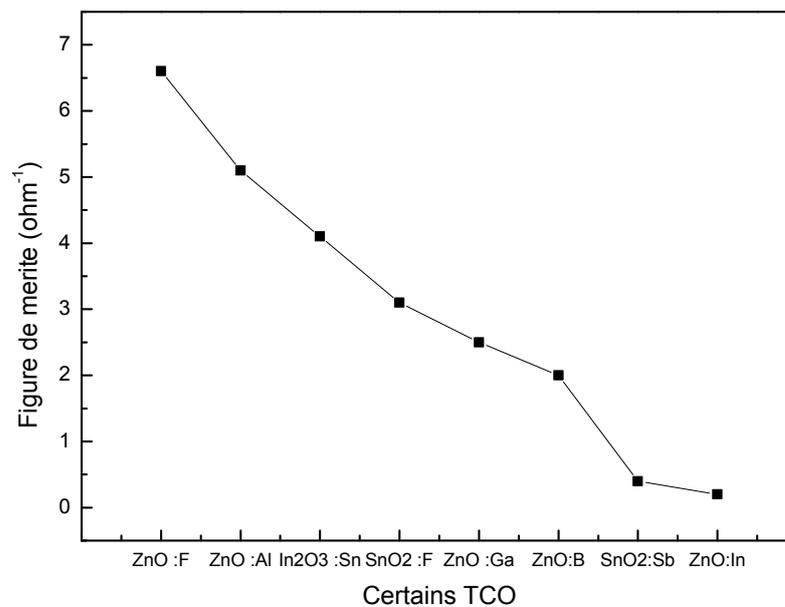


Figure I.1 : Variation de figure de mérite de quelques TCO.

I.3. Les propriétés des TCO :

I.3.1. Propriétés générales :

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

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

Donc le seul moyen pour obtenir des matériaux transparents et en même temps conducteurs est de créer des électrons libres dans un semi-conducteur à large bande interdite ($>3\text{eV}$), et ce, par l'introduction d'une non stœchiométrie (présence de défauts lacunaires et/ou d'impuretés dopantes). Les conditions faisant du matériau un semi-conducteur dégénéré sont obtenues dans des couches minces d'oxyde de cadmium (CdO), d'étain(SnO_2), d'indium(In_2O_3), d'oxyde de zinc (ZnO) et avec des oxydes mixtes (Cd_2SnO_4) préparés par différentes techniques de dépôt [15].

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

Ce phénomène a fait l'objet d'observation dès le début du siècle dernier. C'est en 1907 que Bädeker [20] a découvert un matériau transparent et conducteur. Ceci a été obtenu en déposant des couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) à l'intérieur d'une chambre à décharge lumineuse. Depuis cette découverte, l'intérêt technologique de ce type de matériaux est devenu très important, d'où beaucoup de travaux réalisés avec succès dans ce domaine. Ainsi, de nombreuses méthodes de préparation ont été développées.

Les résultats performants récents sont le fruit de travaux effectués pendant des années par un nombre important de chercheurs [15]. De plus, l'interprétations physique des données à ce comportement originale, quant aux propriétés électriques et optiques de ces matériaux, a

permis d'orienter avec succès les travaux expérimentaux. Selon les résultats obtenus de nos jours, on peut classer les oxydes transparents conducteurs parmi les semi-métaux.

On trouve dans la littérature des revues très intéressantes qui récapitulent les travaux dans ce domaine (TCO), tels que : les synthèses faites par Vossen [13] et Haacke [21], Choupar et al [15] qui ont effectué une revue exhaustive de tous les travaux publiés ainsi qu'une étude très complète des propriétés de ces matériaux et de préparation dans la décennie 1980, et la revue faite par Özgür et al [22] en 2005 sur le ZnO.

I.3.2. Propriétés électriques :

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

I.3.2.1. Conduction due aux lacunes :

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

Pour une concentration faible de lacunes, l'interaction entre elles est négligeable et l'oxyde est considéré comme un semi-conducteur non dégénéré. Le niveau d'énergie des lacunes s'exprime par la relation [23] :

$$E_d = -13,5 \left(\frac{me}{m_0} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} \right) \dots \dots \dots (2)$$

ou me est la masse de l'électron dans la bande de conduction, m_0 est sa masse dans le vide et ϵ_∞ est la constante diélectrique. E_d est la différence énergétique entre le bord de la bande de conduction et niveau d'énergie associé aux lacunes.

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

I.3.2.2. Conduction due aux impuretés :

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

Ces impuretés sont généralement de valence immédiatement supérieure (inférieure pour le dopage de type p) à celle des atomes substitués. Chacun de ces atomes impuretés fournit un électron libre, et il est donc considéré comme un atome donneur. Ceci, du point de vue électronique, il a pour effet l'apparition de niveau intermédiaire dans la bande interdite, près de la bande de conduction. L'écart existant entre la limite de la bande de conduction et le niveau donneur introduit s'appelle l'énergie d'activation de l'impureté, il est équivalent à son énergie d'ionisation.

Pour les semi-conducteurs non dégénérés (concentration très faible des impuretés), on peut toujours utiliser l'équation (2) pour le calcul de cette énergie d'activation. L'augmentation du nombre d'impuretés a pour effet l'apparition d'une bande continue. Lorsque la concentration d'impureté augmente au-delà d'une certaine concentration critique, cette bande forme une coalescence avec la bande de conduction et l'énergie d'activation devient nulle, le semi-conducteur se comporte comme un métal. On dit qu'il est dégénéré.

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

I.3.3. Propriétés optiques :

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

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

Pour les 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 deuxième repère le front de montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction.

1.3.3.1. Absorption fondamentale :

L'ultraviolet étant le domaine le plus énergétique de la gamme visible, c'est là que se produisent les transitions inter-bandes, transitions dites fondamentales. En utilisant la théorie de perturbation, on peut montrer que [23] :

$$\alpha = Cr(h\nu - \Delta E_0)^r \dots \dots \dots (3)$$

Où Cr est une constante.

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

1.3.3.2. Absorption des porteurs libres (modèle de Drude) :

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

Le modèle de Drude [24] est fondé sur l'approximation de l'électron libre, dans un métal, suivant un mécanisme de relaxation quand il est soumis au champ ($E_0 e^{-i\omega t}$) et dont l'équation du mouvement s'écrit :

$$m \left(\frac{d^2 r}{dt^2} \right) = -\left(\frac{m}{\tau} \right) \left(\frac{dr}{dt} \right) - e (E_0 e^{-i\omega t}) \dots \dots \dots (4)$$

Où m est la masse d'électron et τ est son temps de relaxation (la durée moyenne entre deux collisions consécutives).

Sous la forme locale la loi d'ohm s'écrit :

$$\vec{j} = \sigma(\omega) \vec{E} \quad \text{Ou} \quad \vec{E} = \rho \vec{j} \quad (\rho \text{ la résistivité électrique}).$$

$$\vec{j} = -en_e \vec{v} \dots \dots \dots (4')$$

A partir de l'équation (4) on peut calculer la variation en fréquence de la conductivité optique:

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0 (1 + j\omega\tau)}{(1 + (\omega\tau)^2)} \dots \dots \dots (5)$$

Avec $\sigma_0 = Ne^2\tau/m_e$, (N et m_e sont respectivement la concentration et la masse effective des électrons), les oscillations des électrons de la bande de conduction avec le champ ($E_0 e^{-i\omega t}$) de la radiation électromagnétique vont se traduire sur l'indice optique du matériau par la relation :

$$\varepsilon(\omega) = [n_c(\omega)]^2 = \varepsilon_\infty + \frac{j\sigma(\omega)}{\varepsilon_0 \omega} \dots \dots \dots (6)$$

Où $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + j\varepsilon_2(\omega)$ la constante diélectrique complexe

et $n_c(\omega) = n(\omega) - jk(\omega)$ l'indice optique complexe du matériau.

Le comportement optique du matériau sera dès lors caractérisé par les variations en fréquence des parties réelles ε_1 et imaginaire ε_2 de ε_p telles que :

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 = \varepsilon_\infty \left[\frac{1 - \omega_p^2}{\omega^2 + 1/\tau^2} \right]$$

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

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

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

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

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

I.4. L'oxyde de zinc (ZnO)

I.4.1. Le choix du ZnO :

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production. De plus, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, est beaucoup plus stable que le SnO₂ et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma [25,26]. Comme les couches de silicium sont, dans beaucoup de cas, déposées sur la couche de TCO, celle-ci est donc obligatoirement exposée à ce genre de plasma.

I.4.2. Propriétés structurales de ZnO :

I.4.2.1. Propriétés cristallographiques :

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

L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Il se présente sous forme de minéral [13]. Le tableau (I.2) illustre quelques propriétés générales de ZnO.

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

Tableau I.2: Quelques propriétés générales de ZnO.

Du point de vue cristallographique l'oxyde de zinc peut cristalliser suivant trois formes selon les conditions d'élaboration; la structure Wurtzite hexagonale, la structure zinc blende et la structure rocksalte cubique (NaCl) (figure I.2). La première est la structure hexagonale stable dans les conditions normales, la seconde est la structure cubique, qui est instable et qui apparaît sous des pressions élevées [27], la troisième c'est la structure Rock – Salt qui apparaît sous des pressions très élevées c'est pour ces raisons que nous allons nous intéresser aux deux premières structures seulement, car elles possèdent des énergies de formation très voisines. Le tableau (I.3) illustre la différence entre ces deux structures.

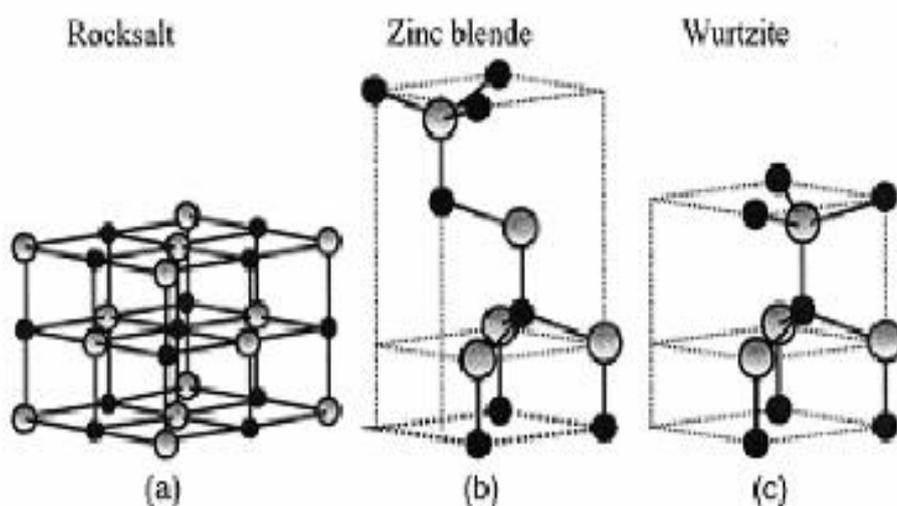


Figure I.2 : Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) rocksalt cubique, (b) zinc blende, (c) hexagonale wurtzite. Atomes de zinc en gris et oxygène en noir.

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

Tableau I.3: Quelques différences entre les deux structures possibles de ZnO.

ZnO cristallise selon la structure la plus stable; c'est-à-dire la structure wurtzite, dans laquelle les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact [28,29], et où le zinc occupe la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (figure I.3) en fait l'environnement de chaque ion n'est pas une symétrie exactement tétraédrique.

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

Le cristal de ZnO est caractérisé par les paramètres de maille $a = b = 3.24982\text{Å}$ et $c = 5.20661\text{Å}$ dans la structure de type Wurtzite de groupe d'espace P6₃mc [27,37], numéro de groupe 186 dans la classification de Bravais, il possède:

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

Vu la disposition alternée des atomes, la structure wurtzite de ZnO présente une polarité cristallographique le long de l'axe [0001]. La maille élémentaire est de type prismatique, constituée de :

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

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

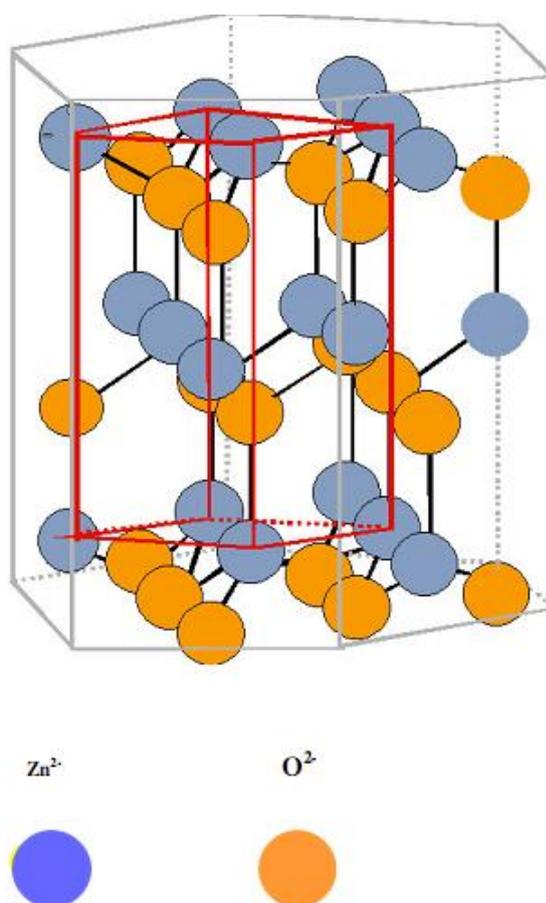


Figure I.3 : Schéma de la structure cristalline de type wurtzite de l'oxyde de zinc [30].

La figure I.3 est une simple représentation de la cellule unitaire ; chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de $0,11 \text{ \AA}$ dans une direction parallèle à l'axe c . Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn – O [31].

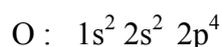
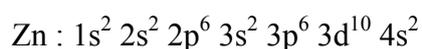
D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau 1, on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [31], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces, c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [32].

Liaison covalente	Zn neutre : 1,31 Å	O neutre : 0,66 Å
Liaison ionique	Zn ²⁺ : 0,70 Å	O ²⁻ : 1,32 Å (Pauling) [33]
	Zn ²⁺ : 0,78 Å	O ²⁻ : 1,24 Å (Goldsmith) [34]
	Zn ²⁺ : 0,60 Å	O ²⁻ : 1,38 Å (Shannon) [35]

Tableau I.4: Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.

I.4.2.2. Structure électrique de bandes :

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



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence, les états 4s de zinc constituent la zone de conduction. L'observation de la figure I.4 montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct [36,37], 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. ZnO est un semi-conducteur à gap direct dont la largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.3eV. D'autre part, le ZnO possède une bande excitonique très large (=60meV) qui est la plus large dans la famille II-VI [38]. Ce qui permet l'observation de l'effet excitonique même à température ambiante.

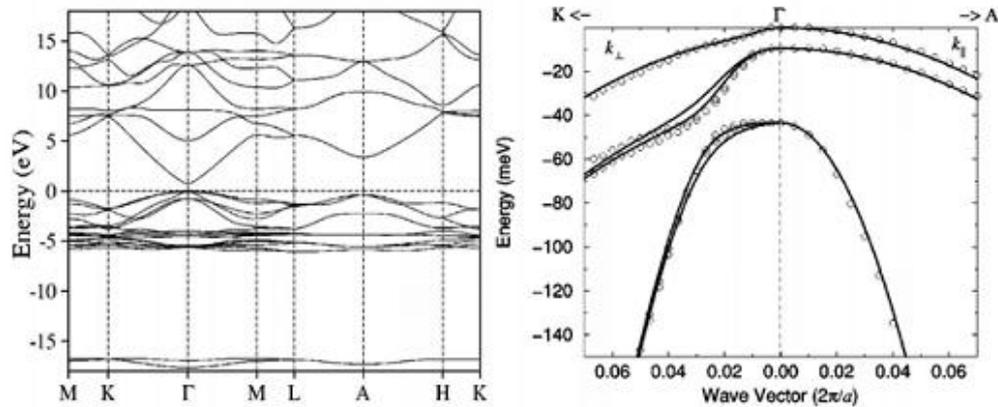
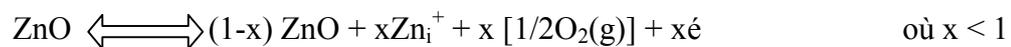


Figure I.4 : Structure de bandes de ZnO issue de calculs DFT-LDA (à gauche); levée de dégénérescence des bandes de valence (à droite) [39,40].

I.4.3. Propriétés électriques :

La structure de bande de l'oxyde de zinc, qui est un semi-conducteur du groupe $A^{II}B^{IV}$, a été calculée par de nombreux auteurs [41,42]. ZnO possède une bande interdite directe de largeur de 3.3 eV environ, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage entre 3.30 et 3.39 eV, les propriétés électriques peuvent être modifiées largement. Deux défauts structuraux peuvent créer des bandes permises dans la bande interdite et assurer la conduction électrique au sein du matériau :

- Soit s'écartent de la stœchiométrie, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle (Zn_i) :



- Ou par la création des lacunes anioniques d'oxygène (V_o) :



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

* éléments du groupe III (Al, Ga, In et B) [43] ou du groupe IV (Si, Ge et Zr) [44], en substituant les sites Zn.

* élément de groupe VII (F, Cl) en substituant les sites d'oxygène [45,46].

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

En pratique, on trouve 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), permettra d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10^{-4} Ω.cm) [47].

Il est intéressant de noter que les semi-conducteurs à large gap tels que :ZnO, GaN, ZnS et ZnSe sont facilement dopés n et difficilement p, (sauf pour le ZnTe qui a un comportement opposé, facilement p et difficilement n). La cause principale de cette difficulté de dopage de type p est due à la compensation des dopants par les défauts natifs existant dans le matériau tels que (Zn_i et V_o) [22].

On obtient le ZnO de type p soit :

- Par la réaction des lacunes de zinc.
- Par la substitution des atomes de groupe I (Li, Na et K) dans les sites de zinc [48].
- Par la substitution des atomes du groupe V (N, P et As) dans les sites d'oxygène [49,50].

I.4.4. Propriétés optiques et luminescence :

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [51]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [52,53]. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [37,54]. L'oxyde de zinc très peu dopé peut être utilisé en luminescence. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons ; ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm). Dans les couches minces stœchiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et

les lacunes d'oxygène [55]. Fons et al [56] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau. Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité lumineuse élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV). Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21 meV) [57] et de plus, ZnO peut être préparé à une plus basse température que ces deux autres matériaux.

I.5. Différent types de défauts dans le ZnO :

Comme dans tout les semi-conducteurs, les défauts influencent les propriétés optiques et électriques du ZnO, Kohan et al [32] et Van da Walle [58] ont récemment calculé l'énergie de formation et la structure électronique des défauts ponctuels natifs et l'hydrogène dans le ZnO en utilisant la méthode du pseudo-potentiel ab initio avec l'approche du super-réseau. Dans cette théorie la concentration d'un type de défauts dans un cristal dépend de son énergie de formation E^f selon l'expression :

$$C = N_{sites} \exp \left[- \frac{E^f}{K_B T} \right] \dots \dots \dots (7)$$

Où N_{sites} est la concentration des sites dans le cristal où le défaut peut avoir lieu. Une faible énergie de formation implique une haute concentration de défauts à l'équilibre et une haute énergie de formation indique que la formation de défauts est peu probable. L'énergie de formation d'un défaut ponctuel dans l'état de charge q est donnée par [22]

$$E^f(q) = E^{tot}(q) - n_{Zn} \mu_{Zn} - n_o \mu_o - q E_F \dots \dots \dots (8)$$

ou $E^{tot}(q)$ est l'énergie totale d'un système contenant n_{Zn} atomes de zinc et n_o atomes d'oxygène μ_{Zn} et μ_o sont les potentiels chimiques du zinc et de l'oxygène respectivement de Fermi. L'énergie totale peut être déterminée par un calcul de premier principe qui ne demande aucun paramètre d'ajustement ou donnée expérimentale.

Les potentiels chimiques, quant à eux, dépendent des conditions de croissance. Dans le cas des couches riches en zinc $\mu_{Zn} = \mu_{Zn}(massif)$ et dans le cas des couches riches en oxygène $\mu_o = \mu_{O_2}$. Pour des rapports II-IV intermédiaire : $\mu_o < \mu_{O_2}$ et $\mu_{Zn} < \mu_{Zn}(massif)$. Cependant, les potentiels chimiques du Zn et de l'oxygène ne sont pas indépendants puisque les deux espèces sont en équilibre avec le ZnO :

$$\mu_{Zn} + \mu_o < \mu_{ZnO} \dots \dots \dots (9)$$

Il a été conclu que, selon la pression partielle du zinc, les deux défauts les plus courants dans le ZnO sont les lacunes de l'oxygène et celle du zinc. En particulier, les lacunes d'oxygène (V_O) ont une faible énergie de formation par rapport aux interstitiels du zinc (Zn_i) et, donc, doivent être plus abondantes dans les couches riches en zinc. Dans les couches riches en oxygène les lacunes de zinc (V_{Zn}) prédominent. Les lacunes de l'oxygène ont été identifiées comme défauts négatifs. Cependant, les lacunes de zinc peuvent avoir une charge de (-2) dans le ZnO de type n dans lequel leur formation est favorable. La présence de l'hydrogène dans le ZnO a été étudiée par la même méthode de calcul des premiers-principes. A la différence dans d'autres semi-conducteur (où l'hydrogène apparait comme H^+ dans le matériau du type p et H^- dans le matériau du type n), l'hydrogène dans la ZnO est toujours positif c'est-à-dire, il agit toujours en tant que donneur [58].

En réalité l'incorporation de l'hydrogène pendant la croissance peut augmenter la solubilité des accepteurs et empêche la formation des défauts de compensation. Ce comportement est similaire à celui de l'hydrogène durant le dopage du GaN avec Mg (accepteur).

En général 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).

I.6. Applications de l'oxyde de zinc :

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

I.6.1. Intérêt technologique de ZnO :

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles de recevoir des applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique. La mise en œuvre de technologies de fabrication de couches minces de ZnO a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citerons, sans prétendre être exhaustif, le domaine des composants électroniques, celui des transducteurs pour capteurs, l'optique, la décoration et la protection des surfaces. Selon le type d'application, les procédés de fabrication sont plus ou moins complexes, mais ils relèvent tous des procédés décrits précédemment.

I.6.2. Application aux photopiles solaires :

Les progrès réalisés durant ces dernières années dans la filière des photopiles solaires en couches minces à base de ZnO sont remarquables. Le principe d'une cellule photovoltaïque réside dans la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. En effet, si un photon arrive sur le matériau semi-conducteur avec une énergie inférieure à l'énergie du gap optique, celui-ci n'est pas absorbé; donc le milieu est transparent pour ces radiations. Dans le cas inverse, l'énergie du photon est transmise à un électron de la bande de valence. Afin de pouvoir entraîner les électrons vers les électrodes collectrices, les électrons et les trous formés sont séparés par un champ électrique généré par l'hétérojonction. L'oxyde joue le rôle de conducteur d'électrons vers l'électrode, afin de permettre la collecte et la transmission du signal électrique. La structure de base d'une cellule solaire est donnée par la Figure .I.5:

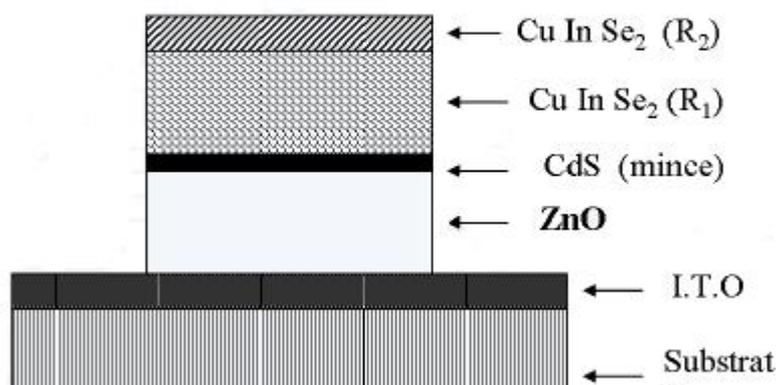


Figure I.5 : Coupe d'une photopile solaire.

elle est composée d'un empilement de couches déposées selon l'ordre suivant :

- Une électrode transparente et conductrice d'I.T.O (oxyde d'indium dopé à l'étain) est déposée sur un substrat de verre utilisé comme contact arrière.
- Ensuite une couche d'oxyde de zinc non dopé ou dopé à l'aluminium ou à l'indium 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 formant l'hétérojonction avec la couche mince de CdS.
- Une deuxième couche R₂ de faible résistivité permettant la prise de contact.

Par rapport à la photopile type CdS/CuInSe₂, l'introduction du ZnO permet un élargissement de la fenêtre de capture. Ceci va permettre un accroissement du courant de court-circuit [59].

I.6.3. Utilisation de poudre de ZnO :

Le ZnO permet d'obtenir une meilleure rétention de la couleur, un grand pouvoir couvrant une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements, c'est pour cela qu'il est largement utilisé dans l'industrie de la peinture. L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde

de zinc, avec 57% du marché. Une quantité de 20 à 30% ajoutée améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. Il entre également dans l'industrie des céramiques en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension [60]. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques, notamment dans les stations électriques à haute tension [61].

I.6.4. Utilisation en couche mince :

L'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques [62]. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les films de ZnO peuvent être utilisés comme électrodes transparents dans des cellules solaires [63] ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [64]. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé [65].

Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [66]. Nanto et al [67] 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.

Pour protéger les polymères contre la photo dégradation et augmenter leur durabilité, Mostaghfir et al [68] ont déposé des films de ZnO par pulvérisation cathodique sur des polymères.

I.7. Références bibliographiques du Chapitre I :

- [1] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, "P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂," *Nature*, vol. 389, pp. 939–942, Oct. 1997.
- [2] D. S. Ginley and C. Bright, "Transparent conducting oxides," *MRS Bulletin* pp. 15–18, Aug. 2000.
- [3] fr.wikipedia.org/wiki/Écran_plat.
- [4] F.M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki. *J. App. Phys.*, 94 7768 (2003).
- [5] J.F. Guillemoles, A. Lusson, P. Cowache, S. Massaccesi, J. Vedel, D. Lincot, *Advanced Material*, 6 379 (1994).
- [6] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, *Electrochimical and Solid-State Letters*, 2 418 (1999).
- [7] S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai and T. Yamamoto, *Thin Solid Films*, 451-452 212 (2004).
- [8] B.-Y. Oh, M.-C. Jeong, T.-H. Moon, W. Lee, J.-M. Myoung, J.-Y. Hwang, D.-S. Seo, *J. Appl. Phys.* 2006, 99, 124 505.
- [9] J. F. Cordaro, C. E. Shipway, J. T. Schott, *J. Appl. Phys.* 1987, 61, 429.
- [10] K. Westermark, H. Rensmo, A.C. Lees, J.G. Vos, H. Stiegbahn, *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 10108.
- [11] R. G. Gordon, *MRS Bulletin* (2000), p.52-57.
- [12] L. Holland, *Vacuum Deposition of Thin Films*, Chapman and Hall Ltd ed. (London, 1970).
- [13] J. L. Vossen, *Physics of Thin Films* 9 (1977), p.1.
- [14] J. C. Manificier, *Thin Solid Films* 90 (1982), p.297-308.
- [15] K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, *Thin Solid Films* 102(1983), p.1-46.
- [16] R. G. Gordon, *Proceedings of the Materials Research Society Symposium* 426 (1996).
- [17] A. J. Freeman, K. R. Poepfelmeier, T. O. Mason, R. P. H. Chang, and T. J. Marks, *MRS Bulletin* (2000), p.45-51.
- [18] T. Minami, *MRS Bulletin* (2000), p.38-44.
- [19] G. Haacke, *Journal of Applied Physics* 47/9 (1976), p.4086-4089.

- [20] K. Bädeker, *ann.phy. (leipzig)* 22 (1907) 746.
- [21] Haacke, *Ann.Rev.Mater.Sci.*7(1977)73-93.
- [22] Ü.Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V.Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *Journal of applied physics* 98, 041301(2005).
- [23] Baba Ali El Hadi, *Réalisation, Caractérisation Et Application d'Oxyde En Couches Minces*, Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes, France 1999.
- [24] C. Kittel, "Physique de l'état solide", 7^{ème} édition, Dunod, Paris, (1998).
- [25] F. A. Smith & J-F. Baumard, *jour. Of Europ.Ceram.Societ.*9(1992) 447-452.
- [26] W.T. Seeber, M.O. Abou- Helal, S. Bath, D. Beil, T. Höche, H.H. Afify, S.E. Demian, *Mate. Scie.in Semi.Processing* 2 (1999) 45-55.
- [27] J.D. H. Donnay and Helen. M. Ondik, *Crystal data. Inorganic Compounds*, Vol 2,3^{ème} édition JCPOS (1973).
- [28] R. W. G. Wyckoff, "Crystal Structures", vol. 1, Inter Science Publishers, INC. New York (1960) 19.
- [29] N. Ho kim and H. Woo kim, *Materials Letters*, 58 (2004) 938.
- [30] I. Pentair, N. Tatsuo, *Jpn. J. of Appl. Phys*, Vol 50(5), L245 (1985).
- [31] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson & Cie. Paris 1962.
- [32] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and C.G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* 61, 15019 (2000).
- [33] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, 49 (1927) 765.
- [34] V. M. Goldshmidt, *Chem. Ber.*, 60 (1927) 1263.
- [35] R. D. Shannon, *Acta Cryst.B*, A32 (1976) 751.
- [36] V. Srikant, D. R. Clarke, *J. App. Phys.*, 83 (1998) 5447.
- [37] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80 (2002) 3518.
- [38] F.K. Shan, Y.S. Yu, *journal of the European Ceramic Society*. (2003).
- [39] W. H. Hirschwald et al, "Current Topics in Materials Science", Vol (7), pp. 143-482 (1981).
- [40] W. R. L. Lambrecht, A. V. Rodina, S. Limpijummong, B. Segall, and B. K. Meyer, *Phys. Rev. B* 65, 075207 (2002).

- [41] Johan.M. Carlsson, A. First-Principles Study of Interface Systems : Electronic Properties of Metal Quantum Wells and Varistor Materials. Thesis for the degree of doctor, Chalmers University of technology and Goteborg University, Sweden.2002.
- [42] K. sawadaa, Y. Shirotoria, K. Ozawaa, K. Edamotoa, M. Nakatake, Applied SurfaceScience 273 (2004) 343-347.
- [43] T. Minami, H.Sato, H. Nanto, and S. Takata, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 : Lett.24(1985) p.L781.
- [44] T. Minami, H.Sato, H. Nanto, and S. Takata, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 : Lett.25(1986) p.L776.
- [45] J. Hu and R.G. Gordon, Sol. Cells 30 (1991) p.437.
- [46] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, Thin Solid Films, 386 (2001) 267.
- [47] T.L.Chu, S.S.Chu, Solid-State Electronics, 38 (1995) 533.
- [48] N. R. Aghamalyan, E. Kh. Goulantina, R. K. Hovsepyan, E. S. Vardanyan, and A. F. Zerrouk, Phys. Stat. Sol. (a) 199, No. 3,425-430 (2003)/DOI 10.1002/ pssa. (2003) 06678.
- [49] Yoshitaka Nakano, Takeshi Morikawa, Takeshi Ohwaki, and Yasunori Taga, Appl. Phys. Lett.87 (2005) 232104.
- [50] J. Wang, V. Sallet, F. Jomard, A. M. Botelho do Rego, Elangovan. E. R. Martins, E. Fortunato, Thin Solid Films 515 (2007) 8785-8788.
- [51] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press.
- [52] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348 (1999)165.
- [53] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. Cryst. Res. Technol., 35 (2000) 1193.
- [54] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D: Appl. Phys., 31 (1998) L71.
- [55] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res., B169 (2000) 59.
- [56] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, J. Cryst. Growth 201-202 (1999) 627.
- [57] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, App. Phys. Lett., 79 (2001) 943.
- [58] C.G. Van de Walle, Physica B, 308-310, (2001) 899.
- [59] Z. Sofiani , Thèse de doctorat. Université d'Ibn Tofail de Maroc, (2007).

- [60] A.S. Perl, Am. Ceram.Soc. Bull., 73 (1994) 140.
- [61] K. Mukae, Ceramic Bulletin, 66 (1987) 1329.
- [62] A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Balderesci, Phys.Rev. B 50 (1994), 10715.
- [63] T.J. Bukowski, K. Mccarthy, F. Mccarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski, Intergrated Ferroelectrics, 17 (1997) 339.
- [64] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, and H. Shen, J.App.Phys., 85 (1999) 2595.
- [65] H. Kitaboyashi, and P.M. Smith, IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Feq. Control, 48 1 (2001) 249.
- [66] J. Muller, S. Weissenrieder, Fresenius J. Anal. Chem., 349 (1994) 380.
- [67] H. Nanto, S. Tsubakino, T. Kawai, M. Ikeda, S. Kitagawa, M. Harara, J. Mater. Sc., 29 (1994) 6529.
- [68] Mostaghfir et al. Plasma Processes and Polymers, Vol.4 Issue S1, (2007) P S359-S363.

Chapitre II

Théorie de croissance et méthodes de dépôts

II.1. Introduction :

Au cours des dernières décennies, le développement des matériaux sous forme de couches minces a contribué à l'expansion des performances de l'électronique et de l'optoélectronique, en abaissant notamment le coût des composants par une production de masse. Les couches minces peuvent être élaborées à partir d'une grande gamme de compositions telles que les matériaux conducteurs, isolants, semi-conducteurs et polymères [1,2]. La structure des films déposés peut être mono ou multicouches avec des épaisseurs pouvant varier d'un plan atomique (quelques Angströms) à plusieurs centaines de micromètres. Leurs propriétés physiques sont étroitement liées aux paramètres de dépôt [3,4]. Une très grande variété de matériaux est utilisée pour produire des couches minces: métaux, alliages, semi-conducteurs, composés réfractaires, polymères. La structure des couches minces peut aussi varier très largement, ce qui explique la grande diversité de leurs applications. Un des semi-conducteurs actuellement très étudié est l'oxyde de zinc. Les progrès réalisés en matière de techniques de synthèse de films minces, les résultats indiquant la possibilité de convertir la conductivité de ce semi-conducteur du type n en type p et la possibilité de contrôler la texture des couches en ont fait un matériau très convoité [5,6].

II.2. 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 œuvre pour leur réalisation. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Citons les métaux, alliages, composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), composés intermétalliques et polymères.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est d'être toujours solidaire du support sur lequel elle est déposée et ce quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication (même s'il arrive parfois que l'on sépare le film mince du dit support). Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur, pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle est déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre ou sur 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 [7].

II.3. Applications des couches minces :

Les premières applications des couches minces avaient un but esthétique (peinture, plaquage d'or, émaillage...) tandis que des applications plus techniques concernaient la métallurgie (cémentation, nitruration...) [8,9].

Au cours du XX^{ème} siècle, les applications plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants [10,11]:

□ Microélectronique: elle s'est développée à partir des années 1960 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, elles peuvent être utilisées comme couches passivantes (contact électronique), jonction PN, diode transistor, piézoélectricité, laser, lampes LED, supraconducteurs, etc...

- **Optique** 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) microsystèmes...
- **Chimie**: les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par le dépôt 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 fluide, actionneur: détecteurs, optique adaptative, nano photonique...
- **Magnétique**: stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs...
- **Décoration**: montres, lunettes, bijoux, équipements de maison... [12].

II.4. Quelques exemples d'applications de ZnO :

De nos jours, l'utilisation des couches minces de ZnO est devenue fréquente et ses propriétés sont très intéressantes, ce qui laisse entrevoir un grand champ d'application. Que ce soit en électronique, en optique, en chimie ou en mécanique, le ZnO en couche mince occupe désormais une place de choix. Dans ce qui suit, nous citons quelques unes de ses principales applications.

II.4.1. Les cellules solaires :

Une des solutions pour augmenter le rendement des cellules photovoltaïques est l'intégration des couches minces de ZnO comme semi-conducteur de type n dans celles-ci afin d'agrandir la surface effective de l'interaction avec la lumière. Par ailleurs, en dopant ces couches avec des nanoparticules de colorants, on pourrait également élargir leurs spectres d'absorption de la lumière, ce qui augmenterait aussi le gain de ces cellules [13].

II.4.2. Capteurs de gaz :

La détection de gaz est basée sur l'effet de l'interaction gaz-solide et plus particulièrement sur l'adsorption des molécules de gaz (adsorbat) par la surface de la couche (adsorbant), suite à cette interaction des réactions d'oxydoréduction se produisent à la surface du matériau et font varier la conductivité électrique du détecteur. Alors, on peut définir un capteur de gaz comme étant un composant dont au moins une des propriétés physiques (généralement la conductivité électrique) change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux.

La détection de gaz est devenue un outil très important aussi bien dans l'industrie que dans la vie quotidienne. Les matériaux les plus utilisés comme détecteur sont les oxydes semi-conducteurs et principalement le SnO₂ [14], In₂O₃ [15] et le ZnO [16], qui jouent un grand rôle dans cette filière, étant donné leur réponse favorable aux gaz et également leur stabilité.

Le principe de détection des capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques (capteur MOX) repose sur la variation de la conductivité électrique d'un oxyde métallique quand celui-ci est mis en contact avec un nouvel environnement gazeux. Les MOX ont été développés par Seiyama et Taguchi dans les années 1960 en utilisant le ZnO et le SnO₂ comme matériaux sensibles pour la détection des gaz de pétrole liquéfiés LPG (liquid petroleum gases). Depuis, de nombreux travaux de recherches ont été réalisés et le sont encore à ce jour pour en améliorer les performances.

Cette capacité à détecter les gaz ne s'est pas limitée uniquement au domaine pétrolier mais également à la possibilité de détection d'autres gaz, surtout les gaz néfastes et inflammables, contrôlant ainsi le degré de pollution et permettant de réduire les risques d'explosions. Actuellement, beaucoup de travaux sont menés sur la possibilité de détection de gaz, nous citons celle:

- **Du CO** : Hong Youl Bae et al [17] l'ont étudiée en utilisant le ZnO polycristallin et le composite ZnO-CuO élaborés par la méthode sol gel.
- **Du méthane** qui est un gaz très volatil lorsqu'il est mélangé à l'air ; il peut même exploser suite à son inflammabilité, il est vingt fois plus néfaste que le CO₂, c'est pourquoi des recherches sont en cours pour détecter sa présence dans notre environnement et notre atmosphère. P. Bhattacharyya et al [18] ont démontré que le ZnO en couche mince est un très bon candidat pour la détection de ce gaz néfaste.
- **De l'éthanol** : F. Paraguay D et al [19] ont étudié l'effet du dopage sur les couches minces de ZnO pour la détection des vapeurs d'éthanol et ont trouvé que les couches de ZnO dopées Al et Sn présentent une grande sensibilité lors d'un dépôt par spray pyrolysis et à la température de 675 K.

- **De l'acétone** : P. P. Sahay [20] a étudié la réponse du ZnO en présence d'acétone et a défini la sensibilité par le pourcentage du changement de la résistance du film en présence d'acétone par : $[(Ra - Rg)/Ra] \times 100\%$, où Ra est la résistance électrique du film dans l'air et Rg est la résistance après exposition à l'acétone.
- **Du C₂H₅OH** : Ki-Won Kim et al [21] l'ont étudiée par le composite SnO₂-ZnO. Lequel présente une bonne réponse au C₂H₅OH par rapport à d'autres gaz comme C₃H₈, CO, H₂, et NO₂.

II.4.3. Protection UV :

Le ZnO possède la particularité d'absorber le rayonnement ultra violet tout en étant transparent à la lumière visible, d'où son application comme couche de protection anti UV. De plus, il a été démontré que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [22] : elles ont la faculté de changer de couleur de manière réversible sous l'application d'une tension électrique; ce changement de couleur a pour effet de modifier les propriétés de transmission de la lumière du ZnO. Ceci permet d'envisager son utilisation dans l'élaboration de vitrages intelligents qui moduleraient la lumière transmise en fonction de son intensité. Ainsi on pourrait contrôler l'éclairage à l'intérieur d'une pièce équipée avec ce type de fenêtres.

II.5. Mécanismes de croissance et de germination des couches minces :

II.5.1. Modes de croissance :

Expérimentalement, dans le cas des couches minces élaborées par apport continu de matière, trois modes de croissance sont observables lorsque l'on dépose un matériau sur un support donné : le mode de croissance bi-dimensionnel Frank-Van der Merwe, où le matériau se dépose couche atomique après couche atomique sur le substrat, le mode de croissance tri-dimensionnel Volmer-Weber, où le matériau croît en îlots sur le substrat, et un mode mixte Stranski-Krastanov qui commence par une croissance 2D puis 3D pour une certaine épaisseur critique. L'origine principale qui détermine le mode de croissance provient des énergies de surface du substrat et du matériau (γ_S et γ_M), mais également de l'énergie d'interface entre le substrat et le matériau (γ_{SM}) et de l'énergie d'adhésion définie selon la formule de Dupré comme :

$$\beta = \gamma_S + \gamma_M - \gamma_{SM} \dots \dots \dots (1)$$

Les relations de Wulff généralisées nous permettent de prédire dans quel état le matériau va se déposer sur la surface du substrat. Une nucléation en phase gazeuse aura lieu si la surface du

substrat est inerte pour le matériau ($\beta = 0$). Par contre, si la surface du substrat est réactive sur le matériau ($\beta > 0$), la nucléation aura lieu à la surface. Quant aux modes de croissance, le matériau déposé croît en 3D si $\beta < 2\gamma_M$ et en 2D si $\beta > 2\gamma_M$.

La classification des modes de croissance des couches minces a été établie par Ernst Mauer en 1958. Les trois modes sont schématisés sur la figure II.1.

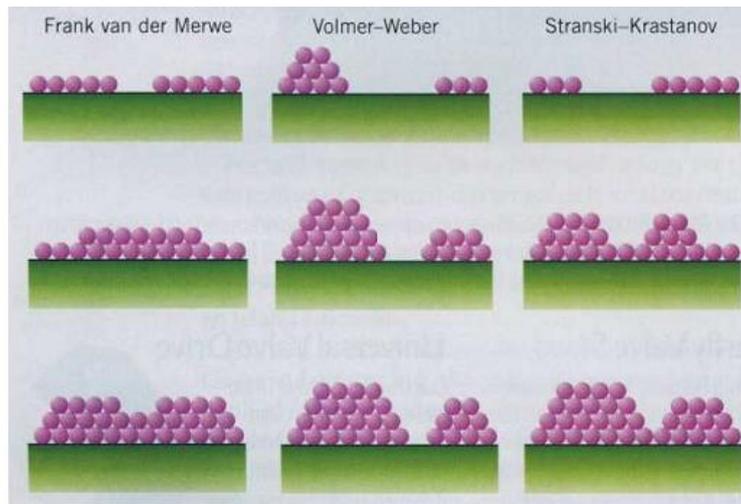


Figure II.1 : Les trois modes de croissance d'une couche mince [23].

II.5.2. Croissance de la couche :

Dans un grand nombre de techniques de dépôt, la croissance de la couche mince se fait atome par atome (ou molécule par molécule). Alors, lorsque les atomes (adatoms) arrivent à la surface du substrat, différents processus élémentaires se mettent en place. La figure II.2 montre les différents mécanismes de nucléation. Un flux d'atomes est en contact avec le substrat. Les adatoms se déposent sur la surface. Certains sont ré-évaporés, d'autres, ayant perdus suffisamment d'énergie cinétique vont diffuser à la surface pour former des clusters, qui, à leur tour, vont s'incorporer à d'autres clusters pour former des îlots. Les îlots vont ensuite croître petit à petit et coalescer jusqu'à couvrir toute la surface.

La formation de la couche se divise alors en trois étapes :

1. Condensation [24]
2. Germination [25]
3. Croissance proprement dite de la couche [26]

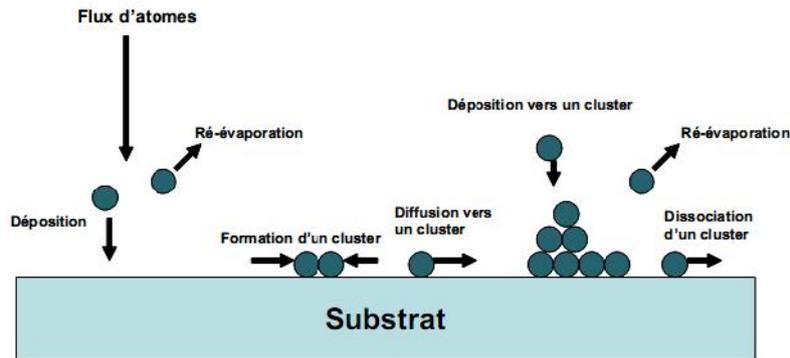


Figure II.2: Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes se déposant à la surface d'un substrat [27].

La phase de nucléation du dépôt se termine lorsque l'épaisseur atteint environ 100 nm. La surface du substrat est alors entièrement recouverte par le film et la croissance du dépôt proprement dit peut commencer. Ce point critique détermine la microstructure des dépôts et toutes leurs propriétés physico-chimiques. La microstructure d'un dépôt réalisé par pulvérisation cathodique est souvent formée de grains colonnaires. La forme de ces grains dépend de la température du substrat, de la pression partielle de gaz plasmagène, de l'énergie des ions bombardant la surface de dépôt et de l'épaisseur du dépôt. La nature et l'état de surface du substrat sont déterminants pour les deux premières étapes.

Nous distinguerons les types suivants :

- Substrat cristallin. Ce type de substrat peut induire une croissance cristalline. On parle alors d'épitaxie.
- Substrat amorphe, qui induit une croissance amorphe ou polycristalline.
- Substrat orienté ou texturé, ce type de substrat présente un ordre à grande distance. A son tour, la couche mince pourra présenter le même type de structure macroscopique. Les mécanismes de germination et de croissance sont également dépendants des conditions de dépôt : température du substrat, présence et nature de gaz résiduels, contamination du substrat, etc.

L'étape préliminaire que nous venons de décrire aboutit à la formation de noyaux de taille critique ou au-dessus. Les étapes ultérieures sont schématisées par la figure II.3.

- **Croissance des germes :**

Même dans le cas d'une croissance tridimensionnelle, les germes croissent plus rapidement dans les directions parallèles au substrat. Ceci vient de ce que l'apport de matière vient plus de la diffusion des molécules adsorbées que du bombardement direct.

- **Coalescence :**

Le mécanisme de la coalescence est indiqué en bas de la figure II.3 (mûrissement d'Ostwald). Elle se caractérise par une diminution de la surface projetée des noyaux sur le substrat (et une augmentation de leur hauteur). Ceci conduit à une augmentation de la surface non recouverte et à une reprise du mécanisme de germination (germination secondaire), qui vont à leur tour coalescer avec les îlots déjà formés. Ce mécanisme est responsable de l'augmentation de la taille des grains avec l'épaisseur du film.

- **Film continu :**

Avant la formation du film continu, on distingue la formation de canaux, puis de trous

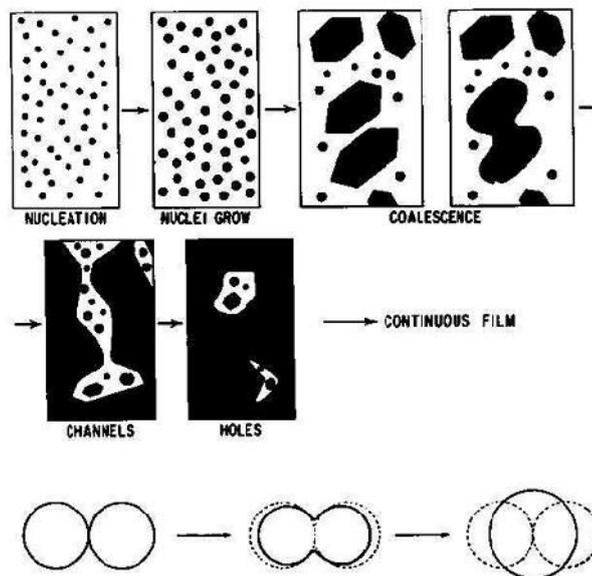


Figure II.3: Les étapes ultérieures de la croissance.

II.5.3. Croissance des grains :

Généralement les films ont une structure nanocrystalline avec des tailles des cristallites de quelques nanomètres. Afin d'augmenter la taille de ces grains, on a souvent recours à un traitement thermique. Les processus cinétiques de la croissance de grains seront en général déterminés par la nature des matériaux et la qualité de la surface initiale du substrat ainsi que par l'environnement physique pour la croissance (technique utilisée) et les conditions expérimentales. Le dépôt d'un film mince met en jeu de nombreux phénomènes physiques et chimiques fortement couplés. Le phénomène de croissance dans les couches minces est décrit par deux modèles ;

II.5.3.1. Modèle atomiste :

Dans ce modèle on décrit la croissance du film à partir des atomes (ou molécules) individuelles. L'exemple le plus abouti est le modèle de Walton [28] dans lequel les agrégats sont traités comme des macromolécules auxquelles on applique les concepts de la mécanique statistique.

II.5.3.2. Modèle cinétique :

Des approches plus récentes de la théorie de la germination et croissance partent du comportement cinétique d'agrégats comprenant un petit nombre de molécules. Ces modèles sont en général complexes, tant du point de vue mathématique que physique....

Cependant le modèle cinétique introduit la notion des grains, dont la taille est une des caractéristiques microstructurales évidentes et importantes qui a un effet significatif sur les propriétés des couches minces. Les travaux de Burton, Cabrera et Frank [29] sont considérés comme les premières tentatives de modélisation de la croissance cristalline. Ils ont examiné le déplacement des marches sur les surfaces cristallines ainsi que l'initiation de la croissance au niveau d'une dislocation. Comme un défaut d'ordre purement structurel, les joints de grains peuvent agir comme des obstacles à glisser comme le montre l'équation de Hall-Petch. L'équation donne la variation de la contrainte d'écoulement σ_y avec la taille de grain d :

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{K}{d^{1/2}} \dots\dots\dots(2)$$

où σ_0 est la contrainte d'écoulement intrinsèque et k est une constante pour un matériau donné.

D'autre part, les joints de grain ont une structure relativement ouverte pour que la diffusion le long des joints de grains soit plus rapide que dans le réseau. En ce qui concerne l'influence de la taille des grains sur les propriétés mécaniques des matériaux, la diminution de la taille de grain augmente la résistance à des températures basses tandis qu'elle diminue la résistance à des températures élevées. D'un point de vue thermodynamique, les joints de grain augmentent l'énergie totale d'un matériau. Par conséquent, il y a une tendance à réduire le montant total de la zone de joint de grain.

La croissance des grains peut conduire à une réduction de l'énergie associée à des joints de grain. Compte tenu de l'importance de la taille des grains sur de nombreux aspects d'un comportement des matériaux, il est important de comprendre le mécanisme de la croissance des grains et d'être capable même de contrôler les taux de croissance. Pendant ces années de nombreuses études ont été faites sur la recristallisation et la croissance des grains, Burke et Turnbull [30] ont émet plusieurs règles :

1. La croissance des grains se fait par la migration des joints de grain et non par la coalescence des grains voisins comme le font les gouttelettes d'eau.
2. La migration des joints de grain est discontinue et sa direction peut changer brusquement.
3. Un grain peut se transformer en un grain voisin d'un côté pendant qu'il est consommé par un autre côté.
4. Le taux de consommation d'un grain devient souvent plus rapide que le grain qui est sur le point de disparaître.
5. Un joint de grain courbe migre habituellement vers son centre de courbure.

Ces règles ont été la base d'un certain nombre de théories qui tentent de décrire la croissance des grains en termes de caractéristiques plus fondamentales telles que les forces motrices et les mécanismes de la migration des joints de grain.

La croissance des grains peut se produire dans n'importe quel matériau polycristallin. Un léger recuit pourrait être capable de diminuer la densité de dislocation, ce processus est appelé récupération, mais un recuit plus profond (température plus élevée) peut provoquer des grains déformés pour être remplacés par un ensemble de grains. Initialement, ces grains nouvellement formés sont assez petits, ayant nucléé sur les sites où les énergies de déformation local étaient les

plus importants. Cependant, une fois formés, ils peuvent se développer et la phase de croissance peut être de deux types normal ou anormal.

La croissance normale caractérisée par la distribution de tailles de grains ne change pas avec le temps. Tandis que dans des matières très texturées la croissance des grains devenus anormale (recristallisation secondaire), elle peut croître à un taux élevé. Ce dernier est proportionnel au rayon de courbure. La limite de grain obéit à l'équation parabolique cinétique de croissance des grains pour recuit isotherme comme suit :

$$D^n - D_0^n = k' \gamma t \dots\dots\dots (3)$$

où D est la taille des grains, D₀ correspond à la taille initiale du grain, t est le temps et γ c'est le terme d'énergie des joints de grain.

Puisque γ est indépendante de la taille des grains, l'équation ci-dessus peut être simplifiée pour :

$$D^n - D_0^n = kt \dots\dots\dots (4)$$

si D₀ est beaucoup plus petit que D, l'équation peut être simplifiée :

$$D^n = kt \dots\dots\dots (5)$$

Le terme k est sensible à la température et il est habituellement écrit comme :

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{K_B T}\right) \dots\dots\dots (6)$$

E_a étant l'énergie d'activation pour la croissance des cristallites isotherme et K_B la constante de Boltzmann.

En prenant le logarithme naturel de l'équation (5) :

$$n \ln D = \ln t - \frac{E_a}{K_B T} + \ln k_0 \dots\dots\dots (7)$$

Où n est l'exposant cinétique de croissance des cristallites.

Selon des travaux antérieurs [31,32], les valeurs de n dépendent de la microstructure et du mécanisme de croissance. Pour la croissance des grains normale dans un système monophasé pur n est égal à 2, La valeur obtenue n suggère que la croissance des grains est contrôlée par la diffusion aux joints de grains d'atomes, alors que n = 3 et n = 4 pour la croissance des grains en présence de solutés et des pores, respectivement. Le mécanisme de croissance comprend le transfert des atomes aux joints de grain d'un grain à l'autre. Le taux de migration des joints à une température donnée est inversement proportionnel au rayon de courbure des joints de grains.

Quand la dimension des grains atteint l'épaisseur de la couche, la cinétique de croissance est modifiée [33]. Cette modification est expliquée par l'apparition d'un nouveau mécanisme de croissance « anormale » concurrent au mécanisme de croissance normale précédent. Les grains, ayant minimisé leur énergie interfaciale en développant des relations d'épitaxie avec le substrat, croissent plus vite et consomment les grains désorientés. Ce mécanisme a été observé dans des couches polycristallines de matériaux déposés selon plusieurs procédés [34,35].

II.6. Les techniques de dépôt des couches minces de ZnO:

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

Les techniques les plus fréquentes par voie liquide sont : l'électro-dépôt par synthèse électrochimique [36,37] et le sol-gel [38,39]. Par voie vapeur on distingue les méthodes physiques « PVD » tels que : la pulvérisation cathodique [40,41], l'évaporation thermique [42,43], la déposition assistée par laser pulsé (PLD) [44,45], tandis que la PECVD [46], MOCVD [47,48] et spray pyrolyses [49,50] sont des méthodes chimiques « CVD »

Nous décrivons dans les paragraphes suivants quelques techniques tout en réservant un développement plus détaillé à l'évaporation thermique et la pulvérisation magnétron.

II.6.1.Sol-Gel :

Le procédé sol-gel est une technique assez récente de synthèse de matériaux céramiques à l'état solide sous forme de couche minces par exemple. Il consiste en l'hydrolyse et la condensation de précurseurs chimiques. L'idée de base du procédé sol-gel est simple : un mélange de précurseurs liquides se transforme en un solide par une réaction chimique de type polymérisation à basse température. Deux familles de précurseurs sont fréquemment utilisées : les sels métalliques en solution aqueuse (nitrates, chlorures,...) et les métal-organique (alcoxydes, acétates,...). Lorsqu'un substrat est recouvert par une solution, l'évaporation du solvant provoque le rapprochement des espèces chimique qui, ensuite, peuvent réagir entre elles pour former un film (xérogel). Les techniques les plus utilisées pour le sol-gel sont le 'spin-coating' et le dip-coating (figure II.4).

Pour le dip-coating, le revêtement de la couche sur le substrat s'effectue par tirage lent (quelques cm/min) et vertical d'un substrat immergé préalablement dans le sol de façon à y déposer une couche mince liquide qui conduira, après évaporation du solvant, drainage du liquide en excès et polymérisation du dépôt, à un film xérogel (gel contenant encore du solvant).

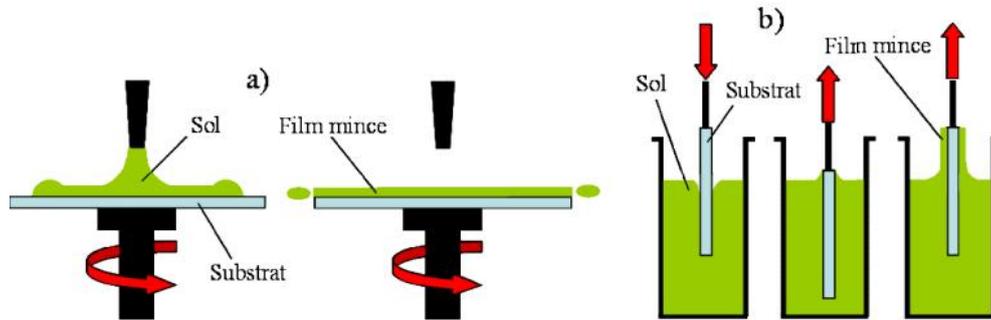


Figure II.4: Schéma représentant le principe de sol-gel a) de la centrifugation (spin-coating) et b) du trempage (dip-coating) pour la préparation de film mince [51].

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

La technique du sol-gel est un processus à basse température qui peut être utilisé pour déposer des films de ZnO intrinsèque ou doper en utilisant des solvants tels que méthoxyéthanol ou éthanol/propanol [52].

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

II.6.2. Spray pyrolyse :

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais, les revêtements en céramique et les poudres. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de film, le spray pyrolyse représente une méthode très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). Il offre une technique extrêmement facile pour la préparation de couches de toute composition. Le spray pyrolyse n'exige pas de substrat ou de produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses et poreux ainsi que pour la production de poudre. Même des dépôts multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique. Le spray pyrolyse a été employé pendant plusieurs décennies dans l'industrie du verre [17] et dans la production de piles solaires [18].

L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, d'une solution de précurseur, d'un réchauffeur de substrat et d'un régulateur de température.

Les atomiseurs suivants sont habituellement utilisés dans la technique de spray pyrolyse :

- jet d'air (le liquide est exposé à un jet d'air) [19],
- ultrasonique (les fréquences ultrasoniques produisent les ondes courtes nécessaires pour l'atomisation fine) [20]
- électrostatique (le liquide exposé à un champ électrique élevé) [21]

Le principe général du procédé spray peut être résumé comme suit: une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [58]. L'expérience peut être réalisée à l'air [59] et préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide d'environ 50 Torr [60].

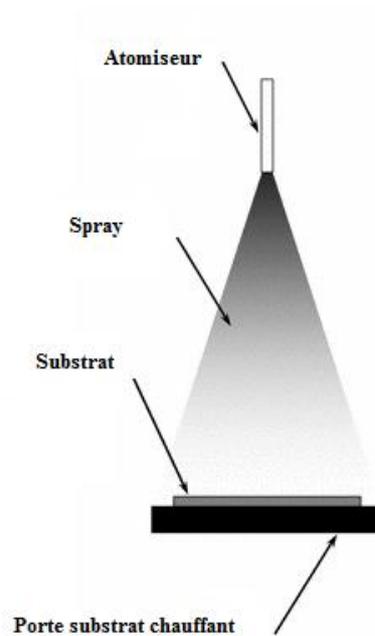


Figure II.5: Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.

II.6.3. Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) :

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

- _ Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique [61] ou à basse pression [62].
- _ Le dépôt par couche atomique (ALD) [63] ou épitaxiée (ALE) [64] et la photo-ALE [65].
- _ Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [66], la photo CVD [67] et récemment le dépôt électrophorèse pour les films « nanofils » de ZnO [68].

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence. Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner lieu à des films contaminés par les résidus des précurseurs et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée.

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatiles du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique. Le CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, un phénomène de transport [69]. La réaction chimique est au centre de ces disciplines: elle détermine la nature, le type et les espèces présentes.

Il existe deux types de réacteurs: le réacteur à paroi chaude et le réacteur à paroi froide. Dans le cas du réacteur à paroi chaude, ce dernier est chauffé directement, ce qui permet d'opérer à plus faible pression: à peu près 75 mtorr, pour lesquels des dépôts se produisent sur les substrats, mais aussi sur les parois (technique LPCVD : Low-Pressure Chemical Vapor Deposition [70]). Dans le cas du réacteur à paroi froide, seul le substrat est chauffé, si bien que la réaction n'est effective qu'au niveau du substrat chauffé, elle se produit à pression atmosphérique. Le principe de cette méthode de dépôt est présenté dans la figure II.6 dans le cas de la paroi chaude.

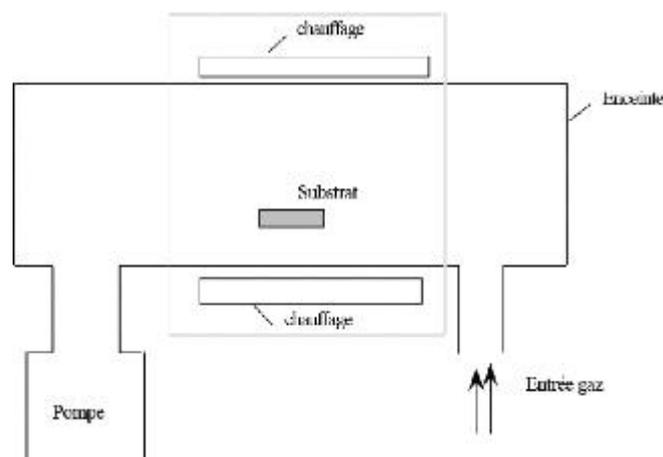


Figure II.6 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD), réacteur à parois chaudes.

La réaction chimique peut être activée à l'aide d'un plasma. Cette méthode s'appelle "CVD plasma" ou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Dans ce cas, il y a création en plus de particules énergétiques [71].

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

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

II.6.4. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD) :

Les procédés de dépôts physiques en phase vapeur regroupent principalement l'évaporation, la pulvérisation sous toutes ses formes et l'ablation laser. Toutes ces techniques reposent sur le même principe dont le processus comporte trois étapes fondamentales [72]:

_ La vaporisation 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,

_ La condensation de ces espèces à la surface du substrat et la croissance de la couche.

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

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

II.6.4.1. L'évaporation sous vide :

La vapeur du matériau à déposer est obtenue en chauffant ce dernier par différents moyens : effet Joule, induction (couplage d'une génératrice haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique. L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa) [73]. Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire de soumettre le substrat à un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur [74]. Lorsque la pression dans l'enceinte de dépôt n'est pas suffisamment basse, les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes.

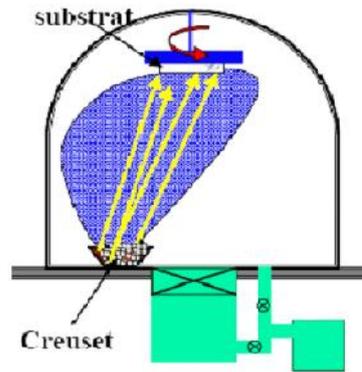


Figure II.7: Schéma de principe général de fonctionnement de l'évaporation sous vide [75].

D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation sont :
 -La dissociation des oxydes,- la réaction des matériaux à évaporer avec ceux avec lesquels ils sont en contact, - les dégazages, la décomposition et les micro-explosions des matériaux à évaporer,-La difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ.

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée dans l'élaboration des matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression est faible, ce qui est le cas pour le procédé d'épitaxie par jets moléculaires [76,77]. Cependant elle ne convient pas à la fabrication de films hors équilibre thermodynamique. Différentes couches minces de ZnO intrinsèque ont été préparées avec succès par évaporation sous vide [78,79]. C'est le cas de ce manuscrit.

II.6.4.2. Le dépôt par ablation laser pulsé (PLD) :

Les dépôts de films minces par cette technique sont réalisés en irradiant par un faisceau laser la surface d'un matériau pour en extraire des atomes qui, évaporés, viennent se condenser sur le substrat (figure II.8). La longueur d'onde du laser dépend du matériau déposé. Elle permet d'obtenir des alliages complexes, dont l'oxyde de zinc. D'où l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température [80]. Les couches de ZnO réalisées par cette technique ont des propriétés structurales, optiques et électriques meilleures, ceci est dû la diminution des défauts et à l'augmentation de la taille des grains [81]. La surface de substrat recouvert par le matériau à déposer par cette technique avec une bonne homogénéité est très petite, le manque de fiabilité des lasers et leurs coûts élevés sont les principales limitations de l'ablation laser.

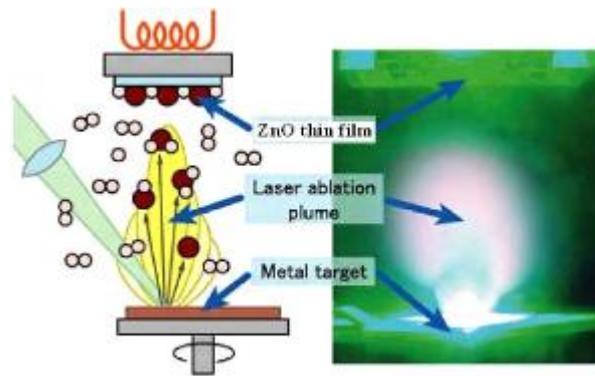


Figure II.8: Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [82].

II.6.5. La pulvérisation cathodique :

Les techniques de pulvérisation sont généralement utilisées pour déposer toutes sortes de matériaux : métaux, matériaux réfractaires, diélectriques, céramiques. Des décharges de différents types peuvent être utilisées : continues (DC) ou alternatives (le plus souvent à haute radio fréquence (RF) : 13.6 MHz). Le principe de la pulvérisation consiste à bombarder la surface du matériau à déposer par les ions d'un gaz neutre, très souvent l'argon. Lors du choc avec la surface, ceux-ci communiquent leur énergie cinétique. L'éjection d'atomes ou de groupement d'atomes du matériau a lieu et ces derniers viennent se déposer sur le substrat. L'ionisation des atomes d'argon est réalisée dans une enceinte à vide qui peut atteindre 10^{-6} Torr. Une décharge électrique se produit dans l'enceinte après application d'une tension entre deux électrodes planes : une cathode où est installée la cible du matériau à déposer et une anode qui est généralement reliée à la masse et porte le substrat à recouvrir. Les ions d'argon (Ar^+) créés dans la décharge sont accélérés vers la cathode et acquièrent ainsi l'énergie qu'ils libèrent lors de leur impact à la surface de la cible. Cela peut entraîner l'éjection d'atomes qui viennent se déposer sur le substrat. Un schéma de principe de fonctionnement de pulvérisation est présenté sur la figure II.9. Les mécanismes physiques de pulvérisation sont traités dans de nombreux ouvrages [83, 84].

Il existe plusieurs variantes de la pulvérisation cathodique. Une très bonne synthèse de tous les systèmes de pulvérisation est faite dans les Techniques de l'Ingénieur par Bessot [85].

Dans le cas particulier de la formation du ZnO, on utilise une cible de zinc et l'on injecte, conjointement à l'argon, de l'oxygène qui s'associe au zinc pour former des molécules de ZnO. L'intérêt de l'emploi d'une tension RF (13.56 MHz) réside dans le fait que grâce à la différence de

mobilité entre les ions et les électrons, une auto polarisation négative va se développer sur la surface isolante en contact avec le plasma lorsque l'on doit déposer un isolant. De ce fait, on va pouvoir déposer des matériaux isolants sans accumulation de charges sur la surface de la cible, ce qui provoquerait l'arrêt de la formation de plasma. Mais pour qu'un tel procédé fonctionne, il faut que :

_ La décharge soit continuellement maintenue durant toute une période de la forme d'onde AC. Cette condition est vérifiée si la fréquence est supérieure à 1 MHz. Dans ce cas, une période est plus courte que le temps nécessaire pour charger l'isolant et éteindre la décharge (temps de 1 à 10 ms). La plupart des plasmas sont générés à 13,56 MHz (fréquences réservées aux équipements industriels).

_ Les électrons perdus par la surface isolante soient périodiquement régénérés. Cette condition est réalisée en régime établi lorsque la charge positive accumulée à la surface de la cible, lors de l'alternance négative, est remplacée par des électrons incidents lors de l'alternance positive.

_ Un tel champ électrique est produit dans les systèmes RF par un phénomène appelé "auto polarisant" ou "self-bias".

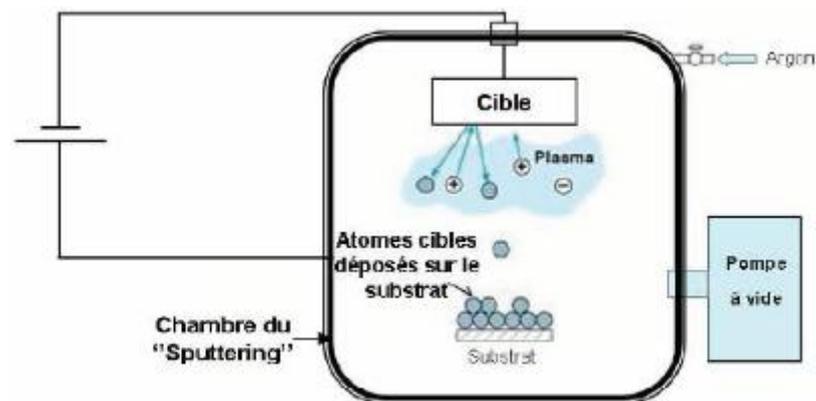


Figure II.9: Schéma de la technique de pulvérisation cathodique "Sputtering".

La faible densité du plasma et la faible vitesse de dépôt sont les problèmes rencontrés lors d'un dépôt par pulvérisation DC ou RF. Un dispositif supplémentaire peut augmenter le rendement de la pulvérisation DC et RF : l'effet magnétron (figure II.10).

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

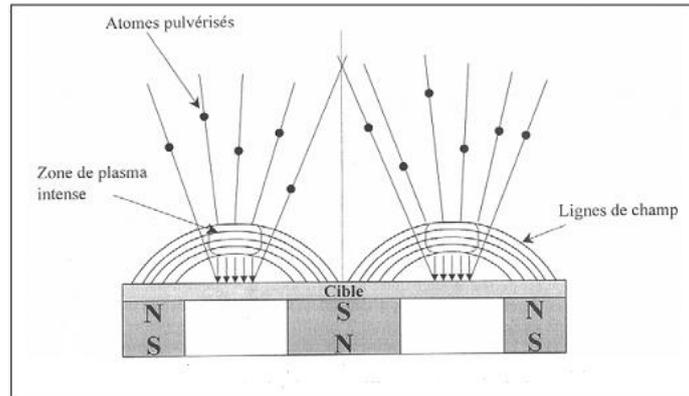


Figure II.10 : Schéma de principe du dispositif magnétron [86].

II.7. Références bibliographiques du Chapitre II :

- [1] A. B. Djurišić, C.Y. Kwong, T.W Lau, Z.T Liu, H. S. Kwok, L. S. Man Lam and W. K. Chan, *Applied Optics*, Vol. 42, No. 31 (2003).
- [2] D. C. Schnitzler and A. J. G. Zarbin, *J. Braz. Chem. Soc.* Vol. 15, No. 3 (2004) 378-384.
- [3] Q. B. Ma, Z. Z. Ye, H. P. He, L.P. Zhu, J.Y. Huang, Y. Z. Zhang and B. H. Zhao, *Scripta Materialia*.vol. 58 (2008) 21-24.
- [4] C.E. Benouis, A. Sanchez Juarez, M. S. Aida, S. Hamzaoui and M. Benhaliliba, *Science et technologie A-N°23*, juin (2005) 11-16.
- [5] M. Sahal, B.Hartiti, A.Ridah, M.Mollar, B.Mari', *Microelectronics Journal*.Vol. 39 (2008) 1425–1428.
- [6] H.S. Yoon, K.S. Lee, T.S. Lee, B. Cheong, D.K. Choi, D.H. Kim, W.M. Kim, *Solar Energy Materials and Solar Cells*.vol. 92 (2008) 1366-1372.
- [7] http://fr.wikipedia.org/wiki/couche_mince.
- [8] http://www.unilim.fr/thee/2003/sciences/2003limo0056/these_front.html.
- [9] <http://www.cilas.com/cilas/defense-securite.gif>.
- [10] http://www.upsud.fr/fr/les_formation/les_formation_par_diplome/liscences/sciences_technologies_sant/liscences.mht.
- [11] http://www.perso.Wanadoo.fr/michel.hubin/physique/couche/chap_cm5.htm#intro
- [12] S.Hariech, Thèse de Magister, Université de Constantine, (2009).
- [13] R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, C. Lévy-Clément, *Compte-Rendu Chimie*, (2006) 717.
- [14] Le Viet Thong, Le Thi Ngoc Loan, Nguyen Van Hieu; *Sensors and Actuators B* 150 (2010) 112.
- [15] Ahsanulhaq Qurashi, E.M. El-Maghraby, Toshinari Yamazaki, Toshio Kikuta; *Sensors and Actuators B: Chemical* 147 (2010) 48.
- [16] P. Ménini, F. Parret, M. Guerrero, K. Soulantica, L. Erades, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 103, Issues 1-2.(2004) 111-114
- [17] H. Y. Bae, G.M. Choi, *Sensors and Actuators B* 55 (1999) 47–54.
- [18] P. Bhattacharyya, P.K.Basu, H.Saha and S.Basu, *Sensors and Actuators B* 124 (2007) 62-67
- [19] F. Paraguay D and M. Miki-Yoshida, *Superficies y Vacío*.Vol. 9 (1999) 245-247.
- [20] P. P. SAHAY, *Journal of Materials Science*.Vol. 40 (2005) 4383 – 4385.
- [21] K-W. Kim, P-S. Cho, S.-J. Kim, J-H. Lee, C-Y. Kang, J-S. Kim, S-J. Yoon, *Sensors and Actuators B*. Vol. 123 (2007) 318–324.

- [22] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2 (1999) 418.
- [23] www.cefi.org/fraDESS.old/dess_265.html.
- [24] Aimé Richardt, Anne-Marie Durand et Henri Le Gall ; *Le vide, les couches minces, les couches dures*, Editions in Fine, Paris, 1994.
- [25] Milton Ohring ; *The materials science of thin films*, AIP Press, New York, 1992.
- [26] Aimé Richardt ; *La pratique du vide et des dépôts de couche mince*, Éditions in Fine, Paris, 1995.
- [27] L. Pawlowski, "Dépôts physiques", presses polytechniques et universitaires romandes, (2003).
- [28] Gilles Horowitz ; thèse de masters « Méthodes de préparation des couches minces » Université Paris Diderot, UFR de chimie 2010-2011.
- [29] Burton, W. K.; Cabrera, N.; Frank, F. C. *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* 1951, 243, 299-358.
- [30] J.E. Burke and D. Turnbull, *Progress in Metal Physics*, v.IIIB, p.220, (1952).
- [31] Burke JE, Turnbull D. *Progr Met Phys* (1952);3:220.
- [32] Ardell AJ. *Acta Metall* (1972); 20:601.
- [33] C. V Thompson, *Grain growth in thin films*, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 20, 245 (1990).
- [34] C. V. Thompson, *Secondary grain growth in thin films of semiconductors: theoretical aspects*, *J. Appl. Phys.* 58, 763 (1985).
- [35] C. V. Thompson, *Epitaxial grain growth in thin metal films*, *J. Appl. Phys.* 67, 4099 (1990).
- [36] B. Mari, M. Mollar, A. Mechkour, B. Hartiti, M. Perales, J. Cembrero, *Microelectronics Journal* 35 (2004) 79-82.
- [37] Kh. Saber; C.C. Koch; P.S. Fedkiw. *Science and Engineering A* 341 (2003) 174-181.
- [38] N. R. S. Farley, C. R. Staddon, L. Zhao, K. W. Edmonds, B. L. Gallagher, and D. H. Gregory, *J. Mater. Chem.* (2004); 14; 1087.
- [39] M. Jain, S. B. Majumder, R. S. Katiyar, A. S. Bhalla, F. A. ... and R. S. Katiyar, *Materials Science and Engineering: B* 103 (2003) 16.
- [40] Shubra Singh, P. Thiyagarajan, K. Mohan Kant, D. Anita, S. Thirupathiah, N. Rama, Brijesh. Tiwari, M. Kottaisamy and M. S. Ramachandra Rao, *J. Phys. D* 40 (2007) 6312.
- [41] W. L. Dang, Y. Q. Fu, J. K. Luo, A. J. Flewitt, and W. I. Milne, *Superlattices Microstructures*. 42, (2007) 89.
- [42] Y.G. Wang, Clement Yuen, S.P. Lau, S.F. Yu, B.K. Tay, *Chemical Physics Letters* 377 (2003) 329-332.
- [43] Jin Ma, Feng ji, Hong-lei Ma, Shu-ying Li, *Thin Solid Films*, 279 (1996) 213.

- [44] V. Craciun, J. Elders, 65, 2963 (1994) V. Craciun, J. Elders, J. G. E. Gardeniers and I. W. Boyd, Appl. Phys. Lett. 65, 2963 (1994).
- [45] A. Tsukazaki et al. Nature. Mater. 4, 42 (2005).
- [46] P. K. Shishodia, H. J. Kim, A., Wakahara, A., Yoshida, G. Shishodia, R. M. Mehra. Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 2343.
- [47] Y. Kashiwaba, K. Sugawara and K. Haga, H. Watanabe, B.P. Zhang, Y. Segawa, Thin Solid Films 411 (2002) 87.
- [48] Sylvie Faÿ, Jérôme Steinhauser, Nuno Oliveira, Evelyne Vallat-Sauvain, Christophe Ballif, Thin Solid. Films 515 (2007) 8558–8561.
- [49] A Sanchez-Juarez, A Tiburcio-Silver, A Ortiz, E.P Zironi, J Rickards , Thin Solid Films 333 (1998)196-202.
- [50] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Material Chemistry and Physics, Vol. 80 (2003) 438-445.
- [51] fr.wikipedia.org/wiki/Procédé_sol-gel V. Srikant, D.R. Clarke, J. App. Phys. Vol83 (1998) 5447.
- [52] X. Zhou, T. Jiang, J. Zhang, J. Wang, Z. Zhu, Sens. Actuators B: Chem. Vol. 123 (2007) 299-305.
- [53] J.M. Mochel, US Patent2, 564,707(1951).
- [54] J.E. Hill and R.R. Chamberlin, , US Patent3, 148,84(1964).
- [55] A. R. Balkenende, A. Bagaerts, J. J. Scholtz, R.R. M. Tjibureg, and H. X. Willems, Philips journal of Research, 50(3-4), 365(1996).
- [56] S.P.S. Arya and H. E. Hentermann. Thin Solid Films, 193(1-2), 841(1990).
- [57] C.H. Chen, E. M. Kelder, P.J.J.M. Van der put, and J. Schoonman, J. Mater. Chem, 6(5), 765(1996).
- [58] M. S. Aida. Cours post graduation (2005).
- [59] S. Zerkout, Thèse de doctorat, Université de Constantine.
- [60] G. K. Wehner, Phys.Rev. (1971) pp.690.
- [61] X. Wang, S. Yang, J. Wang, M. Li, X. Jiang, G. Du, X. Liu, R.P.H. Chang, J. Cryst. Growth, 226 (2001) 123.
- [62] J. Ye, S. Gu, S. Zhu, T. Chen, L. Hu, F. Qin, R. Zhang, Y. Shi, Y. Zheng, J. Cryst. Growth, 243 (2002) 151.
- [63] J. W. Elam, Z.A. Sechrist, S.M. George, Thin Solid Films, 43 (2002) 414.
- [64] E.B. Yousfi, J. Fouache, D. Lincot, Appl. Surf. Sci., 153 (2000) 223.

- [65] K. Saito, Y. Watanabe, K. Takahashi, T. Matsuzawa, B. Sang, M. Konaga *Solar Energy Materials and Solar Cells.*, 49 (1997) 187-193.
- [66] J. Lu, Z. Ye, J. H. huang, L. Wang, B. Zhao, *Appl. Surf. Sci.*, 207 (2003).
- [67] S.J. Baik, J.H. Jong, C.H. Lee, W.Y. Cho, & K.S. Lim, *Appl. Phys. Lett.*, 70 (1997) 3516.
- [68] Y.C. Wang, I.C. Leu, M.H. Hon, *J. Appl. Phys.*, 95 (2004) 1444.
- [69] J.L. Vossen et W.Kern, *Thin film processes* Ed.Academic press 1978; traite de la pulvérisation en général avec une liste de références très complète jusqu'à 1977.
- [70] D. Bouchier, thèse (Orsay, 1985) p. 122.
- [71] Chen Bao-qing *La technologie de pulvérisation cathodique (en chinois)* (Editions Scientifiques du Ministère de l'Industrie de Chine, 1990).
- [72] L. Tomasini (SOLLAC, Groupe Usinor), les traitements de surface sous vide, *La Revue de Métallurgie-CIT* Avril 2001.
- [73] T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, *Thin Solid Films*, 445 (2003) 268.
- [74] N. Nakamura, H. Nakagawa, K. Koshida, M. Niiya, *Proceeding of the 5th International Display workshops*, (1998) 511.
- [75] M. Cathelinaud, Thèse de doctorat, Univ.Aix-Marseille III (2006).
- [76] H. Koinuma, N. Kanda, J. Nishino, A. Ohtomo, H. Kuboto, M. Kawasaki, M. Yoshimto. *App. Surf. Sci.*, 514 (1997) 109-110.
- [77] P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, L. Matsubara, S. Niki, K. Nakahara, T. Tanabe and H.Takasu. *App. Phys. Lett.*, 77 (2000) 1801.
- [78] T. Miyata, S. Ida, T. Minami, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 21 (4) (2003) 1404.
- [79] A.A. Dakhel, *Mat. Chem. Phys.*, 81 (2003) 56.
- [80] Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [81] E.S. Shim, H.S. Kang, J.S. Kang, J.H. Kim and S.Y. Lee. *App. Surf. Sci.*, 196 (2002) 474.
- [82] www.univ-st-etienne.fr/tsi/slaser/web_couches/principe.pdf.
- [83] McClanahan E.D., Laegreid N., «Sputtering by particle bombardment III», Berlin: Springer Verlag, (1991). Chapter 7, Production of thin films by controlled deposition of sputtered material, pp. 339.
- [84] Y.C. Wang, I.C. Leu, M.H. Hon, *J. Appl. Phys.*, 95 (2004) 1444.
- [85] J. Jacques Bessot, S. Audisio, *Techniques de l'ingénieur; traitement de surface M5*, 4 (1989), 1655-1660.
- [85] <http://bib.rilk.com/378/01/These-Rech-annexes.pdf>.

Chapitre III

Techniques Expérimentales

III.1. Introduction :

Dans ce chapitre nous présentons la partie expérimentale de notre travail dont les résultats seront rapportés et interprétés dans le chapitre IV.

Nous décrivons les conditions expérimentales selon lesquelles ce travail de thèse s'est déroulé. Nous aborderons dans la première partie de ce chapitre le système de dépôt utilisé pour la fabrication des couches de ZnO par deux méthodes de dépôt et les méthodes de caractérisation des couches de ZnO dans la seconde partie de ce chapitre.

III.2. Préparation des échantillons :

Dans ce travail, nous avons étudié des échantillons de ZnO préparés avec deux méthodes : une série qui a été déposée à partir d'une source de Zn métallique par l'évaporation thermique suivie d'un recuit sous air et l'autre série a été déposée par la technique de la pulvérisation cathodique magnétron DC.

III.2.1. Substrat utilisé:

i). Substrats en verre :

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

ii). Substrats en silicium monocristallin :

Ces substrats sont bien adaptés à la caractérisation optique dans le domaine de l'infrarouge, où une résistivité élevée et une épaisseur relativement importante sont indispensables pour éviter, respectivement, l'absorption due aux porteurs libres et les effets d'interférence. Dans notre étude nous avons choisi ces substrats pour la détermination de l'indice de réfraction (n) et l'indice d'extinction (k) par ellipsométrie.

La qualité des couches déposées dépend de l'état de surface de la propreté du substrat, son nettoyage est donc une étape très importante, d'où la nécessité d'éliminer toute trace de poussière et de graisse on s'assurant que la surface du substrat ne comporte pas de défauts (planétés, rayures). Ces conditions sont indispensables pour avoir une bonne adhérence et une uniformité du dépôt sur le substrat.

Ces substrats son nettoyés selon les étapes suivantes :

- Nettoyage à l'eau distillée dans un bain ultrason pendant 15 mn.
- Nettoyage avec l'acétone pendant 15 mn.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Séchage avec un papier optique.

Une fois nettoyés, les substrats sont placés dans l'enceinte de dépôt (nous avons utilisé une machine de type Alcatel pour la pulvérisation magnétron DC) et le pompage est lancé.

III.2.2. Couches de ZnO déposées par pulvérisation magnétron DC :

Les couches minces de ZnO sont déposées par pulvérisation cathodique magnétron DC d'une cible non dopée Zn (99,95 pureté). Dans une enceinte à vide contenant de l'argon à une pression P_{Tot} , une différence de potentiel V est appliquée entre un substrat et une cible constituée du matériau à déposer, pour une tension V suffisamment élevée (de 500 à 5 KV) et une pression d'argon bien ajustée, un plasma d'argon, formé d'ions positifs et d'électrons, se crée. Lorsque la polarisation de la cible est négative, les ions A^+ sont accélérés vers la cible et la pulvérisent en arrachant un ou plusieurs atomes, ces atomes éjectés sur le substrat permettent ainsi la croissance de la couche mince. Une fraction des particules pulvérisées peut aussi se déposer sur les parois de l'enceinte.

La pression de base (vide) atteinte dans la chambre de dépôt (en acier inoxydable) par le système de pompage, formé d'une pompe primaire et d'une pompe secondaire à diffusion d'huile, est de 10^{-6} mbar.

La pression de l'atmosphère de gaz est environ 10^{-2} mbar, elle est composée d'un mélange de 70% Ar et 30% d'oxygène. La distance cible substrat était de 50 mm.

La puissance de pulvérisation est variée entre 50 et 130 W. Le système de dépôt utilisé maintient la puissance choisie et la fixe tout au long du dépôt. Ceci est assuré par la fixation du courant à une valeur choisie en variant la tension si nécessaire.

Le temps de dépôt varie entre 15 et 35 mn pour arriver à l'épaisseur désirée.

III.2.3. Couches de ZnO déposées par évaporation thermique :

Les couches minces de ZnO ont été déposées aussi par l'évaporation thermique. Le dispositif expérimental utilisé pour déposer les couches minces de ZnO est de type EDWARDS E 306. Il est composé de trois parties principales :

1- Une enceinte de dépôt.

2- Un porte substrat et un creuset séparés par une distance variable.

3- Un système de pompage connecté à l'enceinte de dépôt est composé d'une pompe primaire à palettes (permettant d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-3} Torr), d'une pompe secondaire à diffusion d'huile. Cette dernière assure un vide secondaire poussé jusqu'à 10^{-7} Torr.

III.2.3.1. Recuit thermique :

Les films préparés par évaporation subissent un recuit sous air dans un four tubulaire (de type carbolyte) ouvert. Les échantillons ont été traités à des températures 400°C, 450°C et 500°C pendant plusieurs temps de recuit variant entre 30 et 120 min à une vitesse de chauffage de 10°/min.

III.3. Techniques de caractérisation de couches élaborées:

III.3.1. Mesure de l'épaisseur :

Pour pouvoir mesurer l'épaisseur des couches déposées, on masque une partie de notre substrat pendant le dépôt pour créer une différence de marche entre le substrat et la couche à mesurer. La différence de marche ainsi réalisée correspond à l'épaisseur d'une couche. Pour la mesurer, on utilise une technique qui consiste à effectuer le balayage entre deux points fixés de l'échantillon par un palpeur à pointe diamant en contact avec celui-ci. L'enregistrement des variations de hauteur de la pointe permet d'obtenir le profil de l'échantillon dans le plan vertical considéré. Ainsi, lorsqu'une marche est créée sur un substrat revêtu d'une couche mince, c'est-à-dire lorsqu'il existe sur celui-ci une transition abrupte entre une zone de substrat nue et une zone recouverte du film. L'enregistrement du profil de la marche permet alors d'évaluer l'épaisseur de la couche (voir la figure III.1). Dans notre travail, le profilomètre utilisé est de type DEKTAK III. Les couches déposées ont une épaisseur de l'ordre de 14028 nanomètres.

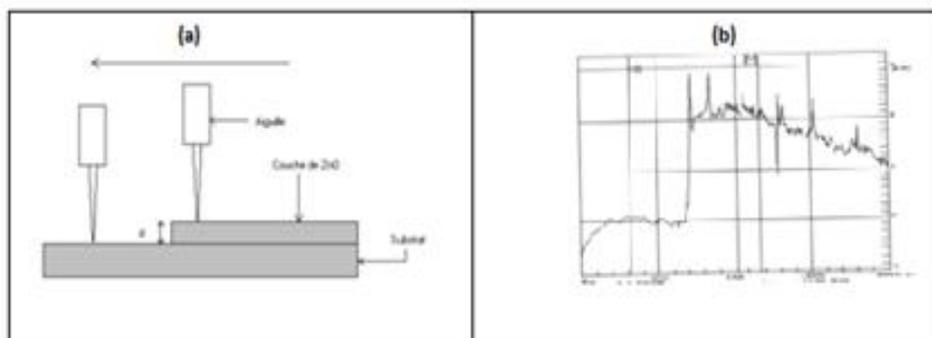


Figure III.1: (a) principe de profilométrie (b) profil établi sur un échantillon comportant une marche créée durant le dépôt par un cache.

III.3.2. Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation qui permet de déterminer la structure cristalline, les paramètres cristallographiques et l'orientation éventuelle des échantillons étudiés. Les différents diagrammes de DRX réalisés ont été obtenus par un diffractomètre X'Pert pro équipé d'une anticathode de cuivre. Afin d'avoir un rayonnement monochromatique, l'appareil est équipé d'un monochromateur qui sélectionne la longueur d'onde correspondant à la radiation $K\alpha$ du cuivre : 0,154056 nm. Pour effectuer les mesures, la tension appliquée par le générateur est de 30 kV et l'intensité du courant de 40 mA. Dans ces conditions, nous avons effectué des diffractogrammes θ - 2θ , c'est-à-dire que la source de rayons X (RX) reste fixe alors que le porte échantillon bouge d'un angle θ et le détecteur d'un angle 2θ . Typiquement, les diffractogrammes ont été réalisés à des valeurs de 2θ comprises entre 20 et 100°.

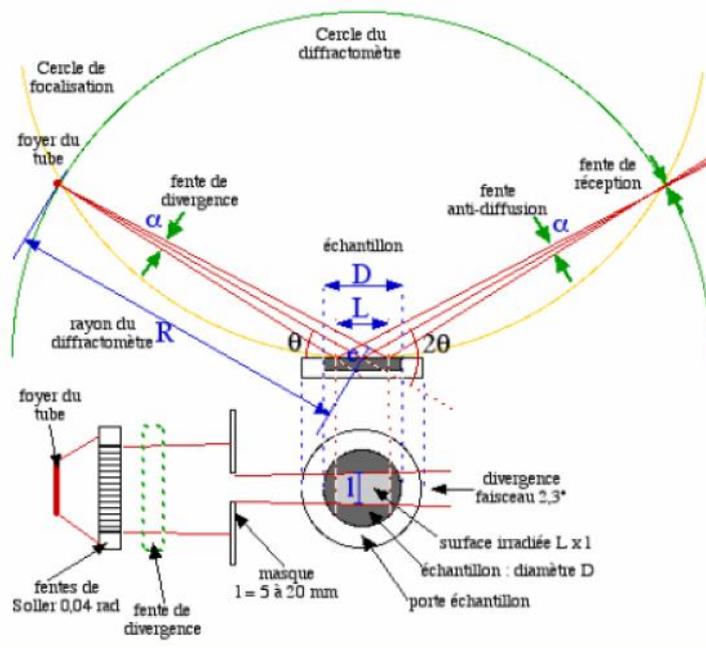


Figure III.2: Schéma de principe du montage d'un diffractomètre RX [2].

La technique de diffraction par rayons X (Figure III.2) est une méthode qui se base sur la loi de Bragg relative aux conditions des rayons X par un réseau cristallin qui à la forme :

$$2d_{hkl} \cdot \sin(\theta_{hkl}) = n \cdot \lambda \dots\dots\dots (1)$$

avec l'angle θ_{hkl} entre le faisceau incident et les plans diffractant d'indices de Miller (hkl), d_{hkl} la distance interréticulaire entre les plans diffractant, λ la longueur d'onde du faisceau incident et n l'ordre de la diffraction [3].

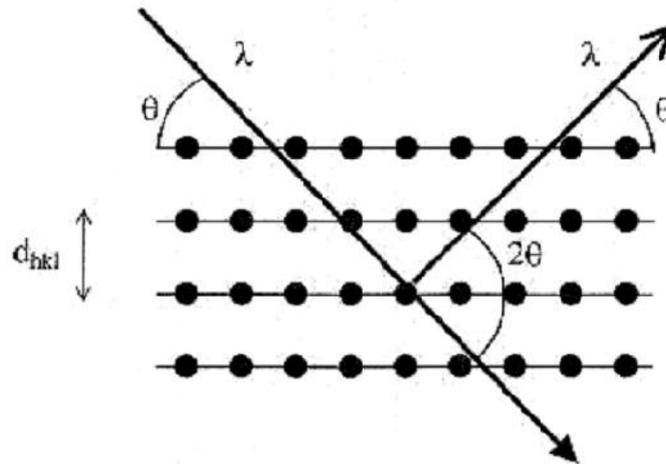


Figure.III.3: famille de plans cristallins en condition de Bragg [4].

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

- La ou les phases cristallites (position des pics).
- La taille des cristallites (largeur des pics à mi-hauteur).
- Les défauts d'empilement (forme des pics).
- L'orientation des cristallites.
- Les contraintes dans les grains

L'identification des composés et/ ou des phases est établie en comparant les valeurs des distances inter-réticulaires et des intensités correspondantes d_{hkl} et I_{hkl} fournis par la diffraction des rayons X à celles des références JCPDS. Le spectre de diffraction des rayons-X (XRD) d'une poudre de ZnO stœchiométrique standard, selon la table ASTM 36-1451, est présentée à la Figure.III.4, ce spectre est utilisé comme référence sur laquelle nous nous sommes basés pour identifier les différents pics de diffraction mesurés sur nos échantillons de ZnO.

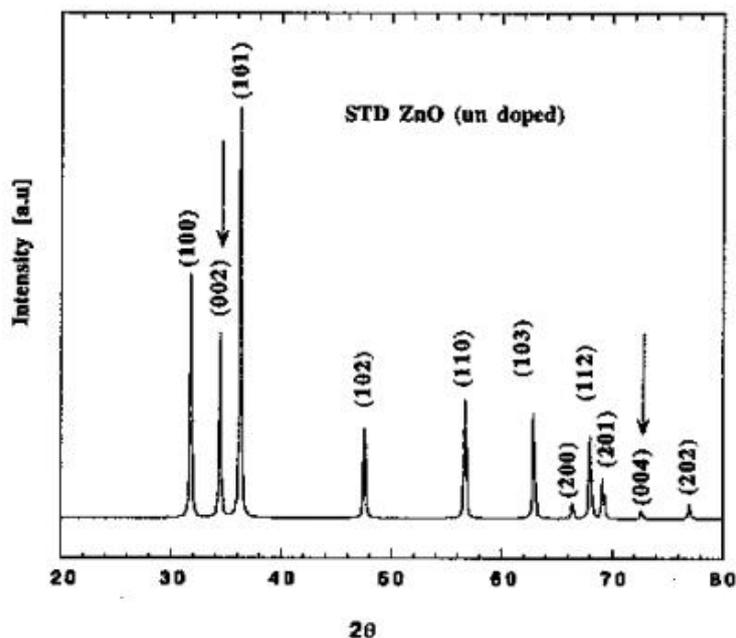


Figure III.4: Spectre de diffraction des rayons-X (XRD) par une poudre de ZnO stœchiométrique (ASTM 36-1451).

III.3.3. Calcul de la taille des grains :

Il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites. Plusieurs paramètres peuvent affecter de manière considérable la largeur des pics de diffraction. Parmi ces paramètres nous pouvons citer :

- **Les contraintes :**

Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances inter-réticulaires d , et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état des contraintes de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections. L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. Si le paramètre de maille c_0 pour un cristal de ZnO non contraint devient c pour un cristal contraint, les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [5,6] :

$$\sigma = \left(2C_{13} - \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33}^{couche}}{C_{13}} \right) e_{zz}, \dots\dots\dots (2)$$

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

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

- **La taille des cristallites :**

Plus les cristallites sont petites, plus les pics sont larges. Lorsque on est en condition de Bragg pour un plan de famille (hkl) ($2\theta = 2\theta_{hkl}$), les rayons diffractés par deux plans atomiques successifs sont en phase, donc les intensités s'additionnent. Si nous nous écartons légèrement des conditions de Bragg ($2\theta = 2\theta_{hkl} + \epsilon$), il n'y a alors qu'un léger déphasage d entre les rayons diffractés par deux plans successifs, mais les intensités s'additionnent également. En fait, le rayon diffracté par le premier plan atomique sera annulé par le premier rayon en opposition de phase, donc le rayon diffracté par le plan d'équation $kx + ky + kz = m$ avec $m = \pi/\alpha$.

S'il y a moins de m plans dans la cristallite, l'intensité ne sera pas nulle pour cet angle de diffraction ($2\theta_{hkl} = \epsilon$), et sera le cas si la cristallite est plus petite que $m.d$, d étant la distance interréticulaire des plans (hkl). Par rapport à un pic mesuré sur un échantillon présentant des cristallites de taille $\gg m.d$, on observe un élargissement du pic β_{taille} , où la largeur à mi hauteur est donnée par la formule de Scherrer [8,9] :

$$\beta_{taille} = \frac{f.\lambda}{\tau \cos\theta} \dots\dots\dots(3)$$

où f le facteur de forme qui vaut 1 ou 0,9 (selon la forme supposée de la cristallite), τ désigne la moyenne volumique de taille de la cristallite qui est parfois notée $\langle L \rangle_{vol}$ et λ la longueur d'onde des rayons X.

Par ailleurs une part significative de l'élargissement des pics peut être attribuée à l'appareil ; cet élargissement est en général plus faible que celui induit par les deux facteurs précédents et surtout, il est mesurable sur le spectre d'un échantillon monocristallin de grande taille et peut contraindre [10]. La comparaison d'un diffractogramme avec les fiches JCPDS permet de déterminer les paramètres de maille. Dans le cas de ZnO (maille hexagonale), la relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante :

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

La comparaison de la valeur obtenue pour les paramètres a et c avec les valeurs théoriques ($a_0 = 3,249 \text{ \AA}$ et $c_0 = 5,206 \text{ \AA}$ dans la fiche JCPDS) donne des informations sur l'état des contraintes dans la couche considérée [11].

III.3.4. Microscope à balayage électronique (MBE):

La technique de microscopie électronique à balayage est basée sur l'interaction d'un faisceau incident d'électrons monocinétique de quelques KeV avec le matériau à analyser.

Le faisceau d'électrons est produit au sommet de l'appareil à l'aide d'un canon à électrons (figure III.5). Ce canon est placé dans une colonne maintenue sous vide et les électrons sont obtenus en chauffant un filament. Le faisceau d'électrons primaires ainsi formé suit un chemin vertical dans la colonne du microscope. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon grâce à des lentilles électromagnétiques et des bobines défectrices.

L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque l'éjection d'électrons secondaires (leur détection, associée à un dispositif de balayage, renseigne la morphologie de surface de l'échantillon analysé), d'électrons rétrodiffusés, d'électrons Auger, de photons lumineux et de photons X.

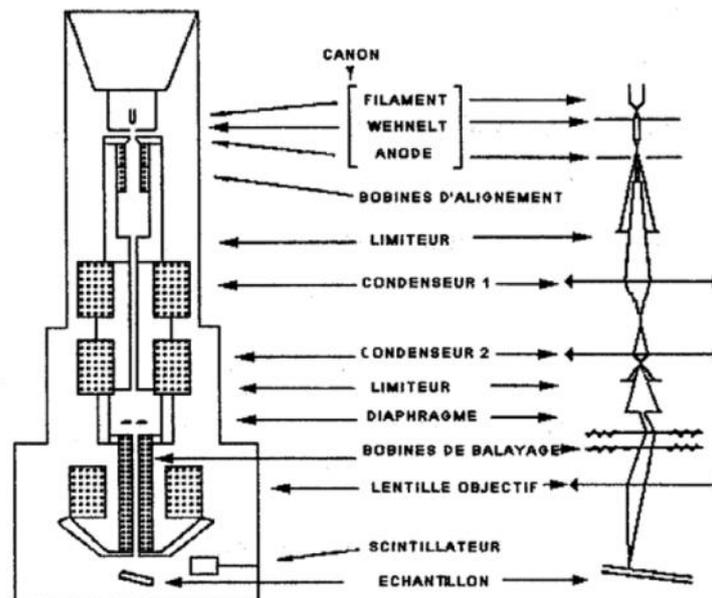


Figure III.5: Schéma simplifié du microscope électronique à balayage (MBE) [12].

Les observations MEB ont été effectuées sur le microscope à effet de champ Hitachi S-4800 ; ce dernier est optimisé pour la haute résolution (du micromètre au nanomètre). Il permet l'observation de matériaux fragiles sous le faisceau électronique, tels que les polymères, les semi-conducteurs ou plus généralement les matériaux ou structures associés aux nanotechnologies.

III.3.5. Analyse élémentaire des dépôts :

La composition chimique des films déposés a été estimée par microanalyse X dite EDS : Spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (ou EDX : X-rays Energy Dispersive Spectroscopy), couplée à un MEB qui est de type Hitachi S-4800. La zone analysée par EDX est la taille de la zone imagée par le MEB, généralement comprise entre 1 et 100 μm^2 . La précision de l'analyse par spectroscopie EDX est d'environ 1%.

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

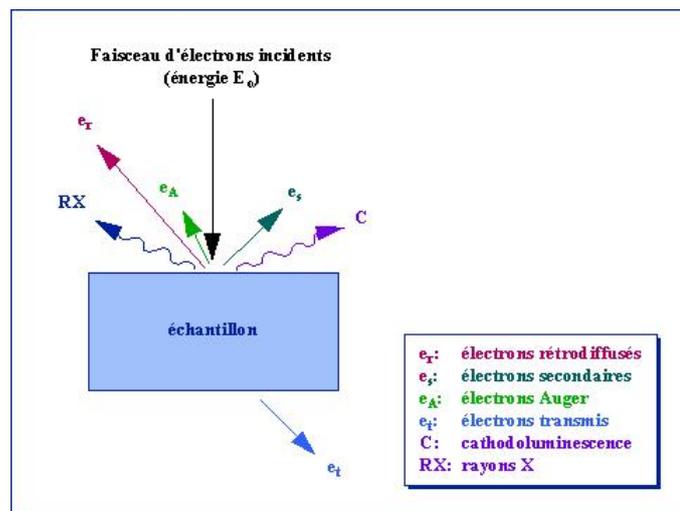


Figure III.6: Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon [13].

Ce sont les photons X émis lors de l'interaction des électrons avec le film qui permettent de faire l'analyse chimique. En effet, l'énergie des électrons incidents est dans la gamme d'énergie des électrons occupant les niveaux des atomes correspondant aux raies K, L et M. Lors du choc, certains atomes perdent un électron et se trouvent alors dans un état excité [14].

Lorsqu'un électron libre vient occuper une place vacante, il y a émission d'un photon X. Le spectromètre qui est composé d'un détecteur semi-conducteur (une diode) permet de collecter les photons X et mesurer l'énergie $h\nu$ de chaque photon émis.

En vertu de la relation d'Einstein $\Delta E = h\nu$, il est aisé de reconnaître les atomes responsables de l'émission. Une fois le spectre acquis, l'identification des pics est simple et suppose une calibration en énergie préalable du spectromètre, la quantification est effectuée de manière automatique.

III.3.6. Caractérisations optiques des couches minces :

III.3.6.1. La spectroscopie de photoluminescence:

La photoluminescence (PL) est un domaine qui a connu beaucoup d'expansion et de raffinement depuis les années 1970. La photoluminescence est une puissante technique de spectroscopie optique permettant de caractériser les matériaux semi-conducteurs et les isolants. Son principe de fonctionnement est simple : on excite les électrons du milieu étudié à l'aide d'un rayonnement (généralement monochromatique) et l'on détecte la lumière émise par cette dernière (Figure III.7). En général, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation.

En pratique, l'intensité émise par les solides est souvent très faible. Il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation de même qu'un système de détection performant. La photoluminescence est un outil qui sert à étudier les niveaux d'impuretés dans un semi-conducteur.

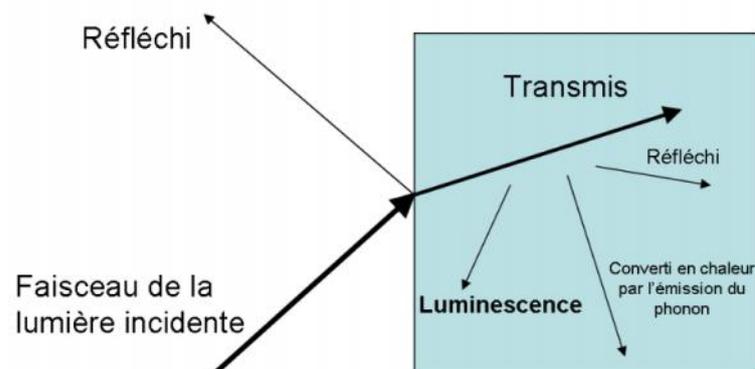


Figure III.7: Principe de la photoluminescence.

La photoluminescence se produit quand un électron, dans un état excité, revient à l'état initial par l'émission d'un photon dont l'énergie correspond à la différence entre les énergies de l'état excité et de l'état initial.

Le processus peut être direct ou indirect selon l'énergie de la bande interdite. La spectroscopie par photoluminescence peut être utilisée pour déterminer l'énergie de la bande interdite puisque la transition la plus usuelle dans les semi-conducteurs se fait entre les bandes de valence et de conduction.

Comme les signaux de photoluminescence proviennent de la recombinaison des excitons (paire électrons-trous), alors les énergies des pics des excitons libres sont plus faible que l'énergie de la bande interdite. Les excitons de défaut liés (defect-bound excitons) possèdent également une faible énergie d'émission [15].

La photoluminescence est très sensible aux états des niveaux profonds. Le diagramme d'un processus d'émission directe d'un semi-conducteur (à large bande interdite) est présenté sur la figure III.8.

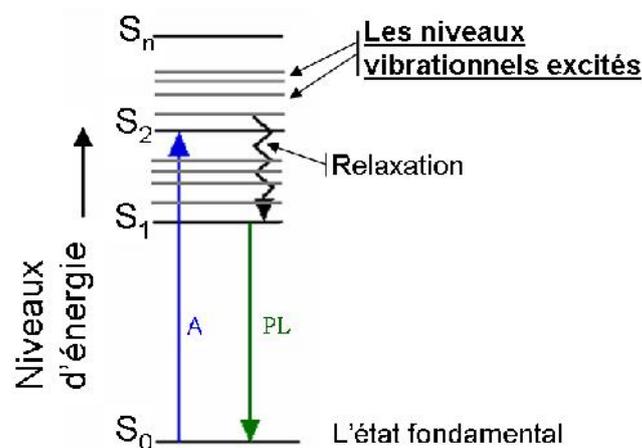


Figure III.8 : Schéma de diagramme du principe de la photoluminescence [16].

D'autre part, cette dernière permet aussi de caractériser les centres optiquement actifs dans un matériau. Un film mince, caractérisé par une densité N de centres optiquement actifs et une section efficace d'absorption σ , est excité avec un flux de photons Φ de longueur d'onde λ_{exc} .

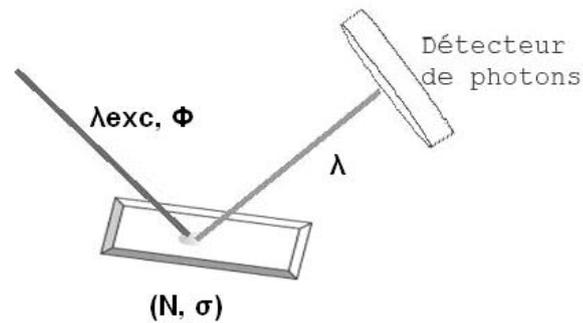


Figure III.9: Schéma général du fonctionnement de la spectroscopie de photoluminescence.

Ces centres optiquement actifs vont être excités puis vont se désexciter avec un temps caractéristique τ en émettant des photons avec une longueur d'onde λ . L'intensité de la lumière émise par l'échantillon est alors collectée grâce à un système de détection de photons. En PL continue, on mesure l'intensité de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde des photons émis.

Le dispositif expérimental permet de faire de la PL continue dans le domaine visible. La source d'excitation est une lampe à vapeur de mercure de puissance 200 W. La lumière émise par cette lampe est filtrée à l'aide d'un miroir dichroïque et d'un monochromateur permettant de sélectionner la longueur d'onde d'excitation. On travaille habituellement avec les raies 313 nm (3,96 eV) et 334 nm (3,71 eV). La lumière d'excitation est ensuite focalisée sur l'échantillon placé dans une enceinte à travers une fenêtre en silice fondue avec une faible absorption de l'excitatrice et du signal de l'échantillon. Cette enceinte réalisée au laboratoire (université Henri Poincaré-Nancy) permet de faire des mesures en température de 77 K à 800 K.

Le signal de luminescence de l'échantillon est analysé à l'aide d'un monochromateur possédant une tourelle à trois réseaux de 150, 300 et 1200 traits/mm. Le système de détection est une caméra CCD (Charge Coupled Device) de 1024 par 256 canaux, refroidie à 140 K et ayant une forte sensibilité. La gamme spectrale des mesures s'étend de 400 à 950 nm en raison des limites imposées par les réseaux et le détecteur.

L'avantage du détecteur multicanal est de pouvoir enregistrer en une seule acquisition toute la gamme spectrale avec le réseau 150 traits/mm et d'avoir un très bon rapport signal/bruit. Le dispositif de mesure a été précisément étalonné à l'aide d'une source à filament de tungstène. Les spectres présentés dans ce travail de thèse ont été obtenus avec le réseau 150 traits/mm

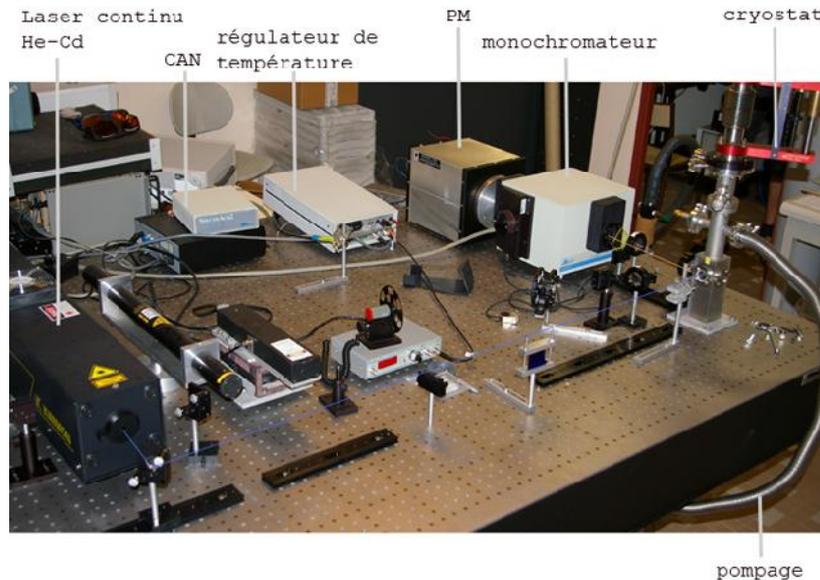


Figure III.10 : Dispositif expérimental permettant de faire des mesures de PL continue ou résolue en temps dans les domaines visible et infrarouge.

III.3.6.2. La spectroscopie UV-visible:

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées.

On peut distinguer les domaines suivants : Ultraviolet-Visible, infrarouge et micro-onde.

Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à double faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la Figure III.10, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche de l'infrarouge (200-800nm).

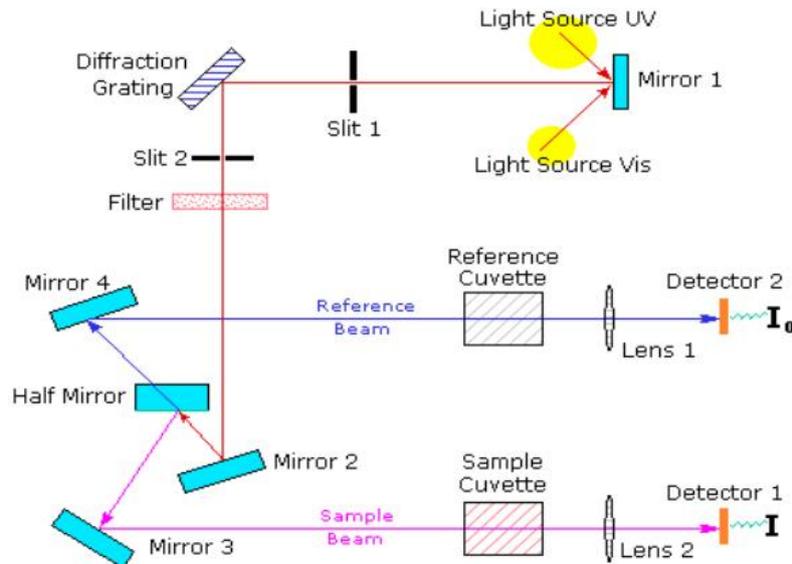


Figure III.11 : Représentation schématique du principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-Visible.

III.3.6.2.1. Spectre de transmission :

Pour déterminer la transmittance des couches minces de ZnO, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible de type (UV-3101 PC SHIMADZU) à double faisceau, l'un pour la référence, l'autre pour l'échantillon ; travaillant dans la gamme UV-VIS-NIR.

Nous avons enregistré des courbes représentant la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible.

L'exploitation de ces courbes nous permet de déterminer l'épaisseur du film ainsi que ses caractéristiques optique : le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la queue de bande de valence et l'indice de réfraction [17]. Un exemple de ces spectres est représenté sur la figure III.12.

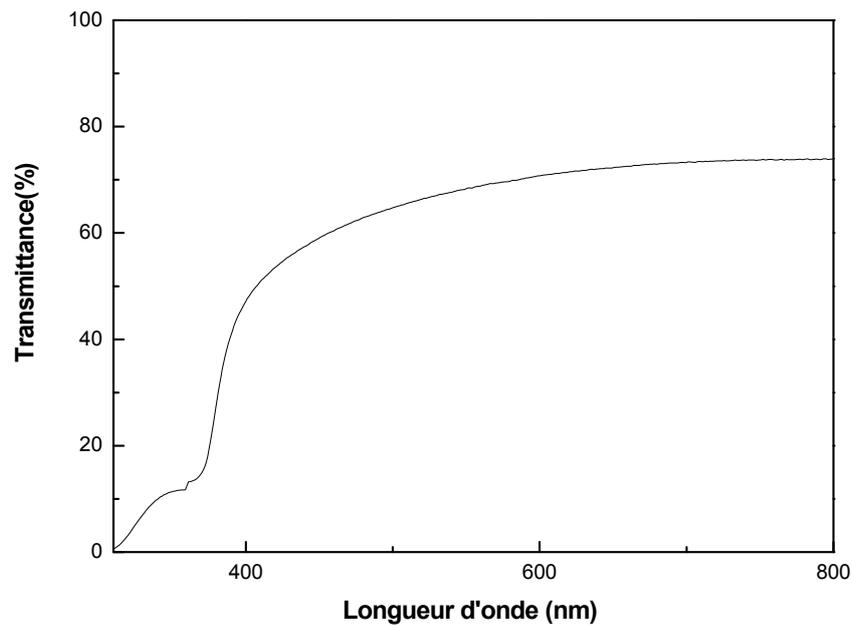


Figure III.12 : Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde obtenue dans des films ZnO.

III.3.6.2.2. Calcul du gap optique:

Le gap optique a été déterminé en appliquant le modèle de Tauc dans la région de la haute absorption [18.19] :

$$\alpha h\nu = D(h\nu - E_g)^n \dots\dots\dots (5)$$

$h\nu$ est l'énergie photonique, E_g est le gap optique, D est une constante.

Pour un matériau à gap direct $n=1/2$ ou $2/3$, la première valeur a été trouvée la mieux appropriée pour les couches minces de ZnO, vu qu'elle donne la meilleure courbe linéaire à la région du bord d'absorption maximale (bande-edge).

Le gap optique est déduit de la courbe de carré du produit du coefficient d'absorption et de l'énergie photonique $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon $h\nu$ en extrapolant la courbe à l'axe des énergies [20,21], le coefficient d'absorption quant à lui peut être évalué à partir du spectre de la transmittance en utilisant la formule :

$$\alpha = (1/d) \ln (1/T) \dots\dots\dots (6)$$

où T est la transmittance.

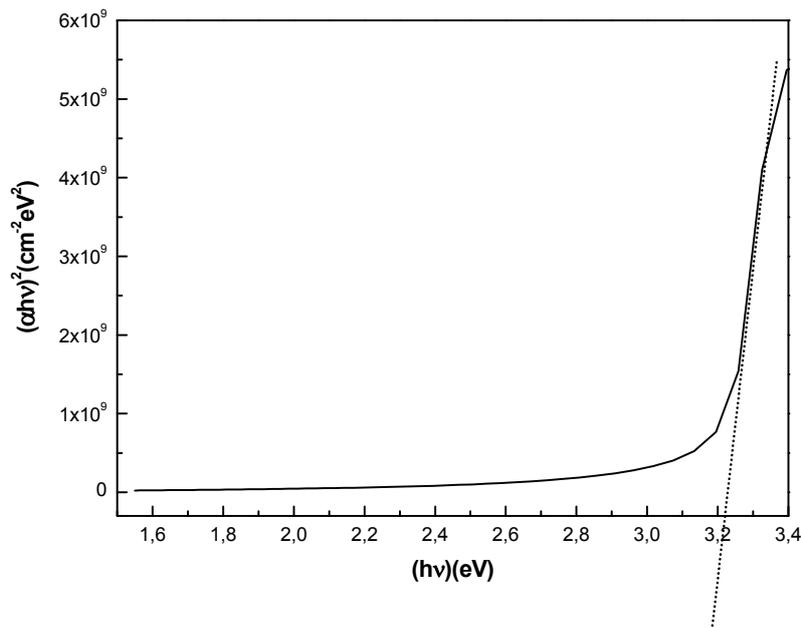


Figure III.13 : Détermination du gap optique selon la méthode de Tauc [22].

III.3.6.2.3. L'énergie d'Urbach :

Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un « désordre ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par E_v et E_c peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus (figure III.14). Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter. Nous définirons alors la notion de paramètre d'Urbach (E_{00}) qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction.

D'après la loi d'Urbach, l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [23] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_{00}}\right) \dots\dots\dots (7)$$

Pour trouver la valeur de E_{00} ; en traçant $\ln\alpha$ en fonction de hv .

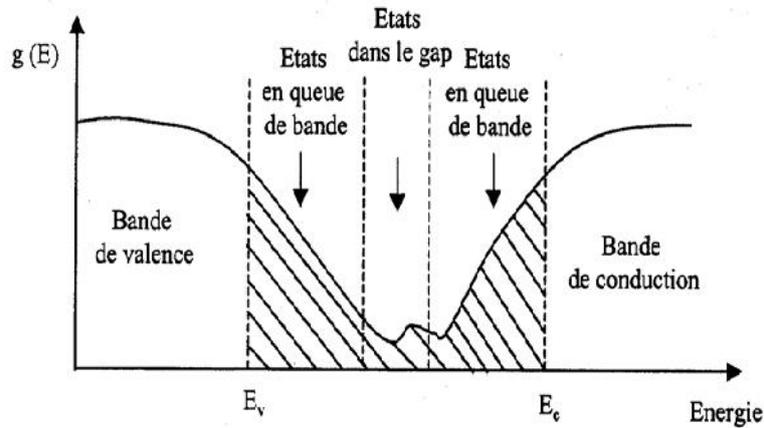


Figure III.14: Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [24].

III.3.7. Caractérisations électriques des couches minces:

Pour mesurer la résistivité ρ , nous avons utilisé la méthode des deux pointes (coplanaire) [25]; pour cette méthode de mesure, nous avons réalisé deux contacts (électrodes) électriques en or déposé par pulvérisation et espacés de 2mm (Figure III.15).

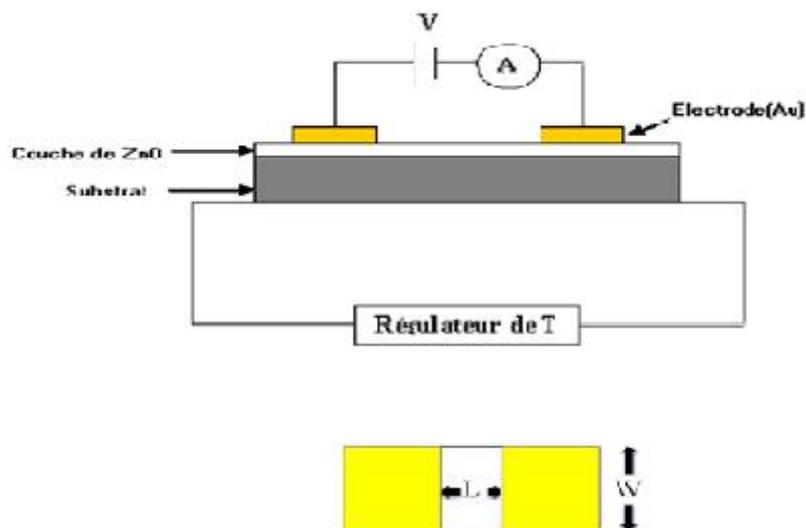


Figure III.15 : Schéma électrique du système de deux pointes.

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension (I(V)). En variant la tension de polarisation de 0-15V et en chauffant l'échantillon à l'aide d'une résistance, nous faisant varier la température de l'ambiante affichée par le régulateur de température de type QEFRAN 1000 jusque à 100°C avec un pas de 20°C. le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un pico-ampèremètre (keithley 617) qui peut mesurer des courants jusqu'à 10⁻⁹ A. Ces courbes nous serviront pour calculer la résistance de la couche intrinsèque à partir de la pente de la courbe linéaire entre le courant et la tension (contact ohmique) (figure.III.16).

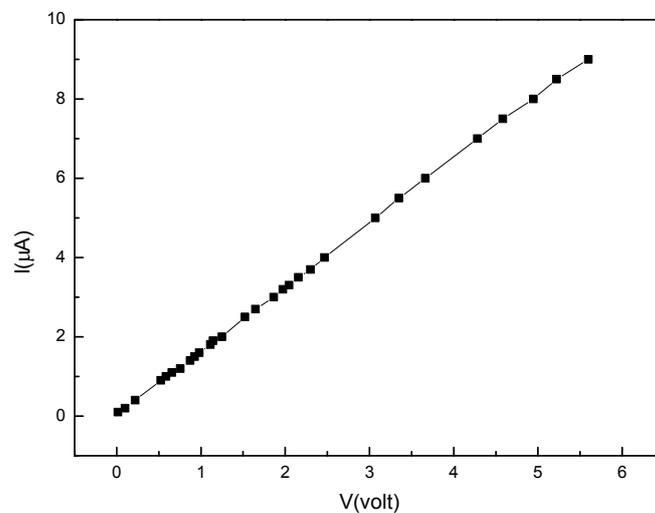


Figure III.16 : Exemple d'une caractéristique courant-tension, pour la détermination de la résistance électrique du film.

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, épaisseur d et section de la couche S). La résistance des échantillons est donnée par :

$$R = \rho \left(\frac{L}{S} \right) = \rho \left(\frac{L}{w \cdot d} \right) = \left(\frac{1}{\sigma} \right) \left(\frac{L}{w \cdot d} \right) \dots\dots\dots (8)$$

Donc à partir de la caractéristique ohmique I= f (V), on peut déduire la conductivité σ à des différentes températures (fig. III.16). La conductivité est donnée par l'expression suivante (pour chaque température) :

$$\sigma = \left(\frac{1}{R} \right) \left(\frac{L}{w \cdot d} \right) \dots\dots\dots (9)$$

σ est la conductivité du film, R est la résistance, w est la hauteur de l'électrode, d est l'épaisseur du film à caractériser et L est la distance entre les deux électrodes.

III.3.7.2. Calcul de l'énergie d'activation de la conductivité :

On peut déduire l'énergie d'activation à partir de la pente de la courbe $\ln\sigma=f(1/T)$, sachant que la conductivité électrique varie avec la température suivant la relation :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \dots\dots\dots (10)$$

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - E_a/kT \dots\dots\dots (11)$$

E_a : est l'énergie d'activation (eV), K : la constante de Boltzmann. σ_0 : Constante, T: la température.

III.4. Références bibliographiques du Chapitre III :

- [1] Amrani Bouhalouane, « Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques 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).
- [2] Nibambin S. S., thèse de l'Université de Limoges, (2003).
- [3] http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/fluor_x.htm.
- [4] http://www.memoireonline.com/11/10/4089/m_Etude-du-dopage-des-couches-minces-de-ZnO-elaborees-par-spray-ultrasonique11.html.
- [5] G. Fang, D. Li, B. Yao, Vacuum, 68 (2003) 363.
- [6] W. Walter, S. Chu, Materials Letter, 55 (2002) 67.
- [7] T.B. Bateman, Applied Physics, 33 (11) (1962) 3309.
- [8] P. Scherrer, Göttinger Nachr, 2 (1918) 98.
- [9] B. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed., Addison-Wiley Publishing Company, Reading MA, (1978).
- [10] C. Wagner, E. Aqua, Advanced in X-Ray analysis, Vol. 7, Plenum, New York, (1964).
- [11]: N.Benquira, S.Bessaid, A.Akroune, A.Gue Chrian-Laidoudi; INT. Cong. Mater. Sci & Eng. USTHB (1999)27.
- [12] http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/meb_02.htm.*
- [13] http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/meb_01.htm#Figure_1
- [14] http://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrom%C3%A9trie_de_fluorescence_X
- [15] G.D. Gilliland, Photoluminescence Spectroscopy of crystalline semiconductors, Material Science and Engineering R: Reports, Elsevier Science S.A. (1997).
- [16] <http://www2.cndp.fr/themadoc/einstein/Images/6photoluminescence.gif>.
- [17] S. Liebus. Thèse de doctorat, université Bernard - Lyon 1, (2000).
- [18] T.Gungor, H.Tolunay, J. Non-Cryst.Solide. 282 197-202 (2001).
- [19] T.Gungor, Ph.D.Thesis, Departement of Physics Engineering, Hacettepe University, (2001).
- [20] G.D. Cody, J. of. Non-cryst. Solids 141(1992) 3-15.
- [21] Tayyar Güngör 'Journal of Research in Physics' Vol 27, No.1, 9-14(1998).
- [22] J. Tauc, A. Menthe, J. Non-Cryst. Sol., 8-10 (1972) 569.
- [23] F. Urbach, Phys. Rev., 92 (1953) 1324.

[24] B. Mebarki, Thèse Université de Toulouse, 1997.

[25] D. Nebti," Etude de la métastabilité dans le silicium amorphe hydrogène préparé par pulvérisation cathodique", thèse de magister, Constantine (2001).

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons exposer les résultats de notre travail concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO), nous décrirons en détails l'influence des conditions de dépôt de deux techniques différentes : l'influence de la pulvérisation DC magnétron, particulièrement sur les caractéristiques structurales, et l'influence de l'évaporation thermique sur les caractéristiques structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO. L'effort porte essentiellement sur l'influence de deux paramètres : la température de recuit et le temps de recuit.

Partie I : ZnO par pulvérisation magnétron DC:

IV.2. Propriétés structurelles:

Sur la Figure IV.1 (a-e) nous avons montré les spectres de diffraction des rayons X enregistrés à différentes heures de 2 h jusqu'à 6 h et à des températures de recuit allant de 100 à 500°C. Comme le montre la figure IV.1, quand la température de recuit est inférieure à 350°C, les spectres présentent une seule orientation (002); quand elle est supérieure à cette température, on voit clairement que tous les spectres présentent trois pics à: $2\theta=31,72^\circ$, $2\theta=34,34^\circ$ et à $2\theta=36,18^\circ$ qui correspondent respectivement aux plans (100), (002) et (101) de la structure hexagonale wurtzite de ZnO. Ces pics confirment le caractère polycristallin (c'est-à-dire des couches composées de grains orientés selon diverses directions cristallographiques) de ces couches. D'autres pics relatifs aux plans (102), (110) et (103) qui correspondent respectivement aux $2\theta=47,44^\circ$, $56,37^\circ$ et $62,78^\circ$, sont aussi présents dans les spectres de diffraction mais avec de faibles intensités. Le spectre de diffraction du film recuit à 500°C est caractérisé par la plus forte orientation préférentielle (002) qui indique une croissance selon l'axe c perpendiculaire au substrat. Cette croissance est souvent observée dans d'autres études [1, 2, 3].

Cette orientation préférentielle est due à l'énergie de surface minimale avec laquelle le plan c de la structure hexagonale des cristallites de ZnO correspond au plan le plus dense [4,5]. De plus, nous observons que les pics (100), (002) et (101) présentent un décalage par rapport aux positions des mêmes pics de la poudre ZnO : $2\theta=32^\circ$, $2\theta=34^\circ$ et à $2\theta=36^\circ$, respectivement présentés sur la fiche JCDS N° 36-1451.

Ces décalages indiquent la présence de contraintes dans les couches déposées. La structure du film évolue avec la température et le temps de recuit. On observe que les pics deviennent plus fins avec l'augmentation de ces derniers. Ce qui est clair que le recuit augmente l'intensité maximale et réduit sa largeur, ce qui indique une amélioration microstructurale. Par conséquent, l'augmentation du temps de recuit ou de la température augmente la taille des grains des films.

Caglar et al [6] ont rapporté aussi que le recuit des couches minces de ZnO/Si, à des températures de recuit 550°C, 650°C et 750°C, améliore la cristallinité des films.

Le pic lié à l'orientation (002) est le plus intense dans tous les échantillons, donc nous avons choisi ce pic pour étudier le mécanisme de la croissance des grains.

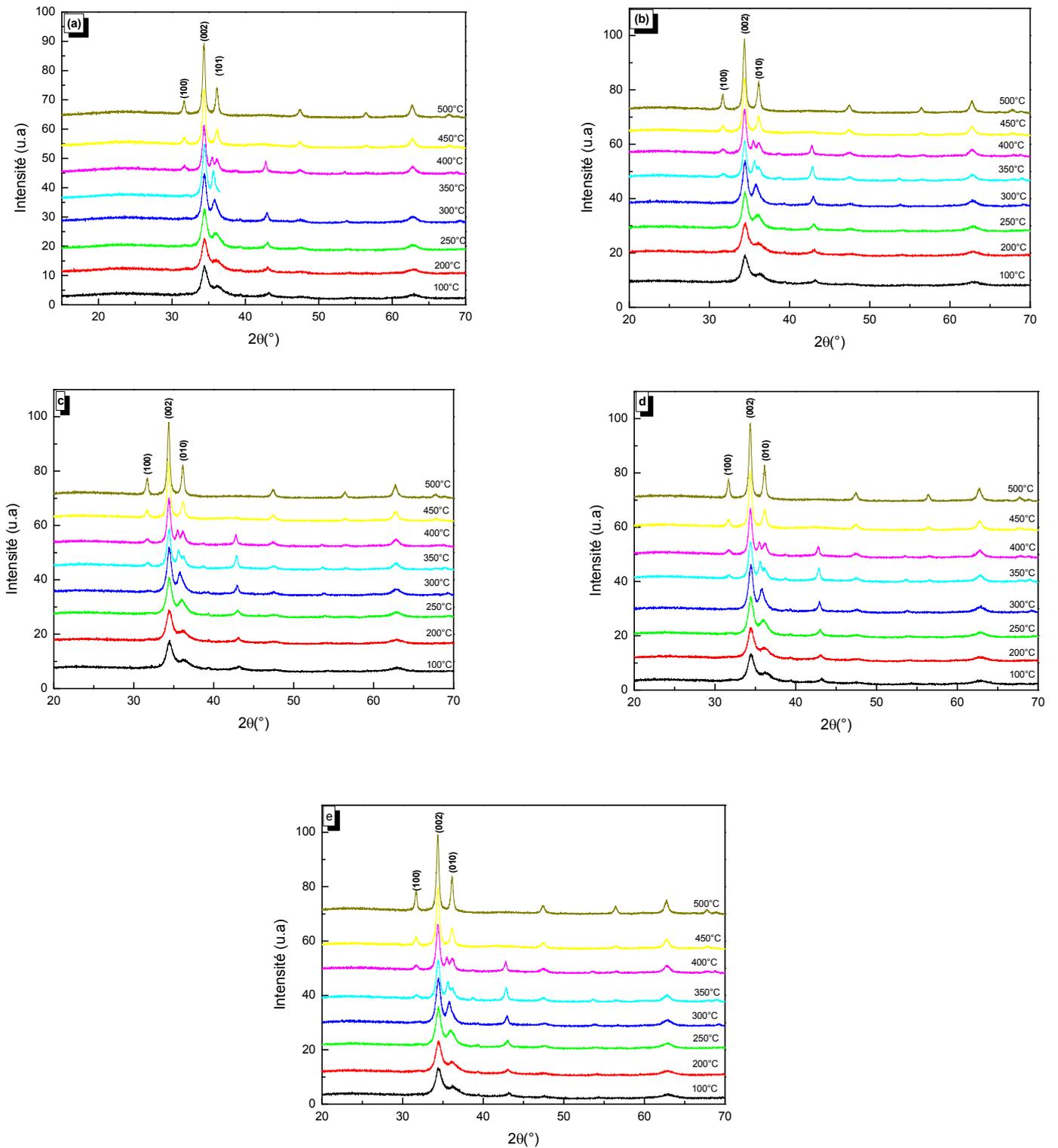


Figure IV.1 : Diffractogramme X des films minces de ZnO recuit à différentes températures de recuit pendant (a) 2h, (b) 3h, (c) 4h, (d) 5h et (e)6h.

La taille moyenne des cristallites des couches minces ZnO a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic (002) en utilisant la formule bien connue Scherrer [7,8] :

$$D = \frac{f \cdot \lambda}{B \cos \theta} \dots \dots \dots (1)$$

où f est un constant qui dépend de la forme des cristallites (la valeur de f utilisée dans ce travail est de 0,9), B est la largeur à mi-hauteur FWHM en radian, λ la longueur d'onde des rayons X et θ l'angle de diffraction de Bragg. Bien que cette méthode ne prend pas en considération la contribution des contraintes dans la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction utilisé pour le calcul, elle donne une bonne estimation de la taille des cristallites et plus particulièrement pour les cristallites de petite taille [9].

La variation de la taille des cristallites en fonction de la durée de recuit pour différentes températures de recuit est représentée sur la Figure IV.2, on remarque que la taille des cristallites augmente avec une loi parabolique, quelle que soit la température de recuit, dans un temps de recuit court, la taille des cristallites augmente rapidement puis continue à croître de manière très faible. La croissance des cristallites est très rapide au cours des quatre premières heures, ce qui suggère qu'un processus à faible énergie d'activation domine dans cette phase de croissance. Avec l'augmentation de la durée de recuit, la taille des cristallites présente une tendance à la stabilisation et à la saturation. Un comportement similaire a été observé par Lai et al [10] dans les couches minces de SnO₂ déposées par la méthode sol gel, et par Caglar et al [6] dans les couches minces de ZnO déposée sur Si type p.

Pour le recuit isotherme, la croissance des grains obéit à une équation parabolique cinétique de croissance comme suit :

$$D^n - D_0^n = Kt \dots \dots \dots (2)$$

où t est le temps de recuit, D la taille de cristallite après un temps t de recuit et D_0 la taille de cristallite de départ, K est un paramètre dépendant de la température et peut être exprimé dans une équation de type Arrhenius :

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-E_a}{K_B T}\right) \dots \dots \dots (3)$$

E_a est l'énergie d'activation, K_B est la constante de Boltzmann.

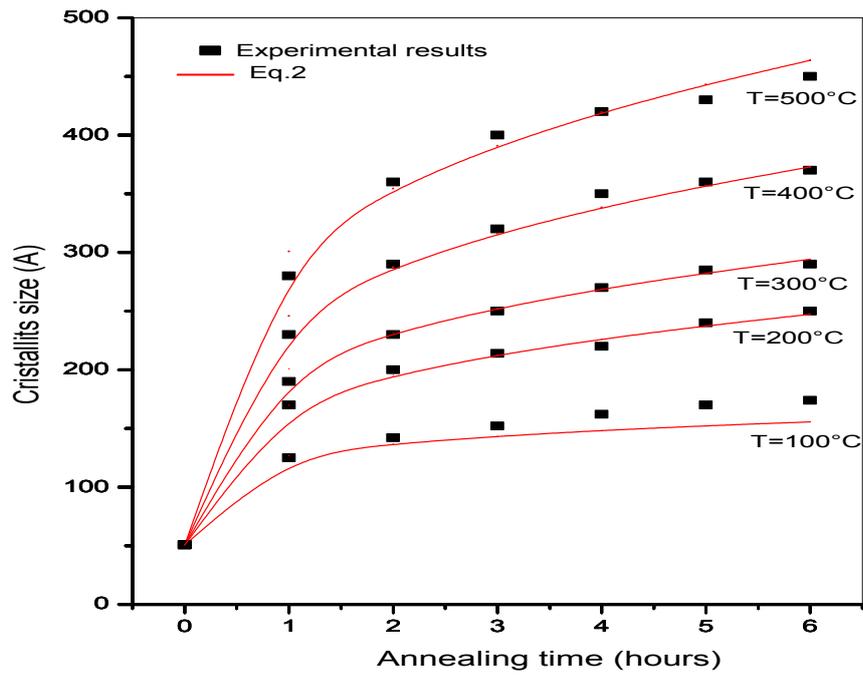


Figure IV.2 : Variation de la taille des cristallites de ZnO en fonction du temps de recuit pour des différentes températures, la ligne continue est le résultat de calcul de la taille des grains en utilisant l'équation (2).

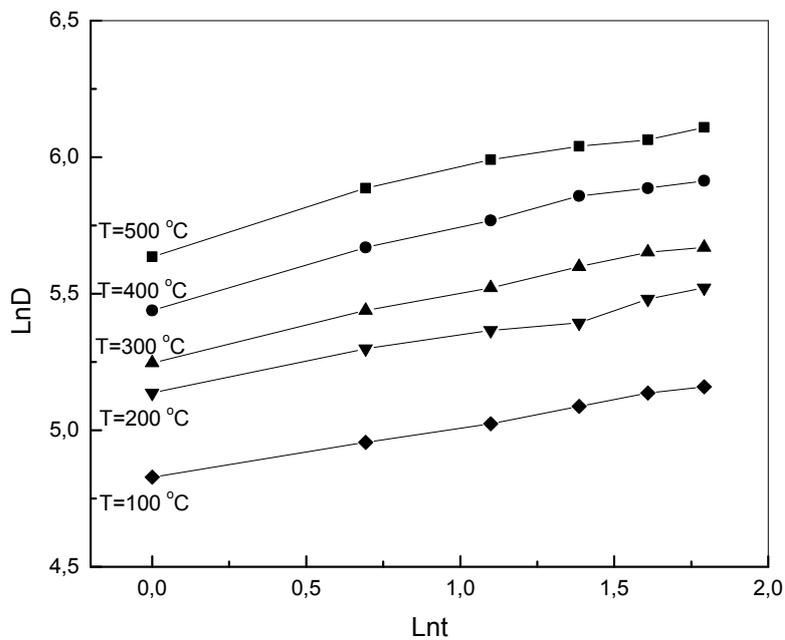


Figure IV.3 : Variation de Ln D en fonction de Ln t.

D_0 est toujours faible devant D , donc on peut écrire l'équation (2) comme suit :

$$\ln(D) = \frac{1}{n} \left(\ln K_0 - \frac{E_a}{K_B T} + \ln t \right) \dots \dots \dots (4)$$

La valeur de n et l'énergie d'activation sont les paramètres les plus importants pour la cinétique de croissance des cristallites isothermes.

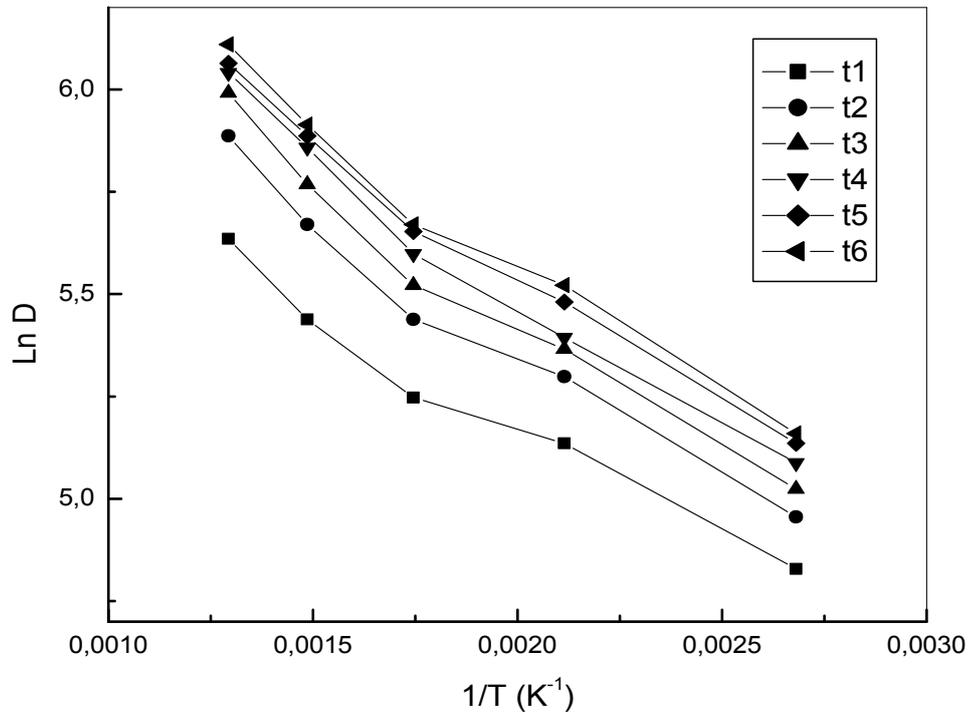


Figure IV.4 : Variation de Ln D en fonction de l'inverse de la température de recuit.

L'exposant n peut indiquer le modèle cinétique de croissance des grains [11,12], tandis que l'énergie d'activation donne une information sur l'énergie nécessaire pour provoquer la cristallisation. Selon l'équation (4), le facteur n peut être déduit à partir de la pente de la courbe Ln D en fonction de Ln t. Cependant, l'énergie d'activation peut être déduite, une fois n est connu, à partir de la pente de la courbe Ln D en fonction de $1/T$.

Dans la Figure IV.3, on a représenté la variation de Ln D en fonction du temps de recuit, pour la plage de température de recuit complet, la courbe présente un comportement quasi linéaire avec une pente positive, ce qui est égal à $1/n$. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau IV.1, allant de 3,84 à 5,34 pour les valeurs de n et entre 22 à 24 kJ/mol pour les valeurs de E_a .

Nous avons remarqué que la valeur de n diminue avec l'augmentation de la température de recuit, ce qui est en contradiction avec les résultats de Ren et al [13], qui a observé dans FeAl une augmentation de n avec la température de recuit. En effet la valeur de l'exposant n dépend de la microstructure et du mécanisme de croissance.

Pour la croissance des grains dans un système monophasé pur [13,14], si le processus de croissance des grains est contrôlé par (i) la migration due à la courbure de joint de grain, n est égal 2 ; (ii) la diffusion en volume, n est égal à 3[14] ; (iii) le saut des atomes à travers les limites de joint de grain, n est égal à 4.

Expérimentalement n est généralement plus grand que 2 et couvre une gamme de 2 à 5 dans les systèmes métalliques [15]. Cependant, en matériau nanostructure la valeur de n peut couvrir une gamme plus large: de 3 à 11 pour nc-Fe [16]. Lai et al [17] ont rapporté les valeurs de n allant de 10 à 21 dans la croissance des grains des couches minces de SnO₂. Ceci indique que la croissance des grains est très compliquée dans un système nanocristallin et les grandes valeurs rapportées de n ne peuvent pas être attribuées à un processus physique clair. Pour interpréter cette déviation de la prédiction théorique, il a été établi que la relaxation structurale de l'interface peut être une variante de la croissance des grains comme suggéré par Zhang et al [18] pour la croissance des grains des films minces de nc-Si₃N₄.

Température de recuit (°C)	100	200	300	400	500
n	5.34	5	4.16	3.84	3.87
E_a (KJ/mol)	24	22	24	23	23.15

Tableau IV.1 : Paramètres de croissance de grains caractéristiques: l'exposant n et l'énergie d'activation.

Une fois la valeur de n connue, l'énergie d'activation de la croissance des grains peut être estimée à partir de la pente de la courbe $\ln D$ en fonction de l'inverse de la température de recuit (figure IV.4). Les valeurs obtenues des énergies d'activation sont rapportées dans le tableau IV.1. Pour l'intervalle de température de recuit étudié, l'énergie d'activation varie entre 22 et 24 kJ/mol. Ces valeurs sont inférieures à celles rapportées dans la littérature pour différents matériaux; par exemple pour les couches minces SnO₂, Lai et al [17] ont trouvé une énergie d'activation allant de 32 à 34 kJ/mol. Pour les couches (nanostructure) nc-TiO₂, la valeur de E_a est environ 96 kJ/mol [19] et 41 kJ/mol pour ZrO₂-CeO₂ [20]. Cette dispersion des données peut

être due à la différence de structure des matériaux et à la différence entre la constante de diffusion des différents atomes.

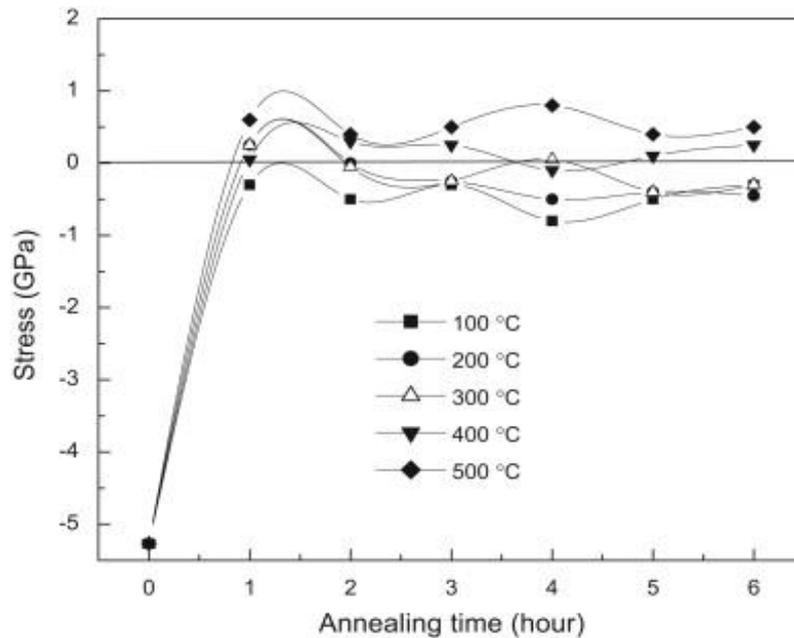


Figure IV.5 : Variation des contraintes dans les films ZnO en fonction du temps de recuit à différentes températures.

La Figure IV.5 présente la variation des contraintes mesurées dans les films minces de ZnO en fonction du temps de recuit à différentes températures de recuit allant de 100 à 500°C. On constate deux gammes de température, la première contient 100°C, 200°C et 300°C où le matériau subit une contrainte oscillant autour des valeurs moyennes compressives (signe -) et qui peut être dû à la dynamique des atomes sous la température de recuit. On note aussi une relaxation du réseau qui se produit surtout durant la première heure de recuit, ce qui explique l'augmentation rapide de la taille des grains pendant cette période vue la figure IV.2. La relaxation des contraintes fournit une énergie pour la croissance des cristallites.

Les contraintes ont été calculées à partir des expressions précédemment rapportées [21] (voir paragraphe III.3.3). Puisque les joints de grains augmentent l'énergie totale du matériau, on peut dire que plus la taille de grain est petite plus elle augmente la surface par unité de volume [22]. Dans notre matériau ZnO l'énergie interne a deux origines: (i) la contrainte interne due au mécanisme de dépôt et (ii) la présence de petite taille de grain (5 nm). Par la suite, cette énergie stockée dans nos films préparés peut entraîner la cristallisation [23].

Partie II: ZnO par évaporation thermique:

IV.3. Propriétés structurelles:

Cette analyse a pour but de préciser la structure des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. La figure IV.6 montre les diffractogrammes des rayons X des films de ZnO déposés à partir d'une source de Zn métallique et traités à différentes température de recuit 400,450 et 500°C à l'air libre. L'analyse des diffractogrammes montre que les films étudiés sont bien cristallisés selon l'orientation (002) à 34.4°. Cette orientation préférentielle signifie que l'axe cristallographique «c» est perpendiculaire au substrat, indiquant une direction de croissance orthogonale. Cette orientation préférentielle de croissance est souvent observée dans d'autres études [24,25]. Tandis qu'à la température 500°C il y a une apparition importante d'une autre orientation, selon l'axe (101), d'autres pics secondaires apparaissent aussi : (100) 31.77°, (101) 36.4° et confirment la présence des particules de ZnO, ayant différentes orientations (figure IV.6).

Sur la figure IV.7, on observe que les pics les plus intenses sont les pics (002) et (101). Ce qui est claire c'est que l'intensité et l'affinement de ce pic préférentiel (002) croit avec l'augmentation de la température. Ceci indique l'amélioration de la qualité cristalline des couches ZnO. L'orientation préférentielle suivant l'axe (002) est due à l'énergie de surface minimale avec laquelle le plan C de la structure hexagonale des cristallites de ZnO correspond au plan le plus dense [26,27].

De plus, nous observons que les pics (100), (002), (101) présentent un décalage par rapport aux positions des mêmes pics de la poudre ZnO respectivement $2\theta=31.786$, 34.451 et 36.283° (fiche JCDSDN° 36-1451). Ces décalages indiquent la présence de contrainte dans les couches d'oxyde de zinc déposées et traitées à l'aire libre.

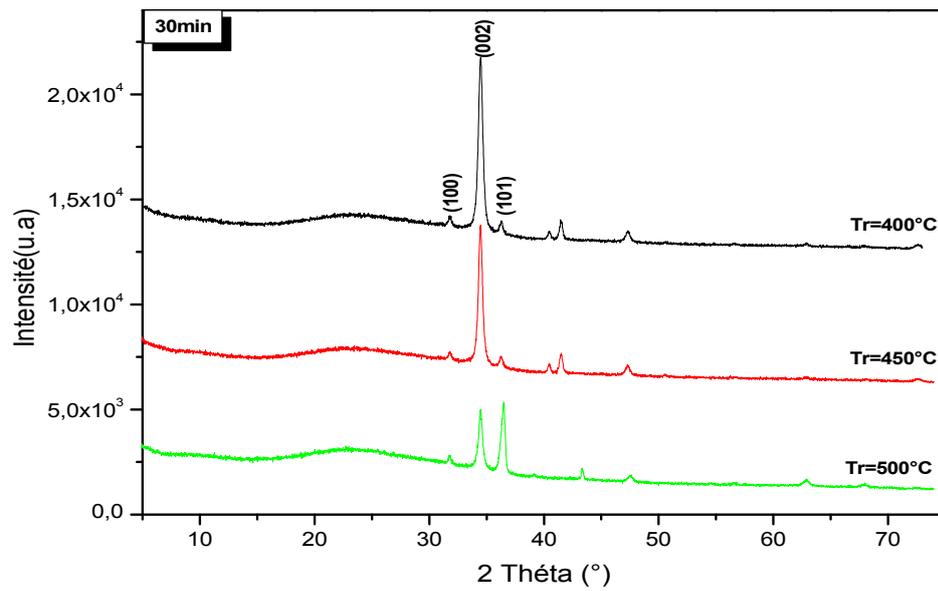


Figure IV.6 : Diffractogramme X des films de ZnO pour différentes températures de recuit pendant 30 min.

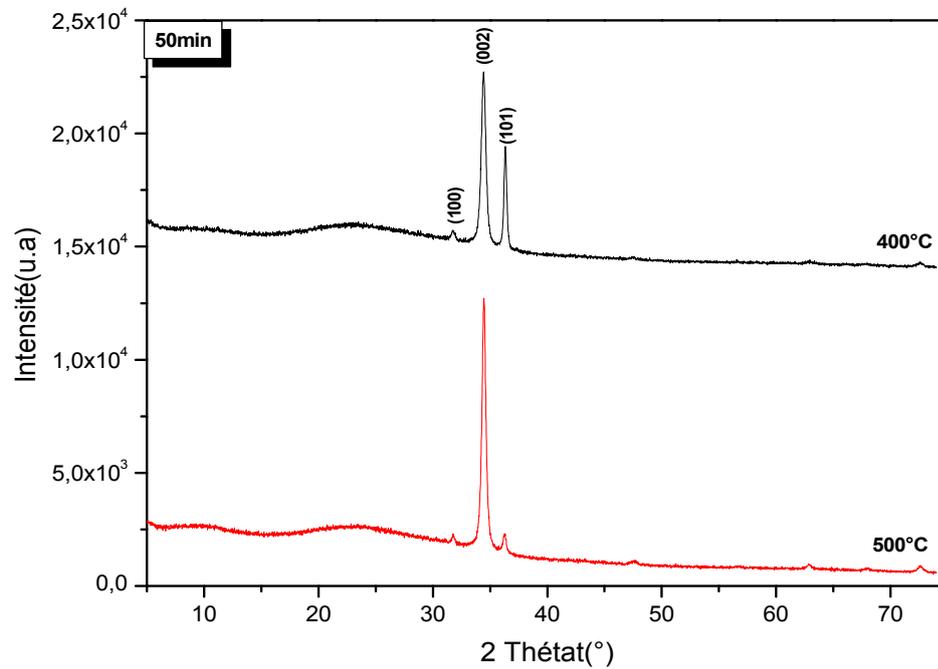


Figure IV.7: Diffractogramme X des films de ZnO pour deux températures de recuit pendant 50 min.

Dans la figure IV.8 on voit clairement les trois pics (100), (002) et (101). L'intensité du pic (002) est plus importante à la température 500°C. On constate aussi que l'intensité maximale augmente avec la température parce que les épaisseurs des films augmentent, le recuit permet une meilleure cristallisation et l'organisation du réseau cristallin. Les couches minces traitées à différentes températures de recuit présentent également une structure de type wurtzite.

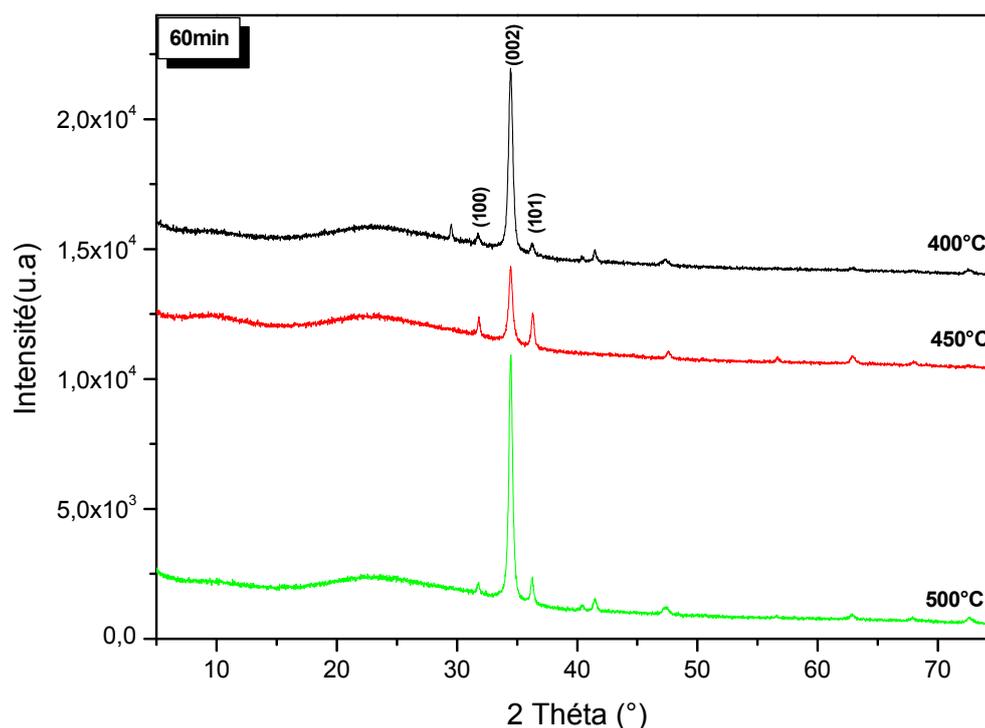


Figure IV.8: Diffractogramme X des films de ZnO pour différentes températures de recuit pendant 60 min.

Sur la figure IV.9, nous avons présenté les diffractogrammes des couches ZnO déposées à partir d'une source de Zn métallique traitée à différentes températures de recuit pendant un temps de 90 min, trois pics de diffraction principales ont été enregistré pour des angles de diffraction 2θ de 31,77°, 34,4° et 36,4° qui correspondent aux plans (100),(002) et (101) de la structure hexagonale wurtzite.

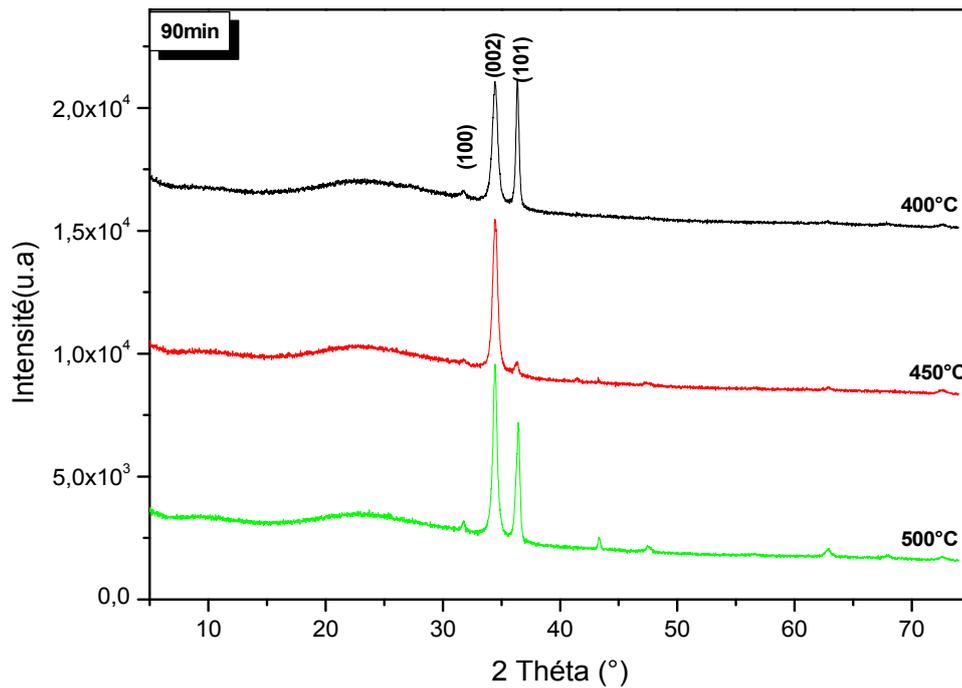


Figure IV.9: Diffractogramme X des films de ZnO pour différentes températures de recuit pendant 90 min.

Les couches ZnO présentent une croissance préférentielle suivant l'axe c à la température de recuit 450°C. On remarque également que l'intensité du pic (002) augmente avec la température de recuit (tableau IV.2) quand la température de recuit augmente de 400 à 500°C ; Ceci indique l'amélioration de la qualité cristalline des couches ZnO, de plus, nous constatons la présence du pic (101) de l'oxyde de zinc avec une intensité importante.

Température de recuit (°C)	400	450	500
Intensité du pic (002)	6507.9	7729.8	8574.8

Tableau IV.2 : Variation de l'intensité du pic (002) en fonction de la température de recuit.

La figure IV.10 montre une comparaison entre le spectre théorique obtenu à partir d'une poudre de ZnO et les spectres expérimentaux trouvés par l'évaporation thermique d'une source de Zn métallique traitée à l'air libre à différentes températures de recuit pendant plusieurs temps de recuit.

Nous avons observé que la plupart des pics obtenus expérimentalement coïncident avec huit pics du spectre théorique ; que nous citons : (010), (002), (011), (012), (-120), (013), (-122), (004). Les pics restant ne sont pas identifiés, ils sont dus à la contamination causée par le traitement thermique à l'air libre et par les conditions de dépôt de départ, le creuset et l'enceinte.

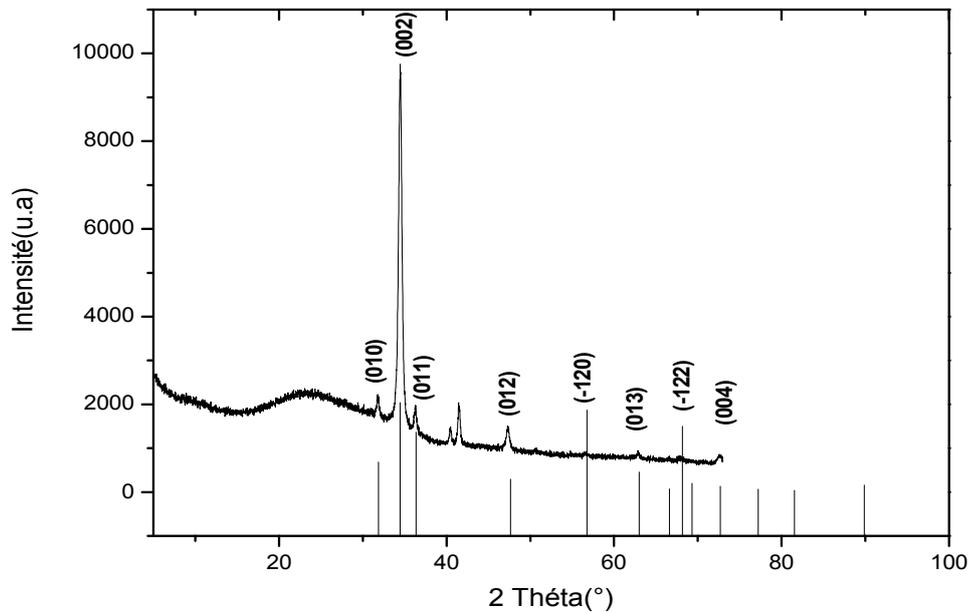


Figure IV.10 : Comparaison entre un spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon de ZnO préparé par évaporation thermique et recuit à l'air libre avec le spectre théorique de la poudre ZnO.

Sur la figure IV.11 nous avons représenté les diffractogrammes des couches ZnO traités à température de recuit 500°C (a) à un temps de recuit 70 min et (b) à temps de recuit 120 min, deux pics de diffraction ont été enregistrés pour des angles de diffraction 2θ de 34.4 et 36.31° qui correspondent aux pics (002) et (101) de la structure hexagonale cristalline de ZnO respectivement. Nous constatons que l'intensité du pic (101) est plus intense que celle du pic (002). (figure IV.11(a)).

La figure IV.11(b) montre des films fortement texturés on retrouve un bon nombre d'orientation, l'orientation préférentielle de ZnO (002) perpendiculaire au plan du substrat, on observe également d'autres pics secondaires (101), (001).

S.W.Xue et al [28] sont arrivés à des résultats similaires à ceux de la technique sol-gel, les couches de ZnO obtenues par sol-gel sont orientées suivant six spectres de diffractions ; (100), (002), (101), (102), (110), et (103) de la structure hexagonale wurtzite. La température de recuit 500°C et le temps de recuit 70 min confèrent aux films l'orientation suivant l'axe (101) que (002), Djelloul et al [29] ont rapporté que les films ZnO déposés par spray pyrolyse ont des spectres des diffractions qui changent avec la température de substrat, quand la température de substrat est inférieure à 348°C, (100) est le pic le plus intense.

On remarque également qu'avec l'augmentation de la température de recuit et pendant une longue durée un décalage du pic (002) vers les petits angles. Selon la loi de Bragg, ce décalage est causé par l'augmentation de maille. Ceci est dû à l'incorporation du zinc dans les sites interstitiels du ZnO, parce que la source de départ est le Zn métallique. Gupta et al [30] ont fait des travaux sur l'oxydation de la poudre Zn par deux types d'oxydation ; l'une avec l'oxygène O₂ contrôlable, et l'autre avec l'ozone de l'atmosphère O₃, ils ont trouvés des spectres de diffraction qui contiennent trois pics intenses de Zn cristallin (101), (102), (103). Ils ont noté aussi que la formation de ZnO hexagonale wurtzite se forme après une oxydation à 250°C.

Ils ont rapporté qu'à 250°C l'oxydation de ZnO recristallise suivant l'orientation la plus dominante (101). Il a été rapporté que jusqu'à la température 400°C, les deux types des pics du Zn et du ZnO coexistent, indiquant que l'oxydation de Zn est incomplète jusqu'à cette température [31,32]. On observe que la texturation du film dépend de la température d'oxydation. Cho et al [33] ont rapporté que l'oxydation devient complète à la température 1000°C tandis qu'il existe des pics de Zn à des températures plus basses que 400°C.

Ils ont trouvé aussi une orientation non préférentielle comme dans le présent travail. A température d'oxydation 350°C les spectres des RX donnent une mixture entre pics de Zn et de ZnO, au-delà de 450°C l'oxydation devient complète et le Zn métallique est transformé totalement en ZnO [34].

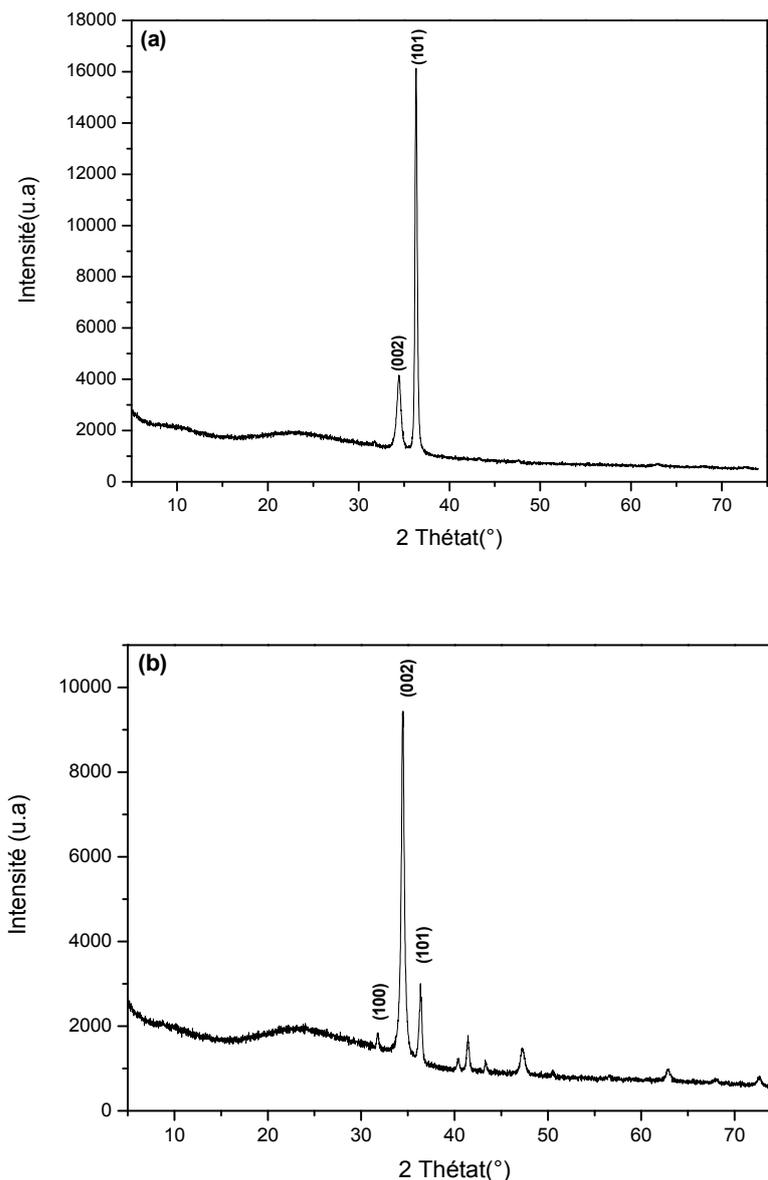
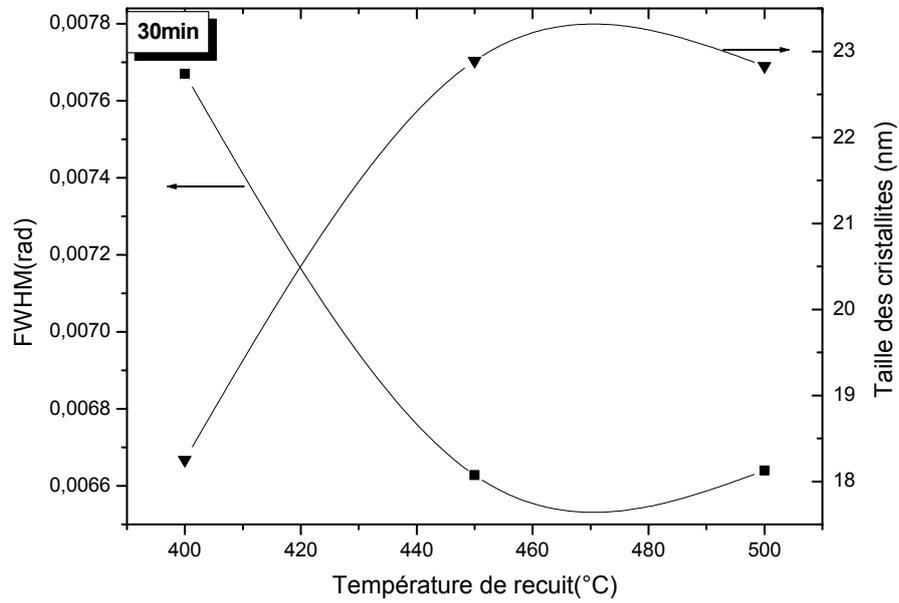


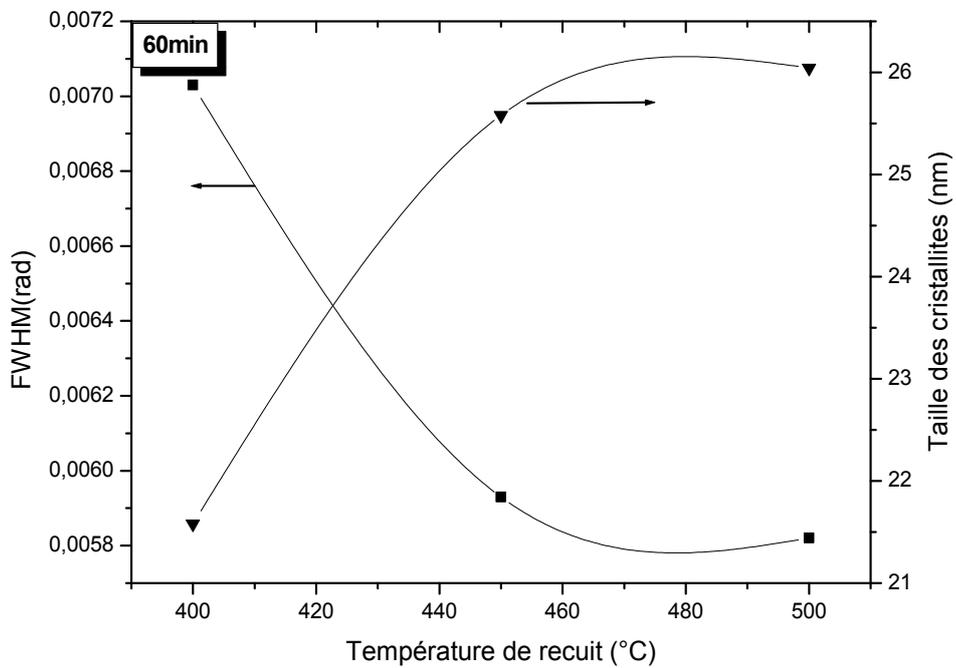
Figure IV.11 : Diffractogrammes de couches ZnO à températures de recuit 500°C pendant ; (a) 70min, (b) 120 min.

Les figures IV.12 a,b,c montrent la variation de la largeur à mi-hauteur et la taille des cristallites en fonction de la température de recuit à différents temps de recuit. On observe une diminution de la largeur à mi-hauteur et une augmentation de la taille des cristallites. Des résultats similaires sont rapportés par Caglar et al [6] pour des couches ZnO déposées par la méthode sol gel à des températures 550°C, 650°C et 750°C, ils ont constaté une diminution de la largeur à mi-hauteur du pic (002) et une augmentation de la taille des cristallites.

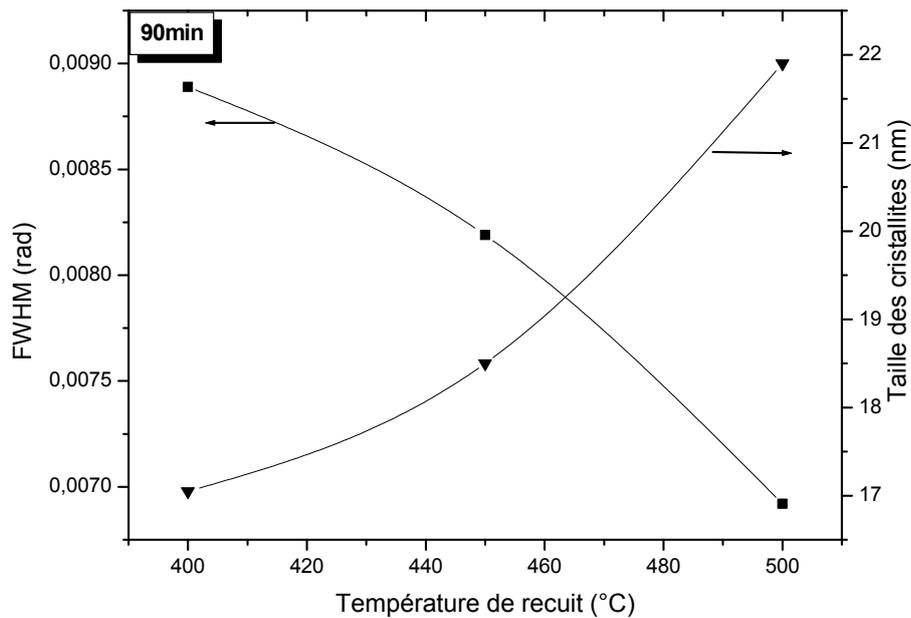
L'allure générale est similaire aux résultats obtenues par d'autres techniques tels la pulvérisation cathodique dans plusieurs travaux [35].



(a)



(b)

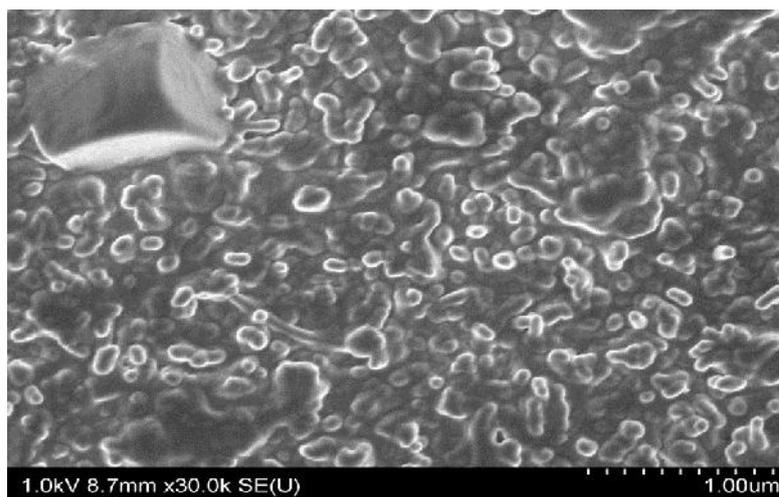


(c)

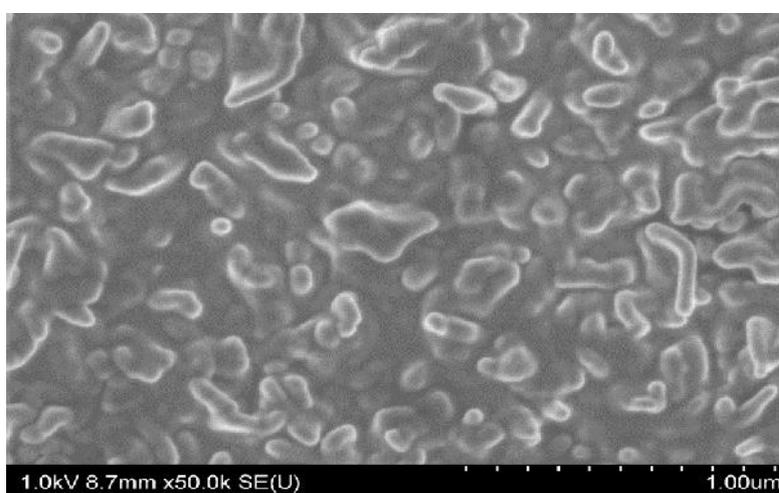
Figure IV.12 : Variation de la largeur à mi-hauteur du pic (002) et de la taille des cristallites des couches minces ZnO à différentes températures de recuit 400°C, 450°C et 500°C et à temps de recuit ; (a) 30min, (b) 60min, (c) 90min.

IV.4. Propriétés morphologiques:

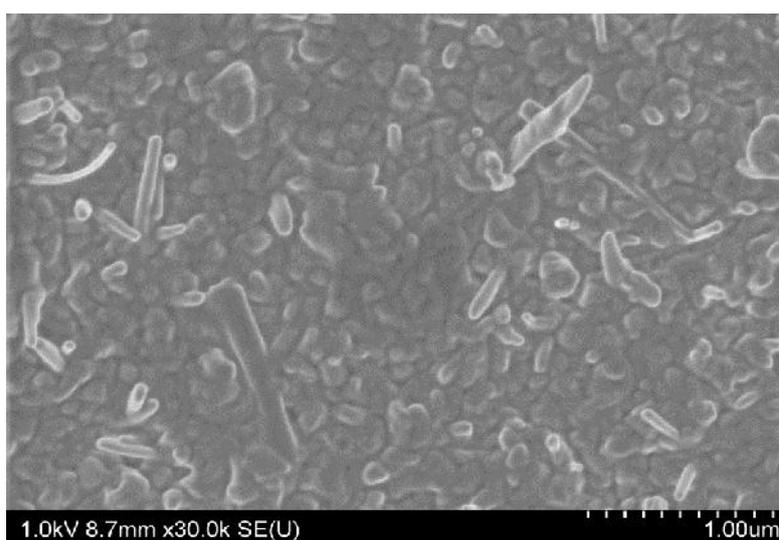
Les images MEB des films qui ont subit des recuits à différentes températures (400, 450 et 500 °C) pendant différentes périodes (30, 60 et 90 minutes) des couches sont représentées sur la figure IV.13 (a,b,c). Comme on peut le voir les couches ont une forme granulaires avec des formes longilignes irrégulières. A 30 et 60 minutes la morphologie des films a l'aspect d'un métal en fusion. Cependant pour les films qui ont subit un recuit a 450 et 500 °C pendant 90 minutes révèlent la formation des nano rodes [36,37]. En revanche pour un recuit pour une durée plus longue de 2 heures à 500 °C les nano rodes disparaissent, les films ont une structure homogène avec l'apparition de phase cubique du ZnO (figure IV.14).



Tr=400°C

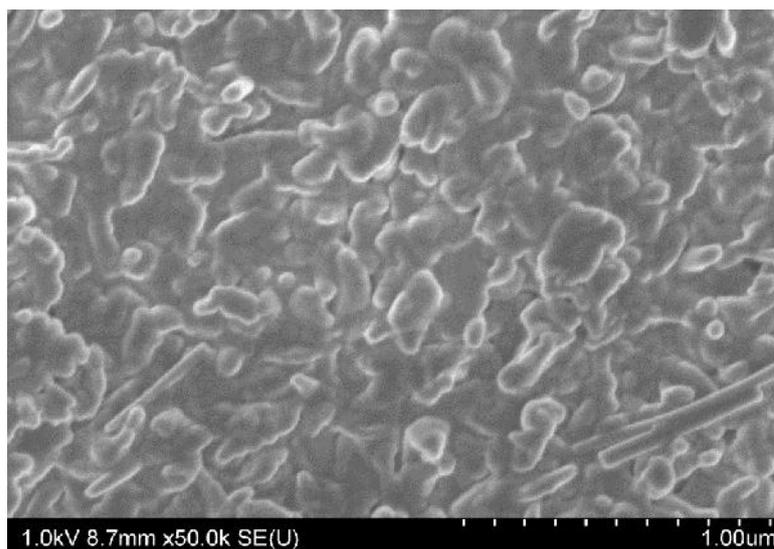


Tr=450°C

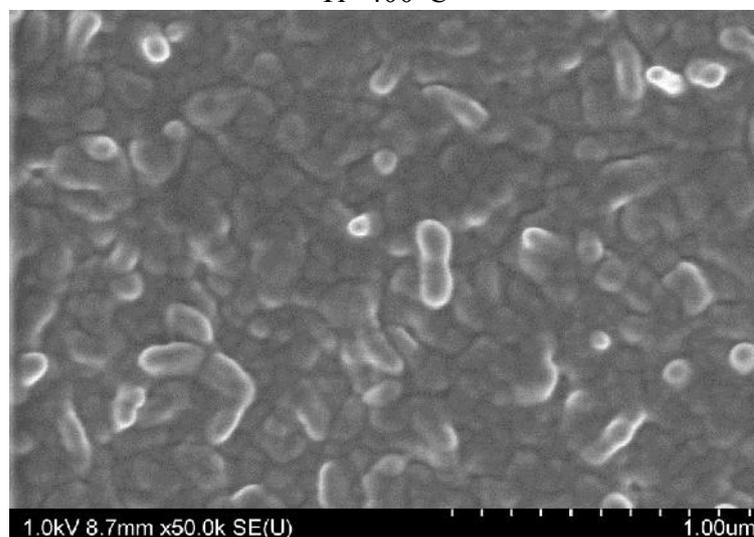


Tr=500°C

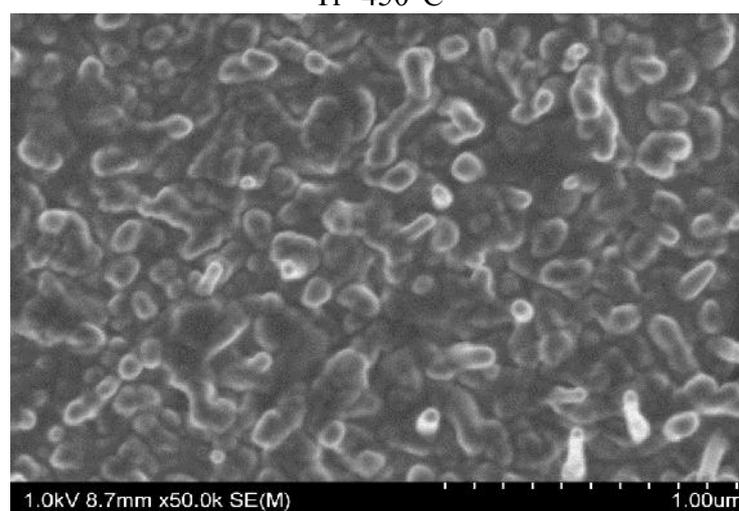
Figure IV.13 (a) : Images MEB des couches de ZnO recuit à différentes températures 400°C, 450°C et 500°C pendant 30min.



Tr=400°C

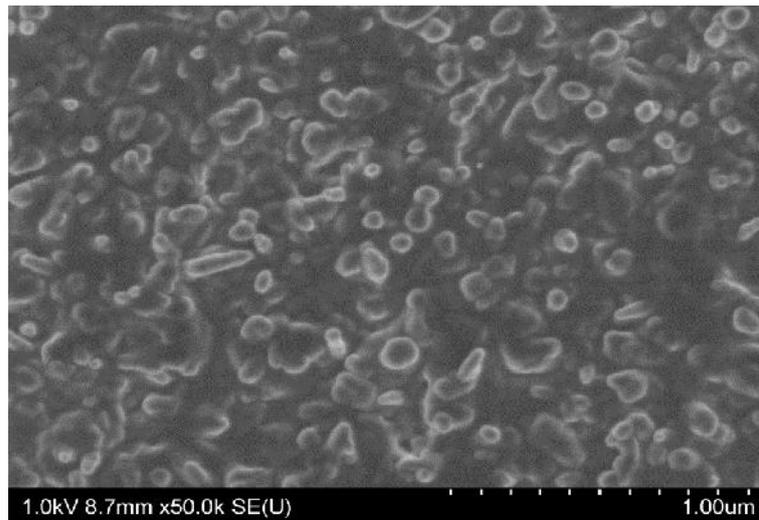


Tr=450°C

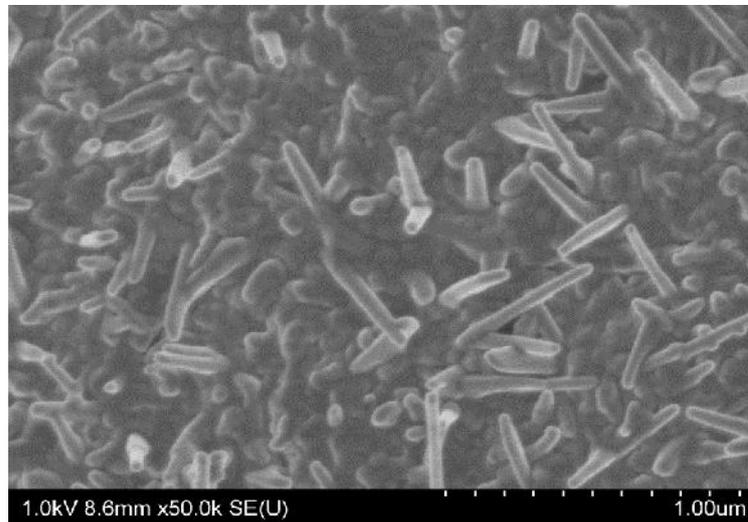


Tr=500°C

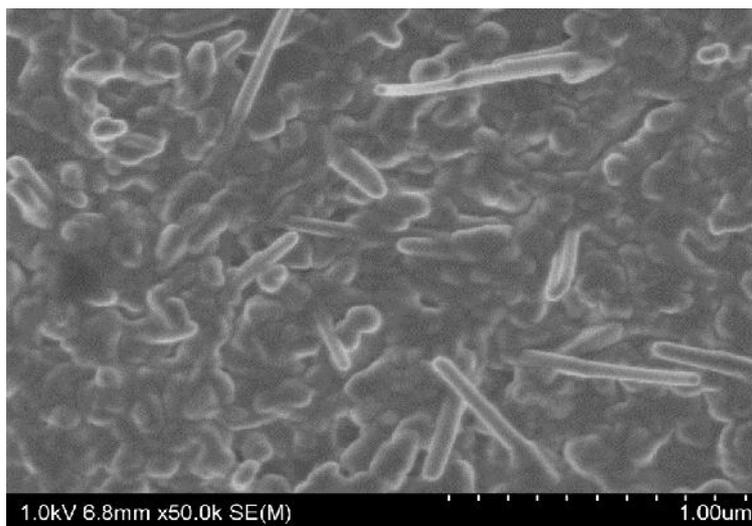
Figure IV.13 (b) : Images MEB des couches de ZnO recuit à différentes températures 400°C, 450°C et 500°C pendant 60min.



$Tr=400^{\circ}C$



$Tr=450^{\circ}C$



$Tr=500^{\circ}C$

Figure IV.13 (c) : Images MEB des couches de ZnO recuit à différentes températures 400°C, 450°C et 500°C pendant 90min.

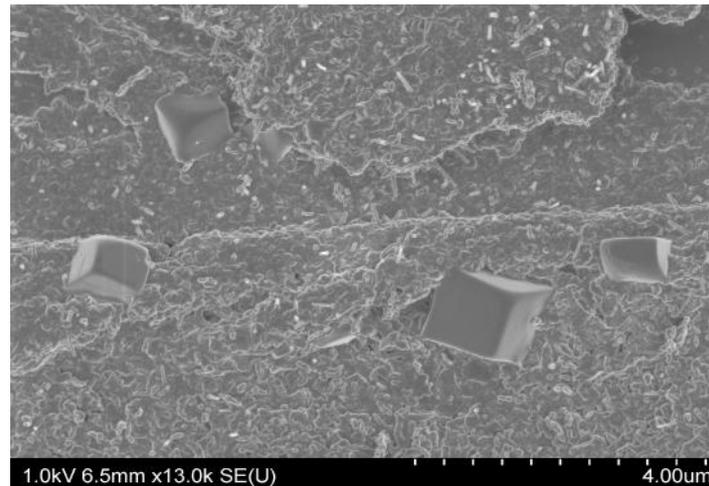


Figure IV.14 : Micrographies MEB des couches de ZnO recuit à température $T_r = 500^\circ\text{C}$ pendant 120 min.

Sur la figure IV.15 nous avons rapporté les spectres EDS de composition des films en fonction de la température du recuit. Dans ces spectres on retrouve les éléments Zn et O formant les films ; les autres éléments tel que Si ; Ca, Mg proviennent du substrat en verre.

Nous avons observé que pour la durée du recuit n'influe pas sur la composition autant que la température (i.e pour la même température du recuit la composition du film n'évolue pas avec la durée du recuit). Sachant que le pic de Zn provient du film par contre celui du Si provient du substrat, la comparaison entre les intensités de ces deux pics montre que le pic du Si à 400°C est plus faible que celui du Zn mais après un recuit à 450°C il devient le plus intense pour diminuer considérablement pour un recuit à 500°C . Ceci suggère que l'épaisseur du film diminue après un recuit à 450°C probablement du à la densification du film, elle augmente au-delà de ce recuit ce qui du à la totale formation du ZnO proche de la stœchiométrie.

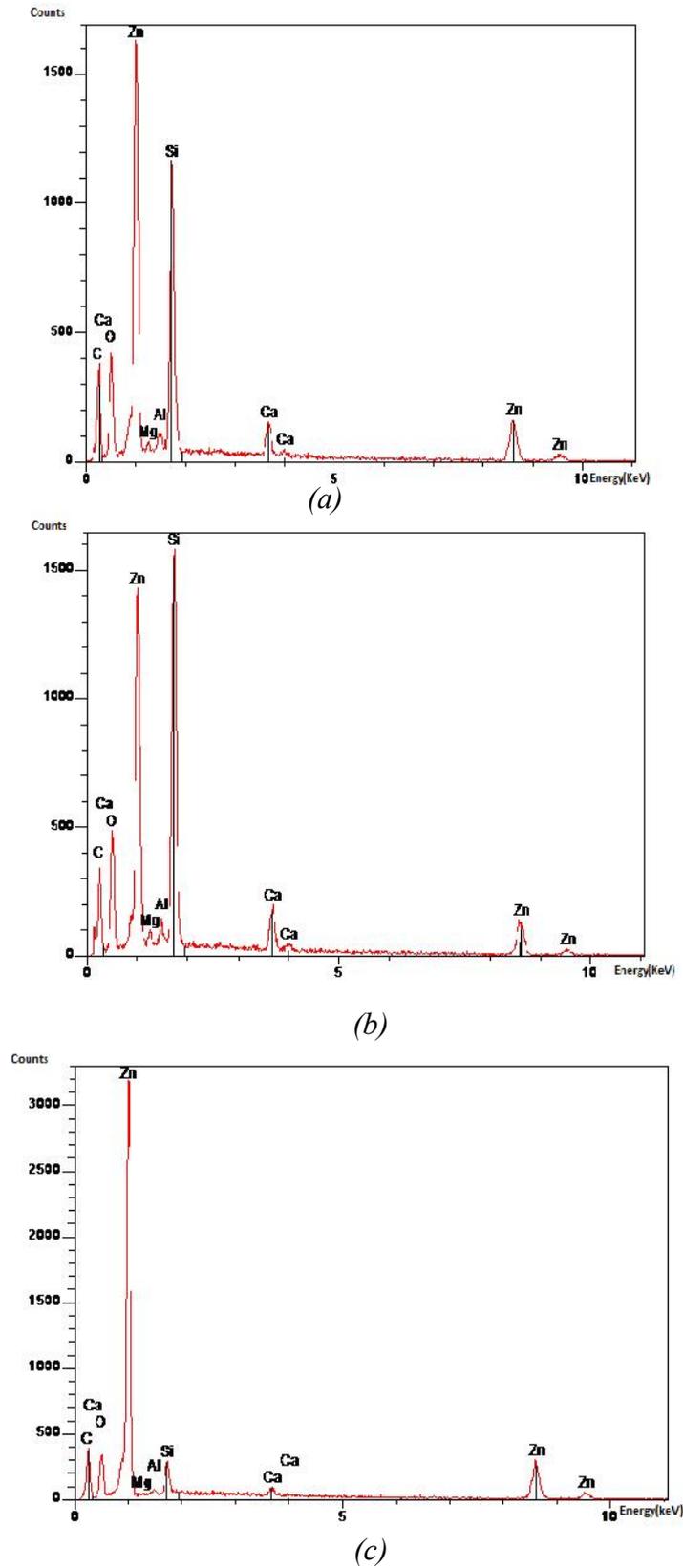


Figure IV.15 : Spectre EDS des films recuit à 60 min à des températures (a) 400°C, (b) 450°C et (c) 500°C.

Sur la figure IV.16 nous avons rapporté un spectre Auger d'un film ZnO obtenu après recuit à 500°C. Comme on peut le voir on retrouve les éléments constituant du film ZnO. Cependant on note comme dans le cas des spectres EDS la présence du carbone ; ce dernier peut provenir de la contamination des films lors de leur stockage car on a mis beaucoup de temps entre l'élaboration et la caractérisation des ces films. Il peut également provenir des huiles des pompes à vide reliant aux chambres d'analyse car soit la technique Auger soit l'observation MEB utilise de pompe à vide pour faire le vide dans la chambre; le carbone peut donc provenir des huiles de ces pompes.

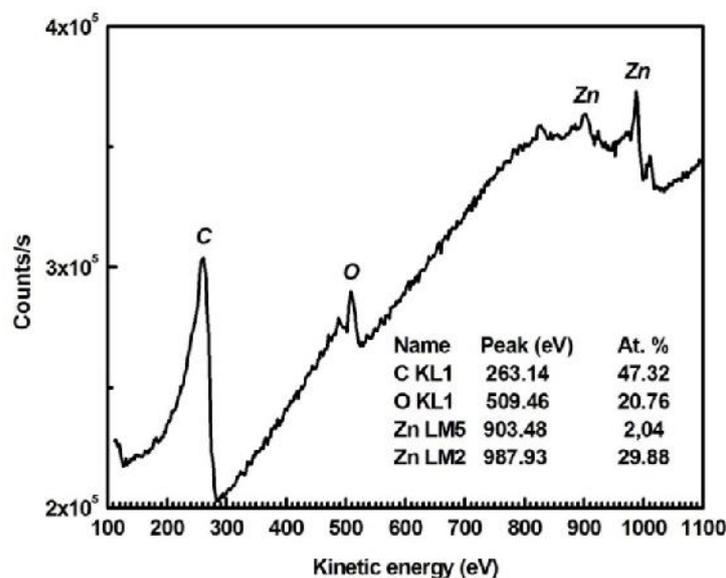


Figure IV.16 : AES spectre Auger d'un échantillon de ZnO.

IV.5. Propriétés optiques:

La figure IV.17 illustre la transmittance des couches déposées avec différentes températures de recuit à différents temps de recuit en fonction de la longueur d'onde. On constate que la transmittance augmente avec l'augmentation de la température de recuit. On peut dire que la température de recuit améliore la transmission des couches minces de ZnO. Cet effet peut être dû à la diminution de lacunes d'oxygène [38].

On observe également qu'il ya un changement de la couleur de film de noire sombre (Zn) vers un claire transparent (ZnO). Donc à 400°C l'oxydation devient complète, à 400°C la transmittance à une valeur environ 60% et cette valeur augmente avec le recuit jusqu'au 80% quand $T_r=500^\circ\text{C}$, l'augmentation de la transparence des films avec le recuit est en parfait accord avec l'élargissement du gap optique des films (figure IV.19). Ces comportement est dû à la formation du ZnO proche de la stœchiométrie, en effet ce dernier est caractérisé par une grande transparence dans l'UV- visible et un large gap optique.

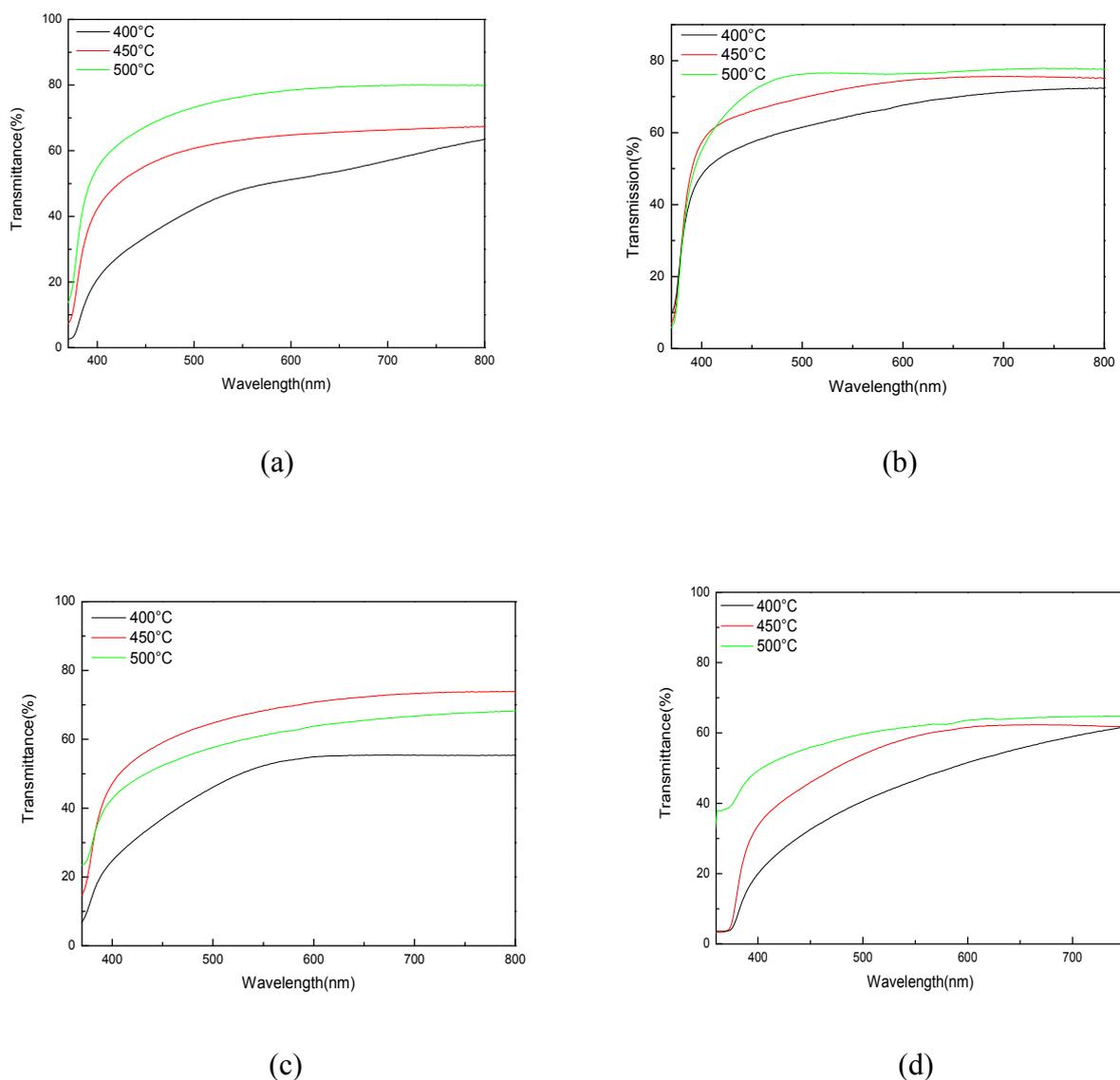


Figure IV.17 : Spectres de transmission optique des couches traitées à différentes températures de recuit pendant (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 90min et (d) 120 min.

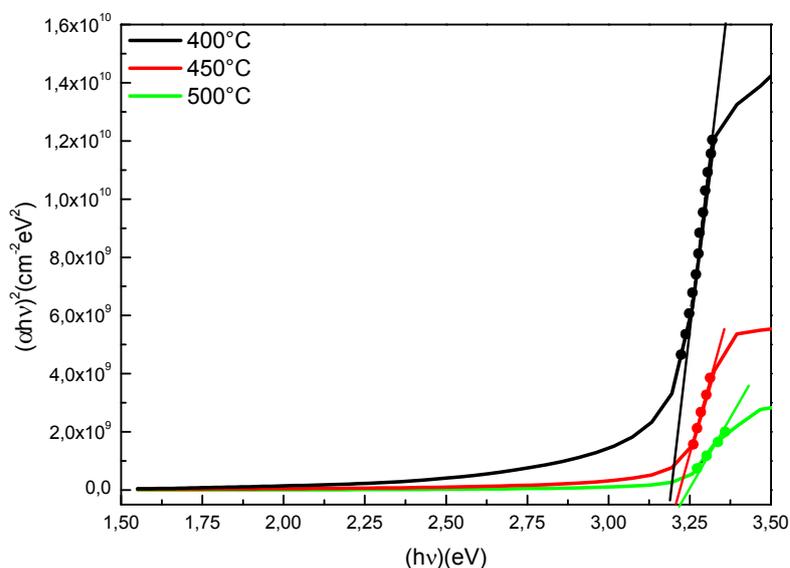


Figure IV.18 : Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour la couche mince de ZnO.

Les valeurs du gap optique obtenues par le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction $(h\nu)$; sont reportées dans les figures IV.19. Le gap optique varie de 3.09 à 3.3 eV avec l'augmentation de la température de recuit (figure IV.19 (a)), ces résultats sont comparables à celles données par d'autres auteurs [39], il indique clairement la formation du ZnO après recuit.

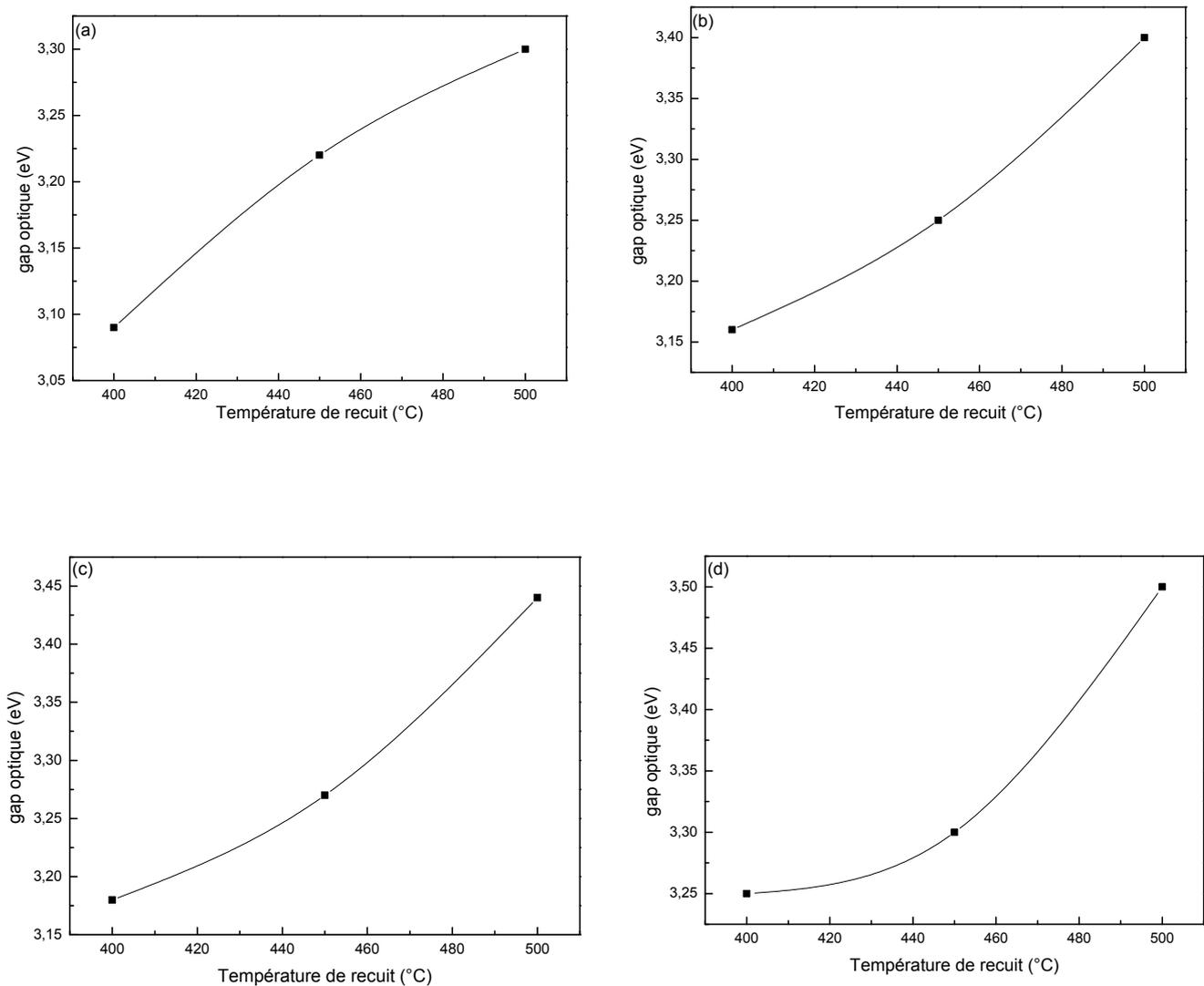


Figure IV.19 : Variation du gap optique en fonction de la température de recuit pendant ;

(a) 30 min, (b) 60 min, (c) 90 min, (d) 120 min.

IV.6. La photoluminescence :

La figure IV.20. a et b montre la photoluminescence des films ZnO déposés par évaporation thermique et traités à température de recuit 500°C pendant deux temps de recuit 50 et 60 min respectivement.

L'excitation de ZnO bande à bande favorise le déplacement des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction laissant des trous dans la bande de valence, les trous de la

bande de valence migres vers des niveaux plus profonds et une recombinaison qui produit soit entre les électrons de la bande de conduction ou bien les niveaux donneurs peu profonds et les trous pièges sur les niveaux profonds .

Les spectres de la PL des couches minces de ZnO mesurée à l'aide d'une lampe à mercure de 313nm comme source d'excitation est représenté sur la figure IV.20, 21 deux bandes de luminescence sont observées, L'une est une émission de rayon UV relativement forte et étroite atteint un sommet à environ 3.23 eV correspond à l'émission NBE (near band niveau) responsable de la recombinaison des excitons libres de ZnO [40]. On note aussi la présence d'une autre bande d'émission faible et large verte centré sur 3.04, 2.16 eV. Cela est dû à la recombinaison des trous photoexcités avec les électrons occupant les lacunes d'oxygène une fois ionisé [41]. Il est bien entendu que les spectres de la PL dépendent de la stœchiométrie et la microstructure des films ZnO.

Par optimisation de la position du pic et la largeur à mi-hauteur des pics Gaussiens, il a été possible d'obtenir un bon ajustement de la combinaison des multi-pics. Les Gaussiennes des pics (lignes en trait noir), sont indiquées en bas des figures IV.20. a et b alors que les lignes continues (lignes en rouge) représentent la combinaison linéaire des pics multi-gaussiens avec un fond constant, les positions des pics sont marquées.

Le traitement mathématique des spectres de la photoluminescence a montré que la large bande du domaine visible se compose de bandes chevauchées. Cinq à six bandes dominantes sont caractérisées par 2.00, ~2.04, ~2.20, ~2.38, ~2.50 et ~2.72 eV.

Avec l'augmentation du temps de recuit de 50 à 60min, un déplacement de la position du pic "bleu shift" de la photoluminescence a été observé, la position du pic de l'émission excitonique a varié de 3.24 eV (a) à 3.25 eV (c) et le "bleu-shift" a été de 10 meV.

La déconvolution des pics de la luminescence montre clairement l'existence de large émission dans la gamme 1.25-2.75 eV centrée autour de 2.0 eV. Cette bande existe dans tous les spectres PL. Ceci signifie que le défaut responsable de la luminescence jaune est inhérent au processus de croissance par notre technique.

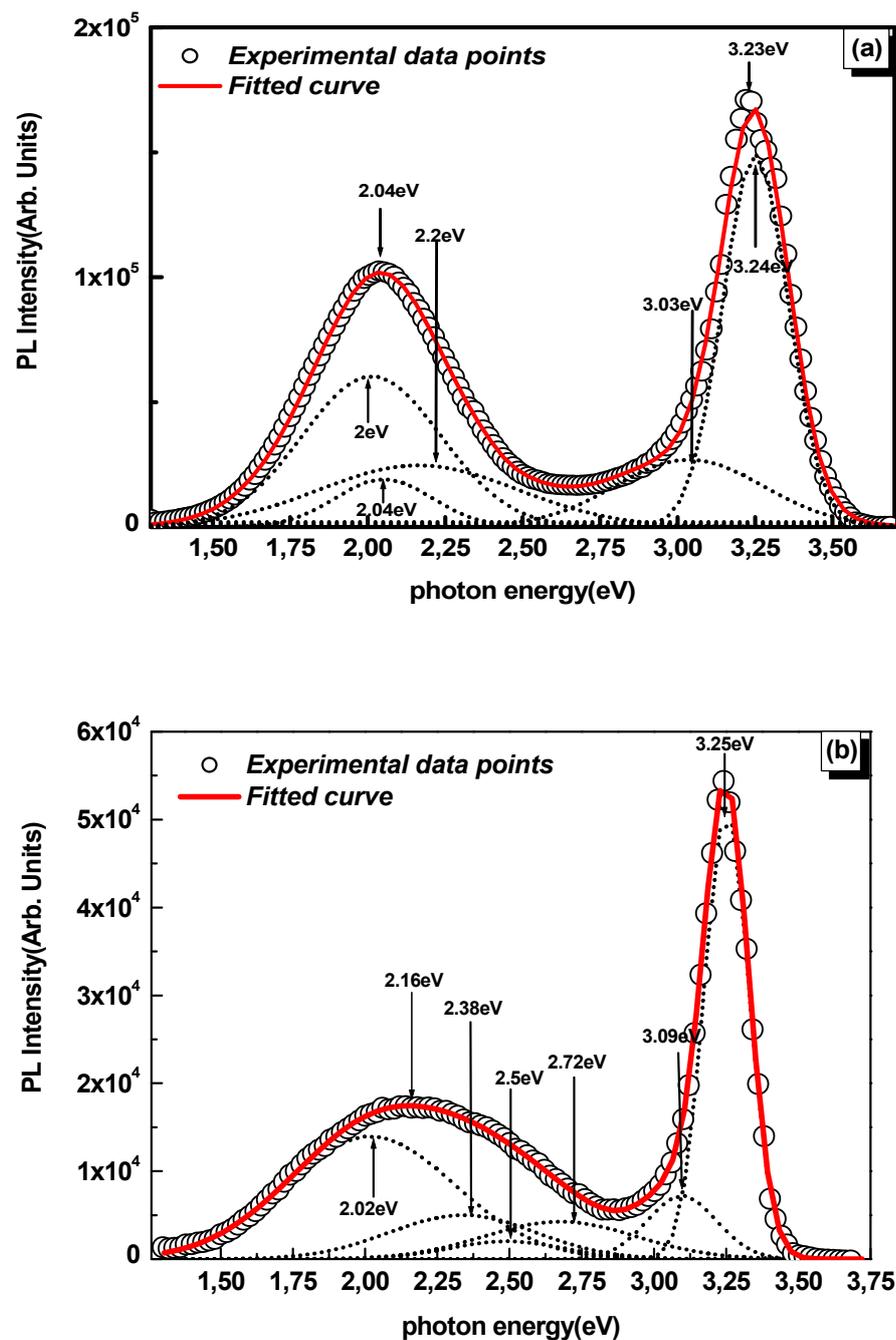


Figure IV.20 : Photoluminescence à température de recuit 500°C (a) pendant 50 min, (b) pendant 60 min.

En conséquence l'émission jaune dans le présent travail est directement associée aux lacunes d'oxygène. Précisons que des mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE) entrepris par Vanheusden et al [42] ont permis de conclure que l'intensité de la luminescence verte dans ZnO, variant de 2.34 eV à 2.53 eV, est en très bonne corrélation avec la densité paramagnétique des lacunes d'oxygène une fois ionisées.

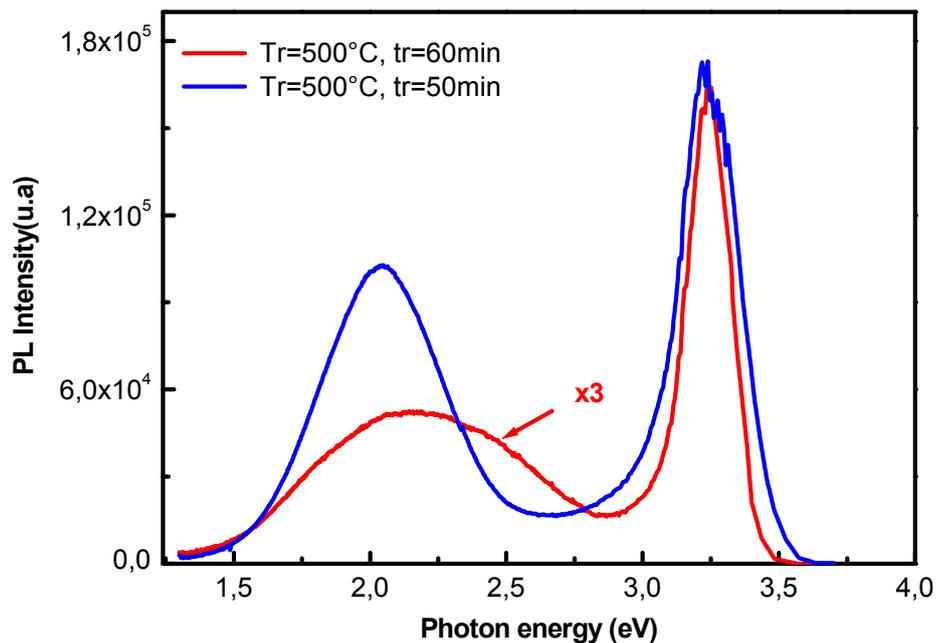


Figure IV.21 : Comparaison entre deux spectres PL.

Seul l'état une fois ionisé V_O^\bullet peut provoquer l'augmentation de l'émission verte. Il est évident, que ce sont les lacunes d'oxygène V_O qui sont à l'origine du déplacement dans la bande d'absorption optique qui produisent la coloration rouge dans ZnO recuit dans une atmosphère riche en Zn. Ce déplacement a été trouvé au alentour de 0.7 eV confirmant la nature relativement profonde des niveaux donateurs des V_O [43]. L'intensité de l'émission verte est fortement influencée par l'état de surface. Grâce donc à la surface spécifique, l'oxygène chimisorbé (adsorbé) a joué un rôle crucial dans le processus de l'émission verte [44, 45]. Nous concluons que dans notre cas les défauts V_O^\bullet sont des sources d'émissions vertes à 2.50 ± 0.05 eV. Les lacunes d'oxygène dans ZnO peuvent produire deux niveaux de donateurs de défauts, le niveau profond à 1.3-1.6 eV et le niveau peu profond à 0.3-0.5 eV au dessous de la bande de conduction [46]. La différence d'énergie entre ce dernier niveau et la bande de valence est de 2.72 ± 0.08 eV, ceci est compatible avec l'énergie des photons de l'émission bleue observée dans cette étude après déconvolution des résultats des spectres de la photoluminescence (échantillon; Tr=500°C, tr=60 min). En conséquence, l'émission bleue à environ 2.72 eV peut être provoquée par la transition d'électron du niveau donneur peu profond de la lacune d'oxygène à la bande de valence.

L'émission violette de ZnO à environ 3.03 ± 0.06 eV a été rapportée précédemment dans le cas d'un échantillon déficient en oxygène [47]. Au joint de grain des couches minces de ZnO, la transition des électrons du niveau piège à l'interface vers la bande de valence peut être considérée comme étant à l'origine de l'émission violette.

L'oxyde de zinc étant très sensible à bon nombre de molécules présentes dans l'air, par exemple H₂O, O₂ ou CO, il est légitime de s'attendre à une forte interaction entre ces molécules et la surface des couches minces de ZnO. Ceci suppose que l'oxygène est adsorbé aux joints de grains entraînant un accroissement significatif de la hauteur de la barrière de potentiel qui résulte de l'augmentation de la densité d'état de surface [48]. On a trouvé que l'excès de zinc au cours de la croissance causait une apparence du pic de PL au alentour de 2.72 ± 0.08 eV qui indique que les défauts sont principalement formés sous les conditions riche en zinc ou les conditions stœchiométriques. Car en effet, pour ZnO monocristallin formé dans les conditions stœchiométriques et en l'absence des effets liés à la surface et à la porosité, les seuls pics observés sont ceux de l'émission UV.

IV.7. propriétés électriques :

La variation de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour les couches minces de ZnO à deux températures de recuit et à deux temps de recuit est représentée sur la figure IV.22. (a) et (b) respectivement, Nous notons qu'avec l'augmentation de la température la conductivité augmente. Il est bien connu que la conductivité électrique des échantillons de ZnO soit contrôlée par les défauts intrinsèques [49]. La conductivité électrique des couches minces de ZnO à la température ambiante est dûe aux défauts intrinsèques causés par des vacances d'oxygène. Ces défauts se comportent comme des états donneurs dans la bande interdite légèrement localisés au-dessous de la bande de conduction qui est responsables du comportement conducteur du ZnO. Ceci est en accord avec la large conductivité trouvée pour nos films.

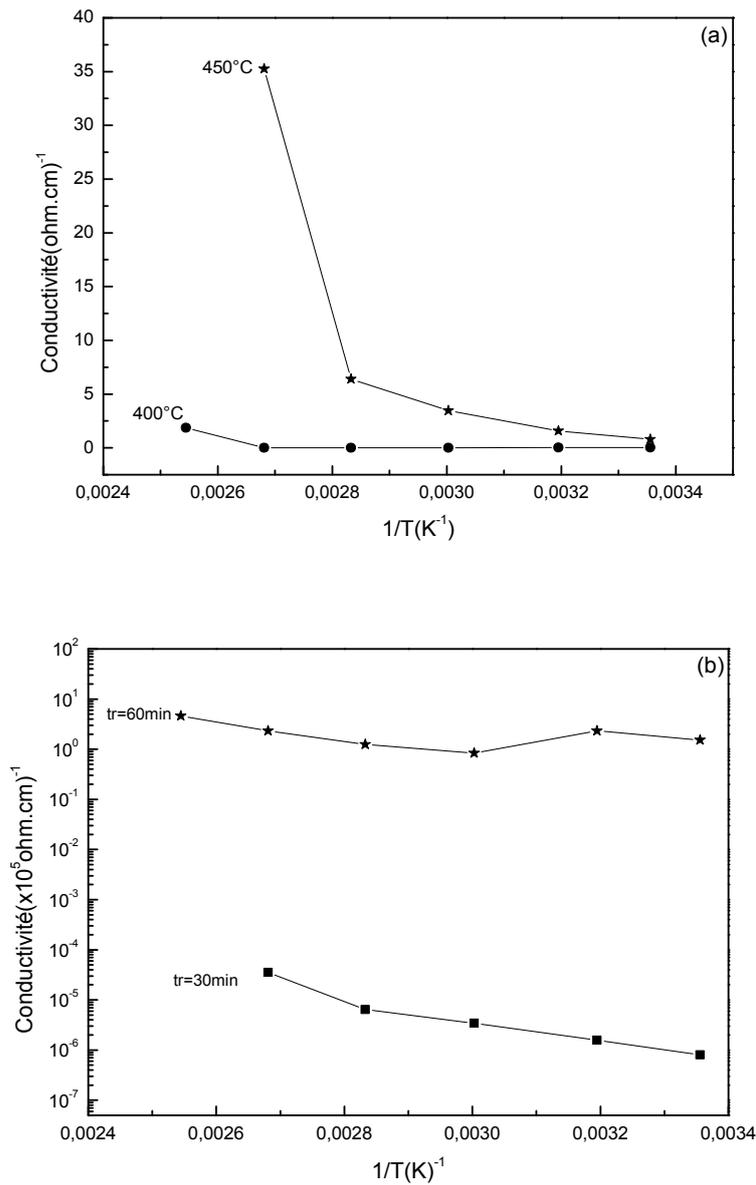


Figure IV.22 : Variation de la conductivité électrique en fonction de la température des couches minces de ZnO ; (a) à 400°C et 450°C ; (b) à 30 min et 60 min.

La méthode de mesure à deux pointes a été utilisée pour mesurer la conductivité électrique, la variation de la conductivité électrique et de l'énergie d'activation en fonction de la température de recuit est schématisée sur la figure IV.23.

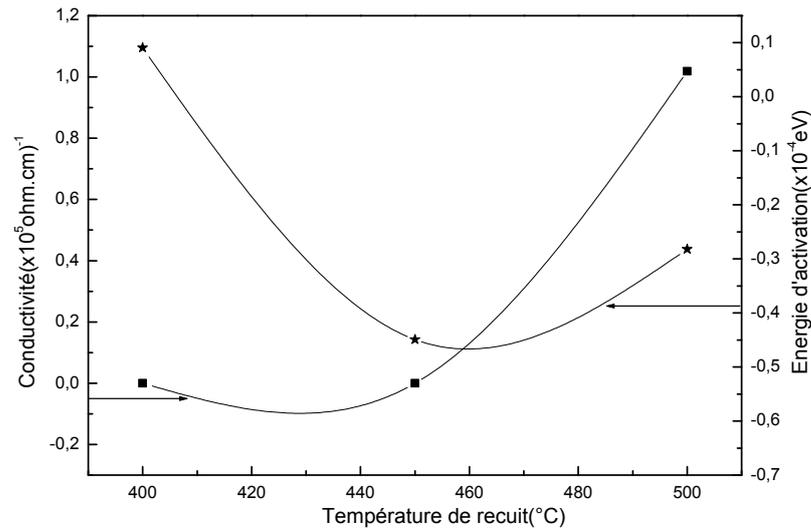


Figure IV.23 : Variation de la conductivité électrique et de l'énergie d'activation en fonction de la température de recuit.

on peut constater que l'énergie d'activation est déduite de la pente de la variation de $\ln(\sigma)$ en fonction de l'inverse de la température de mesure; leur variation est d'une manière opposée que la variation de la conductivité électrique. Nous avons trouvé que la conductivité électrique augmente avec l'augmentation de la température ce qui indique que la conductivité est thermiquement activée. On pourrait penser qu'un ajustement linéaire de $\ln(\sigma)$ tracé en fonction de $1/T$ permettrait de remonter à la grandeur $(E_C - E_F)$ et à σ_0 mais ceci est trop simpliste car les niveaux E_C et E_F dépendent de la température. En effet il est bien connu que le "gap" dépend de la température d'une part et d'autre part le niveau de Fermi évolue avec la température dans le cas d'une densité d'états non symétrique.

Cette dernière variation est couramment appelée déplacement statistique du niveau de Fermi. Ce déplacement peut se faire dans un sens ou dans l'autre et dépend fortement de la densité d'états dans le "gap". Par exemple s'il existe de nombreux états accepteurs proches de la bande de valence (états formant la queue de la bande de valence), et que la densité d'états profonds n'est pas trop importante, alors E_F se décalera vers le bas lorsque la température augmentera, au fur et à mesure que les états accepteurs proches de E_v se rempliront.

Il apparaît donc intuitivement que le déplacement de E_F est très difficile à connaître sans une connaissance un peu fine de la densité d'états dans le "gap". Les états accepteurs de queue de bande étant plus difficile à remplir dans un matériau à large "gap", le déplacement de E_F avec la température peut être négligé en première approximation [50]. Par contre le déplacement de E_v avec la température peut lui être estimé à partir de la variation de l'énergie du "gap" avec la température.

La conduction électrique dans les couches minces de ZnO dépend de la présence des défauts est dominée par les électrons générés par les lacunes d'oxygène et par les atomes de Zn en site interstitiels; ces deux défauts sont responsables de l'augmentation de la concentration des porteurs libres et par conséquent de la conductivité électrique.

IV.8. Références bibliographiques du Chapitre IV :

- [1] Tengfei Li, Hong Qiu, Ping Wu, Mingwen Wang, Ruixin Ma; *Thin Solid Films* 515 (2007) 3905.
- [2] B. Pandey, S. Ghosh, P. Srivastava, D. Kabiraj, T. Shripati, N.P. Lalla; *Physica E* 41 (2009) 1164.
- [3] R. Ayouchi, D. Leinen , F. Martin , M. Gabas , E. Dalchiele , J.R. Ramos-Barrado, *thin solid films* 426(2003)68-77.
- [4] K.H.Kim, R.A.Wibowo, B.Munir, *Mater. Lett.* 60, 1931 (2006).
- [5] J.F.Chang, L.Wang, M.H.Hon, *J.Cryst. Growth* 211, 93 (2006).
- [6] Yasemin Caglara, Saliha Ilican, Mujdat Caglar, Fahrettin Yakuphanoglu, JunshuWu, Kun Gao, Pai Lu, Dongfeng Xue, *Journal of Alloys and Compounds* 481 (2009) 885–889.
- [7] L.Sagalowics, G.R.Fox, *J. Mater.Res.*14,1876 (1999).
- [8] P. Klug, L.E. Alexander, in: *Diffraction Procedure for Polycrystalline and Amorphous Materials*, Wiley, New York, 1954.
- [9] A. Niederhofer, P. Nesladek, H.-D. Méinnling, K.Moto, S. Veprek and M. Jille, *Surf. Coat. Technol.*120-121,173(1999).
- [10] J.K.L. Lai, C.H. Shek, G.M. Lin, *Scr. Mater.* 49 (2003) 441.
- [11] Burke JE, Turnbull D. *Progr Met Phys* 1952;3:220.
- [12] Ardell AJ. *Acta Metall* 1972;20:601.
- [13] Ren. Rong, Wu Yu-cheng, Tang Wen-ming, Wang Feng-tao, Wang Tu-gen, Zheng Zhi-xiang. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 18(2008) 66-71.
- [14] Lu L, Tao N R, Wang. L. B, DING B Z, LU K .Grain growth and strain release in nanocrystalline copper [J]. *J Appl Phys*, 2001, 89(11): 6408–6414.
- [15] P. Cao, L. Lu, M. Lai, *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 981.
- [16] T.R. mallow, C.C. Koch, *Acta Mater.* 45 (1997) 2177.
- [17] J.K.L. Lai, C.H. Shek, G.M. Lin, *Scr. Mater.* 49 (2003) 441.
- [18] L. Zhang, C. Mo, T. Wang, S. Cai, C. Xie, *Phys. Status Solidi (a)* 136 (1993) 291.
- [19] M.J. Mayo, *Int. Mater. Rev.* 41 (1996) 85.
- [20] M.R. Boutz, G.S.A.M. Theunissen, A.J.A. Winnubst, A.J. Burggraaf, in: M.J.Mayo, M. Kobayashi, J. Wadsworth (Eds.), *Superplasticity in Metals, Ceramic and Intermetallics*, Materials Research Society, Pittsburgh, PA1991,pp. 87–92.

- [21] A. Mosbah, A. Moustaghfir, S. Abed, N. Bouhssira, M.S. Aida, E. Tomasella, M. Jacquet, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2005) 293.
- [22] F.J. Gil, J.A. Planell, *Mater. Sci. Eng. A* 283 (2000) 17.
- [23] G.B. Williamson, R.C. Smallman, *Philos. Mag.* 1 (1956) 34.
- [24] E. Bacaksiz, S. Yilmaz, M. Parlak, A. Varilci, M. Altunbas. *Journal of Alloys and Compounds* 478 (2009) 367-370.
- [25] R. Ondo-Ndong, G. Ferblantier, M. Al Kalfioui, A. Boyer, A. Foucaran, Properties of RF magnetron sputtered zinc oxide thin films, *J. Cryst. Growth* 255(1-2) (2003) 130-135.
- [26] K. H. Kim, R. A. Wibouo and B. Munir, *Mater. Lett.* 60, 1931 (2006).
- [27] J. F. Chang, L. Wang and M. H. Hon, *J. Cryst. Growth*, 211, 93 (2000).
- [28] S.W. Xue, X.T. Zu, W.L. Zhou, H.X. Deng, X. Xiang, L. Zhang, H. Deng. *Journal of Alloys and Compounds* 448 (2008) 21–26.
- [29] A. Djelloul, K. Bouzid, F. Guerrab. *Turk. J. Phys.* 32 (2008) 49 – 58.
- [30] Rohit Kumar Gupta, N. Shridhar, Monica Katiyar ; materials and metallurgical engineering department, Indian Institute of technology, Kanpur 208016, India.
- [31] Anna Selvan JA, Keppner H, Kroll U, C Uperus J, Shah A, Adatte T, Randall N. The fiber texture growth and the surface roughness of ZnO thin films. *Mater Res Soc Symp Proc* (1997) 472, 39.
- [32] Puchert MK, Timbrell PY, Lamb RN. Postdeposition annealing of radiofrequency magnetron sputtered ZnO films. *J Vac Sci Technol A* 1996; 14(4):2220.
- [33] Cho S, Ma J, Kim Y, Sun Y, George KL. Photoluminescence and ultraviolet lasing of polycrystalline ZnO thin films prepared by the oxidation of the metallic Zn. *Appl Phys Lett* 1999; 75(18); 276.
- [34] Jie. Zhao, Lizhong Hu, Zhaoyang Wang, Yu. Zhao, Xiuping Liang, Meitian Wang. *Applied Surface Science* 299 (2004) 311-315.
- [35] Ammar. Mosbah. « Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de ZnO ». Thèse de doctorat en science. (2009). Université Constantine 1. Algérie.
- [36] M.H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, P. Yang, *Adv. Mater.* 13 (2001), 113.
- [37] X. Kong, X. Sun, X. Li, Y. Li, *Materials Chemistry and Physics* 82 (2003) 997-1001.
- [38] S. Uthanna, T.K. Subramanyan, B. Srinivasulu, G. Mohan, *Opt. Mater.* 19 (2002) 461.
- [39] F.K. Shan, B.C. Shin, S.C. Kim, Y.S. Yu. *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 1861-1864.
- [40] Y. C. Kong, D. P. Yu, B. Zhang, W. Fang, and S. Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.* 78, 407 (2001).

- [41] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, and B. E. Gnade, *J. Appl. Phys.* 79, 7983 (1996).
- [42] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, and B. E. Gnade, *J. Appl. Phys.* 79, 7983 (1996).
- [43] F. A. Selim, M. H. Weber, D. Solodovnikov, and K. G. Lynn, *Phys. Rev. Lett.* 99, 085502 (2007).
- [44] D. Wang, H. W. Seo, C.-C. Tin, M. J. Bozack, J. R. Williams, M. Park, N. Sathitsuksanoh, An-jen Cheng, and Y. H. Tzeng, *J. Appl. Phys.* 99, 113509 (2006).
- [45] K. Bouzid, A. Djelloul, N. Bouzid, J. Bougdira, *Phys. Status Solidi a* 206 (2009) 106.
- [46] D. H. Zhang, Z. Y. Xue, and Q. P. Wang, *J. Phys. D* 35, 2837 (2002).
- [47] B. J. Jin, S. Im, and S. Y. Lee, *Thin Solid Films* 366, 107(2000).
- [48] A. van Dijken, E. A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, and A. Meijerink, *J. Lumin.* 90, 123 (2000).
- [49] Ayman Sawalha, M. Abu-Abdeen, A. Sedky ; *Physica B* 404 (2009) 1316.
- [50] S. R. Elliott; *Physics of amorphous materials*, (London, New York), 1983.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de thèse a porté sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc par deux techniques différentes afin d'étudier l'effet du traitement thermique sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches.

La première partie de cette thèse a été consacrée à la réalisation des couches minces de ZnO par pulvérisation cathodique à effet magnétron DC d'une cible non dopée Zn (99,95 pureté). L'étude de l'effet du traitement thermique sur les propriétés structurales montre une amélioration de ces derniers, le recuit augmente l'intensité des pics et réduit sa largeur. Les couches possèdent des propriétés intéressantes du point de vue structural; une augmentation de la cristallinité de la taille des grains avec une loi parabolique quelle que soit la température de recuit. Le matériau subit une contrainte qui oscille autour des valeurs moyennes compressives, donc une diminution des contraintes compressives présentes dans les couches en fonction du temps de recuit. Ceci peut être dû à la dynamique des atomes sous l'effet de la température. D'autre part nous avons noté que le recuit améliore les propriétés des films déposés.

Dans la seconde partie nous avons présenté l'influence de deux paramètres du recuit thermique, la température et le temps de recuit sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des films préparés par évaporation thermique. Nous avons noté qu'avec l'augmentation de la température de recuit de 400 à 500°C la structure cristalline garde une orientation préférentielle suivant la direction (002), ce pic devient fin et intense avec le recuit, ce qui est accompagné par une augmentation de la taille de cristallite de 17 à 26 nm indiquant une amélioration de la qualité cristalline des films. Les images MEB des films montrent une forme granulaire avec des formes longilignes irrégulières dans la plupart des couches, cependant au delà de 450°C, pendant un temps de 90 min, la formation des nanotubes est très claire.

Nous notons également que toutes les couches sont transparentes avec une transmittance dans le domaine visible variant de 60 à 80% et un gap optique croissant variant de 3.09 à 3.3eV indiquant clairement la formation du ZnO stœchiométrique avec l'augmentation de la température du recuit.

La mesure de la photoluminescence des couches déposées par évaporation thermique et recuit à 500°C montrent deux bandes de luminescence. La première est une émission de rayon UV relativement forte et étroite qui atteint un sommet à environ 3.23 eV et elle correspond à l'émission bande à bande. La seconde est une bande d'émission faible et large centrée sur 3.04 et 2.16 eV. Cette dernière est due à la recombinaison des trous photoexcités avec les électrons occupant les lacunes d'oxygène une fois ionisé.

Les couches minces d'oxyde de zinc ont vu croître leur conductivité électrique avec l'augmentation de la température de recuit. La conduction électrique dans les couches minces de ZnO qui dépend de la présence des défauts et dominée par les électrons générés par les lacunes d'oxygène et par les atomes de Zn en site interstitiels. Ces deux défauts sont responsables de l'augmentation de la concentration des porteurs libres et par conséquent de la conductivité électrique.

PREPARATION OF THE ZINC OXIDE THIN FILMS BY EVAPORATION AND MAGNETRON SPUTTERING AND STUDY OF THEIR PROPERTIES

Abstract

Zinc oxide (ZnO) is direct wide band gap semiconductor (3.37 eV) with many interesting properties (structural, morphological, optical, electric, ...). A wide range of applications makes it one of the most studied materials in the past decade.

In this research, we prepared by magnetron sputtering and thermal evaporation of thin layers of zinc oxide. In the first method of this work we deposited layers from a ZnO powder to study the influence of annealing temperature in the range from 2 hours to 6 hours on the structural properties of the films. While the second method, ZnO films were prepared from metallic Zn, and the influence of thermal annealing and annealing time on the structural, morphological, optical and electrical properties is the goal of this work.

These layers are transparent, and an electric conductivity with a semiconductor n-type nature, the structure has a hexagonal wurtzite type with a preferential orientation along the axis (002). The morphology of these layers indicates the presence of nano rods.

Keywords: thin film, ZnO, structure, morphology, photoluminescence, conductivity, nano rods

إعداد الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك عن طريق التبخير الحراري والرش المهبطي ودراسة خصائصها

ملخص:

أكسيد الزنك (ZnO) هو من أنصاف النواقل ذات العصابة الضوئية الواسعة (3.37 eV)، التي لديها العديد من الخصائص ذات الأهمية المعتبرة (البلورية، البنيوية، البصرية والكهربائية ...). وهناك مجموعة واسعة من التطبيقات يجعلها واحدة من أكثر المواد المدروسة في العقد الماضي.

في هذا البحث، قمنا بتحضير الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك عن طريق التبخير الحراري و الرش المهبطي. في الطريقة الأولى من هذا العمل قمنا بتحضير الشرائح من مسحوق أكسيد الزنك لدراسة تأثير درجة الحرارة في مجال من 2 ساعات الى 6 ساعات على الخصائص الهيكلية للشرائح. في حين بواسطة الطريقة الثانية، تم إعداد شرائح أكسيد الزنك من الزنك المعدني، وتأثير حرارة و زمن التسخين على الخصائص البلورية، البنيوية، البصرية والكهربائية و هو الهدف من هذا العمل.

تميزت العينات المرسبة بالشفافية، وبناقلية كهربائية جيدة من الصنف N. كما تميزت هذه الشرائح ببنية بلورية سداسية وفق الاتجاه التفضيلي (002). هيئة هذه الشرائح تدل على وجود الانابيب النانوية.

الكلمات المفتاحية: الشرائح الرقيقة، أكسيد الزنك، البنية، الهيئة، لمعان ضوئي، الموصلية، الانابيب النانوية.

ELABORATION DES FILMS MINCES D'OXYDE DE ZINC PAR EVAPORATION ET PAR PULVERISATION MAGNETRON ET ETUDE DE LEURS PROPRIETES

Résumé

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur à large gap direct (3,37 eV) qui possède de nombreuses propriétés intéressantes (structurale, morphologique, optique, électrique...). Un large champ d'applications fait de lui l'un des matériaux les plus étudiés de la dernière décennie.

Dans ce travail de recherche, nous avons préparé, par pulvérisation magnétron et par évaporation thermique des couches minces d'oxyde de zinc. Par la première méthode de ce travail nous avons déposées des couches à partir d'une poudre de ZnO pour étudier l'influence de la température de recuit dans l'intervalle de 2h jusqu'au 6h sur les propriétés structurales des films. Tandis que par la deuxième méthode, des films ZnO ont été élaboré à partir de Zn métallique, et l'influence du recuit thermique et le temps de recuit sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques est l'objectif de ce travail.

Ces couches sont transparents et d'une conductivité électrique présentant un caractère semi-conducteur de type n, leur structure est de type hexagonale wurtzite avec une orientation préférentielle suivant l'axe (002). La morphologie de ces couches indique la présence des nano rodes.

Mots clés : couche mince, ZnO, structure, morphologie, photoluminescence, conductivité, nano rode.