

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE

FACULTE DES SIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :

Série :

**MEMOIRE PRESENTE POUR OBTENIR
LE DIPLOME DE MAGISTER
EN SCIENCES DES MATERIAUX**

Option : Semi-conducteurs

THEME :

*Contribution à l'étude des effets de certains paramètres
expérimentaux sur les propriétés physiques de films minces d'oxyde
de Zinc ZnO.*

Présenté par :

M^{lle} Fatima Mahcène

Soutenu le 25 /06 /2012

Devant le Jury :

Président :	S. CHEKROUD	Prof Université Mentouri-Constantine
Rapporteur :	E.H. BOUDJEMA	M.C. Université Mentouri-Constantine
Examineurs :	Z. OULI	Prof Université Mentouri-Constantine
	M. MAHTALI	M.C. Université Mentouri-Constantin

Remerciements

Le présent mémoire de magister a été réalisé au laboratoire couches minces et interfaces de la faculté des Sciences Exactes, Université Mentouri, Constantine.

Auparavant, je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir accordé son infinie bonté, le courage, la force et la patience pour réaliser cet humble travail.

Je tiens en premier lieu, à exprimer ma reconnaissance et remercier profondément mon encadreur Monsieur BOUDJEMA EL- HARBI, Maître de conférences au Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri-Constantine, qui a encadré ce mémoire de magister. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de ce travail, pour son soutien et ses conseils ; grâce à qui mes efforts ont pu aboutir et avec qui j'ai beaucoup appris.

J'adresse mes sincères remerciements à monsieur S. SHEKROUD Professeur au Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri de Constantine de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de mémoire de magister.

Je remercie vivement, monsieur Z. Ouili Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, qui a accepté de faire partie du jury et bien voulu examiner mon travail.

Aussi je tiens à remercier monsieur M.S. MAHTALI Maître de conférences à l'Université Mentouri-Constantine qui a bien voulu examiner mon travail et accepter de faire partie du jury.

J'exprime ma gratitude à monsieur S. Aida et N. Attaf, Professeurs au laboratoire LCMI, pour avoir autorisé l'accès à l'appareil de spray et l'aide à la réalisation des mesures électriques.

Mes vifs remerciements vont à A. Bouabelou pour m'avoir accueilli au laboratoire Couches Minces et Interfaces (LCMI).

Mes Francs remerciements vont également à Messieurs M. BOUAFIA et S. AMARA du Département d'Optique et de Mécanique de Précision, Université de Sétif pour les analyses AFM.

Un grand merci à mes collègues du laboratoire des Couches Minces et Interfaces : Fouzia, Fatima, Souhaila, Lamy, Yassine, Fayçal, Boutelala et Djamel, ainsi qu'à mes amies qui m'ont toujours soutenue : Ismahane, Zayneb, Samia meriem, Sara, Wided, Maissa, Rhaniya et Laila.

A mes Frères Adel, Sami et mes Sœurs Hayat, Fadhila, Fouzia ainsi que leurs Familles. A Soumya, Lydia, Nadhira, Manel, Salima, Yasmina, Amel, Samra, Meriem...

A ma Mère et mon Père pour lesquels je dédie ce travail.

Sommaire

Sommaire	3
Introduction générale.....	7
1 Chapitre I : Etude bibliographique sur les films minces de ZnO et techniques de dépôt.	6
1.1 Oxyde de Zinc (ZnO)	7
1.1.1 Propriétés physiques de ZnO.....	7
1.1.2 Propriétés cristallographiques	7
1.1.3 Propriétés optiques	10
1.1.4 Propriétés magnétiques	11
1.1.5 Structure électronique de bande	11
1.1.6 Propriétés électriques du ZnO	12
1.2 Couches minces	13
1.2.1 Définition d'une couche mince	13
1.2.2 Etapes de formation et croissance d'une couche mince	14
1.2.2.1 La condensation.....	14
1.2.2.2 La nucléation	14
1.2.2.3 La coalescence.....	14
1.2.2.4 La croissance	15
1.2.3 Classification des modes de croissance	15
1.2.3.1 La croissance en îlots (mode Volmer-Weber) :.....	15
1.2.3.2 La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe) :.....	15
1.2.3.3 La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov) :.....	15
1.2.4 Applications des couches minces	16
1.3 Techniques de dépôt des couches minces	16
1.3.1 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	17
1.3.1.1 Evaporation thermique	17
1.3.1.2 Pulvérisation cathodique	19
1.3.1.3 Ablation laser (Pulsed Laser Déposition PLD)	20
1.3.2 Dépôts chimique en phase liquide	21
1.3.2.1 Sol gel.....	21
1.3.3 Choix de la technique de dépôt suivant les propriétés du film	21
1.4 spray pyrolytique.....	23
1.4.1 Principe général.....	23
1.4.2 Solutions de départ (source).....	23
1.4.3 Génération des gouttelettes (transport).....	24

1.4.4	Réaction chimique sur le substrat (dépôt)	24
1.5	Spray pyrolytique à ultrason.....	25
1.5.1	principe.....	25
1.5.1.1	choix de la méthode de dépôt	25
1.6	Les Oxydes Transparents Conducteurs (TCO).....	27
1.6.1	Définition.....	28
1.6.2	Critères de choix des oxydes transparent conducteurs	28
1.6.3	Propriétés des TCO	29
1.6.3.1	Propriétés optiques	29
1.6.3.2	Propriétés électriques	31
1.6.3.2.1	Conductivité.....	31
1.6.3.2.2	Dopage type n.....	32
1.6.3.3	Dopage type p.....	33
1.6.3.4	Corrélations des propriétés optiques et électriques	33
1.6.3.5	Deux exemples d'oxydes transparents conducteurs.	35
1.6.4	Applications des Oxydes transparent conducteurs	35
1.6.4.1	Capteurs à gaz	35
1.6.4.2	Cellules solaires.....	37
1.6.4.3	Couches protectrices ou intelligentes	38
1.6.4.4	Systèmes optoélectroniques.....	39
2	Chapitre II: Préparation des films de ZnO et techniques de caractérisation.	42
2.1	Elaboration des couches minces de ZnO par spray ultrasonique	43
2.1.1	Montage expérimental de dépôt	44
2.1.2	Préparation des substrats	45
2.1.2.1	Choix du substrat de dépôt	45
2.1.2.2	Nettoyage des substrats	46
2.1.3	Préparation des solutions.....	46
2.1.4	Conditions expérimentales	47
2.1.5	Déposition des couches ZnO	48
2.1.6	Paramètres de déposition.....	48
2.2	Méthodes de caractérisation des films ZnO	49
2.2.1	Mesure de l'épaisseur	49
2.2.1.1	Méthode des franges d'interférences	49
2.2.1.2	Ellipsométrie	52
2.2.2	Diffraction des rayons X (DRX)	53
2.2.2.1	Principe de l'analyse	53

2.2.2.2	Détermination de la taille des cristallites.....	56
2.2.2.3	Détermination des contraintes	57
2.2.3	Microscopie à Force Atomique (AFM).....	58
2.2.4	Caractérisation optique.....	60
2.2.5	Spectroscopie UV-Visible.....	61
2.2.5.1	Mesure des propriétés optiques	61
2.2.5.1.1	Détermination du coefficient d'absorption.....	63
2.2.5.1.2	Détermination de la largeur de la bande interdite.....	63
2.2.6	Caractérisation électrique	65
2.2.6.1	Technique des deux pointes.....	66
2.2.6.1.1	Mesure de la résistivité électrique.....	67
3	Chapitre III : Résultats et discussions	70
3.1	analyse par diffraction des rayons X	71
3.1.1	Caractérisation structurale	71
3.1.1.1	Couches minces d'oxyde de Zinc non-dopé.....	71
3.1.1.2	Couches mince d'oxyde de zinc dopé au cobalt.....	73
3.1.2	Détermination de la taille des grains	78
3.2	Analyse par AFM.....	79
3.3	caractérisation optique.....	86
3.3.1	Analyse des spectres UV des films non-dopés.....	87
3.3.1.1	Effet de la température du substrat.....	87
3.3.1.2	détermination du gap optique des films non dopés	93
3.3.2	Analyse des spectres UV des films dopés.....	96
3.3.2.1	Effet de la variation de la teneur en Cobalt.....	96
3.3.2.2	Détermination du gap optique des films dopés.....	96
3.3.3	Indice de réfraction.....	99
3.4	Propriétés électriques	100
3.5	Conclusion.....	103
4	Conclusion générale	106
5	Références bibliographiques.....	108

Introduction générale

Introduction générale

L'oxyde de zinc (ZnO), est un composé semi-conducteur binaire de type II-VI. Il a une structure hexagonale wurtzite et une conductivité électrique naturelle de type n. Oxyde transparent et conducteur, ZnO est un matériau remarquable, utilisé en couche mince dans de nombreux domaines. L'existence de sa double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait de lui un candidat idéal pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque ou encore en fenêtres électrochromes. C'est un matériau prometteur, d'un gap direct, large de 3.37eV (à température ambiante). Son énergie de liaison d'exciton élevée (60 meV) est très supérieure à celle de certains matériaux couramment utilisés ; tel que ZnSe (20 meV) et GaN (25 meV). ZnO est un matériau favorable à ces applications en raison de son abondance, son coût relativement faible, sa bonne stabilité thermique, et sa non toxicité.

L'exigence de fabrication des dispositifs électroniques et optoélectroniques avec un faible coût et un rendement élevé nécessite un développement très efficace de la transparence et de la conductivité des oxydes transparents et conducteurs.

Les performances des couches minces de ZnO dans ces différents domaines d'application sont déterminées par la valeur de l'indice de réfraction qui doit être la plus élevée, la transmittance qui doit être maximale et la surface aussi parfaite que possible. Ceci est réalisable grâce à de nombreuses techniques physiques de dépôt (PVD) ; telles que la pulvérisation réactive, l'évaporation par faisceau d'électrons et le dépôt par arc ou chimiques (CVD) ; qui regroupent principalement le sol-gel, la voie vapeur sous toutes ses formes et le spray.

Il est devenu dès lors crucial de maîtriser les processus de croissance des couches minces, ainsi que l'influence des différents paramètres qui confèrent au matériau fini ses propriétés escomptés.

L'objectif assigné à ce travail est, en premier lieu, d'élaborer des couches minces de d'oxyde de Zinc ZnO , par la voie de spray. Nous avons opté pour le procédé spray ultrasonique. Comme précurseur nous avons choisis un précurseur organométallique, à savoir l'Acétate de Zinc de formule chimique $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les substrats utilisés sont des lames de verre de silice. Le procédé spray est reconnu comme étant une des méthodes d'élaboration de couches minces des plus simples. Elle est performante en termes de qualité de couches et de son coût de revient.

L'incorporation des impuretés dans la matrice de ZnO fait l'objet d'un nombre considérable de travaux de recherche, dont le but est d'améliorer les différentes propriétés du matériau. Plusieurs études ont été consacrées au dopage des couches minces de ZnO obtenues par, le procédé spray .Elles montrent que le dopage en phase liquide favorise une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire entre la matrice hôte et le dopant et ceci même pour des dopages élevés. La présence des impuretés dans une matrice peut stabiliser, améliorer ou modifier les différentes propriétés d'un matériau. Généralement, les couches minces de ZnO dopées laissent espérer d'importants gains de performances, ainsi que de nouvelles applications, car l'effet de taille des dopants (nanocristallin, nano particules) modifient fortement les différentes propriétés de ZnO .

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de la concentration en Cobalt et de l'effet de la température du substrat sur les propriétés physico-chimiques des couches minces de ZnO obtenues par le procédé Spray. Une attention particulière sera consacrée à la corrélation ente leurs propriétés optiques (valeur du gap,

transmittance) et leurs caractéristiques morphologiques. Le dopage des films de ZnO par le cobalt est effectué dans le cadre des recherches sur les propriétés magnétiques des matériaux appelés «semi-conducteurs-dilués» (DMS). L'objectif de cette étude est d'arriver dans le futur à réaliser un (DMS) ferromagnétique avec une température de curie supérieur ou au voisinage de la température ambiante.

Ce mémoire de magister est organisé en trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présenterons une étude bibliographique consacrée aux couches minces, aux différentes techniques d'élaboration et en particulier à la synthèse par la méthode spray.

Le second chapitre sera dédié aux différentes techniques d'investigations et de caractérisations.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons nos résultats et commentaires.

Chapitre I

1 Chapitre I : Etude bibliographique sur les films minces de ZnO et techniques de dépôt.

1.1 Oxyde de Zinc (ZnO)

ZnO est un matériau très intéressant pour ses nombreuses applications dans des domaines variés; tels que la microélectronique et l'optoélectronique. Il s'agit d'un oxyde semi-conducteur à large bande interdite directe avec un gap énergétique d'environ 3,37 eV. En conséquence, ZnO absorbe le rayonnement UV en raison des transitions bande à bande. Il peut être utilisé comme électrode transparente dans les cellules solaires et dans les écrans plats ainsi que dans la fabrication de grille dans les dispositifs optoélectroniques, il peut servir de fenêtre dans les revêtements antireflet et filtres optiques. Par ailleurs ZnO est utilisé comme capteur semi-conducteur pour gaz en raison de sa conductivité qui varie quand il est exposé aux gaz oxydants tels que l'ozone [1].

1.1.1 Propriétés physiques de ZnO.

1.1.2 Propriétés cristallographiques

L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline $P6_3mc$. Il cristallise en un réseau hexagonal de type Würtzite ; La structure Würtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont: O^{2-} : (0; 0; 0); (2/3; 1/3; 1/2) ; et Zn^{2+} : (0; 0; 3/8); (2/3; 1/3; 7/8)] ,dans lequel les ions d'oxygènes O^{2-} sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc Zn^{2+} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène [2] (Voir Figure I.1).

- **Structure hexagonale:**
- **Würtzite**
- **Groupe d'espace : $P6_3mc$**
- **Paramètres :**
 $a=3.24 \text{ \AA}$; $c=5.19 \text{ \AA}$

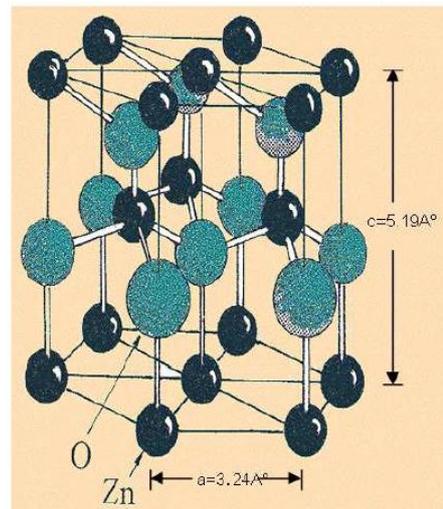


Figure I. 1 Structure cristalline du ZnO [3].

En réalité, l'environnement de chaque ion ne possède pas une symétrie exactement tétraédrique. En effet, la distance entre les proches voisins dans la direction c est plus petite que pour les trois autres voisins. Ceci est à l'origine de la piézoélectricité du ZnO. Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène et vice-versa. On dit que le nombre de coordination est de 4 : 4.

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

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

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

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

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

$$0,225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0,414 \quad (\text{I.3})$$

où R_a et R_c désignent respectivement le rayon de l'anion et celui du cation.

L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

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

$$R_a + R_c = \frac{3c}{8} \quad (\text{I.4})$$

Avec

$$\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \quad (\text{I.5})$$

Et

$$2R_a < a \quad (\text{I.6})$$

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

$$\frac{R_a}{R_c} \leq 0,414 \quad (\text{I.7})$$

Dans le tableau I.1 on présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [4], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide [5].

Tableau I.1 Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [4].

Réseau	Hexagonal Wurtzite	
Paramètres de maille	a = 3,2499 Å ; c = 5,2060 Å	
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+}, (les plus proches voisins)	Suivant l'axe c :	d = 1,96 Å
	Pour les trois autres :	d = 1,98 Å
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre = 1,31 Å; O neutre = 0,66 Å
	Liaison ionique	Zn^{2+} = 0,06 Å ; O^{2-} = 1,38 Å
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		Zn^{2+} = 0,74 Å ; O^{2-} = 1,24 Å

1.1.3 Propriétés optiques

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau.

Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau a la qualité d'un diélectrique. Le cas échéant, le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption inter bandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction.

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

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2,0 [6]. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1,7 et 2,2 suivant les auteurs [7]. L'amélioration de la stœchiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [8].

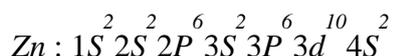
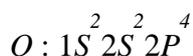
1.1.4 Propriétés magnétiques

Les couches minces de ZnO dopées avec des métaux de transition, sont actuellement très étudiées dans le cadre des recherches sur les propriétés magnétiques des matériaux appelés “ Semi-conducteurs magnétiques dilués ” (DMS). En particulier l'objectif est d'obtenir un DMS ferromagnétique avec une température de Curie qui avoisine l'ambiante.

Il a été montré que la plupart des métaux de transition peuvent être insérés dans la matrice de ZnO et ce avec des teneurs importantes (5 à 40 % suivant l'ion à insérer) [9]. Par exemple l'incorporation du cobalt (Co) dans la matrice du ZnO par ablation laser, a montré un couplage ferromagnétique faible avec une température de Curie proche de l'ambiante alors que pour des couches dopées magnésium (Mn) un couplage antiferromagnétique fort a été mis en évidence. A noter que, dans le cas de Mn, des théoriciens prédisent le passage de l' antiferromagnétisme dans le cas ZnO de type n au ferromagnétisme pour ZnO de type p.

1.1.5 Structure électronique de bande

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



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

La figure I.2 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2P de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4S du Zinc [10].

La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ . La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,2 eV.

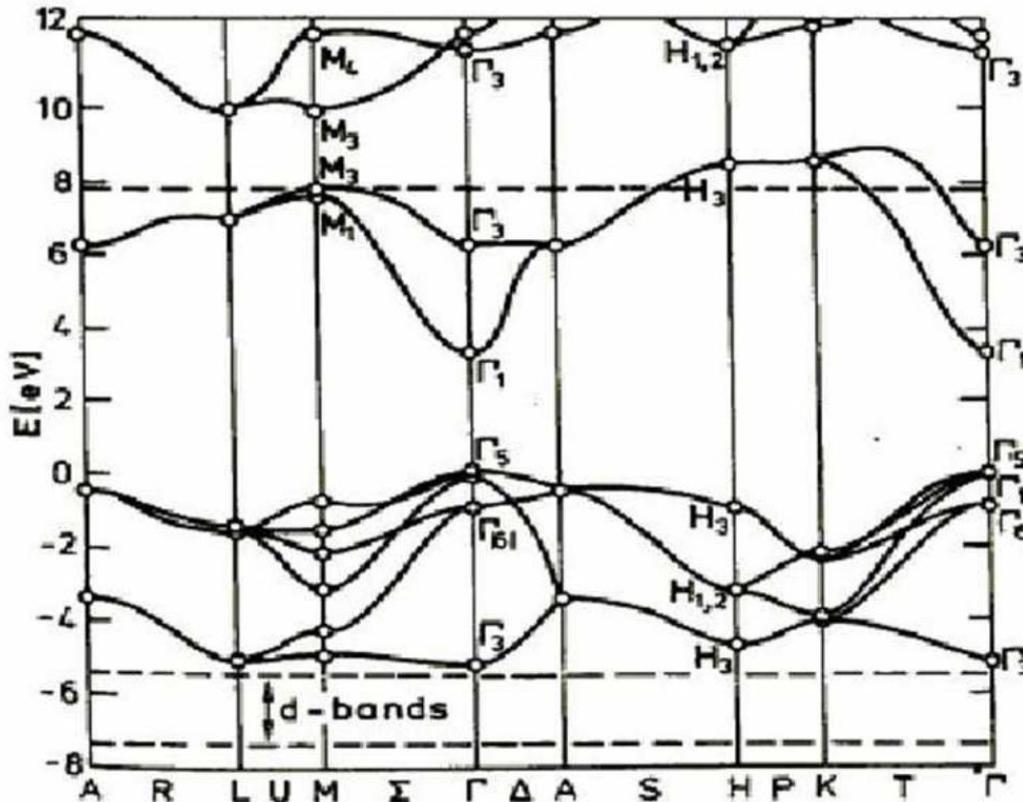


Figure I.2. Structure de bande du ZnO en utilisant le pseudo-potentiel d' O^{6+}
(La référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) [10].

1.1.6 Propriétés électriques du ZnO

C'est un semi-conducteur dégénéré de type n , La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs libres (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stoechiométrie (ou défauts dans la structure).

Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Srikant et Clarke [11] annoncent que le gap d'énergie du ZnO à la température ambiante est de 3,3 eV,

tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3,15 eV explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement 3,2 eV) est souvent rapportée. Ainsi, le gap à température ambiante du ZnO est compris entre 3,2 et 3,3 eV.

Une conductivité élevée ($> 5.10^3 \Omega^{-1} .cm^{-1}$) est possible dans le ZnO de type *n*, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [2]. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 $cm^2 / V.S$. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de $\sim 200 cm^2 / V.S$.

La réaction de formation (stoechiométrie) est la suivante :



Nous notons que ce matériau peut être comme semi-conducteur dont les porteurs majoritaires sont des trous (type p). La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois en 2001 par Aoki et al [12].

1.2 Couches minces

1.2.1 Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du μm , ceci confère à la couche la quasi-bidimensionnalité et entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [13].

1.2.2 Etapes de formation et croissance d'une couche mince

Trois étapes peuvent être considérées dans la formation d'un dépôt en couche mince :

- a- Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer.
- b- Transport de ces espèces de la source vers le substrat.
- c- Dépôt et croissance de la couche sur le substrat.

Ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou être superposées selon le processus suivi.

Dans le cas de dépôt en phase vapeur, la formation et la croissance des films élaborés par condensation à partir d'une phase gazeuse ou liquide, se fait principalement en quatre temps [14].

1.2.2.1 La condensation

Près de la surface du substrat, la phase gazeuse attirée par les moments dipolaires et quadripolaires des atomes de surface, se condense. Les atomes sont alors physisorbés (adatoms) et peuvent être soit désorbés et retourner à la phase gazeuse, soit interagir avec d'autres adatoms pour former un îlot stable chimisorbé.

Dans une approche purement cinématique où on ne tient pas compte de l'affinité chimique de la surface et des molécules de gaz, l'atome qui vient frapper la surface a une énergie cinétique incidente E_i (avant le choc) et E_{ac} (après le choc). Le choc peut être élastique ($E_i = E_{ac}$) ou inélastique ($E_{ac} < E_i$).

Si après le choc, l'énergie E_{ac} est supérieure à l'énergie de désorption, l'atome sera réfléchi par la surface ; dans le cas contraire, on aura adsorption de l'atome sur la surface.

1.2.2.2 La nucléation

Les îlots formés se développent par collisions avec des adatoms à la surface du substrat. En atteignant leur taille critique correspondant à une énergie libre maximale, les îlots absorbent d'autres adatoms et les îlots sous-critiques. C'est la nucléation.

1.2.2.3 La coalescence

Une première étape de coalescence correspond à la croissance des îlots stables par absorption des plus petits par les plus gros. Cette étape se distingue d'une deuxième étape plus rapide de coalescence à grande échelle où les îlots, ayant atteint une densité critique s'aplatissent pour augmenter leur surface de couverture et se joindre les uns aux autres.

Si la probabilité pour que tous les îlots sur le substrat soient de même orientation est faible, la coalescence produit un dépôt polycristallin, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe [15].

1.2.2.4 La croissance

Une fois la coalescence des îlots terminée, l'apport de matière permet aux couches de se développer en épaisseur après un lent remplissage des canaux vides. La croissance peut être bidimensionnelle ou tridimensionnelle suivant les valeurs relatives des énergies d'interaction atome-atome du film et atome du film-atome du substrat.

1.2.3 Classification des modes de croissance

Dans une approche simple, on classe la croissance de films minces sur un substrat en trois catégories schématiquement illustrées sur la figure I.3 (a, b, c) [16]:

1.2.3.1 La croissance en îlots (mode Volmer-Weber) :

Dans ce mode de croissance, de petits amas nucléent directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci (figure I.3.a). Cette croissance aura lieu lorsque les atomes ou molécules qui arrivent sur la surface du substrat ont plus tendance à se lier entre eux qu'avec le substrat. Un cas typique de cette croissance est celle des films métalliques sur des substrats isolants.

1.2.3.2 La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe) :

Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction adatome-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface (figure I.3.b) : on a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche.

1.2.3.3 La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov) :

Ce mode de croissance est un cas intermédiaire : la croissance est d'abord bidimensionnelle pour former la ou les premières couches ; cependant, comme l'énergie d'interaction adatome-substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir

tridimensionnelle avec la formation d'îlots (figure I.3.c). Ces modes sont illustrés dans la Figure I.3.

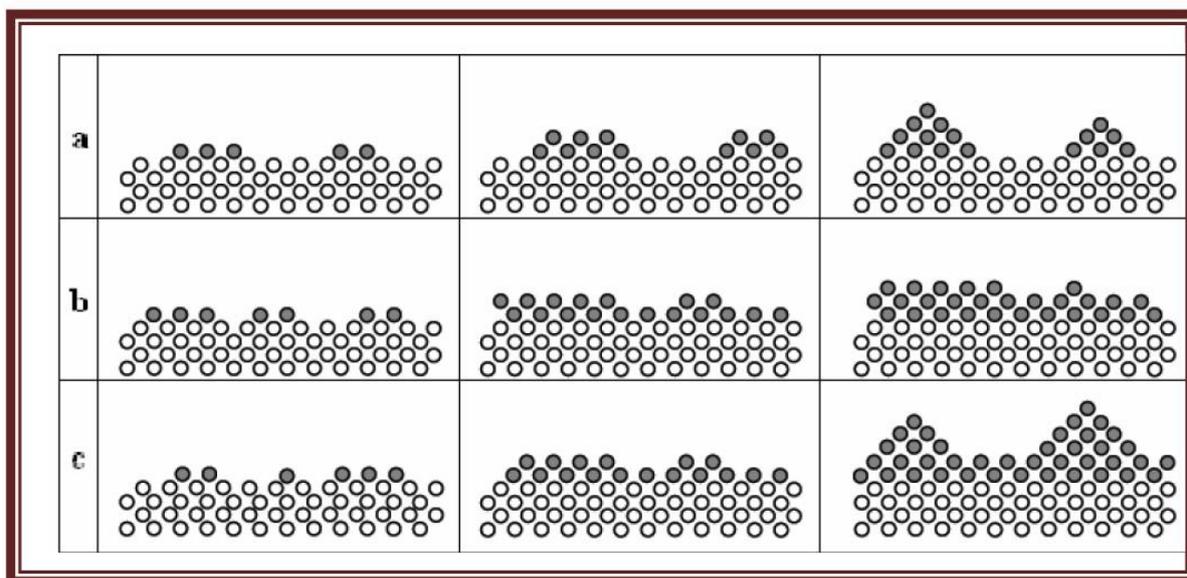


Figure I.3 Les trois modes de croissance des couches minces [16].

1.2.4 Applications des couches minces

La mise en œuvre des technologies de fabrication des couches minces a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citerons, sans prétendre être exhaustif, le domaine des composants électroniques, l'optique, la protection des surfaces et la décoration.

1.3 Techniques de dépôt des couches minces

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (Figure I.4). Les méthodes physiques incluent le dépôt physique en phase vapeur dite "PVD" (Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, l'évaporation thermique, et la pulvérisation Cathodique "Sputtering". Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en phase liquide. Les méthodes en phase gazeuse sont : le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE), tandis que les méthodes de spray pyrolyse sol-gel, spin-coating et dip-coating emploient des solutions comme précurseurs [17].

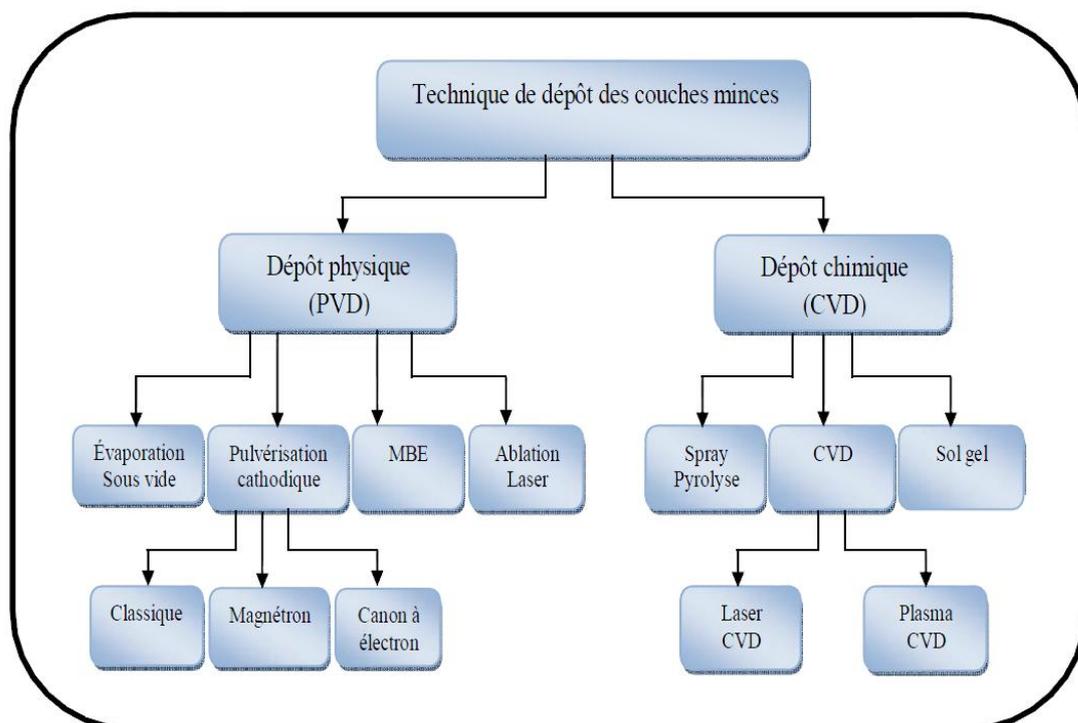


Figure I.4. Classification des procédés de dépôt de couches minces.

1.3.1 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

1.3.1.1 Evaporation thermique

L'évaporation est une technique d'obtention des films sous vide qui consiste simplement à évaporer ou sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température (figure I.5). Le matériau évaporé se dépose par condensation sur le substrat à recouvrir et une couche se forme sur le substrat. Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples, on trouve: le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet Joule), par induction d'un champ magnétique, par bombardement électronique et par laser.

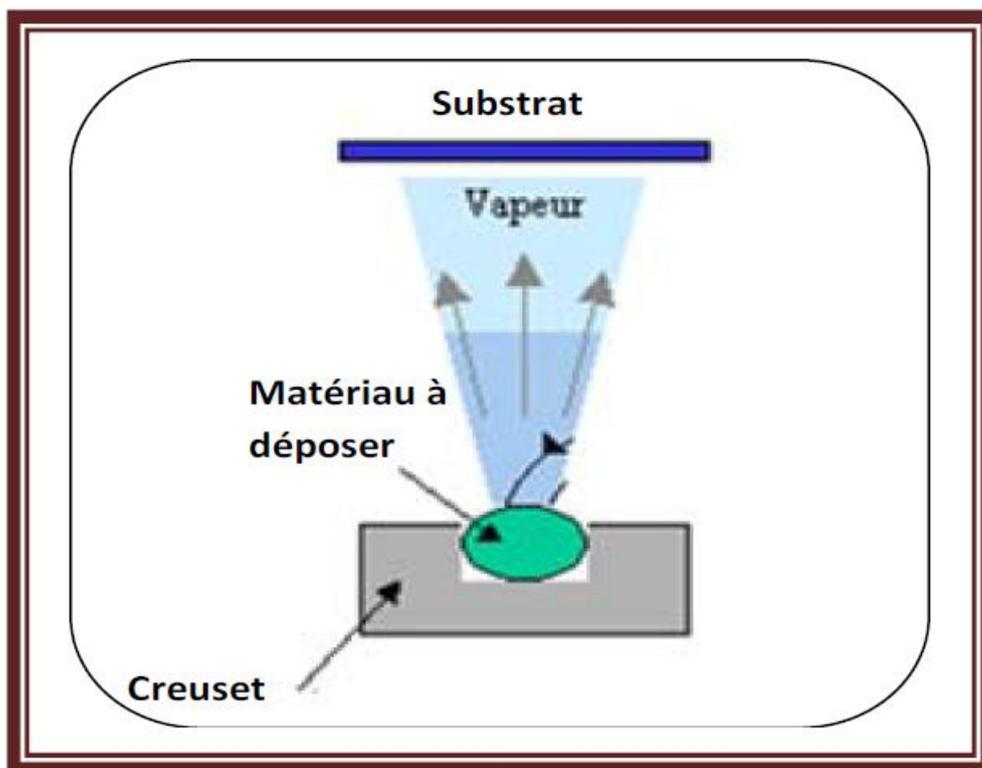


Figure I.5. Principe de l'évaporation thermique.

Cette méthode est la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin d'un milieu plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent: il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet de distillation du composant le plus volatil. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. L'évaporation permet l'obtention de film à une vitesse de dépôt élevée. En revanche, les inconvénients que présente cette technique sont l'élaboration de film souvent sous-stœchiométriques, une faible adhésion des couches et la nécessité d'une densité de puissance assez importante pour produire la phase gazeuse des matériaux ayant un point de fusion très élevé.

1.3.1.2 Pulvérisation cathodique

La pulvérisation est un processus qui peut se définir comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible suite à sa collision par des atomes neutres et ionisés d'un gaz rare et le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat que l'on désire recouvrir d'une couche mince. Ce processus se déroule toujours dans une chambre à vide où l'on place la cible et le substrat. Les ions de bombardement sont souvent ceux de l'argon que l'on mélange avec un autre gaz réactif, qui sont introduit dans la chambre à vide. L'application d'une tension variant de 500 à 5000 volts sur l'électrode porte cible, produit une décharge électrique qui ionise l'argon par collisions électroniques et déclenche alors la formation d'un plasma qu'il faut, par la suite, entretenir. Dans le cas particulier de la formation du ZnO, nous utilisons 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. Ce phénomène se produit lors d'un dépôt de couche isolante. De ce fait, on va pouvoir déposer des matériaux isolants sans accumulation de charges sur la surface de la cible ce qui éviterait l'arrêt de la décharge. 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 réservées aux équipements industriels).

- les électrons perdus sur la surface isolante sont périodiquement régénérés. Cette condition est réalisée en régime établi, lorsque la charge positive accumulée à la surface de la cible lors de l'alternance négative est remplacée par des électrons incidents lors de l'alternance positive.
- une configuration de champ électrique créée au niveau des gaines permet aux ions d'avoir une énergie suffisante capable de pulvériser l'isolant de la cible. Un tel champ électrique est produit dans les systèmes RF par un phénomène appelé "auto-polarisant" ou "self-bias".

- la puissance RF soit accordée à la décharge pour optimiser l'énergie transmise au plasma.

1.3.1.3 Ablation laser (Pulsed Laser Déposition PLD)

Le principe de base de la PLD est schématisé sur la figure I.6 ci-dessus. La technique consiste à focaliser un rayonnement laser intense à travers le hublot d'une enceinte à vide sur la surface d'une cible massive où le faisceau est partiellement absorbé.

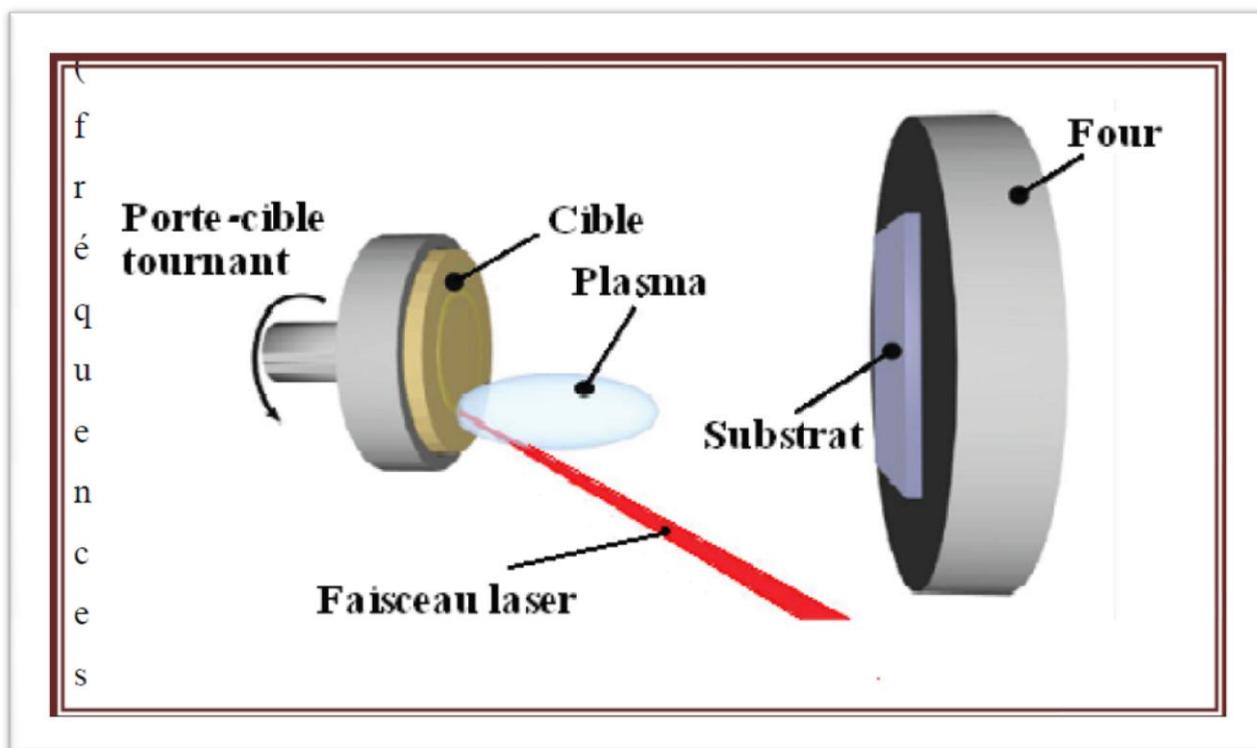


Figure I.6. Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé [18].

A partir d'une certaine densité de puissance fournie à la cible, une quantité significative de matière est arrachée de la cible sous la forme d'une vapeur dense et lumineuse (plasma) dont la forme rappelle celle d'une plume. Le seuil de densité de puissance à partir duquel une telle plume se développe dépend du matériau cible, de sa morphologie mais aussi et surtout des caractéristiques de la source laser comme la longueur d'onde et la durée de l'impulsion. Ce seuil d'ablation est généralement de l'ordre de $10 \text{ à } 50 \text{ MW/cm}^2$ pour les lasers de type UV. Un substrat est situé à quelques centimètres face à la cible et les espèces de la plume d'ablation viennent se condenser à sa surface. La croissance du film est obtenue par impulsion après impulsion. Au cours du procédé de croissance, un gaz neutre ou réactif peut être introduit dans l'enceinte, qui peut affecter les espèces de la plume ou en surface du film

en croissance. Le substrat peut également être chauffé durant la croissance pour apporter de l'énergie supplémentaire aux espèces adsorbées et ainsi favoriser la cristallisation du film mince [18].

1.3.2 Dépôts chimique en phase liquide

1.3.2.1 Sol gel

Le procédé sol gel est l'une des voies chimiques de préparation des couches minces. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (Sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état gel. Ces gels dits humides sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel) [19]. Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes:

- 1. Le spin-coating ou centrifugation: consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette.
- 2. Le dip-coating ou trempé : moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer.

Du point de vue industriel, cette technique souffre de deux inconvénients majeurs, à savoir la faible épaisseur obtenue après une seule étape de dépôt et la courte durée de vie des solutions préparées. Nous citons qu'il y a aussi d'autres techniques de déposition utilisées telles que : Dépôt par bain chimique, LPCVD, PECVD, spray pyrolytique ou pneumatique ...etc.

1.3.3 Choix de la technique de dépôt suivant les propriétés du film

Diverses techniques de croissance des films TCO ont été intensivement étudiées récemment. La technique de croissance joue un rôle significatif sur les propriétés du film, car le même matériau déposé par deux techniques différentes rapporte habituellement différentes propriétés physiques. C'est dû au fait que les propriétés électriques et optiques de ces films dépendent fortement de la structure, morphologie et nature des impuretés qui sont présentes. Par conséquent, il est essentiel de faire une recherche détaillée du rapport entre les propriétés

du film et la méthode de dépôt. Il y a diverses méthodes pour produire la croissance des couches minces de TCO telles que la déposition en phase vapeur (CVD) , spray pyrolytique ,l'évaporation sous vide, les techniques de dépôt par ions assistés et la pulvérisation. Une comparaison générale des différentes techniques de croissance, basée sur les divers paramètres de dépôt et les caractéristiques des films d'oxydes transparents conducteurs, est montrée dans le tableau I. 2. La technique de croissance par ions assistés est particulièrement appropriée au dépôt de polystyrène comme des matériaux où le chauffage de substrat n'est pas possible [20].

Tableau I.2 Comparaison de diverses techniques de croissance utilisées pour le dépôt des couches minces [20].

Technique de dépôt	CVD	Spray	Pulvérisation	Électro déposition	Évaporation
Température du substrat	Haute	Haute	Basse	ambiante	Haute
Taux de croissance	Haut	Haut	Bas	Bas	Haut
Uniformité	Haute	Faible	Excellente	Excellente	Modérée
Reproductibilité	Haute	Modéré	Excellente	Excellente	Modérée
Coût	Modéré	Bas	Haut	Haut	Modéré
Conductivité électrique	Modérée- Excellente	Modérée- Excellente	Excellente	Excellente	Modérée-
Transmission	Modérée- Excellente	Modérée- Excellente	Excellente	Excellente	Modérée

Un récapitulatif du tableau I.2 nous permet de classer les diverses techniques comme suit :

Le procédé spray pyrolyse peut être utilisé pour la croissance des films peu coûteux destinés pour des applications à grande échelle où l'uniformité n'est pas l'exigence fondamentale.

Pour la croissance des films de qualité reproductibles de dispositifs, la pulvérisation et la CVD ont été intensivement employées dans une forme ou dans une autre. Cependant, les taux de dépôt de méthodes de CVD sont habituellement plus grands que ceux des techniques de pulvérisation. La technique de dépôt par pulvérisation, bien que plus complexe et plus cher, reste la préférée car elle permet une meilleure commande de l'homogénéité de l'épaisseur du film en plus de sa haute qualité. Par ailleurs, la technique de pulvérisation est moins toxique que la CVD.

1.4 spray pyrolytique

1.4.1 Principe général

Une solution de différents composés réactifs est défragmentée par un atomiseur en fines gouttelettes, puis projetée sur un substrat chauffé. La haute température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air libre si les constituants ne sont pas nocifs et peut être préparée dans une enceinte sous un vide, environ, de 50 Torr dans le cas inverse. La description de la formation des films par la méthode pulvérisation pyrolytique « Spray pyrolysis » peut être résumée comme suit [21] :

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

1.4.2 Solutions de départ (source)

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

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité

d'acide (par exemple, nitrique). La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque mole /litre. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des gouttes fluides éjectées.

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [22].

1.4.3 Génération des gouttelettes (transport)

L'homogénéité du matériau déposé peut être déterminée à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs. Concernant l'atomiseur, dispositif de la production des gouttelettes et leurs dispersions dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples : pneumatique (l'air sous pression est le gaz vecteur), ultrasonique, par gravitation [23]... etc.

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat sous l'effet de la compression d'un gaz. La conduite de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, tel que l'oxygène pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote N_2 ou un gaz inerte est employé pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N_2 et H_2 est employé en tant que gaz porteur [24].

1.4.4 Réaction chimique sur le substrat (dépôt)

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

gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents. On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer la décomposition des gouttelettes, et activer la croissance de la couche [25].

1.5 Spray pyrolytique à ultrason

1.5.1 principe

Une solution contenant les différents constituants du composé est pulvérisée, en fines gouttes par un générateur à ultrasons de 40 KHz. Il permet la transformation de la solution au niveau du bec en un nuage homogène de gouttelettes très fines de 40 μ m de diamètre. Le jet arrive par gravité sur la surface des substrats qui sont chauffé, à une température comprise entre 250 et 400 C, qui permet l'activation de la réaction chimique. À ces températures, certains produits de la réaction seront immédiatement éliminés (des éléments volatiles), il ne reste que le composé à former (ZnO, ...) qui se dépose sur le substrat [21].

1.5.1.1 choix de la méthode de dépôt

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

Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.

- Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray.
- Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé.
- Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.
- Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation des gouttelettes générées. De fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. En d'autres termes, si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction de spray pyrolyse prend la place du mécanisme de Spray attendu. En effet, selon la zone où l'évaporation arrive, quatre processus différents peuvent avoir lieu, la figure I.7 illustre les différentes configurations possibles. Ces processus dépendent de la température, de dépôt et de la diffusion des précurseurs dans ce gradient [26].

Processus I : Les gouttes de la solution sont directement projetées sur le substrat chaud. Le solvant s'évapore et la décomposition du précurseur prend place pour donner la couche de produit. Pour des films épais, le procédé nécessite un dépôt séquentiel pour obtenir des films denses ($<1 \mu\text{m}$). Evidemment, ce processus nécessite du temps. Ce processus correspond au principe de spray pyrolyse.

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

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

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

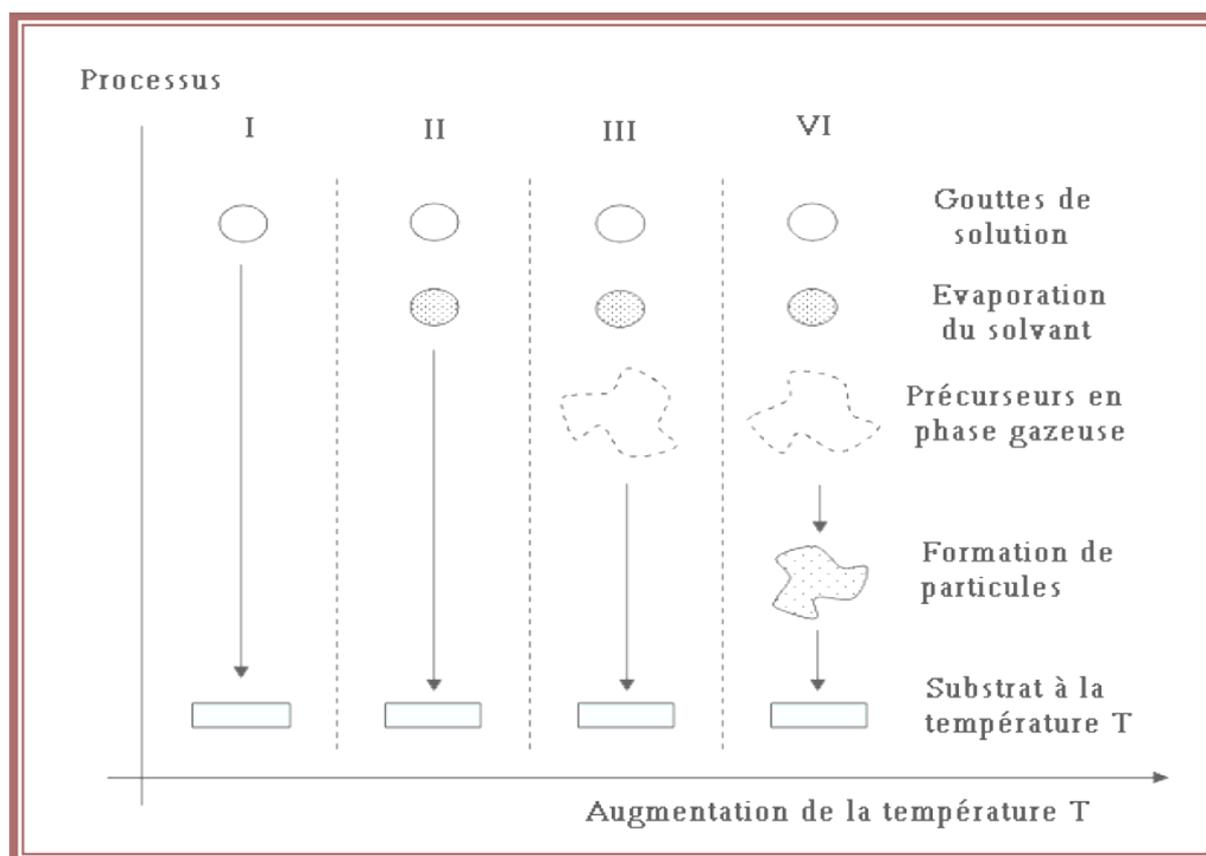


Figure 1.7. Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray pyrolytique selon la température de dépôt [26].

La réaction recherchée pour ce travail est le processus I, une réaction équivalente au procédé de spray pyrolytique avec des facilités dépôt. Cette technique de dépôt est appelée : Spray pyrolyse. Pour optimiser le processus I, une géométrie horizontale a été envisagée. La description complète de la manip de Spray ultrasonique employés est consultable au chapitre II.

1.6 Les Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)

La découverte des TCO remonte au début du vingtième siècle, quand Bädeker [27] a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge lumineuse étaient à la fois conductrices et transparentes. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure après un siècle un sujet d'actualité. De nombreux matériaux TCO sont apparus ensuite, citons en

Particulier: In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Cd_2SnO_4 , CdSnO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), $\text{ZnO}:\text{Al}$, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{SnO}_2:\text{Cd}$, $\text{SnO}_2:\text{F}$, CdInO_x , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$...etc. L'obtention de tels matériaux, présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important.

1.6.1 Définition

Un 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, et la mobilité et en conséquence la conduction chute. 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 [28].

1.6.2 Critères de choix des oxydes transparent conducteurs

Le facteur de qualité Q (appelé aussi figure de mérite F_m) d'un film mince TCO peut être défini comme le rapport Conductivité électrique σ / absorbance optique dans le visible A .

$$Q = \sigma/A = - \{r \cdot \text{Ln}(T + R)\}^{-1} \approx T \cdot \sigma \cdot d \quad (\text{I.9})$$

Où

Σ [$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$] conductivité électrique.

A [cm^{-1}] coefficient d'absorption

r [Ω/\square] résistance carré.

T [%] transmission totale dans le visible.

R [%] réflectivité totale dans le visible.

d [cm] épaisseur du film

Le tableau I.3 donne quelques facteurs de qualité cités dans la littérature, pour des TCO obtenus par CVD [29]. Nous remarquons que l'oxyde de zinc dopé au fluor (ZnO:F) et le Cd_2SnO_4 ont les meilleurs facteurs de qualité.

Tableau I.3. Facteurs de qualité σ / A pour quelques TCO [29]

Matériau	Résistance carré (Ω/\square)	Absorbance dans le Visible : A	Facteur de qualité : Q (Ω^{-1})
ZnO : F	5	0.03	7
Cd_2SnO_4	7.2	0.02	7
ZnO : Al	3.8	0.05	5
In_2O_3 : Sn	6	0.04	4
SnO_2 : F	8	0.04	3
ZnO : Ga	3	0.12	3
ZnO : B	8	0.06	2
SnO_2 : Sb	20	0.12	0.4
ZnO : In	20	0.2	0.2

La diversité des TCO et de leurs applications correspond au fait que le critère de choix d'un TCO ne dépend pas uniquement du facteur de qualité. D'autres paramètres, tels les stabilités thermique, chimique et mécanique, ou encore la toxicité, le faible coût de préparation, les contraintes de mise en œuvre, ou également le travail de sortie (fondamental pour ce qui concerne l'injection des porteurs), jouent un rôle clé dans le choix des TCO.

1.6.3 Propriétés des TCO

1.6.3.1 Propriétés optiques

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des TCO. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau

considéré. Un exemple de spectre de transmission d'un TCO, ici une couche de $\text{SnO}_2:\text{F}$, est représenté sur la figure I.8 par une courbe noire. Ces courbes sont tirées des travaux d'Elangovan et al. [30]. Le spectre d'absorption a été déduit des spectres de transmission et de réflexion. Cependant, les phénomènes tels que la diffusion de la lumière si l'échantillon est rugueux (au-delà de 20 nm) où des défauts présents dans le matériau déposé comme des niveaux d'impuretés dans le gap, ne sont pas pris en compte ici. Ce phénomène réduirait énormément la partie d'absorption du spectre dans le domaine du visible. Il y aurait néanmoins peu de changement pour le pic situé à λ_p , qui est due à l'absorption des électrons libres [25].

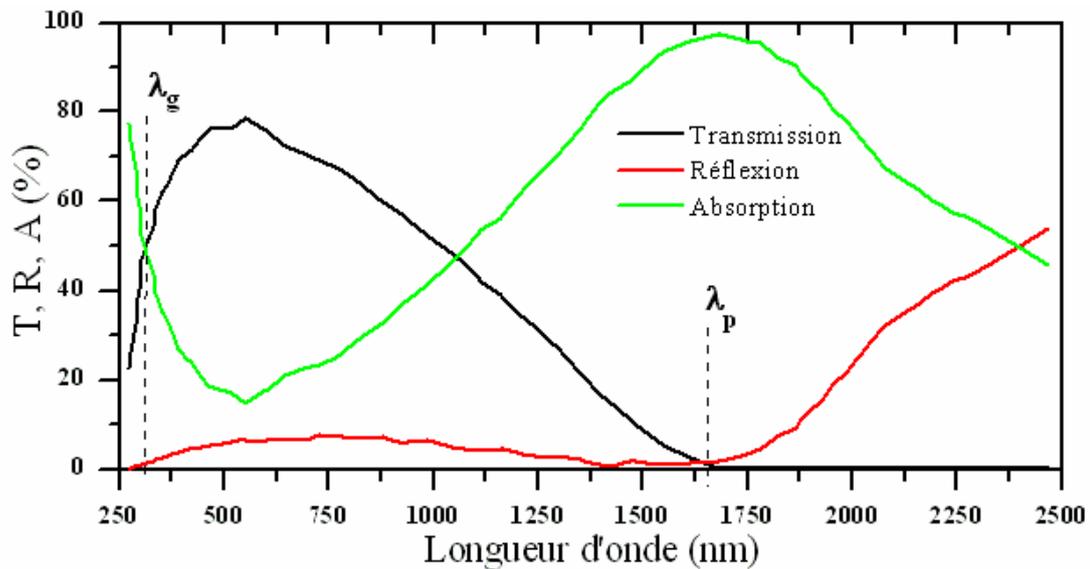


Figure I.8. Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de $\text{SnO}_2:\text{F}$ de $1.14 \mu\text{m}$ d'épaisseur [30].

La fenêtre optique est centrée entre deux longueurs d'onde caractéristiques où la lumière n'est plus transmise avec pour chaque zone un phénomène différent. À faible longueur d'onde dans le domaine de l'UV proche ($\lambda < \lambda_g$), l'absorption est dominée par les transitions bande à bande. Les photons incidents avec une énergie égale à celle du gap ou supérieure seront absorbés par des électrons de la bande de valence ce qui leur permettra d'aller dans la bande de conduction. À haute longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge

proche ($\lambda > \lambda_p$), la lumière incidente est réfléchiée par le matériau. λ_p , qui est appelée longueur d'onde de plasma, nous donne la fréquence de plasma :

$$\omega_p = \frac{2\pi \cdot c}{\lambda_p} \quad (\text{I.10})$$

où c est la célérité de la lumière

Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [31].

1.6.3.2 Propriétés électriques

1.6.3.2.1 Conductivité

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCO. La conductivité σ s'exprimant en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ est le produit de la densité de porteurs de charges n_v en cm^{-3} , de la mobilité μ de ces charges en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et de la charge électrique élémentaire de l'électron q (formule I.11). La résistivité ρ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en $\Omega \cdot \text{cm}$.

$$\sigma = q \cdot n_v \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \quad (\text{I.11})$$

Une propriété électrique de surface importante dans le domaine des TCO est la résistance surfacique R_s définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche suivant la relation :

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (\text{I.12})$$

Les propriétés intrinsèques de certains TCO en font des conducteurs de type n. L'oxyde d'étain et l'oxyde d'indium déposés en couche mince présentent une structure sub-stœchiométrique. Des vacances d'oxygène notées V_O apparaissent pendant la croissance de la couche. L'oxyde d'étain intrinsèque se note parfois SnO_{2-x} pour symboliser cet effet. Les vacances d'oxygène créent des niveaux situés juste sous la bande de conduction. L'ionisation de ces niveaux libère des électrons dans la bande de conduction et augmente alors la conduction. Pour l'oxyde d'étain, la première ionisation a une énergie de 30 meV sous BC et de 140 meV pour la double ionisation de la valence. Ce phénomène se produit même à température ambiante et donne des couches non dopées avec des résistivités assez faibles :

$\rho_{\text{SnO}_2} \approx 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ et $\rho_{\text{In}_2\text{O}_3} = 2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ [32]. De plus, des études menées par l'équipe d'A. Zunger [33] ont permis de mettre en évidence la participation d'atomes d'étain interstitiels Sn_i à la conduction de SnO_2 . Pour l'oxyde de zinc, la conduction intrinsèque est engendrée par le zinc interstitiel Zn_i . Son niveau est plus proche de BC que le niveau de V_O [34].

1.6.3.2.2 Dopage type n

Afin d'améliorer la conductivité des matériaux, le nombre de porteurs de charges est augmenté par le dopage. Selon le matériau ou le type de dopant, le dopage peut être de substitution, de vacances ou d'implantations interstitielles. Dépendant de la valence des dopants ou des sites d'implantations, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type *n* ou *p*.

Le dopage par substitution peut se faire sur le cation (le métal) ou l'anion (l'oxygène). Des paramètres tels que la solubilité solide du dopant dans le réseau du matériau hôte ou la taille du dopant, influenceront également la possibilité d'un dopage. Il existe de nombreux dopages par substitution du cation. L'oxyde d'indium peut être dopé par du molybdène pour améliorer ses caractéristiques ou bien par des éléments comme le titane. Cependant, beaucoup de travaux se tournent vers la recherche et la compréhension du dopage qui a donné les meilleurs résultats. Notons ainsi le dopage à l'étain donnant l'oxyde d'indium dopé étain : ITO. La littérature relate peu de travaux concernant des études de dopage autre qu'avec

l'étain. Le dopage de l'oxyde de zinc ZnO est possible avec de nombreux éléments tels qu'Al, Ga, In, etc. Il en est de même pour le SnO₂ avec des éléments tels que Sb, Nb, Ta, ou des métaux de transitions Cu, Fe, Co et Ni [35] etc.

La liste des éléments n'est pas exhaustive et ils existent de nombreux travaux sur plusieurs sortes de dopage. Des exemples d'étude sur le co-dopage se trouvent dans la littérature comme par exemple le co-dopage Al-Ti du ZnO.

Les dopages par substitution de l'anion oxygène sont plus rares. Or, le dopage au fluor est l'un des meilleurs dopants pour SnO₂, Pour ZnO, des recherches sont menées sur des dopages au fluor mais aussi au bore ou encore au lithium [36].

Tous les dopages évoqués ci-dessus renforcent le type *n* des TCO semi-conducteurs. En effet, un niveau de dopant est créé sous BC et l'augmentation de dopage développe une bande d'énergie chevauchant la bande de conduction. Ainsi, un grand nombre d'électrons participent à la conduction, d'où l'augmentation de la conduction par dopage.

1.6.3.3 Dopage type *p*

Le dopage de type *p* reste, quant à lui, encore controversé. Comme vu précédemment, les TCO tels que le SnO₂ ou le ZnO sont intrinsèquement de type *n*. Un calcul théorique réalisé par Zhang et al [37] confirme cette tendance. Néanmoins, depuis quelques années, de plus en plus de travaux expérimentaux portent sur les couches minces de TCO de type *p* grâce à différents dopages : ZnO:N, ZnO:Al-N, SnO₂:Sb etc. L'avènement de TCO de type *p* ouvrira la porte à une électronique transparente. Une des voies possibles sera peut être celle des TCO à structure delafossite comme CuAlO₂, une découverte de l'équipe d'Hosono [38].

1.6.3.4 Corrélations des propriétés optiques et électriques

Les paramètres optiques des TCO sont affectés par les propriétés électriques du matériau. En effet, la fréquence de plasma présentée ci-dessus n'a pas une valeur fixe mais peut varier en fonction de la concentration des porteurs. Elle est définie suivant la relation :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_v \cdot q^2}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot m^*}} \quad (\text{I.13})$$

À cette fréquence, les valeurs du coefficient de transmission et de réflexion sont égales. Ainsi, la réflexion infrarouge peut être ajustée selon la demande de l'application.

Pour un TCO typique tel que l'oxyde d'étain, la fréquence de plasma a été calculée avec une concentration de porteurs moyenne de $n_v = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. La masse effective de l'électron m^* vaut $m^* = 0.3m_0$ avec m_0 la masse de l'électron au repos où ϵ_r la permittivité relative de SnO_2 vaut $\epsilon_r = 9.6$ d'après Batzill [88]. Le calcul donne une longueur d'onde de plasma correspondante du SnO_2 de $\lambda_p = 5.67 \mu\text{m}$.

De même l'indice de réfraction est lié aux propriétés électriques et plus précisément à la concentration de porteurs. En combinant la relation de la fréquence de plasma et celle de l'indice de réfraction, nous avons la relation reliant les deux paramètres optiques et électriques soit :

$n^2 \sim (n_v / \omega^2)$. En général, l'indice de réfraction des TCO est compris entre 1.7 et 2.2 pour les longueurs d'onde du visible. Par exemple, $n = 2.1$ (à 500 nm) pour du SnO_2 non dopé déposé à 450 C [39].

Pour des TCO dopés, un changement apparaît dans la valeur de λ_g . En effet, pour de fortes concentrations de dopage, les spectres de transmission sont décalés vers les énergies les plus hautes du spectre électromagnétique, soit vers des longueurs d'onde plus basses. Ce décalage se traduit par une augmentation de la valeur du gap. Cette différence est exprimée sur la figure I.8 par la valeur de ΔE_g et s'exprime suivant la relation :

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8m^*} (3n/\pi)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{I.14})$$

Ce décalage vers les hautes longueurs d'onde est connu sous le nom d'effet Moss-Burstein.

1.6.3.5 Deux exemples d'oxydes transparents conducteurs.

Parmi les oxydes transparents conducteurs, nous présentons à titre d'exemple les propriétés fondamentales de deux oxydes (Tableau I.4), en l'occurrence, l'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde d'étain ((SnO₂)).

Tableau. I.4 comparaison des propriétés fondamentales de deux oxydes [40].

Paramètre	Unité	ZnO	SnO ₂
Minérale		Zincite	Cassitérite
E _g	eV	3.4 (direct)	3.6 (direct)
Réseau		Hexagonal	Tétragonal
Structure		Wurtzite	Rutile
Espace de groupe		P6 ₃ mc	P42/nmm
a ; c	nm	0.325 ; 0.5207	0.474 ; 0.319
Densité	gcm ⁻³	5.67	6.99
T _{vp}	°C	208	882
Dopants extrinsèques communs type-N		B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Y, Sc, Ti, Zr, Hf, F, Cl	Sb, F, Cl

1.6.4 Applications des Oxydes transparent conducteurs

Les propriétés des TCO démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans cette partie, nous allons présenter les principales utilisations de ces matériaux.

1.6.4.1 Capteurs à gaz

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des TCO peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-ci. La

molécule adsorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité. Un exemple de capteur à gaz à base de SnO_2 est présenté à la figure I.9 pour la détection du monoxyde de carbone CO. Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité, ...), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis [26].

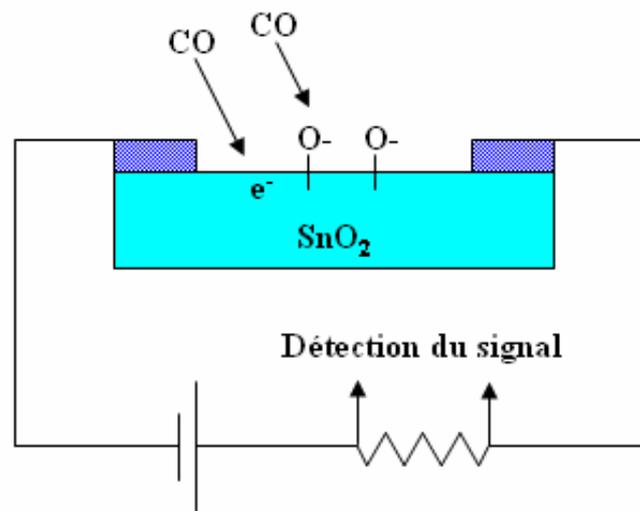


Figure I.9 Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO_2 [26].

Les TCO ont démontré une grande réactivité en présence de nombreux gaz. Des capteurs à éthanol et à humidité peuvent être ainsi réalisés grâce à des couches minces de SnO_2 et ZnO . Leur sensibilité est accrue grâce au dopage au lanthane. Des capteurs à NO_2 sont aussi réalisés avec du ZnO dopé à l'étain. Le dopage joue également un rôle important et Shishiyanu et al [41] montrent que le dopage étain détient la plus grande sensibilité comparé aux dopages Al, Cu ou Pd. D'autres études optimisent la concentration du dopant pour augmenter la sensibilité comme, par exemple, le dopage à l'indium de couche de SnO_2 pour détecter du CO. En associant des TCO à multiéléments tels que $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5 - \text{MgIn}_2\text{O}_4$, l'équipe de T. Minami [42] a obtenu un capteur à Cl_2 d'une très grande sensibilité : 7ppm.

Les capteurs à gaz sont plus sensibles en augmentant leur surface active. Plusieurs solutions existent comme, par exemple, l'augmentation de la porosité du SnO₂ ou l'utilisation de nanostructures telles que des nanofils de ZnO [43].

1.6.4.2 Cellules solaires

Les TCO dans les cellules solaires sont employés comme électrodes transparentes. Ils doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photogénérées. Ces deux propriétés sont liées à la concentration n_v : la transmission est inversement proportionnelle et la conductivité est proportionnelle. Une concentration élevée, par exemple, augmente la conductivité électrique mais diminue aussi la transmission dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Ceci est dû à une absorption et une réflexion des charges libres. La valeur optimale de n_v dépend du rendement quantique de la couche active.

La tenue du matériau est aussi un élément clé pour une cellule performante. Concernant les cellules en silicium amorphe, par exemple, le TCO doit être inerte au flux d'hydrogène présent dans la phase de dépôt du silicium. En sa présence, l'ITO peut se brunir et perdre de sa transparence sous de telle condition, contrairement à une couche mince de ZnO qui reste stable [44]. De plus, la couche doit être stable dans le but de maintenir ces propriétés optico-électriques pendant au moins quinze ans.

Les TCO se trouvent dans différents types de cellules solaires. Ils peuvent être utilisés dans tous les types de cellules telles que a-Si:H, poly-Si:H, CIGS, polymères, etc. Avec leurs propriétés qui diffèrent d'un TCO à l'autre, chacun sera plus ou moins efficace dans un type de cellule précis. Fortunado et al [45] dressent un panorama des différentes utilisations des TCO pour les cellules solaires transparentes. Principalement deux types de structures sont déposés :

- L'homojonction : deux couches distinctes en contact.
- L'hétérojonction : un réseau interpénétré de donneurs et d'accepteurs.

1.6.4.3 Couches protectrices ou intelligentes

Les TCO sont aussi utilisés en tant que revêtements de surface. La plus simple des applications est l'application directe d'une de leurs caractéristiques. En effet, les TCO réfléchissent les proches et lointains infrarouges à cause des charges libres. Cette réflexion peut être mise à profit pour réaliser des couches laissant passer la lumière visible mais réfléchissant les infrarouges. Ces matériaux sont utilisables pour réaliser des dispositifs tels que des miroirs chauffants (Heat Mirror films (HMF)). Chen Jie et Ge Xin-shi [46] présentent leurs travaux sur une application de HMF avec des couches minces d'ITO. Des multicouches à base de TiO_2 sont aussi étudiées pour réaliser la même fonction. Le dioxyde de vanadium, quant à lui, est un matériau présentant une transition métal semi-conducteur à 68°C . Cette propriété est utilisée afin de créer des couches thermiquement actives. À basse température, la couche est un semi-conducteur avec une fenêtre optique s'étalant du visible aux infrarouges. Lorsque la température du film dépasse la température de transition, la couche a un comportement métallique et réfléchit les infrarouges. Des études sur le dopage comme pour le dopage au tungstène de cet oxyde permettraient de diminuer la température de transition pour atteindre la température ambiante. Des couches de revêtements à faible émissivité peuvent également être réalisées. Différentes associations de couches permettent de réaliser des couches anti-réflexion qui augmentent le nombre de photons atteignant la couche active d'une cellule solaire.

Les applications décrites ci-dessus sont des couches dites passives car elles utilisent les propriétés intrinsèques des couches minces de TCO. Les applications dites actives sont enclenchées principalement par un courant électrique. Par exemple, l'ITO est aussi utilisé dans le monde de l'automobile comme revêtement chauffant de rétroviseurs extérieurs par l'effet Joule.

Les oxydes métalliques sont utilisés dans le domaine des fenêtres électrochromiques. Ces films peuvent être de plusieurs types. Une fenêtre électrochromique est constituée de la superposition de plusieurs couches comprises entre deux plaques de verre. Deux couches de TCO y assurent les contacts électriques. Au centre, une solution d'électrolyte permet le passage des ions d'une électrode électrochromique à l'autre. Avec le passage d'un courant, la première couche électrochromique libère un ion qui se dirige vers l'autre couche par l'intermédiaire de l'électrolyte. Cet ion réagit avec la seconde couche électrochromique et le produit devient alors absorbant dans le domaine du visible. L'équipe de Granqvist [47].a

étudié l'ensemble oxyde de nickel NiO et trioxyde de tungstène WO₃. Un exemple de cellule est donné à la figure I.10.

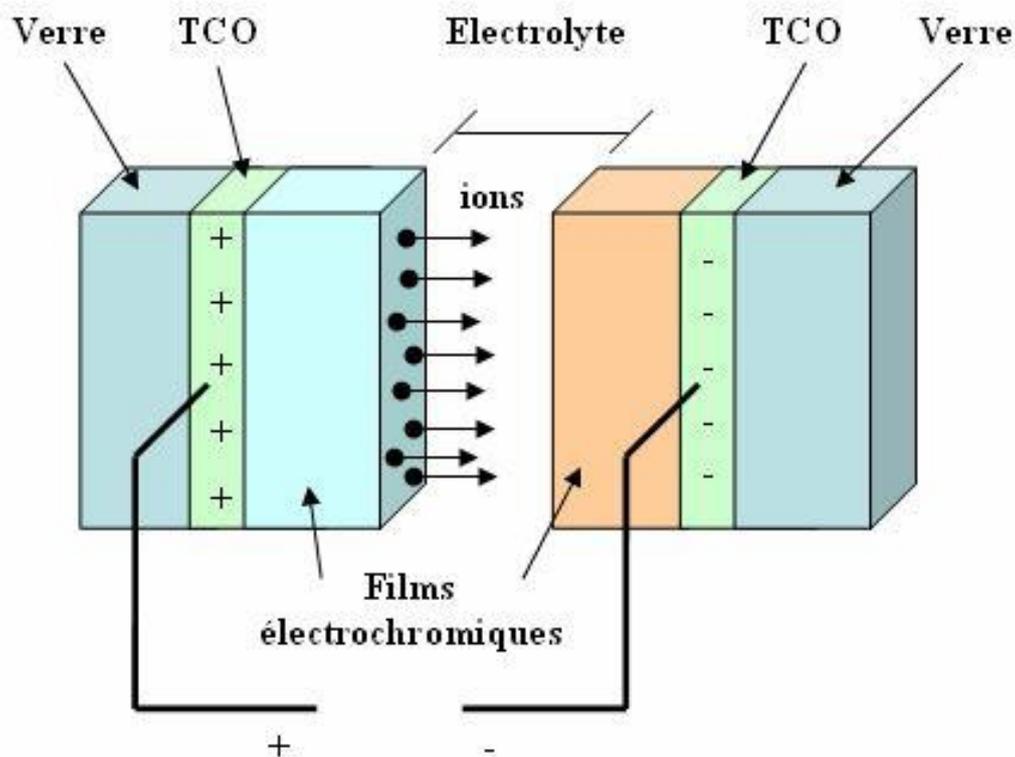


Figure I.10. Exemple d'une fenêtre électrochromique avec les différentes couches la composant [47].

1.6.4.4 Systèmes optoélectroniques

Des diodes électroluminescentes sont réalisées avec, entre autres, des couches de TCO. Par exemple, des LED sont fabriquées avec la jonction $n\text{-ZnO}/p\text{-GaN}$.

Grâce à l'émergence de TCO de type p , des systèmes basés sur des jonctions PN réalisées tout en TCO ont vu le jour. Ils ne sont qu'au stade expérimental mais la porte est ouverte pour l'électronique transparente.

Des jonctions PN ont été réalisées avec les TCO de type n communs tels que la jonction $p\text{-SrCu}_2\text{O}_2/n\text{-ZnO}$ pour construire une LED. L'oxyde de zinc, comme montré ci-

dessus, peut être un semi-conducteur de type p , par conséquent, des jonctions PN transparentes réalisées tout en ZnO sont envisageables. Avec un dopage à l'antimoine, le ZnO déposé par l'équipe de J.M. Bian [48] montre un caractère de type p qui a permis de réaliser une jonction PN et d'avoir une émission du proche UV et du visible. De nombreuses recherches sont menées sur p -ZnO pour des applications en tant que LED.

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.

Chapitre II

2 Chapitre II: Préparation des films de ZnO et techniques de caractérisation.

2.1 Elaboration des couches minces de ZnO par spray ultrasonique

La technique de Spray ultrasonique est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (les ultrasons) pour fractionner un écoulement continu d'un liquide en une multitude de petites gouttelettes (nuage) de tailles uniformes qui sortent du bec sous forme d'un jet.

Le schéma de principe du système de dépôt est montré sur la figure II.1.

Les pulvérisateurs destinés à fonctionner à des fréquences relativement faibles (quelques dizaines de KHz) consistent en deux éléments piézoélectriques, générateurs de vibrations mécaniques, fixés entre un support et un amplificateur d'amplitude des vibrations [49].

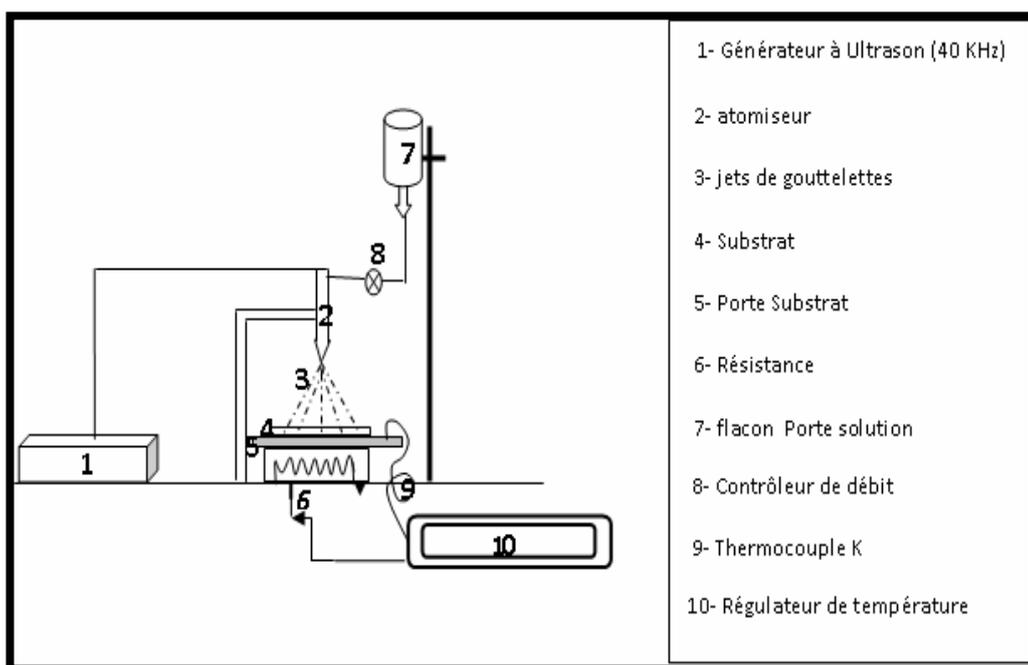


Figure II.1 : Schéma de principe du dispositif de déposition de couches Minces par la technique de Spray Ultrasonique.

La pulvérisation ultrasonique des liquides présente les propriétés suivantes :

- Distribution très étroite du diamètre des gouttelettes.
- Possibilité de contrôler le diamètre moyen des gouttelettes et le débit du liquide à pulvériser de manière indépendante.
- Possibilité de pulvériser de très petits débits;
- Grande facilité de transport des gouttelettes par un gaz porteur et modification aisée de la forme du jet des gouttelettes ainsi que de leur concentration suivant le flux de ce gaz.
- Très faible consommation d'énergie.

2.1.1 Montage expérimental de dépôt

Il s'agit d'un bâti réalisé au laboratoire des couches minces et interfaces de l'université de Constantine. Ce dernier est construit à partir de dispositifs simples de façon à réaliser des films homogènes d'oxyde de zinc. L'image du système de dépôt est présentée sur la figure II.2.

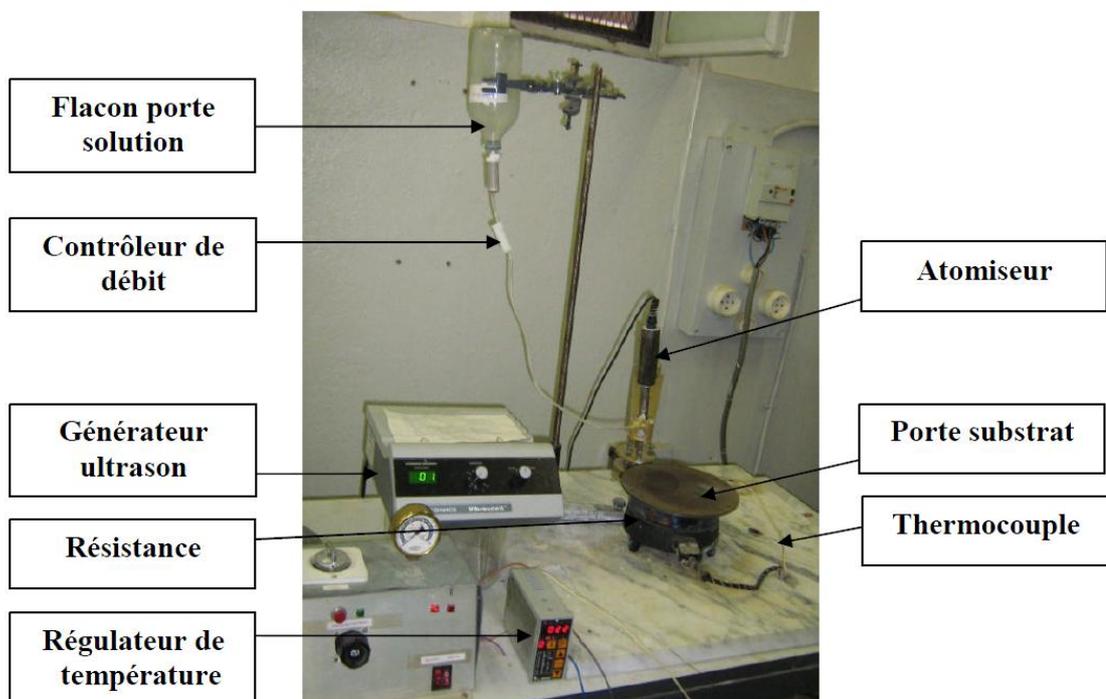


Figure II.2 : Dispositif complet de déposition des couches minces par la technique de Spray Ultrasonique.

Le montage comporte Les principaux éléments suivants:

- Un porte substrat : c'est un plateau en acier de diamètre 25cm, chauffé par effet joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température numérique qui est relié à un thermocouple de surface de type *NiCr/Ni*. La température de travail peut être fixée de la température ambiante jusqu'à 500°C.
- *Un flacon porte solution* : C'est un petit réservoir de la solution source qui alimente, par gravité, un atomiseur ultrasonique avec un faible débit qui peut être contrôlé.
- *Un générateur à ultrason d'une fréquence de 40 KHz*: Il permet de transformer la solution au niveau de l'atomiseur en un jet de gouttelettes très fines de 40 μm de diamètre moyen, placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.

Dans notre travail, nous avons utilisé comme solution source l'Acétate de Zinc ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), de grande pureté chimique.

2.1.2 Préparation des substrats

2.1.2.1 Choix du substrat de dépôt

Les couches de ZnO étudiées sont déposées sur des substrats en verre (slide glass). Ce sont des lames de verre rectangulaires de 1mm d'épaisseur et de surface égale à $1.5 \times 2 \text{cm}^2$, découpés par un stylo à pointe en diamant.

Le choix du verre comme substrat de dépôt a été adopté, d'une part; en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO. En effet, Les coefficients moyens sont : $\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_{\text{ZnO}} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [50], ceci permet de minimiser les contraintes à l'interface couche- substrat. D'autre pat, pour leur transparence qui s'adapte à la caractérisation optique des films dans la gamme explorée c'est-à-dire dans le domaine du visible et aussi pour des raisons économiques.

2.1.2.2 Nettoyage des substrats

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

Pour effectuer une étude opto-électrique de nos couches déposées sur du verre, nous devons obtenir un dépôt de couches minces ZnO propre; pour cela, il est indispensable d'accomplir un bon nettoyage des substrats, ce qui paraît cruciale, car les caractéristiques électriques et optiques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

Le procédé de nettoyage de la surface des substrats comporte les étapes suivantes :

- Dégraissage dans un bain de trichloréthylène pendant 5min.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 15min.
- Nettoyage par ultrasons pendant 10 minutes dans un bécher rempli de méthanol pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat.
- Séchage.

Les substrats réactifs à l'air " cas du silicium" doivent préalablement être décapés par voie chimique dans un bain d'acide fluorhydrique, afin d'éliminer la couche d'oxyde ainsi produite. Cette opération doit être réalisée juste avant le dépôt afin d'éviter la formation d'oxyde durant le stockage du substrat.

2.1.3 Préparation des solutions

L'objectif de ce travail est d'élaborer en premier lieu, des couches minces par la voie de spray préconisée. Pour réaliser ces couches à base de Zn, nous avons utilisé le précurseur suivant :

Acétate de Zinc ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$), comme matériau source que nous avons dissous dans du méthanol avec une concentration de (0,1 mole/l). En plus des couches minces de ZnO, purs, nous avons préparé plusieurs séries de couches constituées par ZnO dopé au cobalt

(l'acétate de cobalt ($C_4H_6O_4Co.4H_2O$), fournissant le matériau dopant). Pour les taux de dopages suivants : 2, 4 et 6% at. Co.

2.1.4 Conditions expérimentales

Trois séries de couches minces correspondant aux températures de dépôts respectives: $T_{sub} = 300, 350$ et 400 °C, sont préparées dans les conditions expérimentales suivantes :

Temps de dépôt : $t=10$ min, distance injecteur substrat : $d = 4$ cm, Fréquence ultrasonique (F.U.S) = 30 KHz.

Les conditions expérimentales d'élaboration des couches de ZnO sont résumées dans le tableau II.1.

Tableau.II. 1 : Tableau récapitulatif des 3 séries de dépôt.

Solution Acétate de Zinc ($C_4H_6O_4Zn.2H_2O$) (0.1M)	Dopage (% at.)	Temps de dépôt (min)	Température du substrat (°C)		
			série		
			1	2	3
Non dopée	0	10	300	350	400
Dopée au Co. Source ($C_4H_6O_4Co$.4H ₂ O)	2	10	300	350	400
	4	10	300	350	400
	6	10	300	350	400

2.1.5 Déposition des couches ZnO

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions selon le tableau II.1. L'opération expérimentale se présente en plusieurs étapes :

On place le porte substrat au dessus d'une résistance électrique dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température. Pour éviter le choc thermique des substrats, le porte substrat est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température fixée choisie pour les dépôts. Lorsque cette dernière est atteinte, on fixe le débit de la solution, la fréquence de l'onde sonore et le type de pulsation. Dans notre travail nous avons utilisé des pulsations continues.

Des gouttelettes très fines de la solution sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque, par pyrolyse, l'activation de la réaction chimique entre les composés, le dissolvant et les produits volatiles s'évaporent en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince.

En fin du processus de dépôt, effectué dans un temps fixe de 10 minutes, on arrête le chauffage et on laisse les échantillons refroidir lentement au dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermiques qui risquent de casser le verre. Ensuite, on récupère les échantillons pour effectuer les caractérisations nécessaires.

2.1.6 Paramètres de déposition

La méthode spray ultrasonique est un processus de dépôt qui dépend des diverses conditions telles que, les propriétés du précurseur, la concentration de la solution, la distance entre le bec et le substrat, le temps de dépôts, la fréquence du générateur ultrasonique et la température du substrat. Ces paramètres expérimentaux qui sont modulables peuvent influencer la cinétique de croissance des couches, donc leurs propriétés. Néanmoins, la température et le temps de dépôt restent les principaux paramètres influant sur la qualité de la couche. Dans cette technique, la variation des concentrations de la solution peut être employée pour contrôler, facilement, la taille moyenne des gouttelettes pulvérisées. Le contrôle du débit, permet d'uniformiser le flux de matière qui arrive sur la surface du substrat [13].

Par ailleurs, il est important de noter que les paramètres principaux qui commandent la conductivité du matériau sont le dopage et la température du substrat, C'est pourquoi nous avons choisi de faire varier la température du substrat entre 300 et 400°C, intervalle optimal préconisée par des travaux ultérieurs [51]. Le paramètre dopage qui constitue l'objet de notre

travail a été aussi exploré selon, la concentration du dopant dans la solution afin d'obtenir des couches ZnO suffisamment transparentes et conductrices.

2.2 Méthodes de caractérisation des films ZnO

Dans ce travail, l'objectif visé est l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques de nos dépôts de ZnO réalisés sur des substrats en verre, par spray Ultrasonique. Il paraît donc nécessaire d'effectuer des investigations sur les facteurs influençant le dépôt obtenu par cette technique ; tels que : La température de dépôt, le temps de dépôt, la distance bec-échantillon... etc. En ce qui nous concerne, il s'agit de la température du dépôt et du taux de dopage. C'est dans ce contexte que nos couches ont été analysées par différentes techniques de caractérisation.

Pour caractériser les films minces de ZnO, plusieurs techniques sont utilisées, Parmi lesquelles, nous citons :

- La diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale et l'évaluation des contraintes.
- La spectroscopie UV-visible pour la mesure de la transmittance dans la gamme de longueur d'onde [200-800] nm et d'en déduire la valeur du gap optique.
- La microscopie à force atomique (AFM).
- La technique des deux pointes pour les mesures électriques [I(V), ρ et σ].

Nous présentons, en détail, ces différentes techniques de caractérisation.

2.2.1 Mesure de l'épaisseur

2.2.1.1 Méthode des franges d'interférences

On peut mesurer l'épaisseur d'un échantillon par la méthode des franges d'interférences. Cette technique repose sur la connaissance des interfranges dans les spectres de transmission dans le visible et proche infrarouge [52].

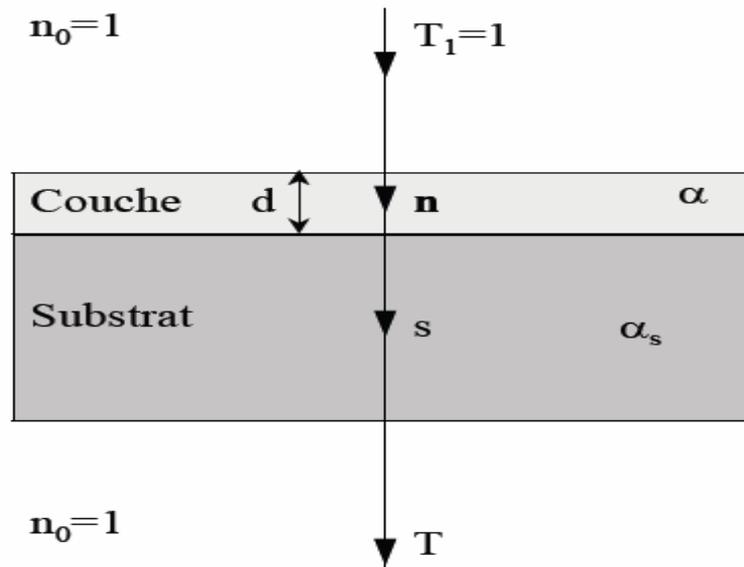


Figure II.3 : système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.

Les mesures et les techniques d'analyse sont comme il suit.

Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont indiquées dans la figure II.3 ci-dessus.

Le substrat transparent dont l'épaisseur est très supérieure à celle d de la couche, a un indice de réfraction s et un coefficient d'absorption $\alpha_s = 0$. L'indice de l'air est $n_0 = 1$, T est la transmission, α est le coefficient d'absorption du film, n et s sont les indices de réfraction du film et du substrat respectivement. Si l'épaisseur d est uniforme, les phénomènes d'interférences donnent lieu à un spectre en transmission avec ondulations tels que celui présenté sur la figure II.4.

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

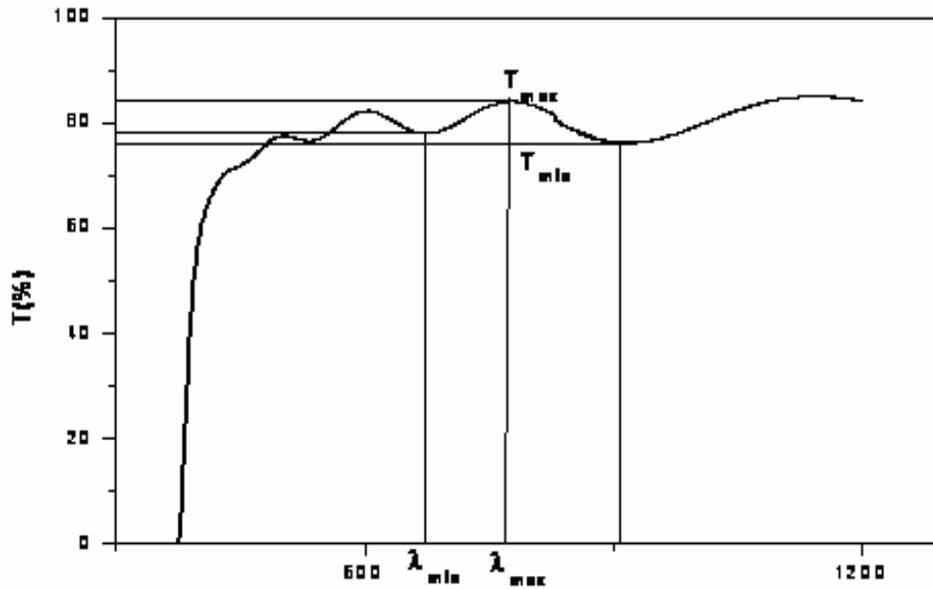


Figure II.4: Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur.

Soient n_1 et n_2 les indices de réfraction de la couche pour deux maximums adjacents correspondant aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 . L'épaisseur de la couche est donnée par

$$d = \lambda_1 \lambda_2 / 2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1) \quad (\text{II.1})$$

Où : n_1 et n_2 sont tirés de la relation:

$$n_{1,2} = [N + (N^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (\text{II.2})$$

S : indice de réfraction du substrat.

et N peut être calculé par la relation:

$$N = 2S \cdot \left[\frac{(T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m} \right] + \left(\frac{S^2 + 1}{2} \right) \quad (\text{II.3})$$

T_M : Transmittance maximale.

T_m : Transmittance minimale.

Dans notre cas, nous avons utilisé un substrat en verre qui a un indice de réfraction $S=1.45$. Comme règle générale, les deux derniers extremums du spectre ne doivent pas être utilisés pour le calcul de n et donc de d .

L'indice de réfraction des différents échantillons a été déterminé tout d'abord à partir de la valeur du gap optique, en utilisant la relation suivante [53]:

$$n^2 = \frac{3}{\sqrt{\frac{E_g}{20}}} - 2 \quad (\text{II.4})$$

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

2.2.1.2 Ellipsométrie

L'ellipsométrie (figure II.5) est une technique d'analyse optique qui repose sur l'interaction d'un faisceau laser avec la surface de l'échantillon. L'appareil est constitué d'une source de laser (He-Ne ; $\lambda=6328\text{\AA}$), d'un polariseur, d'un analyseur, un compensateur, un filtre et un détecteur. On peut fixer l'angle d'incidence du faisceau laser à 30,50, ou 70°. Une fois l'appareil est mis en marche, on fixe les bras du polariseur et de l'analyseur sur l'angle 70°, puis on déplace l'échantillon pour que le rayon réfléchi soit bien centré sur l'orifice de l'analyseur, on manœuvre les tambours du polariseur et de l'analyseur pour avoir une extinction maximale du rayon réfléchi au niveau du détecteur, et on relève les azimuts de l'appareil, un logiciel (ELIPSO-AUTOST) est utilisé pour calculer l'épaisseur de la couche et son indice de réfraction [54].

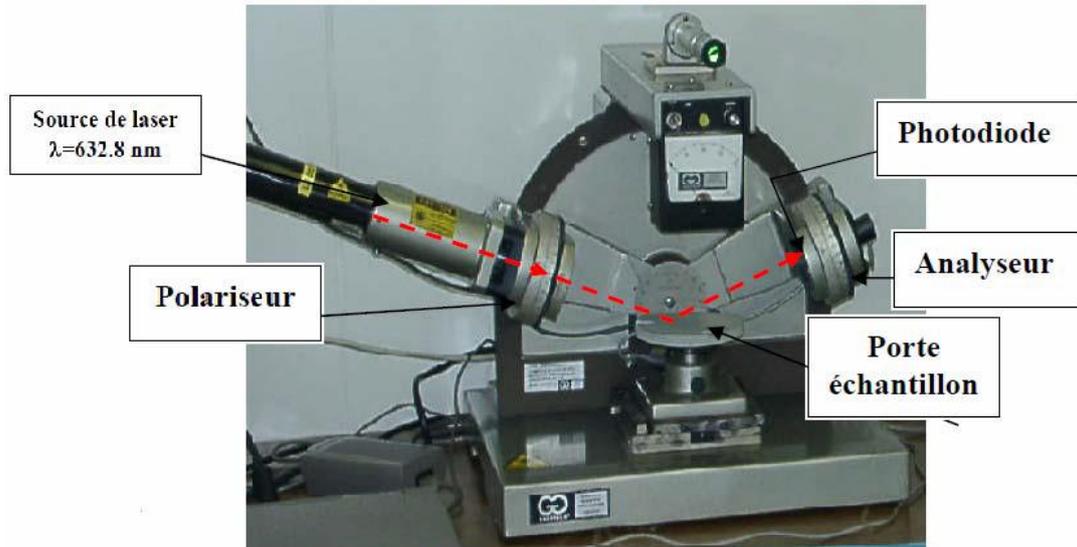


Figure II.5 : Ellipsomètre de type Controlab (He-Ne $\lambda=6328\text{\AA}$).

2.2.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La technique de diffraction des rayons X permet de déterminer principalement la structure Cristalline, les directions de croissance cristallographiques des couches déposées, de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état des contraintes internes exercées sur les films.

2.2.2.1 Principe de l'analyse

Le principe de l'analyse repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Figure II.6.a). La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2 d_{(hkl)} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{II.5})$$

avec :

$d(hkl)$: Distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : Ordre de la réfraction.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

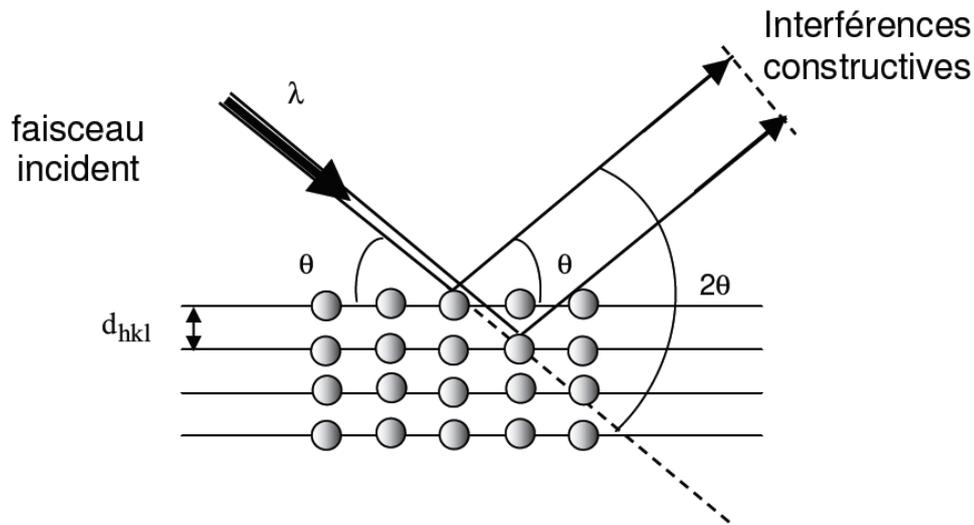


Figure II.6.a : Schéma de diffraction de Bragg [55].

Le diffractogramme ou spectre DRX est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct. Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances interréticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de maille.

Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données. Les fiches sont données pour des échantillons massifs polycristallins (assemblée de microcristaux d'orientations aléatoires). La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

Nos spectres de DRX sont effectués à l'aide d'un goniomètre Θ - 2Θ (BRUKER – AXS type D8) et en utilisant pour la radiation X la raie K_{α} d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{Cu K\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$). Les conditions initiales utilisées dans le diffractomètre pour caractériser nos échantillons sont :

$$2\theta_{hkl} \text{ de } 20^{\circ} \text{ à } 70^{\circ}, V= 30 \text{ KV}, I= 25 \text{ mA et le pas est } 0,003 (^{\circ}/S).$$

Le schéma de l'appareillage est présenté sur la figure II.6.b.



Figure II.6.b : diffractomètre de marque BRUKER - AXS type D8.

Le spectre de diffraction des rayons-X (XRD) d'une poudre de ZnO stœchiométrique standard, selon la table ASTM 36-1451, est présenté sur la Figure. II.6.c [56]. Ce spectre de diffraction X propre au composé ZnO constitue une référence pour l'identification des pics de diffraction enregistrés sur les échantillons ZnO soumis à l'étude.

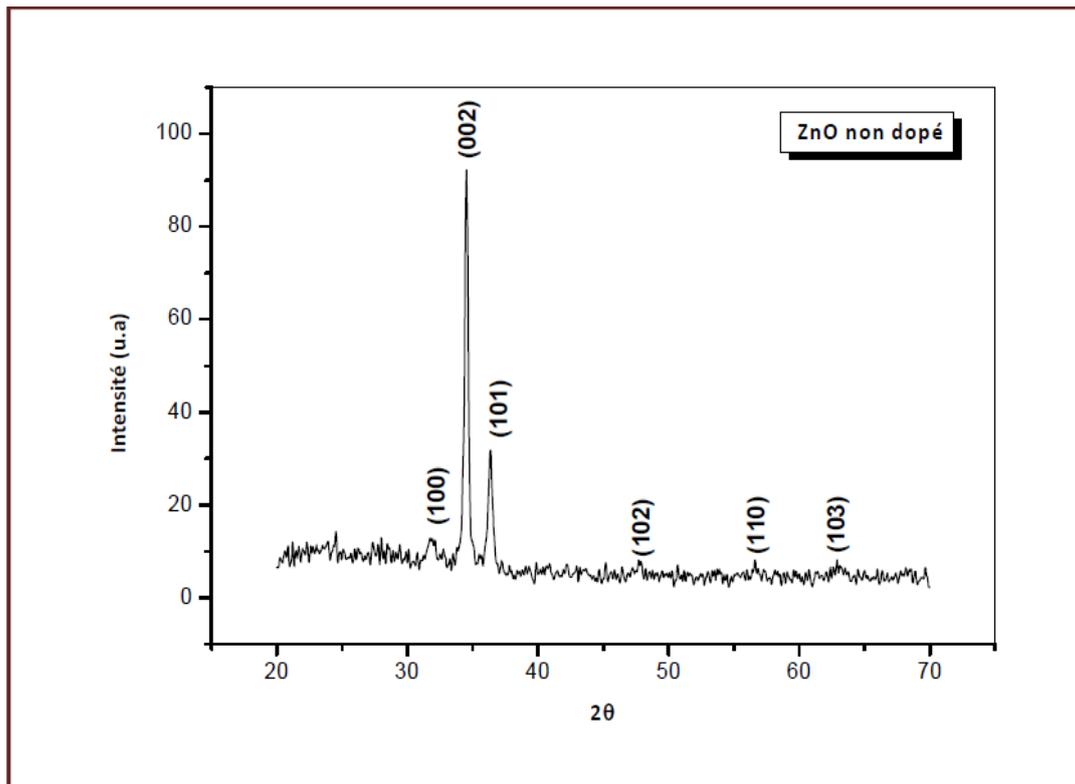


Figure. II.6.c. Spectre de diffraction des rayons-X (XRD) de couche mince de ZnO.

2.2.2.2 Détermination de la taille des cristallites

A partir des spectres de diffraction, nous avons calculé la taille des cristallites des phases de dépôts en utilisant la formule de Scherrer [57] donnée par la relation :

$$D = \frac{(0,9 \cdot \lambda)}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{II.6})$$

où :

D : est la taille moyenne des cristallites ([D] = nm).

β : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle 2θ (figure

II.6.d); en anglais FWHM (Full width half maximum).

θ : est l'angle de diffraction en degrés.

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X (Å).

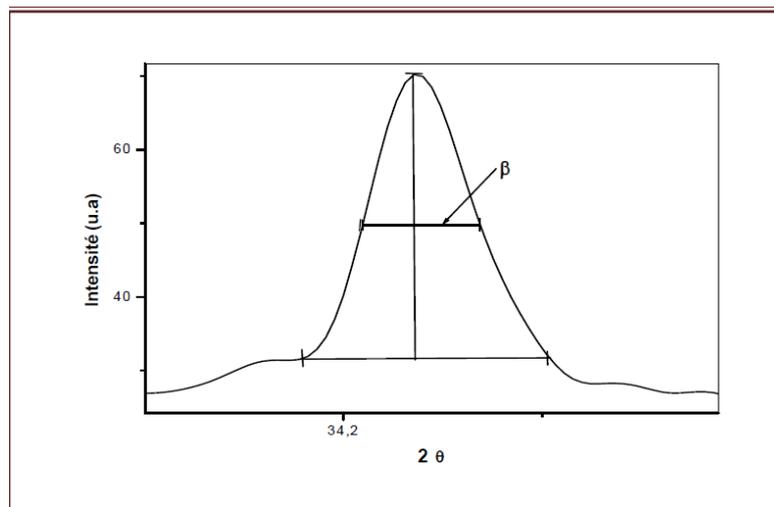


Figure II.6.d: Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

Plusieurs paramètres peuvent affecter de manière considérable la largeur des pics de diffraction. La contrainte est l'un de ces paramètres.

2.2.2.3 Détermination des contraintes

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

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad (\text{II.7})$$

a et c étant les paramètres de maille.

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

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

Les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [58]:

$$\sigma = \left(2C_{13} - \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33}^{\text{couche}}}{C_{13}} \right) e_{zz}, \quad (\text{II.8})$$

Avec

$$C_{33}^{\text{couche}} = \frac{0,99 C_{33}^{\text{cristal}}}{(1 - e_{zz})^4} \quad \text{et} \quad e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0}, \quad (\text{II.9})$$

Où :

C_{ij} sont les constantes élastiques de ZnO données par les valeurs suivantes :

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

2.2.3 Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique est une technique appartenant à la famille des microscopes à balayage de pointe (Scanning Probe Microscopy: SPM), ou plus couramment dit de champ proche. Ils ont tous en commun d'être basés sur des interactions entre une pointe et une surface, un système de détection du mouvement de la pointe et d'utiliser un moteur piézo-électrique qui assure à la fois le balayage de la surface (XY) et permet surtout un asservissement vertical (Z) de cette pointe.

L'AFM est donc une sonde d'analyse locale qui a vu le jour en 1986 par binning et al [59]. Elle permet d'obtenir des images en 3D de la topographie de surface avec une très haute résolution latérale et verticale à l'échelle nanométrique. La technique présente des atouts majeurs avec sa capacité à fonctionner dans l'air, sous vide, en milieu liquide et sur tous types de surface isolante, conductrice, molle, etc.).

Les interactions pointe-surface sont essentiellement de 2 types :

- les forces d'attraction de type Van der Waals qui représentent une interaction entre deux particules (i,j) à des distances inter atomiques.
- les forces de répulsion qui expriment la répulsion électrostatique quand les nuages électroniques s'interpénètrent.

L'AFM peut travailler suivant deux modes différents. A très courte distance, l'appareil fonctionne en mode contact. La pointe "touche" la surface comme dans un profilomètre. Ce mode est rapide, facile à utiliser et est souvent couplé à des mesures de friction ou 'adhérence (courbe de force). A plus longues distances, on privilégie le mode contact intermittent (mode tapping). La pointe oscille au dessus de la surface en tapotant cette dernière à chaque période. A force d'interaction maintenue constante par exemple (hauteur variable), il est possible de retrouver la topographie de l'échantillon.

La figure II.7 montre le schéma de principe de l'AFM. L'échantillon est fixé sur un dispositif composé de céramiques piézoélectriques permettant des déplacements dans les trois directions de l'espace XYZ avec une précision de l'ordre du dixième d'angström.

La sonde de l'AFM est une pointe ultrafine, normalement de dimension atomique, intégrée à l'extrémité d'un micro-levier flexible (cantilever) et sensible à des forces plus faibles que les forces interatomiques. Les déflexions du micro-levier résultant des variations de force entre la pointe et l'échantillon lors du balayage sont mesurées le plus souvent par une détection optique. Un faisceau laser est focalisé sur le micro-levier puis réfléchi dans une photodiode coupée en deux ou quatre quadrants. Le signal différentiel donne la déformation du levier et donc la force d'interaction, connaissant la constante de raideur du micro-levier.

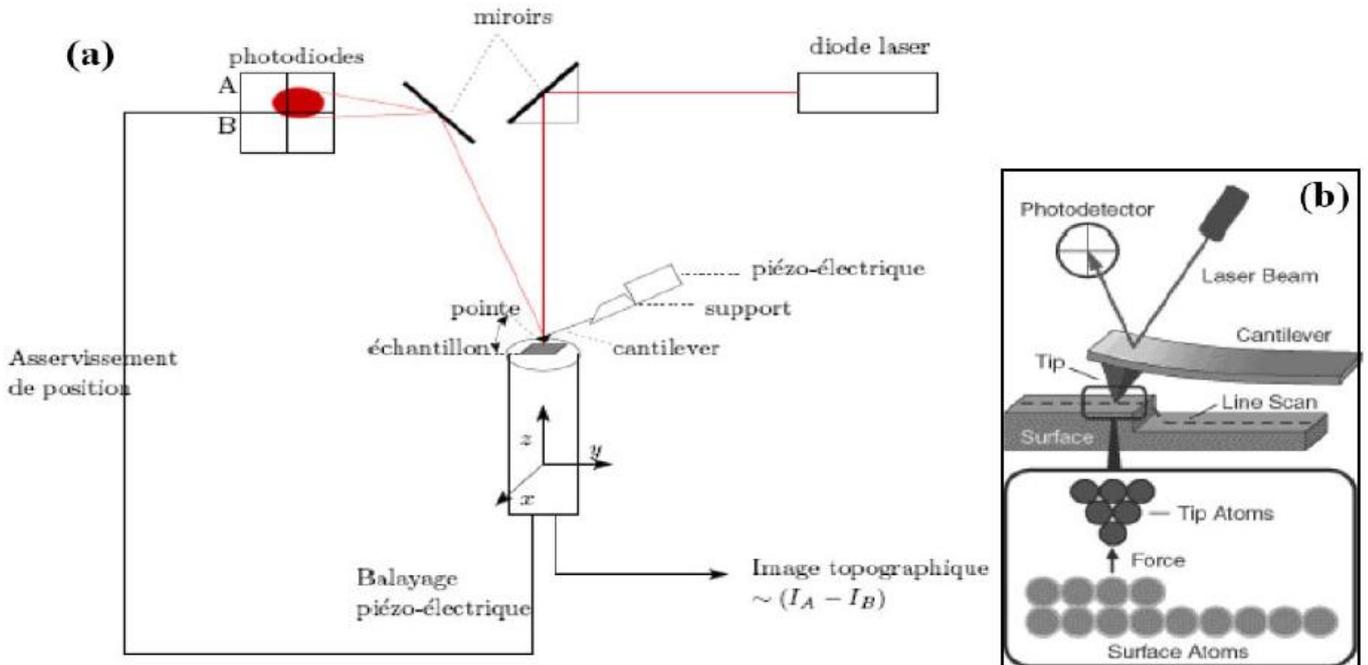


Figure II.7. Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM) (a).

Détail de la zone d'interaction pointe-échantillon (b).

Dans le mode de fonctionnement standard (en mode contact), la force est maintenue constante durant le balayage (XY) à l'aide d'une boucle de régulation qui ajuste la position Z de l'échantillon. La force mesurée F_m est comparée à une force de référence F_c . Un correcteur électronique permet d'annuler l'écart $\Delta F = F_m - F_c$, en modifiant la position Z de l'échantillon pour maintenir la force d'interaction désirée. La mesure de la position de l'échantillon selon l'altitude Z en fonction des coordonnées XY permet de reconstituer la topographie de la surface étudiée.

2.2.4 Caractérisation optique

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques, d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques. Elles exigent seulement un substrat transparent dans la gamme de longueur d'onde à explorer.

2.2.5 Spectroscopie UV-Visible

2.2.5.1 Mesure des propriétés optiques

L'oxyde de Zinc présente des propriétés optiques intéressantes pour plusieurs applications, en particulier pour les revêtements photoprotecteurs. La caractérisation optique consiste donc à la détermination de ses principales grandeurs optiques : l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption, le coefficient d'extinction et le gap optique. Cette étude portera sur plusieurs dépôts et considérera l'influence de la température et de la teneur en dopant sur ces propriétés optiques.

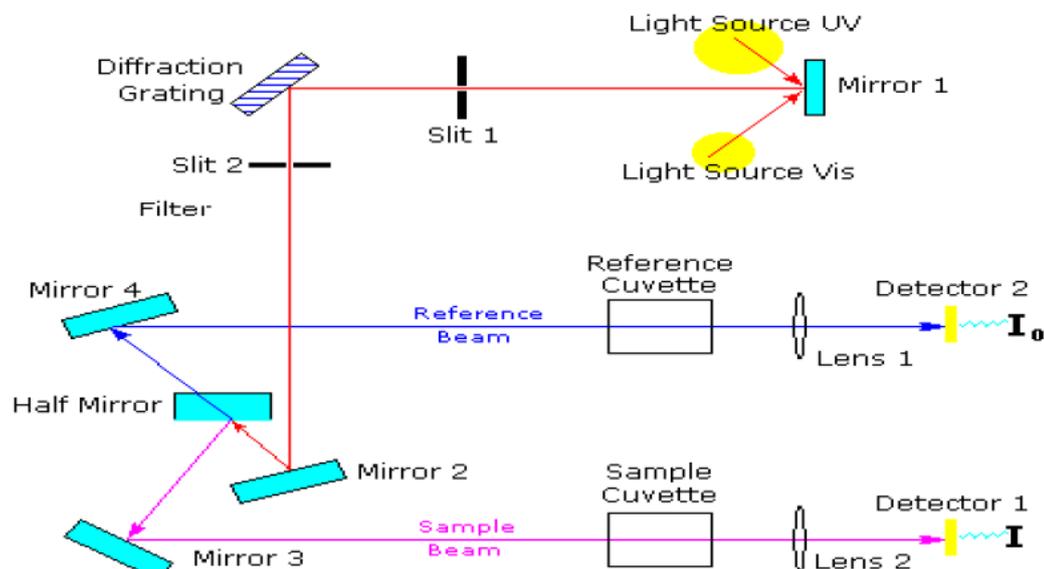


Figure II.8.a : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

Nous avons utilisé la méthode de Swanepoel [60] qui permet la détermination des constantes optiques à partir des données du spectre de transmission dans le domaine de l'ultraviolet et du visible. Pour cela, nous avons réalisé les mesures à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis de type (UV-3101 PC-SHIMADZU) à double faisceaux, l'un pour la référence (le verre : transparent à la lumière dans le domaine spectral utilisé), l'autre pour l'échantillon (le verre + la couche mince de ZnO); dont le schéma de principe est donné sur la

figure II.8.a ci dessus. La gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde $\lambda = 200$ à 800 nm avec une résolution de 5 nm .

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

Sur la figure II.8.b, nous avons rapporté une allure typique d'un spectre obtenu d'une couche mince de ZnO déposé par spray.

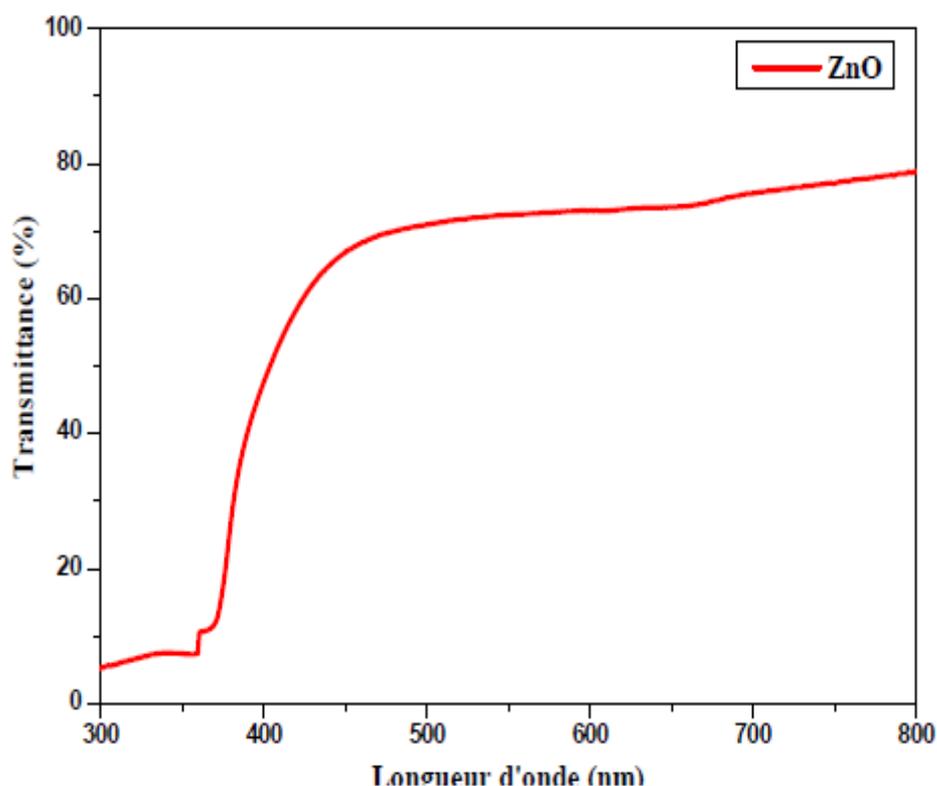


Figure II.8.b: Spectre typique de transmittance d'une couche mince de ZnO déposée par spray ultrasonique.

La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 nm , correspond au seuil de l'énergie d'absorption du film TCO due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction.

2.2.5.1.1 Détermination du coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α et le coefficient d'extinction k du matériau qui la constitue, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement; la loi de Beer [61].

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.10})$$

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad \text{et} \quad k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (\text{II.11})$$

où d est l'épaisseur du revêtement et T la transmittance.

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

2.2.5.1.2 Détermination de la largeur de la bande interdite

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du TCO, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [62]:

$$(\alpha h\nu) = A[h\nu - E_g]^{1/2} \quad (\text{II.12})$$

A : constant.

E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$ [eV] : l'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ (sachant que $h\nu \text{ (eV)} = (hc/\lambda) = 12400/\lambda \text{ (\AA)}$ et que l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g , (Figure II.8.c).

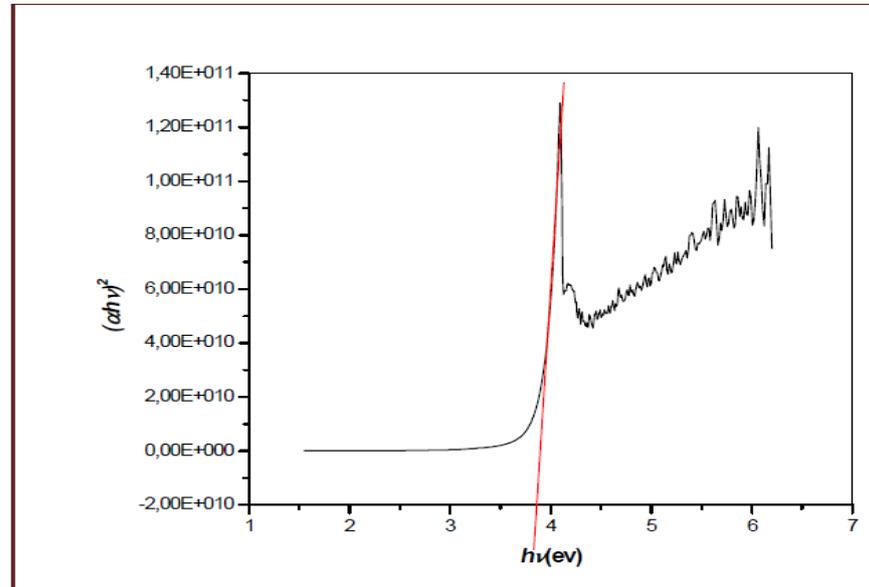


Figure II.8.c : Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de ZnO.

Notons que la valeur du gap optique et l'indice de réfraction de la couche mince sont liés par la relation suivante [63]:

$$n^2 = \frac{3}{\sqrt{\frac{E_g}{20}}} - 2 \quad (\text{II.13})$$

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

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [64]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{II.14})$$

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ (fig. II.8.d), on peut accéder à la détermination de la valeur de E_{00} :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \quad (\text{II.15})$$

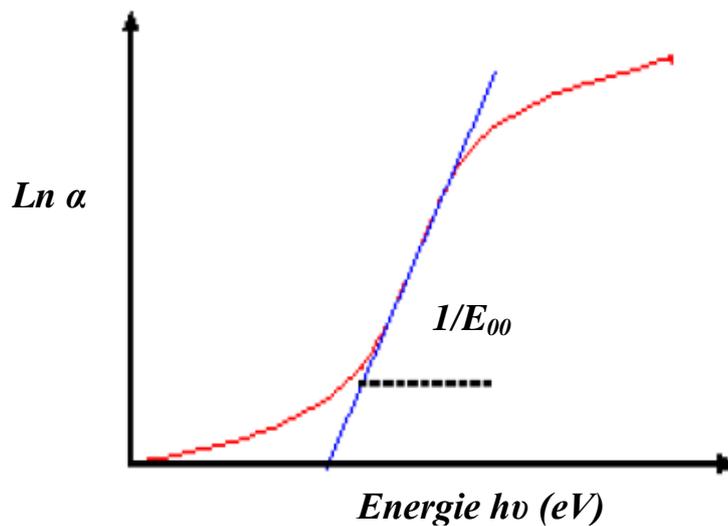


Figure II.8.d : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de ZnO.

2.2.6 Caractérisation électrique

Les propriétés électriques des couches minces de ZnO dopé et non dopé sont d'un intérêt considérable dans plusieurs applications industrielles telles que les cellules solaires et les écrans plats. Parmi ces propriétés la conductivité électrique est une grandeur d'importance capitale.

2.2.6.1 Technique des deux pointes

La caractérisation électrique de la couche intrinsèque, nécessite dans le cas le plus simple, deux électrodes métalliques entre lesquelles un champ électrique externe oriente les porteurs vers une direction bien déterminée. Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. Ces dernières, dans un même plan, donnent une structure appelée coplanaire; sur un substrat en verre, nous avons déposé par pulvérisation (Edward sputter coter S 150B) deux électrodes métalliques en or séparées par une distance inter électrodes valant 2mm (figure II.9 (a, b)). Une tension variable (V) appliquée sur l'échantillon créant ainsi un courant (I) mesuré à l'aide d'un pico-ampèremètre qui permet de mesurer des faibles courants.

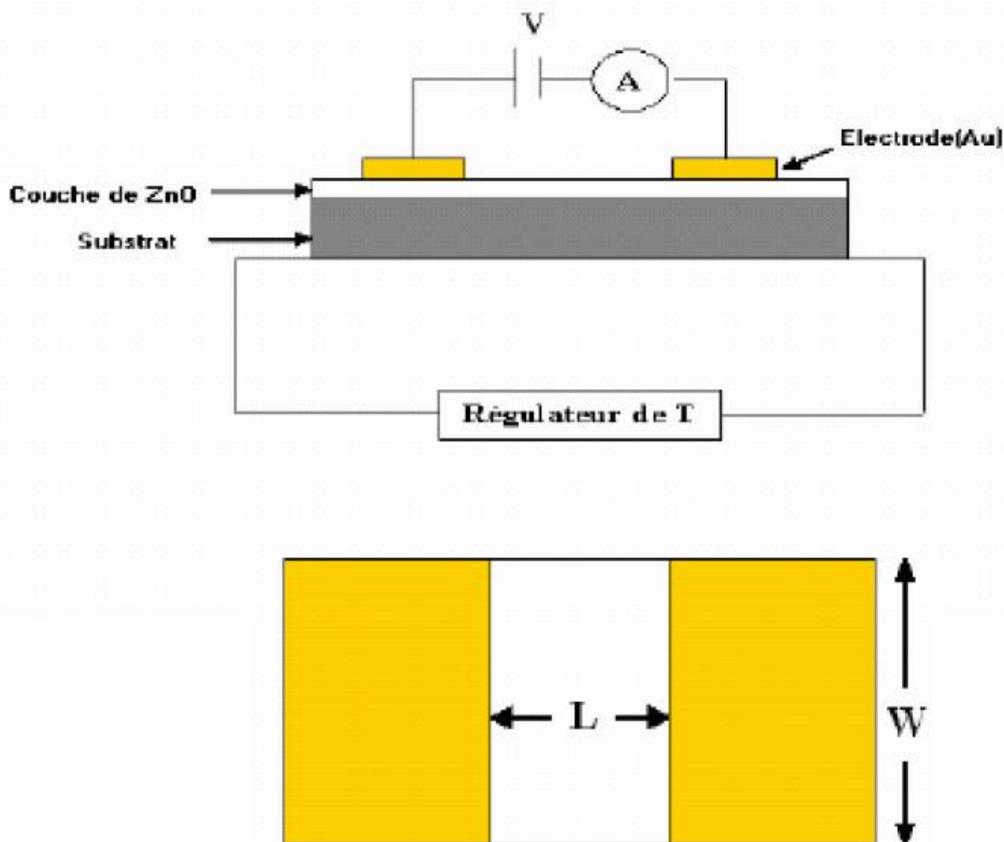


Figure II.9.a: principe de mesure électrique par la technique des deux pointes.

2.2.6.1.1 Mesure de la résistivité électrique

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension ($I = f(V)$). En variant la tension de polarisation de 0 – 20 V le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un pico-ampèremètre (KEITHLEY 617). La mesure de la pente de la caractéristique courant- tension conduit à la valeur de résistance, à partir de la loi d'ohm :

$$V = R \cdot I \quad (\text{II.16})$$

Cette loi représente une variation linéaire entre le courant et la tension (contact ohmique). Tenant compte de la géométrie (distance inter-électrodes L , l'épaisseur d et la section de la couche conductrice S), La résistivité ρ est reliée à ces paramètres par la relation suivante:

$$\rho = R \left(\frac{S}{L} \right) = R \left(\frac{w \cdot d}{L} \right) \quad (\text{II.17})$$

ρ : la résistivité électrique du film.

R : la résistance.

w : la largeur de l'électrode

d : épaisseur du film à caractériser

L : distance entre les deux électrodes

S : la section de la couche conductrice.

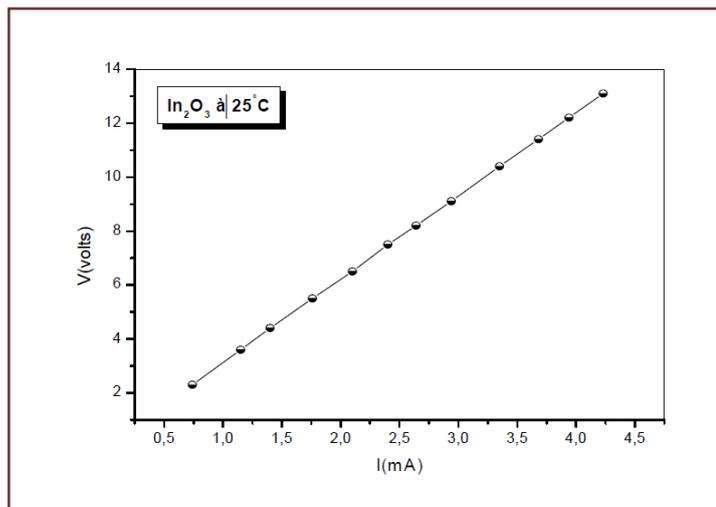


Figure. II.9.b : Exemple d'une caractéristique courant-tension, pour la détermination de la résistance électrique du film.

Chapitre III

3 Chapitre III : Résultats et discussions

Résultats et discussions

Dans ce chapitre nous allons pouvoir présenter et commenter les résultats issus des dépôts réalisés dans le bâti de spray. Tous les outils nécessaires pour cette étude en particulier les diverses techniques de caractérisation utilisées ont vu leur principe général et leur description préalablement rapportés, d'une manière détaillée.

Nous avons donc fabriqué des couches minces d'oxyde de Zinc élaborées par la technique spray pyrolytique au moyen du procédé dit «ultrasonique ». Dans ce qui suit, nous allons considérer un certain nombre de propriétés des couches minces afin de pouvoir étudier l'influence du dopant désigné, en l'occurrence, l'élément cobalt, sur les propriétés structurales et optiques des couches minces élaborées.

Dans un premier temps, nous avons préféré commencer par exposer et commenter les résultats obtenus pour les couches minces non-dopées, qui vont automatiquement nous servir de références. Puis dans un second temps, nous discuterons de ceux dopées qui permettront à leur tour, d'apprécier l'effet de l'ajout du cobalt sur les propriétés de ces couches minces.

De même, l'impact de la température du substrat sur les différentes propriétés de nos dépôts fait l'objet de cette partie. Ceci a été commode grâce aux diverses températures de substrats utilisées.

3.1 analyse par diffraction des rayons X

3.1.1 Caractérisation structurale

3.1.1.1 Couches minces d'oxyde de Zinc non-dopé

L'un des paramètres dominants dans les méthodes de dépôt de couches minces telles que la CVD, est la température du substrat. Il est donc important d'étudier l'influence de cette température sur les différentes propriétés du dépôt.

Les Figures III (B, C et D) montrent respectivement les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons, formés d'une couche préparés sur lames de verre, non dopé à des températures égales à 300, 350 et 400°C.

L'ensemble de ces diagrammes exhibe au moins trois réflexions (100), (002) et (101) avec des intensités variables. Conformément aux données relevées sur le fichier JCPDS (Fig. II.6c) relatif à ce composé, ces trois réflexions confirment la structure hexagonale würtzite de nos échantillons.

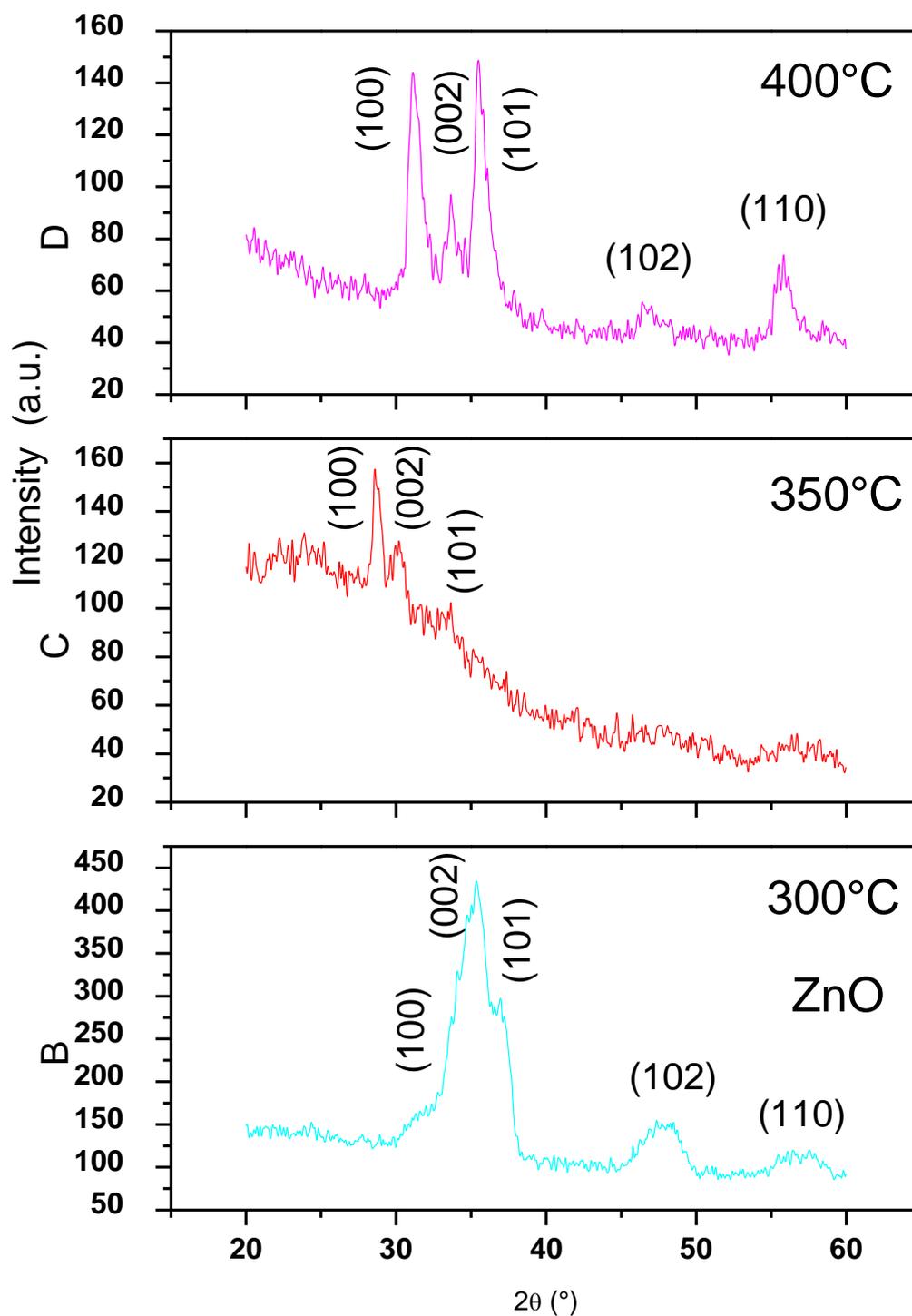


Figure III. 1 Spectres de diffraction des rayons X (θ - 2θ) des couches minces de ZnO non dopé déposées sur un substrat de verre à différentes températures: B) 300°C, C) 350°C et D) 400°C.

Sur ces mêmes figures nous pouvons suivre l'évolution de l'intensité des réflexions du ZnO non dopé en fonction de la température. Il apparaît de toute évidence que pour des températures croissantes de 300 à 400°C, l'intensité du pic (002) diminue jusqu'à une valeur minimale qu'elle prend à 400°C (Fig.III.1. D).

Il est important de remarquer que, pour ZnO non dopé, déposé à la température de 300°C (fig.III.1. B), il se trouve que la raie de diffraction la plus intense ($2\theta \sim 35^\circ$) du spectre DRX est associée au plan (002), ce qui dénote une certaine orientation suivant l'axe c de la structure hexagonale würtzite. On remarque aussi qu'à la température de 400°C (fig.III.1. D), il y a émergence des deux autres raies (100) et (101). Il est permis de constater que nous assistons là à un phénomène de séparation des raies. Ceci signifie particulièrement, qu'à cette température, la croissance se fait plutôt de manière tridimensionnelle.

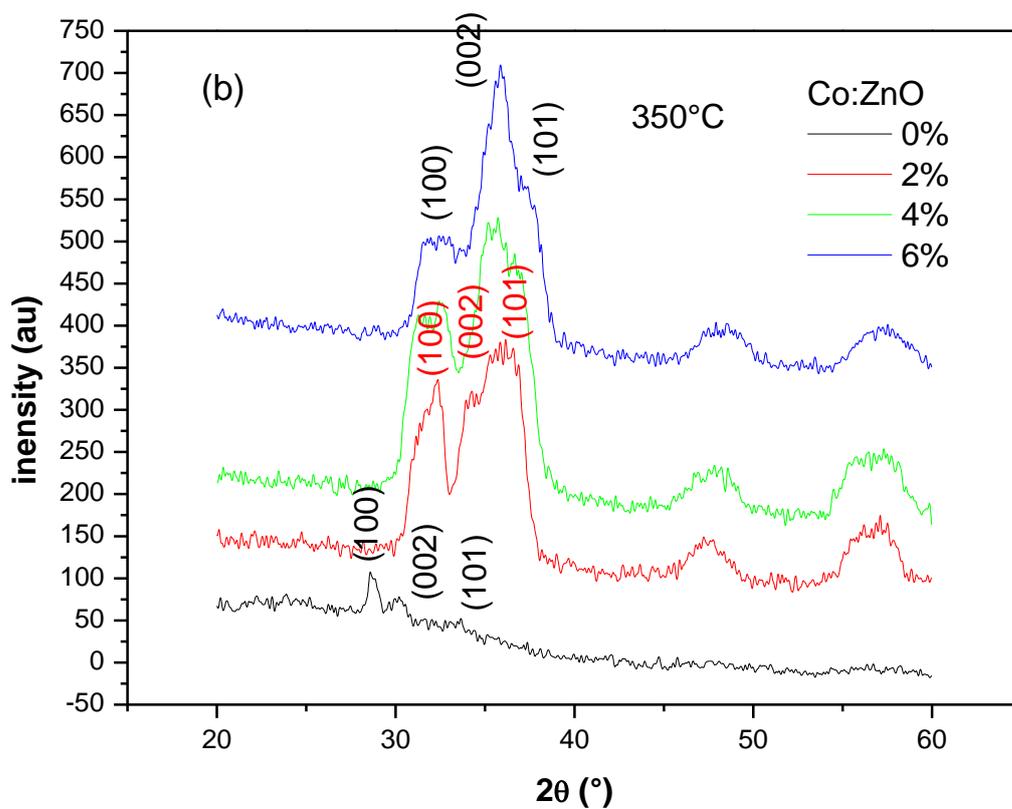
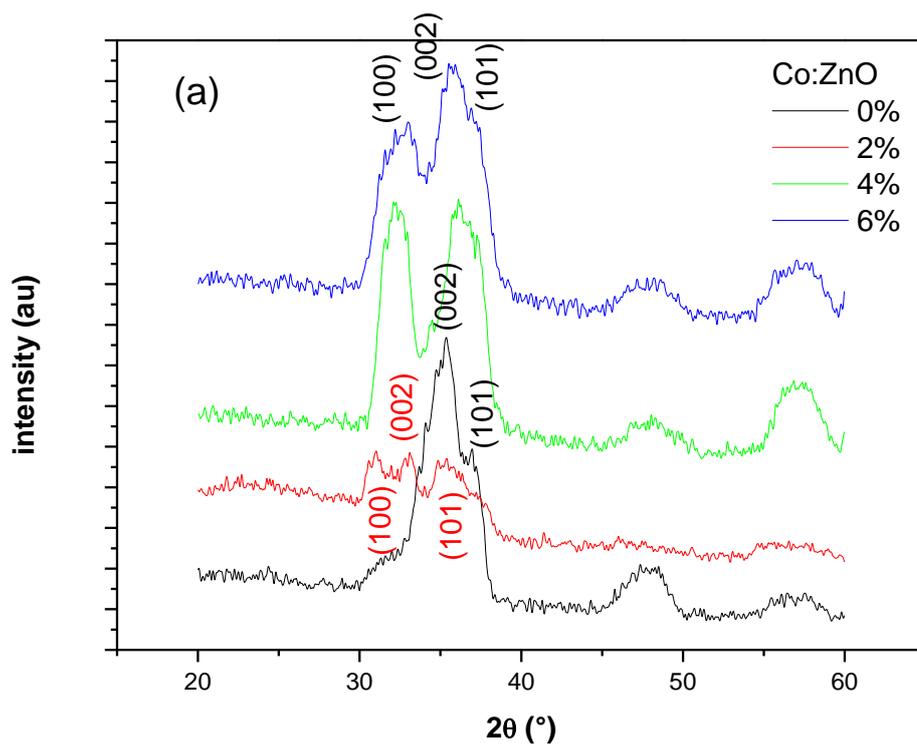
Par ailleurs, l'intensité prend sa valeur la plus importante à 300°C indiquant par là qu'à cette température les films sont bien cristallisés. Nous pouvons donc dire que les couches minces de ZnO non dopé de meilleure qualité cristalline sont obtenues pour une température de substrat égale à 300°C.

3.1.1.2 Couches mince d'oxyde de zinc dopé au cobalt

Le dopage au cobalt est envisagé afin de pouvoir étudier l'influence de cette addition sur les propriétés des couches d'oxyde de zinc. A cet effet, nous avons réalisé toujours par la méthode spray des échantillons de ZnO dopé au cobalt avec des teneurs croissantes: 2%, 4% et 6% at. Co. Ces couches ont été déposées sur des lames de verre portées à différentes températures : 300, 350 et 400°C.

Pour étudier la structure de nos couches, des diagrammes de diffractions X ont été réalisés. Nous avons rapporté, sur les figures III.2 (a, b et c) les diagrammes de diffraction X des films de ZnO obtenus pour différents taux de dopage et pour les trois températures citées. Sur la figure, au moins trois pics de diffraction sont visibles, correspondant respectivement aux plans : (100), (002) et (101). Tout d'abord, la comparaison des données aux références du fichier JCPDS (fiche N° 36-1451) représentées sur la figure II.6 (c) a permis de confirmer la structure hexagonale würtzite de nos dépôts.

On note cependant, un léger décalage des positions de diffraction vers les grandes valeurs de θ , par rapport à celles données par le fichier de référence JCPDS. Ceci conduirait



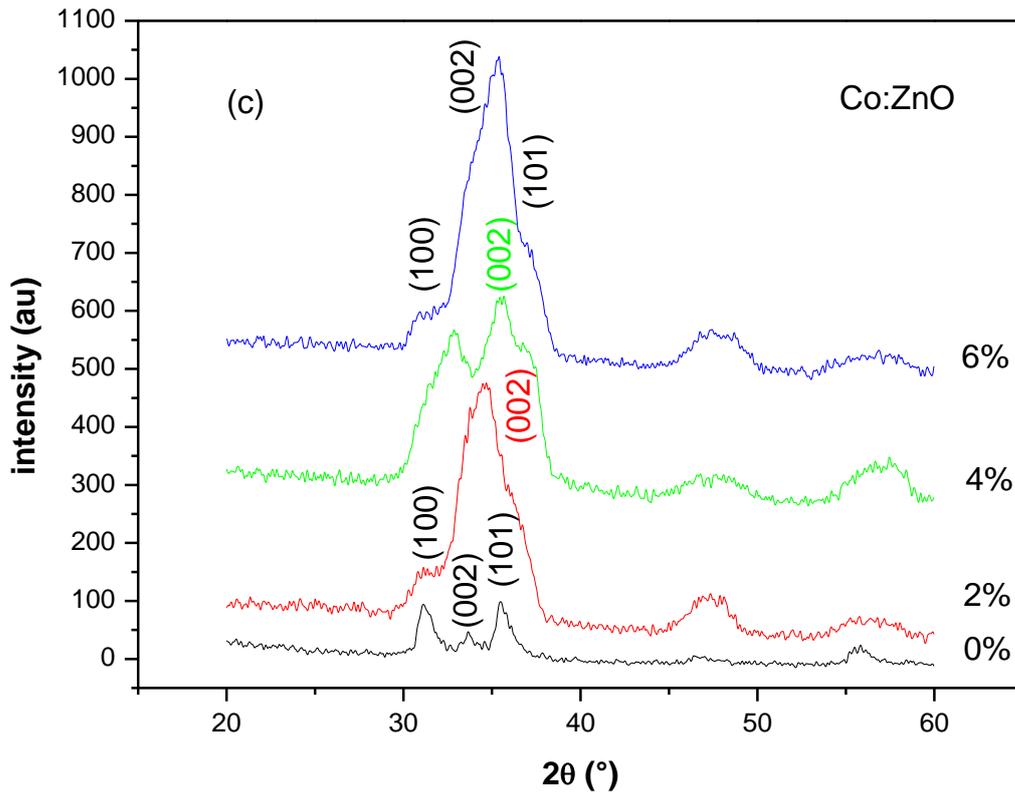


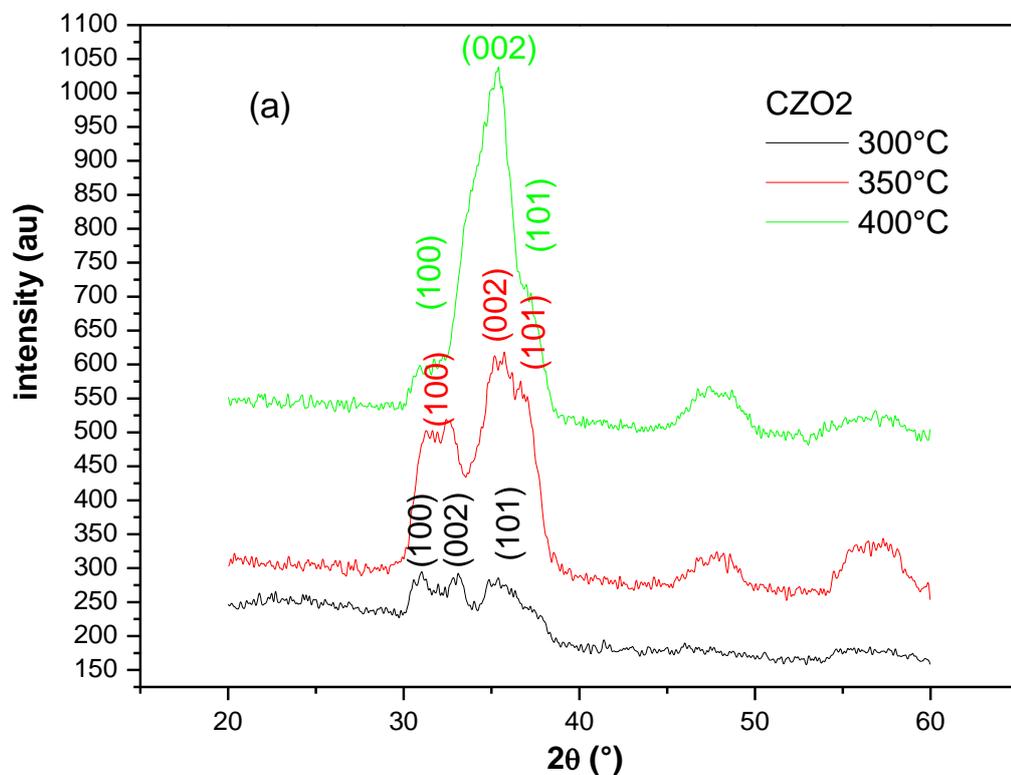
Figure III.2. Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO dopé déposées sur un substrat de verre à différentes température: (a) 300°C, (b) 350°C et (c) 400°C.

inéluçtablement à une diminution du paramètre c . Cette diminution du paramètre de réseau est directement liée à l'incorporation des ions Co^{3+} dans des sites substitutionnels de Zn^{2+} . L'incorporation du dopant dans la matrice ZnO conduit donc à une contraction du réseau.

D'après la Fig. III.2, il apparaît à l'examen des spectres de diffraction X que, de manière générale, le signal correspondant aux pics les plus intenses de ZnO est largement supérieur dans le cas d'une couche synthétisée avec Cobalt que dans celui d'une couche synthétisée sans Cobalt, déposée à la même température. Cela indique que la cristallinité des films, est augmentée par l'ajout du dopant dans la solution. La figure III.2(a) montre les diagrammes de diffraction x des dépôts de l'oxyde de Zinc pour différents taux de dopage correspondant à la température de 300°C. Plusieurs pics sont présents. Il apparaît à l'examen de ces spectres que leur intensité devient globalement importante avec le taux de dopage. Fait déjà signalé ci-dessus. Plus encore, Les pics (100) et (101) ont tendance à fusionner avec le pic (002) qui seul, devient de plus en plus important. Ceci marque une certaine tendance vers

une orientation préférentielle selon la direction (002). Ce résultat est en accord avec celui rapporté par différents auteurs [65]. Les figures III.2 (b et c) correspondant aux deux autres températures: 350 et 400°C présentent le même aspect, ce qui confirme une fois de plus cette tendance, qui se voit d'ailleurs de façon plus claire sur la figure III.2 (c).

Pour suivre l'effet de la température sur la cristallisation de nos films, nous avons regroupés sur la figure III.3 les spectres DRX des couches d'oxyde de Zinc dopé CZO pour les différents dopages en fonction de la température.



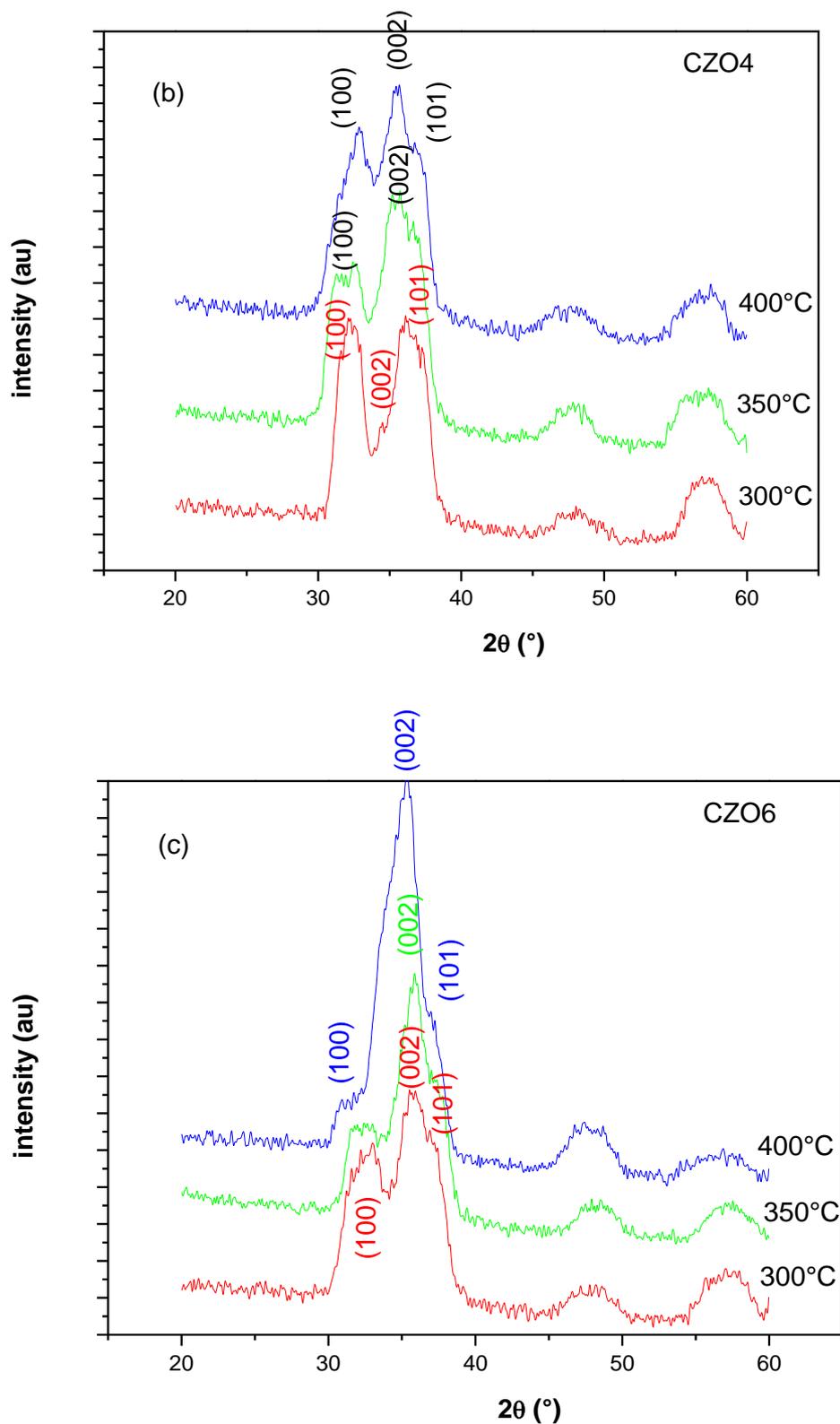


Figure III.3. Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO dopé CZO déposées sur un substrat de verre pour les températures:300,350et 400°C et différents dopages :(a) 2%Co, (b) 4% Co et (c) 6%Co.

Nous constatons qu'à 300 et 350°C (fig.III.3.a), on a généralement, trois pics correspondant aux raies (100), (002) et (101) situés respectivement aux angles $2\theta = 32, 34.5$ et 36 . Ces trois pics changent régulièrement avec l'augmentation de la température pour ne donner lieu en fin de compte, à 400°C, qu'à un seul pic. Il apparaît donc clairement, que la température provoque la fusion des pics dédoublés. Il en résulte un seul pic important situé à 35° . Ainsi, l'observation des figures III.3 (a, b et c) permet de confirmer la tendance précédente. En effet, la fusion des trois pics y apparaît de façon évidente. Par ailleurs, il convient de signaler que pour les films minces de ZnO non dopé, nous avons relevé le phénomène inverse. Dans la mesure où il y avait plutôt séparation des raies.

Nous pouvons donc dire que, dans les limites des valeurs utilisées, le dopage au cobalt, aussi bien que la température ont un effet favorable sur la croissance de la couche mince de ZnO avec tendance vers une orientation privilégiée selon la direction (002).

Il est important de signaler qu'aucun pic relatif à Co n'a été observé dans les diagrammes de diffraction. Donc, aucune phase parasite n'a été détectée. De façon générale, nous pouvons conclure que l'incorporation du Cobalt comme élément Dopant (jusqu'à hauteur de 6% at.) n'affecte pas la structure cristalline de ZnO. Ce résultat est en parfait accord avec les travaux rapportés dans la littérature [66].

3.1.2 Détermination de la taille des grains

Les diagrammes de diffraction des rayons x réalisées sur les échantillons déposés sur des substrats de verre portés à différentes températures, pour des taux de dopage de 2, 4 et 6% at. Co, ont montré que toutes les températures de substrats utilisées permettent d'obtenir des couches cristallisées de ZnO, de structure hexagonale würtzite, par ce que la majorité des pics de cette structure sont présents sur tous les spectres réalisés. L'exploitation de ces spectres permet de déterminer la structure ainsi que la taille des nano-cristaux des couches minces d'oxyde de Zinc dopé au Cobalt.

La taille des grains est calculée à partir de la formule de Scherrer mentionnée au chapitre II [57], en utilisant la raie (002) qui apparaît pour toutes les compositions dans les films ZnO. Les différentes tailles calculées pour les trois teneurs de cobalt considérées dans le cas de nos films ZnO sont regroupées dans le tableau III.1

Tab. III.1. Taille (D) des grains de films minces de ZnO dopés à 0, 2, 4 et 6% at. Co.

film 300° C	2 θ (°)	(hkl)	D (nm)
ZnO	34.47	002	24
2% at. Co: ZnO	34.38	002	43
4% at. Co : ZnO	34.43	002	48
6% at. Co: ZnO	34.42	002	44

Nous constatons qu'il y a une augmentation de la taille des cristallites en fonction de la proportion de cobalt ajoutée (fig.III.6.b). Cette variation de la taille rend bien compte de l'effet du cobalt sur la cristallisation des couches minces ZnO et du rôle de la température de substrat utilisée (300°C), qui s'avère tout à fait congruente pour favoriser le grossissement du grain.

L'étude expérimentale que nous venons de mener, a montré essentiellement que le dopage par Co affecte la qualité cristalline qui se traduit par l'accroissement de la taille des grains. Ceci indique qu'il y a une amélioration de la cristallinité des films ZnO. Il faut mentionner que lorsque la taille des cristallites s'accroît, l'épitaxie est améliorée, en conséquence, le nombre de défauts diminue.

3.2 Analyse par AFM

La rugosité de surface est un paramètre physique d'importance. Car, son influence sur certaines caractéristiques physiques tels que les propriétés optiques, peut être déterminante. C'est pourquoi, on a jugé intéressant d'analyser l'état de surface des films ZnO élaborés par la technique de spray pyrolytique. A cet effet, nous avons utilisé le microscope à force atomique AFM.

La figure III.4 montre des images AFM décrivant l'état de surface des films de ZnO déposés sur des substrats en verre à la température de 350°C.

Grâce à ces images AFM nous avons accès à la morphologie et la rugosité de nos couches, en deux et trois dimensions. Ces observations ont été réalisées sur des surfaces couvrant une superficie de $10.14 \mu\text{m} \times 10.14 \mu\text{m}$. L'échantillon de ZnO pur (fig.III. 4 a) présente une surface lisse parsemée de grains de taille relativement importante. L'examen de la surface des couches minces dopées (fig. III.4 b, c et d) est plus ou moins rugueuse. Elle montre bien que l'on est en présence d'une structure fortement poreuse et que dans la majorité des cas, les échantillons considérés présentent une surface possédant une morphologie de type granulaire ayant une forme pyramidale (colonnaire) typique. Lorsque le taux de dopage augmente (4%Co) (fig.III.4. c) il y a un début de grossissement du grain. A 6% Co, (fig.III.4 d) le grossissement continue. Nous assistons à un phénomène de coalescence. Les grains deviennent plus jointifs. L'espace inter granulaire diminue.

Sur la figure III.5 nous avons regroupé les images AFM des films minces de ZnO dopé 6% Co pour les températures de substrats correspondant à 300° , 350° et 400°C . L'examen de ces images permet de suivre l'évolution de la morphologie de surface de nos films minces. Il apparaît clairement que l'échantillon préparé à faible température (300°C)(fig.III.5 a) présente une surface granulaire typique d'un oxyde semi conducteur, qui avec l'augmentation de la température va devenir plus ou moins rugueuse. Cette rugosité est accompagnée d'une augmentation du diamètre des grains qui prennent un aspect plus régulier et une forme plus arrondie. Ce grossissement des grains est du probablement à la coalescence des grains suite à l'élévation de la température. Cette évolution constatée dans l'état de surface de nos échantillons dopés à 6%Co est valable pour toutes nos couches ZnO. Elle semble être cohérente avec l'évolution de la cristallinité en fonction de la température.

Les composés non-dopés qui ont été préparés à différentes températures de substrats semblent évoluer d'une manière tout à fait similaire à celle des composés dopés. Il en découle que lorsque la température du substrat augmente, la taille des grains augmente fortement ainsi que la rugosité (voir Fig.III 6. a). D'après cette figure, on constate que l'augmentation de la température du substrat fait augmenter la taille des grains. En effet, la taille moyenne passe de 24 nm pour l'échantillon non dopé préparé à 300°C , à une taille moyenne de 31 nm pour l'échantillon préparé à $T=350^\circ\text{C}$, ensuite à 40 nm Pour celui de 400°C . L'évolution est régulière et presque linéaire. L'évolution de la taille des grains en fonction du taux de dopage est caractéristique. D'abord la taille augmente pour atteindre un maximum, ensuite redescend.

Pour les échantillons dopés, préparés dans les mêmes conditions, la taille moyenne des grains évolue en fonction de la température de manière beaucoup plus importante. En

effet; Pour l'échantillon dopé à 2% et préparé à $T=400^{\circ}\text{C}$, nous observons une taille moyenne des grains de l'ordre de 63 nm. Enfin, pour l'échantillon de 6% Co, préparé à 400°C , la taille de grain est la plus grande ; elle est de l'ordre de 73 nm. Cette évolution peut s'expliquer, entre autre, par le fait que les atomes peuvent parcourir une plus grande surface, ou diffuser et augmenter ainsi la taille des cristallites et donc la qualité cristalline des films. Ces résultats montrent que jusqu'à 400°C , température limite utilisée, la qualité d'épitaxie et cristalline des films est fortement améliorée, qui est généralement accompagnée d'un grossissement de grains avec l'élévation de la température du substrat. Ce qui confirme que la température est un paramètre important pour la cristallisation des films de ZnO. L'augmentation de la température donnant lieu à une coalescence traduisant ainsi l'effet de la température conjugué avec celui du dopage sur la cristallisation du composé est souvent accompagnée d'un grossissement du grain mis en évidence par les mesures AFM qui corroborent ainsi les résultats déjà obtenus par les mesures DRX.

La température a pareillement un effet manifeste sur l'état de surface des échantillons. En effet, la rugosité (R_a) varie en fonction de la température. Celle-ci augmente dans un premier temps, avec la température du substrat et redescend ensuite (Voir Fig.III.7). Toujours est il que; Pour les échantillons non dopés, la rugosité passe d'abord de 4 nm pour celui préparé à 300°C , à 8 nm pour un échantillon préparé à 350°C . Elle retombe ensuite à moins de 5 nm pour 400°C . Aussi, et comme la montre la figure, la rugosité va varier légèrement suite à l'introduction du dopant. Mais le comportement global reste similaire à celui des échantillons non dopés. Exception faite pour l'échantillon à 2% Co préparé à 300°C où la rugosité prend une valeur de départ voisine de 34nm. Cette valeur exceptionnellement élevée parait, Toutefois, isolée et semble plutôt marginale. Toujours est-il que, la rugosité ne tarde pas à retomber à sa valeur la plus faible qui est de 1.33nm, confirmant ainsi sa diminution avec la température. Donc, en toute logique, avec l'augmentation de la température du substrat, on expectait une meilleure cristallisation, en d'autres termes, un meilleur compactage de nos dépôts, d'où une surface moins rugueuse. C'est ce que semblent traduire les résultats auxquels nous sommes parvenus et qui sont en parfait accord avec ceux donnés par la littérature décrivant ce type de morphologie [67].

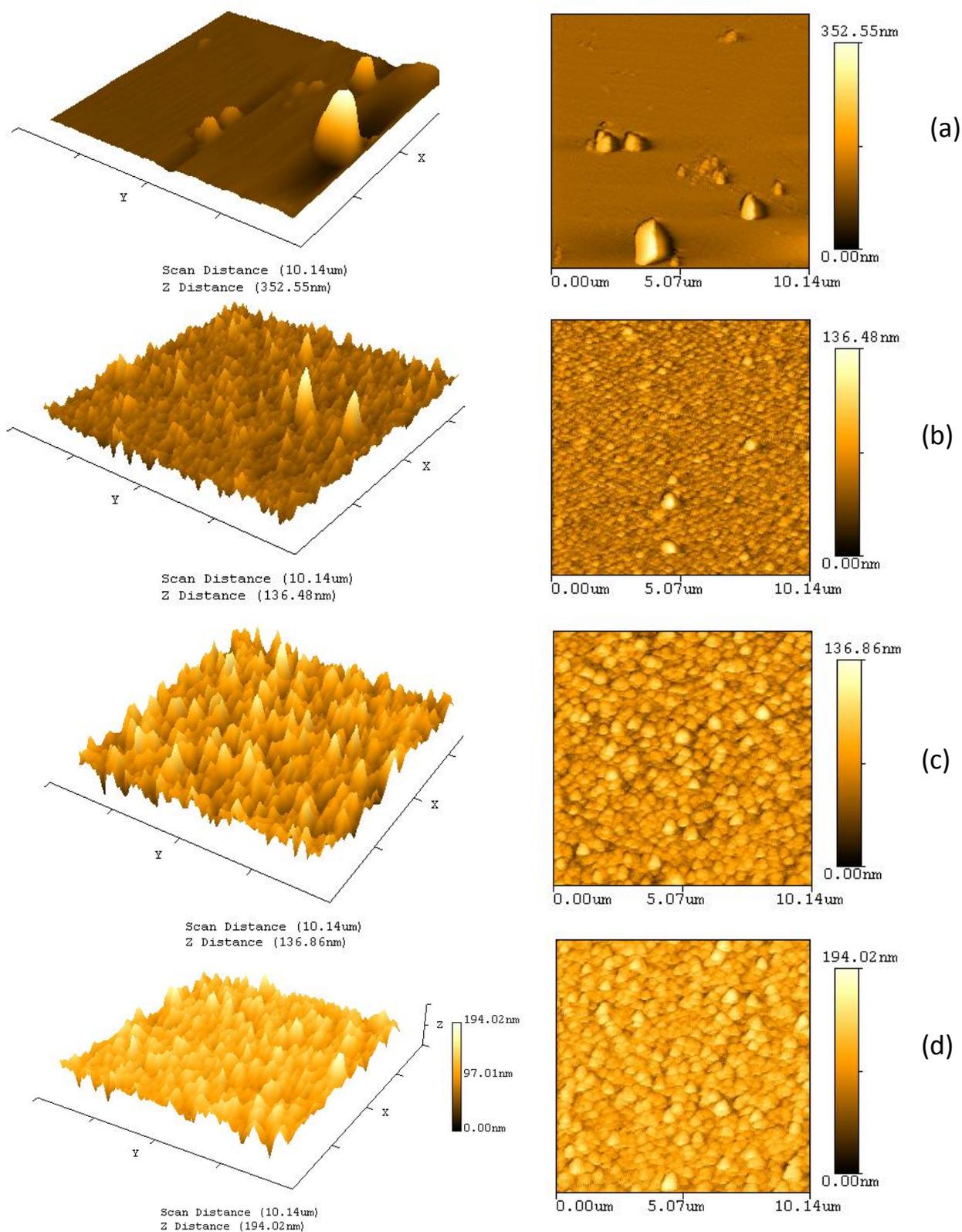


Figure III.4. Images AFM (2D à droite et 3D à gauche) des couches minces ZnO déposées sur du verre à la température de 350°C: ZnO pur (a), 2% Co (b), 4% Co (c) et 6% Co (d).

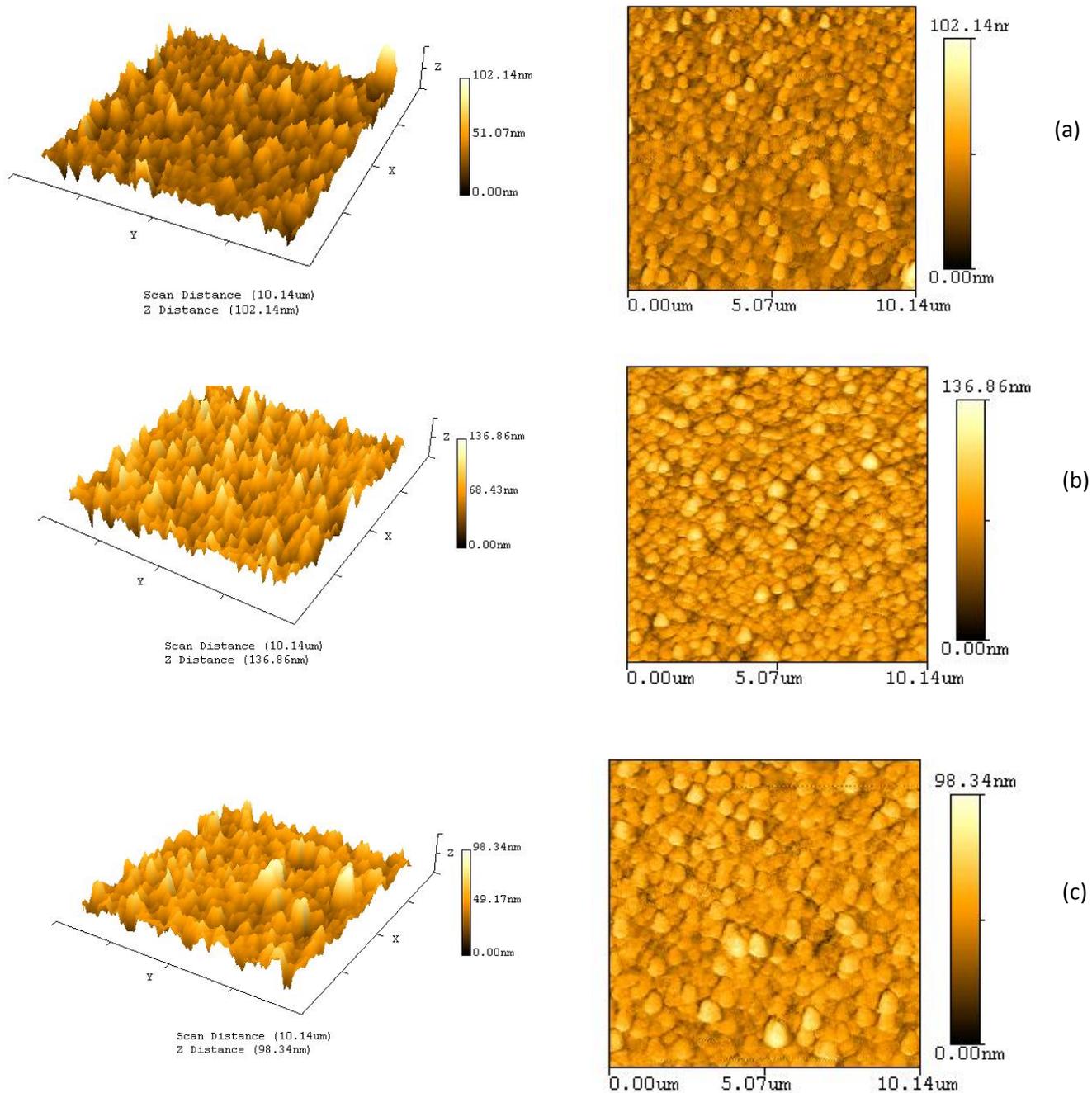


Figure III.5. Images AFM (2D à droite et 3D à gauche) des couches minces ZnO dopé (6% Co) à différentes températures: a), 300°C, b), 350°C et c) 400°C.

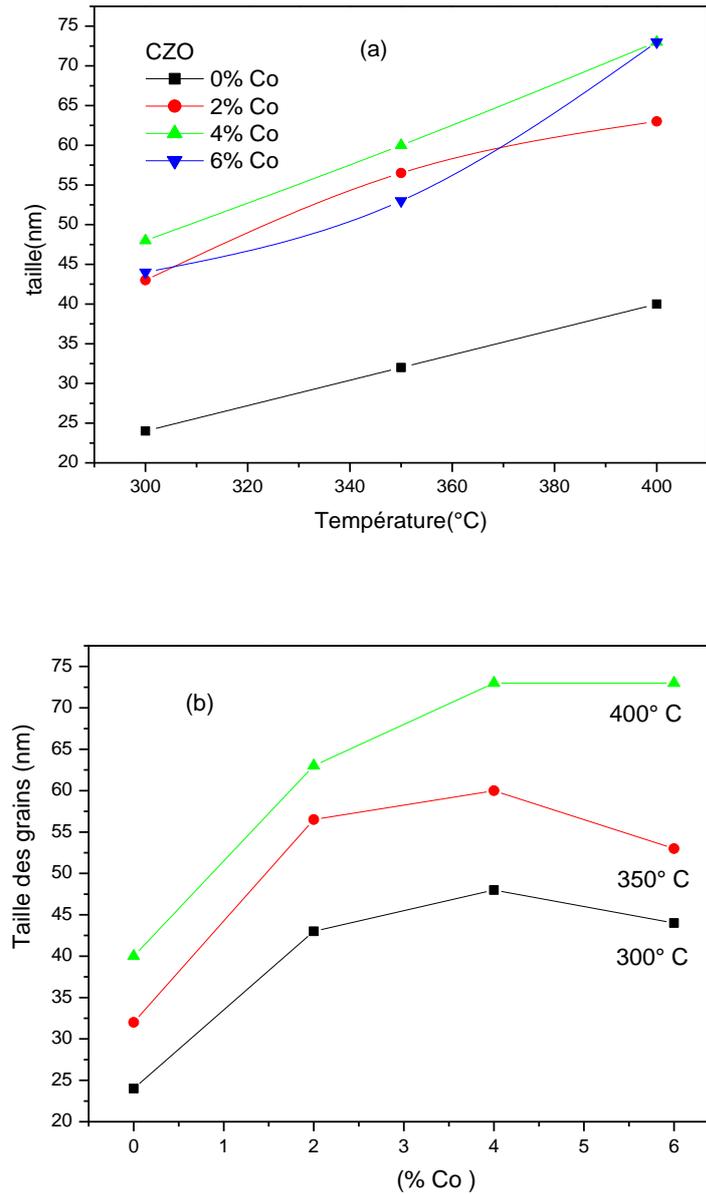


Fig. III.6 Evolution de la taille des grains : (a) fonction de la température, (b) en fonction de la teneur en Cobalt.

En sommes, les résultats obtenus montrent la qualité de l'état de surface des échantillons étudiés. Encore, si une cristallisation de la phase whürtzite est obtenue dès 300°C, la croissance des grains pour des températures aussi peu élevées ne conduit pas à une augmentation de la rugosité, comme cela a déjà été mentionné dans la littérature [68].

La rugosité Ra de surface des différents échantillons dopé Co a été calculée à partir des résultats de microscopie AFM en utilisant le logiciel "NanoRule». Il en ressort que, les films minces ZnO dopés montrent d'importantes valeurs de la rugosité de surface Ra en comparaison avec celles des couches minces de ZnO non- dopées. Aussi nous constatons, à partir de la figure III.7, ci-dessous, que pour l'échantillon préparé à 350°C, la rugosité arithmétique moyenne passe de 7.89 nm pour un échantillon non-dopé à 12.20 nm pour un échantillon dopé 4 % at. Co, ensuite reste du même ordre de grandeur à 12.46 nm pour un échantillon dopé à 6% at. Co. Dans d'autres cas elle diminue légèrement. La Fig. III.7, qui représente l'évolution du profil de la rugosité arithmétique en fonction de la teneur en Co, affiche une courbe monotone casi rectiligne, où la rugosité arithmétique moyenne semble varier d'une manière proportionnelle au taux de dopage en Cobalt ; ce qui confirme bien l'observation AFM pour les images b, c et d (Fig. III.5). En effet, la cristallisation observée pour l'échantillon dopé 2%, préparé à 350°C, semble bien se poursuivre pour l'échantillon à 4%, où le contour des grains est plus grand marqué par une granulométrie plus importante, donnant lieu à une surface mieux cristallisée pour l'échantillon à 6%.

Au travers de ces expériences, nous avons montré que, l'addition du Cobalt jusqu'à 6% peut avoir une influence sur l'état de surface des couches minces de ZnO. Elle se traduit notamment, par les variations de la taille moyenne des grains. Tout en induisant, une rugosité de surface assez importante pouvant atteindre environ 12 nm dans l'échantillon de 6% Co.

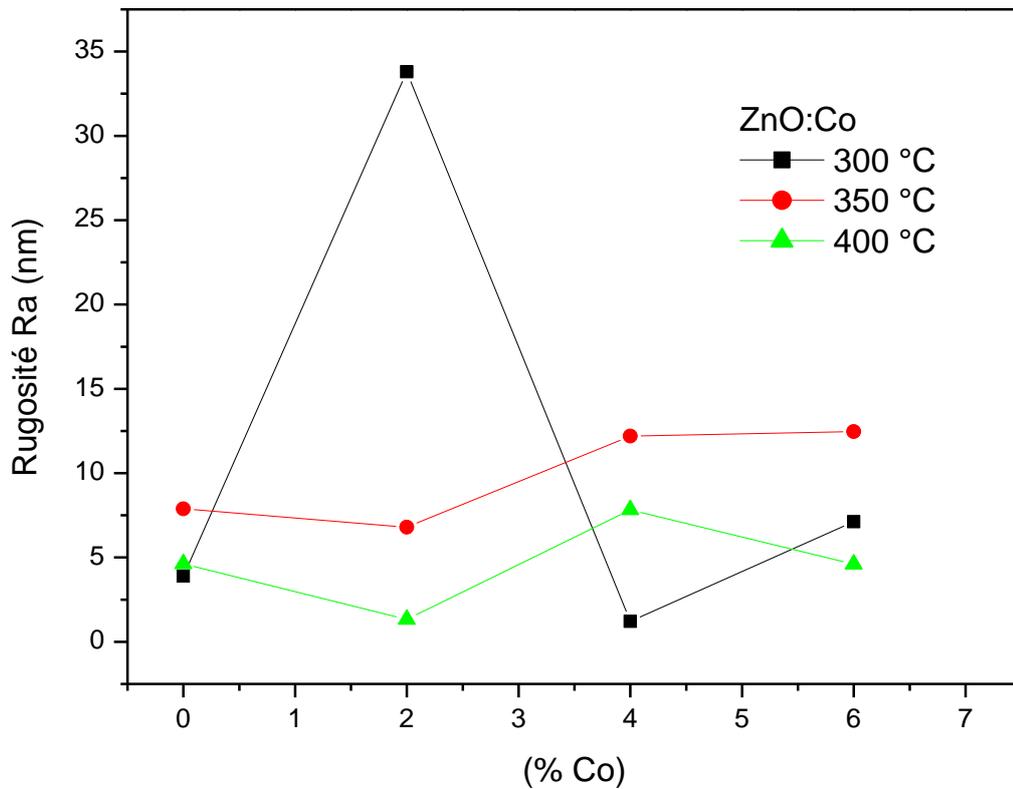


Fig. III.7. Evolution de la rugosité moyenne Ra en fonction de la teneur en Cobalt.

Contrairement au cas précédent, pour les échantillons préparés à la température de 350°C, la couche est plus rugueuse. De plus, la morphologie des couches montre des structures denses et compactes.

3.3 caractérisation optique

Il est bien connu que, l'oxyde de zinc présente des propriétés optiques intéressantes en raison de ses nombreuses applications technologiques. L'étude porte sur les couches déposées sur des substrats de verre en considérant l'influence du dopage en Cobalt.

La transmission optique dans le domaine spectral UV-visible constitue une caractéristique importante permettant d'évaluer la qualité des couches déposées. Elle doit être optimale dans le visible. Pour notre part, nous avons suivi l'évolution de la transmittance, des couches minces, en fonction de la longueur d'onde. La transmittance T étant définie comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente. Les courbes $T(\lambda)$ obtenues sont appelées spectres de transmission.

L'exploitation de ce type de spectres nous permet d'accéder à la détermination de l'épaisseur des films, ainsi qu'à certaines autres caractérisations optiques telles que : le seuil d'absorption optique, le gap d'énergie et l'indice de réfraction du matériau.

3.3.1 Analyse des spectres UV des films non-dopés.

3.3.1.1 Effet de la température du substrat.

Les Fig. III (8 et 9) regroupent les spectres de transmission dans la gamme de 200 à 800 nm obtenus pour des films ZnO élaborés pour différents pourcentages (0, 2, 4, et 6% Co) et différentes températures de substrat (300, 350 et 400°C). Ces courbes montrent l'influence de la teneur en cobalt et de la température du substrat sur les propriétés optiques des couches minces de l'oxyde de Zinc. D'une manière générale, Les spectres présentent une allure presque similaire et se composent fondamentalement de deux régions :

- Une région de forte transparence, s'étalant sur une large gamme de longueur d'onde allant de 400 à 800 nm. Elle englobe le domaine du Visible et le proche Ultra Violet. la valeur de la transmittance est de l'ordre de 75 à 95% suivant le type d'échantillon. Cette transmittance élevée, rapportée par plusieurs auteurs [69], confère aux films dopés et non dopés, le caractère de transparence dans le visible et justifie pleinement l'intérêt porté aux couches minces de ZnO.
- Une région de forte absorption correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400$ nm). Donc, cette dernière se situe pratiquement dans le domaine Ultra Violet. Cette absorption est due principalement à la transition électronique inter bande. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap optique des films minces transparents.

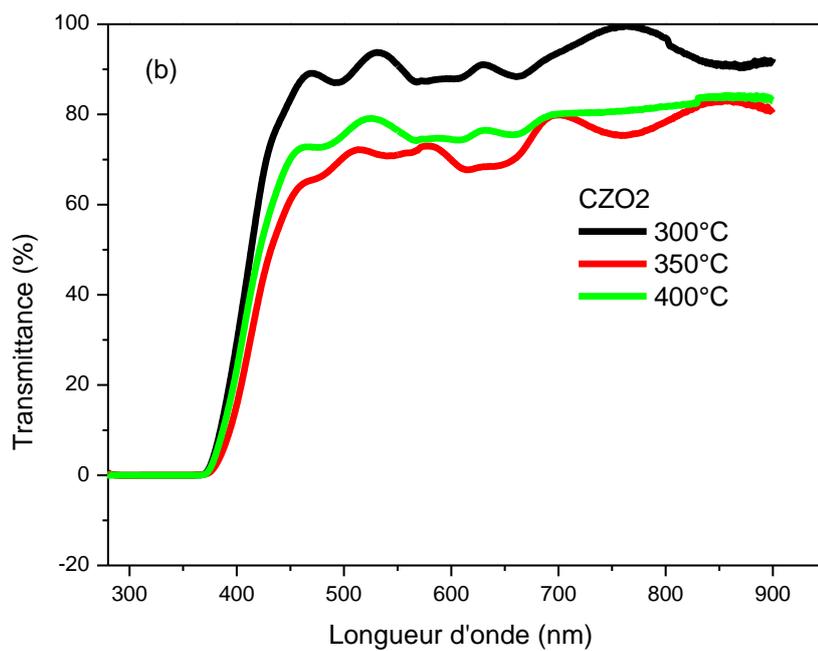
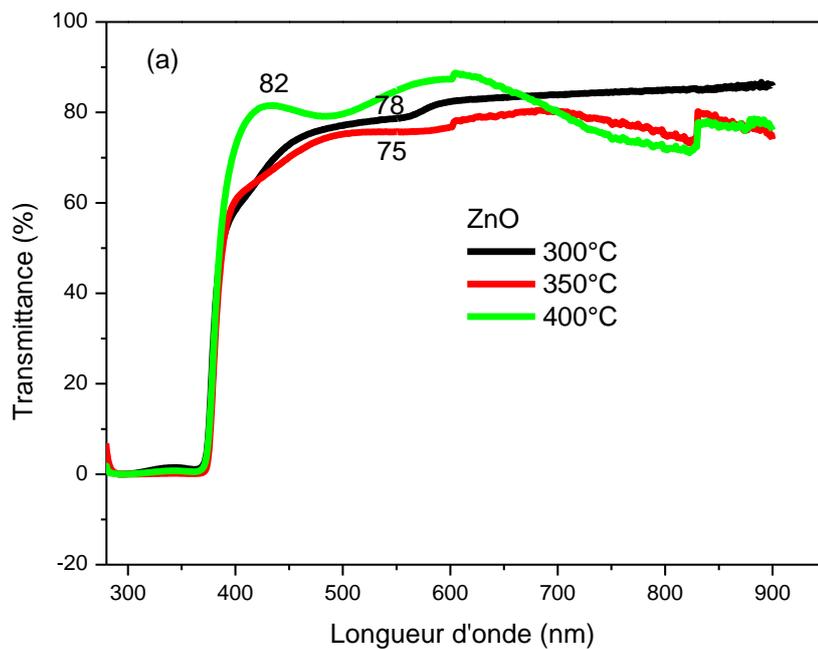
Il faut aussi, noter la présence de franges d'interférences dans la région de forte transparence. Ces franges caractérisées par les ondulations des courbes, sont manifestement dues aux réflexions multiples du rayonnement qui se produisent aux niveaux des deux interfaces du film. La présence de telles franges traduit le fait que nos films sont d'une part suffisamment épais, d'autre part homogènes et présentent un aspect de surface lisse. Si la surface du film est rugueuse les rayonnements subissent une diffusion dans plusieurs

directions au lieu d'une réflexion. Plusieurs auteurs [70] ont montré que les franges de fluctuation sont dues à l'interférence de couleur et à l'augmentation de l'épaisseur des couches minces des films étudiés. Ce résultat indique aussi que la gamme de températures utilisée représente des conditions appropriées de dépôt permettant d'obtenir des films ZnO à la fois transparents et uniformes.

Sur la figure III. 8 nous avons reporté les spectres de transmission des couches de ZnO non dopé et dopé déposées sur des substrats en verre aux températures successives suivantes : 300, 350 et 400°C, pour chaque dopage. La figure III.8.a révèle que, pour des longueurs d'onde supérieures à 380nm, le coefficient de transmission au premier maximum, des couches de ZnO pur présente des fluctuations ; il oscille autour de 0.78 pour 300°C et entre 0.75 et 0.82 respectivement pour 350 et 400°C. Par contre, Pour des longueurs d'onde inférieures à 380nm, les spectres se superposent presque parfaitement.

Il apparaît clairement que ces couches minces sont caractérisées par des spectres optiques similaires se distinguant notamment par un seuil d'absorption presque le même pour toutes les courbes, indiquant par là, que si les films minces d'oxyde de Zinc sont plus ou moins transparents dans le visible ils présentent quasiment la même opacité dans l'ultraviolet.

La superposition des spectres de transmission de la figure III. 8 (b, c et d), montre l'influence de la température du substrat sur la transmittance des couches minces de ZnO dopé. Si la température semble ne pas avoir beaucoup d'effet sur le seuil d'absorption des films minces non dopés (fig.III.8 a), pour les films dopés il en va autrement. Elle révèle en particulier que, l'augmentation de la température a un effet plutôt immédiat sur le bord d'absorption de ces derniers, qui se traduit par un déplacement tantôt vers les longueurs d'ondes supérieures (pour 2 et 6% Co), tantôt vers les longueurs d'ondes inférieures comme pour 4% Co. Ceci est en rapport direct avec les valeurs du gap qui seront calculées par la suite. Il convient de signaler que pour un dopage de 4% Co, l'augmentation de la température a pour effet d'améliorer la transmittance, alors que pour 2 et 6%, celle-ci est réduite fortement.



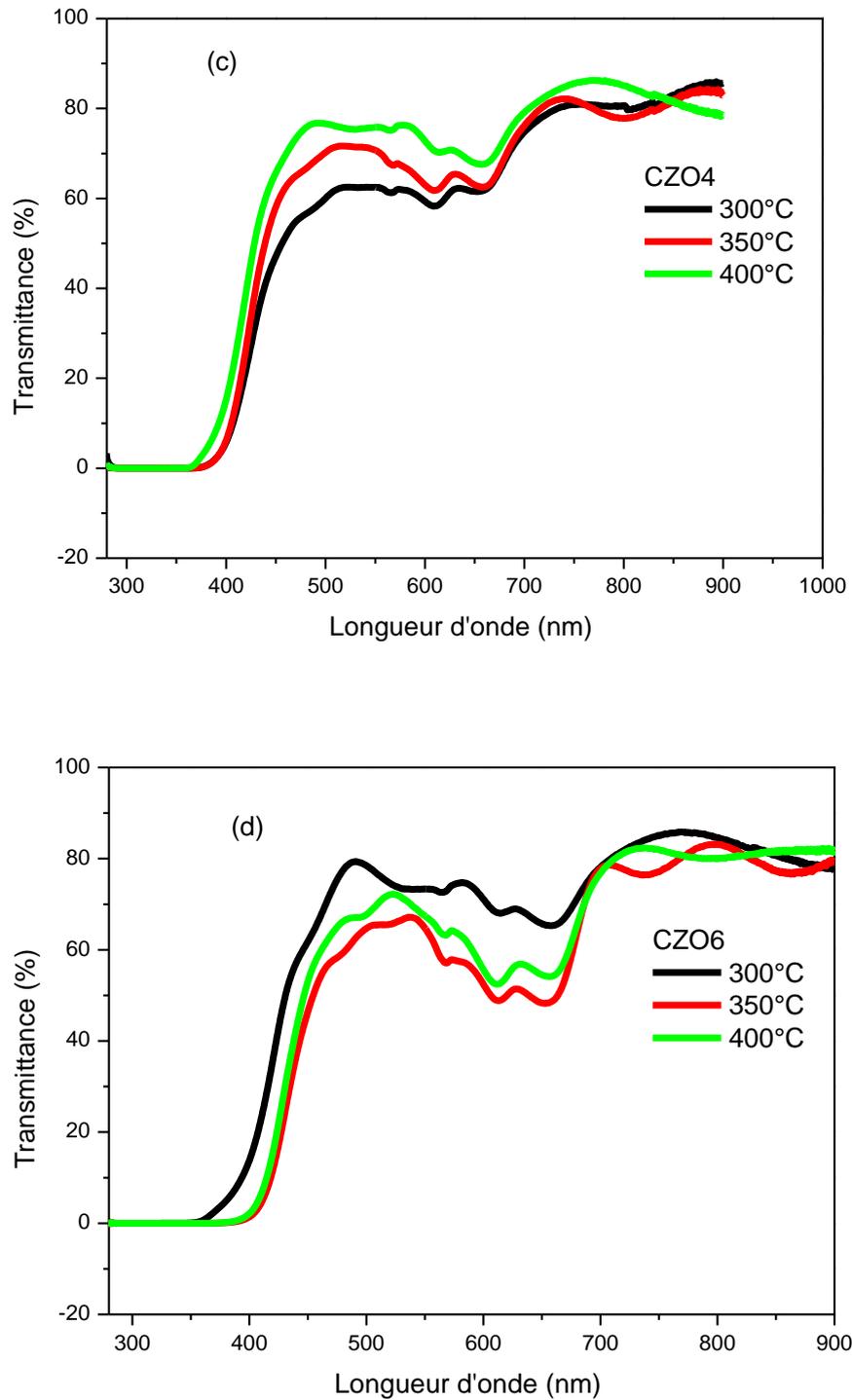
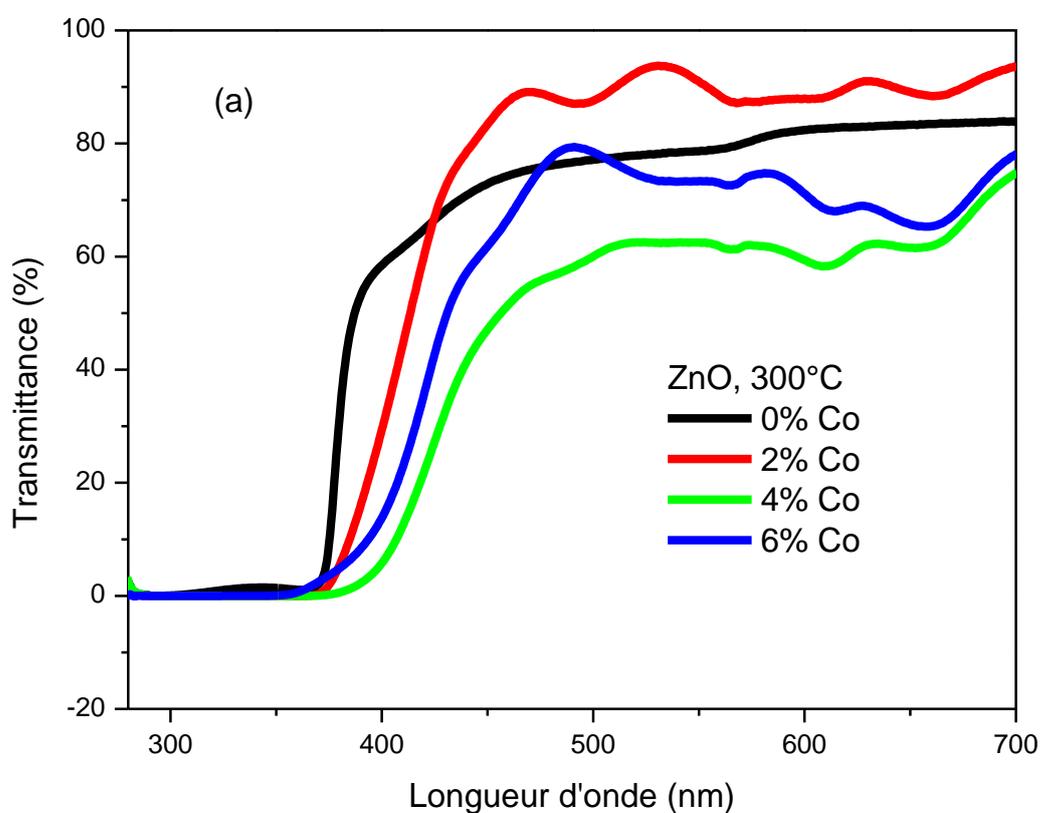


Figure III.8. Spectres de transmission optique des films ZnO non dopés et dopés, déposés sur du verre à différentes températures (300, 350 et 400°C) : (a) ZnO pur, (b) CZO2, (c) CZO4, (d) CZO6.

Sur la figure III.9 ont été représentées les variations du taux de transmittance pour chaque température du substrat en fonction du dopage. Nous constatons immédiatement que le déplacement du bord d'absorption suite à l'augmentation de la température, se fait toujours vers la droite, c'est-à-dire vers les longueurs d'ondes supérieures et ce, quelque soit la valeur du taux de dopage. De même il y a lieu de signaler que la transmittance des couches dopées est, généralement, inférieure à celle de couches non dopées.



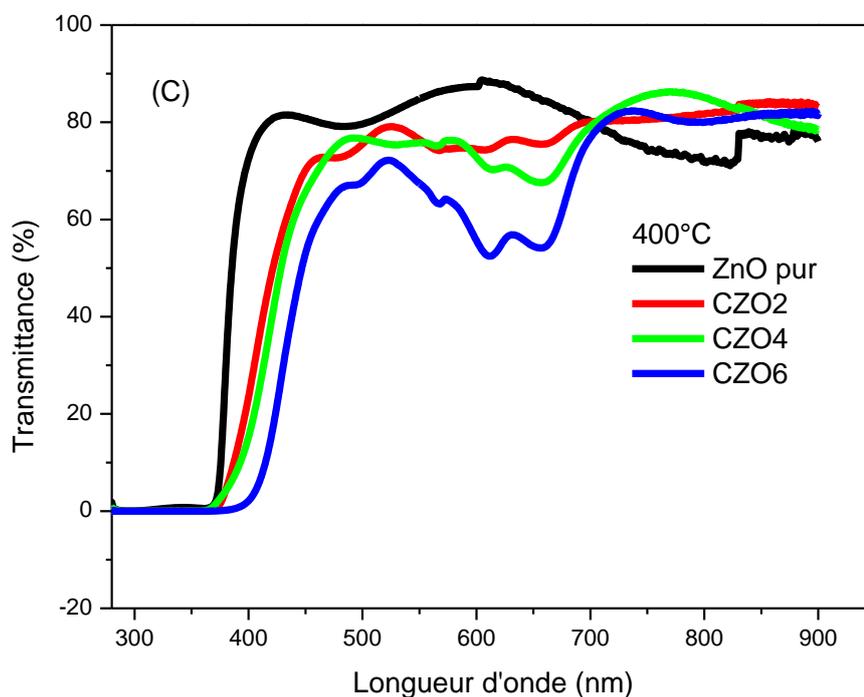
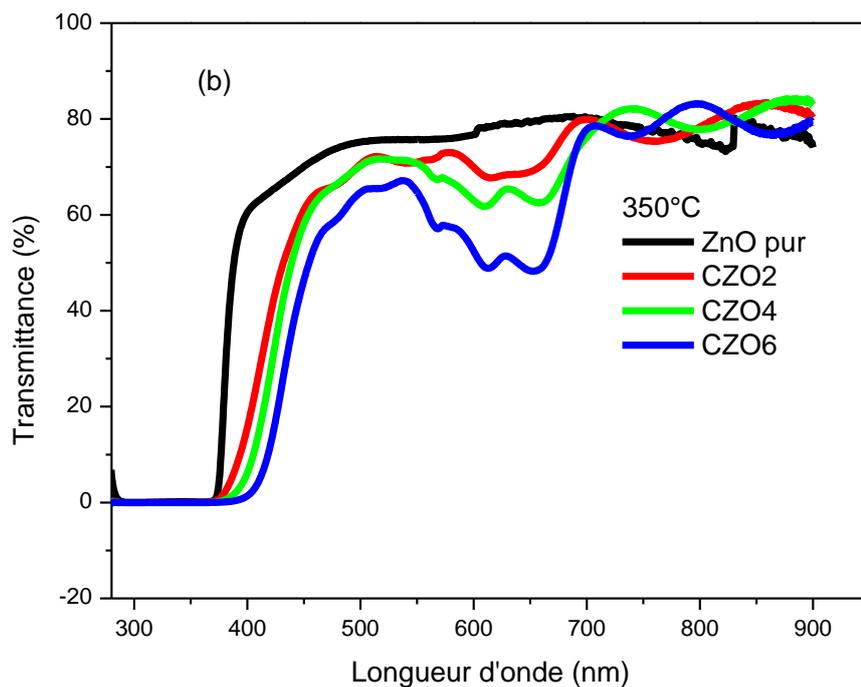


Figure III.9. Spectres de transmission optique des films ZnO dopés déposés sur du verre à la température de : (a) 300°C, (b) 350°C et (c) 400°C.

3.3.1.2 détermination du gap optique des films non dopés

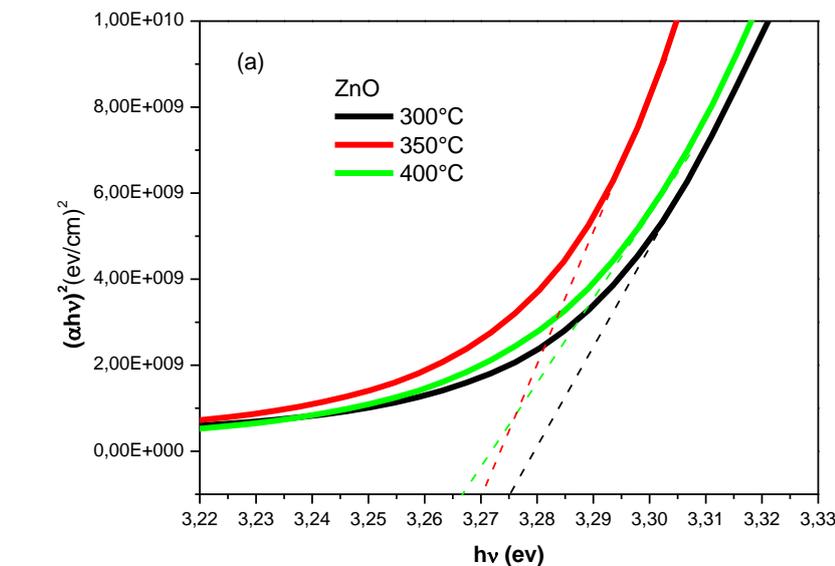
L'énergie de gap des films minces de ZnO a été obtenue grâce à des mesures d'absorption. A partir des valeurs du coefficient de transmission T, il est possible d'extraire le coefficient d'absorption α , suivant la loi de Beer bien connue (voir chapitre II).

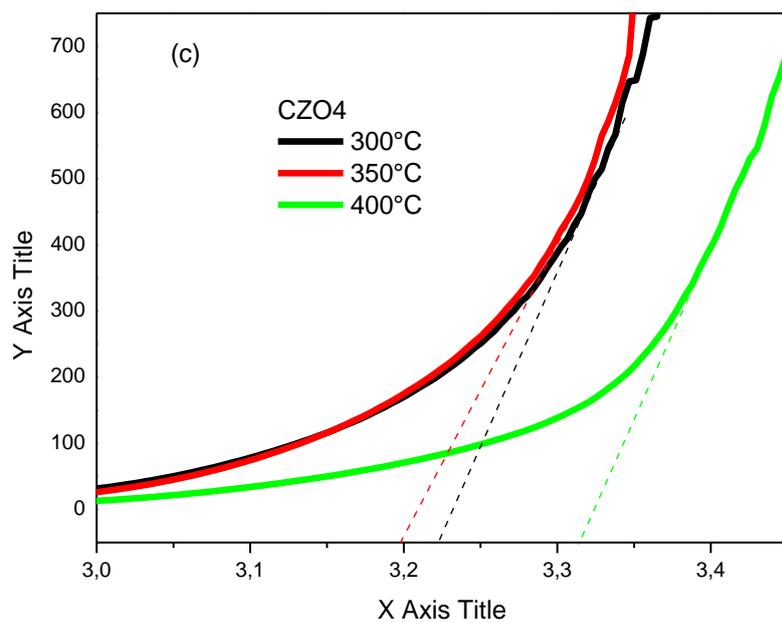
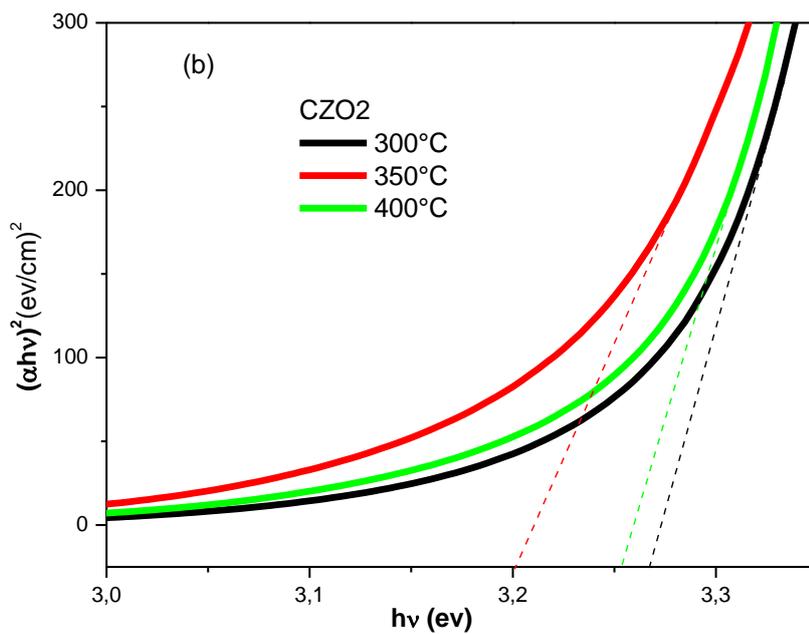
Dans la région de forte absorption, les variations de α sont reliées au gap du matériau par la relation suivante [71]:

$$(\alpha h\nu) = A [h\nu - E_g]^{1/2} \quad \text{II.12}$$

Déjà mentionnée plus haut et que nous rappelons ici. L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$, pour $\alpha = 0$ donne la valeur du gap optique du matériau.

La Fig. III.10 représente la variation de la grandeur $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ pour les couches minces ZnO préparées aux température de 300, 350 et 400°C relatives à chaque dopage. Les valeurs du gap sont consignées dans le tableau III. Ci-dessous : Ainsi, il apparaît clairement que le domaine d'absorption des échantillons se déplace vers les grandes longueurs d'onde avec l'augmentation de la température du substrat.





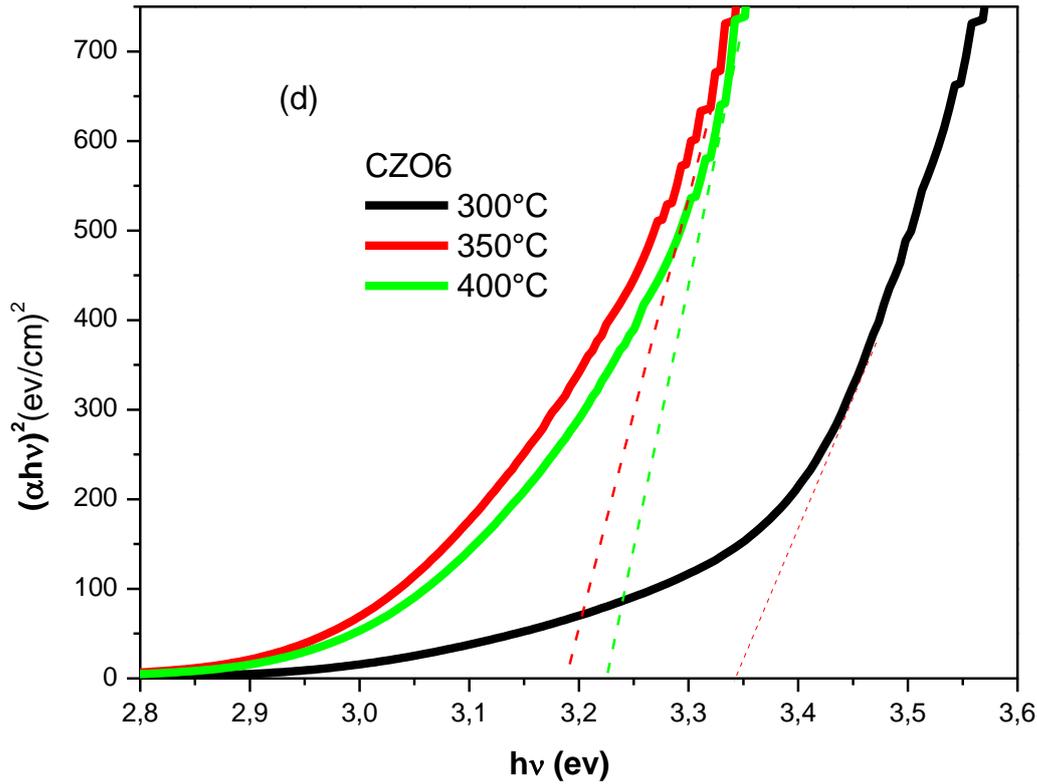


Figure III.10. Courbes $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour des films ZnO non dopé et dopé déposés sur du verre à différentes températures (300, 350 et 400°C) : (a) ZnO pur, (b) CZO2, (c) CZO4, (d) CZO6.

Tableau III.2 Variation de la bande interdite en fonction de la température du substrat pour chaque dopage.

Concentration %at. Co.		0	2	4	6
Eg (eV)	300 °C	3.275	3.2679	3.2224	3.33315
	350°C	3.270	3.2010	3.28437	3.19534
	400°C	3.266	3.2537	3.31413	3.22329

Le tableau. III.2 relatif aux valeurs de la bande interdite en fonction de la température du substrat, indique que, exception faite pour 4%, de façon générale, la bande interdite

diminue avec l'augmentation de la température du substrat, et ce pour chaque valeur du dopage. Les valeurs de la bande interdite dans nos couches mince de ZnO se situent entre 3.20 et 3.33 eV. Elles sont en parfait accord avec les valeurs rapportées par d'autres auteurs et restent très proches de la valeur de référence de la phase ZnO: 3.37 eV.

3.3.2 Analyse des spectres UV des films dopés.

3.3.2.1 Effet de la variation de la teneur en Cobalt.

La figure III.9 ci-dessus reportée, montre les spectres de transmission typiques enregistrés pour des films minces de znO à différentes concentrations en cobalt. Sur cette figure, nous pouvons remarquer que les films minces déposés sont totalement transparents dans le visible et commencent à absorber dans la gamme située entre 300 et 400 nm, c'est-à-dire dans le proche ultraviolet. Il apparaît clairement sur la figure que l'introduction du dopage en cobalt, conduit à un décalage des bandes de fluctuation vers les grandes longueurs d'onde. Ces bandes de fluctuation sont attribuées au phénomène d'interférence [72], qui apparaît dans l'intervalle [380nm, 800nm]. Ces dernières sont très probablement, une conséquence due aux augmentations en tailles des nanoparticules. Aussi, avec l'augmentation de la concentration en cobalt, il y a un déplacement du seuil d'absorption vers le côté des grandes longueurs d'ondes indiquant la diminution du gap des films ZnO comme on peut le constater sur la Fig. III.11 ci- dessous.

3.3.2.2 Détermination du gap optique des films dopés.

La Figure. III.11 représente la variation de la grandeur $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ pour les couches minces ZnO dopées(0, 2, 4 et 6% Co) préparées à la température de 300°C. Ainsi, il apparaît clairement que le domaine d'absorption des échantillons se déplace vers les grandes longueurs d'onde avec l'augmentation de la teneur en Cobalt. Les valeurs d'Eg sont consignées dans le même tableau III.2 ci-dessus. La figure III.12 représente les courbes de variation du gap des films de CZO déposés sur du verre en fonction du dopage pour différentes températures.

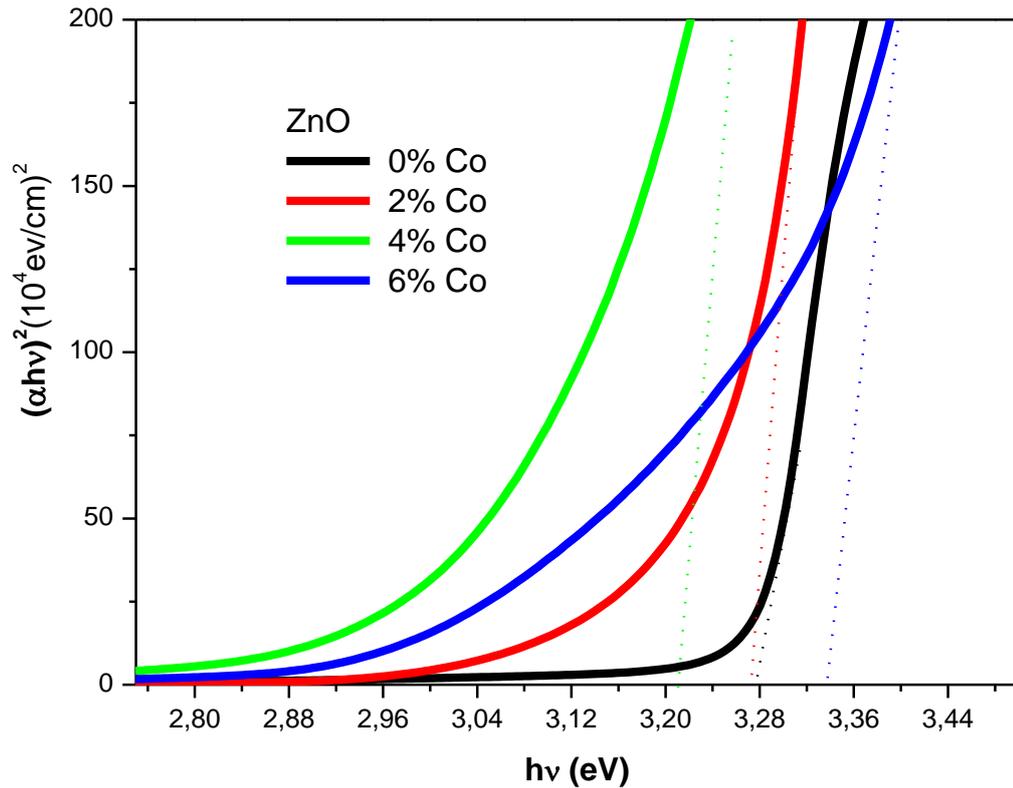


Figure III.11. Courbes $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour des films ZnO (0, 2, 4 et 6% Co) déposé sur du verre à la température de 300°C.

Comme on peut le constater sur la figure III.12. (a), à quelques exceptions près, l'ajout du dopant a tendance généralement à réduire le gap. La plus petite valeur est enregistrée pour l'échantillon de 6% Co à 350°C. Cette diminution du gap pour les teneurs levées est principalement due aux distorsions provoquées par l'introduction d'impureté. Les atomes Co vont se mettre dans les sites substitutionnels à la place de Zn dans le réseau cristallin de nos films minces de ZnO.

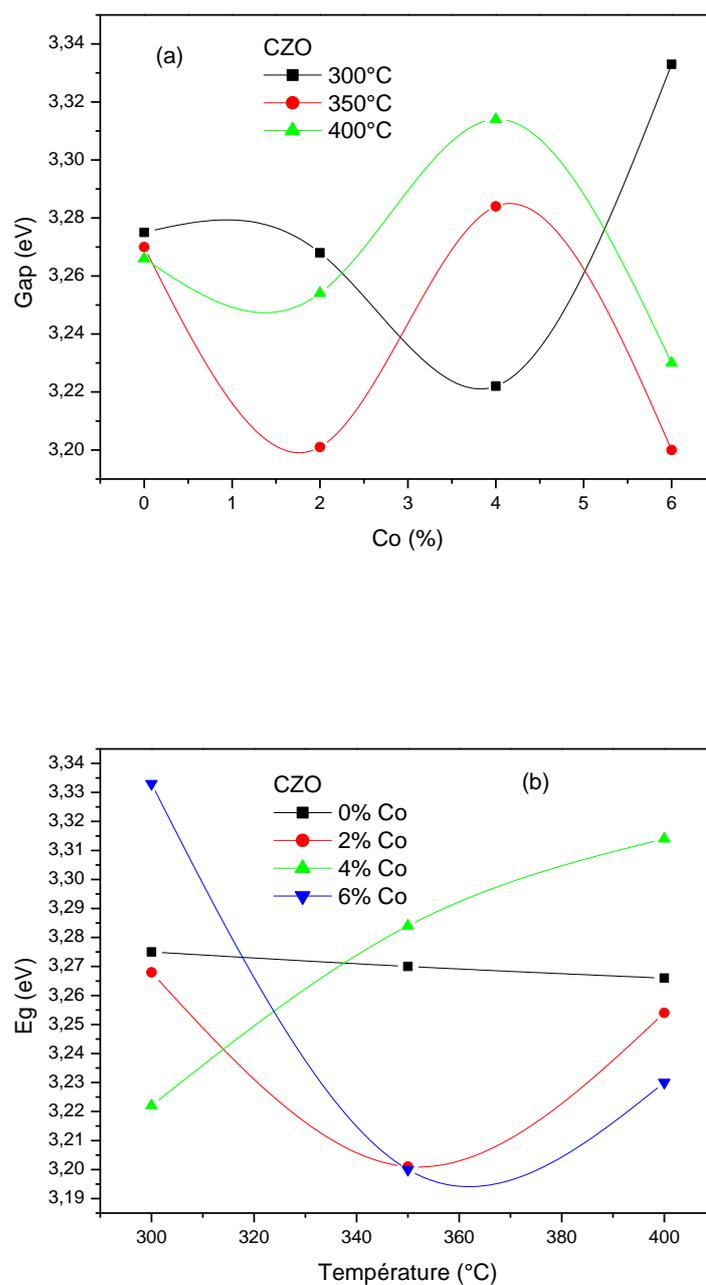


Figure III.12. Courbes de variation du gap des films de CZO déposés sur du verre: en fonction du dopage, b) : en fonction de la température.

Il ya lieu de noter que le gap optique diminue aussi avec la température (fig.III.12 b). Lorsque la température augmente, il ya augmentation du nombre de porteurs de charge, le désordre augmente avec, en revanche le gap optique se réduit de plus en plus.

3.3.3 Indice de réfraction

Les indices de réfraction de nos films minces de ZnO déposés par la technique de spray sur du verre ont été calculés à partir des spectres de transmittance enregistrés. La méthode de calcul a été décrite au chapitre II. Les valeurs sont consignées dans le tableau III.3. Sur la figure III.13.a Nous pouvons suivre la variation de n en fonction du taux de dopage. Nous constatons que l'indice de réfraction augmente avec la le taux de dopage en cobalt. En effet, il s'étale entre 2,32 pour ZnO pur et 2,38 pour Zno dopé. Ces valeurs sont globalement en bon accord avec ceux données par la littérature [73]. La température semble ne pas avoir beaucoup d'influence sur l'indice de réfraction n (figure III.13.b).

Tableau III.3 Indices de réfraction des films minces ZnO dopé, déposés sur des substrats en Verre à différentes températures.

Couche mince	température	0% Co	2% Co	4% Co	6% Co
Indice de réfraction	300°C	2.33	2.33	2.35	2.32
	350°C	2.32	2.34	2.33	2.37
	400°C	2.32	2.32	2.32	2.38

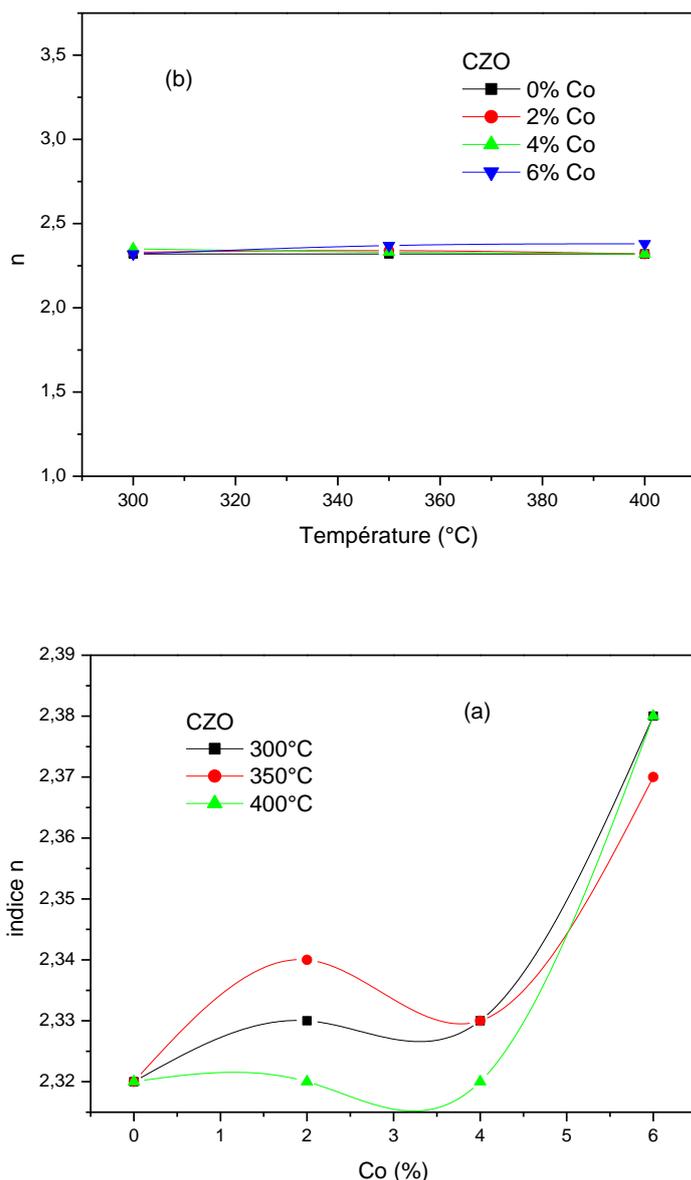
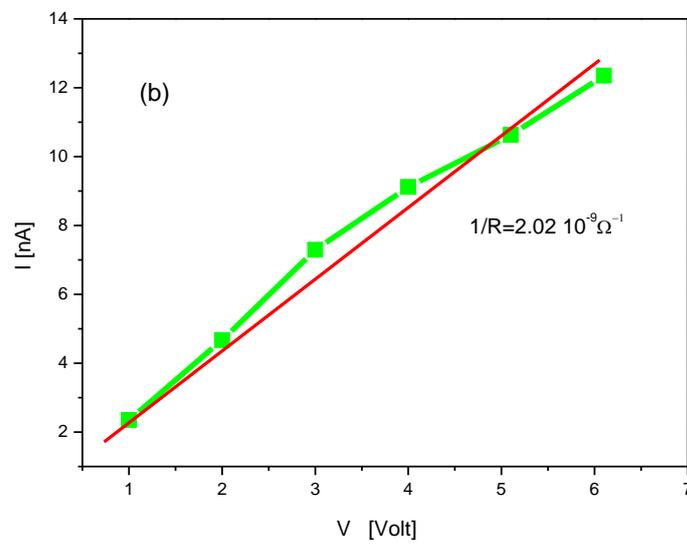
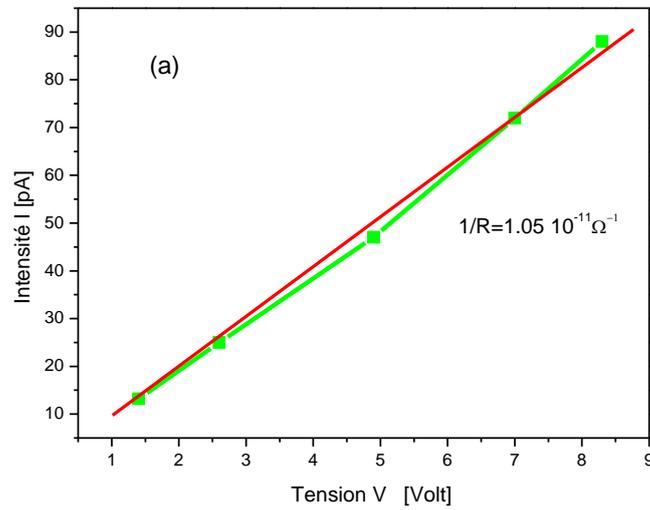


Figure III.13. Courbes de variation de l'indice de refraction des films de CZO déposés sur du verre en fonction du dopage pour différentes températures.

3.4 Propriétés électriques

Nous avons étudié, à l'obscurité, la variation avec le taux de dopage, de la conductivité électrique des couches minces de ZnO dopées. Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension $I(V)$, obtenues par la méthode des deux pointes décrite au chapitre II. Sur la fig. III.12 sont présentées les courbes I

(V) pour les couches minces obtenues par spray à partir des solutions de concentration 0, 2, 4 et 6% Co, déposées à la température de 300°C.



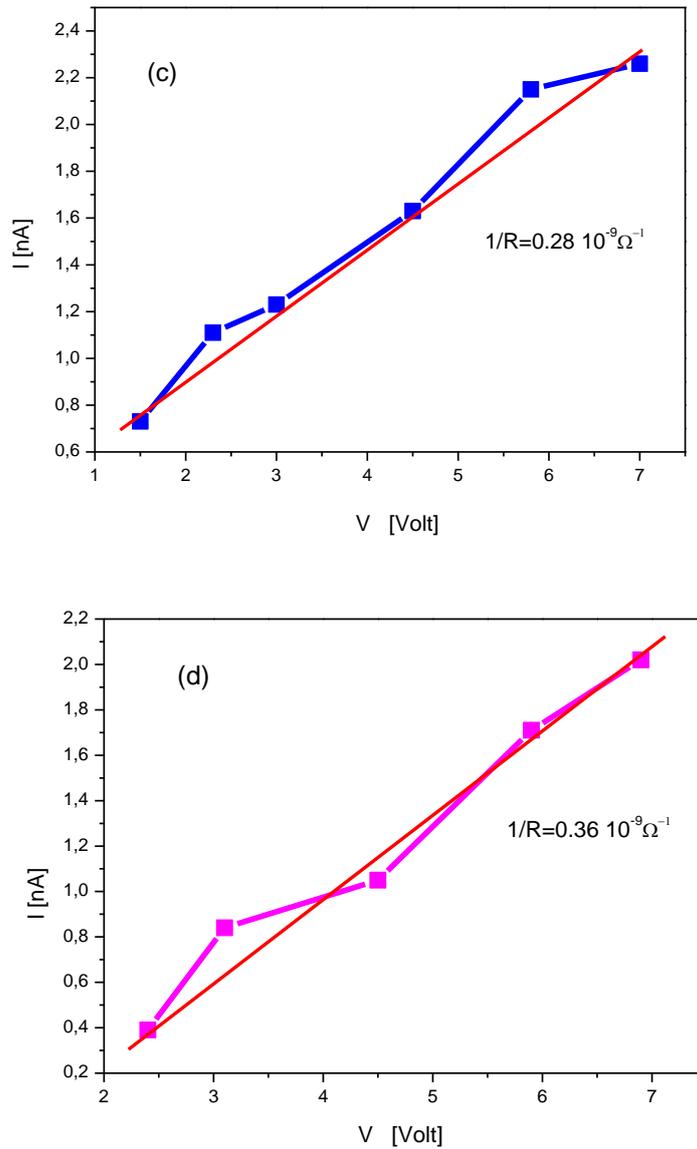


Figure III.14 Courbes I(V) des couches minces de ZnO pour (a) 0%, (b) 2%, (c) 4% et (d) 6% Co.

La figure III.14 montre l'influence de la teneur en dopant sur la conductivité. En effet; Un faible dopage de 2% augmente la valeur de la conductivité par un ordre de grandeur. Cependant, une diminution de la conductivité dans la gamme 2%-4% est constatée. Après cette dernière valeur, elle reste pratiquement constante. Cette augmentation de la conductivité avec la concentration peut être interprétée par l'accroissement du nombre des porteurs de

charges (électrons) provenant des ions donneurs qui sont incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels des cations de Zn^{2+} [74].

De plus, il est bien connu que [75] la mobilité électronique est tributaire de la taille des grains. Nos résultats ont prouvé (voir plus haut) que la taille des grains augmente à la fois avec la température et le dopage. L'augmentation de la conductivité permet ainsi de corrélérer entre les résultats obtenus par diffraction X et les propriétés électriques des couches minces de ZnO dopé.

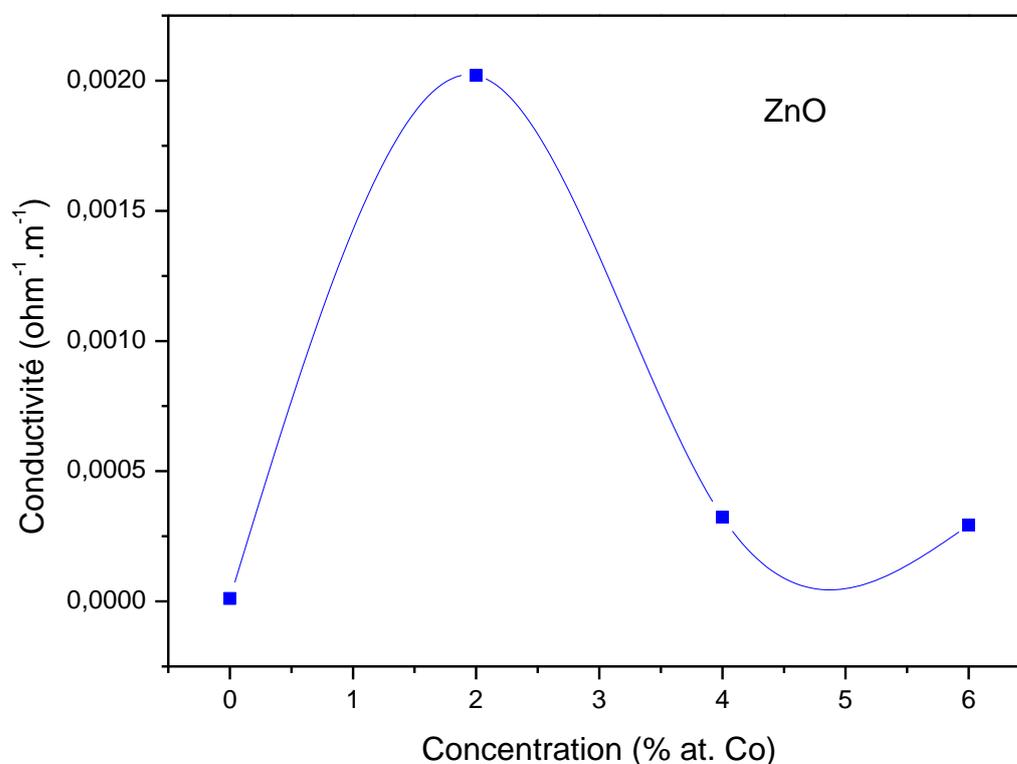


Figure III.1 Courbe de variation de la conductivité en fonction du dopage en cobalt.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la caractérisation, structurale, optique et électrique des couches minces de ZnO pures et dopées.

D'abord la caractérisation optique par les mesures de l'absorbance a permis d'observer

l'influence de la teneur du dopant sur l'absorption optique, le gap et les tailles des cristallites. Elle a également permis de suivre l'évolution du gap et des tailles en fonction de la température du substrat.

Le dopage des couches par le cobalt avec différentes concentrations a révélé que l'introduction de Co a causé la diminution du gap alors que la température du substrat l'a fait augmenter.

Les mesures de courant tension ont permis de conclure que l'introduction du Co augmente la conductivité de nos couches.

Conclusion générale

4 Conclusion générale

Ce travail a été consacré à l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnO pures et dopées. La technique que nous avons adoptée pour l'élaboration de nos échantillons est la technique de spray.

Ce procédé permet de fabriquer des couches minces à la fois de bonne qualité et à moindre coût. Mais, les dépôts obtenus recèlent généralement, des propriétés qui varient selon les conditions d'élaboration.

Dans ce contexte, nous avons adopté une approche expérimentale basée sur deux objectifs principaux. Le premier consiste en la maîtrise de la préparation des couches transparentes et conductrices et le second est d'étudier les effets des paramètres de dépôt sur les différentes propriétés des couches élaborées.

Au cours de cette étude, nous avons ainsi montré qu'il est possible d'élaborer des échantillons sous forme de couches minces de ZnO dopés au Cobalt et déposées sur des substrats en verre.

La caractérisation structurale a été faite par diffraction des rayons X. La DRX a permis de confirmer la formation de ZnO avec une structure hexagonale wurtzite et que tous les films sont polycristallins. Elle a également permis d'évaluer les différentes tailles des cristallites qui forment nos couches minces. Ces tailles ont été estimées par la formule de Scherrer et ont un ordre de grandeur de quelques dizaines de nanomètre.

Notre intérêt s'est porté, en premier lieu, sur l'influence de la température du substrat. Les résultats obtenus montrent que les propriétés des films sont fortement influencées par la température.

Une élévation de la température de 300 à 400°C montre que la structure cristalline reste inchangée mais la taille des grains de ces couches d'oxyde de Zinc dopées au cobalt augmente de 40 à 75nm. Ceci a été interprété par une coalescence de grains de petite taille qui est favorisée par la température du substrat. De plus, les mesures AFM montrent que la rugosité des films ZnO : Co augmente légèrement avec la température du substrat.

La taille des cristallites augmente avec la teneur en Co. Cette évolution sous l'effet de l'addition du dopant, traduit en fait, une bien meilleure cristallisation du matériau, donc une meilleure densification de ce dernier.

La caractérisation électrique par les mesures courant- tension a permis de calculer la

résistance de nos couches et de constater que la diminution de celle ci dans le cas des couches dopées par rapport à la résistance de la couche pure indique que la conductivité des couches dopées a augmenté.

La caractérisation optique a montré que nos films sont transparents sur une gamme de 400 à 800 nm, avec une valeur de l'ordre de 75 à 90%. Nous avons également observé la présence des franges d'interférences dans la région de forte transparence indiquant que nos films de ZnO ont des surfaces lisses et homogènes.

Ces analyses nous ont permis d'évaluer la cristallinité des couches et d'étudier les propriétés optiques en fonction de la teneur du dopant et de la température du substrat. Le but principal, étant l'obtention de films de ZnO avec des propriétés se rapprochant des valeurs du matériau massif. Or, l'utilisation du substrat a une influence non négligeable sur la cristallinité des couches. Une étude en fonction de la nature du substrat est donc nécessaire.

5 Références bibliographiques

- [1] D. P. Norton, Y. W. Heo, M. P. Ivill, k. Ip, S. J. Pearton, M. F. Chisholm and T. and Steiner, vol. 7, no. 4, p. 34, 2004.
- [2] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese et J. Gardette, *Euro. Polym. J.*, vol. 38, p. 1349, 2002.
- [3] A. Fouchet, *Croissance et caractérisations de films minces de ZnO et ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé, thèse de doctorat*, université de Caen, 2006.
- [4] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. 5, Paris: Masson & Cie, 1962.
- [5] A. Kohn, G. Ceder, D. Morgon et C. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, vol. 61, p. 15019, 2000.
- [6] E. R. Weast, Éd., *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition éd., CRS Press, 1975.
- [7] E. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor et M. Jacquet, *Thin Solid Films*, vol. 348, p. 165, 1999.
- [8] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär et C. Fischer, *App. Phys. Lett.*, vol. 80, p. 3518, 2002.
- [9] Y. Zheng, N. Jedrecy, J. Pétrouff, Y. Bernard and D. Demaille, *Semi conducteurs magnetiques dilués*, 2002.
- [10] B. Gil, A. Lusson, V. Sallet, S. A. Said-Hassani, R. Triboulet et P. and Bigenwald, « Strainfeelds elects and reversal of the nature of the fundamental valence band of ZnO epilayers.», *Jpn. J. Appl. Phys*, vol. 40, p. 1089, 2001.
- [11] V. Srikant et D. Clarke, *J. App. Phys.*, vol. 83, p. 5447, 1998.
- [12] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi and Y. Hatanaka, *physica status solidi b*, vol. 229, no. 2, p. 911, 2001.
- [13] K. Chopra, S. Major et D. and Pandya, *Thin solid films*, vol. 1, p. 102, 1986.
- [14] H. Hidalgo, *Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde , thèse de doctorat*, Université de Limoges, 2003.
- [15] W. Bryant, *J. Mater. Sci*, vol. 12, p. 1285, 1977.
- [16] K. Wasa, M. Kitabatake et H. Adachi, *Thin film materials technology-Sputtering of Compound Materials*, William Andrew publishing, 2004.
- [17] J. Aronovich, A. Ortiz et R. and Bube, *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 16, p. 994, 1979.

- [18] P. Schaaf, *Prog. Mater Sci.*, vol. 47, p. 1, 2002.
- [19] K. Daoudi, *Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel*, Thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon 1, 2002.
- [20] I. Saadeddin, "Preparation and characterization of now transparent conducting oxides based on SnO₂ and In₂O₃: ceramics and thin films", thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, 2007.
- [21] J. Hirunlabh, S. Suthateeranet, K. Kirtikara and D. and Ralph Pynn, *Thammasat Int. J. Sc.Tech.*, vol. 3, no. 2, 1998.
- [22] G. K. Wehner, *Phys.Rev.*, p. 690, 1971.
- [23] J. De la Torre Y Ramos, *Etudes des propriétés opto-électroniques de structures et de composants à base de nanostructures de Si*, Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2003.
- [24] B. J. Lokhande, P. Patil et M. Uplane, *Materials Letters*, vol. 57, p. 573, 2002.
- [25] F. J. Haug, *High efficiency thin-film passivated silicon solar cells and modules-THIFIC: Thin film on crystalline Si*, Thesis of doctorat, Swiss Federal Institute of technologie Zurich , 2001.
- [26] J. Garnier, *Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques*, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2009.
- [27] P. a. M. R. Gerhardinger, «Thin Films for Photovoltaic and Related Device Applications,» *Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Pittsburg*, vol. 426, p. 399, 1996.
- [28] D. Vaufrey, « Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques », Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, 2003.
- [29] K. Daoudi, « Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel », Thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon 1, 2002.
- [30] E. Elangovan and K. Ramamurthi, *Applied Surface Science*, vol. 249, p. 183, 2005.
- [31] P. Drude, *Ann. Phys.*, vol. 3, p. 369, 1900.
- [32] E. Savarimuthu, K. Lalithambika, A. Moses Ezhil Raj, L. Nehru, S. Ramamurthy, A. Thayumanavan and C. a. J. M. Sanjeeviraja, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 68, p. 1380, 2007.
- [33] K. C. et A. and Zunger, *Physical Review Letters*, vol. 88, p. 955011, 2002.
- [34] A. Janotti and C. and Van De Walle, *Physical Review B-Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 76, p. 165202, 2007.

- [35] G. Korotcenkov et S. Hana, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 113, p. 756, 2009.
- [36] A. Ortiz, C. Falcony, J. Hernandez, M. Garcia et J. and Alonso, *Thin Solid Films*, vol. 293, p. 103, 1997.
- [37] S. Zhang, S. H. Wei et A. and Zunger, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 63, p. 752051, 2001.
- [38] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi and H. Hosono, *Nature*, vol. 389, p. 939, 1997.
- [39] D. Davazoglou, *Thin Solid Films*, vol. 302, p. 204, 1997.
- [40] K. Ellmer, *J. Phys. D: Appl.Phys*, vol. 34, p. 3097, 2001.
- [41] S. Shishiyanu and T. Shishiyanu, *Sensors and Actuators B*, vol. 107, p. 379, 2005.
- [42] T. Miyata, T. Hikosaka et T. Minami, *Sensors and Actuators B*, vol. 69, p. 16, 2000.
- [43] Q. Wan, Q. Li, Y. Chen, T. Wang, X. He, J. Li and C. and Lin, *Applied Physics Letters*, vol. 84, p. 3654, 2004.
- [44] A. Aktaruzzaman, G. Sharma et L. Malhotra, *Thin Solid Films*, vol. 198, p. 67, 1991.
- [45] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono et D. C. Paine, *Conducting Oxides for Photovoltaics, Bulletin*, vol. 32, p. 242, 2007.
- [46] C. Jie and G. Xin-shi, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 55, p. 323, 1998.
- [47] G. Niklasson and C. and Granqvist, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 17, p. 127, 2007.
- [48] J. Z. Zhao and et all, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, p. 195110, 2008.
- [49] G. Ferblantier et A. Foucaran, *CEM2-CNRS. Université Montpellier II, France*, p. 110, 2002.
- [50] G. Huertas, *Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Microbatteries au Lithium , Thèse de doctorat, université de Bordeaux , 2006.*
- [51] N. Attaf, *Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt de Couches Minces de a-Si : H, thèse de doctorat d'état, université Constantine, 2003.*
- [52] J. Manifacier, J. Gasiot and J. Fillard, *J. Phys. E*, vol. 9, p. 1002, 1976.
- [53] N. Ekem, P. S. Korkmaz, M. Balbag, E. Cetin and M. Ozmumca, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, p. 5218, 2009.

- [54] R. M. A. Azzam and N. M. and Bashara, *Ellipsometry and polarized light*, North- Holland Physics Publishing, 1977.
- [55] J. BARRAUD, Principe de Radiocristallographie, Paris : Masson et Cie, 1960.
- [56] J. J. Bessot et S. Audisio, *Techniques de l'ingénieur, traitement de surface M5*, vol. 4, p. 1655, 1989.
- [57] L. A. Goodman, *RCA Rev*, vol. 35, p. 613, 1974.
- [58] K. T. Ramakrishna Reddy, T. Reddy, I. Forbes and R. Miles, *Surf. and Coat. Techn.*, vol. 151, p. 110, (2002).
- [59] G. Binning, C. Quate et C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, p. 930, 1986.
- [60] R. Swanepoel, *J. Phys. E*, vol. 16, p. 1214, 1983.
- [61] *techniques de l'ingénieur*, p. 2795, 10 mars 2007.
- [62] T. Gungor et H. Tolunay, *J. Non-Cryst. Solids.* , vol. 282, p. 197, 2001.
- [63] N. Ekem, S. Korkmaz, S. Pat, M. Balbag, E. Cetin and M. Ozmumca, *International Journal of Hydrogen Energy* , vol. 34, pp. 5218-5222, 2009.
- [64] S. K. J. Al-Ani, C. A. Hogarth and D. N. Waters, "The Effect of Temperature on the Optical Absorption Edge of Amorphous Thin Films of Silicon Monoxide.," *Phys. Status Solidi B*, 123, p. 653, 1984.
- [65] E. G. Fu, D. Zhuang, G. Zhang, Z. Ming, W. F. Yang et J. J. and Liu.
- [66] W. Tang et D. and Cameron, *Thin Solid Films*, vol. 238, p. 83, 1994.
- [67] A. Dakhel, *Mat. Chem. Phys*, vol. 81, p. 56, 2003.
- [68] D. P. Norton, B. C. Chakoumakos, J. D. Budai, D. H. Lowndes, B. C. Sales, R. J. Thompson and D. k. Christen, *Science*, vol. 265, p. 2074, 1994.
- [69] M. Rebien, W. Henrion, M. Bar et C. Fischer, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, p. 18, 2002.
- [70] S. Oh, D. Kim, S. Hahn et E. Kim, *Mater. Lett.*, vol. 57, p. 4115, 2003.
- [71] L. R. Paez et J. Matousek, *Ceramics-Silikaty*, vol. 47, p. 28, 2003.
- [72] S. Rabaste, *Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel: applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe* ,Thèse de doctorat,, Université Claude Bernard Lyon I, 2003.

[73] Q. H. Yashikawa et S. and Adachi, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 36, p. 6237, 1997.

[74] L. Maissel et R. Glang, *Handbook of thin film technology*, New York: McGraw-Hill,, 1970.

[75] G. K. Wehner, *Phys.Rev.*, p. 690, 1971.

Contribution in the study of the effect of some experimental parameters on the physical properties of Zinc oxide (ZnO) thin films.

Abstract

In this work, we have prepared Zinc oxide, undoped and Cobalt doped, thin layers using the spray pyrolysis technique. The films are deposited on glass substrates at different temperatures (300, 350 and 400°C). Structural, optical and electrical properties of elaborated samples have been analyzed according to the substrate temperature and doping level. The samples were characterized by means of x-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), and UV-Visible spectroscopy. The XRD spectra show that the structure of as deposited samples is hexagonal (Wurtzite). There is no preferential orientation. The transmittance is in the order of 85 % in the visible range. The optical gap varies between 3.20 and 3.31 eV when cobalt doping increases from 0 to 6% at.

Keywords: thin layers, ZnO, ultrasonic spray, wurtzite, optical gap, Transmission.

مساهمة في دراسة مفاعيل بعض العوامل التجريبية على الخصائص الفيزيائية
للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO)

ملخص

في هذا العمل قمنا بتحضير شرائح رقيقة لأكسيد الزنك غير المطعمة و المطعمة بالكوبالت باستعمال طريقة الرش فوق الصوتي. وضعت الشرائح فوق مساند من الزجاج بدرجات حرارة مختلفة (350, 400 و 300 م). تمت دراسة الخصائص البنيوية، الضوئية و الكهربائية للعينات المحضرة من خلال التغيير في عامل الحرارة و نسبة التطعيم وذلك باستعمال محرف الأشعة السينية، مطياف الارتداد لريدار فورد، مجهر القوى الدرية، المطياف الاهليجي و أخيرا مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية. بينت أطياف الأشعة السينية أن العينات المحصل عليها هي ذات بنية بلورية سداسية من نوع وارتزيت مع غياب للاتجاهات المفضلة. الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك لها شفافية في المجال المرئي تفوق % 85 و طاقة نطاق ممنوع متغيرة من 3.20 الى 3.31 eV عند تزايد نسبة التطعيم من 0 الى 6% at.

الكلمات المفتاحية : شرائح رقيقة، ZnO، رش فوق صوتي، وارتزيت، طاقة النطاق الممنوع، شفافية.