

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

DEPARTEMENT DE GENIE ELECTRIQUE

N° : 2018/ INST 07/ 87



DOMAINE : SCIENCES ET TECHNOLOGIE

FILIERE : ELECTRONIQUE

OPTION : *INSTRUMENTATION*

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : *BELOUADAH Widad ET BRADCHA Aicha*

Intitulé

*Étude des Propriétés Des Couches
minces à base De ZnO Par Evaporation*

Soutenu devant le jury composé de :

Mr. <i>KHALKHAL SAADA</i>	Université Mohamed Boudiaf - M'sila	Examineur
Mr. <i>GUERMAT Noubeil</i>	Université Mohamed Boudiaf - M'sila	Rapporteur
Ms. <i>KBAILI Farida</i>	Université Mohamed Boudiaf - M'sila	Président

Année universitaire : 2017/ 2018

REMERCIEMENTS

*Au terme de ce travail, nous tenons en premier lieu
à remercier Dieu pour nous a guidé et donné la force, le courage et la patience
durant toutes ces années d'études.*

*Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude
et nos plus vifs remerciements*

*à notre encadreur Dr. GUERMAT Noubel, pour sa patience, pour ses précieux
conseils et pour sa disponibilité durant la préparation de ce travail
ainsi que pour son aide dans la rédaction de la thèse et l'interprétation des
résultats.*

*Nous n'oublions pas de remercier, Monsieur KHALKHAL SAADA
et KBAILI Farida d'avoir accepter de faire partie du jury*

Nous remercions

Laboratoire des Couches Minces, Université Frères Mentouri de Constantine.

Nous adressons aussi nos remerciements

à tous nos enseignants, l'encadrement et le personnel du

*Département de électronique, à tous ceux qui nous ont soutenu de près ou de loin
et à tous ceux qui ont participé*

À notre formation du primaire jusqu'à l'université.

*Nos vifs remerciements aussi et surtout à nos parents qui nous ont beaucoup
Aidés par leur précieux soutien moral et qui n'ont ménagé aucun effort durant
toute notre formation.*

DEDICACES

*Je désire dédier les fruits de ce modeste travail
A celle qui est dans mon cœur, qui a veillé pour notre
Confort et qui a sacrifié beaucoup pour notre réussite :*

Ma chère Mère.

*A celui qui m'a toujours appris comment réfléchir avant d'agir, à celui qui m'a
Soutenu tout au long de ma vie scolaire et universitaire,
À celui qui n'a jamais épargné un effort pour mon bien :*

Mon cher Père.

A mes chères sœurs et Mes frères, qui m'ont toujours soutenu au prix des sacrifices inoubliables.

Mon Shining Star Kouider pour m'encouragé dans tous ce que j'ai entrepris.

Enfants de la famille : Aroudji , Mido , Mimi , Loulo , Tamim et Alaa

A toutes la famille .

Mes chères amies qui m'ont accompagné tout au long de ce parcours universitaire :

Mon binôme Widad

A Mouna, Yasmina et Fatima, Karima, Imen ...

En souvenir des agréables moments qu'on a passé

Ensemble pour leur soutien permanent qui me remonte le moral

A tous mes professeurs du primaire au supérieur.

Et a tous ceux qui ont partagé avec moi tous les moments durant

La réalisation de ce travail.

Best ANCHA

DEDICACES

je dédie ce mémoire à :

Mes parents :

Ma mère, qui a oeuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

Mes frères et soeurs qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.

À mon fiancé Fawzi et à mon amie Celia

Widad

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
CHAPITRE I: Couches minces d'oxyde de zinc et techniques de dépôts	
I.1 Introduction.....	3
I.2 Définition d'une couche mince.....	3
I.3. Mécanisme de formation d'une couche mince.....	3
I.4. Application des couches minces.....	5
I.5. Les oxydes transparents conducteurs (TCO).....	6
I.6 L'oxyde de zinc (ZnO).....	7
I.6.1 Le choix du ZnO.....	7
I.6.2. Intérêt technologique de ZnO.....	7
I.6.3.Applications de l'oxyde de zinc.....	7
I.6.3.a. Utilisation de poudres de ZnO.....	7
I.6.3.b- Utilisation de Zn O en couche mince.....	8
I.7. Quelques méthodes de dépôt de couches minces de ZnO.....	9
I.7.1. Dépôts chimiques en phase vapeur.....	9
I.7.2.Sol-gel.....	10
I.7.3.Dépôts physiques en phase vapeur.....	11
I.7.3.1. La pulvérisation cathodique.....	11
I.7.3.2. Ablation laser.....	12
I.7.3.3.L'évaporation sous vide.....	13
I.8.Conclusion.....	14
CHAPITRE II:Propriétés de ZnO et méthode de caractérisation	
II.1. Introduction.....	16
II.2. Propriétés générales de ZnO.....	16
II.2.1. Propriétés cristallographiques.....	16
II.2.1.1. Structure cristalline.....	16
II.2.1.2. Structure électrique de bandes.....	19
II.2.2. Propriétés optiques et luminescences.....	20
II.2.3 Propriétés électriques.....	21
II.3 Système de dépôt par la technique Evaporation thermique.....	22
II.3.1.Préparation des substrats.....	23
II.4. Les appareils utilisés dans les caractérisations.....	25
II.4.1. Caractérisation optique.....	25
a) Mesure de la transmittance.....	25
b) Laspectroscopie UV-visible.....	25
II.4.2. Caractérisation morphologique.....	26
II.4.3. Caractérisation structurât.....	28
II.5. Conclusion.....	29

Chapitre III : Resultats et discussions

II .1 Introduction	31
II.2. L'effet de la température de recuit	31
II.2.1. Vitesse de croissance	31
II. 2.2.Caractérisation structurale	32
II. 2.2.a. La taille des cristallites.	33
II.2.3. Caractérisation optique.	34
II.2.3.a- Transmission dans l'UV-visible	34
a.Détermination d'énergie de Gap optique E_g	35
b.Energie d'Urbach (déordre).....	37
II.2.4. Caractérisation morphologique	39
II.3. L'effet de temps de recuit	41
III.3.1. Effet de l'épaisseur en fonction de temps de recuit	41
III.3.2. Caractérisation structurale.....	42
III.3.2.a. La taille des cristallites.....	42
III.3.3. Caractérisation optique.	43
III.3.3.a. Transmission dans l'UV-visible.....	43
a.Détermination d'énergie de Gap optique E_g	43
b.Energie d'Urbach (déordre).....	45
III.4- Conclusion.....	45
 <i>Conclusion générale</i>	 48

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1: Modes de croissance des couches minces.	5
Figure I.2 : Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.	9
Figure I.3 : Dispositif expérimental de dépôt par spin coating .	10
Figure I.4 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique.	11
Figure I.5 : Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser	12
Figure I.6 : Schéma conventionnel d'une évaporation thermique	14

Chapitre II

Figure II.1 : Structure cristalline du ZnO.	16
Figure II.2 : Représentation des structures cristallines du ZnO.	17
Figure II.3 : Schéma de la structure cristalline de type wurtzite de l'oxyde de zinc.	18
Figure II.4 : Structure de bande du ZnO.	20
Figure II.5 : Schéma du dispositif expérimental de dépôt par Evaporation thermique	22
Figure II.6 : Four tubulaire de type Carbolyte.	24
Figure III.7 : Représentation schématique du spectrophotomètre .	26
Figure II.8 : Présentation du spectrophotomètre UV-Visible de type	26
Figure II.9 : Photos du MEB de type Tescan.	27
Figure II-10 : Schéma de principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage (MEB).	27
Figure II.11 : Schéma d'un diffractomètre	29

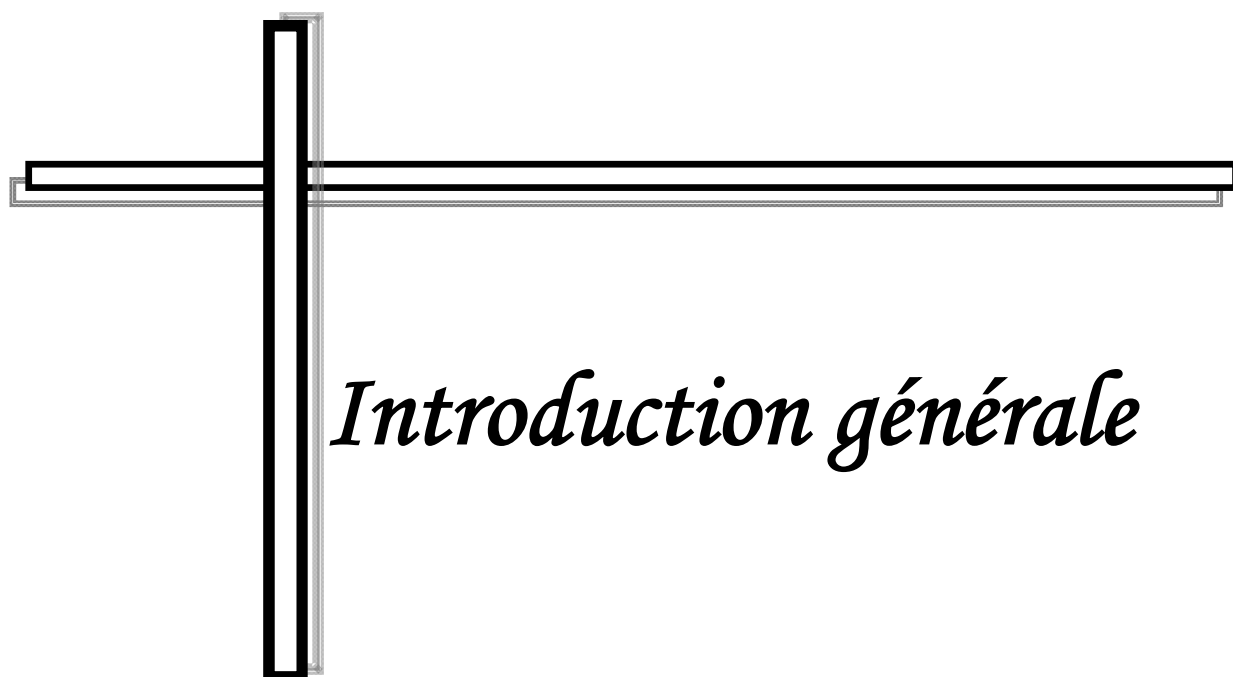
Chapitre III

Figure III.1 : Variation de la vitesse de croissance des films ZnO déposés pendant 3.5 heures en fonction de la température de recuit.	31
Figure III.2 : Diffractogrammes des couches traitées à différentes températures de recuit.	32
Figure III.3 : Evolution de la taille des cristallites en fonction de la température de recuit.	33
Figure III.4 : Evolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour différentes température de recuit.	34
Figure III.5 : Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de ZnO (Exemple pour une température de recuit = 550°C).	35
Figure III.6 : Variation du gap optique E_g en fonction de la température de recuit.	36
Figure III.7 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [97].	37
Figure III.8 : Détermination de désordre par la méthode d'extrapolation à partir de la variation $\text{Ln } \alpha$ en fonction $h\nu$ pour une couche mince de ZnO avec une température de recuit égale à 550°C	38
Figure III.9 : Variation du désordre E_{00} (énergie d'Urbach) en fonction de la température de recuit.	38
Figure III.10 : Micrographies MEB de la surface d'une couche de ZnO pendant un temps de recuit fixe à 3.5 heures et pour deux températures de recuit ((a) 400°C, (b) 500°C et (c) 550°C).	40
Figure III.11 : Evolution de l'épaisseur en fonction de temps de recuit pour une température égale à 550°C.	41
Figure III.12 : Spectre de diffraction des rayons x d'un échantillon de ZnO préparé par évaporation thermique avec différente temps de recuit.	42
Figure III.13 : Evolution de la taille des cristallites en fonction du temps de recuit.	43
Figure III.14 : Evolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour différentes temps de recuit.	44
Figure III.15 : Variation du gap optique E_g en fonction du temps de recuit.	45
Figure III.16 : Variation du désordre E_{00} (énergie d'Urbach) en fonction de temps de recuit.	45

Liste des tableaux

Chapitre II

Tableau II.1: Quelques propriétés générales de ZnO.	16
Tableau II.2: Quelques différences entre les deux structures possibles de ZnO.	17
Tableau II.3: Récapitulatif des caractéristiques de l'oxyde de Zinc.	19
Tableau II.4 : Quelques propriétés optiques de ZnO.	21



Introduction générale

Introduction générale

Pour répondre à un ensemble de besoins de plus en plus grandissant un important effort de recherche a été entrepris dernières années dans plusieurs domaines technologiques allant de la microélectronique, capteur à gaz transducteurs optoélectronique. L'oxyde de Zinc préparé en couche mince joui de plusieurs caractéristiques (transparence, large conductivité, stabilité chimique, facilité d'élaboration etc...) ce qui fait de ce matériau un sérieux candidat pour ces applications. Par conséquent, l'oxyde de zinc polycristallin, déposé sous forme de couches minces, est largement étudié [1-2]. Dans ce contexte, nous avons choisi l'oxyde de zinc comme matériau de base. En effet, c'est un matériau relativement facile à déposer et surtout il se situe parmi les matériaux les plus intéressants du point de vue propriétés comparés aux autres matériaux [3-4].

Une étude systématique de l'influence des traitements thermiques de ces couches déposées par évaporation thermique sur leurs propriétés optiques, structurales et morphologiques reste un passage obligé pour la compréhension des phénomènes physiques et pour l'optimisation de leur performance en vue de leur utilisation dans ces dispositifs.

L'objectif de notre étude porte sur la caractérisation de couches minces de Zn déposés par la technique d'évaporation thermique suivi d'un recuit sous air à différentes températures. Nous tâchons d'optimiser la température et le temps de recuit afin d'obtenir des films ZnO de bonne qualité. Pour ce faire nous avons suivi l'évolution des propriétés structurale physico-chimique optique et morphologique fonction de la température et le temps de recuit.

Notre mémoire s'articulera autours de trois chapitres :

Nous consacrons le premier chapitre de ce mémoire par une généralité sur les couches minces et en suite, la présentation de quelques méthodes d'élaborations des ces couches.

Dans le deuxième chapitre, nous faisons une présentation assez générale des propriétés de l'oxyde de zinc, la technique de dépôt des couches minces ainsi que les techniques de caractérisations.

Dans le troisième chapitre, nous regroupons et discutons les résultats expérimentaux concernant l'influence des traitements thermiques (température et de temps de recuit) sur la structure, la morphologie et les propriétés optiques des couches minces de ZnO.

Nous terminerons le manuscrit par une conclusion générale et quelques perspectives.

Chapitre I

*Couches minces d'oxyde de
zinc et techniques de dépôts*

I.1- Introduction

Dans ce chapitre nous donnerons une description des diverses méthodes de dépôt des couches minces et qui sera suivie d'une étude bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs (TCO), dont l'oxyde de zinc (ZnO) fait parti.

I.2- Définition d'une couche mince

Une couche mince (en anglais : thin film) est un revêtement dont l'épaisseur peut varier de quelques couches atomiques à une dizaine de micromètres. Ces revêtements modifient les propriétés du substrat sur lesquels ils sont déposés. Ils sont principalement utilisés [5] :

- dans la fabrication de composants électroniques tels que des cellules photovoltaïque en raison de leurs propriétés isolantes ou conductrices.
- pour la protection d'objets afin d'améliorer les propriétés mécaniques, de résistance à l'usure, à la corrosion ou en servant de barrière thermique. Il s'agit, par exemple, du chromage.
- pour modifier les propriétés optiques d'objets. En particulier, citons les revêtements décoratifs (exemple de la dorure) ou modifiant le pouvoir réflecteur de surfaces (verres anti-reflets ou miroirs).

Autrement dit, les couches minces étant des nano-objets dans une direction de l'espace, les propriétés physiques et chimiques des couches minces peuvent différer de celles des objets macroscopiques selon toutes leurs dimensions. Par exemple, un matériau isolant lorsqu'il est de dimensions macroscopiques peut devenir conducteur électrique sous forme de couche mince du fait de l'effet tunnel.

I.3- Mécanisme de formation d'une couche mince

Quel que soit le matériau ou la méthode de dépôt, le mécanisme de croissance des films attire toujours l'attention des chercheurs, vu l'importante influence de ce dernier sur la performance des couches réalisées. Généralement, la croissance des films minces débute selon les étapes principales suivantes [5-6]:

✚ Condensation et nucléation des atomes en surface

Les atomes arrivant au niveau du substrat se sont soit réfléchis immédiatement, réévaporés après un certain temps ou condensés sur la surface. Ceux qui ne réagissent pas immédiatement, auront une certaine mobilité. Cette dernière dépendra de l'énergie de l'atome, de l'interaction atome-substrat (liaison chimique) et de la température du substrat.

Les atomes ayant cette mobilité sont appelés adatoms. Cette mobilité peut être altérée par un changement de la chimie ou la cristallographie de la surface. Elle peut être augmentée à titre d'exemple par un bombardement avec des ions à faibles énergies durant le dépôt. En effet, ceci est utilisé lors de l'épitaxie des films. En revanche, la ré-évaporation dépend de l'énergie de la liaison atome-surface, de la température de substrat et du flux des adatoms.

Lors de la nucléation, les atomes se condensent en surface du substrat en perdant de l'énergie. Ceci est réalisé en se collant au substrat soit par réaction chimique ou par liaison Van der Waals avec les atomes du substrat, en découvrant des sites préférentiels de nucléation (les défauts, les marches atomiques et les impuretés) ou en entrant en collision avec les atomes diffusés ou les particules adsorbées.

Coalescence (croissance du nuclei)

Le nuclei (cluster) croit en collectant les atomes qui arrivent sur lui directement ou migrent sur la surface vers lui. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de germination est franchie. Ensuite, ces clusters croissent en taille et en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de germination. Cette étape dépend d'un certain nombre de paramètres de dépôt tels que l'énergie des espèces, leur flux, l'énergie d'activation, l'énergie d'adsorption, l'énergie de désorption, la diffusion thermique et les substrats (la température, la topographie et la nature chimique). Les îlots formés continuent à croître pour former des agglomérats qui croissent entre eux pour donner ensuite une couche mince continue.

En effet, trois modes de croissance des couches minces ont été identifiés depuis 1958 dépendant de la nature de l'interaction atomes déposés – matériau du substrat [7-8].

- Le mode Frank-van der Merwe ou bidimensionnel consiste en la production d'une couche complète couvrant totalement la surface du support. Ce mode est favorisé lorsque les liaisons avec les atomes du substrat sont plus fortes qu'avec les autres atomes déposés. Ceci peut être expliqué en termes thermodynamiques comme suit :

$$\gamma_C \leq \gamma_S - \gamma_{CS} \dots \dots \dots (I.1)$$

avec :

γ_C : l'énergie de la couche.

γ_S : l'énergie du substrat.

γ_{CS} : l'énergie de l'interaction couche-substrat.

Pour ce mode, la mobilité des adatoms est très élevée. La croissance s'effectue alors couche par couche. Ce type de croissance est impliqué dans la croissance homo-épitaxiale telle que dans les systèmes métal/métal ou semi-conducteur/semi-conducteur.

- Le mode Volmer-Weber dit aussi tri-dimensionnel consiste en une croissance d'îlots. Ce type de croissance se produit lorsque les adatoms sont plus fortement liés entre eux qu'avec les atomes du substrat et que γ_S est faible. Il est décrit par la relation suivante :

$$\gamma_C > \gamma_S - \gamma_{CS} \dots\dots\dots (I.2)$$

La nucléation de la phase condensée s'effectue tout d'abord sous forme de petits clusters distincts sur la surface du substrat, puis avec l'arrivée d'autres atomes, les clusters grossissent en îlots qui commencent par se toucher et finalement coalescent pour former un film continu.

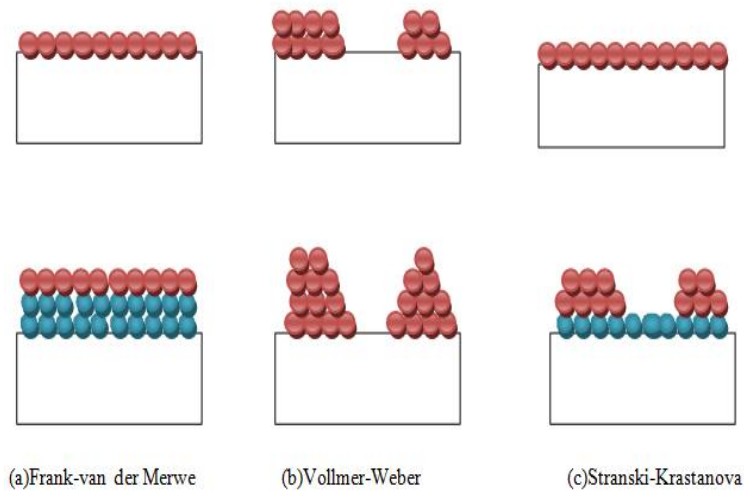


Figure I.1: Modes de croissance des couches minces.

I.4- Application des couches minces

La modification de la surface d'un substrat permet de coupler les propriétés du matériau de coeur (ou substrat) et du matériau de surface : ce dernier peut être soit directement issu du substrat dans le cas d'un traitement de surface ou d'un matériau d'apport pour un revêtement de surface. La modification de la surface d'un substrat apporte une ou plusieurs propriétés physicochimiques supplémentaires à ce dernier (résistance à la corrosion, isolation électrique...). Les premières modifications de surface avaient un but esthétique (peinture, plaquage d'or, émaillage...) tandis que des applications plus techniques concernaient la métallurgie (cémentation, nitruration...). De plus, l'utilisation d'un substrat à faible valeur ajoutée permet de déduire les coûts de fabrication tout en ayant les propriétés physico-chimiques de surface requises.

Au cours du XXème siècle, les applications plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants [9-10]:

- ❖ **Microélectronique** : elle a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en oeuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les trouver sous types de couche passives (contact électronique), jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED, supraconducteur.
- ❖ **Optique** : tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches anti-reflet dans les cellules solaires, tain du miroir, traitement anti-reflet des objectifs d'appareil photo, photo détection, affichage-écrans plats, applications ophtalmiques, guide optiques (contrôles d'énergie – architecture, véhicules, conversion d'énergie...).
- ❖ **Mécanique**: revêtements tribologiques (lubrification sèche; résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion; barrières de diffusion).
- ❖ **Chimie**: les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion), capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices.
- ❖ **Thermique**: l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne).
- ❖ **Magnétique**: stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs.

I.5- Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

Il existe une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stoechiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié [11]. On appelle ces oxydes des oxydes transparents conducteurs (TCO) (transparent conductive oxide). Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semiconducteurs dégénérés, c'est-à dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voire même à l'intérieur de cette bande, pour les TCO fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO ($\sim 3-4$ eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce du gap, et donc les rend transparents à la lumière visible [12].

Les principaux TCO utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant long temps le SnO_2 et l'ITO. Depuis les années 80, un troisième TCO

est de plus en plus utilisé pour ces applications, c'est l'oxyde de zinc (ZnO) [13]. Ce dernier TCO constitue le point principal de notre travail.

I.6- L'oxyde de zinc (ZnO)

I.6.1- Le choix du ZnO

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production. De plus, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, est beaucoup plus stable que le SnO₂ et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma [14-15]. Comme les couches de silicium sont, dans beaucoup de cas, déposées sur la couche de TCO, celle-ci est donc obligatoirement exposée à ce genre de plasma.

I.6.2- Intérêt technologique de ZnO

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

I.6.3- Applications de l'oxyde de zinc

I.6.3.a- Utilisation de poudres de ZnO

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension [16]. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes

propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [17].

Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

I.6.3.b- Utilisation de ZnO en couche mince

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques [18], l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [19], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [20]. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé [21]. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [22]. Nanto et al [23] montrent que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine.

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles [24-25].

D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [26-27] utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen et al [28] ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques.

Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques [29].

Le polycarbonate utilisé pour le vitrage plastique des automobiles peut aussi être protégé par des couches minces de ZnO déposées par PECVD (phase vapeur assisté par plasma) [30]. D'autres polymères, comme le polyester [31-32] ; revêtus de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires.

I.7- Quelques méthodes de dépôt de couches minces de ZnO

Les couches minces d'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques.

Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont : le dépôt chimique en solution [33], l'électro-dépôt par synthèse électrochimique [34], la voie sol-gel [35]. Par voie vapeur, on distingue les méthodes physiques « PVD » et les méthodes chimiques « CVD ».

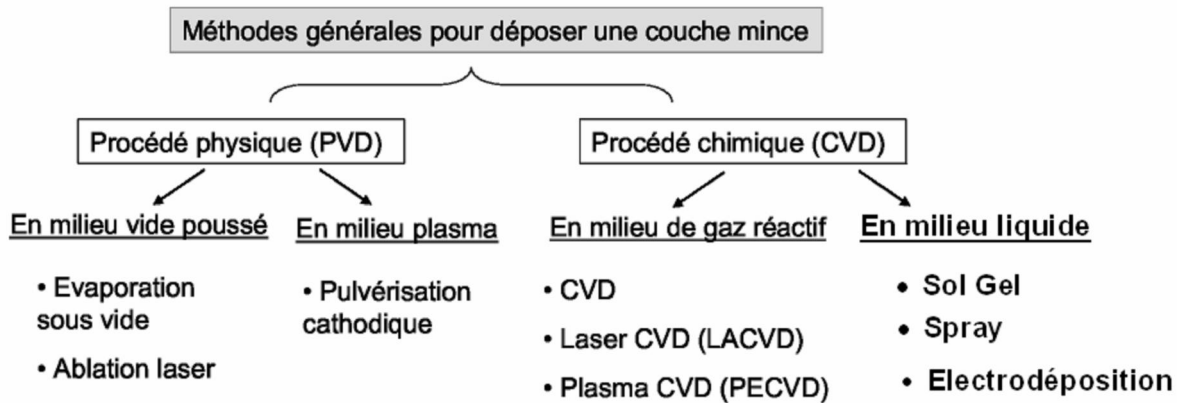


Figure I.2 : Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.

I.7.1- Dépôts chimiques en phase vapeur

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

- ✚ Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique ou à basse pression [36].
- ✚ Le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi « spray pyrolysis » à partir de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel de zinc; cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale [37-38].
- ✚ Le dépôt par couche atomique (ALD) ou epitaxiée (ALE) et la photo-ALE [39].
- ✚ Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), la photo-CVD, et récemment le dépôt électrophorèse pour les films « nanofils » de ZnO [40].

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence.

Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et d'avoir une température de réaction souvent élevée.

I.7.2- Sol-gel

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces " sols " vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état " GEL ". Ces gels dits " humides " sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel). Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes [41-42] :

- le " spin-coating " ou centrifugation (voir la figure I.3) : consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt.
- le " dip-coating " ou trempé : procédé moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt.

Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation.

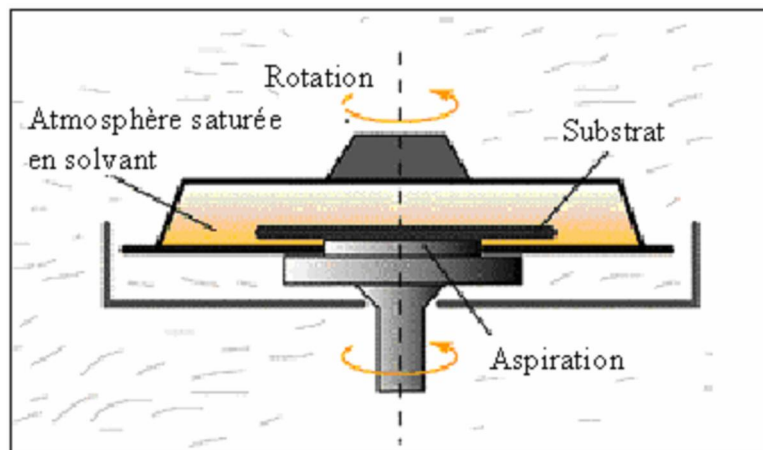


Figure I.3 : Dispositif expérimental de dépôt par spin coating .

Le choix d'une technique particulière de dépôt de couches minces dépend de plusieurs facteurs. Nous citons le matériau à déposer, la vitesse de dépôt désirée, les limites imposées par le substrat, telle que la température maximum de dépôt, l'adhérence du dépôt sur le substrat, le dépôt sur des substrats complexes ou non, la pureté du matériau envisagé pour la

solution idéale et pour une solution de remplacement, les considérations écologiques et la facilité d'approvisionnement du matériau à déposer, dans le présent et le future.

I.7.3- Dépôts physiques en phase vapeur

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes [43]:

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

I.7.3.1- La pulvérisation cathodique

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique (voir la figure I.4). Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible) [44-45].

Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stoechiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [46].

L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de production fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites.

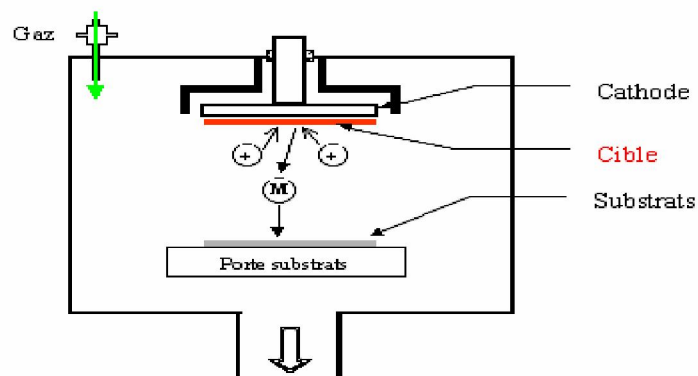


Figure I.4 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique.

I.7.3.2- Ablation laser

L'ablation laser (PLD : *Pulsed Laser Deposition*) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non (voir la figure I.5). Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts).

Le dépôt de couches minces de ZnO par PLD a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température [47]. La microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des couches de ZnO sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante. L'élévation de pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène [48]. Dans ce contexte Tomasini et al [49] ont montré que la conductivité et la transmission optique croissent avec la pression partielle d'oxygène. Ils ont expliqué ceci par l'augmentation de la réactivité de l'oxygène moléculaire incorporé dans les couches de ZnO. L'amélioration de la qualité des dépôts par cette technique est due à la diminution des défauts et à l'augmentation de la taille des grains [50].

L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique.

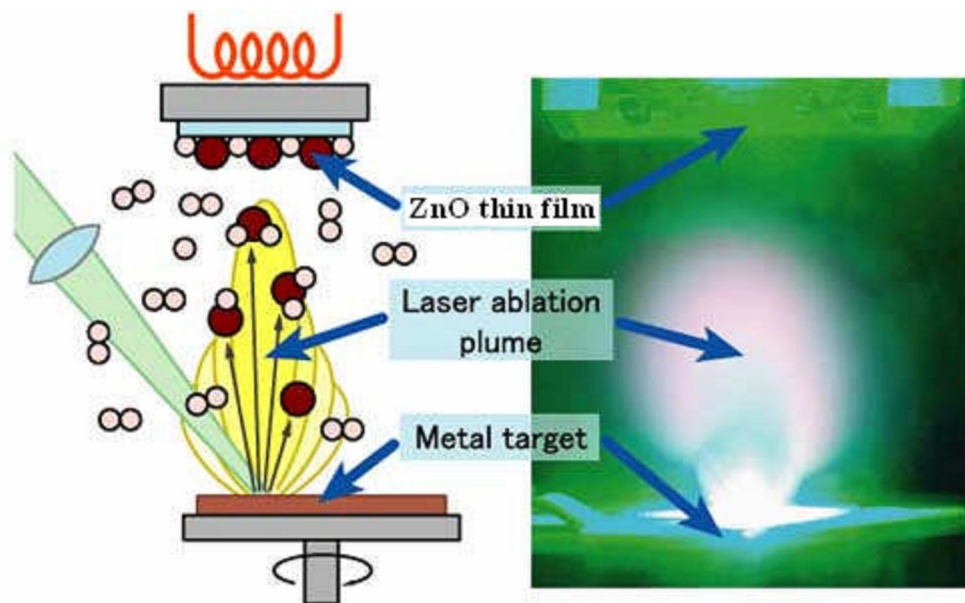


Figure I.5 : Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [51].

I.7.3.3- L'évaporation sous vide

L'évaporation d'un matériau à déposer est obtenue en le chauffant par l'un des différents moyens : effet Joule, induction (couplage d'une génératrice haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique (voir la figure I.6). Dans le but d'augmenter la vitesse du film mince, l'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa) [52].

Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes. Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire de donner au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur [53].

D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation sont [54]:

- ✚ la dissociation des oxydes.
- ✚ la réaction des matériaux à évaporer avec ceux avec lesquels ils sont en contact.
- ✚ les dégazages, la décomposition, les micro-explosions des matériaux à évaporer.
- ✚ la difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ.

L'évaporation reste, toute fois, une méthode particulièrement appréciée car on élabore ainsi des matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression est faible, ce qui est le cas pour le procédé d'épitaxie par jets moléculaires [55-56]. Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors équilibre thermodynamique. La littérature montre que ce procédé est aussi bien adapté à l'élaboration des couches ZnO. En effet différentes couches minces de ZnO dopé ou non, ont été préparées avec succès par évaporation sous vide [57-58].

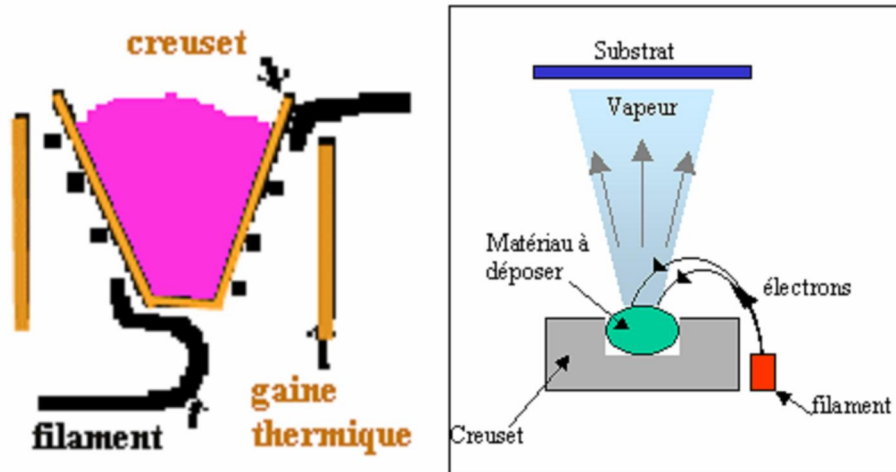


Figure I.6 : Schéma conventionnel d'une évaporation thermique [59].

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons caractérisés les films à base de ZnO déposés par la méthode de l'évaporation thermique.

I.8- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté des notions générales sur les couches minces . Les principales méthodes les plus utilisées pour élaborer des couches minces à base de ZnO sont aussi présentées dans ce chapitre.

Chapitre II

*Propriétés de ZnO et
méthode de caractérisation*

II.1- Introduction

Ce chapitre est consacré aux propriétés générales du matériau ZnO (oxyde de zinc). Nous parlerons de sa structure cristallographique, sa structure électronique des bandes, et ces propriétés optiques. A la fin du chapitre, nous présentons les différentes méthodes de caractérisations structurale, optique et morphologique utilisés dans ce travail.

II.2- Propriétés générales de ZnO

II.2.1- Propriétés cristallographiques

II.2.1.1- Structure cristalline

L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline 6 mm. Il se cristallise en un réseau hexagonal de type wurtzite, dans lequel les ions d'oxygènes sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygènes (voir la figure II.2).

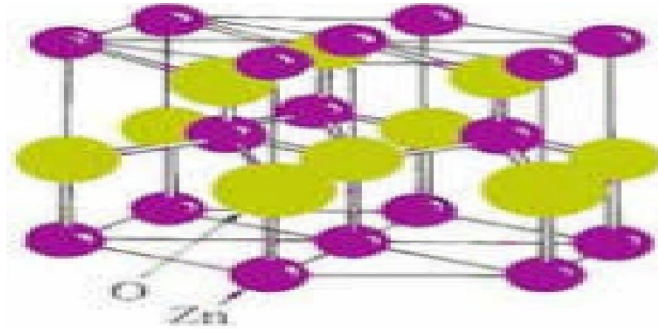


Figure II.1 : Structure cristalline du ZnO [60].

L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Il se présente sous forme de minéral [61]. Le tableau II.1, illustre quelques propriétés générales de ZnO.

Densité (g/cm^3)	5.6
Point de fusion ($^{\circ}C$)	1975
Enthalpie de formation (k cal/mole)	83.17
Solubilité dans H_2O à $29^{\circ}C$ (g/100ml)	0.00016

Tableau II.1: Quelques propriétés générales de ZnO.

Du point de vue cristallographique l'oxyde de zinc peut cristalliser suivant trois formes selon les conditions d'élaboration; la structure Wurtzite hexagonale, la structure zinc blende et la structure rock-salte cubique (NaCl) (voir la figure II.2). La première est la structure hexagonale stable dans les conditions normales, la seconde est la structure cubique, qui est instable et qui apparaît sous des pressions élevées [62], la troisième c'est la structure Rock –Salt qui apparaît sous des pressions très élevées.

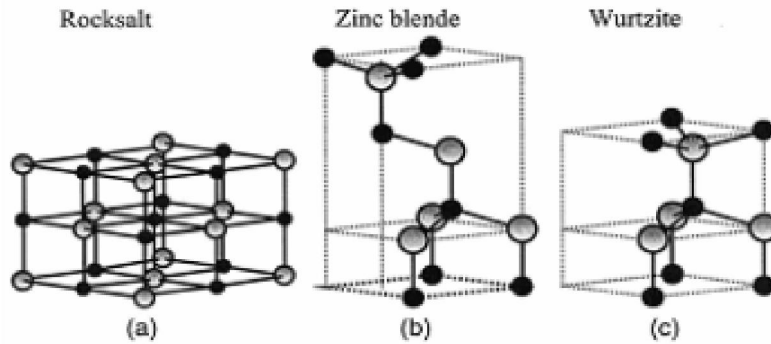


Figure II.2 : Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) rocksalt cubique, (b) zinc blende, (c) hexagonale wurtzite. Atomes de zinc en gris et oxygène en noir.

Le tableau II.2, illustre la différence entre ces deux structures.

	Structure wurtzite	Structure cubique
Paramètre de réseau (Å)	a=3.24 c=5.20	a= 4.28
Coordination (Z)	2	4
Densité (g/cm ³)	5.6	6.9
Groupe spatial	P63mc	Fm3m
Condition d'apparition (kbar)	Pression atmosphérique	Haute pression p ≥100

Tableau II.2: Quelques différences entre les deux structures possibles de ZnO .

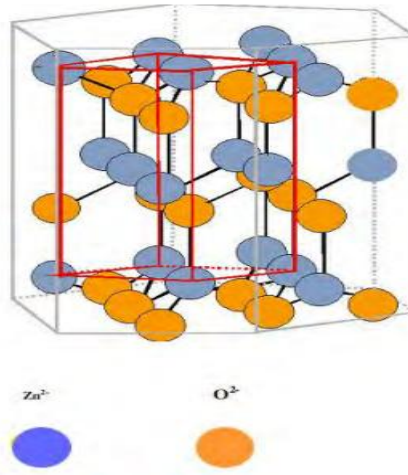


Figure II.3 : Schéma de la structure cristalline de type wurtzite de l'oxyde de zinc [63].

La figure II.4 est une simple représentation de la cellule unitaire ; chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c . Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn – O [64].

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau II.3, on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal [64], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces, c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [65].

La maille hexagonale de la structure wurzite se caractérise par trois constantes de réseau a , c et u ; a étant le côté d'un losange constituant la base, c étant le côté parallèle à l'axe oz et u est une coordonnée intérieure le long de l'axe c , qui détermine la position relative des sous réseau de l'anion O^{2-} et de cation Zn^{2+} .

Réseau		Hexagonal ,Wurtzite	
Paramètre de maille		a=3,2499 Å c/a=1,6019 c=5.2060 Å	
Distance entre O ²⁻ et Zn ²⁺ , les plus proches voisins		Suivant l'axe c Pour les trois autres	d=1,96 d=1,98
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre=1.31 Å	O neutre =0.66 Å
	Liaison ionique	Zn ²⁺ =0.60 Å	O ²⁻ =1.38 Å
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		Zn ²⁺ =0.74 Å	O ²⁻ =1.24 Å

Tableau II.3: Récapitulatif des caractéristiques de l'oxyde de Zinc [66]

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

$$0.225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \dots\dots\dots (II.1)$$

Ou R_a et R_c représentent le rayon de l'anion et celui du cation, respectivement.

L'origine de cette condition provient de la considération suivante:

- Pour une structure H.C, on a :

$$R_a + R_c = \frac{3}{8} c, \frac{c}{a} = \sqrt{\frac{2}{3}} \dots\dots\dots (II.2)$$

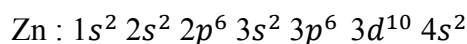
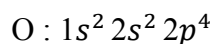
$$2R_a \leq pa \dots\dots\dots (II.3)$$

- comme la structure HC dérive de la structure C.F.C. de la blende, on a aussi [67] :

$$\frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \dots\dots\dots (II.4)$$

II.2.1.2- Structure électrique de bandes

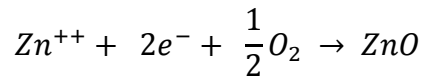
On rappelle que structures de bandes électroniques de l'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. Donc pour former une liaison ionique l'atome de zinc doit céder ces deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la

suite une orbitale 2p pleine à 6 électrons.

La réaction de formation (stœchiométrie) est la suivante :



La figure II.4 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Dans cette structure 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

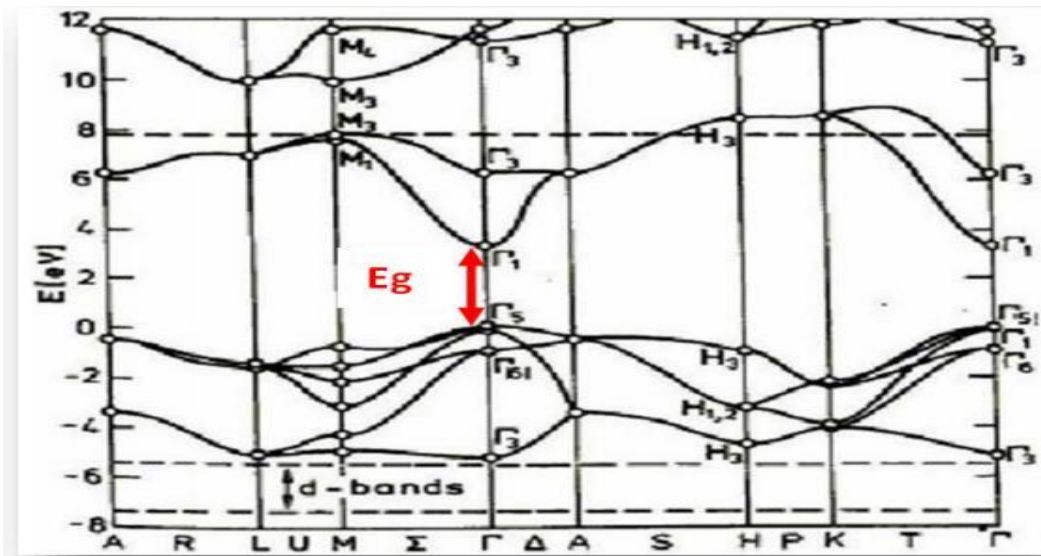


Figure II.4 : Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) [68].

Cette figure indique que c'est un semi-conducteur à gap direct vu que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point Γ de la zone de Brillouin. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.3eV.

D'autre part, le ZnO possède une bande excitonique très large (= 60 meV) qui est la plus large dans la famille II-VI [69]. Cette valeur est estimée en considérant la paire électron-trou comme un atome hydrogénoïde. A la température ambiante l'énergie de liaison est supérieure à l'énergie de l'agitation thermique qui est de 23 meV, ce qui veut dire que l'exciton créé ne sera pas annihilé thermiquement.

Quant à ses propriétés de conduction, le ZnO stœchiométrique est isolant mais il devient dégénéré de type n suite à la présence de défauts systématiques comme les lacunes d'oxygène et les atomes de zinc en position interstitielle. Le gap à température ambiante de ZnO peut avoir une valeur de 3.37 eV [12].

II.2.2- Propriétés optiques et luminescences

Les propriétés optiques de ZnO sont très sensibles à la présence d'impuretés. L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [70]. Les couches minces à base de ZnO, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant la littérature [71-72]. L'amélioration de la stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [73-74].

Dans les couches minces stœchiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [75]. Fons et al. [76] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau.

Le tableau II.4 regroupe quelques propriétés optiques de ZnO.

Constante diélectrique	$\epsilon_{//} = 8.7$ $\epsilon_{\perp} = 7.8$
Coefficient d'absorption	10^4cm^{-1}
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	> 90%

Tableau II.4 : Quelques propriétés optiques de ZnO .

II.2.3- Propriétés électriques

Le ZnO est un semi-conducteur dégénéré à conductivité de type n, due notamment à un excès de zinc en position interstitielle [77]. Ses propriétés électriques peuvent être largement modifiées par traitement thermique sous hydrogène [78], ou par dopage approprié, en particulier par substitution cationique [79-80-81].

II.3- Système de dépôt par la technique Evaporation thermique



Figure II.5 : Schéma du dispositif expérimental de dépôt par Evaporation thermique type EVAP 450.

Le dispositif expérimental utilisé, pour l'élaboration des couches minces de ZnO est de type EVAP 450 (voir la figure II.5). Il est composé de quatre parties principales :

1- Une chambre de dépôt dans laquelle le vide peut être fait et la pression mesurée par des jauges. Une vanne de régulation située entre le système de pompage et la chambre de dépôt, qui permet de stabiliser la pression dans la chambre à une valeur définie pour le dépôt.

2- Un porte substrat chauffé situé dans la chambre de dépôt.

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

4- Un voltmètre et un ampèremètre, qui permet de mesurer la puissance de dépôt.

Les couches de ZnO étudiés sont déposées dans le laboratoire de recherche des Etudes de Matériaux d'Electronique pour Applications Médicales (LEMEAMED), Département d'Electronique, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Université de Constantine 1, sur des substrats en verre.

Les substrats sont des lames de verre de surface $1.5 \times 2 \text{ cm}^2$ et d'épaisseur égale à 1 mm, découpés par un stylo à pointe en diamant. Le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, et pour des raisons économiques, et aussi leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible.

II.3.1- Préparation des substrats

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

Nous avons utilisé des substrats en verre dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces de ZnO propres ; pour ce faire, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques optiques, structurales et morphologiques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

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

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 5 min.
- Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'Ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés accrochées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à l'Ultrason.
- Séchage à l'aide d'un séchoir.

Cette opération est fait juste avant le dépôt afin d'éviter la formation d'oxyde durant le stockage du substrat.

A après le nettoyage des substrats de verre, on place le substrat sur le port substrat supérieur pour réaliser un dépôt à partir de Zinc pur (99,99%). Les conditions de dépôt utilisé dans ce travail sont les suivants :

- La distance entre le creuset et le port substrat = 17 cm.
- Le temps de dépôt = 5 min.
- La puissance = 120 Watts.
- La pression = $5 \cdot 10^{-2}$ mbar.

L'étude de l'influence de la température de recuit et le temps de recuit sur les propriétés des couches déposées fait l'objet de cette étude.

Les films à partir de Zinc pur obtenus par la technique évaporation thermique ont subit des recuits sous air dans un four tubulaire de type Carbolyte (voir la figure II.6) pour voir l'effet du traitement thermique sur les propriétés optiques et électrique de ZnO.



Figure II.6 : Four tubulaire de type Carbolyte.

Dans notre travail nous somme réaliser deux séries de ZnO avec les conditions suivantes :

- ✚ La série première : les échantillons ont été traités à des températures allant de 400°C, 450°C, 500°C et 550°C pendant 3.5 heures et avec une vitesse de chauffage de 10°/min.
- ✚ La deuxième série : la température de recuit à été fixé à 550°C et le temps de recuit change de 2 heures, 2,5 heures, 3 heures et 3,5 heures.

Après le recuit thermique des couches minces à base de Zinc pur pour obtenir des films ZnO, ces films sont caractérisés avec différentes méthodes du point de vue structural, morphologique et optique.

II.4- Les appareils utilisés dans les caractérisations

Dans cette partie, les techniques utilisées pour l'étude de nos couches sont présentées. La majorité des moyens de caractérisation étaient disponible au niveau du laboratoire des couches minces et interfaces, département de Physique, Université de Constantine 1.

Nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de zinc par des méthodes variées : la diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'étude de la microstructure et la spectroscopie UV-visible pour l'étude des propriétés optiques.

II.4.1- Caractérisation optique

a- Mesure de la transmittance

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètre. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques.

On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

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

b- La spectroscopie UV-visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont faites. On peut distinguer les domaines : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux de type (UV-3101 PC-SHIMADZU), dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.7, nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche d'infrarouge (300-800 nm) (voir la figure III.8).

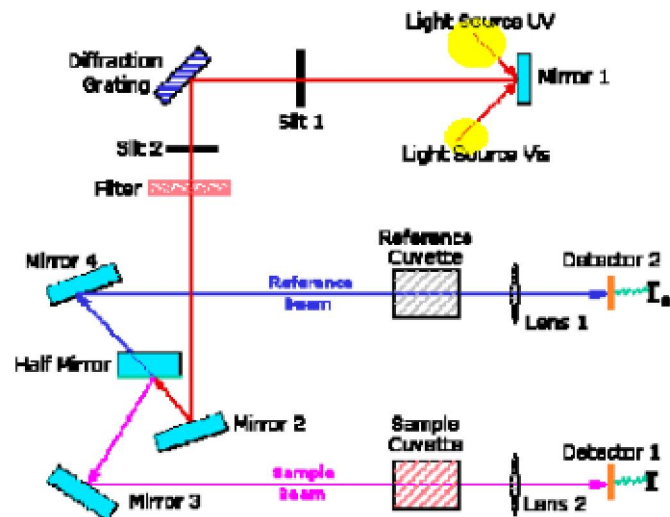


Figure III.7 : Représentation schématique du spectrophotomètre .



Figure II.8 : Présentation du spectrophotomètre UV-Visible de type (UV-3101 PC-SHIMADZU).

II.4.2- Caractérisation morphologique

L'étude de la morphologie de nos couches a été faite, on utilisant un microscope électronique à balayage de type Tescan (voir la figure II.9).



Figure II.9 : Photos du MEB de type Tescan.

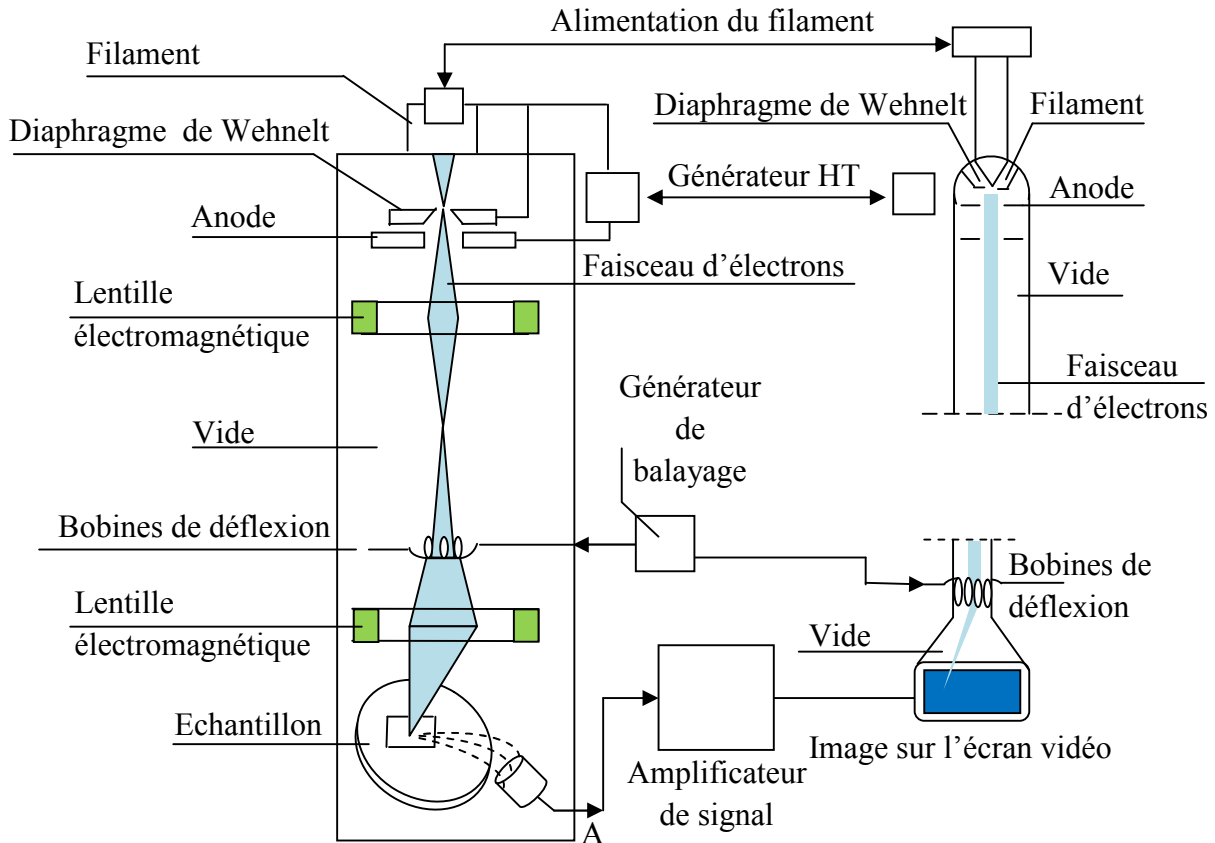


Figure II-10 : Schéma de principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage (MEB).

Cette technique de caractérisation permet de visualiser la morphologie surfacique des couches déposées jusqu'à des détails micrométriques ou nanométriques, selon le type du microscope électronique à balayage MEB (SEM en anglais, Scanning Electron Microscope) et le matériau utilisé. Le principe est basé sur l'interaction électron-matière, dans une enceinte sous vide, un faisceau d'électrons mono-énergétique est envoyé sur la surface de l'échantillon et l'image obtenue est le résultat d'interaction de ces électrons et l'échantillon. Cette interaction produit des électrons rétrodiffusés (avec une énergie proche de l'énergie du faisceau incident), des électrons secondaires (de faibles énergies et produits sur une profondeur inférieure à 5 nm), des électrons Auger (émis depuis une zone encore moins profonde que les électrons secondaires), des rayons X caractéristiques et des électrons transmis (voir la figure II-10). Dans le MEB, les électrons rétrodiffusés, secondaires et Auger sortants de l'échantillon sont détectés séparément, ce qui permet d'obtenir des images dont le contraste dépend du type d'électrons détectés. Pour former l'image, un faisceau focalisé d'électrons balaye l'échantillon et il est synchronisé avec un autre faisceau qui balaye un écran cathodique et dont l'intensité est proportionnelle au nombre d'électrons collectés (figure II-10). L'agrandissement est donné par le rapport entre la zone balayée sur le tube cathodique et la

zone balayée sur l'échantillon. La résolution spatiale dépend de la taille du faisceau qui balaye l'échantillon et du type d'électrons détectés. Les échantillons à observer doivent être conducteurs ou rendus conducteurs par un dépôt fin d'or ou de carbone, pour éviter une accumulation des électrons sur la surface qui rend l'observation impossible.

Les images MEB ont été enregistrées sur un microscope électronique à balayage numérique modèle Tescan au Département de physique, Université Mentouri de Constantine.

II.4.3- Caractérisation structurale

Les mesures de diffraction X sont effectuées avec un diffractomètre de poudre, utilisant un faisceau incident la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Le diffractomètre est utilisé en mode θ - 2θ . Dans ce mode, le détecteur est positionné en permanence de façon à ne recevoir que les faisceaux diffractés par les plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon. La condition de diffraction se traduit par la loi de Bragg-Brentano.

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

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

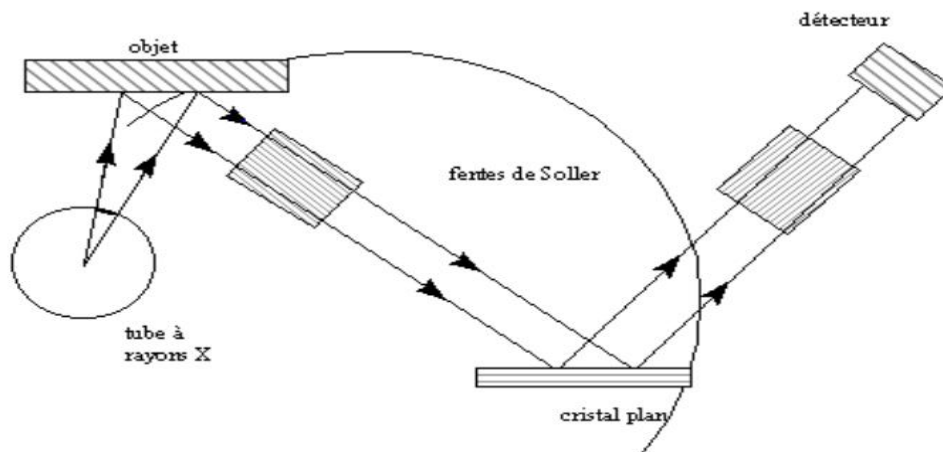


Figure II.11 : Schéma d'un diffractomètre [82-83].

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

- ✚ la ou les phases cristallines (position des pics).
- ✚ la taille des cristallites et/ou la contrainte interne (largeur des pics à mi-hauteur).
- ✚ les défauts d'empilement (forme des pics).
- ✚ l'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions).

Pour l'identification des pics observés sur les spectres de diffraction, nous utilisons les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards card).

Le balayage a été fait pas par pas entre 10 et 100°, lié à un micro-ordinateur pour enregistrer les diffractogrammes. Pour l'identification des phases, les données de références sont tirées des fichiers JCPDS, de numéro 79-2193.

Autrement dit, la taille des grains des différents échantillons a été déterminé à partir des spectres de diffractions de rayons X. La taille moyenne D des grains est calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer [84-85] :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \dots \dots \dots (II.6)$$

D : est la taille des grains, λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, $\Delta(2\theta) = \beta$ est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et θ est la position du pic de diffraction considéré. Les distances sont exprimées en [Å] et les angles en radian.

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les propriétés général es de ZnO tel que les propriétés cristallographiques, optiques, électriques. Dans ce chapitre nous avons aussi rappelés la technique de dépôt utilisée pour élaborer nos films ainsi que les techniques de caractérisations adoptés pour suivre l'évolution des propriétés de films avec les conditions de traitement.

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1- Introduction

Ce chapitre concerne l'étude des résultats expérimentaux des couches de ZnO, déposées par L'évaporation thermique sur des substrats de verre dans le laboratoire IMI département d'électronique faculté de technologie université de Constantine 1, nous allons discuter, les résultats expérimentaux de l'influence du temps de recuit et la température de recuit de substrat sur les propriétés optiques et structurales des couches élaborées.

- ✚ L'étude des propriétés optiques a été faite à partir des spectres de transmittance optique enregistrés dans l'intervalle de longueur d'onde 300-800nm à l'aide d'un spectromètre à double faisceau.
- ✚ Pour l'étude structurales a été faite à partir DRX.
- ✚ Pour l'étude morphologique à été faite à partir la microscopie électronique à balayage (MEB).

III.2- L'effet de la température de recuit

Dans cette première série de ce chapitre, nous avons étudié l'effet de la température de recuit sur les propriétés structurales, optiques et morphologiques des films ZnO élaborés par évaporation thermique. Quatre température de recuit sont utilisés 400°C, 450°C, 500°C et 550°C tout en fixant le temps de recuit à 3.5 heures.

III.2.1- Vitesse de croissance

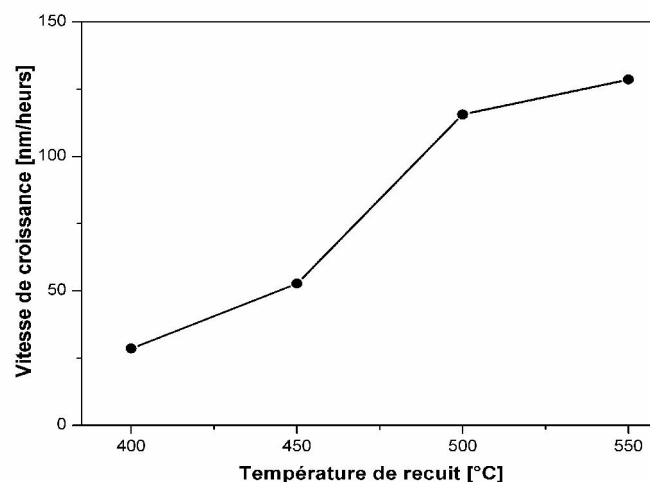


Figure III.1 : Variation de la vitesse de croissance des films ZnO déposés pendant 3.5 heures en fonction de la température de recuit.

La figure III.1, représente la variation de la vitesse de croissance en fonction de la température de recuit. Comme on peut le voir, la vitesse de croissance augmente avec la température de recuit.

La vitesse de croissance varie de 28 à 128 nm/heures, cette influence est due à la température de recuit qui active la réaction chimique en surface des espèces contribuant à la formation du film.

III.2.2- Caractérisation structurale

Cette analyse a pour but de préciser la structure des couches, de mesurer la taille des cristallites. La figure III.2 montre les spectres typiques de diffraction X d'un échantillon de ZnO pour différentes températures de recuit, allant de 400°C jusqu'à 550°C. Sur la figure III.2 on remarque clairement la présence des pics (100), (002) et (101) pour toutes les températures de recuits, relatifs au matériau ZnO, situés aux angles 32°, 34° et 36°. Ce résultat a été obtenu par plusieurs travaux [86-87-88]. D'après ce résultat on peut conclure que les films déposés à base de ZnO présentent une structure hexagonale de type Wurtzite.

Par ailleurs les films ZnO ainsi élaborés ne présentent pas d'orientation préférentielle comme dans le cas des autres techniques telles que; la pulvérisation et la technique spray; ces deux méthodes permettent d'obtenir des films d'orientation préférentielle (002) perpendiculaire au plan du substrat; dans notre cas les films sont fortement texturés on retrouve un bon nombre d'orientation (002), (101), (001) [89].

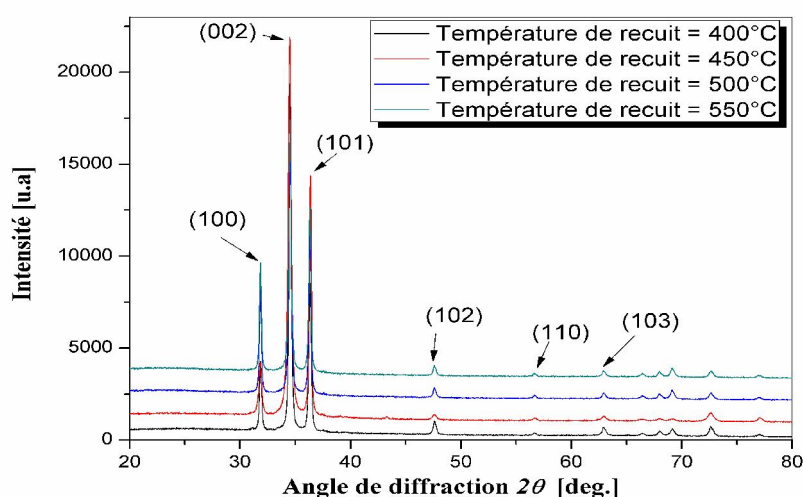


Figure III.2 : Diffractogrammes des couches traitées à différentes températures de recuit.

III.2.2.a- La taille des cristallites

La taille des cristallites des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffractions de rayons X. La taille D des cristallites est calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer [90]:

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \dots\dots\dots(III.1)$$

Où : D est la taille des cristallites, λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, $\Delta(2\theta) = \beta$ est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et θ est la position du pic de diffraction considéré. Les distances sont exprimées en [Å] et les angles en radian.

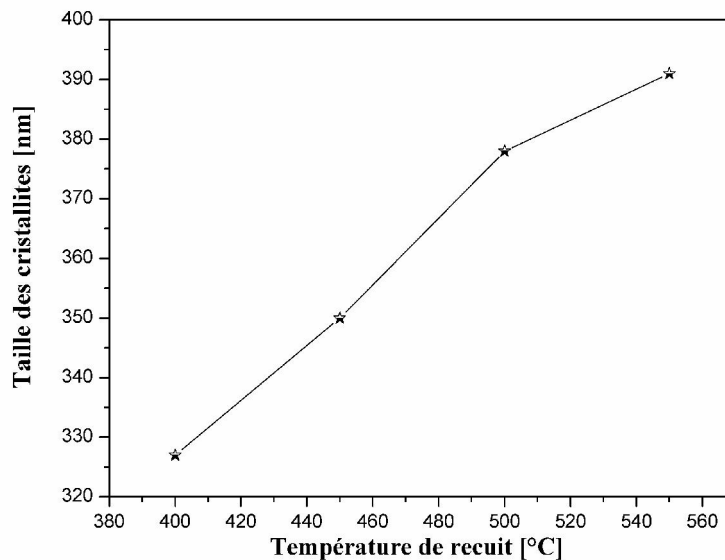


Figure III.3 : Evolution de la taille des cristallites en fonction de la température de recuit.

Sur la figure III.3 nous avons rapporté l'évolution de la taille des cristallites calculée à partir du pic relatif au plan (002). La taille des cristallites trouvées varient de 327 nm à 391 nm. La taille des cristallites de nos films est acceptable par rapport à celles rapportés dans la littérature [57], cela est du probablement à la température du dépôt d'oxyde de zinc et peut être aussi du à la qualité de Zinc utilisé dans ce travail, d'une part. D'autre part, l'augmentation de la taille des cristallites en fonction de la température de recuit est donnée à l'amélioration de la structure.

III.2.3- Caractérisation optique

III.2.3.a- Transmission dans l'UV-visible

Sur la figure III. 4, nous avons reporté les spectres de transmittance obtenus sur des films ZnO pour différentes températures de recuit sous air. Il faut noter que les films ZnO changent de couleur avec la température du recuit, ils ont une couleur sombre juste après dépôt, ils deviennent de plus en plus clair avec l'augmentation de la température de recuit, ceci est confirmé par l'augmentation de leur transparence comme on peut le voir sur la figure III.4, ce qui confère aux couches minces de ZnO le caractère de transparence. On peut remarquer aussi que la transmittance est augmentée avec la température de recuit, et la bonne transmittance est obtenue pour une température de recuit égale à 550°C. Un comportement similaire a été également observé par A. Tecaru et al pour les couches minces à base de ZnO déposé par la technique de Spray Pyrolyse pour différentes molarité de source de Zinc [91].

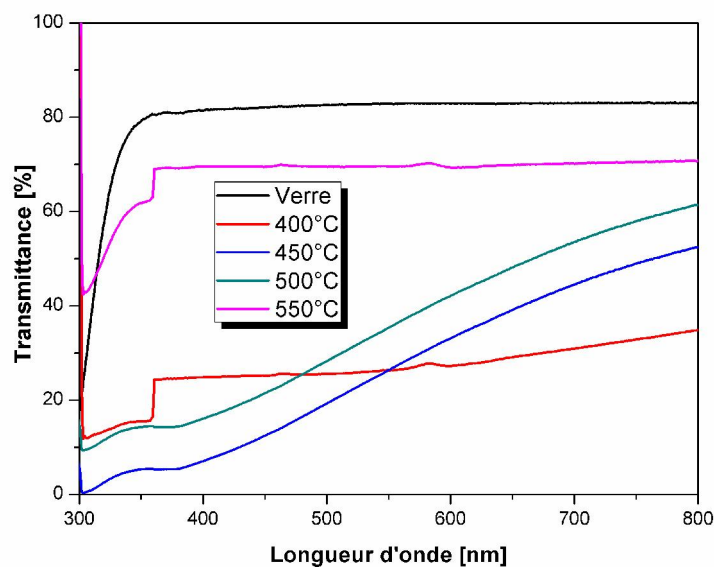


Figure III.4 : Evolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour différentes température de recuit.

Autrement dit, l'ensemble des spectres de transmission obtenus dans nos échantillons se ressemblent, ils contiennent deux régions :

- une région de forte absorption dans les faibles longueurs d'onde ($\lambda < 400$ nm), cette région est exploitée pour mesurer le gap optique et le désordre.

- une région de forte transmittance dans le visible, ou la longueur d'onde variée entre 400 et 800 nm.
- Les films deviennent transparents à $T = 550^{\circ}\text{C}$, Ceci indique que cette température est une température critique au-delà de laquelle les films s'enrichissent en oxygène et s'approchent de l'état stoechiométrique.

a- Détermination d'énergie de Gap optique E_g

L'énergie de gap optique des couches minces est déterminée selon l'équation suivante du Tauc [92] :

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

Avec : α : absorbance.

$h\nu$: énergie des photons.

A : constante.

E_g : énergie de bande interdite optique.

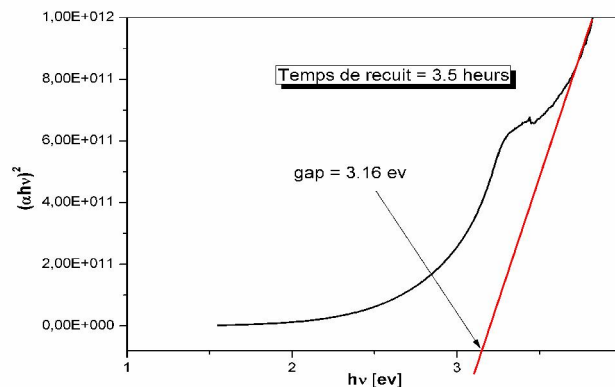


Figure III.5 : Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de ZnO (Exemple pour une température de recuit = 550°C).

A partir du tracé de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie. On peut aisément déduire le gap optique en interpolant la branche de la courbe située vers les grandes énergies avec l'axe des énergies, l'intersection est égale au gap optique. En réalité plusieurs approches sont utilisées pour

déterminer le gap, et dans les quelles l'exposant de (ahv) a été varié [93-94]. Dans notre étude nous avons utilisé l'exposant $\frac{1}{2}$, car avec ce dernier nous avons trouvé des valeurs du gap E_g acceptables et proches de la littérature [94-95].

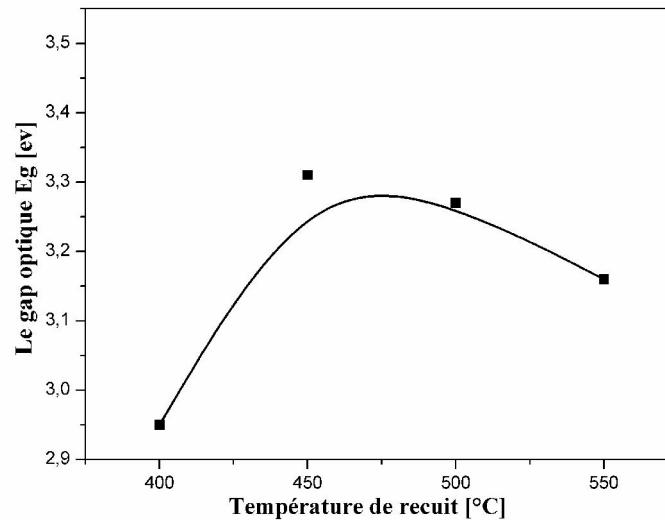


Figure III.6 : Variation du gap optique E_g en fonction de la température de recuit.

Sur la figure III.6. Nous avons rapporté la variation du gap en fonction de la température de recuit. D'après la figure III.6, on remarque une augmentation du gap optique jusqu'à une température de recuit égale à 450°C, mais au-delà de cette température, on observe une diminution. Ce comportement est probablement dû au fait que durant le recuit le film s'oxyde et par conséquent le taux d'oxygène augmente dans la gamme de température de recuit 400°C à 450°C ce qui est accompagné par la formation de la liaison Zn-O qui est la cause de l'élargissement du gap [96]. Autrement dit, la diminution du gap optique dans la deuxième gamme de la température de recuit est probablement due à la diminution du taux d'oxygène.

b- Energie d'Urbach (désordre)

L'évaporation thermique est une méthode de dépôt dans laquelle la croissance du film se fait par condensation. Dans cette situation les atomes arrivant sur le substrat peuvent se coller au point de leur atterrissage. Par conséquent, les atomes dans le réseau du film ne sont pas généralement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la largeur de la liaison Zn-O. Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et

délimités par E_v et E_c peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_c et inférieure à E_v , se trouvent les états étendus (voir la figure III.7), cet écart est connu sous le nom de désordre.

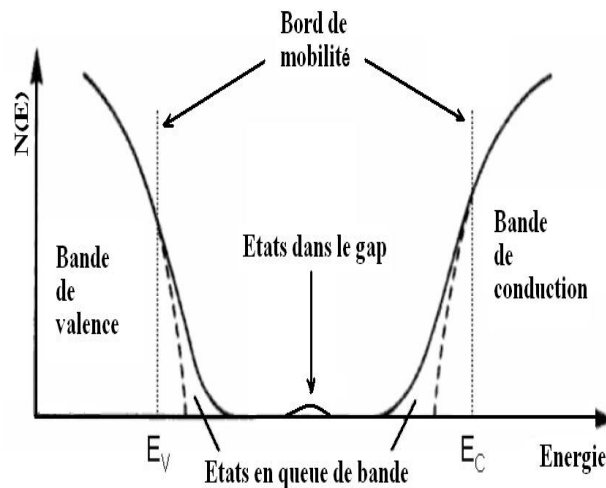


Figure III.7 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [97].

Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter. Nous définirons alors la notion de paramètre d'Urbach (E_{00}) qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction.

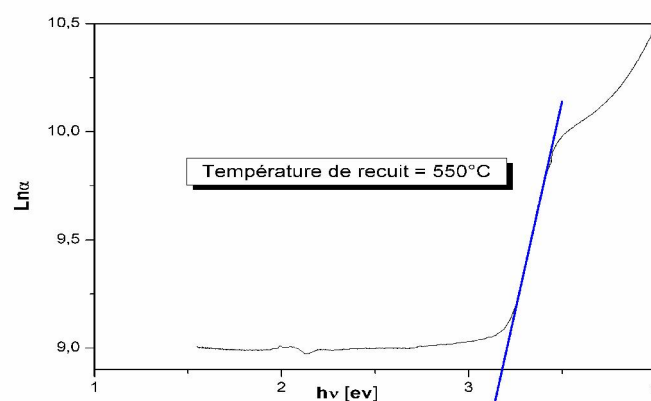


Figure III.8 : Détermination de désordre par la méthode d'extrapolation à partir de la variation $\text{Ln } \alpha$ en fonction $h\nu$ pour une couche mince de ZnO avec une température de recuit égale à 550°C .

Par ailleurs nous avons calculé la largeur de queue E_{00} dans le film en fonction de la température de recuit. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.9.

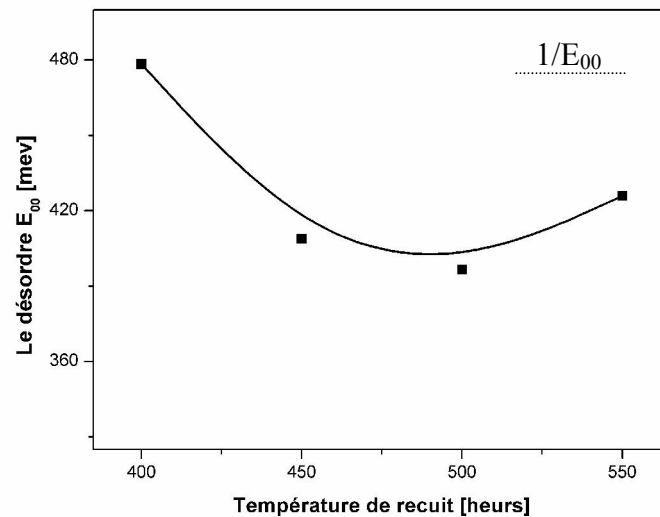
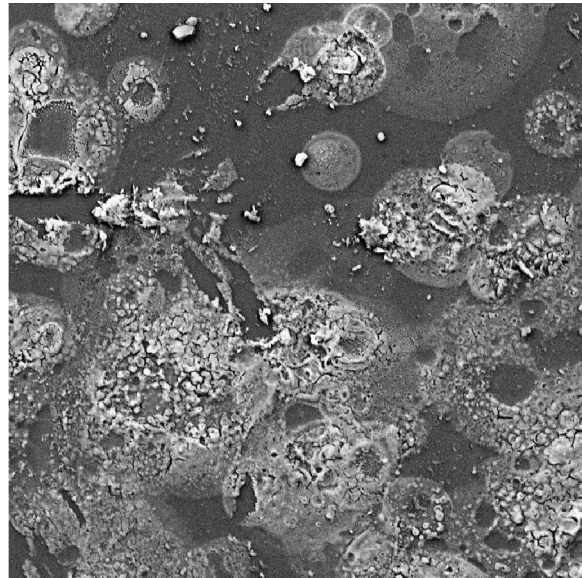
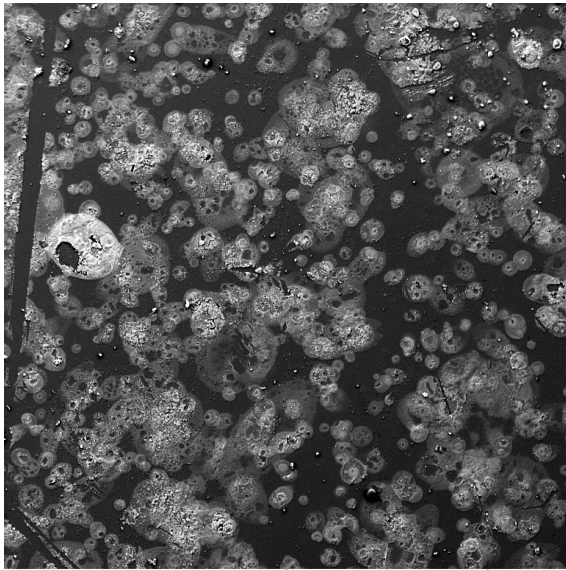


Figure III.9 : Variation du désordre E_{00} (énergie d'Urbach) en fonction de la température de recuit.

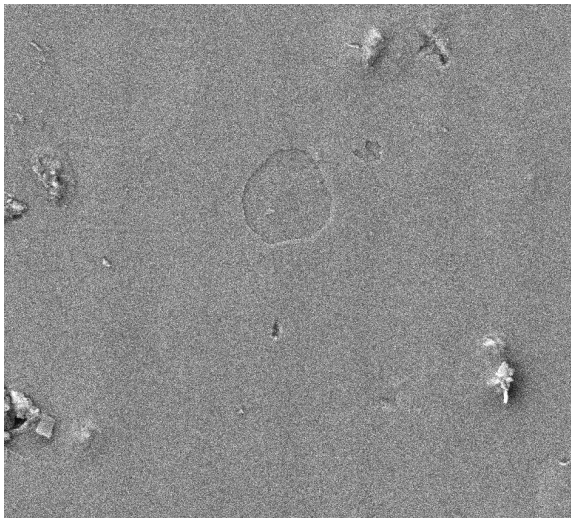
D'après la figure III.9, on remarque qu'il y a une diminution de l'énergie d'Urbach en fonction de la température de recuit jusqu'à 550°C, suivie par une petite augmentation du désordre. Il faut noter que durant la croissance du film la température du substrat influe sur la mobilité des atomes arrivant en surface. Si la température du substrat est élevée ; les atomes arrivant en surface auront suffisamment d'énergie pour se déplacer sur le substrat afin de trouver un site favorable. Les valeurs de l'énergie d'Urbach obtenues dans notre étude sont comparables à celles trouvées dans la littérature (0,1-0,6 eV) [98]. La diminution de E_{00} montre qu'en effectuant un traitement thermique des couches le désordre structural diminue et que la stoechiométrie s'améliore [99].

III.2.4- Caractérisation morphologique

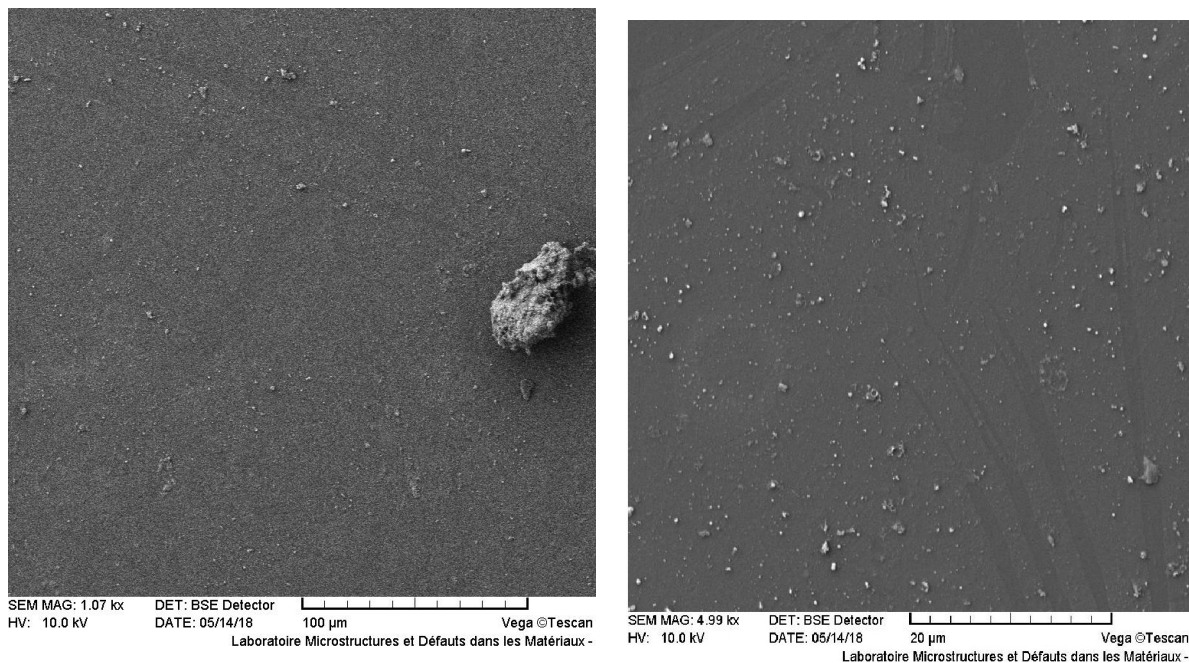
Les surfaces de nos films ont été analysées par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images du MEB des films ZnO pour différentes températures de recuit sont représentées sur les figures III.10. On constate que les surfaces du film présentent un aspect regués pour la température 400°C, d'une part. D'autre part, pour les températures entre 500°C et 550°C on remarque que les surfaces des films élaborés présentent un aspect uniforme.



(a)



(b)



(c)

Figure III.10 : Micrographies MEB de la surface d'une couche de ZnO pendant un temps de recuit fixe à 3.5 heures et pour deux températures de recuit ((a) 400°C, (b) 500°C et (c) 550°C).

III.3- L'effet de temps de recuit

Dans cette deuxième série, nous avons traité quatre échantillons avec différents temps de recuit (2 heures, 2.5 heures, 3 heures et 3.5 heures), tout en fixant la température de recuit à 550°C.

III.3.1- Effet de l'épaisseur en fonction de temps de recuit

La figure III.11, représente la variation de l'épaisseur en fonction de temps de recuit pour une température égale à 550°C. On remarque que l'épaisseur des films élaborés augmente avec la croissance du temps de recuit (voir la figure III.11). Cette augmentation dans les valeurs des films élaborés mène à une décroissance dans les valeurs de la transmittance avec une augmentation de l'absorption. Un comportement similaire a été également observé par A. Tecaru et al pour les couches minces à base de ZnO déposé par la technique de Spray Pyrolyse pour différentes molarité de source de Zinc [91].

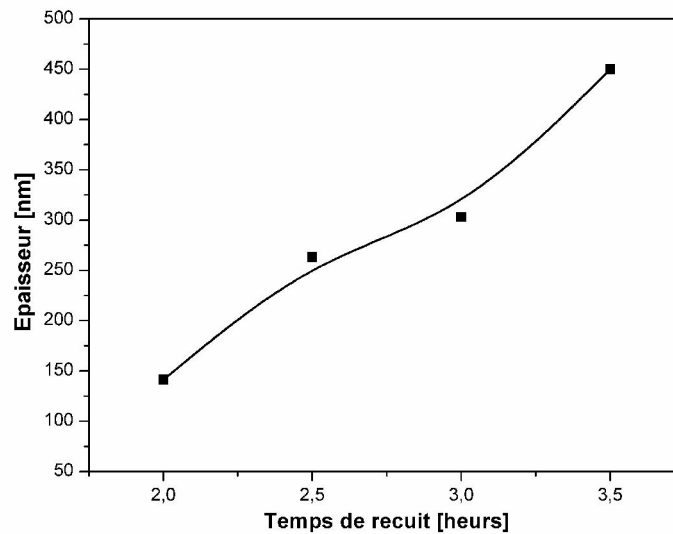


Figure III.11 : Evolution de l'épaisseur en fonction de temps de recuit pour une température égale à 550°C.

III.3.2- Caractérisation structurale

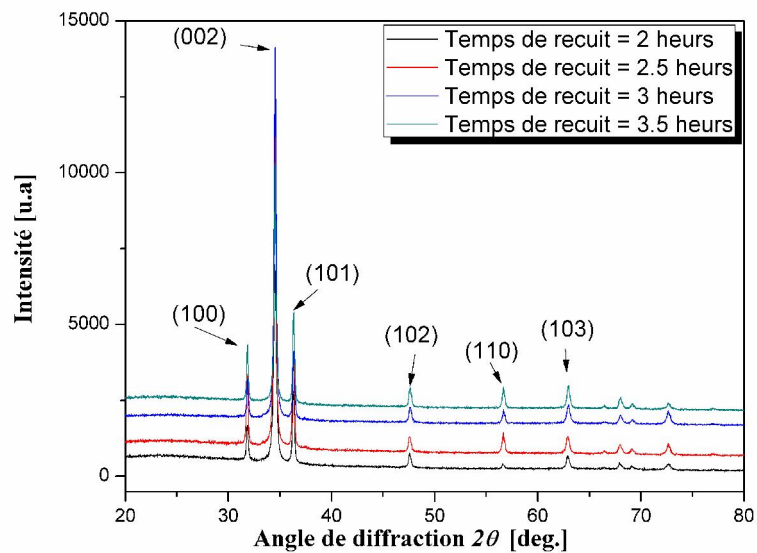


Figure III.12 : Spectre de diffraction des rayons x d'un échantillon de ZnO préparé par évaporation thermique avec différents temps de recuit.

Sur la figure III.12 nous avons rapporté des spectres de diffraction des RX des films ZnO traités pour différents temps de recuit (2 heures, 2.5 heures, 3 heures et 3.5 heures). Dans ce

spectre on observe la présence des pics (100), (002) et (101), relatifs au matériau ZnO, situés aux angles 32° , 34° et 36° . Dans l'ensemble des films, nous n'avons observé aussi une orientation préférentielle (002) avec des intensités variables. Notons que pour un temps de recuit égal à 3 heures, le pic relatif à l'orientation (002), observé autour de 34° , est le plus intense par rapport aux autres temps de recuit. Ceci explique que l'augmentation du temps de recuit favorise une croissance selon (002). Ce résultat montre que le temps de recuit influe beaucoup sur la cinétique de croissance des films ZnO.

III.3.2.a- La taille des cristallites

La taille des cristallites des diverses couches ZnO a été calculé à partir de la largeur à mi hauteur du pic (002). Notons que ce pic est le plus intense dans le cas couches ZnO. Les résultats de la variation, en fonction du temps de recuit, de la taille des grains relatifs aux trois temps sont regroupés sur la figure III.13.

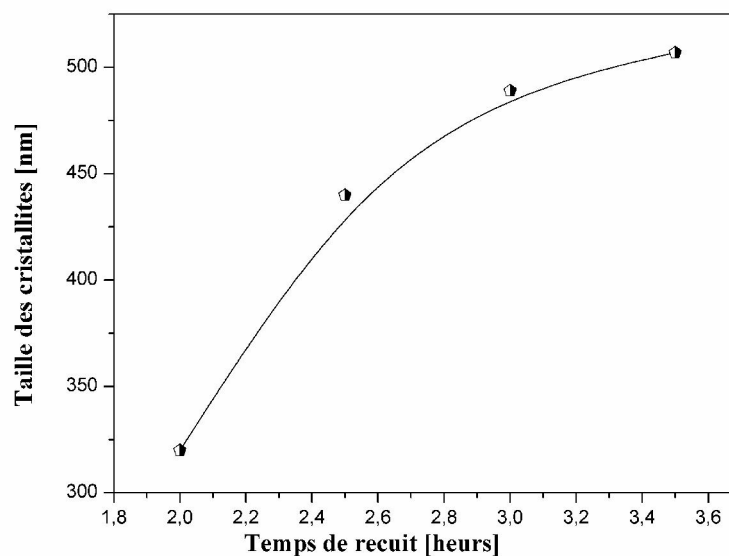


Figure III.13 : Evolution de la taille des cristallites en fonction du temps de recuit.

On observe une croissance de la taille des cristallites avec le temps de recuit. Cette augmentation est une traduction de l'amélioration de la structure cristalline des films. Ce comportement est prévisible car, il est généralement admis que l'augmentation du temps de recuit ou la température de recuit sont toujours accompagnées par une augmentation de la taille de cristallite. Il est bien connu que la taille des cristallites augmente avec l'épaisseur du film, ce phénomène a été rencontré dans un bon nombre de matériaux semi-conducteurs [100].

III.3.3- Caractérisation optique

III.3.3.a- Transmission dans l'UV-visible

L'utilisation des couches du ZnO comme conducteur d'électrons dans les cellules solaires demande des couches minces ayant une grande transparence optique. Pour cette raison les spectres de transmissions des différentes couches du ZnO sont effectués dans la gamme des longueurs d'onde du visible. Les spectres de la transmission $T(\lambda)$ pour les couches minces du ZnO déposées sur les substrats en verre pour différents temps de recuit dans la gamme de longueur d'onde (300 nm- 800 nm) sont reportés dans la figure III.13. On remarque que la valeur de la transmittance augmente en fonction de temps de recuit avec une valeur de la transmission autour de 70% pour le temps de recuit égal à 3.5 heures. Cette transparence est attribuée par l'effet de l'homogénéité structurale des couches et de la cristallinité apparente, en accord avec les observations au spectre de diffraction des rayons x des couches minces du ZnO (Figure III.14).

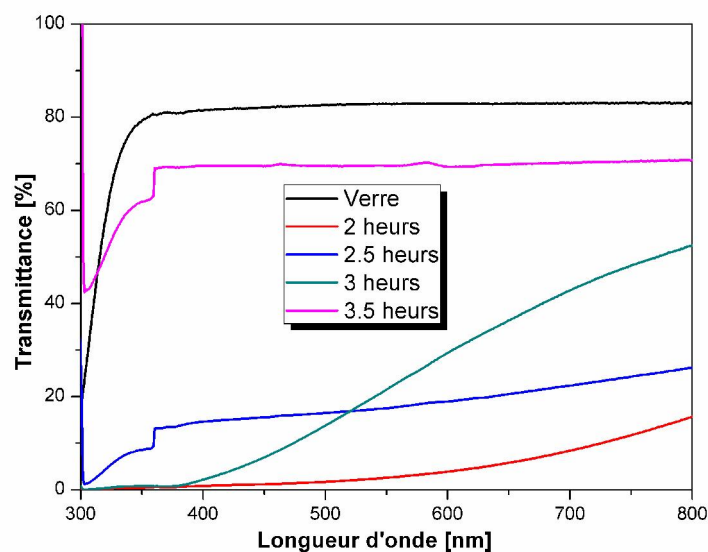


Figure III.14 : Evolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour différents temps de recuit.

a- Détermination d'énergie de Gap optique E_g

La valeur de la bande interdite des couches minces du ZnO est un paramètre important peut être calculée par la première dérivée de la transmission et la première dérivée de la

réflexion. La transition optique peut être la transition directe ou indirecte de l'électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). La valeur exacte de l'énergie de la bande interdite (E_g) avec des transitions directes permises a été évaluée en utilisant le modèle de Tauc (équation (III.2)). La valeur précise de E_g est alors déduite de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ avec l'axe de l'énergie, comme le montre la figure III.15.

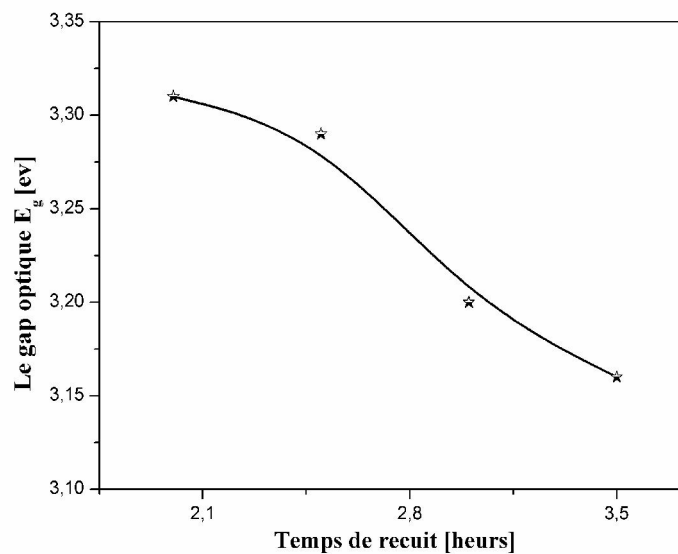


Figure III.15 : Variation du gap optique E_g en fonction du temps de recuit.

La figure III.15 montre la variation de l'énergie de gap du gap optique E_g en fonction du temps de recuit (2 heures, 2.5 heures, 3 heures et 3.5 heures). D'après cette figure, on constate que les valeurs de l'énergie du gap diminuent de 3.31 eV, 3.29 eV, 3.20 eV à 3.16 eV en fonction de temps de recuit, respectivement.

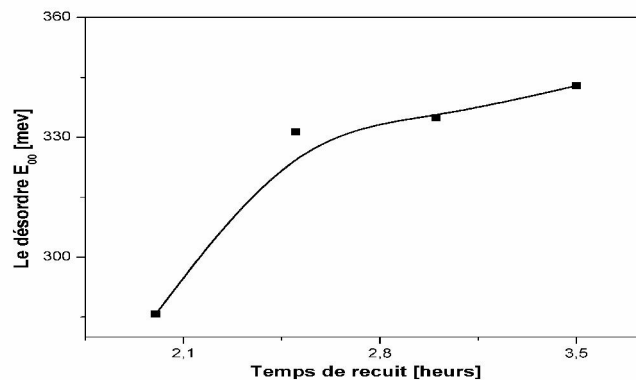
b- Energie d'Urbach (désordre)

Figure III.16 : Variation du désordre E_{00} (énergie d'Urbach) en fonction de temps de recuit.

En traçant $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$ (Figure III.16), on peut accéder aux valeurs d'énergie d'Urbach (désordre) pour les couches minces à base de ZnO. Les valeurs d'énergie d'Urbach qui sont obtenues pour les différentes couches du ZnO en fonction du temps de recuit, sont présentées dans la figure III.16.

D'après la figure III.16, on constate que l'énergie d'Urbach augmente avec le temps de recuit (2 heures, 2.5 heures, 3 heures et 3.5 heures), d'une part. D'autre part, on remarque aussi que l'évolution du désordre E_{00} est inversement avec l'énergie de gap (figure III.15). Cette réduction dans les valeurs de l'énergie d'Urbach est attribuée par l'amélioration de la qualité de la couche du ZnO ceci est confirmé par l'analyse morphologique (MEB).

III.4- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence de la température de recuit et le temps de recuit sur les propriétés des films d'oxyde de zinc (ZnO) élaboré par évaporation thermique, nous avons étudié deux séries d'échantillons à partir de les caractérisées sur le plan structural, optique et morphologique. L'effet de la température de recuit est très remarquable sur les différentes propriétés des couches déposées. Nous avons conclu que la température de 550°C correspondant à une transition d'une phase riche en Zinc vers une phase stochiométrique ZnO. Autrement dit, l'effet de temps de recuit est montré que pour le temps de recuit égal à 3.5 heures on obtient une bonne transmittance.



Conclusion Générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'étude des propriétés de couches minces d'oxyde de zinc. Après l'élaboration des couches minces à base de Zinc pur par la technique d'évaporation thermique, nous avons ensuite effectué des traitements thermiques sous air par la variation de la température de recuit et le temps de recuit, afin d'étudier leurs effets sur la structure, l'optique et la morphologie des couches minces réalisées.

Nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de zinc par des méthodes variées : la diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'étude de la microstructure et enfin la méthode de la spectroscopie UV-visible pour l'étude des propriétés optiques de nos couches.

La synthèse des résultats de la caractérisation de ce travail a donné :

- les films déposés à base de ZnO en fonction de la température de recuit et le temps de recuit présentent une structure hexagonale de type Wurtzite.
- l'augmentation du temps de recuit ou la température de recuit sont accompagnés par une augmentation de la taille de cristallite qui mène vers une amélioration de la structure cristalline des films.
- l'augmentation de la température de recuit ou le temps de recuit augmente la transparence des films élaborés.
- les surfaces des films élaborés présentent un aspect rugueux pour la température 400°C et entre 500°C et 550°C les surfaces des films présentent un aspect uniforme.
- la transmittance augmente en fonction de temps de recuit avec une valeur de la transmission autour de 70% pour le temps de recuit 3.5 heures.
- L'augmentation du gap optique est accompagnée par la diminution du désordre E_{00} , la réduction dans les valeurs de l'énergie d'Urbach pour l'effet du temps de recuit mène à une amélioration de la qualité de la couche du ZnO. L'augmentation du gap optique jusqu'à une température de recuit égale à 450°C est accompagnée par la formation de la liaison Zn-O, mais au-delà de cette température, le gap optique diminue qui conduit à une diminution du taux d'oxygène.

Comme perspective, en vue d'identifier les autres paramètres des couches minces ZnO, nous projetons d'effectuer ce qui suit :

- Effectuer des mesures d'observations de la surface par AFM et surtout d'étudier la structure et le mode de croissance par MET.
- Les mesures par effet Hall : qui permettent de connaître la résistivité et surtout de déterminer la densité et la mobilité des porteurs dans les films. Il devient alors possible de lier les propriétés structurales et électriques.
- Explorer l'influence des autres paramètres de dépôt : la variation de la distance, le temps de dépôt, la pression, la puissance.....
- Elaborer des couches analogues par une autre méthode afin de comparer l'effet de la technique sur les propriétés des couches.

Introduction générale

- [1] D.Royer et E Dieulesaint. Ondes élastiques dans les solides, ed. Masson, Tomel, (1999).1
- [2] S.Dengyuan et al , Solar Energy Materials & Solar Cells 73, pp1- 20(2002). 3
- [3] D.G. Baik, S. M. Cho, Thin Solid Films, Vol 354, 227(1999). 4
- [4] L.X. Shao et al , Journal of Physics and Chemistry of solids, 64 (2003)1505-1509. 6

CHAPITRE I

- [5] site d'internet. https://fr.wikipedia.org/wiki/Couche_mince
- [6] Mr. Hafri salim. Le diplôme de magister en physique étude de la croissance des nanostructures de ZnO déposées par la technique spray ultrasonique. Université d'Oran (2015).
- [7] site d'internet. www.cefi.org/fraDESS.old/dess_265.html.
- [8] A. Richard, A. A. Durant. Les interactions ions énergétiques-solides, édition INFINE.
- [9] http://www.upsud.fr/fr/les_formationen/les_formation_par_diplome/liscences/sciences_technologies_sant/liscences.mht.
- [10] http://www.perso.Wanadoo.fr/michel.hubin/physique/couche/chap_cm5.htm.#intro
- [11] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, "P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂," Nature, vol. 389, pp. 939–942, Oct. 1997.
- [12] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, p-Type ZnO Layer Formation by Excimer Laser Doping, physica status solidi b, 229, 2, 911(2001)
- [13] D. S. Ginley and C. Bright, "Transparent conducting oxides," MRS Bulletin pp. 15–18, Aug. 2000.
- [14] F. A.Smith & J-F.Baumard, jour. Of Europ.Ceram.Societ.9(1992) 447-452.
- [15] W.T.Seeber, M.O.Abou- Helal, S. Bath, D. Beil, T, Höche, H.H. Afify, S.E. Demian, Mate. Scie.in Semi.Processing 2 (1999) 45-55.
- [16] A.S. Perl , Am. Ceram.Soc. Bull ., 73 (1994) 140.
- [17] K. Mukae , Ceramic Bulletin, 66 (1987) 1329.

- [18] A. Dal -corso, M. Posternak, R. Resta, A. Baldereschi , Phys. Rev. B 50 (1994), 10715.
- [19]: T.J. Bukowski , K. Mccarthy, F. Mccarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski, Intergrated Ferroelectrics, 17 (1997) 339.
- [20]: C.R. Gorl a, N.W.Emanetoglu, S. Liang, W. E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, and H. Shen, J.App.Phys., 85 (1999) 2595.
- [21]: H. Kitaboyashi , and P.M. Smith, IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Feq.Control, 48 1 (2001) 249.
- [22]: J. Muller, S. Weissenrieder, Fresenius J. Anal . Chem., 349 (1994) 380.
- [23]: H. Nanto, S. Tsubakino, T. Kawai , M. Ikeda, S. Ki tagawa, M. Harara, J. Mater. Sc., 29 (1994) 6529.
- [24]: F.M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi , A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. Ohmo, H. Koinuma, and M. Kawasaki. J. App. Phys., 94 (2003) 7768.
- [25]: J.F. Guillemoles, A. Lusson, P. Cowache, S. Massaccesi , J. Vedel, D. Lincot, Advanced Material, 6 (1994) 379.
- [26]: F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, El ectrochemical and Solid-State Letters, 2 (1999) 418.
- [27]: N. Bouaouadja, ‘ Matériaux métalliques’, éd. O.P.U., Chap.6, (1992).
- [28]: Y. Chen, D.M. Bagnall , and T. Yao, Mat. Sci. Eng., B75 (2000) 190.
- [29]: S.Shirakata, T. Sakemi , K. Awai and T. Yamamoto, Thin Solid Films, 451-452 (2004) 212.
- [30]: H. Anma, Y. Yoshimoto, M. Tanaka, H. Takatsuka. Y. Hatanaka, Jpn. J. App. Phys., 40 (2001) 6099.
- [31]: E. Fortunato, P. Nunes, D.Costa, D. Bri da, I.Ferrei ra and R. Martins, Vacuum, 64 (2002) 233.
- [32]: M. J. Bertt, R. R. Parsons, J. Vac. Sci . Technol . A4 (3), 423(1986).
- [33]: T.P. Niesen and M.R. de Gruine, Soli d State Ionics, 151 (2002) 61.
- [34]: S. Peulon, D. Lincot. J.El ectrchem. Soc, 145 (1998) 864.
- [35]: Y. Natsume, H. Sakata, Materials Chemistry & Physics, 78 (2002) 170.
- [36]: J. Ye, S. Gu, S. Zhu, T. Chen, L. Hu, F. Qin, R. Zhang, Y. Shi, Y. Zheng, J. Cryst. Growth, 243 (2002) 151.
- [37]: B.J. Lokhande, P.S. Patil , M.D. Uplane, Mater.Lett0. 57 (2002) 573.

- [38]: R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen, J.R. Ramos-Barrado, J. Cryst. Growth, 247 (2003) 497.
- [39]: K. Saito, Y. Watanabe, K. Takahashi, T. Matsuzawa, B. Sang, M. Konagai, Solar Energy Materials and Solar Cells. 49 (1997) 187-193.
- [40]: Y.C. Wang, I.C. Leu, M.H. Hon, J. App. Phys., 95 (2004) 1444.
- [41] fr.wikipedia.org/wiki/Procédé_sol-gel V. Srikant, D.R. Clarke, J. App. Phys. Vol83 (1998) 5447.
- [42] X. Zhou, T. Jiang, J. Zhang, J. Wang, Z. Zhu, Sens. Actuators B: Chem. Vol. 123 (2007) 299-305.
- [43] L. Tomasini (SOLLAC, Groupe Usinor), les traitements de surface sous vide, La Revue de Métallurgie-CIT Avril 2001.
- [44]: N. Nakamura, H. Nakagawa, K. Koshida, M. Niiya, Proceeding of the 5th International Display workshops, (1998) 511.
- [45]: H. Koinuma, N. Kanda, J. Nishino, A. Ohtomo, H. Kuboto, M. Kawasaki, M. Yoshimoto. App. Surf. Sci., 109-110 (1997) 514. [22]: Aimé Richardt et Anne-Marie Durand Le vide. Les couches minces. Les couches dures. Editions IN FINE (1994).
- [46]: P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, L. Matsubara, S. Niki, K. Nakahara, T. Tanabe and H. Takasu. App. Phys. Lett. 77 (2000) 1801.
- [47]: M. Meaudre. Thèse de doctorat d'état, université de Claude- Bernard-Lyon1, (1982).
- [48]: K. Zineali. Thèse de magister, université de Houari Boumediene, Alger.
- [49]: K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Sakurai, H. Tampo, S. Niki, Thin Solid Films, 431-432 (2003) 369.
- [50]: T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, Thin Solid Films, 445 (2003) 268.
- [51] site d'internet. www.univ-st-etienne.fr/tsi/slaser/web_couches/principe.pdf.
- [52] W.S. Hu, Z.G. Liu, S.N. Zhu, Q.Q. Xu and D. Feng, Z.M. Ji, J. Phys. Chem. Solids, 58 (1997) 953.
- [53] S.S. Kim, B.-T. Lee, Thin Solid Films, 446 (2004) 307.
- [54] M. Cathelinaud, Thèse de doctorat, Univ. Aix-Marseille III (2006).
- [55]: K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Sakurai, H. Tampo, S. Niki, Thin Solid Films, 431-432 (2003) 369.

[56]: E.S. Shim, H.S. Kang, J.S. Kang, J.H. Kim and S.Y. Lee. *App. Surf. Sci.*, 196 (2002) 474

[57]: B. Boudjema. Thèse de doctorat 3^{ème} cycle, université de Claude- Bernard- Lyon1, (1983).

[58]: P. Duval. *High vacuum production in the microelectronics industry*, Elsevier Ed, Amsterdam, (1988).

[59] Benyahia El-Hachmi. Le diplôme de magister caractérisation structurales et optique de couches minces formée par des agrégats des nanocristaux de ZnO. Université Constantine.

CHAPITRE II

[60] site d'internet. www.hokudai.ac.jp/.../H12_08/buturi/topics.html

[61] J. L. Vossen, *Physics of Thin Films* 9 (1977), p.1.

[62] J.D. H. Donnay and Helen. M. Ondik, *Crystal data. Inorganic Compounds*, Vol 2, 3^{ème} edition JCPOS (1973).

[63]: Y. Takahashi, M. Kanamori, A. Kondoh, H. Minoura, and Y. Ohya, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, vol. 33, pp. 6611–6615, Dec. 1994.

[64] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson & Cie. Paris 1962.

[65] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and C.G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* 61, 15019 (2000).

[66]: AMRANI Bouhalouane, « *Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW* », thèse de magister, université des science et de la technologie d'Oran (2003).

[67]: W. H. Hirschwald et al, "*Current Topics in Materials Science*", Vol (7), pp. 143-482 (1981).

[68] D. Vogel, P. Krüger and J. Pollmann, *Physical Review B*, 52 (1995) 14316.

[69] F.K. Shan, Y.S. Yu, *Journal of the European Ceramic Society*. (2003).

[70] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press.

[71] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 348 (1999) 165.

[72] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol.*, 35 (2000) 1193.

- [73] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80 (2002) 3518.
- [74] Major S., Banerjee A., Chopra K. L, et Nagpal K. C, *thin Solid Films* 143 (1986) 19.
- [75] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res.*, B169 (2000) 59.
- [76] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, *J. Cryst. Growth* 201-202 (1999) 627.
- [77] Newman G., On the defect structure of zinc-doped zinc oxide, *Phys. Status Solidi b* 105 (1981) 605.
- [78] Aranovich J, *Proc, 1st Conf, on Spray Pyrolysis of Semiconducting Materials, Stanford University, 1978, Progr. Cryst. Growth Charact.* 1 (1979) 419.
- [79] Major S., Banerjee A. et Chopra K. L, *thin Solid Films* 108 (1983) 333.
- [80] Hauffe K. et Vierk A. L., *Phys. Chem.* 196 (1950) 160.
- [81] Ü.Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *Journal of applied physics* 98, 041301 (2005).
- [82] site d'internet. http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/fluor_x.htm.
- [83] site d'internet. <http://www.chez.com/deuns/sciences/fluor/fluor.html>.
- [84]: P. Scherrer, *Göttinger Nachr*, 2 (1918) 98.
- [85]: B. Aiguis, *surfaces interfaces et films minces, observation et analyse*, dunod, 1990.

CHAPITRE III

- [86] Tengfei Li, Hong Qiu, Ping Wu, Mingwen Wang, Ruixin Ma; *Thin Solid Films* 515 (2007) 3905.
- [87] B. Pandey, S. Ghosh, P. Srivastava, D. Kabiraj, T. Shripati, N.P. Lalla; *Physica E* 41 (2009) 1164.
- [88] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado, *thin solid films* 426(2003)68-77.
- [89] Noua BOUHSSIRA, ‘‘Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d’Oxyde de Zinc par Evaporation’’, *Mémoire DE MAGISTER*, 2005, Université MENTOURI-Constantine.
- [90] S. Latitha, R. Sathyamoorthy, S. Senthilarasu, A. Subbarayan, K. Natarajan, *Solar Energy Materials and solar Cells.* 82, 189- 199, (2004).

- [91] A. TECARU, A.-I. DANCIU, V. MUŞAT, E. FORTUNATO, E. ELANGO VAN, “Zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis”, JOURNAL OF OPTOELECTRONICS– AND ADVANCED MATERIALS Vol. 12, No. 9, September 2010, p. 1889-1893.
- [92]: Tauc. J. Gri gorovi ci R. and Vancu. Phys. Stat. Solid. (1996).9.627.
- [93]: P.Nunes, B.Fernandez, E. Fortunato, P. Vilarinho, R. Marti ns, Thin Solid Films 337 (1999) 76.
- [94]: B.J.Lonkhande, P.s.Patil, M.D.Upl ane; Materials letters 57(2002)573-579.
- [95]: C.H.Lee, L.Y.Lin, Appl . Surf . Sci . 92 (1996) 163.
- [96]: S.B Maj umder, M. Jain, P.S. Dobal , R.S. Katiyar. Materi al Science and Engeneering B103 (2003) 16-25.
- [97]: B. Mebarki , Thèse Universi té de Toul ouse, 1997.
- [98]: V. Sri kant et D. R. Cl arke, J. App. Phys., 81 (1997) 6357.
- [99] N.R. Aghamalyan, I.A. Gambaryan, E.K. Goulanian, R.K. Hovsepyan, R.B. Kostanyan, S.I. Petrosyan, E.S. Vardanyan. A.F. Zerrouk. Semicond. Sci. Technol., 18 (2003) 525.
- [100] Ouarda DARANFED, “Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu_2ZnSnS_4 ”, Thèse de Doctorat, 2013, Université de Constantine 1

Étude des Propriétés Des Couches minces à base De ZnO Par Evaporation

RESUME:

Notre thèse a pour thème l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc ZnO. L'approche adoptée dans notre étude porte sur l'élaboration des films ZnO par une méthode non conventionnelle et peu étudiée, elle consiste en l'évaporation des films à partir d'une poudre ZnO suivi par un traitement thermique sous air. Nous avons élaboré une série d'échantillon par évaporation des films suivi d'un traitement sous air à différentes températures dans la gamme 400- 550 °C. La caractérisation structurale physico-chimique optique et électrique des échantillons ainsi élaborés a montré que les films au départ sont plutôt métallique, ils sont riches en zinc et présentent un aspect opaque avec une couleur marron sombre, après traitement ils s'oxydent au fur et à mesure que la température de recuit augmente pour devenir complètement transparent au-delà de 500 °C, température pour laquelle les échantillons sont des films ZnO stœchiométriques et ayant une transparence élevée avec un large gap de l'ordre de 3.2eV. Les résultats de l'analyse RBS, DRX, optique et électrique corroborent parfaitement et sont en accord avec la transition d'un film métallique Zn après évaporation en un film ZnO de bonne qualité après recuit.

Mots clés : ZnO – évaporation- couches minces- oxydation

Study Of The Properties Of Thin Films Based on ZnO By Evaporation

ABSTRACT :

The main goal of this study is the deposition and characterisation of ZnO thin films by a non-conventional method namely the evaporation from ZnO powder followed by an annealing in air.

For this purpose a set of ZnO thin films were prepared by thermal evaporation of ZnO powder, the samples are then annealed in open oven at a temperature ranged from 400 to 550 °C. The films characterisation were carried by mean of XRD, RBS, SEM observation, optical and electrical measurements. The obtained results are in good agreement and indicate that films are rich Zn and dark brown when evaporated, they were oxidised and became transparent after annealing. The annealing temperature of 500 °C seems to be the optimal one since at this temperature films are stoichiometric and highly transparent with a gap in the order of 3.2 eV and exhibit an intense peak in the UV region in their PL spectra indicating the high quality of ZnO film prepared by this method.

Key Words: ZnO- thermal evaporation- thin films-oxidation

دراسة خصائص الأغشية الرقيقة القائمة على ZnO بواسطة التبخر

ملخص

هذه الدراسة تتناول تحضير وفحص شرائح أكسيد الزنك المحصل عليها بتقنية التبخر انطلاقاً من مسحوق أكسيد الزنك تتبع عملية تسخين في الهواء من (400-550°م) ، هذه الشرائح شخّصت بتقنيات تستعمل عادة في تحليل المواد الصلبة وتمثل هذه التقنيات في الأشعة السينية (XR) ، المجهر الإلكتروني الماسح وكذلك تقنية النقطتين للقياسات الكهربائية . هذه الشرائح الرفيعة تتميز في البداية بلون بني قاتم لكن بعد التسخين يميل اللون إلى الفاتح وهذا راجع إلى دخول الأكسجين ، وتصبح البنية ZnO ستيكوميترية وتتميز بشفافية عالية.

الكلمات المفتاحية : أكسيد الزنك ، الشرائح الرفيعة ، البنية