

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**Université Larbi Tebessi-Tébessa**

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des sciences de la matière



**MEMOIRE DE MASTER**

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Physique

Option : Physique de matériaux

**Thème**

*Etude de l'effet de la température du substrat sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO.*

Présenté par :

**MALEK Sabrina & MAZOUZ Sabrina**

Devant le jury :

Hichem FARH	M .C .A	Université de Tébessa	Président
Abdelhamid FERDI	M .C .B	Université de Tébessa	Rapporteur
Abdelkader HAFDHALLAH	M .C .A	Université de Tébessa	Examineur

Date de soutenance : 24 /06/2019



**Déclaration sur l'honneur de non-Plagiat**  
(À joindre obligatoirement au mémoire; Remplie et signée)

Nous soussignons

Nom, prénom: *Malek Sabrina & Mazaux Sabrina*

N° de carte d'étudiant: (1) *14/34021776* (2) *14/340198210*

Régulièrement inscrits (es) en **Master** au **Département Sciences de la Matière**

Année universitaire: **2018/2019**

Domaine: **Sciences de la matière**

Filière: **Physique**

Spécialité: *physique de matériaux*

Intitulé du mémoire: *Etude de l'effet de la température du Substrat sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO*

Attestons que notre mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Nous certifions également que nous n'avons ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article, ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé:

Les étudiants seront convoqués devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont:

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent.
- L'exclusion d'une année du master.
- L'exclusions définitive.

Fait à Tébessa, le: *02/07/2019*

Signature des étudiants (es):

(1):

(2):

## ملخص

في هذا العمل درسنا تأثير درجة الحرارة لركائز من زجاج (  $270^{\circ}\text{C}$ ,  $320^{\circ}\text{C}$ ,  $370^{\circ}\text{C}$  و  $420^{\circ}\text{C}$  ) على الخصائص البنيوية والضوئية لأكسيد الزنك (ZnO) محضرة بتقنية الرش مع الانحلال الحراري. الدراسة البنيوية لانعراج الاشعة السينية اثبتت بان العينات المحضرة لها بنية سداسية من نوع Würtzite مع توجه للنمو مفضل وفق الاتجاه (100) . تغيرات الوسائط البنيوية مثل قطر الحبيبات وثوابت الشبكة قد تم حسابها. اضافة الى ذلك , لقد درسنا تغيرات الاجهادات قطر الحبيبات تزداد مع زيادة درجة حرارة الركيزة . الخصائص الضوئية للشرائح درست بواسطة مطيافية الاشعة فوق البنفسجية و المرئية .النتائج بينت بان الشرائح المحصل عليها لها شفافية عالية في المجال المرئي. قيم الفاصل الطاقى تتغير ما بين 3.26 و 3.29 الكترون فولط .

الكلمات الدالة: اكسيد الزنك , الشرائح الرقيقة , الرش مع الانحلال الحراري , النفاذية الضوئية, انعراج الاشعة السينية.

## Abstract

### Abstract

In this work, we studied the effect of glass substrate temperature (270 °C, 320 °C, 370 °C and 420 °C) on the structural and optical properties of ZnO thin films deposited by pyrolysis spray technique. Structural analysis by X-ray diffraction confirmed that our samples have a hexagonal structure (wurtzite type) with a preferred orientation along the direction (100). The variations of microstructural parameters such as crystallite size and lattice constants were calculated. Moreover, we studied the variation of the stresses. The crystallites size increases with the increasing of the substrate temperature. The optical properties of the films were studied using UV-Visible spectroscopy. The results showed that the films obtained have a high transparency in the visible region. The optical gap values of the films vary between 3.26 eV and 3.29 eV.

**Key-words :** ZnO, Thin films, Pyrolysis spray, Optical transmission, XRD.

## Résumé

### Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de la température du substrat en verre (270 °C, 320 °C, 370 °C et 420 °C) sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO déposées par la technique de spray pyrolyse. L'analyse structurale par diffraction de rayons X a confirmé que nos échantillons ont une structure hexagonale (type) avec une orientation préférentielle selon la direction (100). Les variations des paramètres microstructuraux tels que la taille des cristallites et les constantes de la maille ont été calculées. De plus, on a étudié la variation des contraintes. La taille des cristallites augmente avec l'accroissement de la température du substrat. Les propriétés optiques des films ont été étudiées à l'aide de la spectroscopie UV-Visible. Les résultats ont montré que les films obtenus présentent une transparence élevée dans la région visible. Les valeurs des gaps optiques des films varient entre 3.26 eV et 3.29 eV.

**Mots Clés :** ZnO, Couches minces, Spray pyrolyse, Transmittance optique, DRX.

# Dédicaces

*Je dédie ce travail :*

*À qui a quitté la vie et le coeur liés à lui ,À l'esprit de **mon père***

*À ma chère**mère** pour leur affection et amour*

*À mes **frères**:Nabil, Abd El Hakim*

*Et mes **sœurs**: Nadia, Hanane ,Sana ,Nadjoua, Amar, Abir, ,*

*Achwouak*

*les marie de mes sœur:**Ammar,Rami,Nassim***

*les petits-enfants:**Iyad,Mirale,Asser***

*À ma chère amis **Rym** et tous mes amis*

*À tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin*

*Et à tous ceux qui m'ont soutenue.*

# Dédicace

*Je dédie ce travail :*

*À qui j'avais espéré être présent aujourd'hui mais que j'avais  
quitté la vie, À l'esprit de **mon père***

*À ma Chère**mère** pour leur affection et amour*

*À mes **frères**: lamine, Abd El Malek , Youcef, Ilias*

*À mes **sœur**: Ahlem, Afef , Karima , assia , sihem*

*les marie de mes **sœur** : Chames El-dine , Khaire El-dine*

*À tous ma famille: Nassima , Amel , Sara Hadjira.....*

*À tous mes amis: kenza, Nesrine, halouma, khaoula, Najla*

*, Chaima , Marwa, Sabrina, Chokha, Jarwa, Roumaissa.*



# Remerciements

Nous remercions, tout d'abord, Dieu tout puissant, qui nous a donné la force et la volonté pour terminer et réaliser ce travail.

Suite à l'achèvement de ce travail, nous présentons nos remerciements à notre encadreur : Monsieur *Abdelhamid Ferdi*, Maître de Conférences *Bau* Département des Sciences de la Matière, de la Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie, de l'Université Larbi Tébessi-Tébessa, qui par ses encouragements et ses fructueux conseils, nous a apporté une aide précieuse pour la réalisation de ce travail.

Nous remercions aussi les membres de jury : *Hichem Farhet Hafdhallah Abd El Kader* d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Nous ne saurions oublier de remercier Monsieur, *Hafdhallah Abd El Kader* Maître de Conférences *A* à l'Université Larbi Tébessi-Tébessa, pour sa générosité et sa gentillesse et pour avoir contribué à donner des informations .

Merci à Monsieur *Hichem Farh* et toute l'équipe du *l'Université Larbi Ben M'Hidi Oum El- Bouaghi*, qui nous ont aidés à caractériser nos échantillons par la technique de diffraction des rayons X.

Nos remerciements s'adressent également à toute l'équipe du *laboratoire de la Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie ,de l'Université Larbi Tébessi. Tébessa.*

Avant de finir ,nous remercions toutes les personnes qui nous ont soutenus, d'une façon ou d'une autre, nous éprouvons incessamment leur estime et amabilité, nous saluons réellement cette très haute bienveillance



# *Table des matières*



# Table des matières

## Table des matières

<u>ملخص</u> .....	<u>I</u>
<u>Abstract</u> .....	<u>II</u>
Résumé .....	<u>III</u>
<u>Dédicaces</u> .....	<u>IV</u>
<u>Remerciements</u> .....	<u>VI</u>
Table des matières .....	<u>VII</u>
<u>Liste des symboles</u> .....	<u>X</u>
<u>Liste des figures</u> .....	<u>XII</u>
<u>Liste des tableaux</u> .....	<u>XV</u>
<u>Liste des abréviations</u> .....	<u>XVI</u>
<u>Introduction générale</u> .....	<u>1</u>
<u>Chapitre I: Etude bibliographique d'oxyde de zinc</u> .....	
<u>I.1. Introduction</u> .....	<u>2</u>
I.2 Présentation de ZnO et ses avantages.....	<u>2</u>
I.3. Propriétés générales de ZnO.....	<u>5</u>
<u>I.3.1. Propriétés cristallographiques et structurales</u> .....	<u>5</u>
<u>I.3.2. Propriétés électroniques de bandes</u> .....	<u>8</u>
<u>I.3.3. Propriétés électriques</u> .....	<u>9</u>
I.3.4. propriétés optiques.....	<u>10</u>
<u>I.4. Défauts dans le ZnO</u> .....	<u>11</u>
<u>I.5. Couches minces et méthodes d'élaboration</u> .....	<u>12</u>
I.5.1. Définition d'une couche mince.....	<u>12</u>
I.5.2. Techniques principales d'élaboration des couches minces .....	<u>13</u>
I.5.2.1. Méthodes physiques.....	<u>14</u>
A. En milieu vide poussé.....	<u>14</u>
<u>A.1 Evaporation sous vide</u> .....	<u>14</u>
<u>A.2. Ablation laser</u> .....	<u>15</u>
B. En milieu de plasma.....	<u>15</u>
<u>B.1. Pulvérisation cathodique</u> .....	<u>15</u>
<u>I.5.2.2. Méthodes chimiques</u> .....	<u>17</u>
A. En Milieu de gaz .....	<u>17</u>

## Table des matières

A.1.CVD .....	17
A.2. Laser CVD (LACVD).....	17
A.3.Plasma CVD (PECVD) .....	18
B. En milieu liquide.....	18
B.1 Méthode sol-gel.....	18
B.2.Spray pyrolyse.....	20
A. Solutions de départ (source).....	21
B- Gouttelettes.....	21
C- Réaction chimique sur le substrat (dépôt).....	21
<u>I.6.Applications de ZnO en couches minces.....</u>	<u>22</u>
<u>I.6.1. Applications piézoélectriques .....</u>	<u>22</u>
<u>I.6.2. Cellules photovoltaïques.....</u>	<u>23</u>
<u>I.6.3. Capteur de gaz .....</u>	<u>24</u>
<u>Chapitre II: Techniques expérimentales.</u>	
II.1. Introduction.....	25
II.2. Description du dispositif de la technique utilisée.....	25
II.3. Procédure expérimentale.....	26
II.3.1. Préparation des substrats.....	26
II.3.2. Préparation des solutions.....	27
II.3.3. Description de synthèse des dépôts.....	29
II.4. Techniques de caractérisation.....	29
II.4.1. Caractérisation Structurale( Diffraction de rayons X ).....	29
A.Principe de l'analyse par DRX.....	29
B. Détermination des paramètres cristallins.....	32
C. Détermination de la taille des cristallites.....	32
D. Détermination des contraintes.....	33
II.4.2. Caractérisation optique.....	33
A. Spectroscopie UV- visible.....	33
B. Mesure de l'épaisseur des couches minces.....	34
C. Détermination du gap optique.....	36
D. Détermination de l'énergie d'Urbach.....	37
Chapitre III: Résultats et interprétations	

## Table des matières

<b>III.1. Introduction.....</b>	<b>39</b>
<b>III.2. Mesure de l'épaisseur des échantillons.....</b>	<b>39</b>
<b>III.3. Propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO .....</b>	<b>39</b>
<b>III.3.1. Propriétés structurales .....</b>	<b>39</b>
<b>A. Structures et orientations .....</b>	<b>39</b>
<b>B. Taille des cristallites .....</b>	<b>41</b>
<b>C. Etude des contraintes.....</b>	<b>42</b>
<b>III.3.2. Propriétés optiques.....</b>	<b>42</b>
<b>A. Etude de la transmittance .....</b>	<b>43</b>
<b>B. Etude du désordre (Energie d'Urbach) .....</b>	<b>44</b>
<b>C. Etude du gap optique.....</b>	<b>46</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>49</b>
<b>Référence.....</b>	<b>50</b>

## Liste des symboles

### Liste des symboles

Symboles	Nomenclatures
$^{\circ}\text{C}$	<i>Dégré Celsius</i>
$K$	<i>Kelvin</i>
$\Omega$	<i>Ohm</i>
$M$	<i>Molarité</i>
$V$	<i>Volume</i>
$d_{(hkl)}$	<i>Distance inter réticulaire</i>
$T$	<i>Transmittance</i>
$D$	<i>Taille des grains</i>
$h\nu$	<i>Energie d'un photon</i>
$\lambda$	<i>Longueur d'onde</i>
$a, c$	<i>Paramètres des mailles</i>
$A$	<i>Coefficient d'absorption</i>
$\theta$	<i>Angle de diffraction</i>
$H$	<i>Constante de Planck</i>
$A$	<i>Absorbance</i>

## Liste des symboles

$hkl$	<i>Indices de Miller</i>
$\nu$	<i>Fréquence</i>
$N$	<i>Ordre de diffraction</i>
$D$	<i>La taille de grain</i>
$C_4H_6O_4 \cdot 2H_2O$	<i>l'acétate de zinc</i>
$E_g$	<i>Energie de gap</i>
$E_u$	<i>Energie d'Urbach</i>

## Liste des figures

### Liste des figures

<b>Figures</b>	<b>Titres</b>	<b>Pages</b>
<i>Figure I.1</i>	<i>Evolution du nombre de publications (1970-2008) sur des composés TCO (ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SnO<sub>2</sub>)</i>	<i>03</i>
<i>Figure I.2</i>	<i>Photo de Zincite</i>	<i>03</i>
<i>Figure I.3</i>	<i>Photo d'oxyde de zinc en poudre.</i>	<i>04</i>
<i>Figure I.4</i>	<i>Représentation des structures de ZnO : (a) cubique Rock Salt, (b) cubique zinc blende et (c) hexagonal Würtzite</i>	<i>05</i>
<i>Figure I.5</i>	<i>Structure cristalline (maille conventionnelle) du ZnO Würtzite</i>	<i>06</i>
<i>Figure I.6</i>	<i>Structure des bandes d'énergie de ZnO</i>	<i>9</i>
<i>Figure I.7</i>	<i>Spectre d'absorption optique d'une couche mince de ZnO</i>	<i>10</i>
<i>Figure I.8</i>	<i>Schéma de bandes pour un semi-conducteur en présence de défauts dans ce composé.</i>	<i>12</i>
<i>Figure I.9</i>	<i>Techniques principales d'élaboration des couches minces</i>	<i>13</i>
<i>Figure I.10</i>	<i>(a) Schéma de principe de l'évaporation, (b) les procédés de chauffage en évaporation sous vide</i>	<i>14</i>
<i>Figure I.11</i>	<i>Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé</i>	<i>15</i>
<i>Figure I.12</i>	<i>Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique</i>	<i>16</i>
<i>Figure I.13</i>	<i>Principe du dépôt de films minces par PECVD</i>	<i>18</i>
<i>Figure I.14</i>	<i>Dispositif expérimental de dépôt par spin-coating</i>	<i>19</i>
<i>Figure I.15</i>	<i>Dépôt de couches minces par dip-coating : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante</i>	<i>20</i>
<i>Figure I.16</i>	<i>Montage expérimental du système de dépôt par spray pyrolyse</i>	<i>22</i>
<i>Figure I.17</i>	<i>Schéma d'un résonateur SAW de ZnO/SiO<sub>2</sub>/Si</i>	<i>23</i>
<i>Figure I.18</i>	<i>Schéma d'une cellule solaire à base de CIGS utilisant le ZnO</i>	<i>23</i>

## Liste des figures

<b>Figure II.1</b>	<i>Dispositif expérimental de la technique de spray pyrolyse utilisé pour élaborer nos couches minces de ZnO.</i>	<b>26</b>
<b>Figure II.2</b>	<i>Acétate de zinc.</i>	<b>27</b>
<b>Figure II.3</b>	<i>Dissolution de l'acétate de zinc dans le méthanol après l'agitation magnétique (solution de spray).</i>	<b>28</b>
<b>Figure II.4</b>	<i>Famille de plans cristallins en condition de Bragg</i>	<b>30</b>
<b>Figure II.5</b>	<i>Figure II.5: Photographie du diffractomètre de rayons X utilisé pour la caractérisation de nos échantillons (laboratoire des matériaux et structure des systèmes électromécaniques et leur fiabilité Oum El – Bouaghie) .</i>	<b>31</b>
<b>Figure II.6</b>	<i>Illustration montrant la définition de <math>\beta</math> (largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction de rayons X).</i>	<b>32</b>
<b>Figure II.7</b>	<i>Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible</i>	<b>34</b>
<b>Figure II.8</b>	<i>Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur de la couche.</i>	<b>34</b>
<b>Figure II.9</b>	<i>Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.</i>	<b>35</b>
<b>Figure II.10</b>	<i>Détermination du gap d'énergie par extrapolation à partir de la variation de <math>(\alpha h\nu)^2</math> avec <math>h\nu</math></i>	<b>37</b>
<b>Figure II.11</b>	<i>Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de <math>\ln \alpha</math> en fonction de <math>h\nu</math>.</i>	<b>38</b>



## Liste des figures

<b>Figure III.1</b>	<i>Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO obtenues à différentes température du substrat.</i>	<b>40</b>
<b>Figure III.2</b>	<i>Variation de la taille des cristallites de couches minces ZnO en fonction de la température du substrat.</i>	<b>41</b>
<b>Figure III.3</b>	<i>Variation des contraintes dans les couches minces ZnO en fonction de la température du substrat.</i>	<b>42</b>
<b>Figure III.4</b>	<i>Variation de la transmittance des films ZnO avec la température du substrat.</i>	<b>43</b>
<b>Figure III.5</b>	<i>Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes</i>	<b>44</b>
<b>Figure III.6</b>	<i>Détermination de l'énergie d'Urbach de la couche mince ZnO élaboré sur substrat chauffé à 370 °C.</i>	<b>45</b>
<b>Figure III.7</b>	<i>Variation de l'énergie d'Urbach dans les films de ZnO avec la température du substra.</i>	<b>46</b>
<b>Figure III.8</b>	<i>Courbe <math>(ah\nu)</math> 2 en fonction de <math>h\nu</math> de couche mince ZnO élaborée à 370 °C.</i>	<b>47</b>
<b>Figure III.9</b>	<i>Figure III.9 : Variation du gap optique des films ZnO en fonction de la température du substrat.</i>	<b>49</b>

## Liste des tableaux

### Liste des tableaux

Tableaux	Titres	Pages
<i>Tableau I.1</i>	<i>Quelque propriétés physiques et chimiques de ZnO</i>	5
<i>Tableau I.2</i>	<i>Caractéristiques principales du ZnO</i>	8
<i>Tableau I.3</i>	<i>Quelques propriétés optiques de l'oxyde de zinc</i>	11
<i>Tableau II.1</i>	<i>Quelques propriétés physiques et chimiques de l'acétate de zinc dihydraté</i>	28
<i>Tableau II.2</i>	<i>Conditions expérimentales d'élaboration de nos couches minces.</i>	29
<i>Tableau II.3</i>	<i>Fiche JCPDS N° 36-1451, de ZnO.</i>	31
<i>Tableau III.1</i>	<b>Valeurs estimées d'épaisseur de nos couches minces.</b>	39
<i>Tableau III.2</i>	<b>Valeur des paramètres cristallins des films ZnO en fonction de la température.</b>	41

## Liste des abréviations

### Liste des abréviations

<b>Abréviations</b>	<b>Nomenclatures</b>
<i>OTC</i>	<i>Oxyde Transparents Conducteurs</i>
<i>ZnO</i>	<i>Oxyde de zinc</i>
<i>TCO</i>	<i>Transparent ConductricesOxydes</i>
<i>HC</i>	<i>Hexagonal</i>
<i>CVD</i>	<i>Dépôt Chimique en phase Vapeur</i>
<i>PVD</i>	<i>Dépôt Physique en phase Vapeur</i>
<i>LPCVD</i>	<i>Löw Pressure Chemical Vapor Déposition</i>
<i>PACVD</i>	<i>Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition</i>
<i>JCPDS</i>	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
<i>ASTM</i>	<i>American Standard of Technical Material</i>
<i>DRX</i>	<i>Diffractomètre des Rayons X</i>
<i>UV-Vis</i>	<i>Ultra Violet-Visible</i>

***Introduction  
générale***

# Introduction générale

## I.Introduction générale

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) sont des matériaux présentent des propriétés physiques qui conjuguent une conduction électrique et une transparence optique dans le domaine spectral du visible. Ils possèdent des gaps d'énergie élevé (3~4 eV). L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau prometteur appartient à la famille TCO. Ses différentes propriétés physiques considérables (optiques, électriques,...) et son abondance sur la terre font de lui un candidat idéal utilisé dans plusieurs domaines scientifiques et industriels. En effet, les couches minces d'oxyde de zinc peuvent être utilisées dans plusieurs domaines d'applications optoélectroniques comme la réalisation de détecteurs ultra- violet et dans le domaine des cellules solaires,... ect.

Ce travail de mémoire de master est consacré à étudier l'effet de la température du substrat (270 °C, 320 °C ,370 °C, 420°C) sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO. Les couches minces ont été obtenues par la technique de spray pyrolyse. C'est une technique relativement simple et non coûteuse et elle est développée pour les dépôts des oxydes conducteurs pour différents domaine d'applications et surtout pour les cellules solaires.

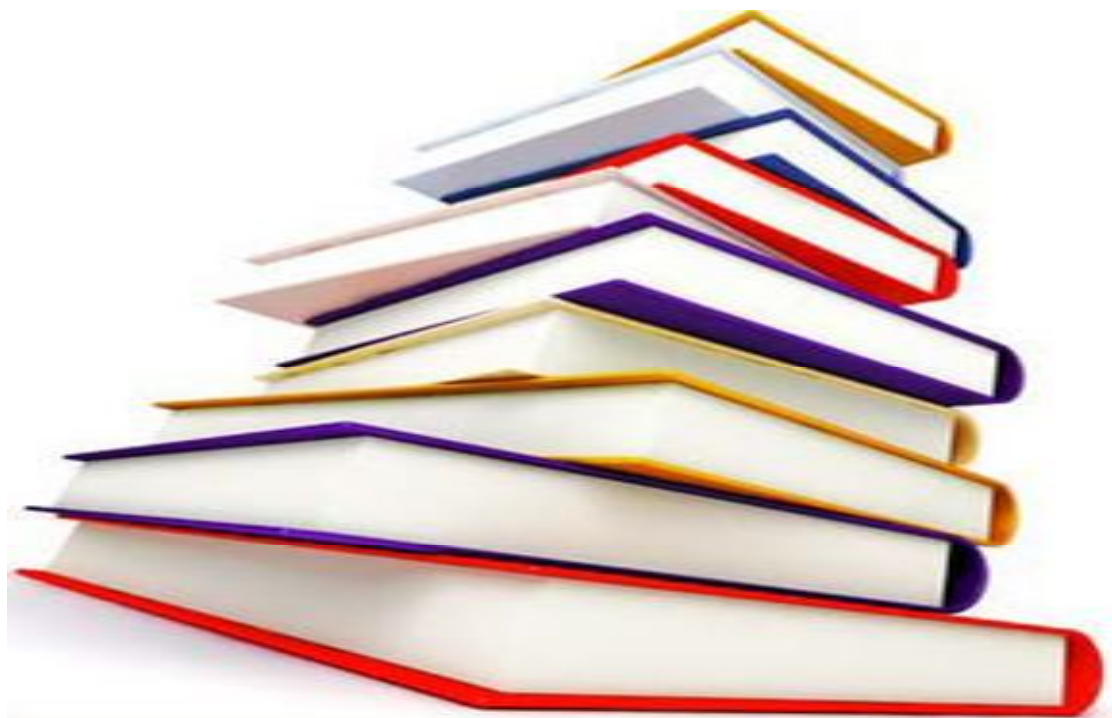
Les techniques expérimentales d'analyse mises en œuvre sont la diffraction des rayons X pour les caractérisations structurale et la spectroscopie UV-Vis (transmittance) pour l'étude des propriétés optiques.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres. Le premier chapitre est pour l'étude bibliographique sur le matériau ZnO concernant ses propriétés structurales, optiques et électriques ainsi que ses domaines d'application en couches minces. De plus, nous avons fait une partie sur les techniques de synthèse utilisées actuellement pour élaborer des couches minces. Dans le deuxième chapitre, nous avons donné une description de la technique utilisée pour préparer nos couches minces de ZnO et les principaux dispositifs mis en œuvre pour déterminer leurs caractéristiques structurales et optiques. Dans le troisième chapitre, on a présenté et discuté d'une manière détaillée nos résultats de mesures de différentes propriétés des films élaborés. Enfin, on termine notre mémoire par une conclusion.

*Chapitre I*

*Etude bibliographique sur*

*l'oxyde de zinc*



**I.1. Introduction**

Les oxydes transparents conducteurs (TCO : Transparent Conductive Oxides) présentent un ensemble de propriétés qui sont des bons conducteurs électriques, transparents et ont un faible taux d'absorption dans le domaine du visible. En effet, ces matériaux possèdent un gap d'énergie élevé (3~4 eV) qui les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce gap [1].

L'utilisation des conducteurs transparents a été limitée aux applications passives puisque les premiers matériaux TCO qu'ont été découverts sont de type n. Mais la découverte récente d'un certain nombre de conducteurs transparents de type p, a ouvert la porte au développement des dispositifs électroniques actifs basés entièrement sur les matériaux transparents [2]. Depuis l'année 1975, les domaines d'utilisation des TCO sont diversifiés, ils sont employés dans les cellules solaires [3,4], les capteurs de gaz ,.....ect [5,6]. Parmi les matériaux TCO on peut citer: l'oxyde de nickel (NiO) , dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub> et l'oxyde de zinc (ZnO).

Dans ce chapitre, nous présenterons quelques propriétés générales de ZnO (propriétés cristallographique, propriétés électroniques, propriétés électriques et propriétés optiques) et les différentes techniques expérimentales utilisées actuellement pour préparer des couches minces. Dans la dernière partie, nous résumerons les principaux domaines d'applications technologiques en couches minces de ZnO.

**I.2 Présentation de ZnO et ses avantages**

ZnO est un composé binaire du groupe AII BIV. Ce matériau est l'un des oxydes transparents conducteurs "TCO" le plus utilisé dans les applications technologiques en raison de ses avantages et ses propriétés optiques et électriques remarquables que nous les présenterons dans les parties suivantes. L'importance de ZnO dans le domaine de la recherche scientifique est justifiée par le grand nombre de publications disponibles dans les journaux et les revues scientifiques concernant l'étude de ce matériau (taux de publications élevé). La (figure I.1)montre l'évolution du nombre de publications (1970-2008) concernant l'étude sur des composés TCO (ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SnO<sub>2</sub>)[7].

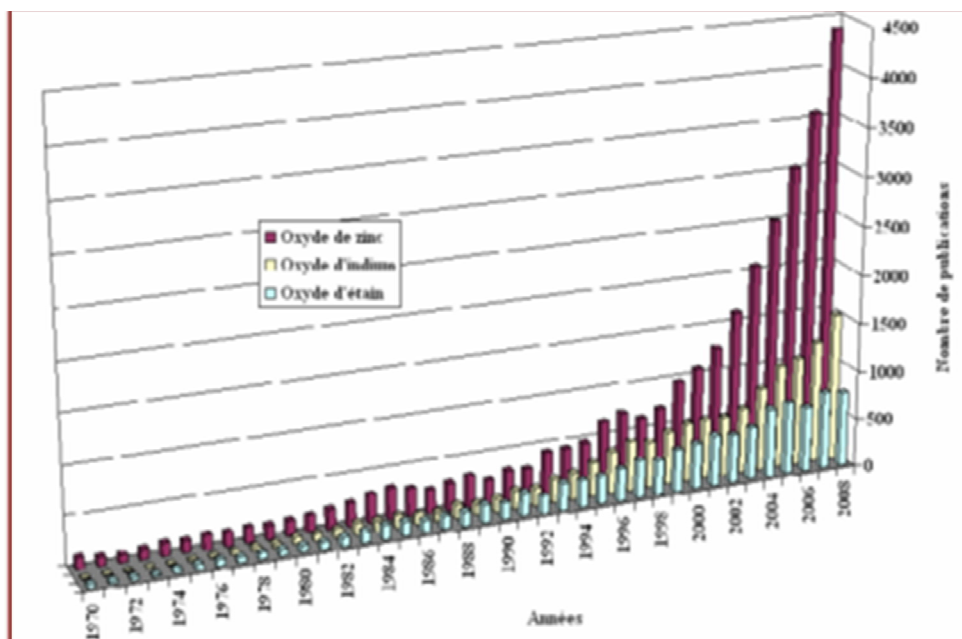


Figure I.1 : Evolution du nombre de publications (1970-2008) sur des composés TCO ( $ZnO$ ,  $In_2O_3$  et  $SnO_2$ ) [7].

L'oxyde de zinc se trouve dans la nature sous la forme du minéral [zincite](#) (figure I.2). Notons que la zincite est toujours trouvée sous des formes colorées (de l'orange au rouge foncé). Industriellement, on peut l'obtenir sous forme de poudre (figure I.3) ou de cristal massif. Il est presque [insoluble](#) dans l'[eau](#), mais soluble dans les [acides](#) et les [alcalis](#).



Figure I.2 : Photo de Zincite.





*Figure I.3: Photo d'oxyde de zinc en poudre.*

Parmi les avantages de ZnO on peut citer [8]:

- Les composants de ZnO sont non toxiques (en comparaison avec le CdS) et non polluants et très abondants sur terre.
- Effet piézoélectrique élevé ( $e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$ , parmi le plus haut de tous les Semi-conducteurs).
- Conductivité thermique élevée de  $0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ .
- Sa grande énergie de liaison de l'exciton (60 meV). Celle-ci est plus grande que celle de ZnSe (20 meV) et de GaN (25 meV). De plus, le ZnO peut être préparé à une plus basse température que ces deux matériaux.
- Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350 nm.
- Module de cisaillement très grand  $\sim 45,5 \text{ GPa}$  (ce qui indique la stabilité de cristal), par exemple: ZnSe (18,35 GPa), GaAs (32,60 GPa) et Si (51,37 GPa).
- Le ZnO lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène est beaucoup plus stable que le  $\text{SnO}_2$  et l'ITO, ce qui est important dans la fabrication des cellules solaires basés sur le Si-H.

Dans le tableau I.1 on montre quelques propriétés physiques et chimiques de ZnO.

Tableau I.1 : Quelques propriétés physiques et chimiques de ZnO [9,10]

Température de fusion (°C)	1975
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	81.38±0.02 O 19.66%, Zn 80.36%
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	5.6
Enthalpie de formation (kcal/mol)	83.17
Solubilité	Soluble dans l'acide acétique dilué, les acides minéraux, l'ammoniac, le carbonate d'ammonium

### I.3. Propriétés générales de ZnO

#### I.3.1. Propriétés cristallographiques

Actuellement, les différentes études sur le ZnO ont montré qu'il présente sous trois phases cristallographiques selon les conditions d'élaboration (figure I.4): la phase B4 ( ), la Würtzite phase B3 (Zinc blende) et la phase B1 (Rock Salt) [11,12]. La structure Würtzite (hexagonale) est thermodynamiquement stable dans les conditions standards (température ambiante, pression atmosphérique). La structure Zinc blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique. La structure Rock Salt (type NaCl) est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (10-15 GPa) est appliquée sur la structure Würtzite. Cette dernière phase est métastable et peut persister à pression atmosphérique.

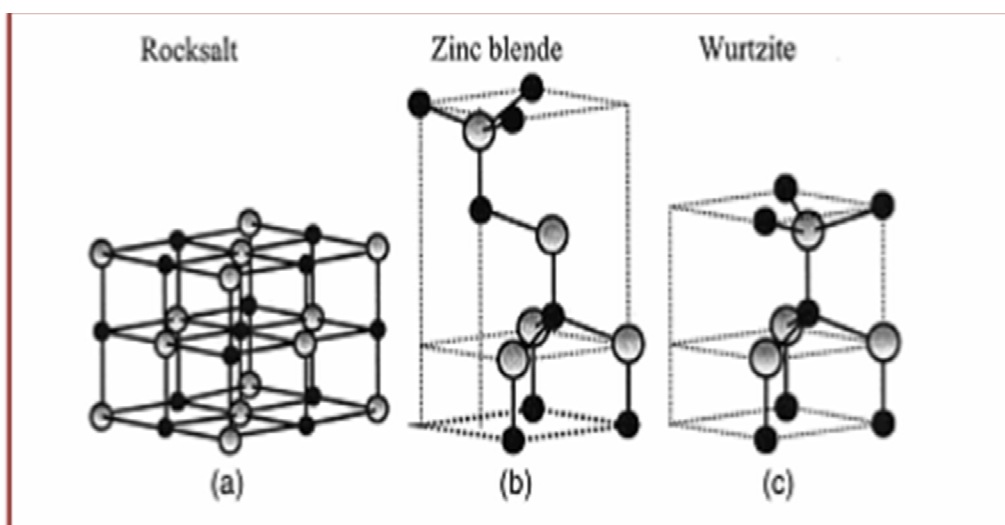
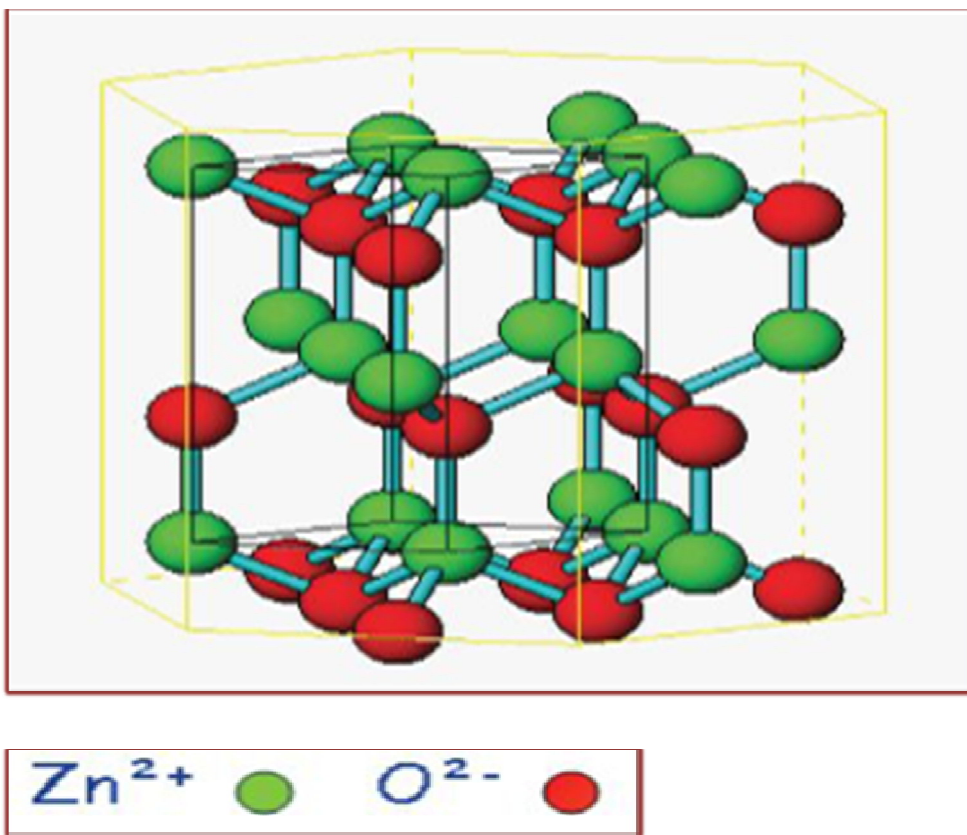


Figure I.4 : Représentation des structures de ZnO : (a) cubique Rock Salt, (b) cubique zinc blende et (c) hexagonale Würtzite. [11,12].

La figure I.5 représente la maille conventionnelle de la structure hexagonale Würtzite de ZnO dont les paramètres de maille sont  $a = 3,25 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,12 \text{ \AA}$  et  $c/a = 1,6019$  [6].

Les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau hexagonal compact (la maille élémentaire comprend deux côtés  $a=b$  séparés par un angle de  $120^\circ$ ) et les ions du zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène. La structure Würtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont :  $O^{2-} : (0, 0, 0); (2/3, 1/3, 1/2)$  et  $Zn^{2+} : (0, 0, 3/8); (2/3, 1/3, 7/8)$  [13].



**Figure I.5 : Structure cristalline (maille conventionnelle) du ZnO Würtzite [14]**

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

La maille hexagonale de la structure Würtzite se caractérise par trois constantes de réseau  $a$ ,  $c$  et  $u$  ; étant le côté d'un losange constituant la base,  $c$  est le côté parallèle à l'axe ( $oz$ ) et  $u$  est une coordonnée intérieure le long de cet axe [13,15]. Ces constantes déterminent la position relative des sous-réseaux de l'anion  $O^{2-}$  et du cation  $Zn^{2+}$ . D'après la référence [8] on trouve les relations concernant les paramètres  $a$ ,  $c$ ,  $u$ ,  $R_a$  et  $R_c$  (où  $R_a$  et  $R_c$  sont respectivement le rayon de l'anion et celui du cation)

La coordonnée  $u$  est définie par la relation suivante:[8]

$$u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2} \dots\dots\dots \mathbf{I.1}$$

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

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \dots\dots\dots \mathbf{I.2}$$

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

$$0,225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0,414 \dots\dots\dots \mathbf{I.3}$$

L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

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

$$R_a + R_c = \frac{3}{8}c \text{ avec } : \frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \text{ et } 2R_a < a \dots\dots\dots \mathbf{I.4}$$

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

$$\frac{R_a}{R_c} \leq 0,414 \dots\dots\dots \mathbf{I.5}$$

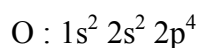
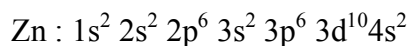
On remarque que les ions de zinc  $Zn^{2+}$  occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygènes. Les principales caractéristiques cristallographiques dans les conditions ordinaires de pression de ZnO sont représentées dans le tableau I.2.[6].

Tableau I.2 : Caractéristiques principales du ZnO[6].

Réseau	Hexagonal Würtzite	
Paramètres de maille	a = 3,2499 Å c = 5,2060 Å c/a = 1,6019	
Distance entre O <sup>-2</sup> et Zn <sup>+2</sup> , (les plus proches voisins)	Suivant l'axe c : d = 1,96 Å Pour les trois autres : d = 1,98 Å	
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre = 1,31 Å, O neutre = 0,66 Å
	Liaison ionique	Zn <sup>+2</sup> = 0,60 Å, O <sup>-2</sup> = 1,38 Å
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique	Zn <sup>+2</sup> = 0,74 Å, O <sup>-2</sup> = 1,24 Å	

### I.3.2. Structure électronique de bandes:

Les structures électroniques de l'oxygène et du zinc constituant le semi-conducteur ZnO sont:



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO. La (figure I.6) illustre l'allure de la structure de bande de ce composé ZnO. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct. Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point  $\Gamma$ . La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.3 eV [15]. Il est à noter que les défauts (lacunes, atomes étrangers (impuretés), atomes en position interstitielle,...) affectent les diagrammes de bandes des solides. Ces défauts induisent alors des niveaux d'énergie discrets dans le diagramme électronique de ces matériaux

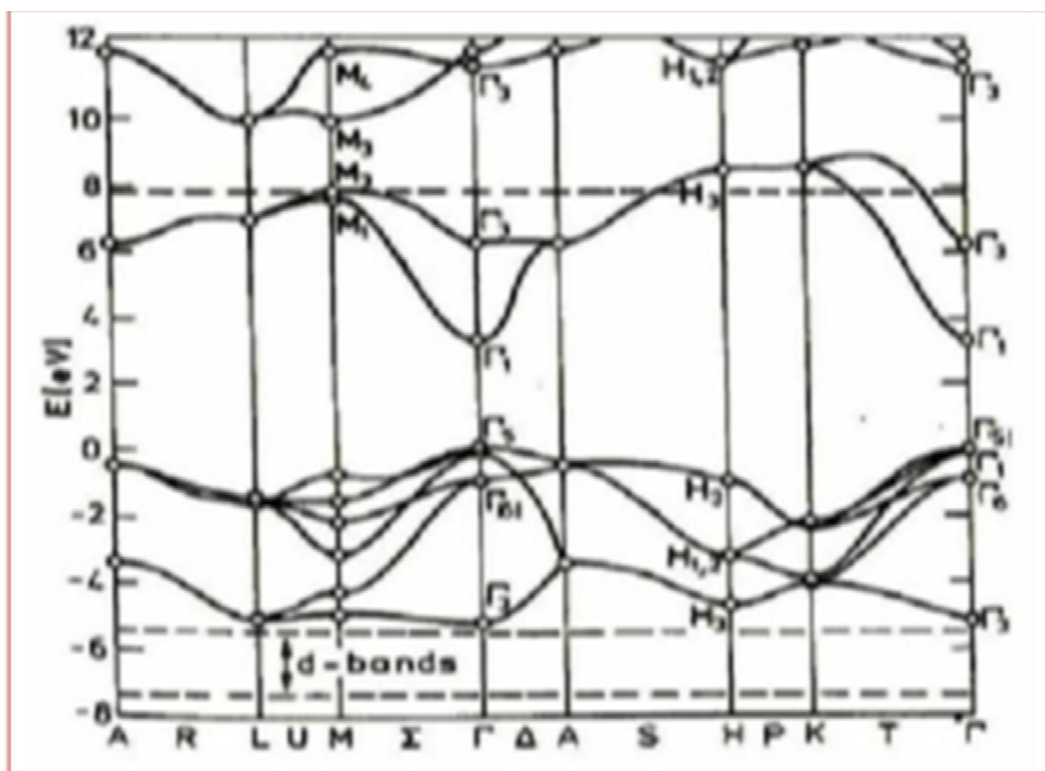


Figure 1.6: Structure des bandes d'énergie de ZnO [15].

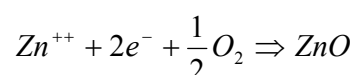
### I.3.3. Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe AII BIV qui présente une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [16]. En général le ZnO est un semi-conducteur de type n. Ce composé est un matériau à gap direct [17].

Une conductivité élevée ( $> 5 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) est possible dans ZnO de type n en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F, ...) ou en combinaison [18].

La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs (électrons). La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure) [19].

La réaction de formation (stœchiométrie) est la suivante [9,19] :



Les propriétés électriques des cristaux de ZnO surtout les cristaux non dopés dépendent fortement de la méthode et des conditions thermodynamiques de croissance de ces cristaux [18]. De nombreuses études ont montré qu'un traitement thermique adéquat après la croissance des cristaux de ZnO (recuit à haute température) peut changer considérablement les propriétés électriques des cristaux [20-22].

### I.3.4. Propriétés optiques

Une onde électromagnétique interagissant a

vec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite [23].

La transparence optique du ZnO dans les régions visibles et proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son large gap ( $E_g = 3.3$  eV). Le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet.

a forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption. La figure I.7 montre une montée abrupte dans le coefficient d'absorption aux environs de  $\lambda = 385$  nm ( $E_g = 3.3$  eV).

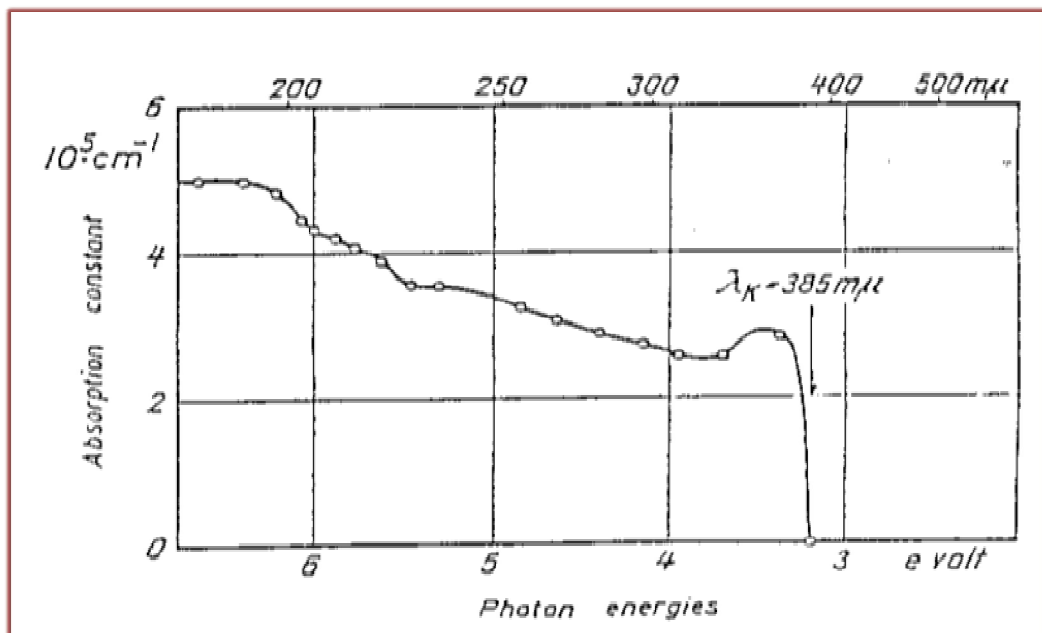


Figure I.7 : Spectre d'absorption optique d'une couche mince de ZnO[19].

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2,0 [24]. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1,7 et 2,2 [25,26]. 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 [27, 29]. On donne dans le tableau I.3 quelques propriétés optiques de ZnO.

**Tableau I.3 : Quelques propriétés optiques de l'oxyde de zinc [30,31]**

Coefficient d'absorption	$10^4 \text{ cm}^{-1}$
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Transmittance (visible)	80% - 90%
Gap optique (eV)	3.3

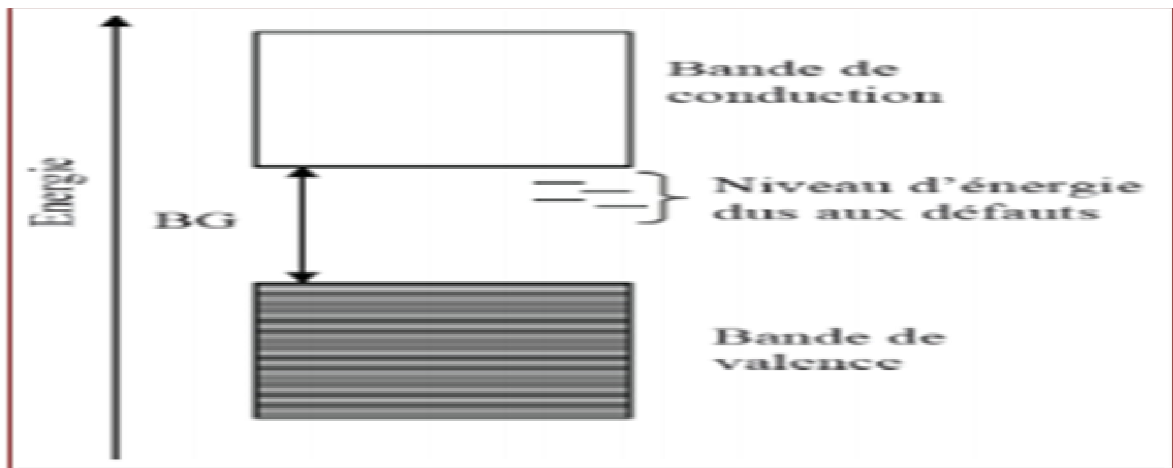
#### I.4. Défauts dans le ZnO

Les solides cristallins ne sont jamais parfaits et ils contiennent toujours des défauts qui peuvent se présenter dans le réseau cristallin en différents types (lacunes, atomes en position interstitielle, impuretés métalliques (atomes étrangers), ...). Ces défauts induisent des niveaux d'énergie discrets dans le diagramme électronique de ces matériaux comme le montre la figure I.8. Comme dans tous les semi-conducteurs, les défauts influent donc fortement sur les différentes propriétés (optiques, électriques, ...) du ZnO. Les défauts présents dans le matériau dépendent de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration.

D'autres parts, la concentration d'un type de défauts dans un cristal dépend de son énergie de formation. Dans le cas général, les différents types de défauts qui peuvent s'exister dans les matériaux [30,31] :

- ✓ défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers).
- ✓ défauts linéaires (dislocations, ...).
- ✓ défauts plans (joints de grains, ...).





*Figure I.8 : Schéma de bandes pour un semi-conducteur en présence de défauts dans ce composé.*

## I.5. Couches minces et méthodes d'élaboration

### I.5.1. Définition d'une couche mince

Par principe, on peut définir une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, est fortement réduite. L'épaisseur peut varier de quelques couches atomiques à une dizaine de micromètres. La faible distance entre les deux surfaces limites (quasi bi-dimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [8].

L'intérêt de la couche mince est de donner des propriétés particulières à la surface de la pièce (substrat) [32]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Les propriétés physiques des couches minces peuvent différer de celles des matériaux massifs.

Il est à noter que plus l'épaisseur est faible plus cet effet de bidimensionnalité sera plus important. Lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [33]. Les couches minces d'un même matériau et de même épaisseur peuvent posséder des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera

déposée sur un substrat isolant amorphe (verre,...) ou un substrat monocristallin (silicium,...) [34].

### I.5.2. Techniques principales d'élaboration des couches minces

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (figure I.9). Les méthodes physiques sont en général utilisées dans la recherche, alors que les méthodes chimiques sont utilisées dans l'industrie.

- ❖ Les méthodes physiques contiennent les dépôts physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition). Le premier type est les méthodes en milieu vide poussé qui sont l'évaporation sous vide et l'ablation laser, alors que le deuxième type est la méthode qui emploie le milieu plasma qui est la pulvérisation cathodique.
- ❖ Les méthodes chimiques incluent les techniques à solution dite "CVD" (Chemical Vapor Deposition) qui emploient des solutions comme précurseurs (sol-gel, spray pyrolyse et électrodéposition), et les méthodes à dépôt en phase ou en milieu gazeuse (dépôt à vapeur chimique CVD, Laser CVD et Plasma CVD).

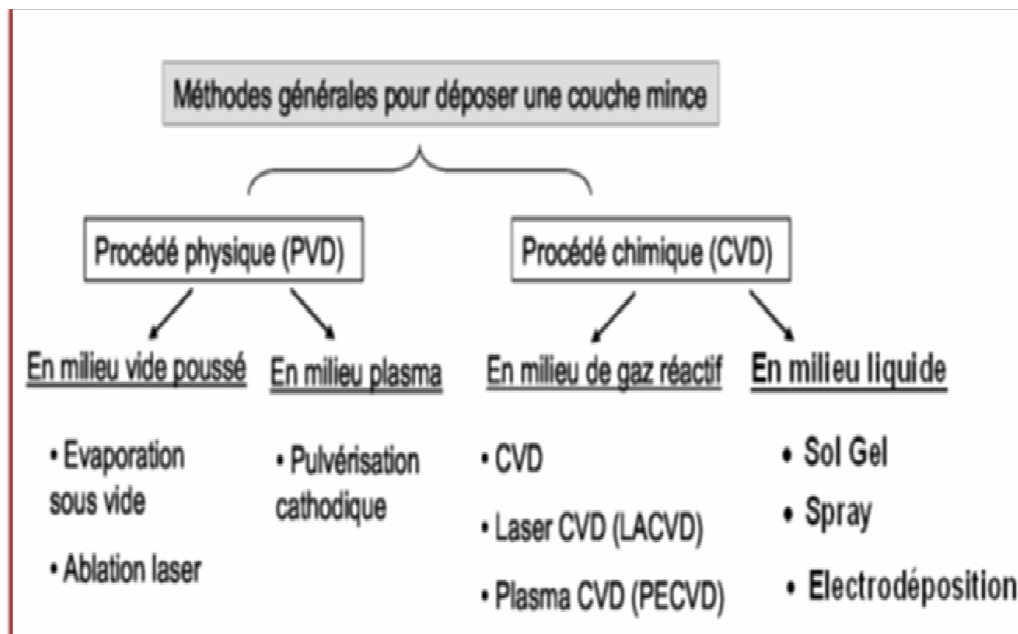


Figure I.9 : Techniques principales d'élaboration des couches minces[1].

### I.5.2.1. Méthodes physiques

Toutes les techniques des procédés de dépôts physiques en phase vapeur reposent sur le même principe dont le processus comporte trois étapes fondamentales successives:

- premièrement, la vaporisation des espèces à déposer sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules),
- ensuite, le transport de ces espèces en phases vapeur de la source vers le substrat,
- et enfin, la condensation de ces mêmes espèces à la surface du substrat et la croissance de la couche (germination et croissance) pour former le dépôt.

#### A. En milieu vide poussé

##### A.1. Evaporation sous vide

L'évaporation sous vide est une technique simple qui consiste à évaporer le matériau à déposer en le chauffant à une température supérieure à sa température de fusion . Les vapeurs du matériau se condensent ensuite sur la surface du substrat pour obtenir le dépôt. Plusieurs méthodes de chauffage à utiliser telles que : le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet Joule), induction (couplage d'une génératrice haute fréquence), canon à électrons figure I.10. Dans le but d'augmenter la vitesse du dépôt, l'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-4}$  Torr). Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes [ 7]

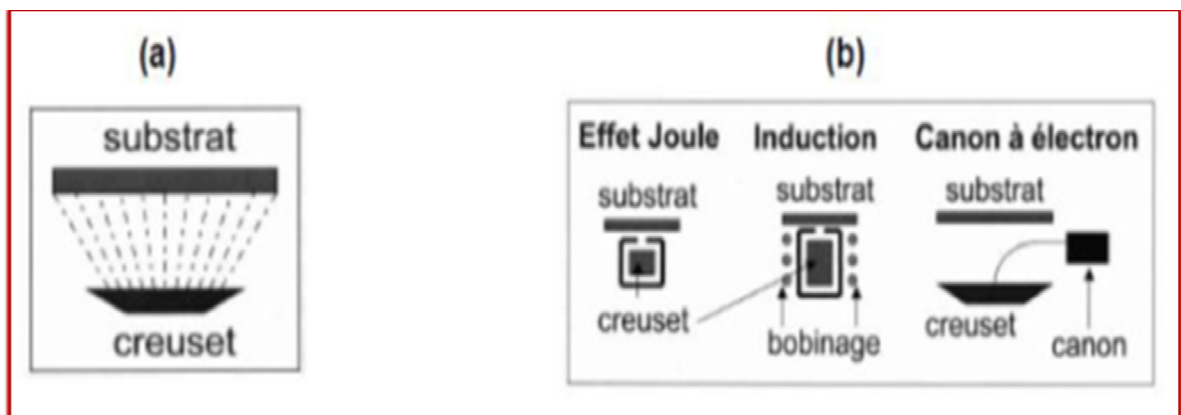


Figure I.10 : (a) Schéma de principe de l'évaporation, (b) les procédés de chauffage en évaporation sous vide[35]

## A.2. Ablation laser

Le principe de base de la technique ablation laser (Pulsed Laser Deposition, PLD) est montré sur la figure I.11. Les dépôts des couches minces par cette technique sont réalisés en irradiant par un faisceau laser de haute énergie à travers le hublot d'une enceinte à vide sur la surface d'une cible massive. L'interaction cible-faisceau entraîne l'arrachage de la matière constituant la cible qui se dépose ensuite sur un substrat placé en face de la cible. La longueur d'onde du laser dépend du matériau déposé. Il est noté que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique qui est apportée par l'impact du faisceau laser de puissance élevée. La source principale de l'énergie thermique est externe au système à vide et ne provoque pas d'effets secondaires de dégazage dus au rayonnement d'un filament chauffant porté à 2000°C ou plus à l'intérieur de l'enceinte. Les dépôts réalisés par cette technique ont une cristallinité et des propriétés structurales et optiques meilleurs. Ceci est dû à la diminution des défauts et l'augmentation de la taille des grains [36]. Le coût élevé de cette technique est la principale limitation de cette technique.

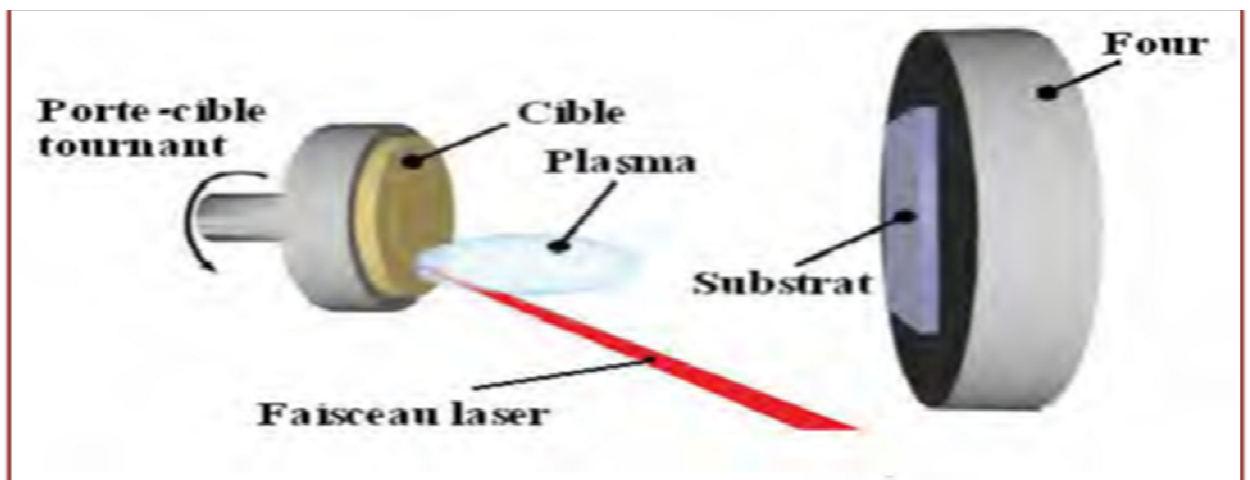


Figure I.11: Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé[37].

## B. En milieu de plasma

### B.1. Pulvérisation cathodique

Le principe de cette méthode consiste à bombarder la surface de la cible qui représente le matériau à déposer (cathode) par des ions non réactifs créés dans le plasma (généralement des ions d'argon  $Ar^+$ ). En effet, une tension électrique suffisante est appliquée entre deux électrodes, sous basse pression, provoquant

l'ionisation de l'atmosphère et la création d'un plasma de décharge. Des décharges de différents types peuvent être utilisées : continues (DC) ou alternatives (le plus souvent à haute radio fréquence (RF) : 13.6 MHz). Sous l'effet du champ électrique, les espèces positives du plasma se trouvent attirées par la cathode (cible) et entrent en collision avec cette dernière. L'effet de pulvérisation est dû essentiellement au transfert de moment des ions incidents aux atomes de la surface du matériau bombardé. L'arrachage d'atomes superficiels se produira lorsque l'énergie effectivement transférée dépassera l'énergie de liaison des atomes. Les atomes arrachés se condensent ensuite sur un substrat porté à haute température pour former la couche. La figure I.12 représente le principe général de la technique de pulvérisation cathodique [38]. Les techniques de pulvérisation sont généralement utilisées pour déposer différents types de matériaux (métaux, matériaux réfractaires, diélectriques, céramiques,...). Il est à noter que pour déposer des films isolants (diélectriques) on utilise la pulvérisation radiofréquence afin de maintenir la décharge. En effet, la tension appliquée aux bornes des électrodes est un signal alternatif, le plasma contenant autant d'ions que d'électrons, la polarisation alternative de la cible fait que pendant l'alternance négative la cathode attire les ions qui la pulvérisent, en la chargeant positivement. Pendant l'alternance positive, elle attire les électrons qui la déchargent.

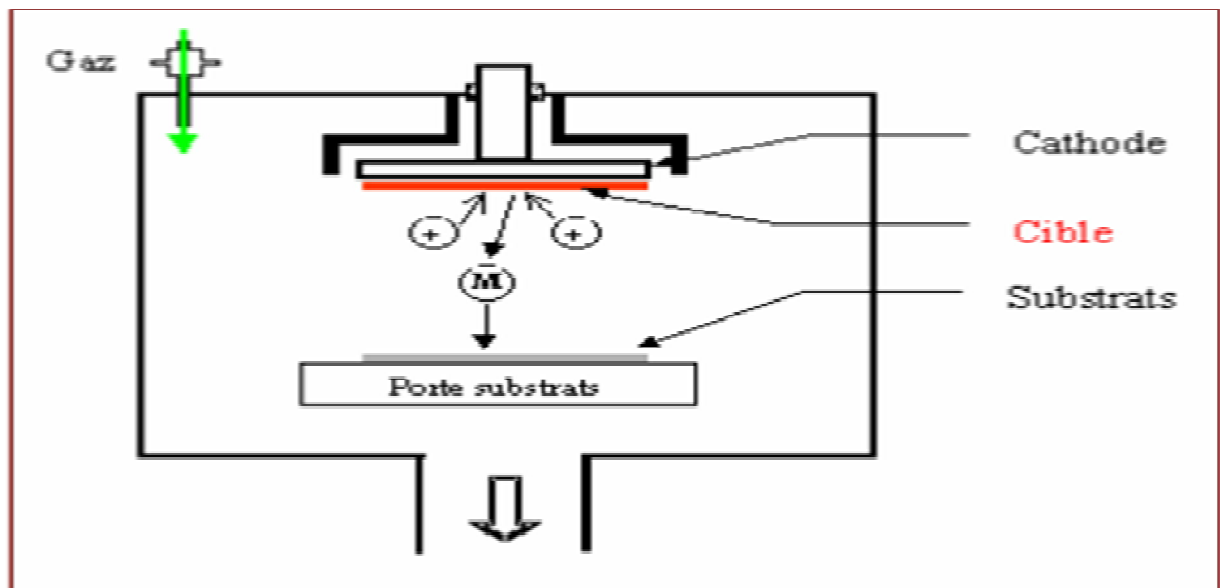


Figure II.12: Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [39].

**I.5.2.2.Méthodes Chimiques****A. En Milieu de gaz****A.1.CVD**

Le principe général de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Déposition) est de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former une couche déposée sur un substrat chauffé. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Le chauffage du substrat est peut être réalisé par effet joule, induction, radiation thermique, .... La température élevée du substrat joue un rôle important pour activer la réaction et la diffusion des atomes sur la surface du substrat afin de former un dépôt dense et a moins de défauts [40]. Les principaux avantages des dépôts chimiques en phase vapeursont 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 [10]. 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.

Tout système de CVD, quelque soit sa sophistication, comporte toujours trois parties [41] :

- Un système d'alimentation en vapeur (s) de précurseur (s).
- Le réacteur CVD (four ou tout autre système de chauffage de substrat).
- Un système de traitement des effluents gazeux

**A.2. Laser CVD (LACVD)**

La technique CVD assistée par laser (LACVD :LASER CVD) est un procédé permettant de déposer différents types des matériaux. Dans cette méthode de dépôt, le laser est utilisé pour chauffer localement une petite zone du substrat à la température nécessaire pour réaliser le dépôt. Le dépôt chimique en phase vapeur se fait alors à l'interface gaz-substrat. Lorsque la température augmente et que la réaction se

produit, une fibre germe au point d'impact du laser et croit dans la direction du rayon laser [42].

### A.3. Plasma CVD (PECVD)

La technique de dépôt CVD assisté par plasma (PECVD : Plasma-Enhanced CVD) est une méthode qui permet de réaliser des dépôts solides à partir d'un précurseur gazeux et d'une réaction chimique assistée par une décharge électrique. Ces décharges électriques peuvent être de deux types [11,43] soit des plasmas thermiques, tels que des arcs électriques à la pression atmosphérique, soit des plasmas « froids » tels que les décharges entretenues à basses pressions. Dans ce cas il résulte une réaction chimique à la surface du substrat, entre les produits de réaction de décomposition, ce qui entraîne la formation d'un film solide. Quant aux produits gazeux de la réaction, ils sont éliminés par le pompage de la chambre. Parmi les avantages du procédé PECVD par rapport au procédé non assisté est la possibilité de déposer des couches sur des substrats qui sont maintenus à des températures relativement basses ( $< 300$  °C) et de bonne qualité ainsi que les vitesses de dépôt obtenues sont supérieures à celles d'un procédé CVD classique [7].

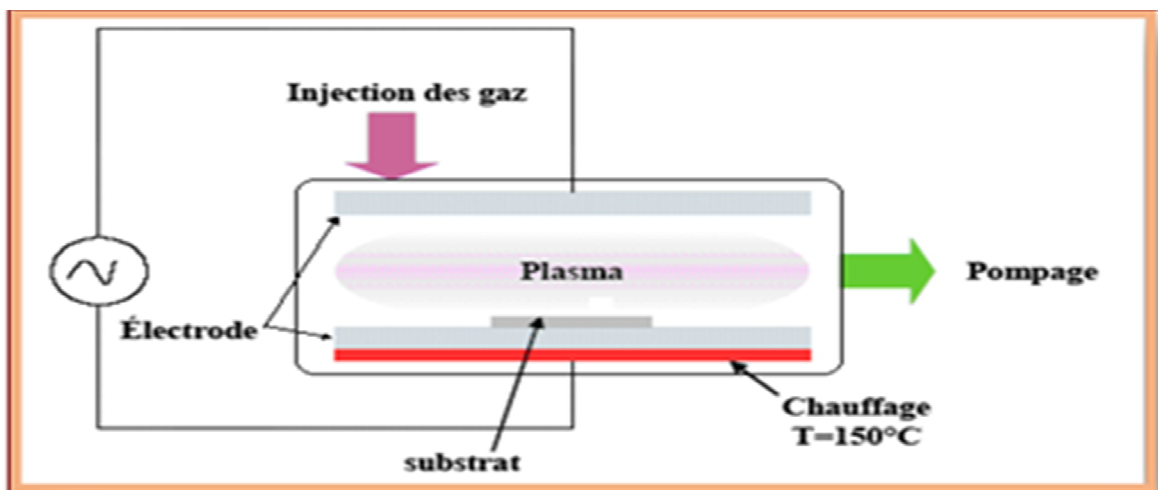


Figure I.13 : Principe du dépôt de films minces par PECVD[11]

**B. En milieu liquide****B.1 Méthode sol-gel**

A la fin des années 70, les procédés sol gel ont été développés et largement utilisés pour produire des matériaux présentant des propriétés particulières dans le domaine optique, électronique, chimique ou mécanique [9]. La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Ce procédé s'effectue à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tel que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve ses principales applications [14]. Le principe général de cette méthode correspondant à l'abréviation de « solution-gélification » est comme suit : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante. Le dépôt de cette méthode est réalisé avec deux manières différentes :

- Le " spin-coating " ou centrifugation (figure I. 14): 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 [44].
- Le " dip-coating " ou trempé (figure I.15): est le procédé qui 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 [45].



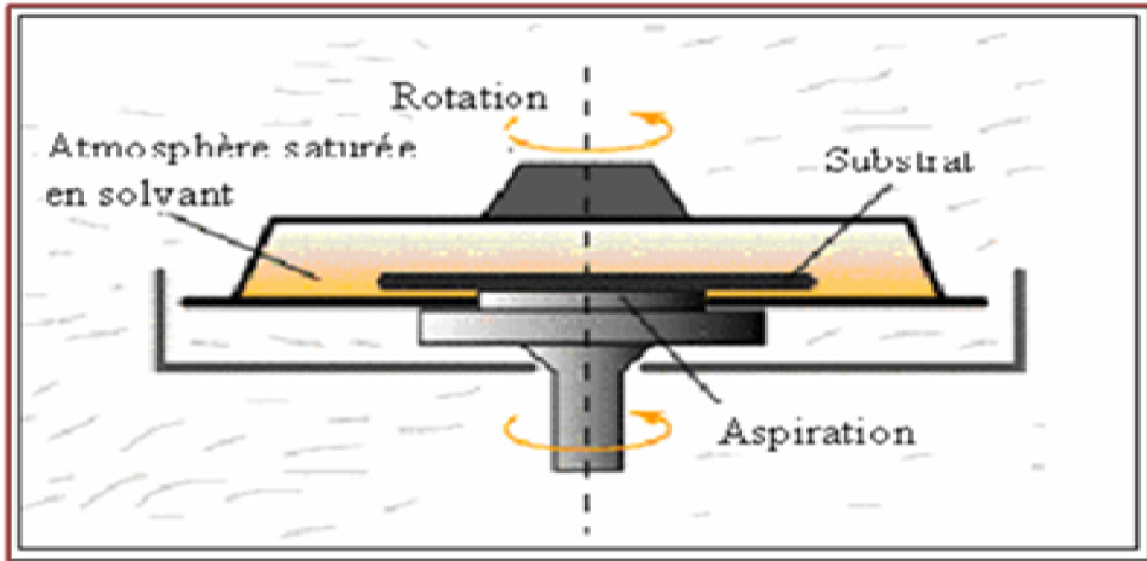


Figure I.14: Dispositif expérimental de dépôt par spin-coating [46].

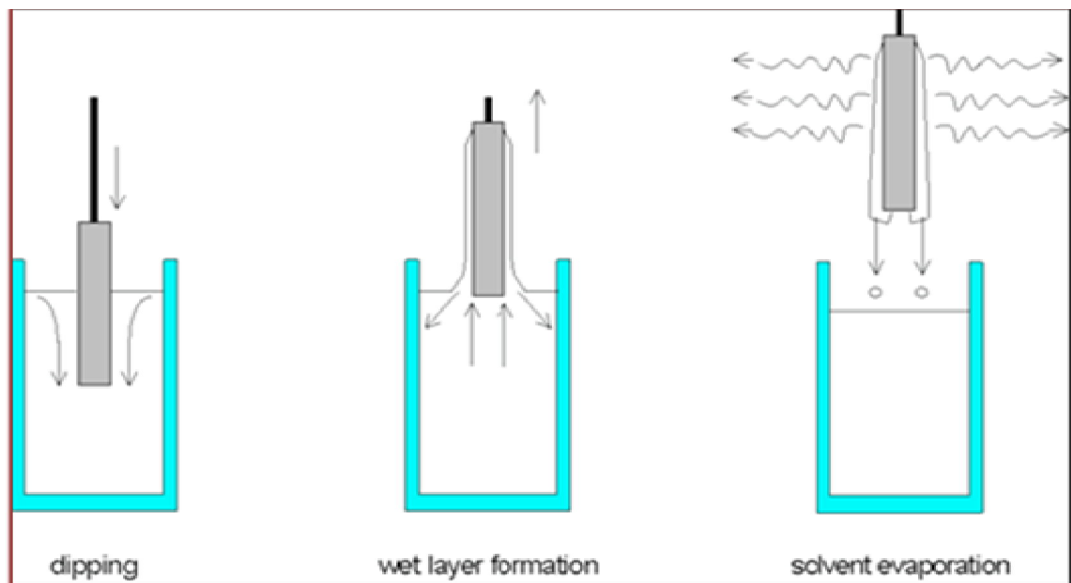


Figure I.15: Dépôt de couches minces par dip-coating : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante [45]

La méthode sol- gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique, les biomatériaux. Elle

présente, en outre, l'avantage de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques [46,47].

### **B.2.Spray pyrolyse**

La technique de spray pyrolyse a été utilisée pour élaborer nos couches minces (deuxième chapitre). En effet, une solution contenant les différents composés réactifs est pulvérisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [48]. L'expérience peut être réalisée à l'air [49], et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide environ de 50 Torr [50].

La description de la formation des films par la méthode spray pyrolyse peut être résumée comme suit [8] :

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

### **A. Solutions de départ (source)**

La composition de la solution finale est déterminée par les corps ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives [51].

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [52].

### **B- Gouttelettes**

La solution est pulvérisée par un atomiseur en fines gouttelettes sur la surface chaude du substrat. L'homogénéité du matériau déposé peut être déterminée à partir de la

taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution, tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs [48 ,51].

### C- Réaction chimique sur le substrat (dépôt)

Après la pulvérisation de la solution sur une surface chauffée du substrat il se produit une réaction chimique qui permet d'obtenir une couche mince après l'évaporation des produits (ou des éléments) volatils de la réaction.

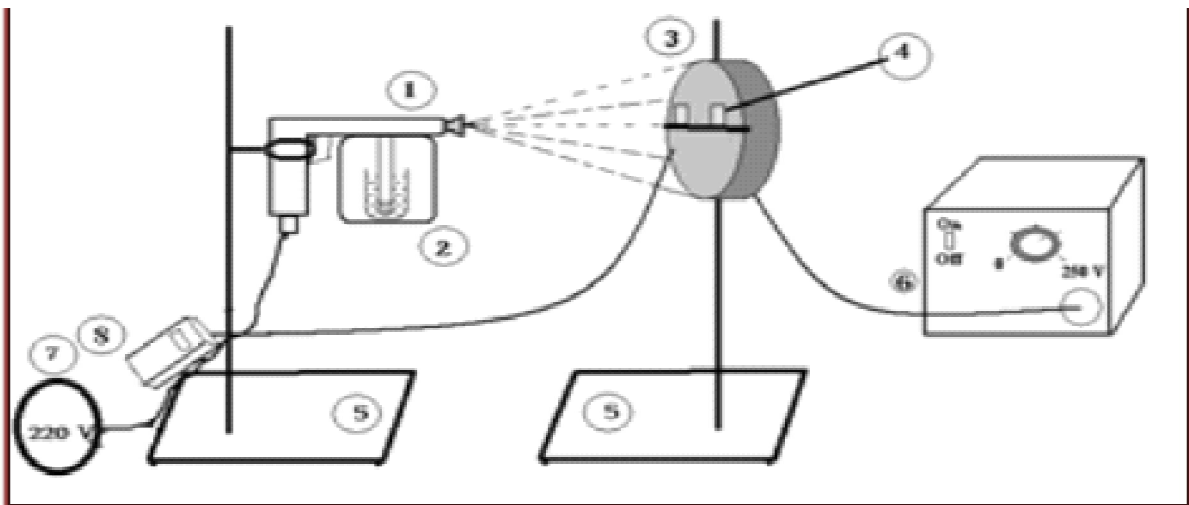


Figure I.16: Montage expérimental du système de dépôt par spray pyrolyse[11].

1.Pistolet à peinture.2.Enceinte en verre.3. Porte-substrats sur résistance de chauffage.

4. Substrats5. Supports de la résistance et du pistolet.6.Alimentation électrique

7.Compresseur à air. 8. Thermocouple digital.

## I.6. Applications des couches minces de ZnO

La non toxicité et l'abondance de ZnO ainsi que ses propriétés optiques et électriques intéressantes lui permet utilisé dans nombreuses applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique [53].

### I.6.1 Applications piézoélectriques

Les matériaux piézoélectriques sont des composés particulièrement intéressants en électronique. L'effet piézoélectrique dans les couches minces de ZnO est lié à sa

structure cristallographique non centro-symétrique, ce qui engendre une déformation lors de l'application de forces externes . Ceci dû à l'apparition d'une différence de potentiel électrique entre les surfaces de la couche. D'autre part, lorsqu'on applique un champ électrique externe au matériau il provoque un déplacement des ions des mailles élémentaires, par des forces électrostatiques, et par conséquent il donne une déformation mécanique au cristal. ZnO possède des propriétés piézo-électriques et ce matériau en couches minces est parmi les bons candidats dans l'industrie pour la fabrication des différents dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et les dispositifs de traitements d'images. De plus, il est utilisé en tant que dispositif à onde acoustique de surface [54,55]. La figure I.18 donne un exemple de résonateur SAW (Surface Acoustic Wave) réalisé à partir d'un film mince de ZnO, est composé de deux électrodes interdigitées déposées sur une couche piézoélectrique de ZnO. L'onde acoustique est engendrée à la surface de la couche de ZnO en raison de l'application de la différence de potentiel aux électrodes

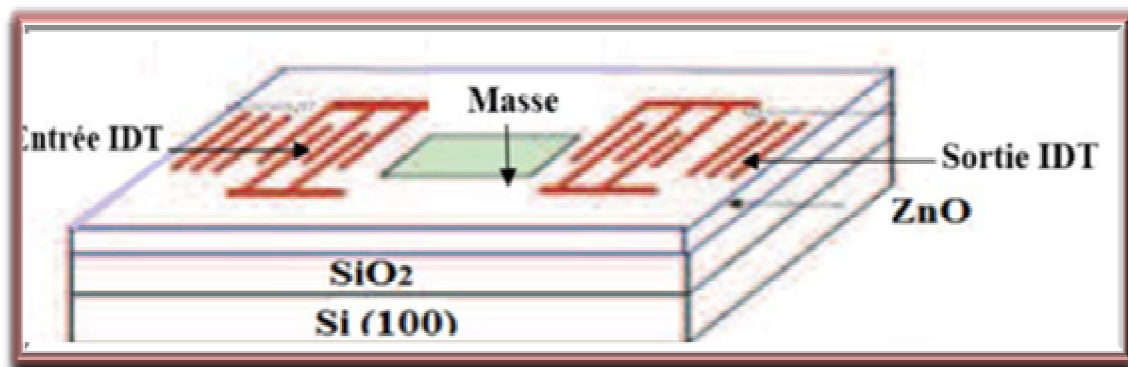


Figure I.17 :Schéma d'un résonateur SAW de ZnO/SiO<sub>2</sub>/Si[55].

### I.6.2. Cellules photovoltaïques

Une cellule solaire ou cellule photovoltaïque est un [composant électronique](#) constitué de matériaux semi-conducteurs qui consiste à transformer l'énergie solaire en courant électrique grâce à l'[effet photovoltaïque](#). Ceci nécessite des électrodes transparentes et conducteurs dans le domaine du visible, afin d'assurer le passage du courant électrique généré à travers le composant tout en laissant passer la lumière.

En raison de ses propriétés optiques, électriques et électroniques (forte transparence dans l'UV, conductivité électrique considérable, large gap optique), le ZnO est utilisé

comme électrode transparent dans les cellules solaires photovoltaïques [54-56] comme le montre l'exemple d'une photopile à base de CIGS [Cuivre, Indium, Galium, Sélénium] (figure I.19)

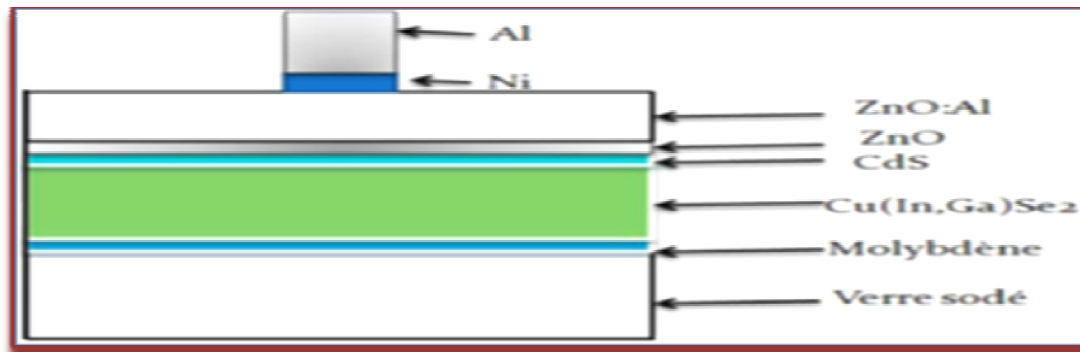


Figure I.18 : Schéma d'une cellule solaire à base de CIGS utilisant le ZnO[57].

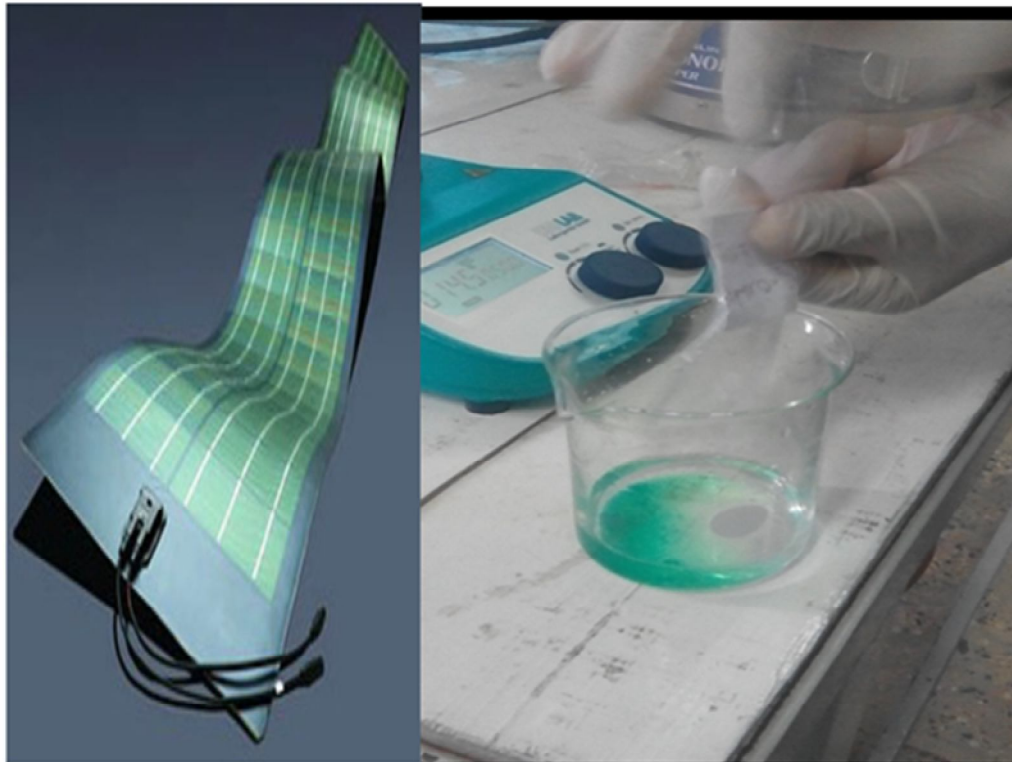
### I.6.3. Capteur de gaz

L'oxyde de zinc et un semi-conducteur à grand gap dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnement. Ainsi, la présence d'un gaz réducteur ( $\text{CO}, \text{H}_2, \dots$ ) va entraîner une augmentation de la conductivité électrique des couches minces de

$\text{ZnO}$ , tandis que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse. En effet, les performances d'un capteur à gaz (sensibilité, sélectivité, stabilité, réversibilité, Recouvrement et la répétabilité) sont étroitement liés aux matériaux employés, qu'il s'agisse de leur composition, de leur morphologie ou de leur état de surface.

En raison de ses propriétés chimiques, l'oxyde de zinc devient un bon candidat pour la détection de gaz. Des capteurs de gaz à base d'oxyde de zinc ont été utilisés pour la détection du dioxyde d'azote ou du monoxyde de carbone. [54-56]

*Chapitre II*  
*Technique d'élaboration et de*  
*caractérisation*



**II.1. Introduction**

L'intérêt de ce chapitre consiste à présenter d'une manière détaillée les différentes étapes pour élaborer nos couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) par la technique de spray pyrolyse, ainsi que les techniques de caractérisation utilisées pour mesurer leurs propriétés optiques et structurales. La mesure de différentes propriétés physiques par les techniques de caractérisation est nécessaire afin de trouver les meilleures conditions expérimentales pour obtenir des films de bonne qualité.

Le but de notre travail est d'étudier l'influence de la température du substrat (270 °C, 320 °C, 370 °C et 420 °C) sur les propriétés optiques et structurales des couches minces de ZnO préparées par spray pyrolyse. Cette technique utilisée actuellement est efficace pour la synthèse des dépôts de couches minces et parmi ses avantages nous citons [57,58] :

- C'est une technique relativement simple, très peu coûteuse et économique et elle ne nécessite pas l'utilisation de groupement de pompage comme la plupart des méthodes de couches minces.
- C'est une technique efficace qui nous donne des couches minces avec une vitesse de dépôt considérable et de large surface avec une bonne uniformité (dépôts de bonnes qualités).
- C'est une méthode développée pour les dépôts des oxydes conducteurs pour les applications telle que les cellules solaires.

**I.2 Dispositif de la technique d'élaboration utilisée**

Le dispositif expérimental de la technique de spray pyrolyse utilisée pour élaborer nos couches minces de ZnO est présenté sur la figure II.1. Les principaux éléments du montage sont :

- Une bouteille cylindrique de verre transparent de volume 10 ml qui contient la solution. La solution utilisée est l'acétate de zinc dihydraté ( $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ ) soluté dans le méthanol.
- Une plaque chauffante (porte substrat) : c'est un plateau chauffé par effet joule dont la température est réglée à l'aide d'un régulateur de température numérique qui est relié à un thermocouple (température jusqu'à 550 °C).



*Figure II.1 :Dispositif expérimental de la technique de spray pyrolyse utilisé pour élaborer nos couches minces de ZnO.*

### II.3. Procédure expérimentale

#### II.3.1. Préparation des substrats

Les substrats de dépôts utilisés sont des lames de verre, découpés par un stylo à pointe en diamant (surface  $(2.5 \times 1.5) \text{ cm}^2$  et  $0,1 \text{ cm}$  d'épaisseur). Le choix du verre comme substrat a été adopté pour les raisons suivantes :

- Sa valeur de dilatation thermique est très proche avec celle de ZnO ( $\alpha_{\text{(verre)}} = 8,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{(ZnO)}} = 7,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [59,45] et ceci pour minimiser les contraintes à l'interface couche – substrat.
  - Pour des raisons économiques.
  - Il s'adapte bien pour la caractérisation optique de nos films.

Le nettoyage des substrats (graisse, poussière,...) est parmi les étapes nécessaires qui précèdent l'étape de la préparation de dépôt. Il faut éliminer toute trace de poussière et de graisse et toute trace de saletés qui gêneraient l'étalement homogène du matériau



sur la surface du substrat. En effet, la bonne qualité de dépôt (bonne adhérence sur le substrat, uniformité de l'épaisseur de la couche déposée, ...) nécessite la propreté de la surface du substrat. Il faut aussi vérifier que la surface du substrat ne comporte pas de défauts de planéité.

Nous avons choisi de nettoyer nos substrats de la manière suivante :

- Rinçage à l'eau distillée,
- Nettoyage avec le méthanol,
- Enfin, séchage avec un papier optique.

### **II.3.2. Préparation de la solution**

La composition de la solution de départ est déterminée par les réactifs dissous dans le solvant selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. L'acétate de zinc dihydraté ( $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ ) ( figure II.2), est utilisé comme matériau source de Zn que nous avons dissous dans le méthanol (solvant) avec une concentration de 0,1 mol/l. Après l'agitation magnétique pendant quelques minutes à la température ambiante, la solution devient transparente et homogène( figure II.3).



*Figure II.2 : Acétate de zinc.*



**Figure II.3 : Dissolution de l'acétate de zinc dans le méthanol après l'agitation magnétique (solution de spray)**

Le tableau II.1 montre quelques propriétés physiques et chimiques de l'acétate de zinc dihydraté

**Tableau II.1 : Quelques propriétés physiques de l'acétate de zinc [7].**

Apparence	Solide cristallin de couleur blanche
Formule moléculaire	$Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$
Masse molaire	219,49 g/mole
Masse volumique	1,735g/cm <sup>3</sup>
Point de fusion	237 °C
Solubilité	Exemples (Soluble dans l'eau et dans le méthanol)

### II.3.3. Description de synthèse des dépôts

L'opération de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions pour obtenir des dépôts de bonne qualité physique et de bonne adhérence. Le principe général de la technique de dépôts utilisée consiste à pulvériser mécaniquement la solution ( $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  soluté dans le méthanol), qui se sort du bec sous forme de gouttelettes très fines, sur surface du substrat en verre disposé sur un porte substrat chauffé (plaque chauffante). Le travail sur des substrats chauffés permet d'activer la réaction chimique (décomposition de la solution des précurseurs) et la mobilité des atomes sur le substrat. En effet, après la pulvérisation de la solution sur la surface chauffée du substrat, il se produit une réaction chimique qui permet d'obtenir une couche mince de ZnO après l'évaporation des éléments en excès. A la fin du dépôt on arrête le chauffage et on laisse le substrat se refroidir au-dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante. Les conditions de travail sont montrées dans le tableau II.2.

*Tableau II.2 : Conditions expérimentales d'élaboration de nos couches minces.*

Echantillon	Température du substrat (°C)	concentration de la solution ( $\text{mol.l}^{-1}$ )	Temps de dépôt (min)	Distance bec-substrat (cm)
1	270	0.1	5	25
2	320			
3	370			
4	420			

## II.4. Techniques de caractérisation

### II.4.1. Caractérisation Structurale (Diffraction de rayons X)

#### A. Principe de l'analyse par DRX

Le principe d'analyse repose sur la diffraction des rayons X par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié. Lorsqu'un faisceau de rayons X, émis par une source, est dirigé sur le matériau à analyser sous un angle  $\theta$ , il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux du matériau étudié (figure II.4). La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n \lambda \dots \dots \dots \text{II.1}$$

Avec :

$d_{hkl}$ , est la distance interarticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l).

$\theta$ , l'angle d'incidence des rayons X sur l'échantillon.

$\lambda$ , la longueur d'onde du faisceau des rayons X.

$n$ , l'ordre de diffraction.

Un détecteur reçoit le faisceau des rayons X diffracté par cet échantillon et enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$ . Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée est obtenu sur le diffractogramme. Le signal de diffraction enregistré  $I(2\theta)$  est formé d'une série de raies correspondant aux réflexions des plans (hkl). En effet, les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin.

Les positions angulaires et les intensités des raies de diffraction X de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

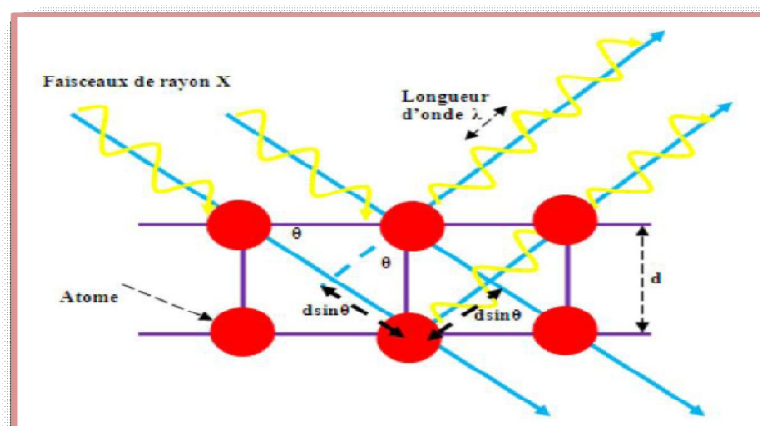
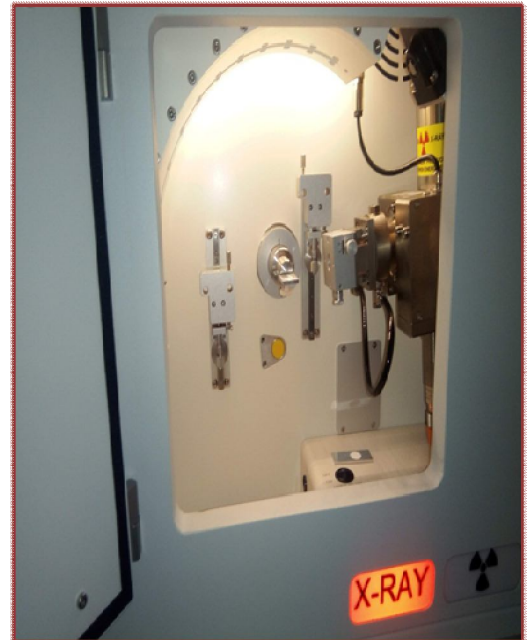


Figure II.4: Famille de plans cristallins en condition de Bragg [60].

Dans notre étude, on a utilisé un diffractomètre de rayons X où Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation  $\text{CuK}\alpha$ , ayant une longueur d'onde égale à 1.541838 Å. Il est à noter que nous avons basé sur la fiche JCPDS N° 04-0835 pour déterminer les (h,k,l) des différents pics de diffraction (tableau II.3).

36-1451		Wavelength= 1.5418			
ZnO	2 $\theta$	Int	h	k	l
Zinc Oxide	31.796	57	1	0	0
	34.451	44	0	0	2
	36.283	100	1	0	1
Zincite, syn	47.580	23	1	0	2
	56.653	32	1	1	0
Rad.: CuK $\alpha$ $\lambda$ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	62.921	29	1	0	3
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/Cor.:	66.441	4	2	0	0
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1. 76 (1986)	68.025	23	1	1	2
	69.164	11	2	0	1
	72.630	2	0	0	4
	77.028	4	2	0	2
Sys.: Hexagonal S.G.: P6 <sub>3</sub> mc (186)	81.450	1	1	0	4
a: 3.24982(9) b: c: 5.20661(15) A: C: 1.6021	89.699	7	2	0	3
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: 2 mp:	92.881	3	2	1	0
Ref: Ibid.	95.405	6	2	1	1
	98.720	4	1	1	4
	103.062	2	2	1	2
	104.253	5	1	0	5
	107.556	1	2	0	4
Dx: 5.675 Dm: SS/FOM: F <sub>27</sub> = 131(.0071 . 29)	110.525	3	3	0	0
$\omega$ : $\tau$ 0 $\beta$ : 2.013 $\epsilon$ $\gamma$ : 2.029 Sign: + 2V:	116.428	8	2	1	3
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1. 504	121.737	4	3	0	2
	125.367	1	0	0	6
	134.150	3	2	0	5
	136.752	1	1	0	6
Color: Colorless	138.758	2	2	1	4
Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 28 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). $\sigma(I_{obs}) = \pm 0.01$ . A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white.PSC: hP4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.	143.195	3	2	2	0

Tableau II.3: Fiche JCPDS N° 36-1451, de ZnO.



*Figure II.5: Photographie du diffractomètre de rayons X utilisé pour la caractérisation de nos échantillons(laboratoire des matériaux et structure des systèmes électromécaniques et leur fiabilité Oum El –Bouaghie) .*

**B. Détermination des paramètres cristallins**

Dans le cas du composé ZnO de structure hexagonale, la distance  $d_{hkl}$  qui correspond aux indices h, k et l est reliée aux paramètres de la maille par la forme suivante [61] :

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

a et c étant les paramètres de maille

**C. Détermination de la taille des cristallites**

La taille des cristallites des phases pour les dépôts est peut se calculer à partir des spectres de diffraction, en utilisant la formule de Scherrer [62,63]:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots \text{II.3}$$

Avec les paramètres:

D : la taille des cristallites.

$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

$\beta$ : la largeur à mi-hauteur de la raie (ou pic) de diffraction, exprimée en radian (figure II.6).

$\theta_{hkl}$ : l'angle de diffraction.

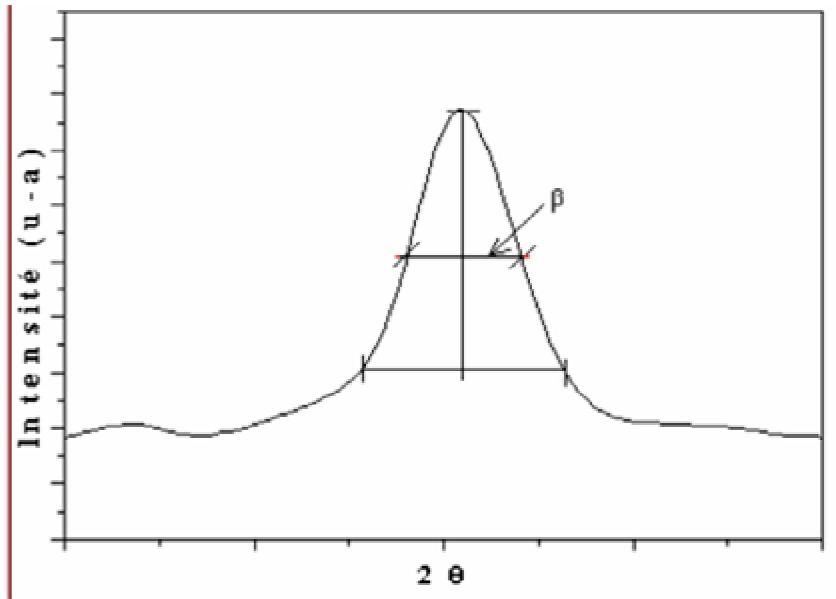


Figure II.6 : Illustration montrant la définition de  $\beta$  (largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction de rayons X) [63].

**D. Détermination des contraintes**

Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline, elles vont faire varier les distances inter-réticulaires (d) et donc de décaler la position des pics. En effet, l'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction.

La mesure des paramètres de la maille donne une indication sur l'état de contraintes des couches déposées, sachant que le paramètre c de ZnO en l'absence de contraintes admet une valeur  $c_0 = 5.205 \text{ \AA}$  (valeur théorique). Les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [64]:

$$\sigma = \left( 2C_{13} - \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33}^{couché}}{C_{13}} \right) e_{zz} \dots \dots \dots \text{II.4}$$

Avec :  $C_{33}^{couche} = \frac{0,99C_{33}^{cristal}}{(1 - e_{zz})^4}$  .....II.5

et  $e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0}$  .....II.6

Où Cij sont les constantes élastiques de ZnO qui prennent les valeurs suivantes :

$C_{11} = 209,7$  GPa,  $C_{12} = 121,1$  GPa,  $C_{13} = 105,1$  GPa, et  $C_{33} = 210,9$  GPa.

**II.4.2. Caractérisation optique**

**A. Spectroscopie UV- visible**

Les propriétés optiques du ZnO ont été mesurées à l'aide d'un spectromètre de transmission. Nous avons utilisé un spectromètre UV- Visible (UV-3101 PC – SHIMADZU) [c'est une spectrométrie à double faisceau, l'un pour la référence (verre) et l'autre pour notre échantillon (la couche mince d'oxyde de zinc + verre)] et dont la gamme spectrale s'étend de l'UV-Visible ( $\lambda = 300-900$  nm) . Le principe de fonctionnement de ce dispositif est représenté sur la figure II.7. Le but d'étude des propriétés optiques dans notre travail est de déterminer la largeur de la bande interdite et l'énergie d'Urbach de nos échantillons ZnO.

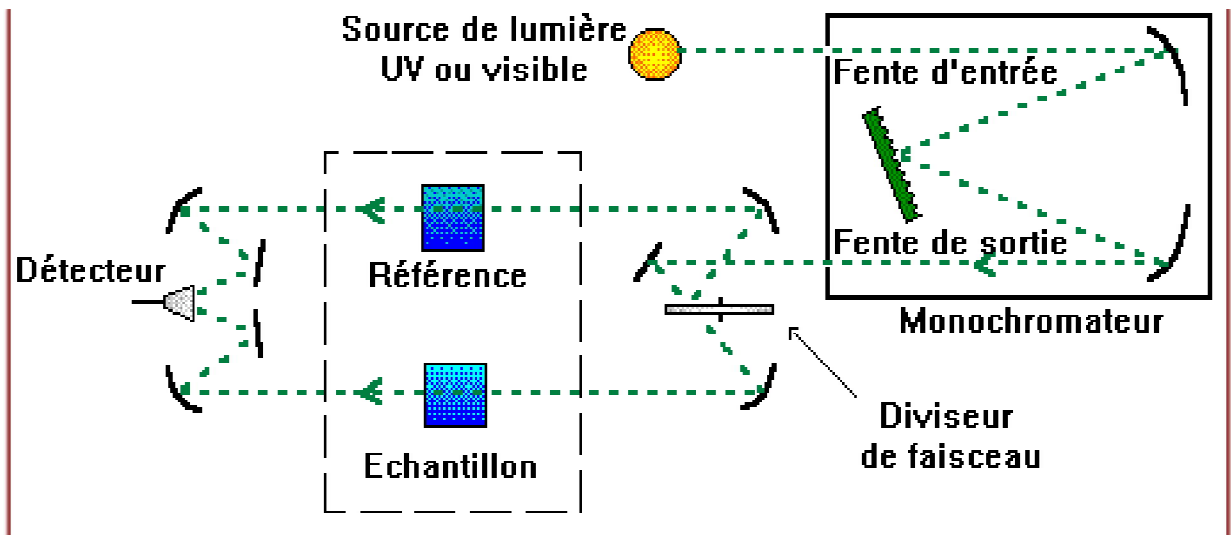


Figure II.7 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [65].

**B. Mesure de l'épaisseur des couches minces**



On peut mesurer l'épaisseur d'un échantillon par la méthode des franges d'interférences (figure II.8) [8]. Cette technique repose sur la connaissance des franges dans les spectres de transmission.

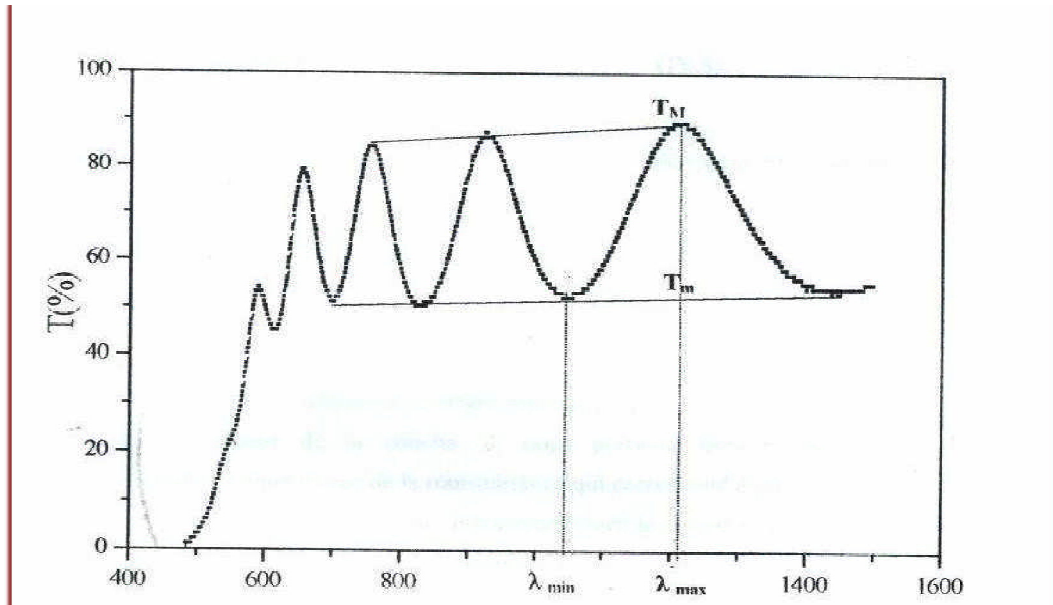


Figure II.8: Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur de la couche[8].

Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la figure II.9

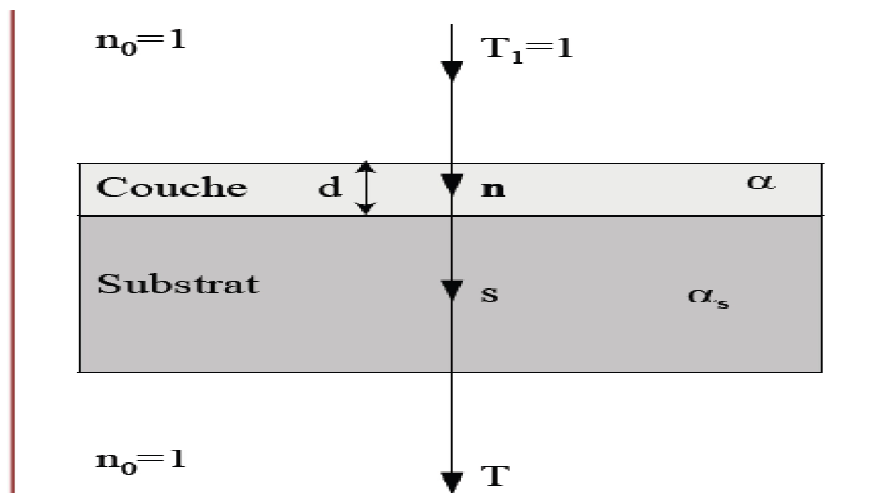


Figure II.9 : Système d'une couche mince absorbante sur substrat transparent.

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

En utilisant les paramètres physiques définis dans la figure II.9 et le spectre de transmission obtenu, nous pouvons déterminer l'épaisseur de la couche comme suit:

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

Soit  $n_1$  et  $n_2$  les indices de réfraction de la couche pour deux maximums adjacents correspondant aux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ . L'épaisseur de la couche est donnée par [8] :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \dots\dots\dots \text{II.7}$$

où  $n_1$  et  $n_2$  sont tirés de la relation :

$$n_{12} = \left[ N_{12} + (N_{12}^2 - s^2)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots \text{II.8}$$

$N_{12}$  peut être calculé par la relation :

$$N_{12} = 2s \left[ \frac{(T_M - T_{m12})}{T_M T_{m12}} \right] + \left( \frac{s^2 + 1}{2} \right) \dots\dots\dots \text{II.9}$$

$T_M$  : la transmittance maximale

$T_m$  : la transmittance minimale

**C. Détermination du gap optique**

Le composé ZnO possède un gap direct. Dans ce cas, la relation reliant le coefficient d'absorption (α) à l'énergie  $h\nu$  des photons est [66]:

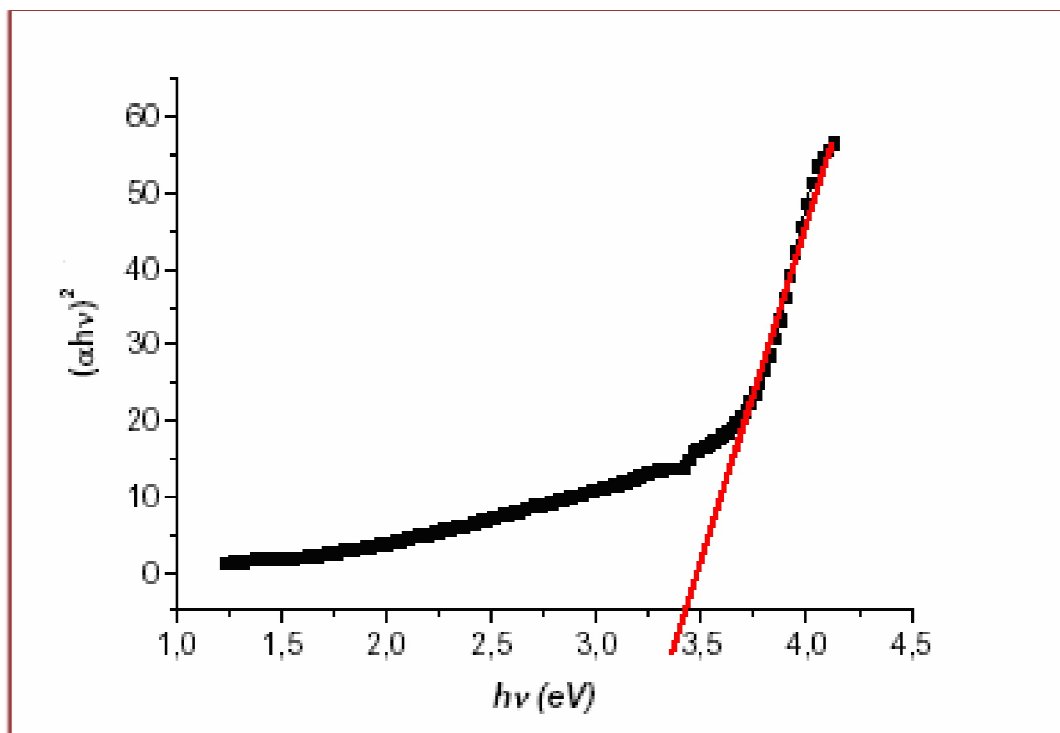
$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \dots\dots\dots\text{II.10}$$

A : est une constante

$E_g$  : est la largeur de la bande interdite (ou gap optique exprimé en eV),

$h\nu$  : est l'énergie d'un photon en eV (  $h\nu(eV) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(A^\circ)}$  )

Ainsi, on peut déterminer la valeur du gap optique  $E_g$ , en extrapolant à  $\alpha^2 = 0$  la droite donnant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  (figure II.10).



**Figure II.10 : Détermination du gap optique par extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  avec  $h\nu$ .**

**D. Détermination de l'énergie d'Urbach**

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach, l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [67]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \dots\dots\dots \text{II.11}$$

On peut aussi écrire:

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_u} \dots\dots\dots \text{II.12}$$

Par conséquent, la valeur du paramètre  $E_u$  est déterminée à partir du traçage de  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$  (figure II.11 ).

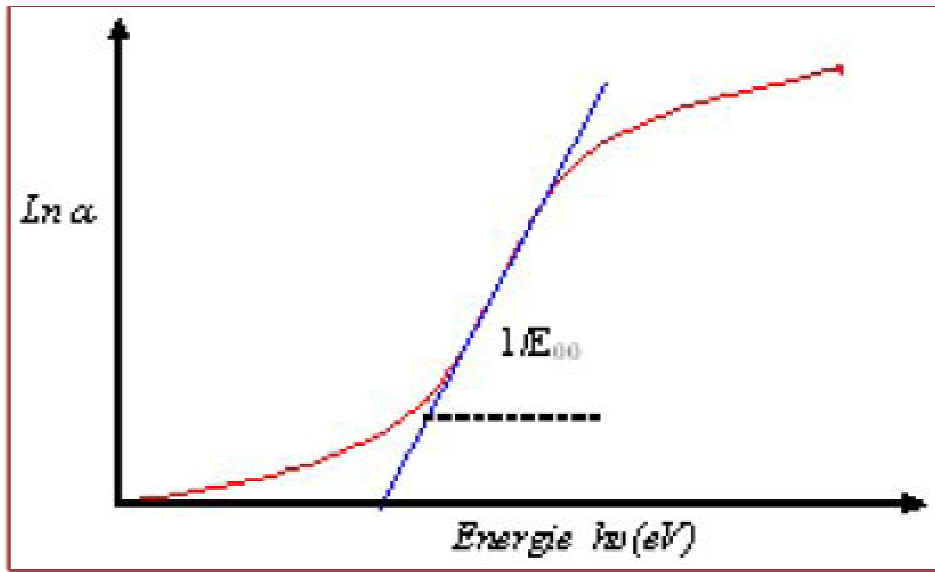


Figure II.11 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$ .

# *Chapitre III*

## *Résultats et discussions*



## II.1. Introduction

De nombreuses études expérimentales sur les propriétés physiques concernant l'élaboration des couches minces de ZnO par spray pyrolyse ont été faites. En effet, différents paramètres pour les conditions de synthèse des dépôts ont été variés tels que la température du substrat [52,45], la molarité de la solution [45,68,69], le débit de la solution [70], la distance bec- substrat [71], et le temps (ou l'épaisseur) de dépôts [7,65] sur de larges gammes de valeurs afin d'obtenir des couches de ZnO suffisamment transparentes, conductrices (bonnes propriétés physiques). Dans ce travail nous avons étudié l'effet de la température du substrat (270 °C, 320 °C, 370 °C et 420 °C) sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO pour mieux comprendre l'influence de cet intervalle de température sur la croissance des films. Nos résultats obtenus seront discutés puis confrontés avec ceux des autres auteurs.

## III.2. Mesure de l'épaisseur des échantillons

L'épaisseur des couches minces a été calculée par la méthode des franges d'interférences (voir chapitre 2) et ses valeurs sont données dans le tableau ci-dessous.

*Tableau III.1 : Valeurs estimées d'épaisseur de nos couches minces.*

Température du substrat (°C)	270	320	370	420
Epaisseur (nm)	1380	1100	800	400

## III.3. Propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO

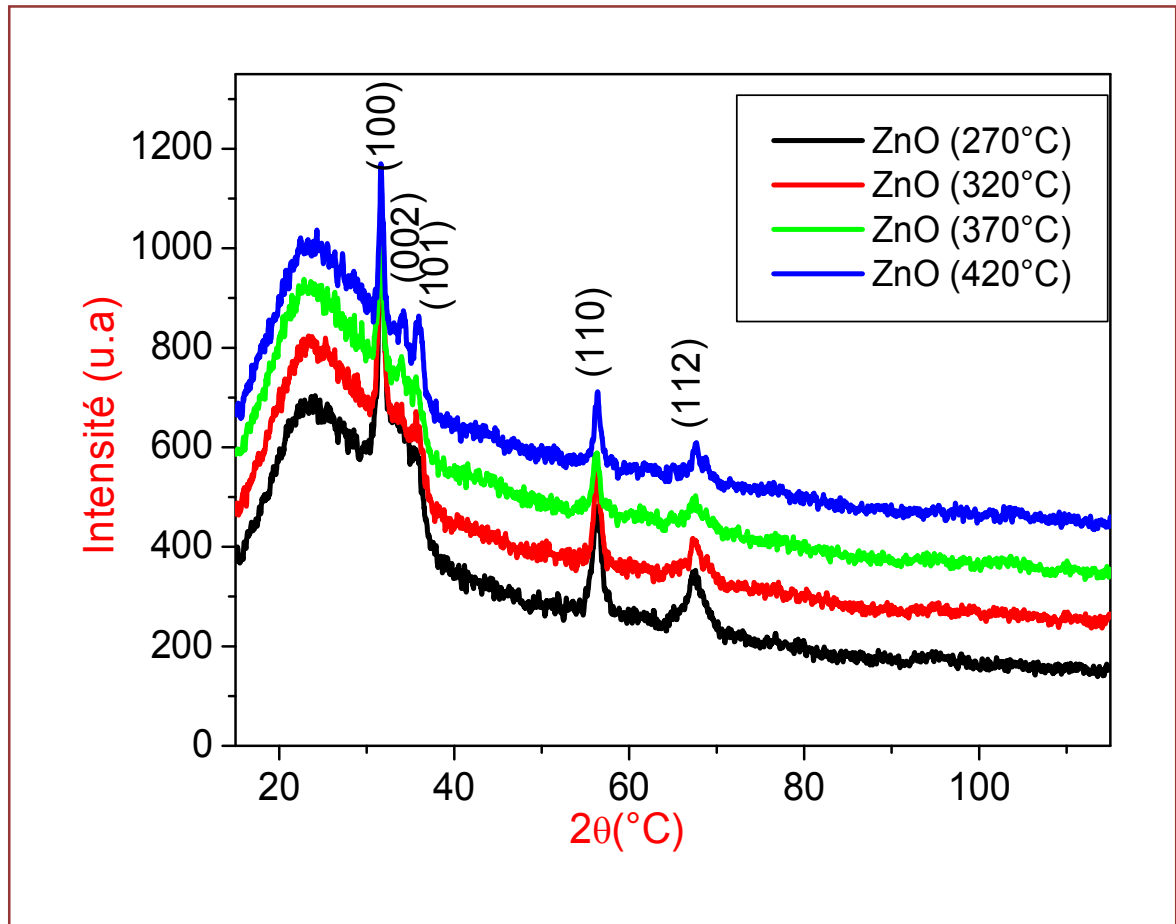
Les propriétés optiques des couches minces ont été étudiées à l'aide de la transmission dans l'UV-Visible. Pour l'étude structurale, la caractérisation des échantillons est faite par la diffraction de rayons X.

### III.3.1. Propriétés structurales

#### A. Structures et orientations

A partir des spectres de diffraction des rayons X on peut déterminer l'état des couches minces qui peuvent être cristallins ou amorphes. Dans cette partie de travail nous avons étudié l'évolution de la structure cristalline de nos échantillons en fonction de la température ainsi que la détermination de la taille des cristallites et des contraintes. La figure III.1 représente les spectres de diffractions des rayons X de nos films pour

les différentes températures étudiées. Les résultats des diffractogrammes montrent que nos échantillons sont poly-cristallins avec différentes orientations de pics enregistrés pour des angles de diffraction identifiés. En effet, ces pics correspondent aux plans de diffraction [(100), (002) et (101)] ce qui confirme la structure hexagonale type Würtzite. D'autre part, on remarque que les couches minces adoptent une orientation préférentielle selon la direction (100) qui représente le pic le plus intense.



**Figure III.1 : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO obtenues à différentes température du substrat.**

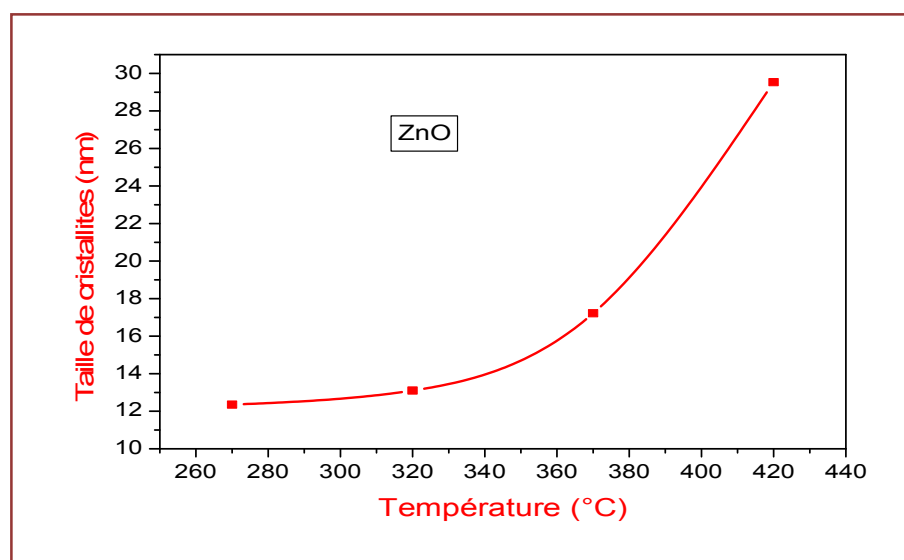
Les valeurs calculées des constantes de maille ( $a$  et  $c$ ) pour ces échantillons (tableau III.2) sont proches à celles données dans la fiche JCPDS N° 36-1451, de ZnO. La légère différence entre nos valeurs calculées et celles de la fiche ( $a_0=b_0= 3.249 \text{ \AA}$  et  $c_0=5.206 \text{ \AA}$ ) est probablement due à l'existence des contraintes lors de la croissance de nos couches.

**Tableau III.2 : Valeur des paramètres cristallins des films ZnO en fonction de la température.**

Échantillon	A calculé (Å)	C calculé (Å)
ZnO (270°C)	2,633	5,266
ZnO (320 °C)	2,628	5,256
ZnO (370°C)	2,622	5,244
ZnO (420 °C)	2,609	5,219

### B. Tailles des cristallites

La taille des cristallites des couches minces a été estimée à l'aide des valeurs de la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense (100) de spectre des rayons X et la relation de Scherrer [63.64]. Les résultats de la variation de la taille des cristallites en fonction de différentes températures du substrat sont montrés sur la figure III.2. On remarque que la taille des cristallites augmente avec l'accroissement de la température du substrat (élargissement de la taille des cristallites). Ceci est logique car l'augmentation de la température du substrat ou de traitement thermique sont toujours accompagnés par l'augmentation de la taille des grains [72, 45]. En effet, l'augmentation de la température du substrat à certaines températures améliore généralement la structure cristalline et nous donne des couches minces de bonne qualité cristalline (amélioration de la cristallinité).

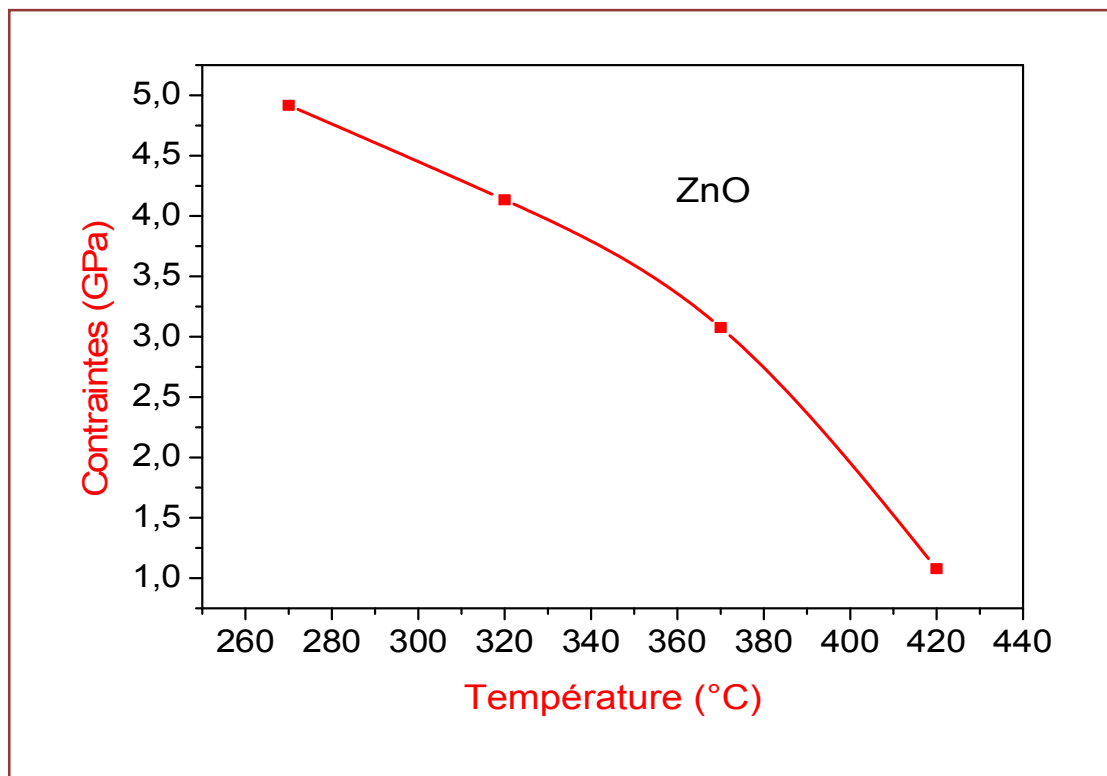


**Figure III.2 : Variation de la taille des cristallites de couches minces ZnO en fonction de la température du substrat.**



### C. Etude des contraintes

En comparant les valeurs des paramètres de maille calculées pour nos échantillons (a et c) (tableau III.2) aux valeurs théoriques (fiche JCPDS), nous pouvons en déduire que ces films sont sous contraintes. L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. Dans la figure III.3 on donne la variation des valeurs de contraintes dans les films en fonction de la température, qui ont été estimées à partir des spectres de diffraction des rayons X. Notons que la méthode du calcul des contraintes a été montrée dans le deuxième chapitre. On remarque que les contraintes diminuent avec l'augmentation de la température. Ce phénomène est attribué à l'augmentation de l'organisation des films (relaxation du réseau ZnO).



*Figure III.3 : Variation des contraintes dans les couches minces ZnO en fonction de la température du substrat.*

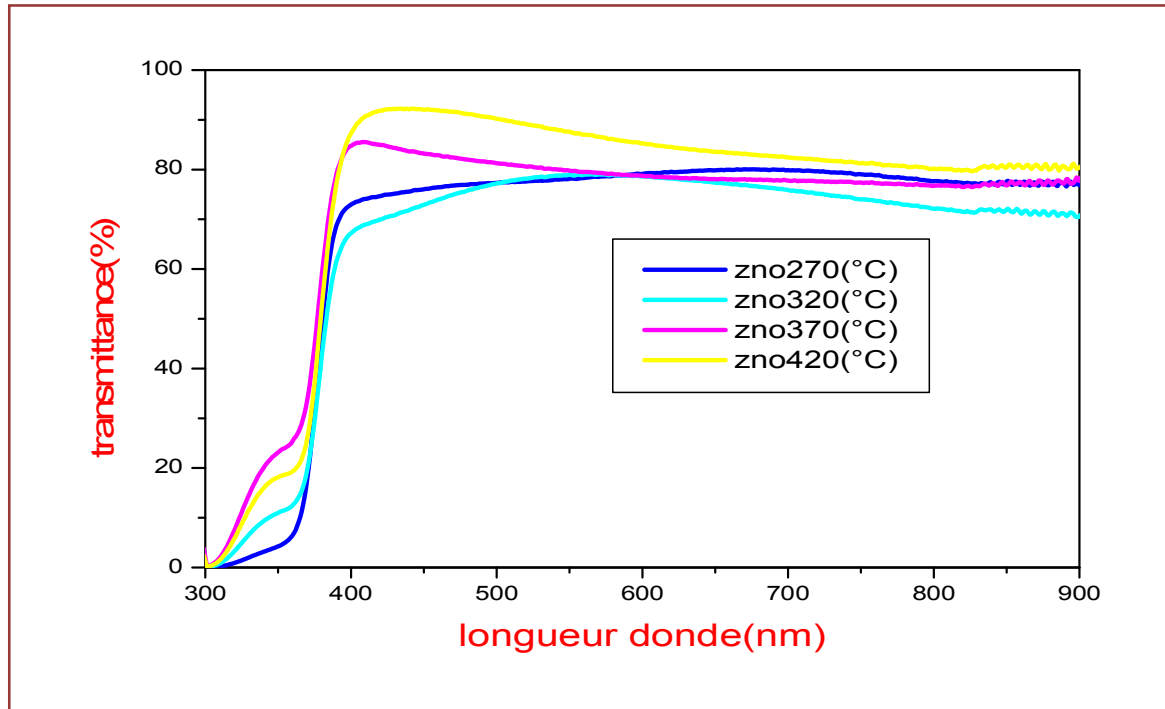
**III.3.2. Propriétés optiques**

En ce qui concerne l'étude des propriétés optiques de nos échantillons, nous avons exploité les mesures de la transmission dans l'UV-Visible pour déterminer la largeur de la bande interdite (gap d'énergie) ainsi que l'énergie d'Urbach (l'état de désordre).

**A. Etude de la transmittance**

L'étude de la transmission optique dans le domaine spectral UV-Visible constitue une caractéristique importante permettant d'évaluer la qualité des couches déposées. Elle doit être maximale dans le visible. On montre sur la figure III.4 la variation des spectres de transmission optique en fonction de la longueur d'onde pour des films ZnO déposés à différentes températures du substrat. L'allure générale des spectres de transmission est identique. L'ensemble des spectres sont composés de deux régions différentes :

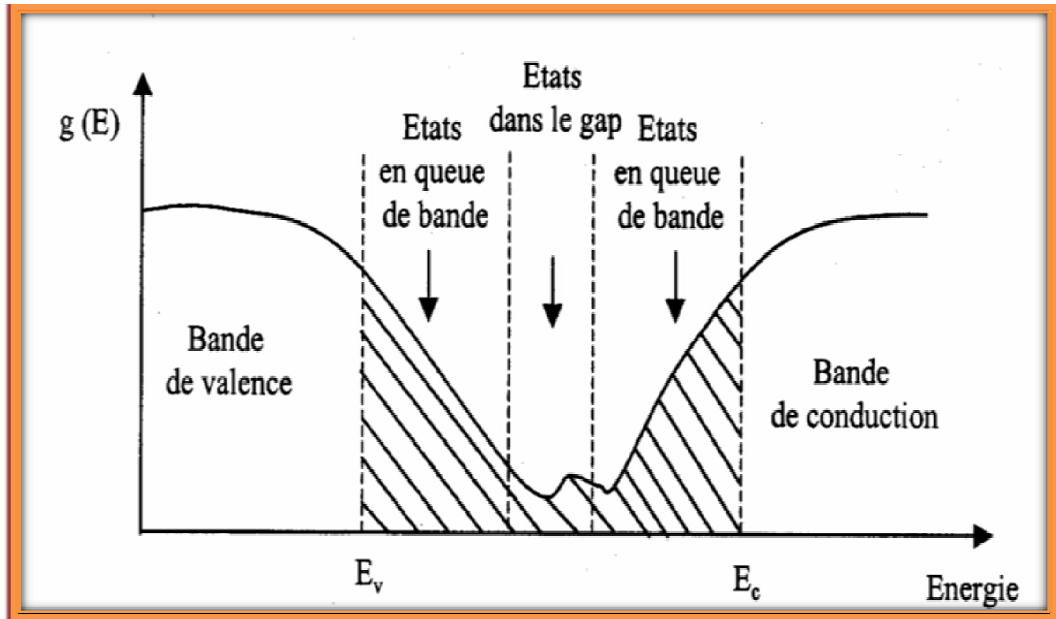
- ✓ Une région de forte absorption correspond à l'absorption fondamentale ( $\lambda < 400$  nm). Cette absorption est due à la transition électronique inter-bande. La valeur du gap optique est déterminée en exploitant la variation de la transmission dans cette région.
- ✓ Une seconde région de forte transparence située entre 400 et 900 nm. On constate généralement que la transmission croît avec l'augmentation de la température. Ce comportement peut être expliqué par l'amélioration de la qualité cristalline des films (relaxation du réseau de ZnO) et donc des films à moins de défauts. En effet, lorsqu'on augmente la température du substrat la réaction chimique pour former l'oxyde de zinc sera complète, plusieurs éléments qui sont en excès deviennent volatiles, et par conséquent la couche sera plus transparente. La couche élaborée sur substrat chauffés à 420°C présente la meilleure transparence.



*Figure III.4 : Variation de la transmittance des films ZnO avec la température du substrat.*

### B. Etude du désordre (Energie d'Urbach)

Dans notre travail, les couches minces de ZnO sont élaborées par la méthode de spray pyrolyse. Les atomes arrivant sur le substrat, après la pulvérisation de la solution, n'occupent pas généralement leurs positions idéales dans le réseau du film. La couche formée contient différents types de défauts et donc l'existence de désordre dans la structure et il en résulte des écarts dans la largeur de la liaison Zn-O. Dans ce cas, les bords de bandes délimités par  $E_v$  et  $E_c$  du réseau cristallin seront étendus. 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 ( $B_v$ ) et de conduction ( $B_c$ ). Pour des énergies supérieures à  $E_c$  et inférieures à  $E_v$ , se trouvent les états étendus (figure III.5). Par ailleurs, la largeur de queue appelé aussi énergie d'Urbach est synonyme du désordre [13]



**Figure III.5 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [8].**

Dans le domaine d'étude des propriétés optiques, l'énergie d'Urbach ( $E_u$ ) est un paramètre important qui caractérise l'état de désordre dans le matériau. A partir des valeurs de coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) on peut déterminer la valeur de  $E_u$  par le traçage de la courbe de  $\ln\alpha$  en fonction de  $h\nu$  (figure II.6).

La figure III.7 représente la variation de l'énergie d'Urbach en fonction de la température dans les couches minces. On remarque que la courbe du désordre se divise en deux parties (deux comportements). La première partie de 270 °C à 320 °C, représente la gamme de début de la cristallisation. En effet, plusieurs auteurs ont trouvé que les meilleures températures (températures favorables) qui nous donne des dépôts de ZnO de bonne qualité est entre 350 °C et 400 °C [52]. Le comportement de la diminution du désordre dans la deuxième partie de la température (320 °C à 420 °C) est logique puisque l'augmentation de la température donne une ré-organisation des atomes de ZnO.

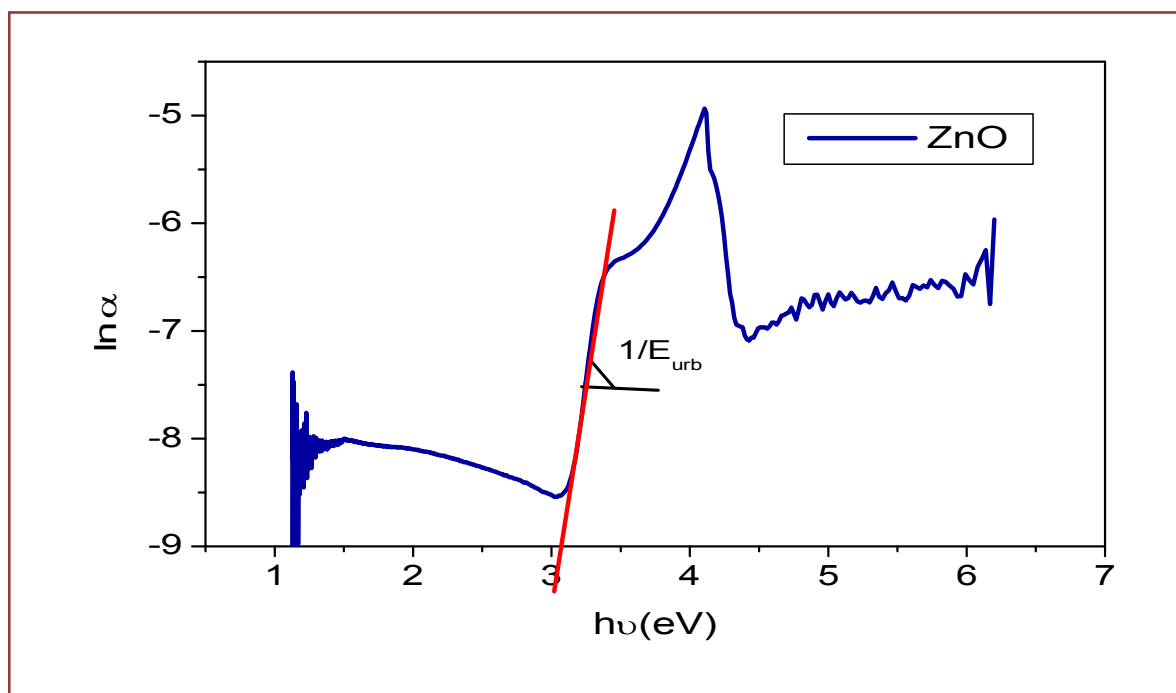


Figure III.6: Détermination de l'énergie d'Urbach de la couche mince ZnO élaboré sur substrat chauffé à 370°C.

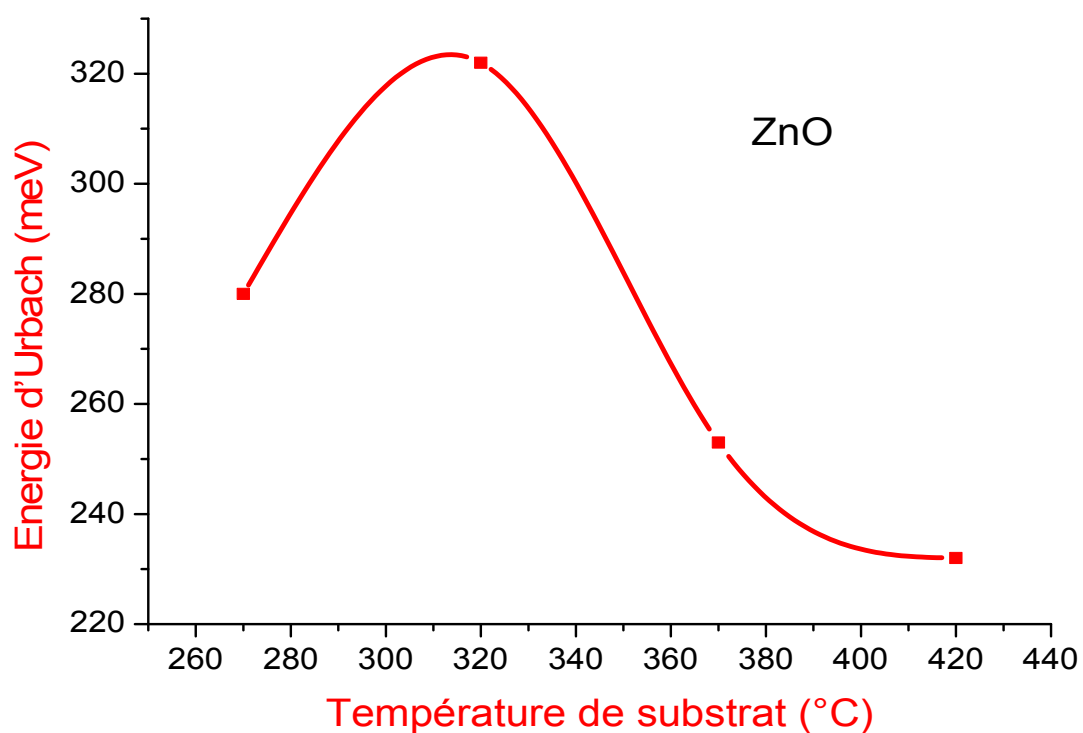
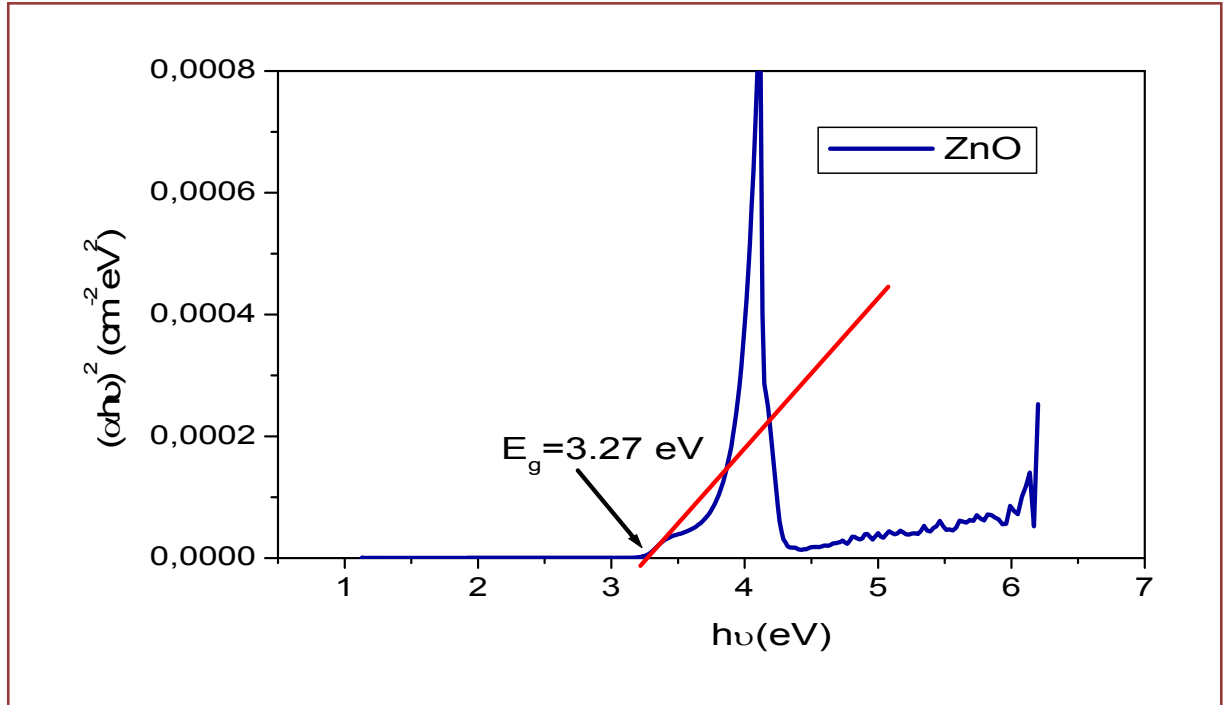


Figure III.7 : Variation de l'énergie d'Urbach dans les films de ZnO avec la température du substrat.

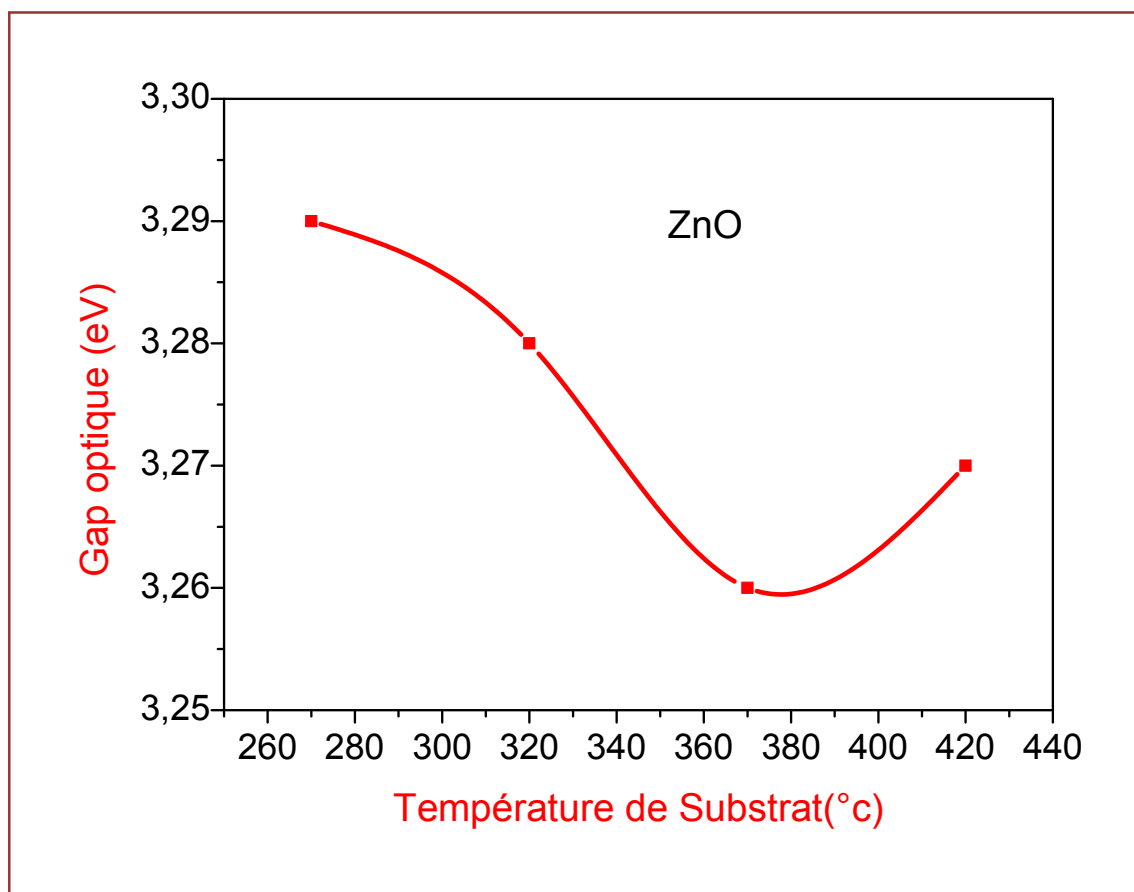
### C. Etude du gap optique

A partir des spectres de la transmission nous avons déduis les valeurs de gaps optiques (énergie de gap ou largeur de la bande interdite) des films de ZnO par laméthode que nous avons décrit en deuxième chapitre (figure III.8).



**Figure III.8 : Courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  de couche mince ZnO élaborée à  $370^\circ\text{C}$ .**

La variation de l'énergie de gap de nos couches minces en fonction de la température du substrat est montrée sur la figure III.9. Nous pouvons constater qu'il existe deux comportements différents de cette variation. L'énergie de gap est diminuée de 3,29 eV à 3,26 eV quand la température du substrat augmente de  $270^\circ\text{C}$  à  $370^\circ\text{C}$ . En effet, l'augmentation de la température dans cette partie de l'intervalle a excité les électrons de la bande de valence à la bande de conduction et il en résulte une diminution du gap optique. D'autre part, l'augmentation de la température de  $370^\circ\text{C}$  à  $420^\circ\text{C}$  augmente et améliore la transmission ce qui augmente légèrement le gap optique.



*Figure III.9 : Variation du gap optique des films ZnO en fonction de la température du substrat.*

## Conclusion générale

### Conclusion générale

Ce travail de mémoire de master, nous a permis de mieux comprendre l'influence de la température du substrat (270 °C, 320 °C, 370 °C et 420 °C) sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO). La technique de spray pyrolyse est utilisée pour la synthèse de nos échantillons. La solution de précurseur de la pulvérisation (acétate de zinc( $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) + méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )) est à une concentration de 0.1 mol/l.

En ce qui concerne les propriétés structurales, les résultats des diffractogrammes montrent que nos échantillons sont poly-cristallins avec différentes orientations [(100), (002) et (101)]. La présence de cespics de diffraction confirme la structure hexagonale de type Wurtzite des couches minces. Les constantes de maille ont été calculées et la légère différence entre nos valeurs et les valeurs standards (la fiche JCPDS N° 36-1451, de ZnO) est probablement due à l'existence des contraintes lors de la croissance de nos couches. La taille des cristallites augmente avec l'accroissement de la température. Ceci est dû à l'amélioration de la cristallinité. Les contraintes diminuent avec l'augmentation de la température et ce phénomène est attribué à l'amélioration de l'organisation du réseau (relaxation du réseau).

Les variations des propriétés optiques en fonction de la température du substrat ont été étudiées par l'exploitation de la mesure de transmission dans l'UV-Visible. Les résultats ont montré que les films obtenus présentent une transparence élevée dans la région visible. L'énergie du gap optique diminue de 3,29 eV à 3,26 eV (270 °C - 370 °C) puis augmente légèrement à 420 °C (3,27 eV). Dans le premier cas, l'augmentation de la température a excité les électrons de la bande de valence à la bande de conduction et il en résulte une diminution du gap optique. Dans le deuxième cas, l'augmentation de la température de 370 °C à 420 °C améliore la transmission ce qui augmente légèrement le gap optique. Le calcul de désordre a montré qu'il est diminué avec l'augmentation de la température (320 °C à 420 °C) et ceci peut être attribué à l'effet de réorganisation des atomes de ZnO. L'augmentation du désordre (270 °C-320 °C) est que cet intervalle de température représente le début de la formation de ZnO cristallin.



## Références

### Références

- [1] R. Ondo-Ndong, G. Ferblantier, M. Al Kalfioui, A. Boyer, A. Foucaran, *Journal of crystal growth*, 255, 130-135, (2003).
- [2] F. Kadi Allah, S. Yapi Abé, C. M. Nunez, A. Khelil, L. Cattin, M. Morsli, J. C. Bernède, A. Bougrine, M. Adel Valle, F. R. Diaz, *Applied Surface Science* 253, 9241-9247, (2007).
- [3] A. Drici, Thèse de Doctorat, Université - Annaba, Algérie, 2004.
- [4] C. Klingshirn, *Chem. Phys*, 8, 6, (2007).
- [5] B. Chantal, Thèse de Doctorat, Université pierre et marie curie, paris, France, 2007.
- [6] M. Maache, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie, 2014.
- [7] F. Bouabida, Mémoire de Master, Université Larbi Tebessi-Tébessa, Algérie, 2013.
- [8] A. Hafdallah, Thèse de Magister, Université Mentouri - Constantine, Algérie, 2007.
- [9] H. Benelmadjat, Thèse de Magister, Université Mentouri-Constantine, Algérie, 2007.
- [10] S. Messaoudi, Mémoire de Master, Université Larbi Tebessi-Tébessa, Algérie, 2012.
- [11] L. Herissi, Thèse de Magister, Université Larbi ben m'hidi - Oum el bouaghi, Algérie, 2008.
- [12] K. Daoudi, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon, France, 2003.
- [13] F. Ynineb, Thèse de Magister, Université Mentouri - Constantine, Algérie, 2010 .
- [14] S. Chelouche, Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas – Sétif, Algérie, 2012.
- [15] Z. Sofiani, Thèse de Doctorat, Université Ibn Tofail, Maroc, 2007.

## Références

- [16] V. Srikant, D. R. Clarke, J. App. Phys., 5447, 83, (1998).
- [17] S. M. Sze, J. Wiley, Phys, New York, America, (1981).
- [18] K.I. Chopra, S. Major, D.K. Pandya, 17,319-327,(1986).
- [19] B. Amrani, Thèse de Magister, Université des sciences et de la technologie -Oran, Algérie, 2003.
- [20] C. H. Lee, L. Y. Lin, Thin Solid films, 92, 163-166,(1996).
- [21] M. Johan. Carlsson, Thèse de Doctorat, Chalmers University of Technology and Goteborg University, Sweden, 2002.
- [22] Y. Ramos, Thèse de Doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, France, 2003.
- [23] J. Nishino, S. Ohshio, K. Kamata, J. Am. Ceram. (1992).
- [24] A. Taabouche, Thèse de Magister, Université Mentouri-Constantine, Algérie, 2010.
- [25] A. Mosbah, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, Algérie, 2009.
- [26] Handbook of Chemistry and Physics, 56<sup>th</sup> Edition, R.C. Weast, CRS Press, (1975).
- [27] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 165, 348,(1999).
- [28] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Cryst. Res. Technol, 35, 193,(2000).
- [29] D. Vaufrey, Thèse de Doctorat, Ecole centrale -lyon, France, 2003.
- [30] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li and J. Xu, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res, 59, 169,(2000).
- [31] S. Benramache, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie, 2012.
- [32] A. Mosbah, Thèse de Doctorat, Université Mantouri, -Constantine, Algérie, 2009.

## Références

- [33] N. Bouhssira , Thèse de Magister, Université de Mentouri-Constantine ,Algérie, 2005.
- [34] G. Huertas, Thèse de Doctorat, Université deMentouri-Constantine ,Algérie, 2010.
- [35]H. Benzarouk, Thèse de Magister, Université Badji Mokhtar-Annaba ,Algérie, 2008.
- [36] S. Tricot,Thèse de Doctorat, Université d'orléans , 2008.
- [37] Y. Goutel,Mémoire de Master,Université Larbi Tébessi – tebessa,Algérie ,2016.
- [38] L. Tomasini (Sollac, Groupe Usinor), La Revue de Métallurgie-CIT ,(2001).
- [39] A. Khediri,F. Boualleg, Mémoire de Master, Université Larbi Tébessi – Tebessa, Algérie , 2018.
- [40] K. Kamli, Thèse de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra ,Algérie, 2013.
- [41] R. Barir, Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah-Ouargla, Algérie, 2013.
- [42] A. Richardt, A.M. Durand, Paris, 9,132-136,1994.
- [43] I.Wuled Lengooro, Y. Chan Kang,TakafumiKomiya, KikuoOkuyama and NoboruTohge, Jpn. J. Appl. Phys,288–290,(1998).
- [44] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000 1156.IEEE
- [45] S. Abed, Mémoire de Magister, Université Mentouri – Constantine, Algérie,2005.
- [46] M. S. Rabaste, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard – Lyon, France,2003.
- [47] M. S. Aida. Cours post graduation ,(2005).
- [48] S. Zerkout, Thèse de Doctorat, Université Mantouri- Constantine,Algérie.
- [49] G. K.Wehner, Phys.Rev. (1971) .

## Références

- [50] C. Pedoussat, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse, (1999).
- [51] S. Kemache, Mémoire de Master, Université Larbi Tébessi-Tébessa, Algérie, 2014.
- [52] A. Hafdallah, A. Ferdi, M. Aida, N. Attaf and A. Amara, International Journal of Advanced Research, 3,240 – 246. (2015).
- [53] L. Yang, Thèses Doctorat, Université Littoral côte d’opale, (2012).
- [54] C. Boukaous, Thèses de Doctorat , Université Mantouri-Constantine,Algérie, (2014).
- [55] T. Suntola, Thin Solid Films, 216, 84- 89, (1992).
- [56] P. Nunes, E. Fortunato and P. Tonello, 64, 281-285, (2002).
- [57] O. Kijatkina, M. Krunks, A. Mere, B. Mahrov and L.Dloczik, Thin Solid Film. 105-109,431-432, (2003) .
- [58] A.Ortiz, M.Garcia, J.C. Alonso,C. Falcony and J.A. Hernandez, Thin Solid Film. 293,103-107,(1997).
- [59] A. Bouhalouane, Thèse de Magister, Université des science et de la technologie d’Oran, Algérie, 2003.
- [60] S.Amara, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif ,Algérie, 2015.
- [61] S. Ivanova, “Formation de nanoparticules d’or supportées, (2004).
- [62] L. A. Goodman, RCA Rev, 35, 613, (1974).
- [63] C. M. Lampert . Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur ,France,(2004).
- [64] K. T. Ramakrishna Reddy, T.B.S. Reddy, I. Forbes, R.W. Miles, Surf. and Coat. Techn,110-113, 151-152, (2002).
- [65] M. Maache ,Thèse de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra ,Algérie, (2005).
- [66] J. Tauc, A. Menth, Journal of Non-Crystalline Solids, 8, 569-585, (1972).
- [67] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Material Chemistry and Physics,80 ,438-445, (2003).
- [68] A. Hafdallah , A.Guedri, M. Aida, N. Attaf, Diffusion Foundations Submitted, 18, 113-117, 2018.

## Références

- [69] A. Abd , International Journal of Scientific & Engineering Research, 5, 2250-2256, 2014.
- [70] T. Taouririte, Mémoire de Master, Université de Mohamed Khider -Biskra, Algérie ,2014.
- [71] A. Hafdallah, A. Azzedine, H. Belhani, Aida, N. Attaf, American Journal of Nano Research and Applications, 5, 87-90, 2017.
- [72] Y.P. Venkata, P. Prathap, K.T. Ramakrishma Reddy. Applied Surface Science 253 2409-2415,(2006).