

N° d'ordre : 25/2004- M/PH

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE (USTHB)- ALGER.
FACULTE DE PHYSIQUE.**



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

**En : Physique
Spécialité Physique des Matériaux.**

Par : Samira SALI

Sujet :

**Optimisation des conditions expérimentales pour
l'obtention de films minces transparents et conducteurs
de ZnO faiblement résistifs par la technique Spray.**

Soutenu le : 28/ 09/2004, devant le jury composé de :

Mr. M. BENDAOU, Professeur, USTHB.

Président

Mlle. N. KESRI, Professeur, USTHB.

Dteur de Thèse.

Mr. M. BOMAOUR, Maître de recherche, UDTS.

Examineur

Mr. N. BELDJOU, Maître de conférence, USTHB.

Examineur

Mr. H. DJELOUAH, Professeur, USTHB.

Examineur

Dédicace

A mes parents

A mes sœurs et mon frère Fateh.

A mon mari Lyes

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire semiconducteurs de la faculté de physique de l' USTHB, sous la direction du professeur KESRI Naziha à laquelle j'exprime toute ma gratitude pour la confiance et la patience qu'elle m'a vouées, pour les encouragements et les conseils qu'elle m'a prodigués au cours de mon travail.

Je remercie monsieur M. BENDAOU, professeur à l'USTHB, de l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je remercie vivement monsieur H. DJELOUAH, professeur à l'USTHB, monsieur M. BOUMAOUR, Directeur de recherche à l'UDTS (Unité de Développements des Technologies de Silicium), monsieur N. BELDJOURI, maître de conférence à l'USTHB, d'avoir accepté de participer au jury.

Mes remerciements vont aussi à tous les collègues du laboratoire, pour leur soutiens et encouragements, plus particulièrement à A. ZOUAOU, qui m'a aidé dans la réalisation de dispositif expérimentale du dépôt, et à M. DJEBBOURI, pour la lecture et les conseils concernant la rédaction de ce manuscrit, de même j'exprime me reconnaissance aux collègues chercheurs à UDTS, en particulier R. Talaighil .

Je remercie enfin, mes amis et tout ceux qui ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES :

<i>INTRODUCTION</i>	1
Chapitre I: <i>GENERALITES</i>	4
I.1. Le matériau semi-conducteur	5
I.1. 1 Définition	5
I.1. 2 Semiconducteur intrinsèque et semiconducteur extrinsèque.....	5
I.1. 3 Transitions directes et indirectes	7
I.2. Présentation du matériau	8
I.2.1 Arrangement atomique	8
I.2.2 Densité d'états	10
I.3. Méthodes d'élaboration	11
I.3. 1 La pulvérisation cathodique ou "sputtering "assistée par	11
plasma RF ou BF	
I.3. 2 Le dépôt chimique en phase vapeur CVD	12
I.3. 4 L'évaporation	13
I.3. 3 La pyrolyse par spray	13
I.3. 5 Autres techniques.....	13
I.4. Applications en technologie	14
I.4. 1 Détection de gaz	14
I.4. 2 Application photovoltaïque	15
I.4. 3 Dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW).....	16
I.4. 4 Autres applications	16
Chapitre II. : <i>ELABORATION DU ZnO PAR LA TCHNIQUE SPRAY</i>	
II.1 La technique SPRAY	18
II.2 Réactions de Synthèse	18
II.3 Dispositif expérimental	19
II.4 Choix des substrats et du produit	22
II.4.1 Substrat	23
II.1.2 Produit	23
II. 5 Conditions expérimentales et procédure d'élaboration	23
II. 5.1 Conditions expérimentales	24
II. 5.2 procédure.....	24
Chapitre III : <i>ETUDE STRUCTURALE DES COUCHES MINCES DE ZnO</i>	
III. 1. Diffraction de rayons X	26
III. 1. 1. Principe de la méthode	26

III. 1. 2. Conditions opératoires	27
III. 1. 3. Microstructure	27
III. 1. 3. 1. Identification du matériau déposé	28
III. 1. 3. 2. Orientation cristallographique	29
III. 1.4 Taille des grains	33
III.1 .4.1 Mesure de la taille des grains	33
III.1.4.2 Influence de la température du dépôt	33
III. 1.4.3 Influence de la concentration de la solution	35
III.1. 4.4 Influence du recuit	36
III. 2. Mesure de l'épaisseur	38
III. 3. Influence des paramètres de dépôt sur l'épaisseur	39
III. 3. 1 Influence de la température du substrat	39
III. 3. 2 Influence de la concentration	40
III. 3. 3 Effet de la durée du dépôt	41

Chapitre IV : *CARACTERISATION OPTIQUE*

<i>IV. 1</i> RAPPELS THEORIQUES	43
IV. 1. 1 Indice de réfraction et coefficient d'absorption	43
IV. 1. 2 Réflexion et transmission optiques	45
IV .1. 2. 1 Couche mince transparente (zone de transparence)	47
IV. 1. 2. 2 Couche mince absorbante	49
• Zone de moyenne absorption	49
• Zone de forte absorption	50
<i>IV.2</i> PARTIE EXPERIMENTALE	52
IV .2.1 Conditions expérimentales des mesures optiques	52
IV .2.2 Spectres de réflexion et de transmission	53
IV. 2. 3 Influence des paramètres de déposition sur la transmission	54
IV. 2. 3. 1 Influence de la température	54
IV. 2. 3. 2 Influence de la concentration	56
IV. 2. 3. 3 Influence du recuit.....	57
IV. 2. 4 Indice de réfraction et coefficient d'absorption	58
IV. 2. 5 Energie du gap	60

Chapitre V : *CARACTERISATION ELECTRIQUE.*

V.1 Définition	65
V.2 Mesure de la conductivité électrique : méthode des 4 pointes.....	66
V.3 Résultats et discussion	68

V.3.1	Conductivité électrique	68
V.3.2	Influence des paramètres du dépôt sur la résistance.....	69
V.3.2.1	Influence de la température du substrat	69
V.3.2.2	Influence de la concentration molaire de la solution	70
V.3.2.3	Influence de la durée du dépôt	71
V.3.3	Effet du traitement thermique sur la résistance	72
<i>CONCLUSION</i>		74
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i>		77

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) connaissent depuis de nombreuses années un regain d'intérêt, du fait de leurs propriétés particulières, qui font que ces couches trouvent des applications dans plusieurs domaines tels que la conversion photovoltaïque, les capteurs de gaz, l'optoélectronique, l'électronique, etc... .

Cependant, les propriétés de ces couches sont étroitement liées aux procédés de fabrication et aux conditions opératoires. En effet, ce matériau peut se déposer en couche mince, à grande vitesse et sur de grandes surfaces, par des procédés technologiques peu onéreux, parmi lesquels le dépôt chimique en phase vapeur, la technique Spray pyrolysis, l'évaporation sous vide, la pulvérisation cathodique etc.

Dans ce travail, des échantillons d'oxyde de zinc (ZnO) en couches minces sont réalisés par la technique " **Spray pyrolysis** ", en utilisant une solution d'acétate de zinc dihydraté, dilué dans un mélange méthanol-eau .

Nous nous sommes intéressés à l'étude des caractéristiques structurales, optiques et électroniques de ces films de ZnO, préparés à différentes températures du substrat (entre 325 °C et 475° C), pour différentes durées de dépôt (de 4 à 15 min) et pour différentes concentrations du précurseur (de 0.1 à 0.5 mole/ l), dans le but d'optimiser ces conditions pour obtenir un matériau transparent et faiblement résistif.

Ce travail comporte ainsi cinq chapitres :

- Le premier présente quelques rappels concernant les semiconducteurs, un aperçu sur l'arrangement atomique de ZnO, ainsi que les principes des techniques de dépôt les plus utilisées pour la fabrication de ZnO en couches

minces. Quelques applications de ce matériau parmi les plus importantes sont explicitées par la suite.

- Le deuxième chapitre décrit en détail la méthode " spray pyrolysis " utilisée dans ce travail, le dispositif expérimental, et le protocole suivi pour préparer le substrat et procéder au dépôt.
- Le troisième chapitre présente une étude structurale des échantillons préparés, en utilisant des rayons X en incidence rasante, pour la détermination de la structure ainsi que la taille des grains.
- L'étude des propriétés optiques des films minces d'oxyde de zinc fait l'objet du quatrième chapitre. Celui-ci présente les résultats expérimentaux des caractérisations optiques en fonction des paramètres de dépôt (essentiellement la température et la durée de dépôt, la concentration molaire de la solution, et le recuit).
- Enfin, le cinquième et dernier chapitre, traite de la caractérisation électrique des films de (ZnO), à savoir la variation de leur résistivité électrique en fonction des conditions d'élaboration.

CHAPITRE I

GENERALITES

I – GENERALITES.

Puisque ce travail présente des résultats concernant le comportement électrique et optique des films minces de ZnO, il est donc nécessaire de faire ici un bref exposé sur les différentes notions rencontrées ou utilisées. Celles-ci concernent les semiconducteurs en général et les oxydes conducteurs et transparents en particulier, notamment l'oxyde de zinc. Ce qui amène à évoquer les méthodes d'élaboration de ce matériau (essentiellement la technique spray pyrolysis), et à présenter différents types de son application en technologie.

I-1. Le matériau semiconducteur :

I.1.1 Définition :

Un semiconducteur est caractérisé, dans son diagramme d'énergie, par l'existence d'une bande d'énergie interdite notée E_g , séparant la bande de conduction et la bande de valence. Les propriétés de cette bande permettent de distinguer son caractère intrinsèque ou extrinsèque, ainsi que le type de transition ayant lieu dans le matériau.

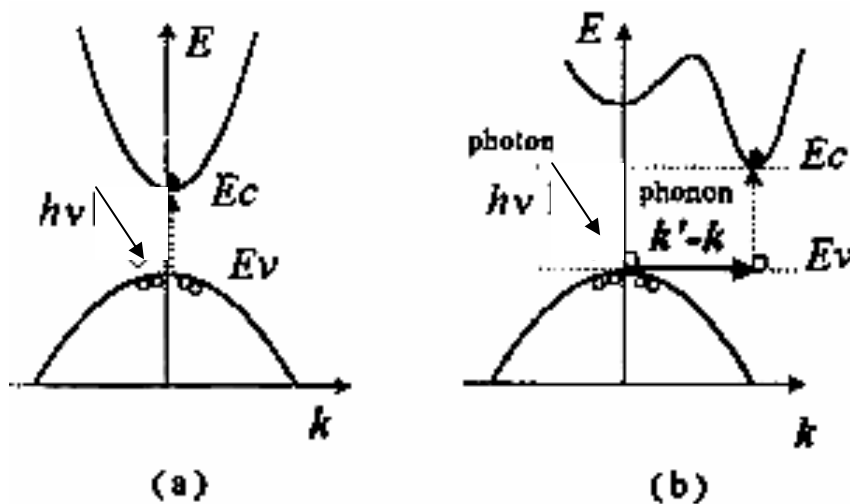
I.1.2 Semiconducteur intrinsèque et semiconducteur extrinsèque :

Pour un semiconducteur intrinsèque, la bande de conduction est vide en électrons libres à 0°K, et la bande de valence pleine d'électrons engagés dans les liaisons de la maille (fig. (1)). Sous l'influence d'une agitation thermique ou par photoexcitation, les électrons peuvent "passer" de la bande de valence vers la bande de conduction. Il se crée alors des électrons libres dans la bande de conduction et des trous positifs dans la bande de valence qui permettent la conduction électrique du matériau.

Dans le cas d'un semiconducteur extrinsèque, la présence d'éléments dopants dans la matrice du composé, ou son écart à la stœchiométrie, modifie ses propriétés de

I.1.3 Transitions directes et indirectes :

Dans le cas d'une transition directe, lors de l'absorption d'un photon par le semiconducteur, il faut que le maximum d'énergie de la bande de valence corresponde au minimum d'énergie de la bande de conduction (Fig(3-a)). Dans le cas d'une transition indirecte, le minimum d'énergie de la bande de conduction est situé à une valeur différente de k (facteur de structure) par rapport au maximum d'énergie de la bande de valence (Fig(3-b)). Les transitions électroniques sont alors assistées par les phonons (particules associées aux vibrations du réseau). Comme nous le verrons ultérieurement, la détermination expérimentale du seuil d'absorption optique d'un matériau semiconducteur est un moyen simple de déterminer la valeur de l'énergie de la bande interdite ou gap.



Figure(3): Absorption d'un photon dans un matériau semiconducteur:

Structure de bande à gap : Direct (a).

Indirect (b).

I.2 Présentation du matériau :

I.2.1 Arrangement atomique :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire, semiconducteur, dégénéré à conductivité de type n due notamment à un excès de zinc en position interstitielle [1]. Il cristallise dans le réseau hexagonal de la wurtzite, avec le groupe d'espace P63mc (186), où l'arrangement atomique est basé sur la coordination tétraédrique. La maille conventionnelle de ZnO contient 4 atomes (2 Zn , 2 O) positionnés comme suit (fig. (4)) :

- (0, 0, 0) et (2/3, 1/3, 1/2) pour l'atome de zinc Zn.
- au centre des sites tétraédriques (0, 0, 3/8) et (2/3, 1/3, 7/8) pour l'atome d'oxygène O.

Les constantes du réseau étant $a = 3.2499 \text{ \AA}$, $c = 5.2066 \text{ \AA}$. [2]

La relation entre ces paramètres lorsque les atomes Zn et O se touchent s'écrit :

$$c = \sqrt{\frac{8}{3}} a$$

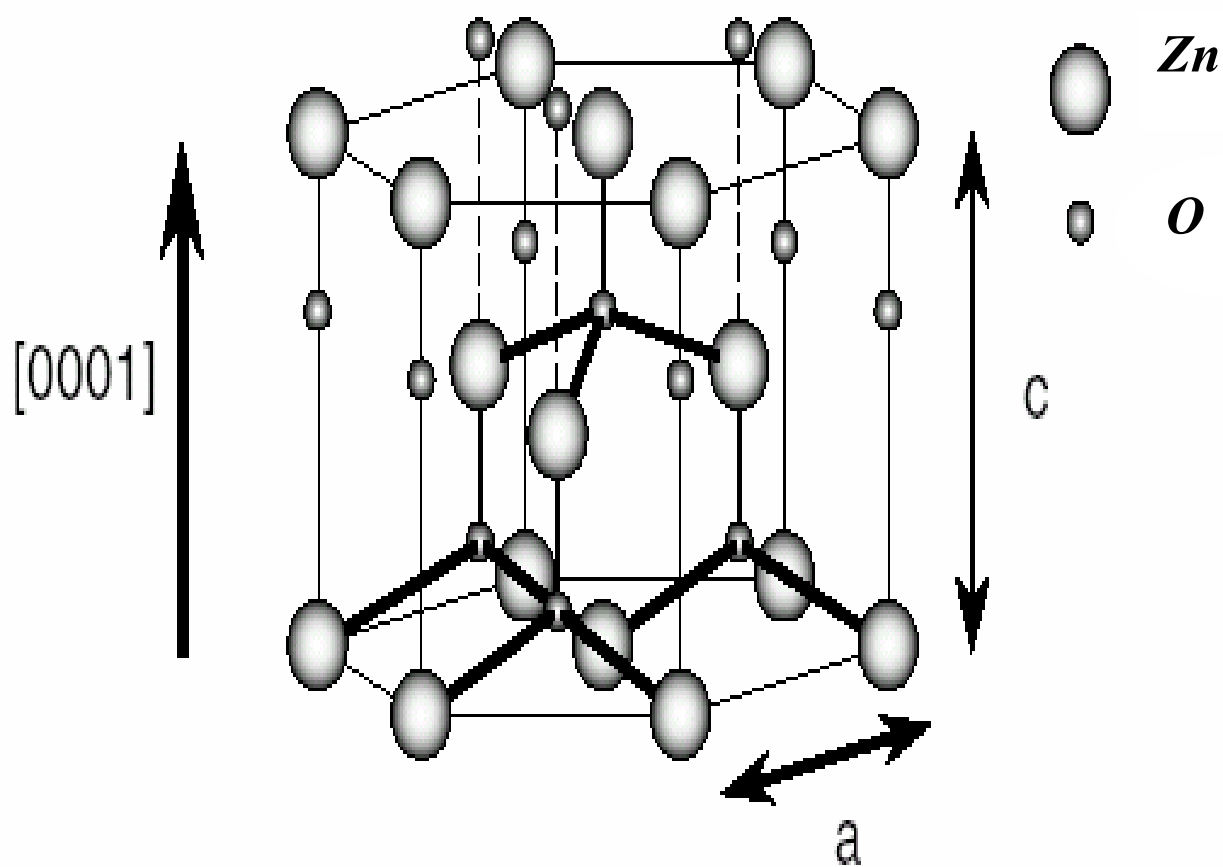


Figure (4): Structure hexagonale de la wurtzite de ZnO.

I.2.2 Densité d'états :

Plusieurs auteurs ont calculé la structure de bandes d'énergie de l'oxyde de zinc monocristallin en utilisant différentes théories (théorème de Bloch, DFT, LDA, LCAO,...) Celles-ci supposent la périodicité du cristal. La structure de bande consiste schématiquement en :

- une bande de valence, où se trouvent les électrons liés.
- une bande de conduction, où se trouvent les électrons libres.
- une bande interdite séparant les deux bandes précédentes.

La figure (5) montre la structure de bande de ZnO polycristallin avec les états de défauts naturels dans sa bande interdite, ces états jouent un rôle important dans la conduction du matériau [3].

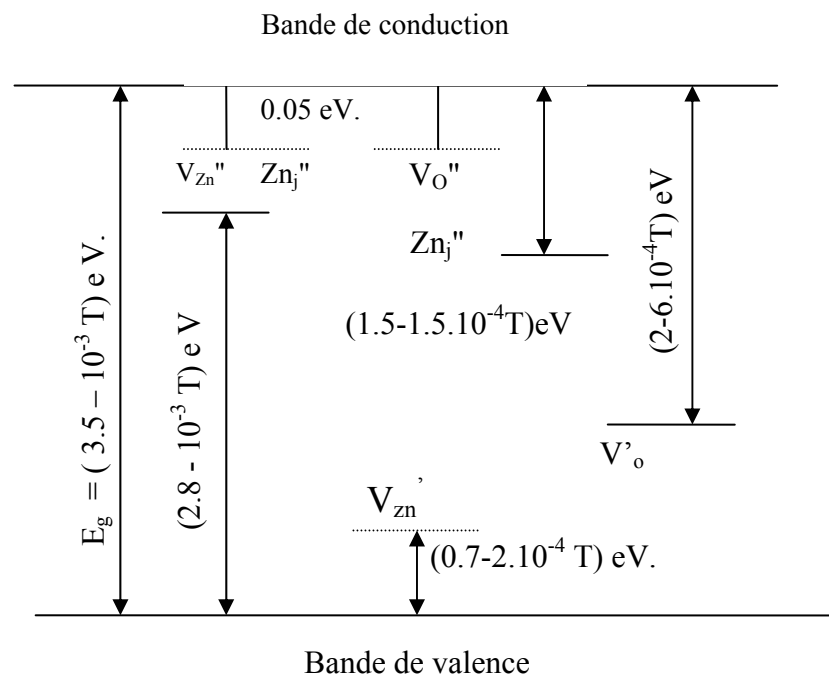


Figure (5) : Structure de bande avec énergie des défauts naturels dans le ZnO cristallin [3].

où V_{Zn} présente une lacune de zinc.

V_O présente une lacune d'oxygène.

Zn''_j présente un excès de zinc en position interstitielle.

I.3 Méthodes d'élaboration de l'oxyde de zinc :

En général, quelque soient les techniques d'élaboration des couches minces d'oxyde, les propriétés des films élaborés sont influencées par les paramètres suivants :

- Le milieu environnant (gaz, liquide, ...).
- Les réactifs utilisés (nature, concentration, ...).
- Le substrat (nature, température, ...).
- Les recuits éventuels des couches.

En plus, suivant l'application visée, et en vue d'améliorer les propriétés optiques et électriques du ZnO, diverses techniques ont été employées pour mettre en évidence leur croissance en couches minces. Chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients, liés à la qualité du matériau obtenu d'une part, et d'autre part à la mise en œuvre et au coût de ces techniques. Les plus importantes et les plus utilisées sont citées ci- dessous.

I.3.1 Pulvérisation cathodique (sputtering) assistée par plasma RF ou BF :

Le principe de cette technique est d'arracher les atomes de zinc à une cible par bombardement, à l'aide d'ions d'énergie cinétique suffisante (généralement ions d'oxygène) [4]. Selon le moyen de création des ions de pulvérisation, deux méthodes sont à distinguer :

- Pulvérisation par faisceau d'ions (ICBD): dans ce cas, les ions d'oxygène sont produits dans un canon à ions. Le faisceau est dirigé sur la surface de la cible, les atomes pulvérisés se déposent ainsi sur le substrat chauffé (le dépôt peut se faire à basse température).

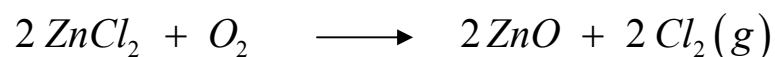
- Pulvérisation plasma : les ions de bombardement sont produits dans un plasma par une décharge électrique en radiofréquences (RF) ou en continu (DC). L'une des électrodes du système se trouve être la cible à pulvériser [5,6].

De cette technique, dérive le procédé de la pulvérisation magnétron, qui consiste à coupler à l'électrode de pulvérisation un champ magnétique (perpendiculaire au champ électrique) permettant d'avoir une densité électronique importante et de faciliter la pulvérisation en travaillant à des pressions plus faibles [7].

I.3.2 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD):

Le dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact avec un gaz. La création d'espèces réactives se fait par la décomposition thermique des composés volatils. Ce mélange gazeux est dirigé vers le substrat maintenu à une température élevée, lieu où se produit l'ensemble des réactions de décomposition des gaz et la formation de l'oxyde désiré. Pour l'oxyde de zinc, les réactions peuvent se produire entre l'oxygène d'une part et le chlorure de zinc ou l'acétate de zinc d'autre part [8,9].

Un exemple de réaction pouvant se produire entre l'oxygène et l'un des réactifs cités précédemment est présenté ci-dessous :



L'utilisation d'un tel procédé nécessite des températures de substrat élevées (de 650 °C à 1100 °C), donc des substrats possédant un point de fusion plus élevé (tel que le saphir).

D'autres procédés dérivent de la CVD, tels que :

- le dépôt en phase vapeur assisté par plasma, celui-ci va provoquer la décomposition. On parle alors de la technique PACVD .
- le MOCVD qui utilise des composés organométalliques [10-12].
- le LECVD (laser enhanced chemical vapor deposition), lorsque la production se fait par une décomposition locale du précurseur sous l'influence du faisceau laser.

I.3.3 Evaporation :

C'est une technique simple à mettre en œuvre, elle consiste en l'évaporation du zinc. La source de ce dernier peut être métallique [13] ou oxyde [14]. Les paramètres clés de cette méthode sont le taux d'évaporation, et la distance source - substrat. Cette évaporation peut se faire :

- Sous vide, on parle alors d'oxydation thermique [15]. Celle-ci consiste en un dépôt d'un film mince de zinc métallique par évaporation thermique sur une surface maintenue à haute température, suivi d'une oxydation lente par un cycle de recuits à des températures suffisantes pour assurer une totale transformation du zinc métallique en oxyde de zinc .

- Sous atmosphère d'oxygène, il se produit alors une réaction entre les espèces évaporées et le gaz d'oxygène : c'est la technique " évaporation réactive ". Cette réaction peut être activée par l'établissement d'un plasma thermoioniquement assisté dans la zone de réaction, c'est la technique dite " évaporation réactive activée "[16]. Généralement, les matériaux obtenus par cette dernière sont de bonne qualité.

- Par évaporation directe de ZnO qui donne des couches minces de ce dernier.

I.3.4 Pulvérisation chimique réactive (Spray) :

Cette technique est l'une des plus utilisées pour le dépôt de couches minces d'oxyde de zinc [17-19]. Elle consiste à projeter une solution contenant les éléments à déposer sur un substrat chauffé. Divers précurseurs peuvent être utilisés, permettant l'obtention du ZnO en films minces.

L'intérêt d'une telle méthode réside dans sa simplicité et son faible coût en matériel, ainsi qu'un bon contrôle des conditions de dépôt (température du substrat, concentration de la solution de départ, temps de dépôt, etc.) Il est possible aussi d'adapter un tel système au traitement des grandes surfaces.

I.3.5 Autres techniques:

Le ZnO peut aussi fabriquer par le procédé sol-gel [20], Son principe consiste en l'immersion du substrat dans une solution fortement concentrée en réactifs, puis lentement mise en contact avec une atmosphère humide et chaude, ce qui engendre des réactions d'oxydation et la formation de l'oxyde désiré. Ainsi que par la technique ablation laser [21],...

I.4 Applications en technologie :

Vues les propriétés électriques et optiques particulières de ZnO (grand gap optique = 3.3 eV), son faible coût de production ainsi que la possibilité de son dépôt sur de grandes surfaces, l'oxyde de zinc est un matériau très attractif pour différentes applications. Nous citerons ci-dessous les plus importantes.

I. 4. 1 Détection de gaz :

Le principe de la détection de gaz par des oxydes métalliques, tels que l'oxyde de zinc (ZnO), repose sur une modulation de sa conductivité électrique induite par l'absorption, par physisorption ou chimisorption à sa surface, d'espèces gazeuses. En effet, cette absorption modifie la conductivité par une modification des états électroniques du semiconducteur en déplaçant d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Ce processus se fait en trois étapes [22]. Dans un premier temps, le film est mis en contact avec l'air, et l'absorption de molécules d'oxygène engendre leur dissociation et ionisation sous forme de (O^-) par arrachement d'un électron de la bande de conduction. Ensuite, les molécules du gaz réducteur à détecter réagissent en surface avec les anions, libérant un électron vers la bande de conduction de l'oxyde, et faisant varier sa conductivité électrique. Enfin, suite à l'arrêt de l'introduction du gaz, l'oxygène présent dans l'atmosphère s'adsorbe à nouveau en surface avec retour à l'état d'équilibre. Cependant, ce retour suppose l'absence de

phénomènes d'empoisonnement des sites par des molécules secondaires issues des réactions d'oxydation.

Le premier dispositif de détection de gaz fonctionnant sur ce principe a été mis au point en 1962 par Seiyama [23] avec un film d'oxyde de zinc comme élément sensible. Depuis, et afin d'améliorer la sensibilité du matériau, de très nombreux développements ont été apportés au dispositif initial [24], surtout en ce qui concerne les procédés de fabrication, la mise en forme du matériau, l'utilisation de dopants [25] et le traitement physico-chimique [26].

I. 4. 2 Application photovoltaïque :

Le principe de la cellule photovoltaïque réside dans la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. En effet, si un photon arrive sur le matériau semiconducteur avec une énergie inférieure à l'énergie du gap optique, celui-ci n'est pas absorbé; donc le milieu est transparent. Dans le cas inverse le photon va transmettre son énergie à un électron de la bande de valence avec transfert vers la bande de conduction. Afin de pouvoir entraîner les électrons vers les électrodes collectrices, les électrons et les trous formés sont séparés par un champ électrique généré par une hétérojonction (barrière de potentiel entre un métal et un semiconducteur, ou bien interface entre deux semiconducteurs dont les densités de porteurs de charges sont différentes) .

Dans le cas d'oxyde semiconducteur, les photopiles sont constituées d'une couche transparente conductrice déposée sur du silicium de type n ou p [27]. Le silicium permet la conversion des photons en électrons, et l'oxyde (par exemple de zinc) joue le rôle de conducteur d'électrons vers les électrodes, afin de permettre la collecte et la transmission du signal électrique. Pour pouvoir être utilisé dans ce type d'application, le ZnO doit posséder une transmission optique très élevée, avec une conductivité électrique la plus forte possible.

De nombreux travaux [28,29] montrent que l'oxyde de zinc non dopé [30] et dopé à l'aluminium [31] ou à l'indium [32] pourrait être utilisé dans une photopile pour les trois propriétés suivantes, comme :

- Une couche conductrice: forte valeur de conductivité surtout dans le cas de ZnO dopé (Al, In, ...).
- Une couche barrière de protection chimique : en effet, le silicium déposé sur verre se heurte aux problèmes d'oxydation. Or le ZnO par rapport à la silice présente l'avantage d'avoir une stabilité plus grande.
- Une couche antireflet pour augmenter la transmission de la lumière.

I. 4. 3 Dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW) :

Les dispositifs SAW, dont le principe est basé sur la propagation des ondes acoustiques de surface, enregistrent une forte évolution grâce à la grande variété de leurs domaines d'applications : filtres et résonateurs pour les systèmes de télécommunications, capteurs sans fils pour la mesure à distances. Les caractéristiques des SAW dépendent fortement de la géométrie de transducteurs interdigites, du matériau piézoélectrique et de la nature du substrat utilisé. Puisque le ZnO est un matériau piézoélectrique, il est susceptible d'être utilisé dans ce type d'applications [33-35].

I. 4. 4 Autres applications :

L'oxyde de zinc (ZnO) peut être utilisé dans d'autres applications par exemple comme électrode transparente [36] dans les composants optoélectroniques [37] etc... . De plus, les propriétés de ZnO sont très analogues à celles du GaN (gap optique 3.4 eV, structure wurtzite avec champ électrique interne très élevé, bonne dureté, grande énergie de liaison excitonique ...). Le ZnO est donc un candidat potentiel pour l'émission dans le proche UV et le bleu [38] ainsi que comme substrat pour l'épitaxie GaN avec lequel il présente un faible désaccord de maille de 1.8 % [39] (c'est l'hétérosubstrat le plus faiblement désaccordé des matériaux actuellement envisagés ou utilisés pour l'épitaxie de GaN).

CHAPITRE II

**OBTENTION DE ZnO PAR LA
TECHNIQUE SPRAY**

II. OBTENTION DE ZnO PAR LA TECHNIQUE SPRAY

Ce chapitre décrit les différentes composantes du dispositif expérimental du dépôt par la technique spray, ainsi que les étapes suivies pour effectuer ce dépôt.

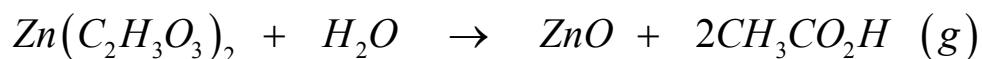
II. 1 Technique Spray :

La technique spray a été proposée pour la première fois par Chamberlin et Skarman en 1963 et utilisée avec succès pour le dépôt des films de CdS [40]. Elle a été adaptée pour l'élaboration de plusieurs matériaux tels que (Cd, Zn) S, CuInS₂, FeS₂ ... [41] ainsi que pour l'obtention des films minces d'oxydes transparents et conducteurs (SnO₂, ZnO,...)

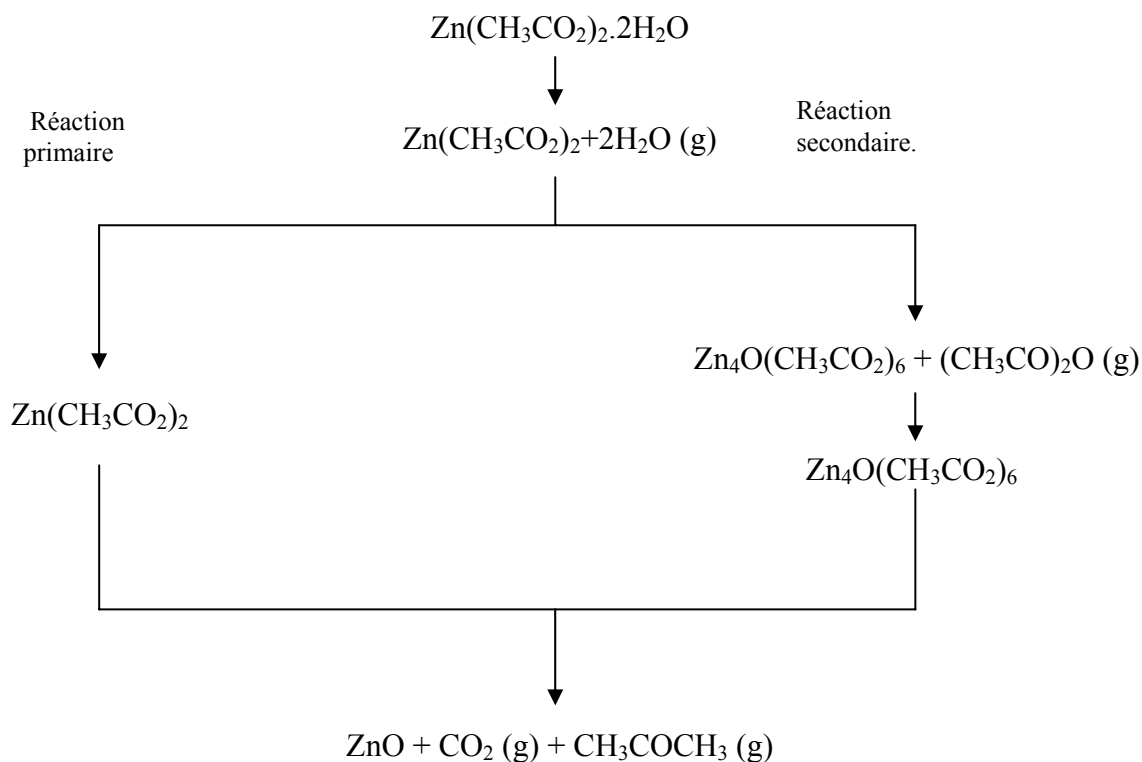
C'est une technique de dépôt de couches minces par pulvérisation chimique réactive. Elle consiste à pulvériser un composé volatil (aérosol) du matériau à déposer sur un substrat maintenu à une température élevée, de façon à provoquer une réaction chimique donnant au moins un produit solide. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction.

II. 2 Réactions de synthèse :

La décomposition thermique d'un composé volatil (par exemple l'acétate de zinc dihydraté) produisant le ZnO, se fait selon la réaction suivante [42]:



D'autres études [43], conduisent à un autre type de réaction de décomposition conformément au schéma ci-dessous :



II. 3 Dispositif expérimental :

Depuis le développement de la technique Spray, plusieurs appareillages ont été utilisés. Cependant, la différence majeure entre ces dispositifs réside dans l'étape de préchauffage et dans la direction géométrique d'arrivée du flux par rapport au substrat. On peut distinguer trois cas :

- appareillages à configuration parallèle, pour lesquels l'arrivée de l'aérosol se fait parallèlement au substrat. Ce type de dispositif a été déjà réalisé au laboratoire par L.Djellal [44] pour l'obtention des films de (ZnO).
- appareillages à configuration perpendiculaire : dans ce cas l'arrivée de l'aérosol se fait perpendiculairement au substrat. Ce type de

dispositif, a aussi été réalisé au laboratoire par Guibadj [45] pour l'obtention des films de (SnO₂).

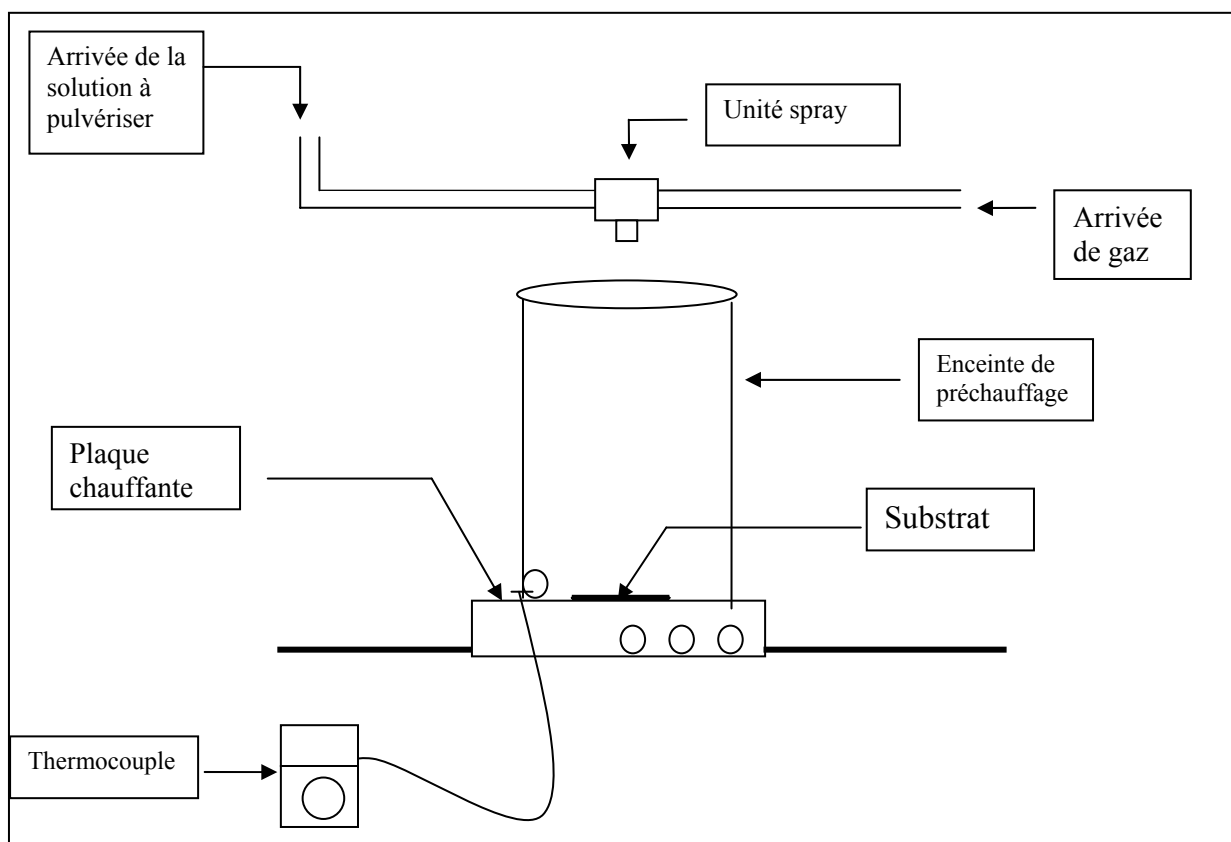
- Enfin, l'appareillage où le flux arrive de façon inclinée sur la surface à recouvrir [46].

Chaque type d'appareillages présente des avantages et des inconvénients, liés d'une part à la mise en œuvre et d'autre part à la qualité du matériau obtenu.

Pour l'obtention des couches minces de ZnO, nous avons réalisé un dispositif à configuration perpendiculaire de dépôt par spray (fig. (6)). Il est constitué essentiellement des éléments suivants :

- L'unité spray : c'est la composante la plus importante pour pulvériser la solution. Elle est constituée de deux tubes en pyrex (fig.(7)) , l'un pour l'arrivée du gaz, l'autre pour l'arrivée (sous l'effet gravitationnel) du liquide à pulvériser. Le diamètre de sortie de chaque tube est fixé à 0.4 mm
- Un système de chauffage (plaque chauffante), qui sert aussi comme porte-substrat.
- Une enceinte de préchauffage, pour éviter les chocs thermiques au niveau du substrat.
- Une bouteille de gaz (azote).
- Un réservoir de la solution.
- Un thermocouple pour la mesure de la température.

Figure (6) : *Dispositif expérimental pour le dépôt de couches minces de ZnO par Spray.*



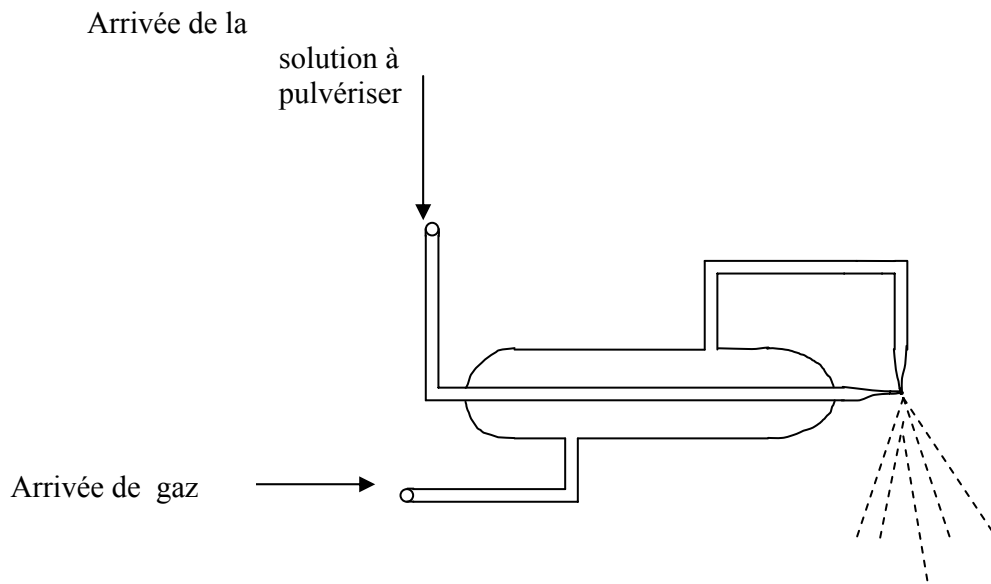


Figure (7) : Unité spray.

II. 4 Choix du produit et du substrat :

II. 4.1 Substrat :

Pour effectuer un dépôt, la première étape est la préparation du substrat. Afin d'éviter d'affecter les propriétés des films déposés, celui-ci doit :

- être électriquement isolant pour éviter la perturbation des propriétés électriques du film.
- être chimiquement amorphe pour faciliter et préciser l'observation des pics de rayons X relatifs à la couche mince.
- avoir un excellent état de surface pour avoir une uniformité de dépôt pour les caractérisations optiques.

Le verre (lame porte-objets pour microscope), choisi comme substrat pour nos couches répond à ces conditions. Il est préalablement nettoyé selon la procédure suivante :

- Rinçage à l'eau distillée.
- Rinçage dans l'acide fluorhydrique dilué (HF 10%) pendant quelques secondes, pour enlever toute trace d'oxyde.
- Rinçage dans l'alcool pendant 10 min , pour dégraissage.
- Lavage à l'eau distillée.
- Séchage dans une centrifugeuse.

Il est à noter que ce type de verre n'est pas utilisable au-delà de 500 °C, à cause de son point de fusion peu élevé.

II. 4.2 Produit :

De nombreux composés de zinc sont susceptibles d'être utilisés (chlorure de zinc $ZnCl_2$ [47-48], nitrate de zinc [49], acétate de zinc [42,44,47]). Certains sont souvent évités pour risque d'introduction d'éléments étrangers à la couche voulue (par exemple l'introduction du chlore si on utilise du chlorure de zinc $ZnCl_2$), ce qui conduit à un dopage involontaire de celle-ci.

Dans ce travail, l'acétate de zinc dihydraté $[Zn (CH_3 CO_2)_2 ; 2H_2O]$ est choisi comme produit de base. C'est un produit organique, moins toxique que d'autres, et souvent utilisé pour l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) [50].

En tant que solvant, un mélange méthanol – eau, de proportions en volume respectives 2/3 et 1/3 est utilisé, avec ajout de quelques gouttes d'acide acétique. Ceci nous a permis d'obtenir des couches de ZnO de bonne qualité. D'autres solvants tels que le méthanol absolu, l'éthanol, l'éthanol – eau, et le propanol peuvent être utilisés et conduisent à des résultats similaires.

II. 5 Conditions expérimentales et procédure d'élaboration :

II. 5.1. Conditions expérimentales :

Pour toutes les couches élaborées, le gaz porteur utilisé est l'azote. Avec un débit donné constant, il assure une bonne pulvérisation de la solution. Quant aux autres paramètres tels que la température du substrat, la concentration molaire de la solution et la durée du dépôt, ils varient respectivement entre 325 et 475 °C, entre 0.1 et 0.5 mole/l et entre 4 et 15min.

II. 5. 2. Procédure :

Juste après son nettoyage, le substrat est placé directement sur la plaque chauffante. Celle-ci est ensuite amenée à la température voulue. On injecte le gaz (N₂) d'un côté de l'unité spray (fig.(7)), simultanément, de l'autre côté on laisse s'écouler la solution à pulvériser.

Pour une phase de prépulvérisation, et pour éviter la non homogénéité du film due à la présence de taches produites par des gouttelettes de solution non vaporisée, un cache est placé entre le jet pulvérisé et le substrat. Il est retiré dès que le jet devient uniforme.

CHAPITRE III

**CARACTERISATION
STRUCTURALE**

III. CARACTERISATION STRUCTURALE DES COUCHES MINCES DE ZnO

Le but de ce travail consiste en l'obtention de couches minces de ZnO faiblement résistives. Or, ceci dépend fortement des propriétés structurales du film déposé. En effet, et comme nous le verrons plus loin, dans le cas d'un matériau polycristallin de ZnO élaboré par spray, la conductivité peut varier, de $10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à $10^{+2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ lorsque les caractéristiques structurales varient (taille de grain, épaisseur...). Pour cela, il est primordial d'effectuer une telle caractérisation sur les couches obtenues. Cette étude a été réalisée par diffraction de rayons X.

III. 1. Diffraction de rayons X :

III. 1. 1. Principe de la méthode :

La diffraction dans les couches minces se fait par la méthode des poudres. Elle consiste à balayer un échantillon polycristallin avec un faisceau monochromatique de rayons X, et à détecter les rayonnements réfléchis par les cristaux dont des plans réticulaires d'indice (hkl) et distants de (d), satisfont la relation de Bragg :

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

Où, λ : longueur d'onde du faisceau.

d_{hkl} : distance interréticulaire.

θ : angle de diffraction.

L'hypothèse de base est que parmi tous les petits cristaux présents (en principe non orientés) il s'en trouvera suffisamment pour présenter des faces cristallines telles que des diffractions pourront se faire selon l'angle 2θ de bragg.

L'enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle d'incidence θ donne alors un spectre de raies de diffraction caractéristique de la structure cristalline du solide étudié, et qui permet son identification.

Outre la détermination de la composition et l'identification du composé étudié, cette méthode est riche en informations. Elle permet de déterminer la structure du solide et de mesurer la taille moyenne des grains.

En effet, les raies possèdent une largeur à mi-hauteur (β), qui peut être due :

- à l'appareillage, et notamment au fait que le faisceau incident n'est pas rigoureusement monochromatique.
- à la taille des grains.
- à d'autres causes, telles que les contraintes mécaniques internes, qui seront ici négligées.

III. 1. 2. Conditions opératoires :

L'étude de l'état cristallin a été faite de manière systématique sur toutes les couches déposées. Elle a été réalisée par diffraction de rayons X, à l'aide d'un diffractomètre de type «Bruker D8 Advance ($\theta, 2\theta$) » équipé d'un tube à anticathode de cuivre de longueur d'onde $\lambda_{\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$.

Le montage utilisé est un montage à incidence rasante, du fait de la très faible épaisseur de nos couches ($d \approx 1000 \text{ \AA}$).

III. 1. 3. Microstructure :

La caractérisation de la microstructure des couches minces transparentes d'oxyde conducteur (ZnO) permet de développer des couches bien maîtrisées. A partir des analyses aux rayons X réalisées sur nos films, nous avons identifié l'oxyde de zinc , examiné l'orientation cristallographique, et déterminé la taille moyenne des grains pour les couches que nous avons élaborées.

III. 1. 3. 1. Identification du matériau déposé :

La figure (8) montre un digramme typique de diffraction X. Les distances interréticulaires calculées par ordinateur sont comparables à celles des fiches A.S.T.M. (American Science of Testing Materials)- JCPDS 5/644- . Ces dernières ont permis d'affecter aux pics de diffraction les indices de Miller (hki) correspondants.

Ces résultats confirment la nature polycristalline de l'oxyde de zinc (ZnO) selon la structure hexagonale de la wurtzite , et dont les paramètres de la maille peuvent être calculés à partir de la relation :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{1}{c^2}$$

Ce qui donne les valeurs 3.24992 Å et 5.20658 Å pour a et c respectivement, et qui sont comparables à celles données dans la littérature [02,51].

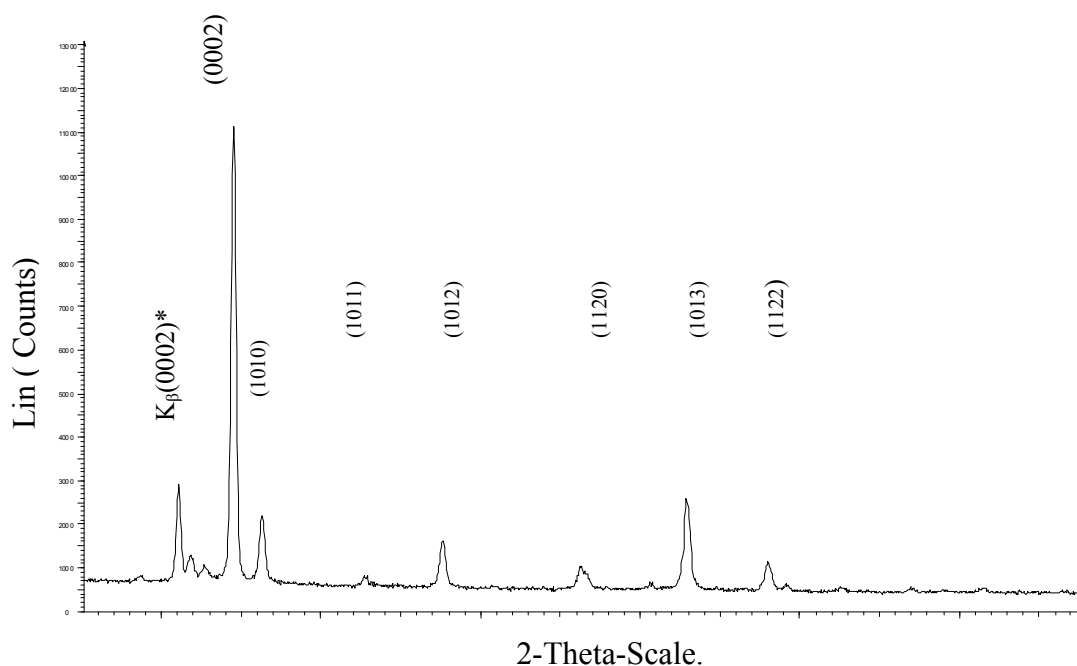


Figure (8) : Diagramme de diffraction de rayons X.

**toutes les raies apparaissant dans ces spectres résultent de la diffraction de rayons x de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha} = 1.54060\text{Å}$ seul le pic (0002)* provient de la diffraction de rayons x de longueur d'onde $\lambda_{K\beta} = 1.39060\text{Å}$.*

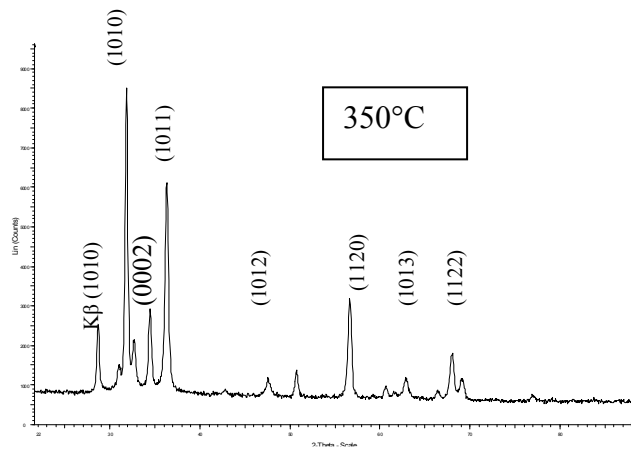
III. 1. 3. 2. Orientation cristallographique :

L'étude des pics et de leurs intensités relatives a permis de suivre l'évolution de l'état cristallin et de l'orientation relative des cristallites en fonction des paramètres de dépôt. Les figures (9-11) montrent les diagrammes de diffraction des couches de ZnO élaborées à différentes températures du substrat, différentes concentrations, plusieurs temps de dépôt respectivement. On remarque que l'intensité des pics de diffraction est modifiée par les conditions opératoires du dépôt.

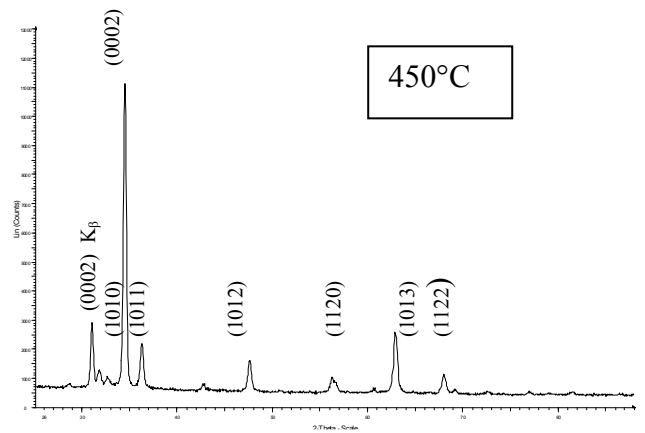
Concernant l'orientation préférentielle, la plupart des auteurs [52-54] signalent une orientation selon l'axe c (en (0002)) pour les films de ZnO. Mais il est important de signaler que la cristallinité, et donc l'orientation préférentielle des grains, dépend des conditions du dépôt.

On remarque sur la figure (9) que l'augmentation de la température du substrat des films engendre un changement d'orientation préférentielle de la maille avec l'atténuation de l'orientation (10 $\bar{1}$ 0) et la prépondérance de l'orientation (0002). Donc l'orientation préférentielle des grains est sensiblement modifiée par la température de dépôt, en dessous de $T_{\text{sub}} = 350^{\circ}\text{C}$ les films présentent une orientation (10 $\bar{1}$ 0), au dessus de cette température, les films croissent avec l'axe C des grains perpendiculaire au substrat. Ce résultat est comparable avec ceux de A.Tiburcio-silver [43] et Janda [55], et Misiuk [54] pour des films non dopés élaborés par spray sur des substrats en verre.

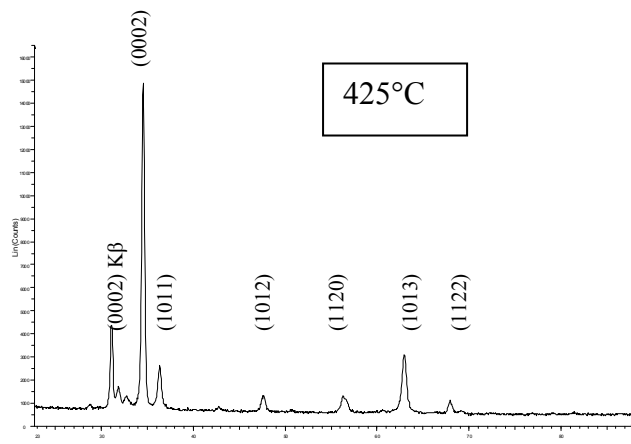
L'orientation préférentielle (0002) est inchangée pour les couches élaborées à différentes concentrations (Fig.10), et pour différents temps de dépôt (Fig.11). Seule l'intensité des pics de diffraction est modifiée.



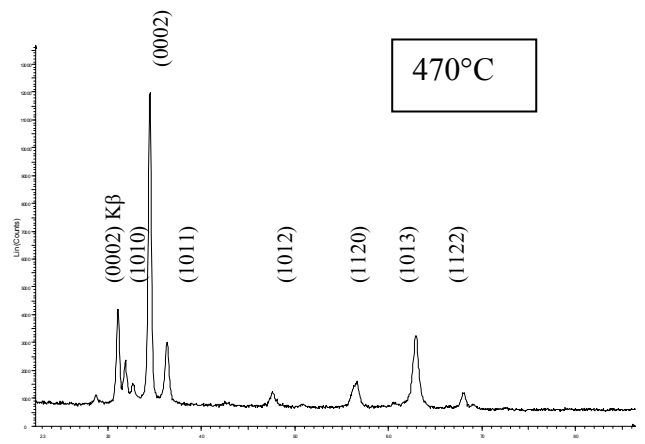
2-Theta-Scale



2-Theta-Scale



2-Theta-Scale



2-Theta-Scale

Figure (9) : Spectres de diffraction de ZnO en fonction de la température

($C = 0.4 \text{ mole/l}$, $t_{\text{dépôt}} = 10 \text{ min}$)

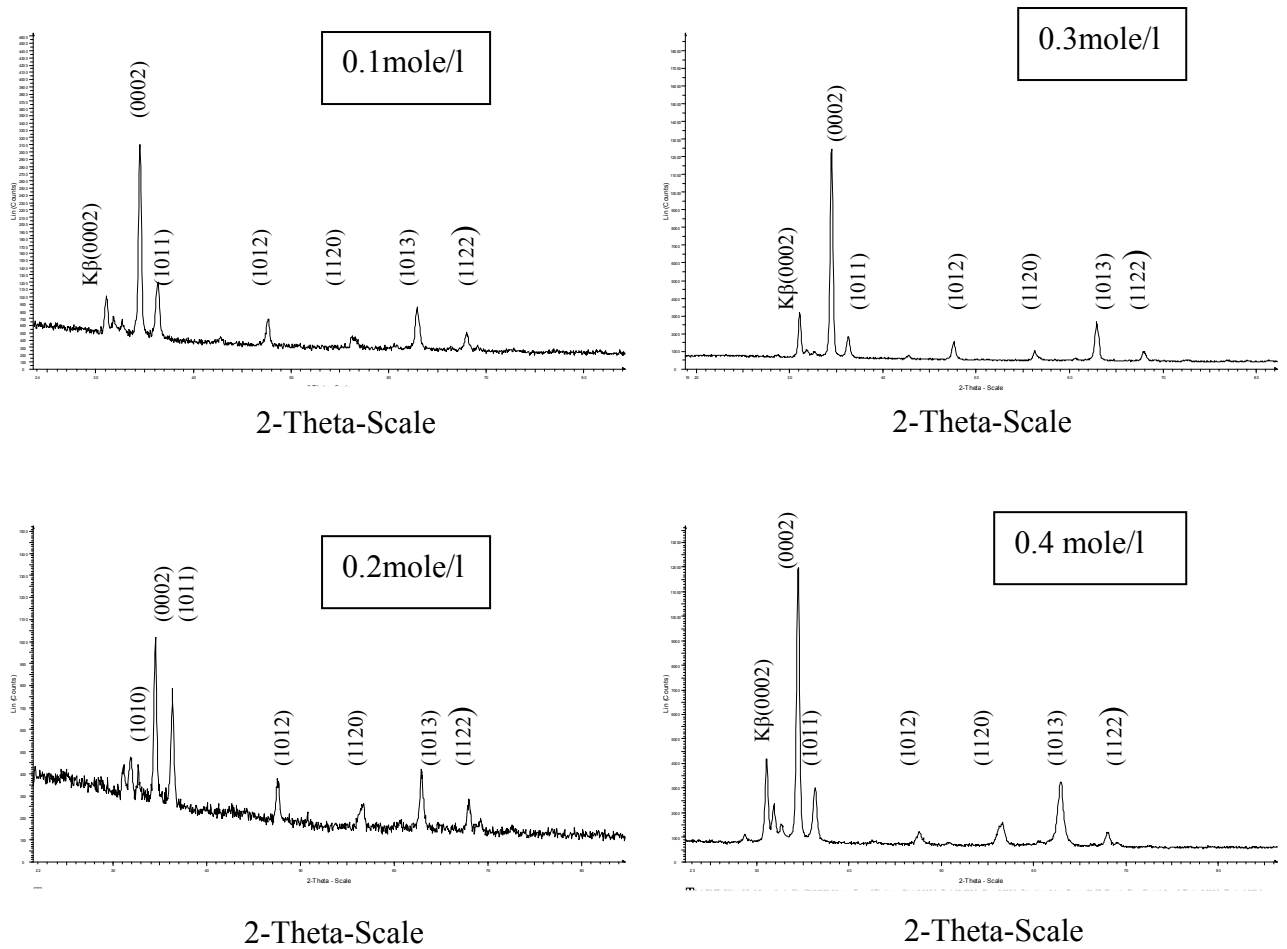


Figure (10) : Spectres de diffraction de ZnO en fonction de la concentration de la Solution ($T_{Sub} = 470\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{dépôt} = 10\text{ min}$)

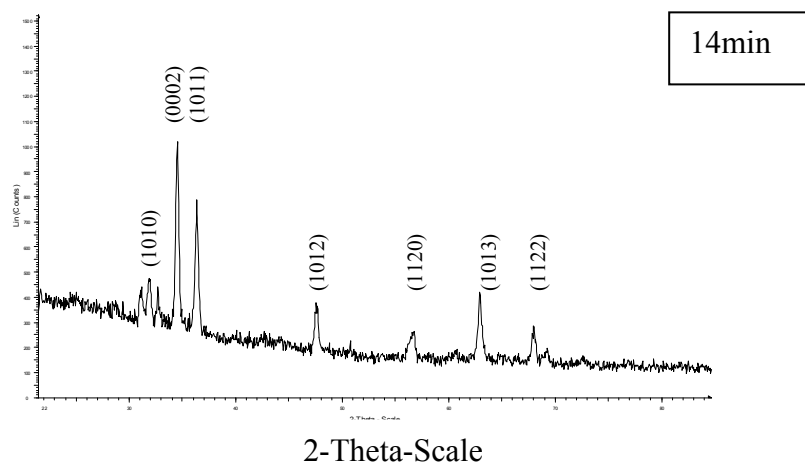
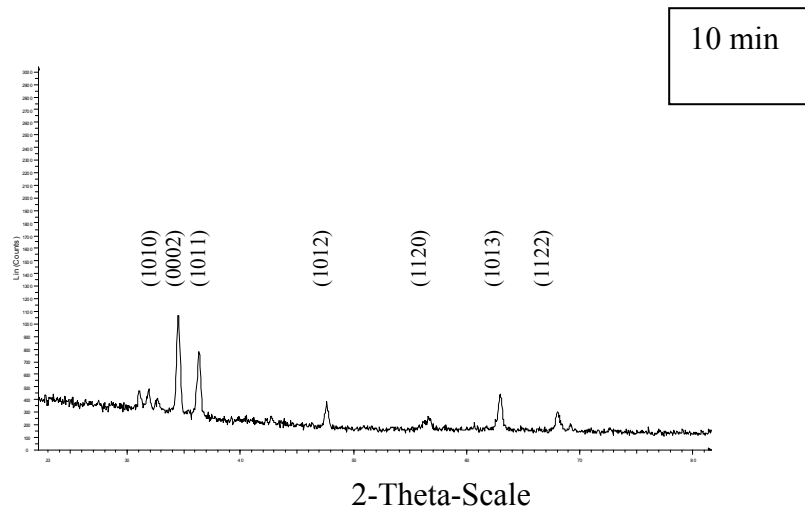
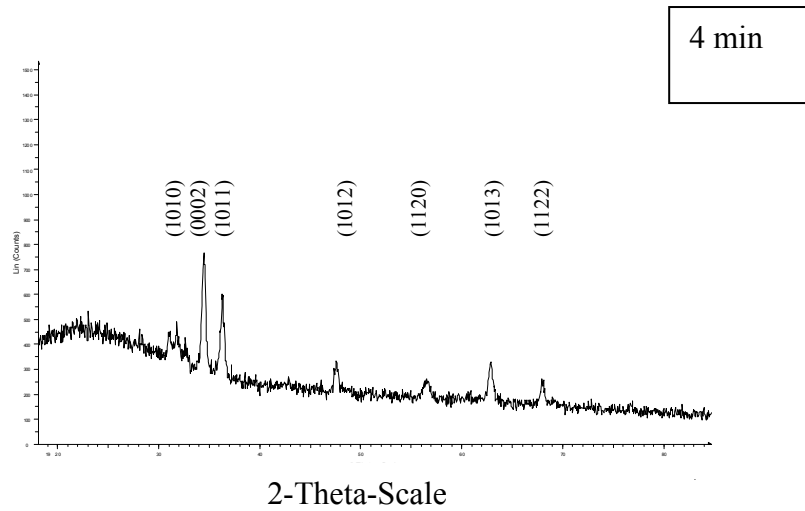


Figure (11) : diagrammes de diffractions X en fonction de la durée de dépôt.
 ($C = 0.2 \text{ mole/l}$, $T = 470 \text{ }^\circ\text{C}$)

III. 1. 4. Taille des grains :

III. 1. 4. 1 Mesure de la taille des grains :

La diffraction des rayons X permet d'avoir un ordre de grandeur de la taille moyenne des grains, qui peut être calculée à partir de la formule de Scherrer :

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta}$$

- Où
- λ = longueur d'onde du rayonnement X utilisé.
 - β = largeur à mi-hauteur.
 - θ_{hkl} = angle de diffraction
 - k = constante adimensionnelle dont la valeur est d'environ 0.9.

En outre, les diagrammes présentent plusieurs pics, la taille moyenne des grains est calculée en considérant la contribution relative de chaque pic (on ne tient compte que des pics les plus intenses).

III. 1. 4. 2 Influence de la température du dépôt :

Les tailles des grains mesurées sur des couches minces à partir des diffractogrammes de rayons X augmentent régulièrement avec la température du substrat (tableau(1), Fig.12). Sur le tableau, on peut remarquer que les tailles des grains calculées par la formule de Scherrer pour chaque raie de diffraction sont très peu différentes entre elles. Cela permet de supposer que le grain est de forme à peu près sphérique. Une valeur moyenne de la taille de grain D_{moy} est calculée à partir des pics les plus intenses.

Température de dépôt (°C)	(10 $\bar{1}$ 0)	(0002)	(10 $\bar{1}$ 1)	(10 $\bar{1}$ 3)	D _{moy} (Å)
350	277.44	282.86	241.62	344.26	286,55
425	287.97	274.59	306.15	355.90	306,15
450	309.09	273.00	260.72	421.43	316,06
470	298.61	259.05	327.32	411.01	324.00

Tableau (1) : Taille des grains pour des films minces de ZnO élaborés à différentes températures de dépôt.

On remarque que la taille moyenne des grains évolue linéairement avec la température du substrat, ce comportement est semblable à celui trouvé dans la littérature [55], où la taille moyenne des grains varie entre 20 nm pour $T_{\text{sub}} = 200\text{ °C}$ et 80 nm pour $T_{\text{sub}} = 450\text{ °C}$.

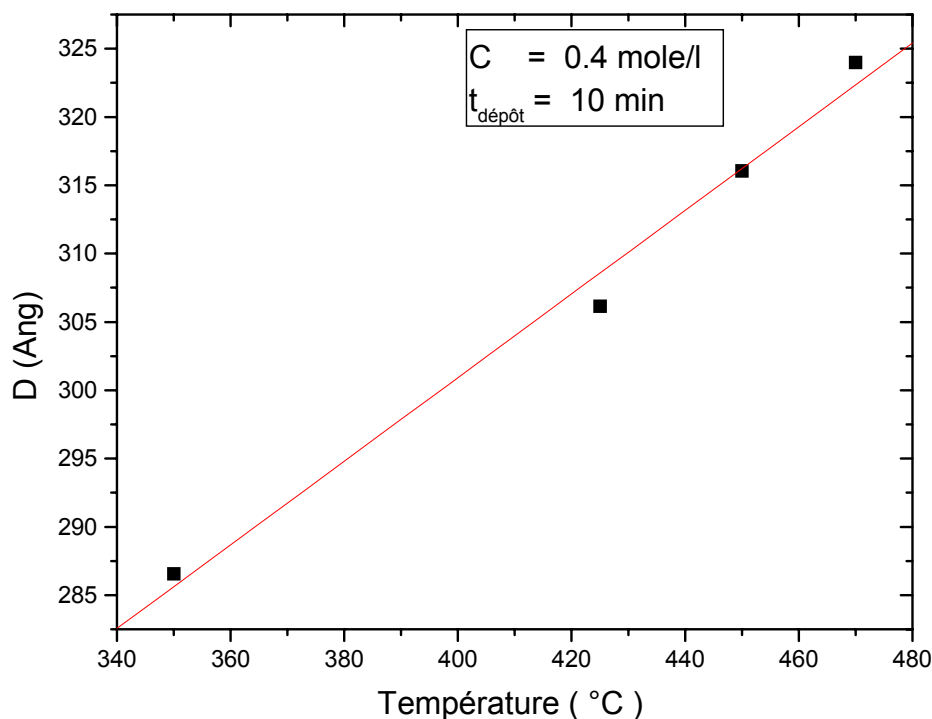


Figure (12) : Evolution de la taille moyenne des grains avec la température du substrat ($C = 0.4\text{ mole/l}$, $t_{\text{dépôt}} = 10\text{ min}$) .

III. 3. 2 Influence de la concentration de la solution :

La figure (13) et le tableau (2) montrent la variation de la taille moyenne des grains avec la concentration molaire de la solution pour des couches élaborées à une température du substrat ($T_{\text{sub}} = 470 \text{ °C}$) et un temps du dépôt ($t_{\text{dép}} = 10 \text{ min}$). A noter que la taille des grains évolue linéairement avec la concentration.

Concentration de la solution (mole/l)	(10 $\bar{1}$ 0)	(0002)	(10 $\bar{1}$ 1)	(20 $\bar{2}$ 0)	$D_{\text{moy}}(\text{Å})$
0.1	244.03	277.75	250.21	303.88	263,97
0.2	284.30	273.79	295.13	516.58	284,44
0.3	272.59	282.63	295.33	393.32	310,97
0.4	298.61	259.05	327.32	411.01	324.00

Tableau (2) : Taille des grains pour des films minces de ZnO élaborés à différentes concentrations.

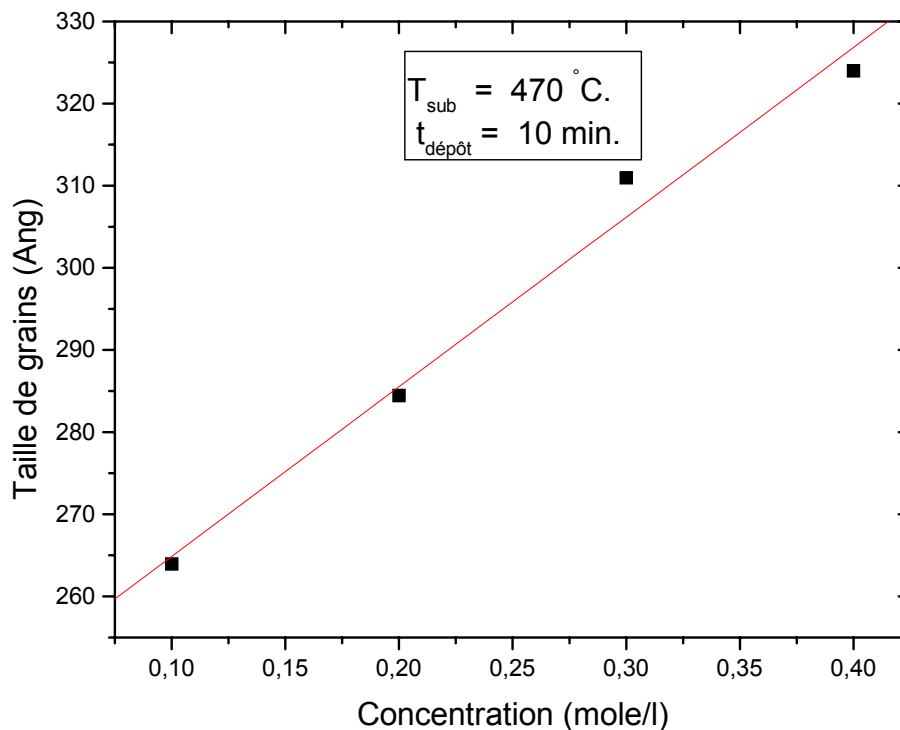


Figure (13) : Evolution de la taille moyenne des grains avec la concentration de la solution ($T_{\text{sub}} = 470 \text{ °C}$, $t_{\text{dépôt}} = 10 \text{ min}$) .

III. 3. 3 Influence du recuit :

Lorsqu'on effectue un recuit sous atmosphère d'azote (à 500 °C, pendant 30 min.) sur un échantillon cristallisé, élaboré dans les conditions ($T_{\text{sub}} = 470$ °C, $C = 0.4$ mole/l, $t = 10$ min), on constate une évolution de l'allure des spectres (fig. (14)). Ce qui se traduit par l'apparition de raies de diffraction plus fines. Concernant la taille de grains, le tableau (3) présente les tailles des grains mesurées pour chaque pic dans les deux spectres avec et sans recuit.

Echantillon	(10 $\bar{1}$ 0)	(0002)	(10 $\bar{1}$ 1)	(11 $\bar{1}$ 0)	$D_{\text{moy}}(\text{Å})$
Sans recuit	342.55	273.00	260.72	400.37	316.09
Avec recuit	370.31	321.21	328.45	400.43	355.10

Tableau (3) : effet du recuit sur la taille des grains.

La taille moyenne des grains est faiblement augmentée lors du recuit. En effet, l'augmentation relative de la taille des grains est d'environ 15 %.

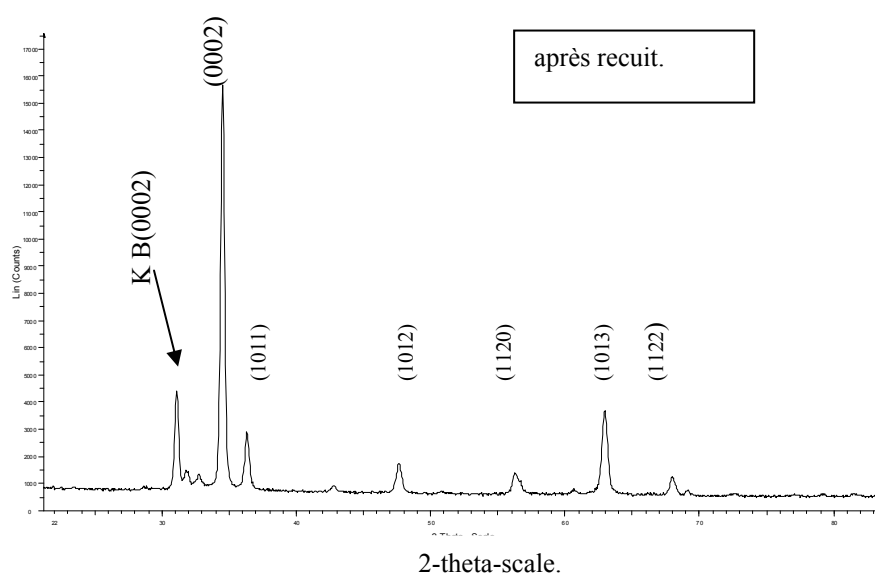
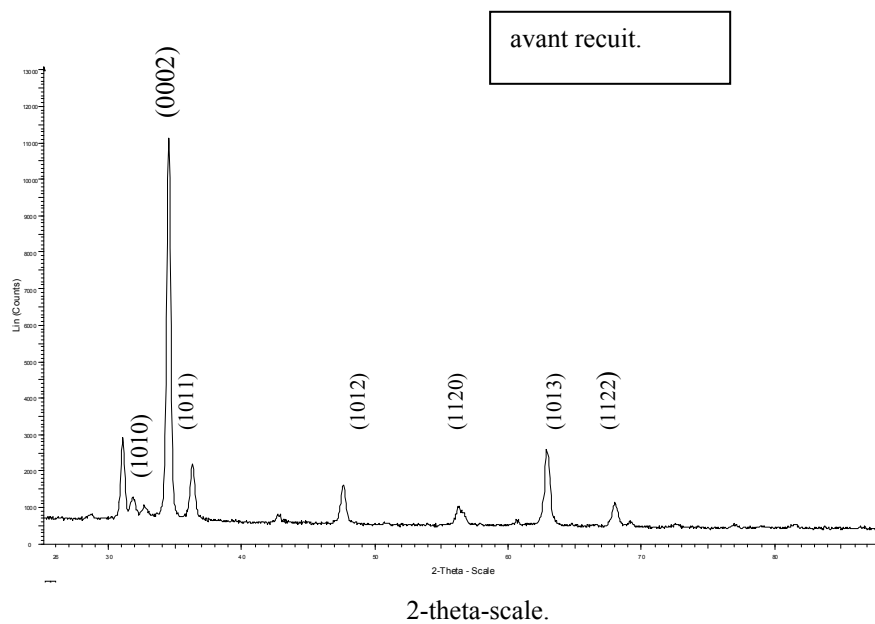


Figure (14) : Influence du recuit sur la diffraction des rayons X
($T_{\text{sub}} = 370 \text{ }^\circ\text{C}$, $C = 0.4 \text{ mole/l}$, $t_{\text{dépôt}} = 10 \text{ min.}$).

III. 2. Mesure de l'épaisseur :

La caractéristique essentielle d'une couche mince étant sa faible épaisseur, il paraît légitime de préciser celle-ci en premier lieu. Ce constat est d'autant plus vrai que les couches sont très minces, et cela va permettre de mettre en évidence le rôle particulier que joue la surface de l'échantillon par rapport à son volume. Ainsi que nous le verrons ultérieurement, les propriétés physiques d'une couche mince d'oxyde transparent et conducteur ZnO, et tout particulièrement la conductivité électrique, sont très fortement dépendantes de l'épaisseur. Il importera donc de connaître celle-ci avec la plus grande précision possible. En fait, la notion d'épaisseur d'une couche mince n'est pas simple. En effet, lorsqu'une couche est tellement mince qu'elle n'est plus continue, on conçoit aisément que la notion d'épaisseur puisse être très ambiguë.

Pour cette mesure, et en raison de la bonne transparence de nos films, la méthode interférométrique en lumière blanche semble être la plus précise et la mieux adaptée pour les couches minces. Elle consiste à étudier les oscillations de la courbe représentant le spectre de transmission, qui sont le résultat d'une interférence entre deux ondes, celle (I1) réfléchie par l'interface air / couche mince et celle (I2) réfléchie par l'interface couche mince / substrat.

En effet, lorsqu'un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde λ , est réfléchi sur une surface plane recouverte d'une couche d'épaisseur (d) et d'indice de réfraction (n), il se crée un déphasage entre le rayon (1) réfléchi par l'interface (I1) et celui (2) réfléchi par (I2), (fig. (15)).

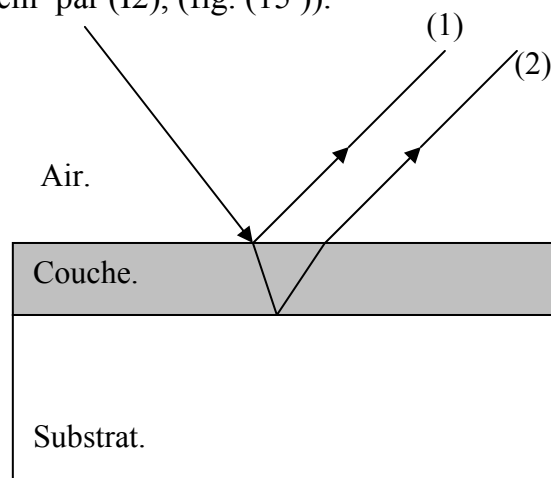


Figure (15) : méthode optique de détermination de l'épaisseur d'une couche mince transparente.

Ce déphasage, et donc la longueur d'onde du rayonnement résultant de l'interférence entre les rayons (1) et (2), va dépendre de l'épaisseur (d) que l'on veut déterminer et de l'indice optique du ZnO. La détermination de l'épaisseur a été effectuée par cette méthode optique en utilisant la relation (11) [voir chap 4].

III. 3. Influence des paramètres de dépôt sur l'épaisseur :

III. 3. 1 Influence de la température du substrat :

La figure (16) montre comment évolue l'épaisseur des films de ZnO en fonction de la température du substrat. Cette courbe est obtenue pour des échantillons déposés dans les mêmes conditions de concentration ($C = 0.4$ mole/l) et de temps de dépôt ($t_{\text{dépôt}}=10$ min). on constate une augmentation linéaire de l'épaisseur avec la température. Cette dernière est souvent observée par d'autres chercheurs [43]

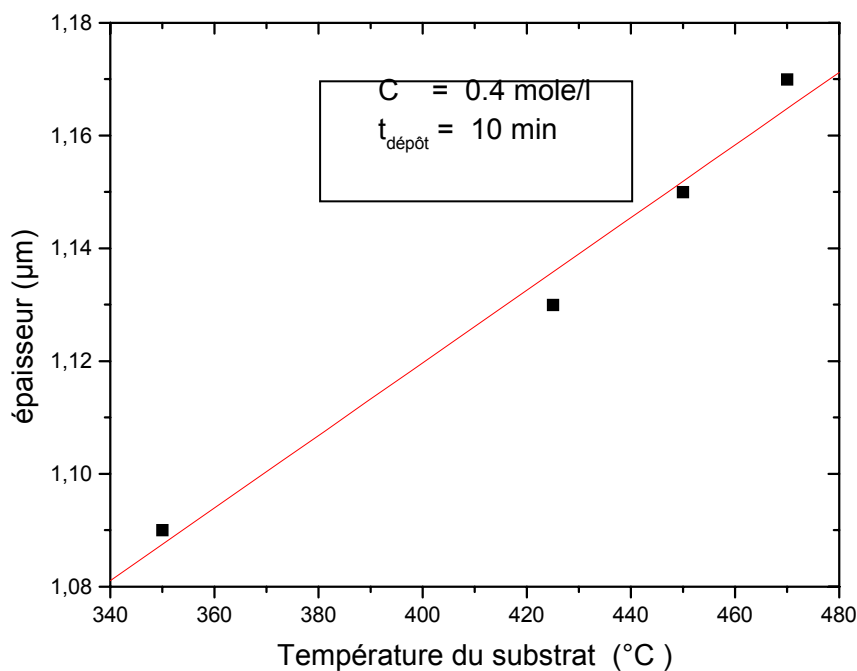


Figure (16) : évolution de l'épaisseur avec la température du substrat.

III. 3. 2 Influence de la concentration :

L'évolution de l'épaisseur des films de ZnO en fonction de la concentration est représentée sur la figure (17). Dans cette figure les échantillons sont déposés sous les mêmes conditions de température et de temps. Cette variation est linéaire. Ce résultat a déjà été reporté précédemment [44] mais pour des concentrations inférieures à 0.25 mole/l

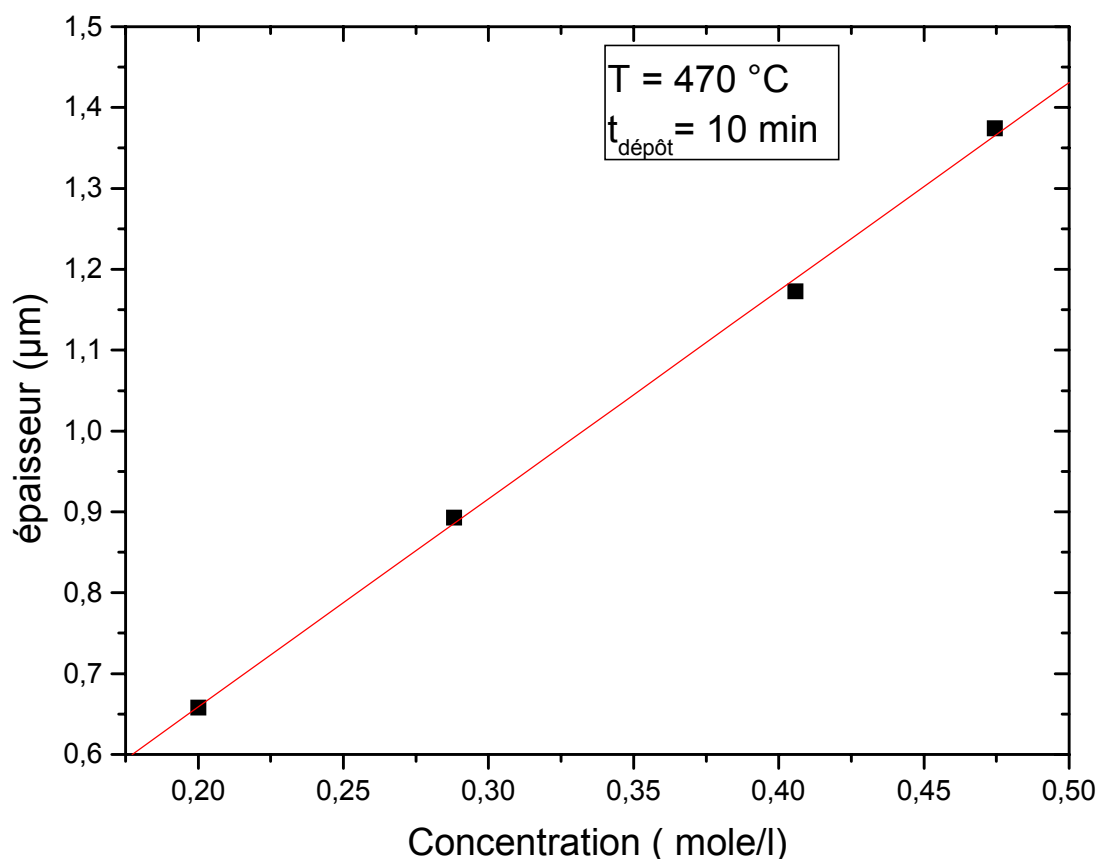


Figure (17) : évolution de l'épaisseur avec la concentration .

III. 3. 3 Effet de la durée du dépôt :

Sur la figure (18) nous avons représenté la variation de l'épaisseur en fonction de temps de dépôt ($t_{\text{dépôt}}$). On remarque une dépendance proportionnelle entre ces deux paramètres ce qui est déjà reporté par d'autres études [43,50]. Seule la valeur de la

penne diffère .Cela est dûe aux différences entre les dispositifs de dépôt utilisés par chaque équipe.

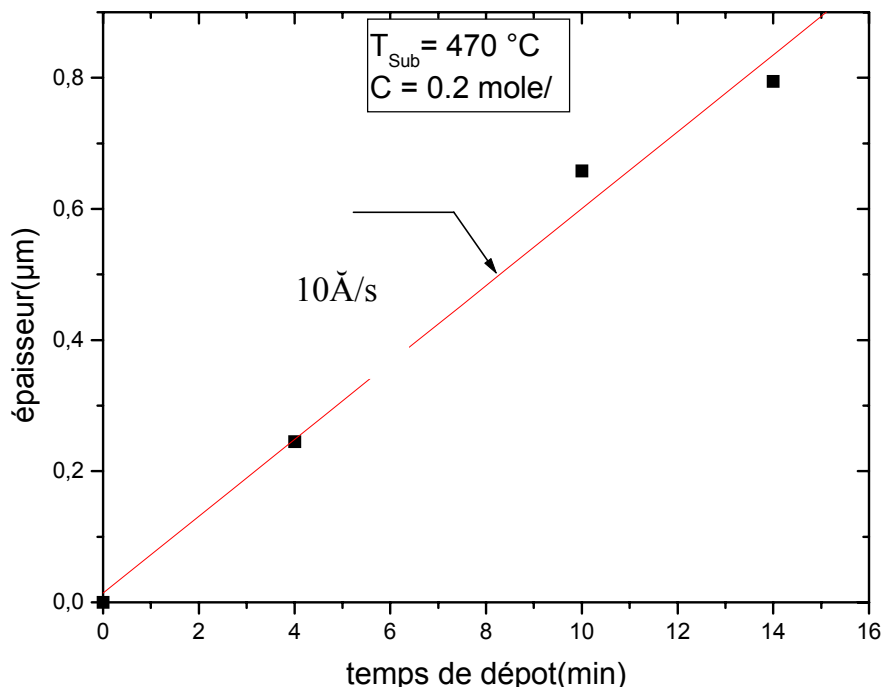


Figure (18) : évolution de l'épaisseur avec la durée de dépôt.

La valeur de la pente signifie un paramètre très important pour une technique de dépôt : c'est la vitesse de dépôt. Il a été montré, au cours de ce travail que la méthode de pulvérisation par Spray permet d'obtenir des films minces de ZnO à des vitesses de dépôt relativement grandes de l'ordre de 10 Å / sec .

Conclusion du chapitre III :

Nous avons effectué une caractérisation structurale de nos couches minces de ZnO, en utilisant la diffraction des rayons X en incidence rasante. Nous avons trouvé que les dépôts sont de nature polycristalline avec une orientation préférentielle selon l'axe (0002). Les tailles moyennes des grains varient de 250 à 360 Å pour des couches dont l'épaisseur est comprise entre 0.6 et 1.2 μm ; le recuit sous azote se traduit par une augmentation de la taille des grains de l'ordre de 15 %, ainsi que par une meilleure cristallisation du dépôt.

CHAPITRE IV

**CARACTERISATION
OPTIQUE**

IV. CARACTERISATION OPTIQUE

L'importance des application industrielle de l'oxyde de zinc est étroitement liée aux propriétés optiques de ce matériau. Afin de tester leur qualité optique, nous avons effectué une étude systématique de la dispersion de leur indice de réfraction (n) et du coefficient d'extinction (k) en fonction de la longueur d'onde (λ) de la lumière. Cette étude nous a permis de contrôler à la fois le procédé de fabrication de l'oxyde de zinc en couches minces et d'en déduire ces paramètres optiques.

L'étude de la courbe de transmission en fonction de la longueur d'onde peut permettre de définir ces paramètres optiques et, par conséquent, de déterminer l'énergie de gap E_g .

Dans ce chapitre, un développement théorique des notions optiques, basées sur les expressions de la transmission T et de la réflexion R est rappelé, suivi des résultats optiques concernant les films minces d'oxyde de zinc élaborés par la technique spray.

IV.1 RAPPELS THEORIQUES

IV.1.1 Indice de réfraction et coefficient d'absorption :

L'équation de propagation d'une onde dans un matériau homogène, isotrope et linéaire en terme de champ électrique lorsque la densité de charge $\rho = 0$ est donné par :

$$\Delta \vec{E} - \mu_0 \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} - \mu_0 \varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad \dots\dots\dots (1)$$

- Avec
- σ : conductivité électrique.
 - μ_0 : perméabilité magnétique du vide.
 - ε : Constante diélectrique relative.

- ε_0 : Constante diélectrique du vide.

Sa solution peut prendre la forme d'une onde plane monochromatique :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp\left(i\left(\vec{k}\vec{r} - \omega t\right)\right) \dots\dots\dots (2)$$

Où \vec{k} est le vecteur d'onde et \vec{r} le vecteur position. En reportant (2) dans (1) on obtient :

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon - i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}}$$

On peut définir le constant diélectrique complexe du matériau comme étant la quantité

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon - i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} = \varepsilon_1 - i \varepsilon_2$$

Par conséquent, l'indice de réfraction complexe du matériau peut se définir comme

suit :
$$\eta = n - ik = \sqrt{\hat{\varepsilon}}$$

Ce qui donne :
$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2$$

$$\varepsilon_2 = 2nk$$

n et k étant respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction. Le coefficient d'absorption α , défini par le taux d'énergie dissipée par unité de longueur, est relié à k par :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \dots\dots\dots (3)$$

L'absorption optique dans un matériau semiconducteur peut se traduire par des transitions électroniques dans les états énergétiques étendus (bande de valence et bande de conduction) et les états localisés. Pour cela, le coefficient d'absorption optique peut donner des informations sur les densités d'états correspondantes.

IV. 1. 2 Réflexion et transmission optiques :

Considérons une couche mince homogène à faces parallèles, d'épaisseur (d) et d'indice de réfraction complexe $\eta = n_1 - i k_1$, déposée sur un substrat épais d'indice complexe $n_s - i k_s$ (Fig. 19), R étant le coefficient de réflexion de la face supérieure de la couche et T le coefficient de transmission à travers le film et le substrat.

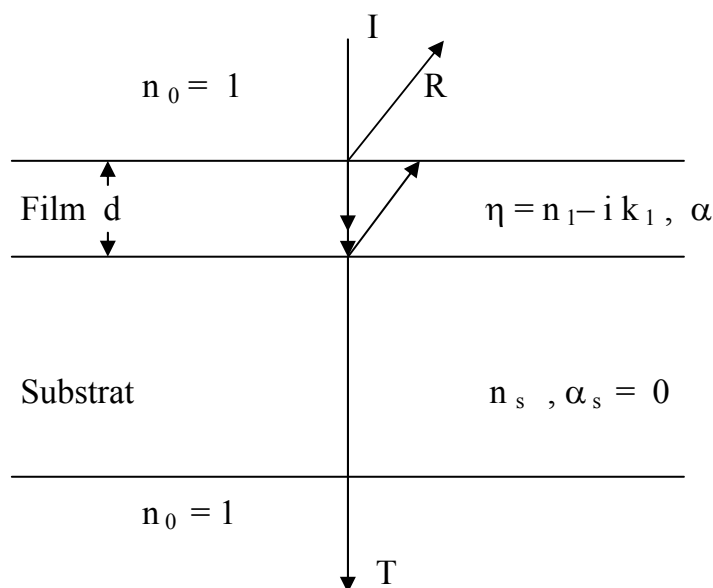


Figure (19) : Schéma illustratif de la transmission et de la réflexion d'une couche mince homogène à faces parallèles.

Dans ce cas, les expressions de la transmission et de la réflexion optiques établies par Heavens [56], sont données par les relations :

$$R = \frac{(g_0^2 + h_0^2) \exp(\alpha d) + (g_1^2 + h_1^2) \exp(-\alpha d) + A \cos(2\delta) + B \sin(2\delta)}{\exp(\alpha d) + (g_0^2 + h_0^2)(g_1^2 + h_1^2) \exp(-\alpha d) + C \cos(2\delta) + D \sin(2\delta)} \dots (4)$$

$$T = \frac{n_s}{n_0} \frac{((1+g_0)^2 + h_0^2)((1+g_1)^2 + h_1^2)}{\exp(\alpha d) + (g_0^2 + h_0^2)(g_1^2 + h_1^2) \exp(-\alpha d) + C \cos(2\delta) + D \sin(2\delta)} \dots (5)$$

Avec :

$$g_0 = \frac{n_0^2 - n_1^2 - k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2}$$

$$h_0 = \frac{2 n_0 k_1}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2}$$

$$g_1 = \frac{n_1^2 - n_s^2 + k_1^2 - k_s^2}{(n_1 + n_s)^2 (k_1 + k_s)^2}$$

$$h_1 = \frac{2(n_1 k_s - n_s k_1)}{(n_1 + n_s)^2 (k_1 + k_s)^2}$$

$$A = 2(g_0 g_1 + h_0 h_1)$$

$$B = 2(g_0 h_1 - g_1 h_0)$$

$$C = 2(g_0 g_1 - h_0 h_1)$$

$$D = 2(g_0 h_1 + g_1 h_0)$$

$$\alpha = \frac{4\pi k_1}{\lambda}$$

$$\delta = \frac{2\pi n_1 d}{\lambda}$$

En incidence normale, ces expressions de R et de T sont des fonctions complexes de n et de k , ce qui nécessite des simplifications suivant que la couche

mince soit transparente ou absorbante selon les différentes zones en longueur d'onde des spectres optiques de R et de T .

IV .1. 2. 1 Couche mince transparente (zone de transparence) :

Dans cette zone, l'absorption est pratiquement nulle ($\alpha = 0$, $k_1 = 0$), le substrat étant transparent ($k_s = 0$), on a donc :

$$h_0 = h_1 = 0 \quad g_0 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \quad g_1 = \frac{n_1 - n_s}{n_1 + n_s}$$

$$A = C = 2 \left(\frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \right) \left(\frac{n_1 - n_s}{n_1 + n_s} \right) \quad B = D = 0$$

Les relations (4) et (5) se réduisent à :

$$R = \frac{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_s^2) - 4n_0n_1^2n_s + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_s^2)\cos(2\delta)}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_s^2) + 4n_0n_1^2n_s + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_s^2)\cos(2\delta)} \quad (6)$$

$$T = \frac{8n_0n_1^2n_s}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_s^2) + 4n_0n_1^2n_s + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_s^2)\cos(2\delta)} \quad (7)$$

On remarque dans ces expressions la présence du terme $\cos(2\delta)$, dû aux réflexions multiples au niveau des faces air/ film et film / substrat. Ce qui produit des interférences caractérisées par des minima de transmission auxquels correspondent des maxima de réflexion et vis-versa ($\cos(2\delta) = \pm 1$) [voir (Fig.20), dans les courbes de R et de T en fonction de la longueurs d'onde. Ces considérations rendent les

expressions de R et de T plus simples, et permettent facilement le calcul des caractéristiques optiques du film étudié. En plus, étant donné que l'indice de réfraction de nos couches est supérieur à celui du substrat n_s et de l'air n_0 ($n_0 < n_s < n_1$). Dans toute la zone de transparence, deux cas importants sont à distinguer :

- $\cos(2\delta) = -1$:

La réflexion est maximale et la transmission minimale; les relations (6) et (7) deviennent :

$$R_{\max} = \left(\frac{n_1^2 - n_0 n_s}{n_1^2 + n_0 n_s} \right)^2 \dots (8)$$

$$T_{\min} = \frac{4 n_0 n_1^2 n_s}{(n_1^2 + n_0 n_s)^2} \dots (9)$$

On peut déduire $n_1(\lambda_{\max})$ à partir de (8)

$$n_1(\lambda_{\max}) = \sqrt{n_0 n_s \frac{1 + \sqrt{R_{\max}}}{1 - \sqrt{R_{\max}}}} \dots (10)$$

Ayant $n_1(\lambda_{\max})$ à ces extremums, la valeur de l'épaisseur d de la couche peut être calculée. En effet pour deux maxima de réflexion successifs on aura :

$$2\delta = (2p+1)\pi \Rightarrow \begin{cases} \frac{4\pi n_1 (\lambda_{\max}^p) d}{\lambda_{\max}^p} = (2p+1)\pi \\ \frac{4\pi n_1 (\lambda_{\max}^{p+1}) d}{\lambda_{\max}^{p+1}} = (2(p+1)+1)\pi \end{cases}$$

Ce qui donne :

$$d = \frac{1}{2} \frac{\lambda_{\max}^p \lambda_{\max}^{p+1}}{\lambda_{\max}^p n_1 (\lambda_{\max}^{p+1}) - \lambda_{\max}^{p+1} n_1 (\lambda_{\max}^p)} \dots\dots\dots (11)$$

- $\cos(2\delta) = +1$:

La réflexion est minimale et la transmission maximale; les relations (6), (7) deviennent :

$$R_{\min} = \left(\frac{n_s - n_0}{n_s + n_0} \right)^2 \dots\dots (12)$$

$$T_{\max} = \frac{4 n_s n_0}{(n_s + n_0)^2} \dots\dots\dots (13)$$

D'où

$$n_s = n_0 \frac{1 + \sqrt{R_{\min}}}{1 - \sqrt{R_{\min}}} \dots\dots\dots (14)$$

Les différentes relations (12-14) permettent d'atteindre les constantes optiques dans la région de transparence (visible et proche infra-rouge).

IV. 1. 2. 2 Couche mince absorbante :

- **Zone de moyenne absorption :**

Dans cette zone, l'absorption est non nulle ($\alpha \neq 0$), et dans les spectres de transmission et de réflexion optiques d'un échantillon typique de ZnO, cette zone est encore marquée par les oscillations dues aux phénomènes d'interférence, mais avec un amortissement dû à l'absorption. Dans ce cas, la transmission est relativement élevée, et la réflexion est faible.

Le calcul des paramètres optiques $n_1(\lambda)$ et $k_1(\lambda)$ se fait à l'aide des relations (4) et (5) avec les approximations : $K_1 \ll n_1$ et $K_1 \ll 1$

- **Zone de forte absorption :**

Dans cette région les photons absorbés induisent des transitions électroniques entre les états énergétiques de la bande de valence et celle de conduction. Ce type d'absorption n'est possible que lorsque l'énergie des photons de la lumière incidente ($h\nu$) est supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite E_g (gap optique) du semiconducteur. Ces transitions peuvent avoir lieu aussi bien dans la région infrarouge (I-R) du spectre que dans celle du visible (VIS.), selon la valeur du gap du semiconducteur considéré.

Dans un intervalle de longueurs d'onde très réduit, situé au voisinage de la longueur λ_g du gap, les phénomènes d'interférence sont ignorés et la transmission s'atténue brusquement. Cet intervalle ($\lambda < \lambda_g$) est appelé front d'absorption moyen, ou seuil d'absorption fondamentale, au-delà duquel la transmission devient pratiquement nulle. C'est la zone d'absorption intrinsèque ou fondamentale.

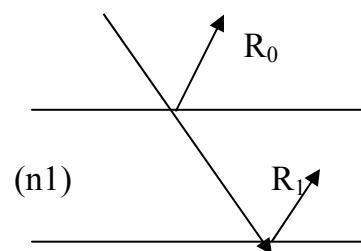
Les expressions de transmission et de réflexion optiques sont encore plus simples, du fait qu'on peut négliger dans les expressions (4) et (5) les termes en cosinus et en sinus devant le facteur dominant $\exp(\alpha d)$, à cause de la disparition des oscillations interférentielles. Dans ce cas, ces relations deviennent :

$$R = \frac{(n_0 - n_1)^2 + k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2} \dots \dots (15)$$

$$T = \frac{16 n_0 n_s (n_1^2 + k_1^2) \exp(-\alpha d)}{\left[(n_0 + n_1)^2 + k_1^2 \right] \left[(n_1 + n_s)^2 + (k_1 + k_s)^2 \right]} \dots \dots (16)$$

Sachant que la transmission est donnée par :

$$T = (1 - R_0^2)(1 - R_1^2) \exp(-\alpha d)$$



La relation (16) se simplifie encore et devient :

$$T = (1 - R)^2 \exp(-\alpha d) \dots \dots (17)$$

Par conséquent, et en utilisant la relation (3), on peut déduire le coefficient d'extinction comme suit :

$$k_1 = \frac{\lambda}{4 \pi d} \ln \left(\frac{(1 - R)^2}{T} \right) \dots \dots (18)$$

La relation (15) peut être réécrite sous la forme :

$$1 - R = \frac{4 n_0 n_1}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2} \dots \dots (19)$$

On en déduit :

$$n_1 = \frac{n_0 + \sqrt{n_0^2 - \left(\frac{1-R}{1+R}\right)^2 (n_0^2 + k_1^2)}}{\frac{1-R}{1+R}} \dots\dots (20)$$

Ces deux dernières relations permettent la détermination des couples (n_1, k_1) correspondant à la région de forte absorption jusqu'au front d'absorption moyen.

Dans cette zone, la connaissance du coefficient d'absorption α (relations (18) et (3)) permet d'atteindre la valeur de l'énergie du gap E_g du semiconducteur dans le cas des transitions directes permises, et ceci à partir de la relation :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \dots\dots (21)$$

Où A est une constante.

IV .2 PARTIE EXPERIMENTALE

IV .2.1 Conditions expérimentales des mesures optiques :

Les mesures de transmission et de réflexion ont été faites de manière systématique sur toutes les couches d'oxyde de zinc, déposées sur des substrats en verre d'épaisseur 3 mm, au moyen d'un spectrophotomètre «CARY 500» équipé d'une sphère intégrante.

Ces mesures ont été effectuées en incidence normale du côté de la couche, et à la température ambiante. Nous nous sommes limités au domaine spectral de transparence du substrat s'étendant de 0.25 μm à 2.5 μm .

La dépendance du coefficient de réflexion R (de transmission T) de la longueur d'onde λ est désignée sous le nom de spectre de réflexion (de transmission) respectivement.

IV .2.2 Spectres de réflexion et de transmission :

La figure (20) présente les spectres de réflexion et de transmission typiques d'un film mince de ZnO d'épaisseur ($1\mu\text{m}$). Ces spectres montrent que les couches d'oxyde de zinc sont très transparentes ($T = 90\%$) dans le visible et dans le proche I.R (au dessus de 440 nm). En plus ces spectres révèlent la présence de franges d'interférences qui permettent de supposer les couches comme étant homogènes, avec une faible rugosité de surface. Ceci est dû au fait que le pouvoir de diffusion optique de nos couches est beaucoup plus faible. Il est étroitement lié aux inhomogénéités des couches en surface et en volume (rugosités de surface, phases secondaires, inclusion, joints de grain,...) [57] et dépend donc fortement de la technique de fabrication utilisée.

Ce qui permet d'appliquer, pour le calcul des constantes optiques, les relations générales(4) et (5), à la différence des couches de même épaisseur préparées par la technique sputtering [05].

Nous remarquons aussi sur ces spectres la présence de la zone de forte absorption (au dessous de 370 nm) où la transparence est beaucoup plus faible et l'absorption élevée. Enfin, nous constatons l'existence de la zone d'absorption moyenne entre les deux zones de transparence et de forte absorption, où l'absorption est élevée, avec une transmission relativement élevée. Dans cette zone nous remarquons que pour toutes les couches d'oxyde de zinc, les spectres de transmission correspondants présentent tous un front d'absorption très net situé vers $0.37\mu\text{m} - 0.39\mu\text{m}$.

L'exploitation du spectre de transmission optique $T(\lambda)$ en cette zone permet de déterminer le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ et d'atteindre ainsi la largeur de la bande interdite de l'oxyde de zinc.

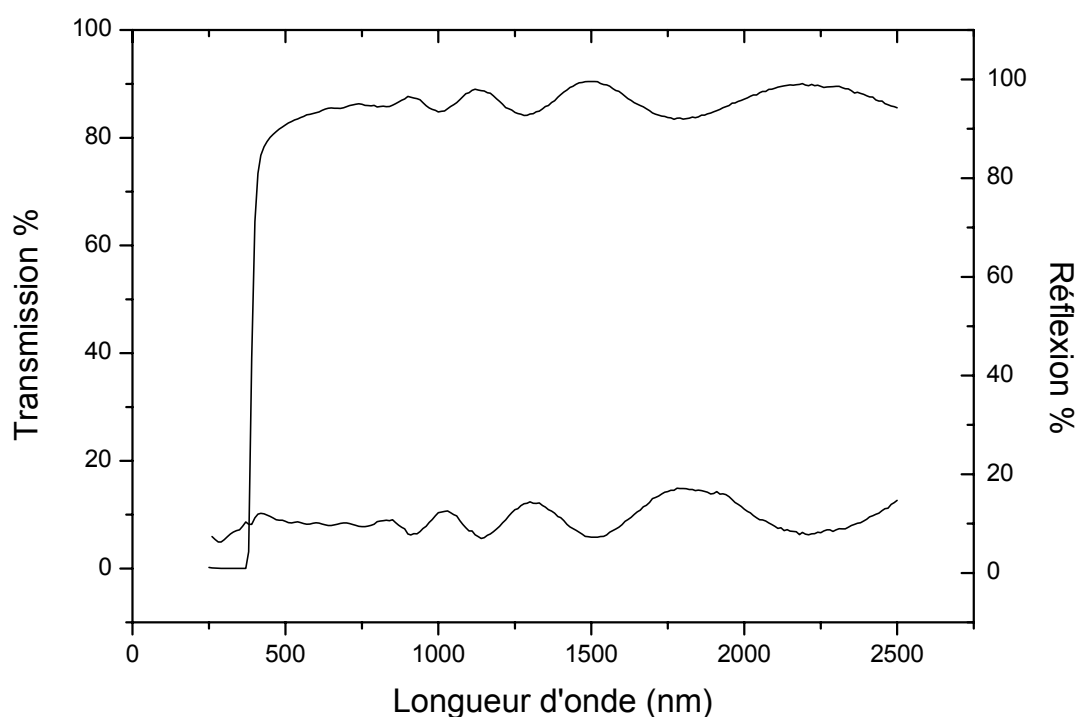


Figure (20) : Spectres de transmission et de réflexion typiques d'un film de ZnO
($T_{\text{sub}} = 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$. $t_{\text{dépôt}} = 10 \text{ nm}$. $C = 0.4 \text{ mole/l}$ $e = 100 \text{ nm}$.)

IV. 2. 3 Influence des paramètres de dépôt sur la transmission :

IV. 2. 3. 1 Influence de la température :

La figure (21), montre des spectres de transmission des couches minces d'oxyde transparent et conducteur ZnO élaborées à différentes températures du substrat, ces couches ayant toutes des épaisseurs comparables ($1\mu\text{m}$). Nous remarquons que la transmission dans le visible est légèrement modifiée avec la température (dans tout les cas $T = 90 - 95 \%$), ce qui est en désaccord avec K.Belghit [47] et S.Major [58], qui ont trouver que la transmission diminue de 80% à 60 % lorsque la température du substrat augmente de $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ à $430 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pour des couches élaborées par la technique spray avec le chlorure du zinc comme précurseur. Par contre ce résultat est en accord avec Arnovich [59] pour des films de ZnO dopé à l'aluminium préparé avec l'acétate de zinc et Bahadur et al. [46] pour des films de ZnO par spray avec le nitrate de zinc.

Sauf que les spectres de ces deux derniers ne présentent pas les oscillations dues aux interférences donc sont moins homogènes par rapport a nos films.

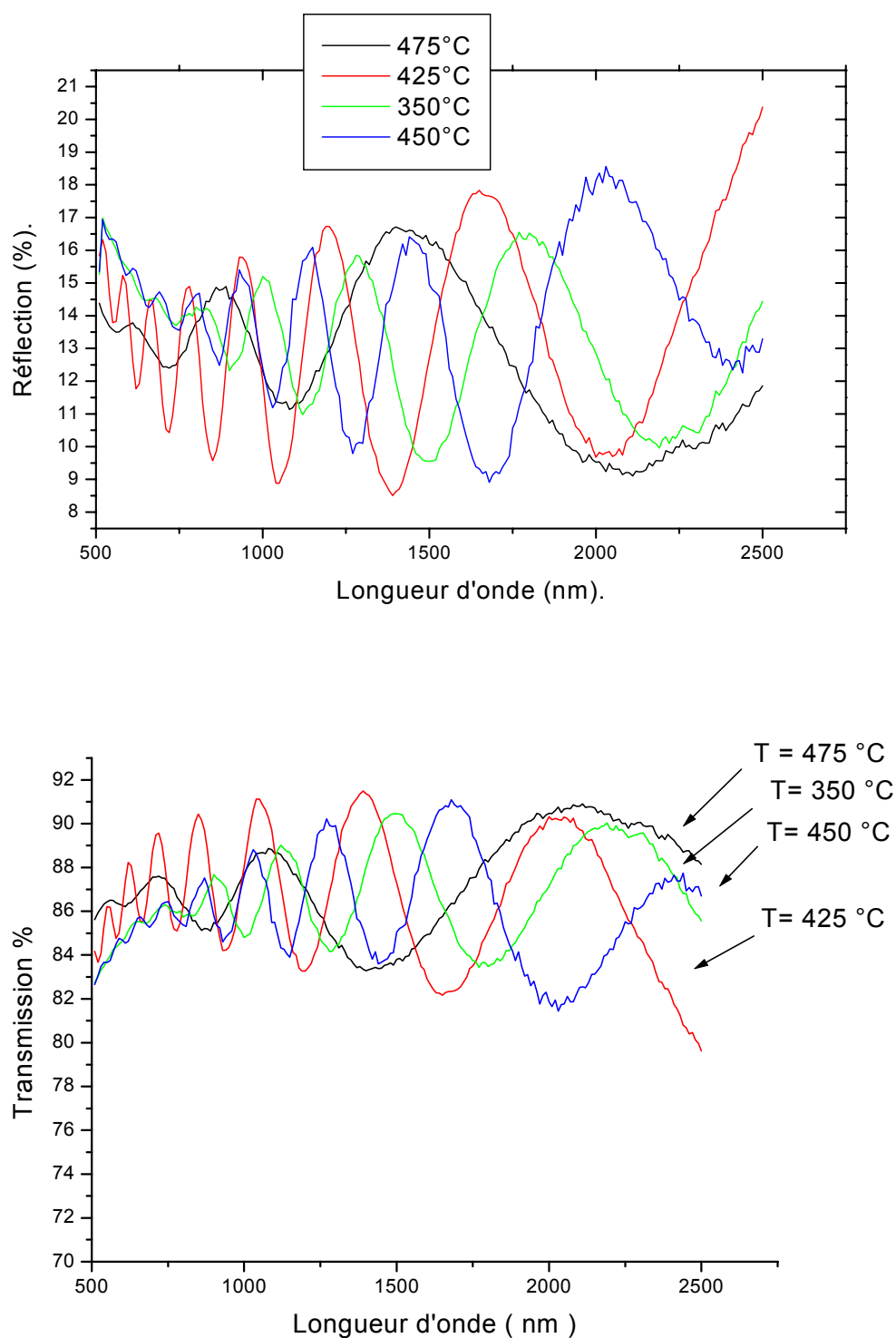
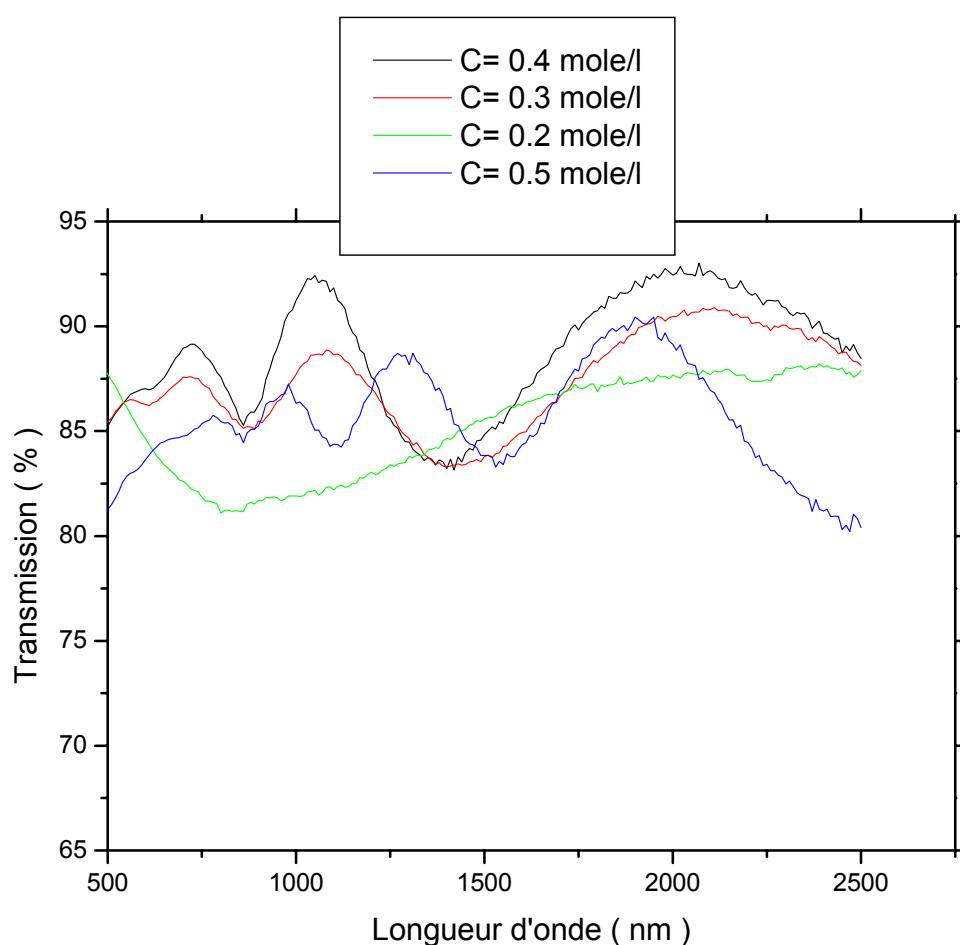


Figure (21) : Effet de la température du substrat sur les spectres de transmission et de réflexion optiques.

IV. 2. 3. 2 Influence de la concentration :

Les figures (22) montrent des spectres de transmission et de réflexion des couches minces d'oxyde transparent et conducteur ZnO élaborées à différentes concentrations de la solution d'acétate. Nous remarquons que la transmission dans le visible est légèrement modifiée avec ce paramètre. Les oscillations dues aux interférences sont importantes pour les concentrations élevées ce qui peut être le résultat d'une plus grande homogénéité



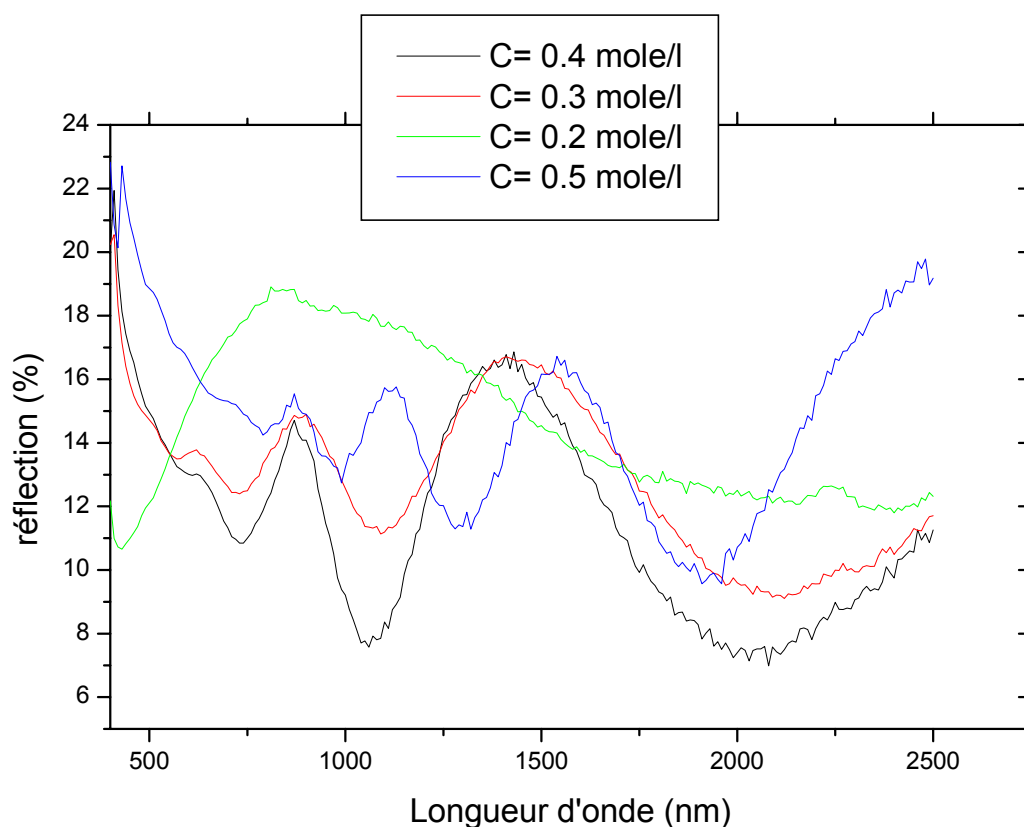


Figure (22) : Effet de la concentration de la solution sur les spectres de transmission et de réflexion optiques.

IV. 2. 3. 3 Influence du recuit :

En général, le but du recuit est d'améliorer et de stabiliser les propriétés des films. Nous avons procédé à un recuit à 500 °C, pendant 30 min, sous azote, afin d'étudier son effet sur les propriétés optiques. En effet, une légère modification de la transmission optique est observée sur la figure (23). On remarque aussi que le spectre présente plus d'oscillations après le recuit. Celui-ci a donc permis d'obtenir une amélioration de l'état de surface.

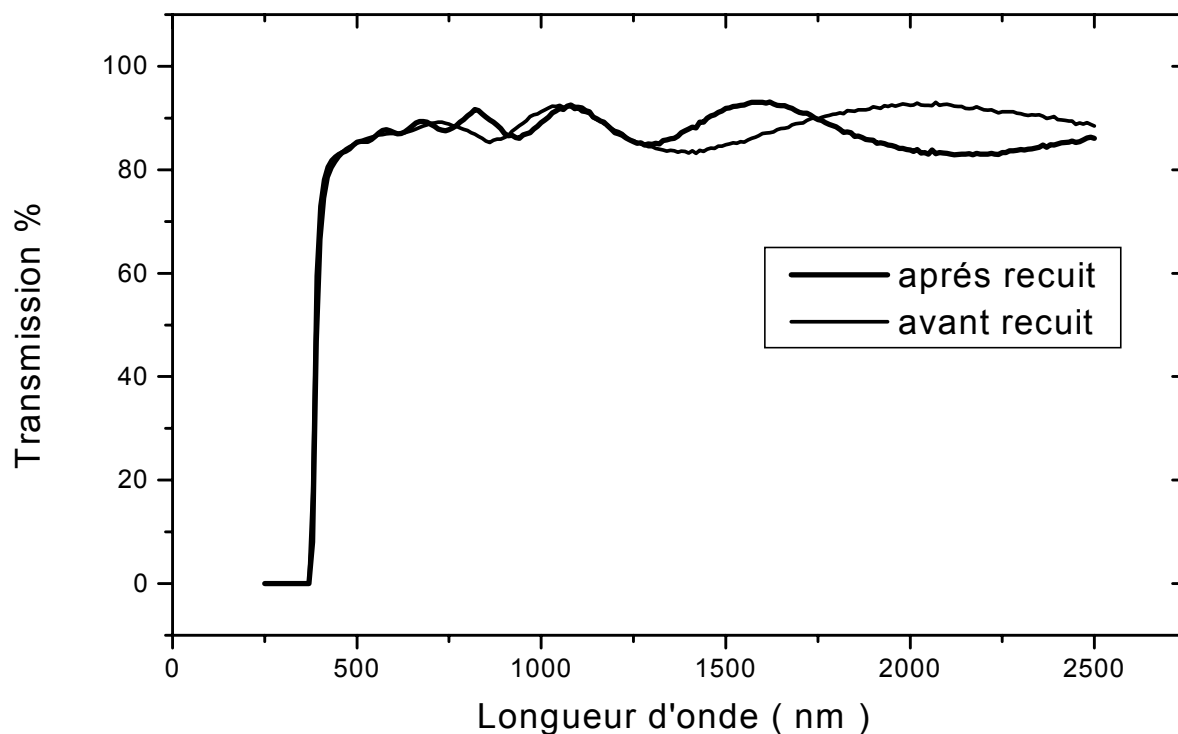


Figure (23) : Effet du recuit sur la transmission optique d'une couche mince d'oxyde de zinc.

IV. 2. 4 Indice de réfraction et coefficient d'absorption :

Les figures (24 - 25) représentent la variation de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k dans l'intervalle des longueurs d'onde λ allant de $0.25 \mu\text{m}$ à $2.5 \mu\text{m}$. L'indice de réfraction varie entre 1.66 et 1.86 dans le visible et le proche infra-rouge. Le coefficient d'absorption, calculé à partir de la relation (3), est représenté sur la figure (26)

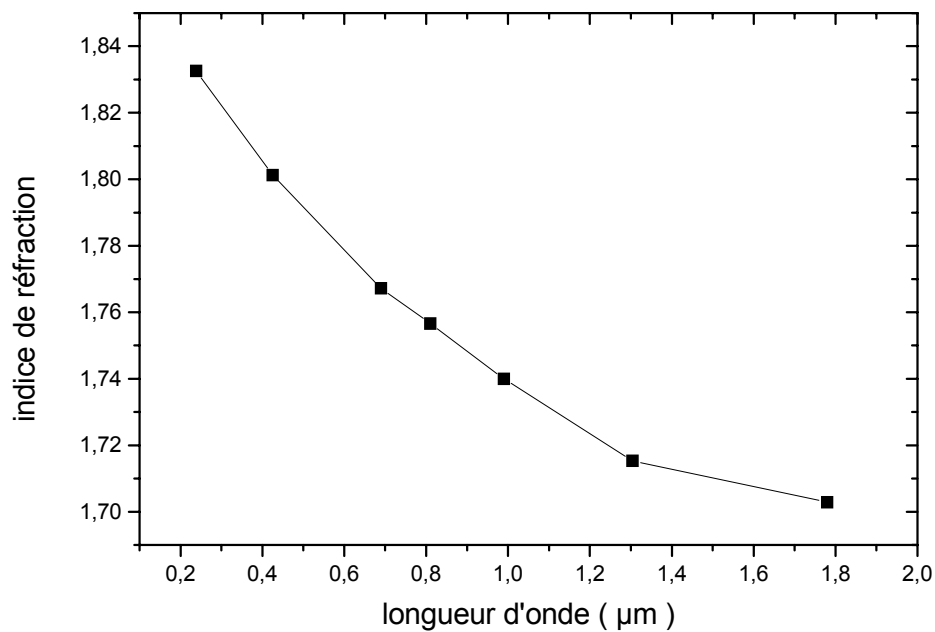


Figure (24) : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde.

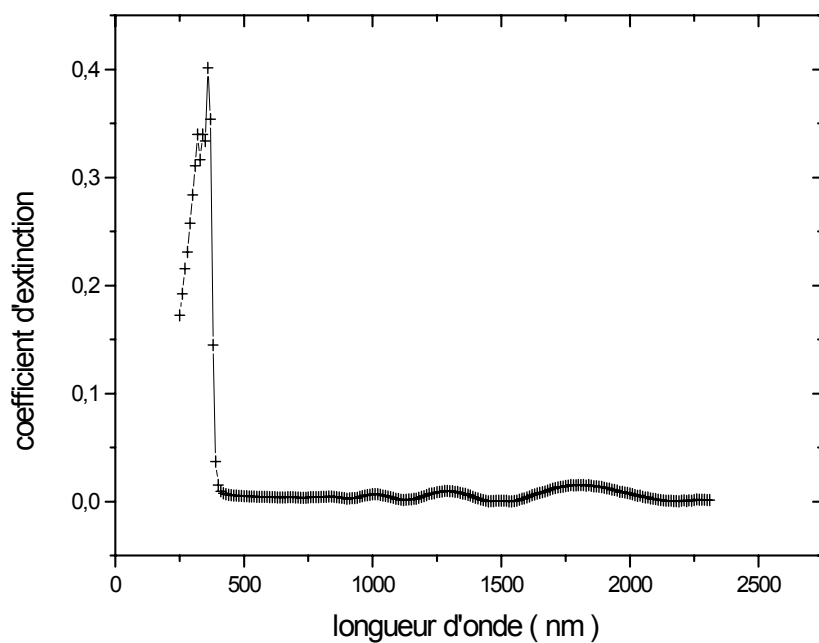


Figure (25) : Variation du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde.

Les grandes valeurs de k , dans la région d'absorption fondamentale (faibles longueurs d'ondes), sont dues à l'absorption intrinsèque pour des énergies supérieures au gap. Dans le visible et le proche I-R, la faible valeur de k implique que les couches sont transparentes [21].

Les différences observées dans nos résultats et celui de [44], peuvent être attribuées essentiellement au fait que les conditions de préparation sont différentes.

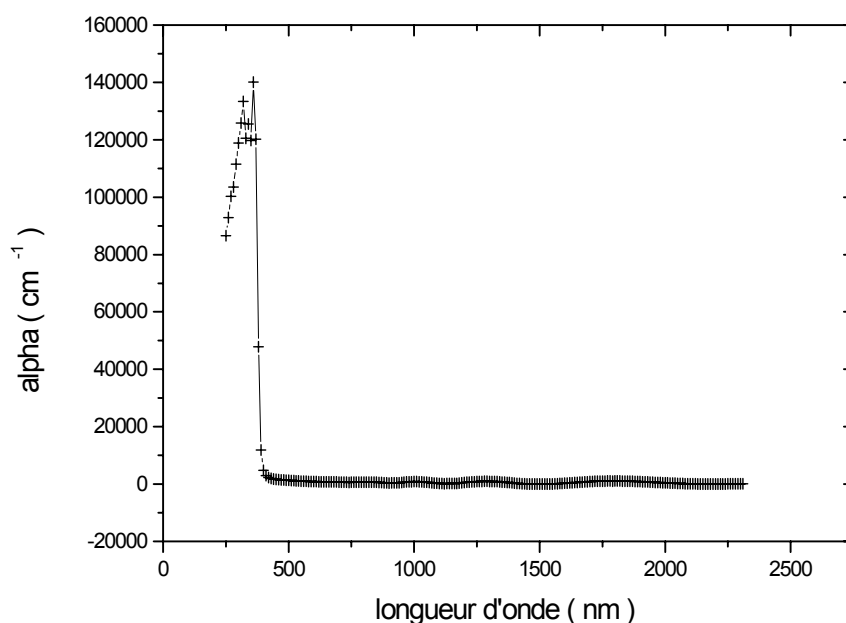


Figure (26) : variation du coefficient d'absorption optique en fonction de la longueur d'onde.

IV. 2. 5 Energie du gap :

La structure de bande de l'oxyde de zinc (Fig. 27), montre que ce matériau présente un gap direct. On peut donc appliquer la relation (21) pour le calcul du gap E_g . La variation du carré du coefficient d'absorption $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie

incidente ($h\nu$) est représentée dans la figure (28). Cette variation présente une partie linéaire qui confirme que le gap optique de (ZnO) est direct. Sa valeur est donnée par le point d'intersection avec l'axe des énergies ($h\nu$) lors de l'extrapolation de la partie linéaire.

La valeur de l'énergie du gap pour nos couches est de 3.26 eV. Elle est comparable à celles données par d'autres chercheurs. Le tableau (4) résume les différentes valeurs trouvées pour E_g .

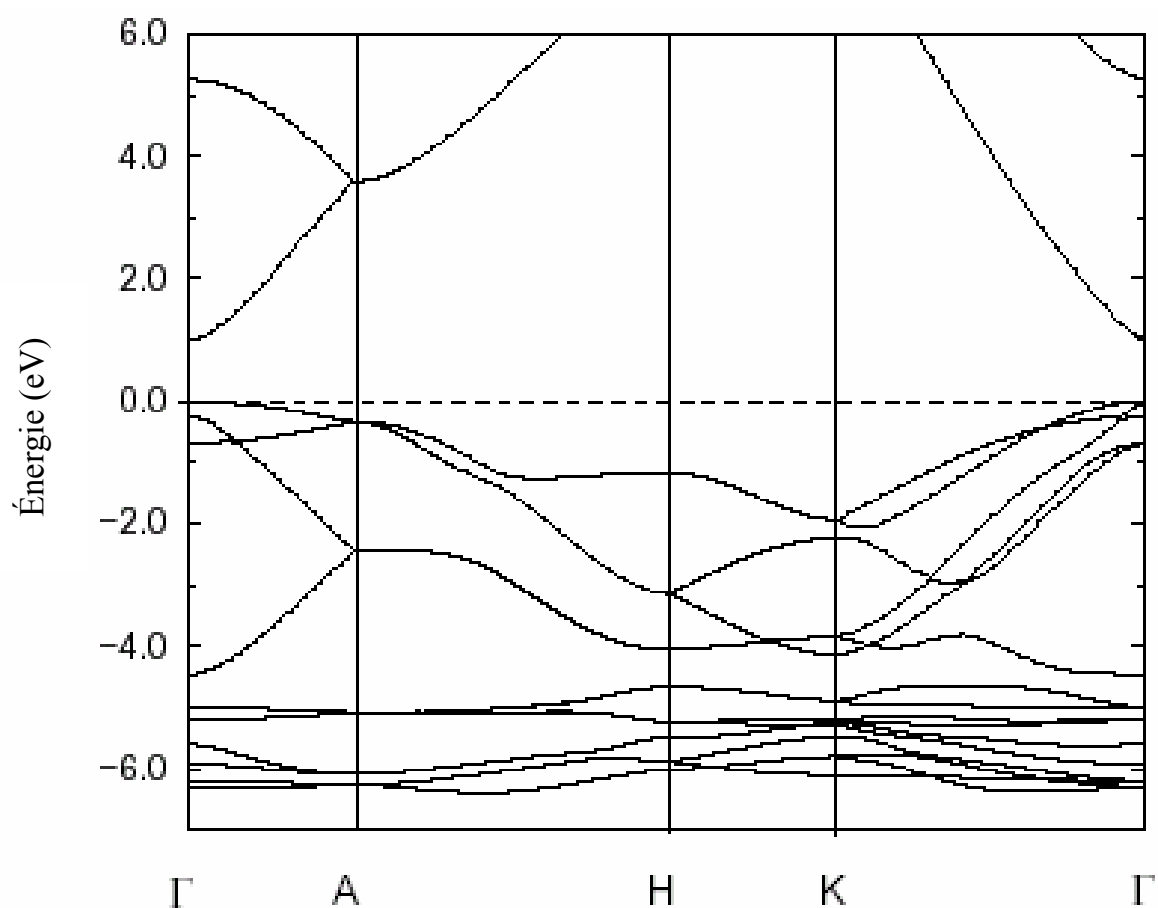


Figure (27) : Structure de bande de ZnO [60]

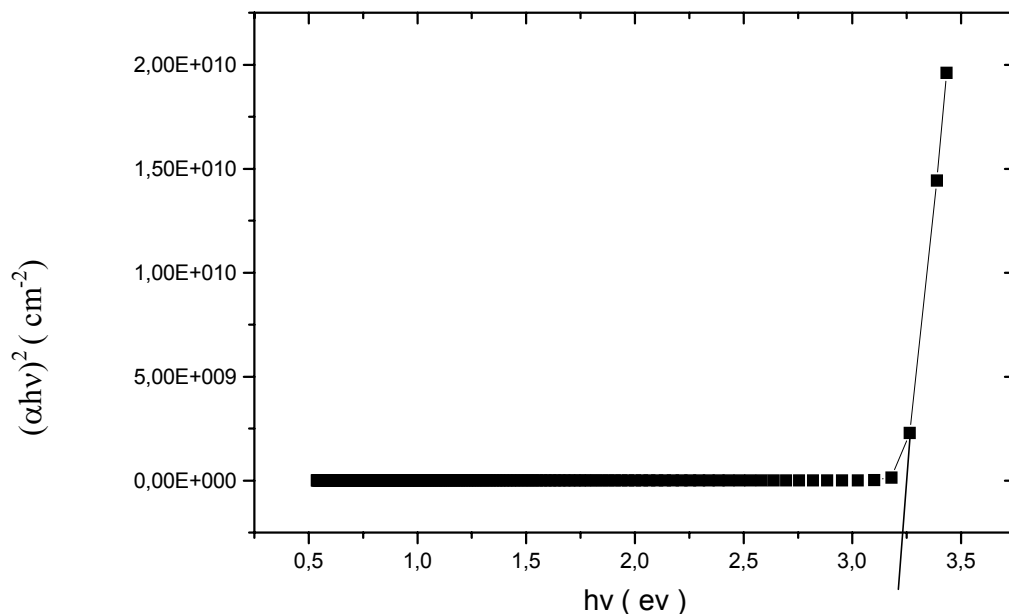
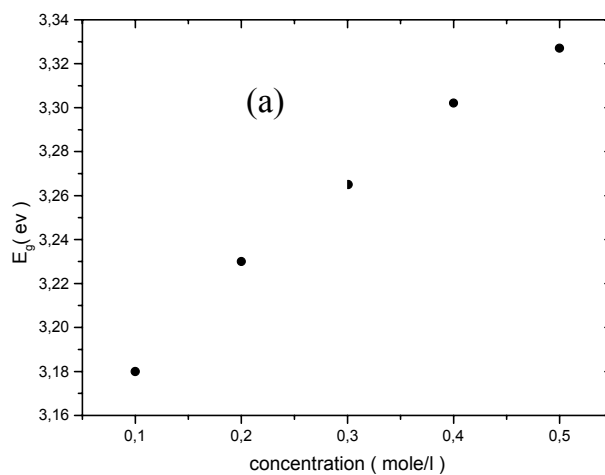


Figure (28) : Evolution du carré du coefficient d’absorption en fonction de l’énergie incidente $h\nu$.

Référence	[61]	[44]	[62]	Nos résultats
E_g (eV)	3.3	3.20	3.3	3.18-3.34

Tableau (4) : tableau comparatif de E_g .

La dispersion de E_g en fonction des conditions expérimentales (Fig. 29) est attribuée soit à la nonstœchiométrie soit à la présence des niveaux d’impureté [63].



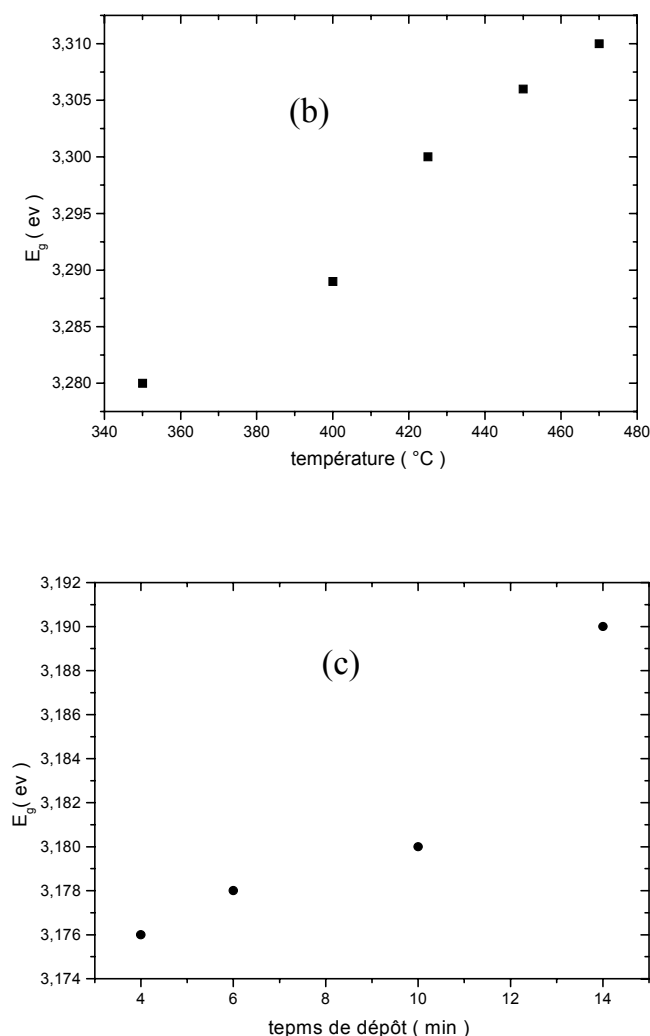


Figure (29) : Variation de l'énergie du gap en fonction de la concentration molaire de la solution (a), de la température du substrat(b), du temps du dépôt(c).

Conclusion du chapitre IV :

Nous avons effectué les caractérisations optiques de nos couches minces de ZnO, en utilisant les mesures de la transmission et réflexion optiques qui sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre. Ces mesures montrent que l'oxyde de zinc est homogène et très transparent ($T > 90 \%$) dans la gamme spectrale du visible et du proche I-R. Nous avons trouvé que l'énergie du gap optique de ZnO varie entre 3.18 et 3.34 eV. en fonction des conditions de dépôt, ceci est attribuée à la présence des niveaux d'impureté.

CHAPITRE V

**CARACTERISATION
ELECTRIQUE**

CHAPITRE V

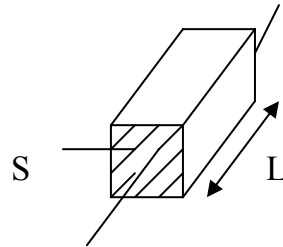
**CARACTERISATION
ELECTRIQUE**

V. CARACTERISATION ELECTRIQUE.

V. 1 Définition :

Le semiconducteur est un matériau caractérisé par sa conductivité électrique volumique σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) qui est une variable intensive, caractérisant le matériau. Pour un matériau parallélépipédique et dans l'hypothèse où deux faces opposées constituent les électrodes, elle s'exprime par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{L C}{S}$$



Avec S, la surface d'une face contenant l'électrode, L la longueur de l'échantillon, et C la conductance, qui est une variable extensive caractérisant l'échantillon.

La conductance électrique est l'inverse de la résistance. Elle s'exprime en Siemens ($1\text{S} = \Omega^{-1}$). C'est un paramètre très important caractérisant une couche mince. On utilise généralement la conductance surfacique par carré C_{\square} (en Ω^{-1}/\square ou S/\square). C'est la conductance d'une surface carrée, qui ne dépend pas des dimensions de ce carré. Soient deux parallélépipèdes, d'épaisseurs égales (d), la conductance surfacique pour les deux s'écrit :

$$\left. \begin{aligned} C_{\square 1} &= \frac{\sigma S_1}{L_1} = \frac{\sigma L_1 d}{L_1} = \sigma d \\ C_{\square 2} &= \frac{\sigma S_2}{L_2} = \frac{\sigma L_2 d}{L_2} = \sigma d \end{aligned} \right\} \Rightarrow C_{\square 1} = C_{\square 2}$$

Donc pour un matériau homogène, la conductance surfacique est proportionnelle à son épaisseur, et la conductivité électrique s'écrit :

$$\sigma = \frac{C_{\square}}{d} \dots\dots\dots (1)$$

V. 2 Mesure de la conductivité électrique :

La conductivité électrique d'une couche mince s'obtient en déterminant sa conductance surfacique, par la mesure de sa résistance électrique.

Cette mesure peut se faire en utilisant la méthode la plus simple qui consiste à mesurer, au moyen de deux électrodes appliquées sur la surface de la couche, le courant traversant celle-ci pour une tension donnée.

La résistance s'écrit alors :

$$R = \frac{V}{I}$$

On montre alors [64] que, $R_{\square} = k R$ où k est un facteur géométrique adimensionnel dans lequel interviennent les dimensions de la couche et la distance entre les points de contact. Si ces dimensions sont suffisamment grandes devant l'épaisseur, alors k ne dépendra pas de cette dernière.

En fait, la grandeur mesurée par cette méthode est $R + 2r$, où r est la résistance due au contact métal – semiconducteur. Donc pour avoir R , il faut supposer que r est négligeable devant R . Or le contact métal – semiconducteur présente des chutes de potentiel importantes dues soit à des résistances de contact ohmique, soit à des barrières de potentiel de type Schottky [65]. Ces chutes de potentiel peuvent devenir prépondérantes à basse température.

Pour minimiser ces chutes, on utilise la méthode des 4 pointes (Fig. 29), celle-ci consiste à appliquer en surface de l'échantillon et avec une pression égale, quatre pointes espacées d'une distance S l'une de l'autre. Une source de courant impose une intensité donnée entre les deux électrodes externes. Une différence de potentiel apparaît alors entre les deux électrodes internes. Le courant traversant ces dernières peut être extrêmement faible et on peut alors s'affranchir des résistances parasites du contact métal – semiconducteur.

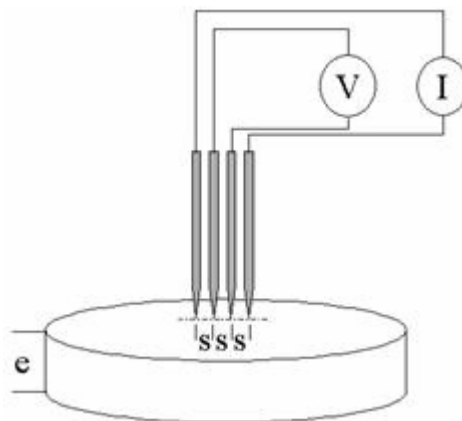


Figure (29) : Schéma de principe d'une mesure de résistivité 4 pointes.

Par cette technique, on montre que dans le cas des couches minces, la résistance carrée R_{\square} et la résistivité ρ (exprimées respectivement en Ω et $\Omega.cm$) sont données par les relations :

$$R_{\square} = 4.53 \frac{V}{I} \quad \text{et} \quad \rho = 4.53 d \frac{V}{I}$$

avec :

- V = tension mesurée (V).
- I = courant imposé (A).
- d = épaisseur de la couche (cm).

Cependant, pour pouvoir appliquer ces formules, l'épaisseur du film doit satisfaire deux conditions :

- (a) $d < 0.1 \text{ S}$: Ceci permet de considérer que les lignes de champ électrique diffusent dans la couche perpendiculairement aux pointes. Dans ce cas, on peut considérer qu'il n'y a aucune perte de signal due à une diffusion en profondeur dans la couche.
- (b) Les pointes doivent être situées à une distance supérieure à 20 S des bords de l'échantillon. Ceci permet de considérer que les dimensions de l'échantillon soient infinies, et donc éviter une perturbation des lignes de champ engendrée par les limites de l'échantillon qui "réfléchissent" le champ électrique.

V.3 Résultats et discussion :

V.3.1 Conductivité électrique :

Le type n de la conductivité électrique de nos films a été vérifié par la méthode de la pointe chaude à l'aide d'un galvanomètre. D'autre part la résistivité mesurée par la

méthode des 4-points peut varier de $10^{-2} \Omega.cm$ à $10^4 \Omega.cm$. en fonction des paramètres de dépôt.

V.3.2 Influence des paramètres du dépôt sur la résistivité :

V.3.2.1 Influence de la température :

La figure (30) présente l'évolution de la résistivité électrique en fonction de la température du substrat, cette figure est obtenue pour des échantillons déposés dans les mêmes conditions de concentration (0.4 mole/l) et de temps du dépôt (10 min.).

Nous remarquons que la résistivité diminue quand la température augmente, cette diminution est souvent remarquée [46] pour les couches élaborées par la technique Spray et pour des films obtenus par d'autres techniques [9]. En effet, lorsque la température du substrat augmente des lacunes d'oxygène peuvent se produire et donner présence à des niveaux donneurs dans la bande interdite du matériau, par la suite des électrons libres dans la bande de conduction qui assurent la conduction du matériau

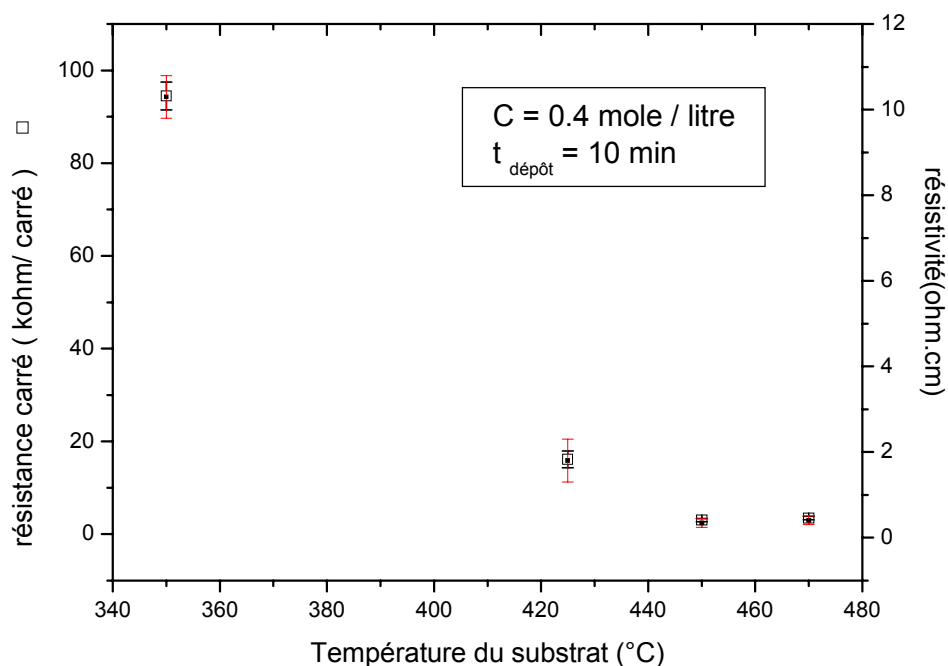


Figure (30) : influence de la température du substrat sur la résistance.

V.3.2.2 Influence de la concentration molaire de la solution :

Cet effet a été étudié pour les couches déposées dans les mêmes conditions de température du substrat ($T_{\text{sub}} = 375 \text{ °C}$), de temps de dépôt ($t = 10 \text{ min}$) et pour des concentrations variant entre 0.1 et 0.5 mole/l. A notre connaissance (d'après la bibliographie disponible) ce domaine de concentrations ($> 0.2 \text{ mole/l}$) n'a pas été étudié. Or, la figure (31) montre que lorsque la concentration molaire de la solution augmente la résistivité électrique diminue rapidement, passe d'une valeur de l'ordre de $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ à une valeur de l'ordre de $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ et présente un minimum à la concentration 0.4 mole/l. Ce résultat peut-être interpréter par l'existence d'un excès de zinc en position interstitielle.

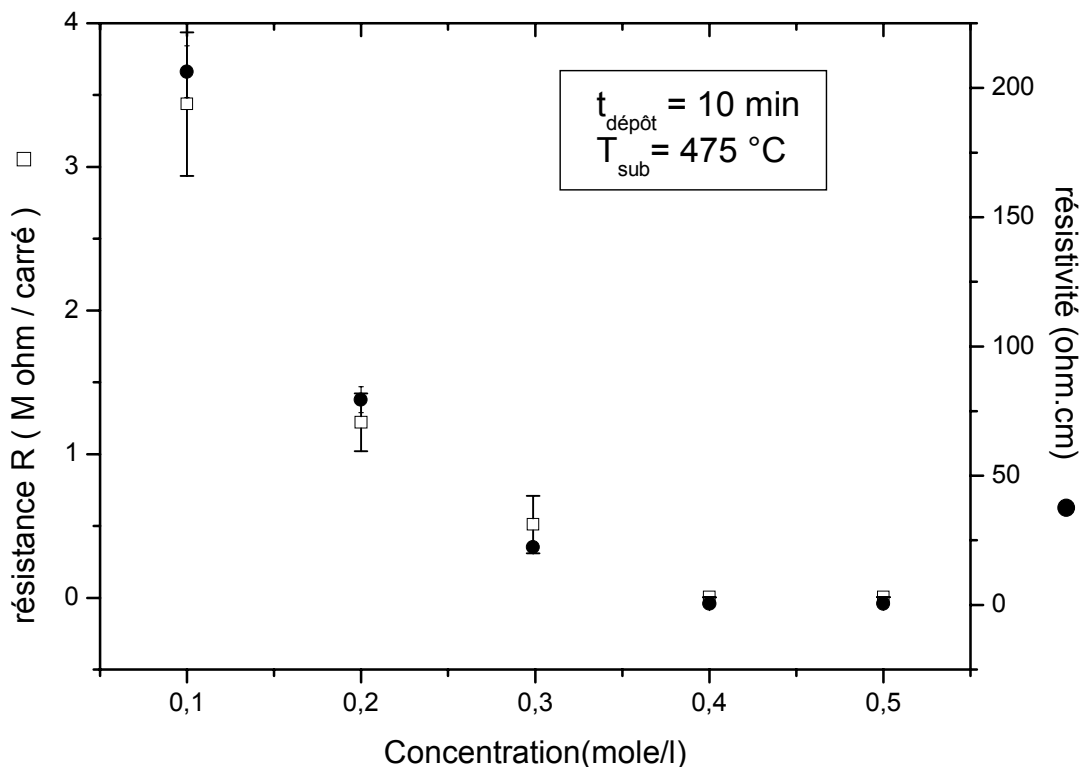


Figure (31) : Influence de la concentration sur la résistance.

V.3.2.3 Influence de la durée du dépôt :

La variation de la résistivité électrique en fonction de la durées du dépôt est représentée sur la figure (32). Cette évolution est obtenue pour des échantillons préparés avec une concentration 0.2 mole/l et une température du substrat 375 °C. Lorsque le temps du dépôt augmente la résistivité électrique diminue et présente un minimum à la durée 10 min.

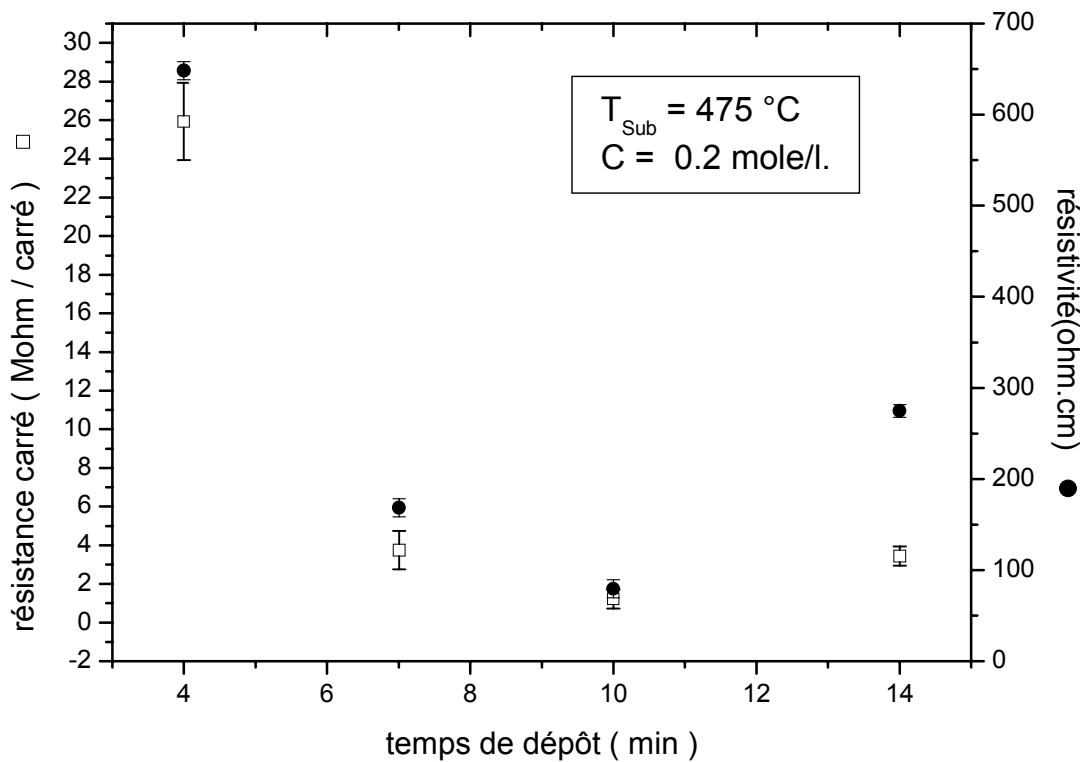
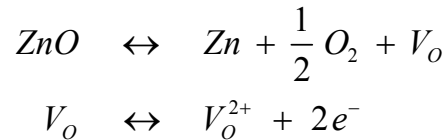


Figure (32) : Influence de la durée du dépôt sur la résistance.

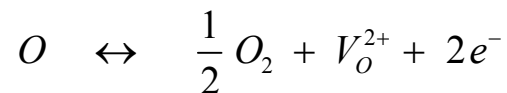
V.3.3 Effet du traitement thermique sur la résistance :

En général, la conductance d'un semiconducteur dépend fortement de la température. En effet, dans le ZnO polycristallin, lorsque la température augmente, des lacunes d'oxygène apparaissent. Elles sont immédiatement ionisées en donnant des électrons dans la bande de conduction selon les réactions ci-dessous :



Où V_o représente une lacune d'oxygène.

La combinaison de ces deux réactions donne :



L'énergie d'activation de cette réaction peut être calculée à partir de la courbe de la conductance en fonction de l'inverse de la température.

La figure (33) montre l'évolution de la résistance en fonction du traitement thermique pour deux films de ZnO obtenus dans les mêmes conditions ($C = 0.4$ mole/l, $t_{\text{dépôt}} = 10$ min, $T_{\text{Sub}} = 475$ °C) avec et sans recuit sous azote. Cette évolution suit une loi d'Arrhenius, ce qui permet d'obtenir la valeur de l'énergie d'activation E_a

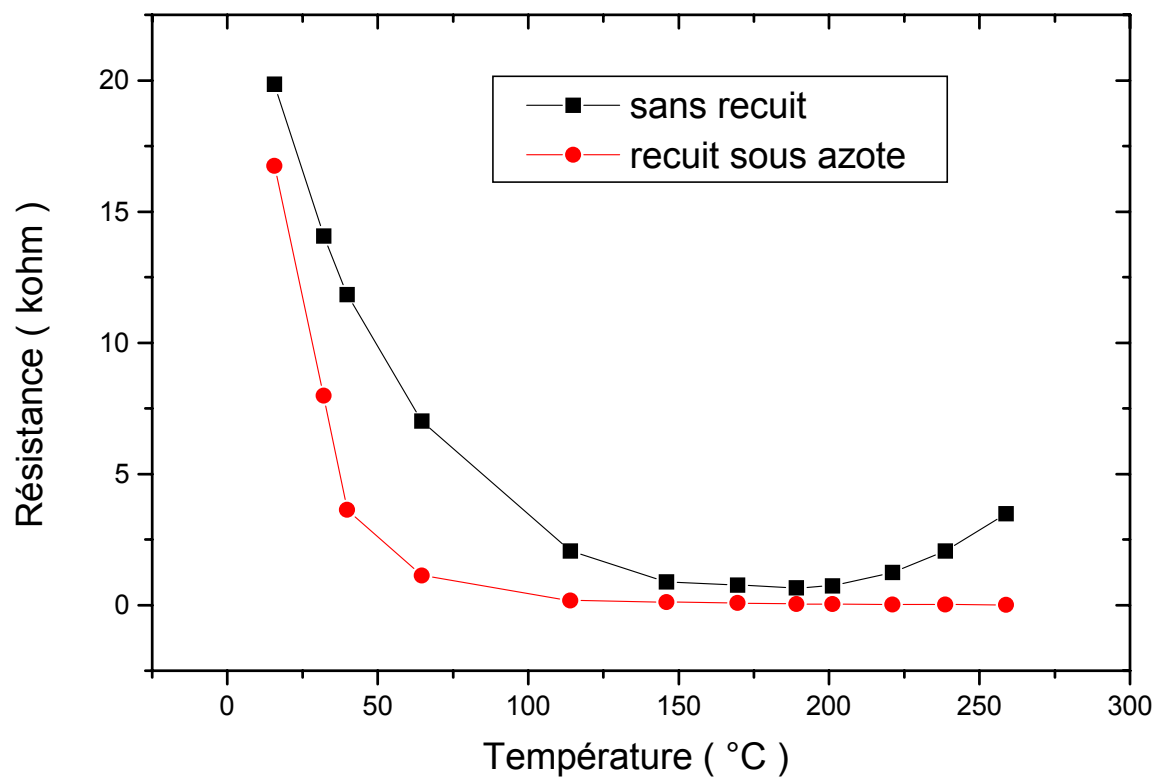


Figure (33) : variation de la résistance en fonction de la température.

La résistance carrée suit une loi d'Arrhenius, comme il apparaît sur la figure (34), ce qui permet d'obtenir la valeur de l'énergie d'activation $E_a = 0.4$ eV.

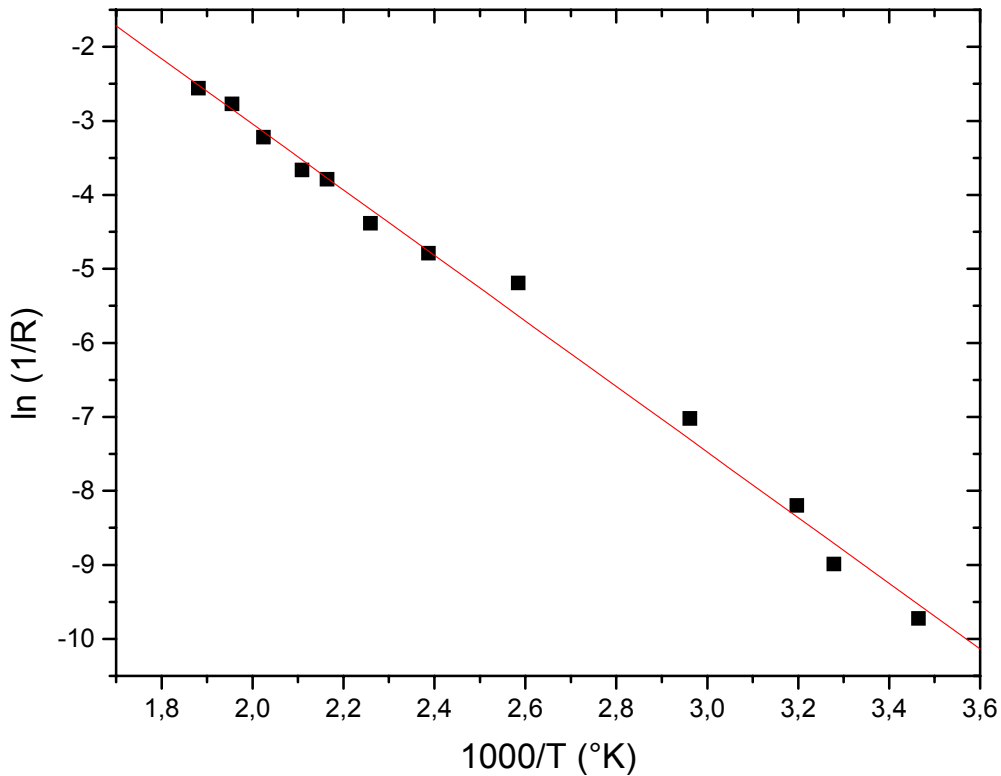


Figure (34) : variation de $\ln(1/R)$ avec $1000/T$.

Référence	[47]	[44]	[23]	Nos résultats
E_a (eV)	0.51	0.4- 0.8	0.8	0.4

Tableau (4) : Tableau comparatif de l'énergie d'activation E_a .

Conclusion du chapitre V :

Les caractérisations électriques présentées dans ce chapitre concernent en premier lieu le type de conductivité, ensuite les variations de la résistivité en fonction des conditions d'élaboration. Nous avons observé d'importantes variations de la résistivité électrique de nos films (plusieurs ordres de grandeur) en fonction des conditions d'élaboration : Température du substrat, durée de dépôt et surtout avec la concentration molaire de la solution. Cette diminution de la résistivité électrique est attribuée soit à la présence des lacunes d'oxygène soit à l'excès de zinc en position interstitiel. Le type n de la conductivité électrique a été vérifié pour toutes les couches.

CONCLUSION

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons étudié l'oxyde de zinc ZnO déposé en films minces sur un substrat en verre. L'élaboration du matériau a été faite en utilisant la technique de pulvérisation chimique réactive " spray pyrolysis" grâce à un dispositif réalisé au laboratoire de semiconducteurs. C'est une méthode de dépôt de ZnO en couches minces simple et peu onéreuse. L'avantage majeur de cette technique réside dans le bon contrôle des paramètres de dépôt indépendamment les uns des autres, ce qui lui confère une grande souplesse. Notre dispositif a été amélioré par rapport à ceux décrits dans des travaux précédents au laboratoire. Comme solution de départ, l'acétate de zinc dihydraté dilué dans un mélange méthanol-eau est utilisé. Il a permis d'obtenir des films de ZnO de bonne qualité avec une vitesse de dépôt relativement élevée de l'ordre de 10 Å/s.

L'utilisation de diffraction des rayons X en incidence rasante, nous a montré que le ZnO est un matériau polycristallin qui cristallise dans le réseau hexagonal de la wurtzite, de constantes du réseau $a = 3.2499 \text{ \AA}$, $c = 5.2066 \text{ \AA}$. Il a été trouvé que la température du substrat modifie sensiblement l'orientation préférentielle de grains dans la couche. Pour les films déposés au dessus de $T_{\text{sub}} = 425 \text{ }^\circ\text{C}$, les grains ont une forte tendance à croître suivant l'axe C [0002] perpendiculaire au substrat. Les autres paramètres (concentration molaire de la solution, temps de dépôt) n'ont pas d'effet sur l'orientation préférentielle. La taille moyenne des grains augmente linéairement avec la température du dépôt, elle est d'environ 290Å pour $T_{\text{sub}} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ et atteint 325Å pour $T_{\text{sub}} = 470 \text{ }^\circ\text{C}$. Elle augmente aussi linéairement avec la concentration de la solution. Le recuit sous azote permet un affinement des pics de diffraction, ce qui se traduit par un grossissement de la taille des grains de l'ordre de 15 %, et une augmentation de l'intensité diffractée.

Les caractérisations optiques des couches constituent une partie très importante de cette étude. Elles sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre équipé d'une

sphère intégrante et représentées par les spectres de transmission et réflexion optiques. Ces derniers montrent que l'oxyde de zinc est homogène et très transparent ($T > 90\%$ et $R < 20\%$) dans la gamme spectrale du visible et du proche I-R. Nous avons déterminé les variations de l'indice de réfraction et du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons incidents. Ceci nous a permis de déterminer la valeur du gap optique. Il a été constaté que ce dernier est sensible aux conditions expérimentales, et sa valeur varie entre 3.18 eV et 3.34 eV.

L'un des buts essentiels de cette étude a été d'optimiser les conditions expérimentales de dépôt pour obtenir des films minces de ZnO faiblement résistifs à l'opposé des films précédemment fabriqués au laboratoire où les résistances électriques étaient de l'ordre du mégohm. Les résultats des mesures électriques effectuées par la méthode des 4-pointes montrent que la résistivité diminue avec la température du substrat, durée du dépôt et surtout avec la concentration molaire de la solution à pulvériser : une nette diminution est enregistrée pour la résistivité qui passe de $10^4 \Omega\text{cm}$ à $10^{-2} \Omega\text{cm}$. Le matériau déposé avec une concentration 0.4 mole/l, à une température du substrat de 475°C durant 10 minutes présente des propriétés particulières : en effet, il est le meilleur conducteur, électriquement stable dans le temps, transparent et homogène.

Enfin, il serait intéressant d'utiliser ces résultats et de les compléter comme par exemple :

- introduire dans les couches un dopant comme le fluor, l'indium, l'aluminium...
- réaliser une cellule photovoltaïque en déposant la couche mince d'oxyde de zinc sur le silicium ;
- réaliser un capteur en s'appuyant sur la variation de la résistivité du ZnO au contact de différents gaz ;
- analyser les propriétés optiques et électriques d'une double couche ZnO/SnO₂ ;
- approfondir les concepts de bases des calculs des énergies électroniques ;
- étudier les surfaces des films de ZnO et les interfaces avec d'autres matériaux.

REFERENCES

REFERENCES

- [1] G.Newman, *Phy. Status Solidi B* 105(1981)61.
- [2] Powder diffraction file, data card 5-644,JCPDS.international centre for diffraction data.
- [3] F. Taghibakhish et al, *IEEE, J. Electronics letters* .36 (2000)185-186.
- [4] T.Minami,H.Hanto,S.Shooji and S.Takata, *Thin Solid Films* 111(1984)167.
- [5] A.M.Mancini, P.Pierini, A.Valentini, Vasanelli, A.Quirin, *Thin Solid Films* 124(1985) 58-92.
- [6] T.K. Subramanyam, B.Srinvasulu naidu, S.Uthanna *Cryst.Res.Technol.* 35.10(2000)1193-1202
- [7] T.Minami,H.Hanto and S.Takata, *Thin Solid Films* 124(1985) 43-47.
- [8] K.Minegihi, Y.Koiwai, Y.Kikuchi, K.Yano, M.Kasuga, A.Shimizu, *Jnn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 1453-1455.
- [9] Y.Natsume, H.Sakata, T.Hirayama *J.Appl. Phys.* 72.9 (1992) 4203-4207
- [10] C.R.Gorla et al *J.Appl. Phys.* 85.5 (1999) 2595-2602.
- [11] S. Roy, S. Basu, *Bull. Matter. Sci*, 25.6 (2002) 513-515.
- [12] Guotong Du, Jinzhong Wang et al, *Vacuum* 69 (2003) 473-476.
- [13] G.Gordillo, C. Calderon, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 69(2001) 251.
- [14] H. Kashani, *Journal of electronic Materials*, 27(1998)876
- [15] Y.Sato and S.Sati, *Thin Solid Films* 281(1996)445.
- [16] D.E.Brodie, R.Singh, J.H.Morgan, J.D.Leslie et al , *Proc.14th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., San Diego, CA, IEEE,Newyork* (1980) P.468.
- [17] S.A.Studenikin, N. Golego, M.Cocivera, *J.Appl. Phys.* 83.4 (1998) 2104-2111.
- [18] D. Cossement and J.M.Streydio, *Journal of crystal growth* 72(1985)57-60
- [19] S.Major, A.Banerjee and K.L. Chopra, *Thin Solid Films* 125 (1985)179-185.
- [20] W. Tang and D.C.Cameron, *Thin Solid Films* 238 (1994) 83-87.
- [21] H. Kim, J.S.Horwitz, S. B. Qadri, D. B. Chrisey, *Thin Solid Films* 420-421 (2002)107-111L.
- [22] L. Bruno, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Superieur des mines de Saint-Etienne, (1994).
- [23] T.Seiyama, H.Kato, K.Fujiiski, M.Najatami, *Anal. Chemi.* 34(1962)1502.
- [24] D. Cossement, E.Pieson, J.M.Streydio, D.Pirotte, B.Delmon. *Proc. of the 2nd int. meeting on chimical sensors Bordeaux, France, july 5-71986*
- [25] Winfried H. G. Horsthui, *Thin Solid Films* 137 (1986)185-192.
- [26] E Pierson and J-M.Streydio, *High Tech Ceramics*, edited by P.Vincenzini(1987).

-
- [27] J.Y.Lee, Y.S.Choi, H.W.Yeom, J.H.Kim, S.Im, *Thin Solid Films* 420-421 (2002)112-116.
- [28] Jones Hedstrom and Hakan Ohlseir *IEEE* (1993) 364-371.
- [29] Y.Igasaki and H.Saito, *J.Appl.Phys.*70(1991)3613
- [30] Lars Stolt and Jones Hedstrom, John Kessler, Martin Ruckh, Karl-otto velthans, Hnd-Werner Schock, *Appl. Phys.Lett.* 62(6), (1993) 597.
- [31] A. Loffl, S. Wieder, B. Rech, O. Kluth, C. Beneking, and H. Wagner, *Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, (1997) 2089-2092.
- [32] B. Rech, S. Wieder, C. Beneking, A. Loffl, O. Kluth, W. Reetz, and H. Wagner, *Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*(1997) 619-622.
- [33] J.Kioke, K.Shimoe and H.Ieki, *J. Appl. Phys.*, part1 32 (1993) 2337-2340.
- [34] M.Kadota and C.Kondoh, *IEEE Trns. Ultraon. Ferroelectr. Freq. Control* 44(1997)658.
- [35] G.Carlotti, G.Socino. , *Appl. Phys.Lett.* 51(23), (1987) 1889-1891.
- [36] I.Yasuhiro *J.Crystal Growth* 166(34)(1992)357-363.
- [37] Kazunori Minegishi, Yasushikoiwai Yukinobu , Koji Yano et al. *Jpn J. Appl. Phys.* 36(117) (1997) 1453-1455.
- [38] Reynolds DC, Look DC and Jogai, *Solid State Commun.* 99(1996) 873.
- [39] Qing-Xuan Yu, Bo Xu, Qi-Hong Wu, Yuan Liao, Guan-Zhong Wang, Rong-Chuan Fang, Hsin-Ying Lee, and Ching-Ting Lee *Applied Physics Letters* Vol 83(23) (2003) 4713-4715.
- [40] R.R. Chmberlin, J.S.Skarman, *J. Electrochem. Soc.* 113(1966) 86-89
- [41] K.L. Chopra, S.Major, and D.K. Pandya, *Thin Solid Films* 102(1983)1-46.
- [42] J.Aranovich, *Proc. Ist conf. On spray pyrolysis of semiconducting materials. stanford unversity 1978*, dans *progr. Cryst. Growth charact* 16(1979) 419.
- [43] A.Tiburcio-Silver, J.C.Joubert et M. Labeau, *Thin Solid Films* 197 (1991) 195.
- [44] L. Djellal, Thèse de Magister USTHB, (1993).
- [45] N. Gkibadj, Thèse de Magister USTHB, (1993).
- [46] L. Bahadur, M. Hamdani, J.F. Koenigand, P. Chartir, *Solar Energy Materials* 14 (1986) 107-120.
- [47] K.Belghit, M.A.Subhan et al, 10^{ème} European pho. Sol. Ener. conference (8-10) april 1991.
- [48] P. Pushpapajar, A.K.Arof and S.Radhakrishna, *J.Phys.D* 27(1994)1518.
- [49] S.A.Studenikin, N. Golego, M.Cocivera, *J.Appl. Phys.* 83.4 (1998) 2104-2111.
- [50] Chris Eberspacher, Thèse de Doctorat , Stanford university (1983).

-
- [51] H. Ishizaki, M. Izaki and T. Ito, *J. Electrochemical society* 148(2001)540-543.
- [52] F. Vigue, P. Venegues et al, *Appl. Phys. Lett.* 79(2001) 194-196.
- [53] Keran Zhang, Furong Zhu et al, *Surf. Interface Anal.* 28(1999) 271-274.
- [54] A. Misiuk, *Thin Solid Films* 76(1981)83-88.
- [55] M. Janda, A. Kuborvy, *Kristall and technik* 11(10)(1976)53-56.
- [56] Heavens O.S., *Optical properties of thin solid films* (Butterworths Scientific Publication, London) 1955, p.46.
- [57] S. Belgacem et R. Bennaceur, *Revue Phys. Appl.* 25(1990) 1245-1258.
- [58] S. Major, A. Banerjee and K.L. Chopra *Thin Solid Fims* 122 (1984) 31-43.
- [59] Julio Aranovich, Armando Ortiz, R.H. Bube *J. Vac. Sci. Technol* 16(1979) 994.
- [60] Yiming MI et al, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38(1999)3453-3458
- [61] P. Sreedhara et al, *Solid stata communications* 77, 12 (1991) 899-901.
- [62] E. Orban de XIVRY, J.M. Streydio, G. Berote. *High tech. Ceramics* edited by P. Vincenzini; Amsterdm, 1987.
- [63] B. Kobbi, *Thèse de Doctorat, USTHB* (2003).
- [64] P. Breuil, *Thèse de Doctorat, Saint Etienne* (1989).
- [65] H. Mathieu, *Masson, Paris*(1987) P.225
- [66] P. Bonasewicz et al. *Thin Solid Fims* 142 (1986) 79-82.