

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
BADJI MOKHTAR UNIVERSITY



جامعة باجي مختار - عنابة -

Année 2010/2011

Faculté des Sciences
Département de Physique

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

**Synthèse et étude des oxydes transparents conducteurs (OTC) de
type ZnO /(ITO,SnO₂) destinés à la réalisation des cellules
photovoltaïques hybrides.**

Option:

Option: *Physique des Matériaux Supraconducteurs & Diélectriques*

Par

Mounira MEKHNACHE

DIRECTEUR DE THESE: Abdelaziz DRICI

Professeur U. Annaba.

Devant le Jury:

Président

Abdelaziz AMARA

Professeur U. Annaba

Examineurs

Athmane MEDDOUR

Professeur U. Guelma

Amara OTMANI

Professeur U. Skikda

Lakhdar BECHIRI

Professeur U. Annaba

On fait la science avec des faits, comme on fait une maison avec des pierres : mais une accumulation de faits n'est pas plus une science qu'un tas de pierres n'est une maison.

Remerciements

Je remercie Dieu tout puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser ma thèse.

Le travail présenté de thèse a été effectué au sein du Laboratoire d'Etudes et de Recherche des Etats Condensées (LEREC).

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur M. Guerioune de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Tout d'abord, je remercie tout particulièrement Monsieur A.Drici Professeur à l'université d'Annaba d'avoir dirigé mon travail, son suivi et son soutien avec patience.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Monsieur le Professeur A.Amara Professeur à l'université d'Annaba m'accepter de présider le jury de cette thèse et pour son aide et ses conseils.

Je m'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur A.Meddour à l'université de Guelma d'être membre examinateur de mon jury.

Je voudrai aussi remercier Monsieur le Professeur A.Otmani à l'Université de Skikda qui a bien voulu accepter de juger mes travaux.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur L.Bechiri d'être membre examinateur de mon jury.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur A.Benaldjia pour son soutien, ses encouragements.

Je remercie Monsieur J.C.Bernède, Ingénieur de recherche, Université de Nante.pour son aide.

Il m'est aussi très agréable de remercier Monsieur M.Salmi, chef du département de l'Université M'sila , A.Zaier, M.Attaf qui ont contribué à la caractérisation de mon travail.

Mes remerciements vont également aux membres du laboratoire, à mes collègues, mes amis, ma famille pour leurs précieuses aides pendant les moments difficiles de mon travail.

Résumé

Dans ce travail nous avons étudié des films (200-350nm) minces de ZnO élaborés par pulvérisation chimique (spray pyrolysis) utilisés dans les cellules solaires. La première partie concerne le dépôt sur différents substrats chauds : le verre, In_2O_3 :Sn (ITO) et ZnO :Al (AZO) .

L'étude des propriétés structurales de ces couches révèle qu'elles se cristallisent dans la structure wurtzite suivant la raie (002) qui est la plus intense dans le cas de ZnO déposées sur AZO. Les observations morphologiques présentent des grains sous forme de nano piliers. Une transmission de 90% est obtenue pour le ZnO/AZO. L'indice de réfraction calculé par le modèle de Ravindra montre une concordance de nos résultats expérimentaux.

Dans une deuxième partie, des films non dopés et dopés par Cu et Sb avec un taux de dopage : 2, 3 et 4% at. ont été étudiés. Les analyses des rayons X montrent que le ZnO cristallise dans une structure hexagonale suivant l'axe c. L'accroissement du paramètre cristallin c dans le cas des films dopés Cu est lié à l'incorporation des ions des éléments dopants dans les sites interstitiels. Par contre dans le cas de ZnO dopés Sb, l'incorporation se fait dans les sites substitutionnels. Un changement de la morphologie de surface pour le ZnO dopés Cu de l'unidimensionnelle (1D) aux bidimensionnelle (2D) est observé. Une transmission autour de 50% est atteinte dans le visible pour 4% at. (Cu,Sb). L'augmentation ou la diminution de la résistivité en fonction du taux de dopage est probablement due aux joints de grains. Une amélioration dans les propriétés optiques et électriques est achevée dans le cas de ZnO dopés 4%Cu déposées sur ITO.

Mots clés : ZnO , spray pyrolysis, dopage de ZnO, indice de réfraction, résistivité.

Abstract

In this work, we have study thin films of ZnO were prepared by spray pyrolysis for using in solar cells. Firstly, we based on deposition films of ZnO on different substrates. Structural properties revealed that films crystallized in hexagonal structure along (002) as preferential orientation. Intensity of (002) in the case of ZnO/AZO is higher than films deposited on glass and ITO. Scanning electron microscopies (SEM) show that the morphologies of surface are porous in the form of nanopillars. The transmittance spectra indicated that the films of ZnO/ZnO:Al/glass exhibit a transmittance around 80% in the visible region. Refractive index calculated by model of Ravindra is suitable with our experimental data.

Secondly, the films undoped and doped Cu and Sb with percentage of dopant (2, 3 and 4% at) were studied. Characterization of X ray diffraction (XRD) show that the structure of the films with (002) preferred orientation. The increases in lattice parameter c of ZnO doped Cu is related to the incorporation of Cu in interstitials sites of the lattice. Contrary, to films doped Sb which occupied substitution sites. Morphological of surface shows that there is changement from one-dimensional (1D) to two-dimensional (2D) in the case of ZnO doped Cu. Transmission obtained around 50% at 4% at Cu and Sb in the visible region. Increases or decreases in resistivity are related to the presence of grains boundaries. Improvement in optical and electrical properties was achieved in the case of 4% Cu deposited on ITO coated glass.

Key words: ZnO, spray pyrolysis, ZnO doped, refractive index, resistivity.

ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضر بطريقة الرش الكيميائي المستخدمة فل الطاقة الشمسية.

في المرحلة الأولى خاصة بتحضير الشرائح فوق عدة مسندات كالزجاج, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) و $\text{ZnO}:\text{Al}$ (AZO). الدراسة البلورية أثبتت أن هذه الشرائح ذات شبكة بلورية سداسية مع نمو تفضيلي وفق الاتجاه (002). هذا الاتجاه يكون أكبر في حالة المسندة AZO. مورفولوجية السطح بينت أن الأكسيد عبارة عن أعمدة. شفافية العينات تصل إلى 90% في حالة الشرائح الموضوعة فوق المسندات AZO ، معامل الانكسار المحسوب بنمط Ravindra يوافق النتائج التجريبية.

في المرحلة الثانية، قمنا بدراسة شرائح أكسيد الزنك المطعمة بالنحاس (Cu) و الأنتيموان (Sb) بنسب تتغير من: 2,3 و 4% ذريا. دراسة الأشعة السينية لهذه الشرائح بينت أنها تتبلور وفق الشبكة السداسية.

تزايد ثابت الشبكة c في حالة التطعيم ب Cu يرجع إلى موضع الأيونات في الأماكن الفارغة عكس التطعيم ب Sb الذي يحتل الأماكن الخاصة بأيونات Zn . مورفولوجية السطح بالنسبة للعينات المطعمة ب 3% و 4% من أحادية البعد إلى ثنائية البعد على التوالي. شفافية الشرائح تصل إلى 50% بالنسبة للشرائح المطعمة ب 4% Cu و Sb. الزيادة في المقاومة النوعية الكهربائية مع تزايد نسبة التطعيم يرجع إلى وجود منطقة تلامص الحبيبات. نلاحظ تحسن في الخصائص الضوئية و الكهربائية بالنسبة لشرائح مطعمة ب 4% Cu موضوعة فوق مسندات ITO.

الكلمات المفتاحية : أكسيد الزنك، الرش الكيميائي، التطعيم، المقاومة النوعية.

Table des matières

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Généralités sur les couches minces de ZnO

I.1. Introduction.....	3
I.2. Les oxydes transparents conducteurs (OTC).....	3
I.2.1. Les propriétés des OTC.....	3
I.2.2. L'oxyde de zinc (ZnO).....	5
I.3. Les propriétés générales de ZnO.....	6
I.3.1. Les propriétés structurales.....	6
I.3.2. La structure de bande	7
I.3.2.1. Influence des défauts sur la structure de bande.....	8
I.3.3. Les propriétés optoélectroniques de ZnO.....	9
I.3.4. Les propriétés thermiques.....	10
- Coefficient de la dilation thermique.....	10
I.3.5. Les propriétés optiques.....	10
I.3.6. Les propriétés électriques.....	14
I.3.7. Le dopage et les défauts dans ZnO.....	15
I.3.7.1. Le dopage de type n.....	16
I.3.7.2. Le dopage de type p.....	16
I.3.8. Les propriétés chimiques et catalytiques.....	18
I.4. Les méthodes d'élaboration des couches minces de ZnO.....	18
I.4.1. Spray pyrolyse.....	19
I.4.1.1. Influence de la température de substrat	19
I.4.1.2. Influence de solution du précurseur.....	22
I.4.1.3. Principe général du procédé spray	22
A- Solutions de départ (source)	23
B- Génération des gouttelettes (transport).....	23
C- Réaction chimique sur le substrat (dépôt).....	24
I.5. Croissance des films minces.....	24
I.5.1. Mode de croissance des couches minces.....	24
I.5.2. Les substrats.....	25
I.5.2.1. Les type de croissance des films minces.....	25
I.5.2.2. Les contraintes de cohérence.....	27
I.6. ZnO nanostructures	28
I.7. Les applications de ZnO.....	30
I.7.1. LED/nanoLED/Laser.....	30
I.7.2. Nanogénérateur d'électricité.....	30
I.7.3. Varistances.....	31
I.7.4. Capteurs de gaz.....	31
I.7.5. Protection UV.....	31
I.7.6. Cellules solaires.....	32
I.8. Conclusion.....	33
Références.....	34

Chapitre II: Techniques expérimentales

II.1.Introduction.....	39
II.2.La nature de substrat.....	39
II.3. Élaboration des couches minces de ZnO	40
II.3.1. Préparation des couches minces sur différents substrats.....	40
II.3.2 .Dopage des couches minces de ZnO.....	42
II.4 .Méthodes de caractérisation.....	43
II.4.1. La diffraction des rayons X	43
II.4.1.1. Détermination de taille des grains.....	44
II.4.1.2. Les contraintes.....	45
II.4.2. Le microscope électronique à balayage (MEB).....	45
II.4.3. Spectroscopie UV-Visible.....	47
II.4.4. La conductivité électrique	49
II.5. Conclusion.....	50
Références.....	51

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction.....	52
III.2. Dépôt des couches minces de ZnO non dopées sur verre, ITO et ZnO:Al.....	52
III.2.1.La structure cristalline	52
III.2.2. La morphologie de surface.....	55
III.2.3. Les propriétés optiques.....	57
III.2.3.1. La transmission.....	57
III.2.3.2. L'indice de réfraction.....	59
III.3. Le dopage.....	60
III.3.1.Dopage ZnO par Cu.....	61
III.3.1.1. La structure.....	61
III.3.1.2 La morphologie de surface	64
III.3.1.3. Les propriétés optiques.....	65
III.3.1.4.Les propriétés électriques.....	68
III.3.2. Dopage par Sb.....	68
III.3.2.1. La structure.....	68
III.3.2.2. La Morphologie de surface.....	71
III.3.2.3. Les propriétés optiques.....	72
III.3.2.4. Les propriétés électriques.....	73
III.3.3. dopage de ZnO par Cu sur ITO.....	74
III.3.3.1.La structure.....	75
III.3.3.2.La morphologie.....	76
III.3.3.3 Les propriétés optiques et électriques.....	76
-La transmission.....	76
-La résistivité électrique.....	77
III.4.Conclusion.....	78
Références	79
Conclusion générale	82
Annexe	

Liste des tableaux

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>I.1</i>	<i>Comparaison des différents semi-conducteurs</i>	<i>4</i>
<i>I.2</i>	<i>Les caractéristiques de la structure ZnO</i>	<i>7</i>
<i>I.3</i>	<i>Quelques propriétés optiques de ZnO</i>	<i>11</i>
<i>II.1</i>	<i>Les propriétés des substrats ITO et AZO</i>	<i>39</i>
<i>III.1</i>	<i>Différent paramètres cristallins</i>	<i>54</i>
<i>III.2</i>	<i>Calcul de l'indice de réfraction par différents méthodes</i>	<i>60</i>
<i>III.3</i>	<i>Différent paramètres calculés à partir DRX</i>	<i>62</i>
<i>III.4</i>	<i>Différents paramètres calculés à partir DRX</i>	<i>69</i>
<i>III.5</i>	<i>Propriétés structurales de ZnO dopé 4% Cu/ITO</i>	<i>75</i>

Liste des symboles et abréviations

<i>ZnO</i>	<i>Oxyde de zinc</i>
<i>OTC</i>	<i>Oxyde transparent conducteur</i>
<i>ITO</i>	<i>In₂O₃ : Sn</i>
<i>AZO</i>	<i>ZnO:Al</i>
<i>LED</i>	<i>Les diodes électroluminescentes</i>
<i>UV</i>	<i>Ultraviolet</i>
<i>Sb</i>	<i>Antimoine</i>
<i>Cu</i>	<i>Cuivre</i>
<i>a, c</i>	<i>Paramètres cristallins</i>
<i>d</i>	<i>Distance entre O⁻² et Zn⁺²</i>
<i>BV</i>	<i>Bande de valence</i>
<i>BC</i>	<i>Bande de conduction</i>
<i>BG</i>	<i>Bande de gap</i>
<i>E_F</i>	<i>Niveau de fermi</i>
<i>α_a, α_c</i>	<i>Le coefficient de la dilatation thermique</i>
<i>V_o</i>	<i>Les lacunes d'oxygène</i>
<i>Zn_i</i>	<i>Les interstitiels de Zn</i>
<i>V_{Zn}</i>	<i>Les lacunes de zinc</i>
<i>Cu</i>	<i>Cuivre</i>
<i>n</i>	<i>Indice de réfraction</i>
<i>E_g</i>	<i>Energie de gap</i>
<i>K</i>	<i>Constant</i>
<i>A, B</i>	<i>Constants</i>
<i>Δn</i>	<i>Le pourcentage de la déviation</i>
<i>Zn(OH)₂</i>	<i>Hydroxyde de zinc</i>
<i>SnO₂</i>	<i>Dioxyde d'étain</i>
<i>PVD</i>	<i>Physical vapor deposition</i>
<i>CVD</i>	<i>Chemical vapor deposition</i>

TiO_2	<i>Oxyde de titanium</i>
$1D$	<i>Unidimensionnelle</i>
$2D$	<i>Bidimensionnelle</i>
$3D$	<i>Tridimensionnelle</i>
a_s	<i>paramètre du maille du substrat</i>
σ_{coh}	<i>contraintes de cohérence</i>
hkl	<i>Indice de miller</i>
n	<i>l'ordre de diffraction</i>
λ	<i>Longueur d'onde $K_{\alpha 1}$ du cuivre</i>
d_{hkl}	<i>La distance inter-réticulaire</i>
θ_{hkl}	<i>l'angle de diffraction</i>
D	<i>Taille des grains</i>
β	<i>La largeur à mi-hauteur</i>
$TC(hkl)$	<i>Coefficient de texture de la raie (hkl).</i>
$I(hkl)$	<i>Intensité de la raie (hkl).</i>
$I_0(hkl)$	<i>Intensité référence de la raie (hkl).</i>
N	<i>Nombre de pics considérés.</i>
σ	<i>Contraintes résiduelles</i>
C_{11}, C_{12}, C_{13} et C_{33}	<i>Constantes élastiques</i>
C_0	<i>Paramètre de maille de ZnO non contraint</i>
MEB	<i>Le microscope électronique à balayage</i>
A	<i>coefficient d'absorption du matériau</i>
T	<i>Transmittance (%)</i>
e	<i>l'épaisseur de la couche mince (nm)</i>
h	<i>Constant de Planck</i>
σ	<i>Conductivité électrique</i>
q	<i>La charge</i>
n	<i>La densité des porteurs de charge</i>
μ	<i>La mobilité</i>
ρ	<i>La résistivité</i>
U	<i>La tension</i>
I	<i>Le courant</i>

Listes des figures

Figure	Titre	Page
I-1	<i>Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In₂O₃ et SnO₂ depuis 1970 à 2008 (Recherche effectuée sur la base de données Scopus</i>	5
I-2	<i>La structure wurtzite de ZnO</i>	6
I-3	<i>Diagramme électronique de ZnO</i>	8
I-4	<i>Schéma de bande pour les couches de ZnO</i>	9
I-5	<i>La variation des paramètres cristallins de ZnO en fonction de température</i>	10
I-6	<i>Schéma illustrant l'effet Burstein-Moss dans un semiconducteur</i>	12
I-7	<i>Différents type de dopage et la position du niveau de Fermi de chaque type</i>	17
I-8	<i>Défauts profonds et défauts peu profonds</i>	17
I-9	<i>Diagramme de différentes méthodes d'élaboration</i>	19
I-10	<i>Différent processus de la méthode spray pyrolysis suivant augmentation de la température</i>	21
I-11	<i>Les différents modes de croissance des couches minces</i>	25
I-12	<i>Structures cristallines des couches minces: (a) amorphe, (b) polycristalline, (c) texturée, (d) épitaxiée</i>	27
I-13	<i>Les interfaces cohérente et semi-cohérente d'une couche mince</i>	28
I-14	<i>Différents structures de ZnO nanostructures</i>	29
I-15	<i>Schéma d'un générateur de courant par conversion d'énergie mécanique en énergie électrique</i>	30
I-16	<i>Evolution du rendement de différentes cellules solaires au cours des dernières années (Source : NREL)</i>	32
II-1	<i>Spectres de la transmission de l'ITO et AZO</i>	40
II-2	<i>Schéma de la méthode de pulvérisation chimique (spray pyrolysis)</i>	41
II-3	<i>Une couche mince obtenue par la pulvérisation chimique</i>	42
II-4	<i>Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X</i>	43
II-5	<i>Schéma d'un microscope électronique à balayage</i>	46
II-6	<i>Photo-spectromètre UV-Visible Perkin-Elmer</i>	47
II-7	<i>(a) Absorption directe, (b) absorption indirecte dans un matériau semi conducteur.</i>	48
II.8	<i>Schéma d'un dispositif quatre points</i>	50
III-1	<i>Spectre de diffraction des rayons X pour :a) ZnO /verre, b) ZnO/ITO/verre, C) ZnO/ZnO :Al/verre</i>	53

III-2	<i>The micrographes MEB of ZnO et coupe transversale de couches minces de ZnO : (a,b) ZnO/verre, (c,d) ZnO/ITO/verre, (e,f) ZnO/ZnO:Al/verre.</i>	56
III-3	<i>Spectre de transmission de ZnO déposées sur verre, ITO/verre et ZnO :Al/verre</i>	57
III-4	<i>La variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$</i>	58
III-5	<i>La variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie de gap</i>	59
III-6	<i>Spectre de diffraction des rayons X pour différents concentrations de Cu</i>	62
III-7	<i>La position du pic (002) en fonction du taux de dopage</i>	63
III-8	<i>La variation du FWHM et de la taille des grains en fonction du taux de dopage</i>	63
III-9	<i>Les micrographies de ZnO :(a) dopées 3% Cu et (b) 4% Cu</i>	65
III-11	<i>Spectre de transmission de ZnO déposées sur verre, pour différents pourcentage de Cu</i>	66
III-12	<i>La variation de l'énergie de gap en fonction du taux de dopage</i>	67
III-13	<i>La variation de la résistivité en fonction du taux de dopage</i>	68
III-14	<i>Spectre de diffraction des rayons X pour différentes concentrations de Sb</i>	69
III-15	<i>La position du pic (002) en fonction du taux de dopage</i>	70
III.16	<i>La variation de la taille des grains et FHWM en fonction du taux de dopage</i>	70
III.17	<i>La micrographie MEB du ZnO :Sb(2% at) /verre</i>	71
III.18	<i>Les spectres de la transmission de ZnO dopés Sb sur le verre</i>	72
III.19	<i>La variation de l'énergie de gap en fonction du taux de dopage</i>	73
III.20	<i>La variation de la résistivité en fonction du taux de dopage</i>	74
III.21	<i>Diffraction des rayons -X pour les couches dopé 4% Cu /ITO/verre</i>	75
III.22	<i>La micrographie de ZnO dopé 4%Cu /ITO/verre</i>	76
III.23	<i>La transmission pour ZnO (4 Cu% at) /ITO/verre</i>	77

Introduction générale

Depuis ces dernières années, les travaux et les études sont menés sur les oxydes transparents conducteurs (OTC). Un important effort de recherche a été relancé sur l'étude de ZnO et de ses alliages en raison de leurs propriétés fondamentales attractives.

Dans le domaine de l'optoélectronique, l'oxyde de zinc se présente comme un excellent émetteur grâce à sa grande valeur d'énergie de bande interdite (3,37 eV à température ambiante).

L'oxyde de zinc possède d'excellentes propriétés électriques, catalytiques et optiques, qui lui confèrent un potentiel d'exploitation dans de nombreux domaines. On retrouve ainsi du ZnO sous diverses formes, du matériau massif aux nanostructures, et pour diverses applications, comme contacts électriques transparents pour les applications en photovoltaïque, dans des produits de cosmétique et pour l'électronique de puissance. Par ailleurs, les recherches ont abouti à la découverte des semi conducteurs magnétiques dilués (DMS), et les capteurs de gaz à base de l'oxyde de zinc dopé.

Les propriétés des couches minces de ZnO sont fortement liées de la méthode d'élaboration, des paramètres de dépôt tel que la température de substrat, le traitement thermique et le dopage.

Nous nous sommes intéressés dans ce travail dans une première partie à l'étude des propriétés microstructurales, morphologiques et optiques de ZnO en couches minces préparées par la méthode spray pyrolyse déposées sur des substrats chauds de verre, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) et $\text{ZnO}:\text{Al}$ (AZO). Ainsi, dans une deuxième partie nous allons contrôler la croissance de ces couches dopées cuivre (Cu) et antimoine (Sb) en fonction du taux de dopage et la nature de substrat.

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur l'oxyde de zinc, nous décrivons les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO et ses applications.

Le deuxième chapitre, expose la méthode d'élaboration spray pyrolyse et les conditions expérimentales que nous avons employées. Dans une première partie, nous détaillons le dépôt des couches déposées sur des substrats de verre, ITO, ZnO :Al. Dans une seconde partie nous présentons le dépôt des couches de ZnO non dopées et dopées Cu et Sb. Ensuite, les diverses techniques de caractérisation utilisées dans cette étude sont décrites.

Enfin, dans le troisième chapitre, nous présentons et discutons les résultats obtenus sur l'étude des propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches minces de ZnO en fonction de la nature des substrats et le taux du dopage.

I.1. Introduction

Pendant de nombreuses années, l'oxyde de zinc (ZnO) a eu un intérêt important dans les applications des cellules solaires grâce à ses propriétés générales. Le (ZnO) est un matériau semi-conducteur à large bande interdite (3.37) eV à température ambiante, transparent dans le domaine des longueurs d'onde visibles. Dans ce chapitre nous présentons les différentes propriétés physicochimiques des couches d'oxyde transparent conducteur de ZnO.

I.2. Les oxydes transparents conducteurs (OTC)

I.2.1. Les propriétés des OTC

Historiquement, la première coexistence d'une conductivité électrique et d'une transparence optique dans le visible a été observée en 1957 sur des couches minces d'oxydes de cadmium CdO [1]. Cependant, les avancés dans le domaine des oxydes transparents et conducteurs ont seulement émergé dans les années 40. En 1956, Thelen et al. [2] démontrent cette bivalence de l'oxyde d'indium. Après des années de recherche, le dopage à l'étain de cet oxyde a permis les propriétés connues de l' $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) d'aujourd'hui.

Un excellent OTC est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Concernant les oxydes transparents conducteurs (OTC), la coexistence de la double propriété de conductivité électrique et transparence dans le domaine du visible dépend de la nature, le nombre, et arrangements atomiques de cations du métal dans les oxydes à structure cristalline ou amorphe, et la présence des défauts intrinsèques ou extrinsèques. Les (OTC) semi-conducteurs importants sont ZnO dopé, In_2O_3 , SnO_2 et CdO, aussi bien que les ternaires compose Zn_2SnO_4 , ZnSnO_3 , $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$, In_2SnO_4 , CdSnO_3 , et les oxydes multi-composants qui consistent en combinaison de ZnO, In_2O_3 et SnO_2 . L'ITO et SnO_2 sont les couches minces les plus étudiés pour la plupart des applications présentes.

L'usage des matériaux OTC, surtout comme des électrodes transparents pour des applications optoélectroniques, est mis en danger par la pénurie et le prix élevé de l'indium (In).

Les semi-conducteurs du groupe II-VI ont été étudiés dans différentes applications. Ces semi-conducteurs tels que ZnSe, ZnS, SiC, GaN, SnO₂ et ZnO ont des propriétés semblables. Les couches minces de ZnO, d'ITO et d'oxyde de cadmium (CdO) ont été étudiées ces dernières années comme étant des oxydes transparents conducteurs due, à leurs propriétés électriques et optiques avec une largeur de bande interdite (>3eV), abondance dans la nature, transmission optique (>80%) dans la région visible et non toxique. Le tableau suivant résume quelques propriétés principales des différents semi-conducteurs.

Tableau I.1 : Comparaison des différents semi-conducteurs

Semi-conducteurs	structure	Paramètres cristallins (Å)		Masse effective (meV)		Bande interdite (eV)	Bande excitonique (meV)	Constant diélectrique	
		a	b	m _e	m _h			ε ₀	ε _∞
ZnO	wurtzite	3.250	5.206	0.318	0.50	3.37	60	8.75	3.72
GaN	wurtzite	3.189	5.185	0.2	0.80	3.4	21	9.5	5.15
ZnSe	Zinc-blende	5.667	-	0.15	0.78	2.7	20	7.1	5.3
ZnS	Wurtzite	3.824	6.261	0.34	1.76	3.7	36	9.6	5.7
6H-SiC	Tetragonale	4.737	3.185	0.1	-	3.6	32.76	9.65	-

La figure (I.1) montre l'évolution des publications concernant l'oxyde de zinc, d'indium et d'étain depuis les années 70 jusqu'en 2008. Nous remarquons que l'oxyde de zinc est le plus étudié récemment. L'explication peut venir du fait que l'oxyde de zinc est aussi utilisé dans de nombreuses applications optoélectroniques telles que les diodes électroluminescentes (LED) émettant dans les UV. Les deux autres oxydes sont principalement étudiés comme électrodes transparentes. Néanmoins, de nombreux autres oxydes métalliques existent avec des propriétés plus ou moins similaires.

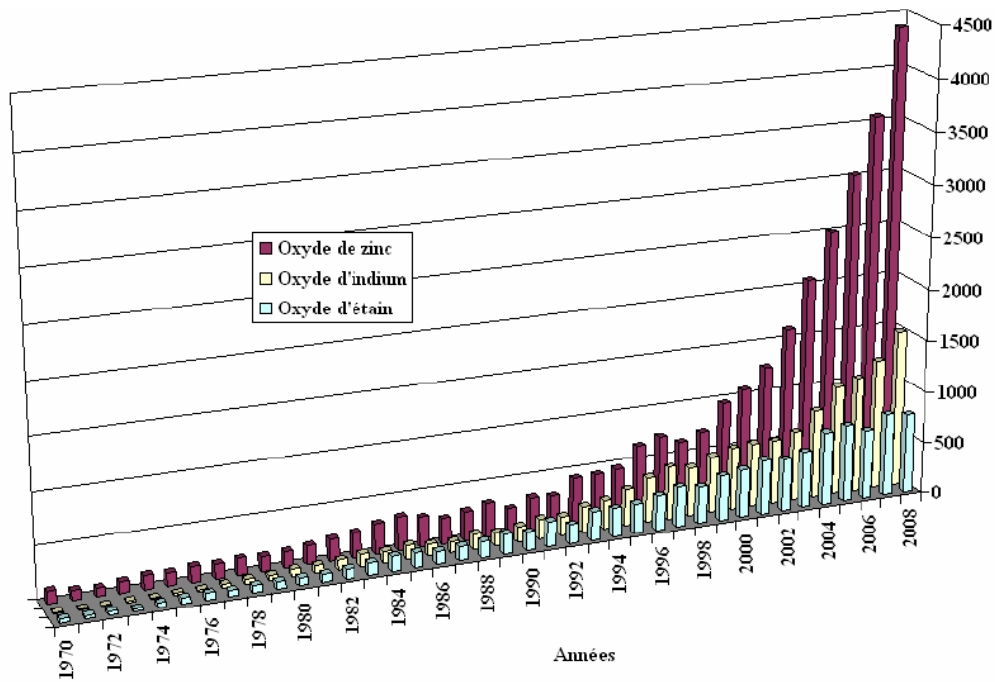


Figure I.1 : Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In₂O₃ et SnO₂ depuis 1970 à 2008 (Recherche effectuée sur la base de données Scopus [3])

Le développement de produits tels que les OLED (Organic LED) ou les cellules solaires photovoltaïques favorise la recherche d'une alternative sérieuse à l'utilisation de l'ITO.

A cela s'ajoute, les nanotechnologies qui, part le développement de nouveaux matériaux nanostructurés, vont pouvoir surpasser les performances de l'ITO non seulement de part sa conduction électrique et sa transparence mais également de part son coût. Un tel marché de 331 millions de dollars de ces nouveaux matériaux est prévu pour 2014.

I. 2.2. L'oxyde de zinc (ZnO)

Dans les années récentes, l'oxyde de zinc (ZnO) a reçu un grand intérêt pour les caractéristiques suivantes : c'est un matériau piézoélectrique, diélectrique, transparent. La largeur de la bande interdite est de 3.37eV à la température ambiante avec une énergie d'excitation (60mev). Le ZnO est le plus dur parmi les semi-

conducteur II-VI due au point de fusion (2248 k) et la grande énergie cohésive (1.89ev).

I.3. Les propriétés générales de ZnO

I.3.1. Les propriétés structurales

L'oxyde de zinc cristallise dans la structure wurtzite, et la structure Rocksalt. La structure wurtzite (hexagonale) est la structure thermodynamiquement stable à température ambiante. La wurtzite présente des empilements hexagonaux compacts enchevêtrés de zinc et d'oxygène. Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à les homopolaires des liaisons Zn – O [4].

La figure (I.2) ci- dessous représente la structure wurtzite ZnO.

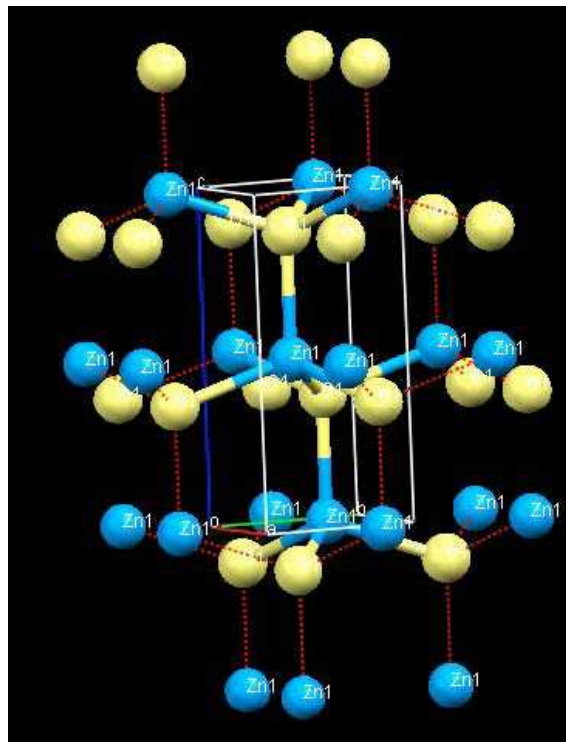


Figure I.2 : La structure wurtzite de ZnO

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiqué dans le tableau (I.2), on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [4], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [5]. Les caractéristiques de la structure wurtzite sont illustrées dans le tableau (I.2).

Tableau I.2 : Les caractéristiques de la structure ZnO

Réseau		Hexagonale wurtzite	
Paramètres de maille		a= 3.2499Å c=5.2060 Å, c/a=1.6019	
Distance entre O ⁻² et Zn ⁺² , (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c d=1.96 Å Pour les trois autres d=1.98 Å	
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente Liaison ionique	Zn neutre=1.31 Å	O neutre=0.66 Å
		Zn ⁺² =0.60 Å	O ⁻² =1.38 Å
		Zn ⁺² = 0.70 Å	O ⁻² =1.32 Å (Pauling)[6]
		Zn ⁺² =0.78 Å	O ⁻² =1.24 Å (Goldsmith)[7]
		Zn ⁺² = 0.60 Å	O ⁻² =1.38 Å(Shannon)[8]
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		Zn ⁺² =0.74 Å O ⁻² =1.24 Å	

Ces caractéristiques sont influées par la température de substrat, le dopage, les contraintes, la pression et le traitement thermique.

I.3.2.La structure de bande

Une des propriétés des semi-conducteurs les plus importants est la structure de bande. Le diagramme de structure de bande de ZnO est illustré dans la figure (I.3).

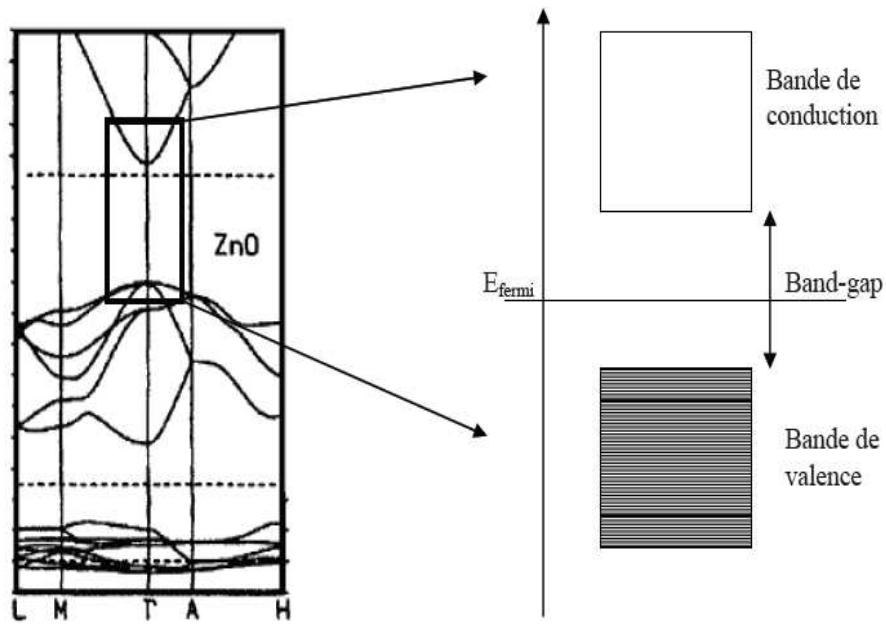


Figure I.3 : Diagramme électronique de ZnO

On constate sur cette figure (I.3) l'existence d'une bande vide d'états entre 0 et 3,4 eV. Cette bande est la bande interdite ou "gap" du matériau. Le niveau de Fermi se situe au centre de cette bande. Ces deux caractéristiques confèrent à ZnO son caractère semi-conducteur à grand "gap", puisqu'il ne conduit pas le courant mais que la barrière énergétique à franchir pour le rendre conducteur, bien qu'importante, ne suffit pas à faire de lui un isolant. L'autre point remarquable de la figure (I.3) est que dans l'espace réciproque, le point τ où $k=0$ correspond à un minimum absolu d'énergie de la bande de conduction et un maximum absolu d'énergie de la bande de valence, ce qui fait de ZnO un semi-conducteur à gap direct.

I.3.2.1. Influence des défauts sur la structure de bande

Les solides cristallins ne sont jamais parfaits, il existe toujours des défauts et ces défauts sont visibles dans les diagrammes de bande des solides. Par exemple, pour le cristal de ZnO, les défauts sur le réseau cristallin peuvent se présenter sous forme d'atomes manquants ou d'atomes en position interstitielle, mais également sous forme d'impuretés métalliques.

Ces défauts induisent alors des niveaux d'énergie discrets dans le diagramme électronique de ces matériaux comme le montre la figure (I.4).

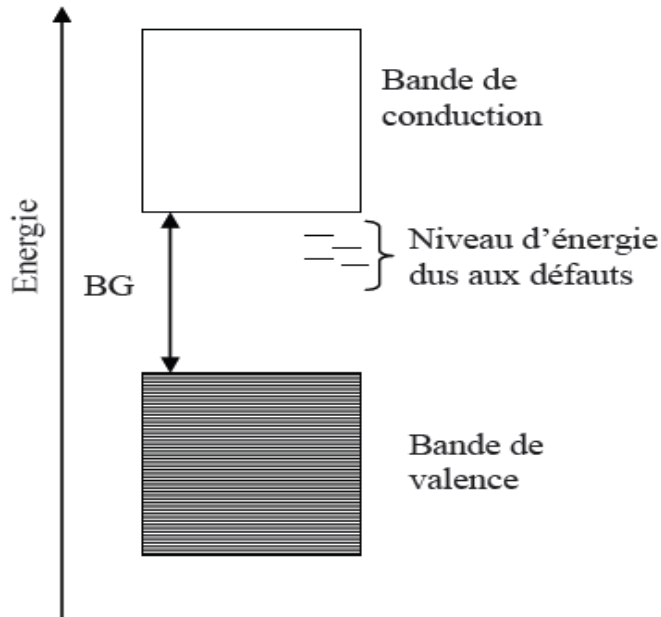


Figure I.4 : Schéma de bande pour les couches de ZnO

I.3.3. Les propriétés optoélectroniques de ZnO

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à gap direct à température ambiante, la valeur du gap électronique de ZnO pur est d'environ 3,37 eV. La valeur du gap correspond à l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC), c'est un paramètre (gap) fondamental pour les applications de type émission de lumière (diodes et lasers).

L'énergie du premier exciton de ZnO est de 60 meV et celle du second exciton de 15 meV [9]. Ces énergies sont à comparer à l'énergie due à l'agitation thermique : $kT \approx 20$ meV (à température ambiante), cette énergie caractérise la stabilité de l'exciton donc de l'état excité. L'énergie du premier exciton de ZnO est bien supérieure à celle des matériaux semi-conducteurs classiques, ce qui en fait un matériau très prometteur pour des applications possibles dans le domaine laser.

I.3.4. Les propriétés thermiques

-Coefficient de la dilation thermique

Le coefficient de la dilatation thermique est défini comme $\Delta a/a$ où α_a et $\Delta c/c$ ou α_c . La stœchiométrie, les défauts et la concentration des porteurs libres influent aussi sur le coefficient de la dilatation thermique. La figure(I.5) ci-dessous montre l'influence de la température sur les paramètres cristallins.

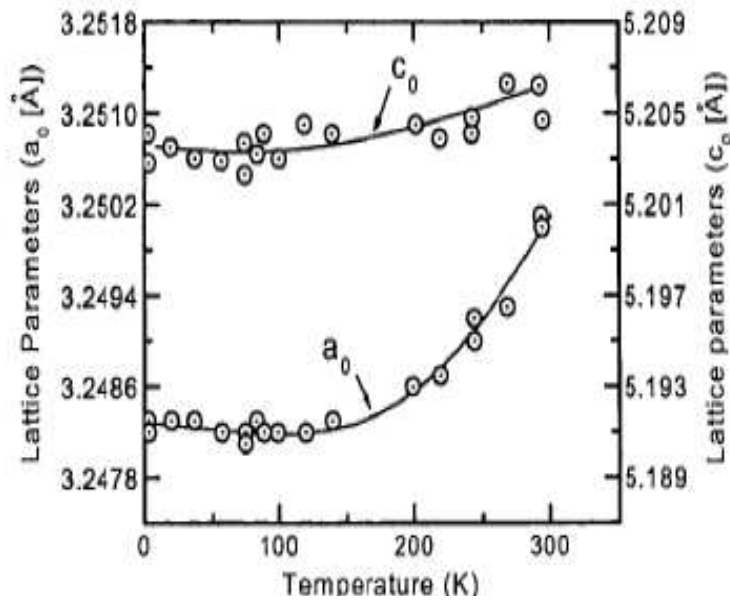


Figure I.5 : La variation des paramètres cristallins de ZnO en fonction de température [10]

I.3.5. Les propriétés optiques

Les propriétés optiques de ZnO en couches minces dépendent de la méthode d'élaboration, le dopage, le traitement thermique et la nature du substrat.

Le tableau suivant présente quelques propriétés optiques de ZnO en couches minces.

Tableau I.3: Quelques propriétés optiques de ZnO

Propriétés	
Coefficient d'absorption	10^4cm^{-1}
Indice de réfraction à 560nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590nm	2.013-2.029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	>90%
Energie de gap	3.37eV

Si l'on expose un matériau à une source de photons plus énergétiques que le gap, et que l'on mesure l'énergie des photons issus de la désexcitation des électrons promus de la bande de valence à la bande de conduction, on constate que leur énergie est inférieure à celle du gap. En effet, la promotion d'un électron de la bande de valence dans la bande de conduction du matériau va créer un vide de charge dans la bande de valence. Cette charge de signe positif est appelée trou. L'électron promu dans la bande de conduction et le trou présent dans la bande de valence sont alors liés par une interaction coulombienne au sein de la structure cristalline. Ils se comportent comme une seule et même quasiparticule appelée exciton qui peut être délocalisé au sein du réseau cristallin.

L'effet des excitons qui est dû à l'interaction Coulombienne sert à produire des transitions optiques. Les excitons sont classés; libres et liés. Dans le cas de faible concentration des impuretés, les excitons libres peuvent aussi exposer les états excités. Les propriétés extrinsèques sont reliées aux dopants et aux défauts qui créent des états électroniques discrets dans la largeur de la bande interdite, et par conséquent influent sur l'absorption optique et l'émission. Dans le cas de ZnO, les transitions optiques ont été étudiées par diverses techniques expérimentales tels que; l'absorption optique, la transmission, la réflexion, la photoluminescence, la cathodoluminescence, etc...

Les couches minces de ZnO sont des oxydes transparents dans la gamme de la longueur d'onde de 0.3 à 2.5 μm . Il est connu que le changement dans les bords de la bande interdite apparaitre avec l'augmentation de la concentration des porteurs. Le décalage se traduit par une augmentation de la valeur du gap. Ce décalage vers les hautes longueurs d'onde est connu sous le nom d'effet Moss- Burstein.

L'effet Burstein-Moss [11] est un effet très connu dans le milieu des semi-conducteurs, il a pour conséquence une forte augmentation de la concentration d'électrons dans la bande de conduction (figure I.6). Il en résulte une augmentation de la valeur du BG observée pour ZnO. Cette augmentation de la valeur du BG est proportionnelle à la concentration en électrons dans la bande de conduction.

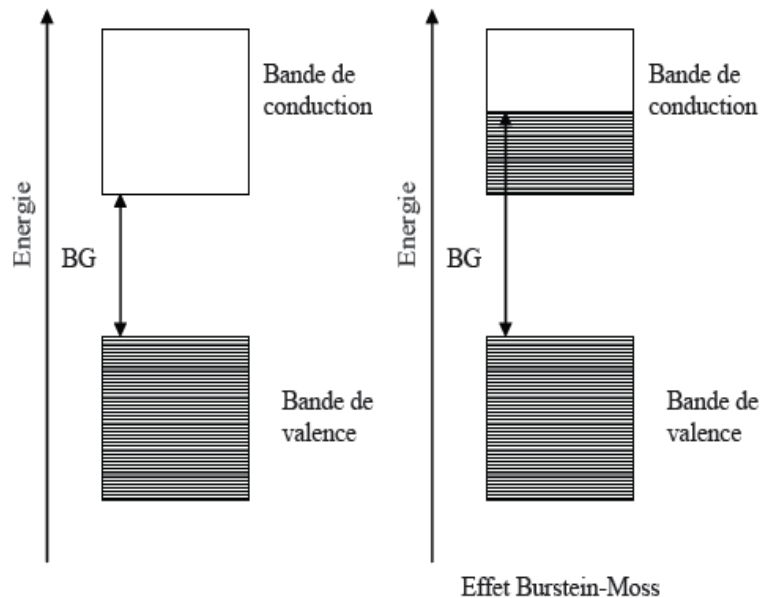


Figure I.6: Schéma illustrant l'effet Burstein-Moss dans un semiconducteur

D'autre part le ZnO est très connu par son émission dans le vert (à 2.2eV) qui est due aux impuretés. L'origine de cette émission est le sujet d'un nombre énorme des études, son origine diffère d'un auteur à un autre, il a été attribué à :

- Les lacunes d'oxygène (V_o)
- Les interstitiels de Zinc

- Les transitions entre Zn_i et V_{Zn}
- Les antisites Zn_O
- Les impuretés extrinsèques en particulier les atomes de cuivre (Cu)

Trois émissions sont généralement observées dans le cas de ZnO :

- L'émission de couleur verte (≈ 525 nm ou 2,5 eV) [12]. Son origine est toujours sujette à controverse, mais elle est généralement reliée à la présence de lacunes en oxygène.
- L'émission de couleur jaune-orange (≈ 580 nm ou 2,1 eV) [12]. Elle est généralement attribuée à la présence d'un excès d'oxygène dans le ZnO.
- L'émission de couleur rouge (640-680 nm ou 1,8-1,9 eV) [12]. Cette émission est beaucoup moins observée et semble être également liée à la présence de lacunes en oxygène comme l'émission dans le vert. Elle impliquerait des niveaux de transition différents de ceux observés pour l'émission dans le vert.

D'autres émissions ont été observées par K. Laurent ; vers 366 nm, qui correspond à un BG de 3,39 eV qui est en accord avec la littérature. Néanmoins elle est légèrement supérieure aux valeurs habituellement observées, autour de 370-372 nm [13].

L'émission observée à 382 nm est attribuée à la présence de défauts structuraux dans le cristal de ZnO. Cette bande d'émission est appelée Urbach Tail [14].

Un autre paramètre optique que l'on peut calculer est l'indice de réfraction qui est égal dans le cas de ZnO massif à 2,0 [15]. En couches minces, son indice de réfraction varie entre 1.9 et 2.2 [16,17] en fonction des conditions d'élaboration. L'amélioration de la stoechiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [18, 19].

La relation entre l'énergie de gap et l'indice de réfraction se traduit par différents modèles. Le premier modèle qui a été découvert c'est le modèle de Moss qui utilise la relation suivante [20]:

$$n^4 E_g = K \text{ where } K = 95 \text{ eV}$$

Aussi, Ravindra et al [21,22] ont proposé une relation linéaire entre l'énergie de gap et l'indice de réfraction.

$$n = 4.08 - 0.62 E_g$$

Le dernier modèle que l'on applique c'est le modèle d'Hervé-Vandamme par la relation [23] :

$$n^2 = 1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2$$

Où A et B sont des constantes $A \approx 13.6 \text{ eV}$ et $B \approx 3.4 \text{ eV}$, E_g c'est l'énergie de gap calculé expérimentalement.

Le pourcentage de la déviation dans l'indice de réfraction est calculé par la formule suivante :

$$\Delta n = 100 |n_{\text{exp}} - n_{\text{relation}}| / n_{\text{exp}}$$

Où n_{exp} et n_{relation} sont l'indice de réfraction expérimentale et estimé par les relations respectivement.

1.3.6. Les propriétés électriques

Comme le ZnO est un semi-conducteur de type n à large bande interdite avec une énergie excitonique (60 meV), il présente un grand intérêt pour les applications optoélectroniques et électroniques.

La forte 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 à la stœchiométrie ou à la présence des défauts dans la structure. Cette déviation peut être due aux lacunes d'anions [24] ou à un excès de cations en position interstitielle [25].

Couramment les oxydes sont dopés par un métal. Cependant ce dopant métallique n'est actif que lorsqu'il se substitue au métal primaire. La bande de conduction est alors, fortement perturbée par chaque atome dopant, la diffusion des électrons de conduction est alors accrue, et la mobilité et en conséquence la conduction chute. C'est pourquoi certains oxydes sont dopés avec du fluor, qui, lorsqu'il se substitue à l'oxygène, engendre une perturbation de la bande de valence, ce qui minimise la diffusion des électrons de conduction.

I.3.7. Le dopage et les défauts dans ZnO

Dans les années récentes, le ZnO a attiré beaucoup d'attention à cause de ses propriétés physiques et chimiques utilisées dans différentes applications. Deux types de ZnO ont été cités dans la littérature : type n et type p. Les semi-conducteurs à large bande interdite : ZnO, GaN, ZnS, ZnSe sont dopés facilement de type n contrairement au dopage du type p qui reste difficilement à l'obtenir. Pour le ZnO non dopé est de type n avec une concentration des donneurs autour de 10^{17}cm^{-3} .

Les défauts dans les couches minces de ZnO sont des défauts extrinsèques et des défauts intrinsèques. Les défauts extrinsèques réalisés par l'introduction des impuretés qui se placent dans un site de substitution et donnent deux comportements électriques différents accepteurs et donneurs, et les défauts intrinsèques sont les lacunes et les interstitiels qui introduisent des niveaux d'énergies dans la bande interdite. Parmi ces défauts on peut citer :

- a) Les lacunes d'oxygène : ces défauts liés au non stœchiométrie de la composition qui introduit des niveaux donneurs dans la bande interdite de ZnO. On peut distinguer deux lacunes suivant leur charge $(\text{Vo})^-$ et $(\text{Vo})^{2-}$.
- b) Les interstitiels de zinc : la structure wurtzite présente des sites interstitiels assez large, ce qui facilite la diffusion des atomes de Zn en excès vers ces sites. Ces défauts de charge Zn^+ et Zn^{2+} , les deux sont des donneurs.
- c) Les lacunes de zinc : les cristaux de ZnO contiennent toujours des lacunes de Zn, deux types distinguer V_{Zn}^- et $\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}$. La première introduit un niveau accepteur et la deuxième un niveau accepteur profond.
- d) Les antisites : les antisites sont les atomes d'une espèce qui occupent un site appartient à l'autre espèce. On peut citer l'antisite de zinc O_{Zn} qui joue

le rôle d'un accepteur et l'antisite de l'oxygène O_{Zn} qui joue le rôle d'un donneur.

I.3.7.1. Le dopage de type n

Le ZnO est un semiconducteur II-VI présentant une large bande interdite de 3.35 eV. Il est naturellement de type n en raison du dopage électronique introduit par le zinc en positions interstitiels Zn_i et les lacunes d'oxygène Vo dans la matrice du ZnO.

Pour le dopage de type n c'est facile à obtenir en comparant avec le dopage de type p, le dopage de l'oxyde de zinc est possible avec de nombreux éléments tels que Al [26], Ga [27], In [28], Sn[29]. Les éléments du groupe III (Al, Ga et In) sont des éléments substitutionnels pour le Zn et les éléments du groupe VII (Cl et I) sont des éléments substitutionnels pour l'O.

I.3.7.2. Le dopage de type p

La création des couches de type p par le dopage est très difficile dans les semiconducteurs à large bande interdite. Les accepteurs dans le ZnO peuvent avoir lieu aussi à cause des défauts cristallins et des impuretés. Interstitiels de l'oxygène (O_i) et les lacunes de Zn (V_{Zn}) sont les deux accepteurs connus dans le ZnO.

Le dopage de type p est possible en substituant l'un des éléments du groupe I (Li, Na et K) [30, 31,32] sur Zn sites sont agissent comme des accepteurs, et les éléments du groupe V (N, P et As) [33, 34,35] sont agisse comme des accepteurs sur les sites de O.

Il a été observé que le dopage de type p avec les éléments du groupe I sont les meilleurs dopants en les comparant avec les éléments du groupe V. Cependant les éléments du groupe I ont occupé les sites interstitiels que les sites substitutionnel due à leur petit rayon ionique et par conséquent, ils agissent comme des donneurs au lieu des accepteurs. La figure (I.7) ci -dessous présente les types de dopage et la position du niveau fermi dans la bande interdite.

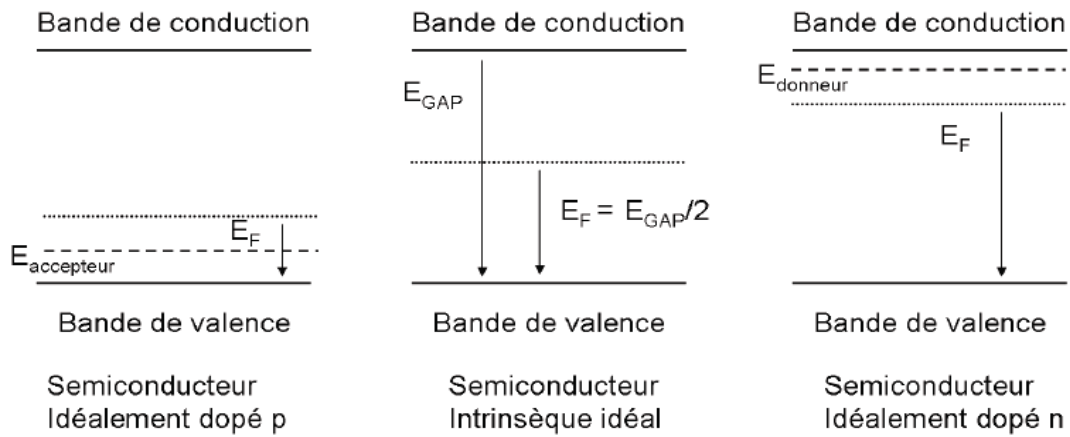


Figure 1.7: Différents type de dopage et la position du niveau de Fermi de chaque type

Les défauts dans la bande interdite sont classés en deux : défauts dits « profonds », dont les niveaux énergétiques sont implantés à quelques centaines de meV ou quelques eV des bandes de valence et de conduction, des défauts dits « peu profonds » situés eux à quelques dizaines de meV de ces mêmes bandes. La figure (I.8) donne une présentation de la position de ces défauts dans la bande interdite.

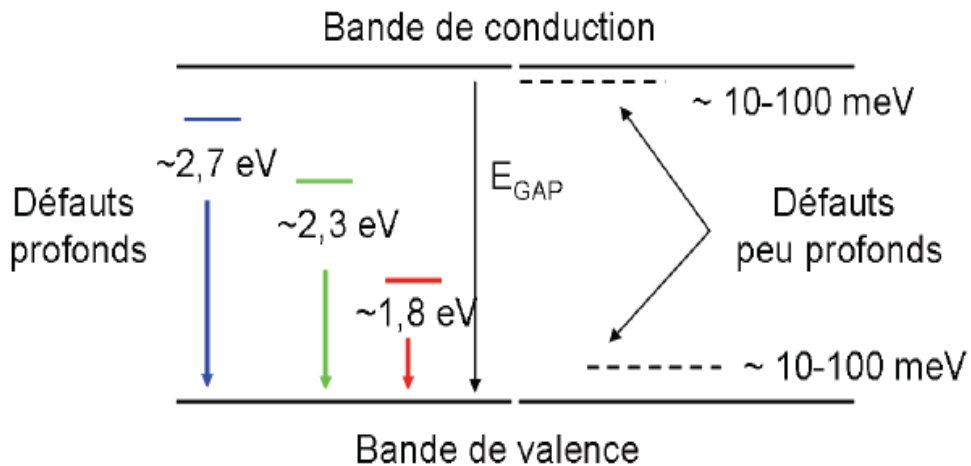


Figure 1.8 : Défauts profonds et défauts peu profonds

I.3.8. Les propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...) [36].

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [37,38]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [39], ou encore l'oxydation des phénols [40]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [41].

Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $\text{Zn}(\text{OH})_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [42].

I.4. Les méthodes d'élaboration des couches minces de ZnO

La technique de croissance d'une couche mince joue un rôle très important sur les propriétés générales. En outre les films déposés par une méthode pourraient avoir des propriétés différentes en raison de la variation des paramètres de dépôt. Il était donc important de savoir les différentes techniques utilisées pour le dépôt des films de ZnO.

En effet, de nombreuses techniques peuvent être employées influençant différemment les propriétés des couches. Le diagramme (I.9) ci-dessous regroupe la synthèse de couches minces de ZnO peut se faire par plusieurs méthodes chimiques ou physiques.

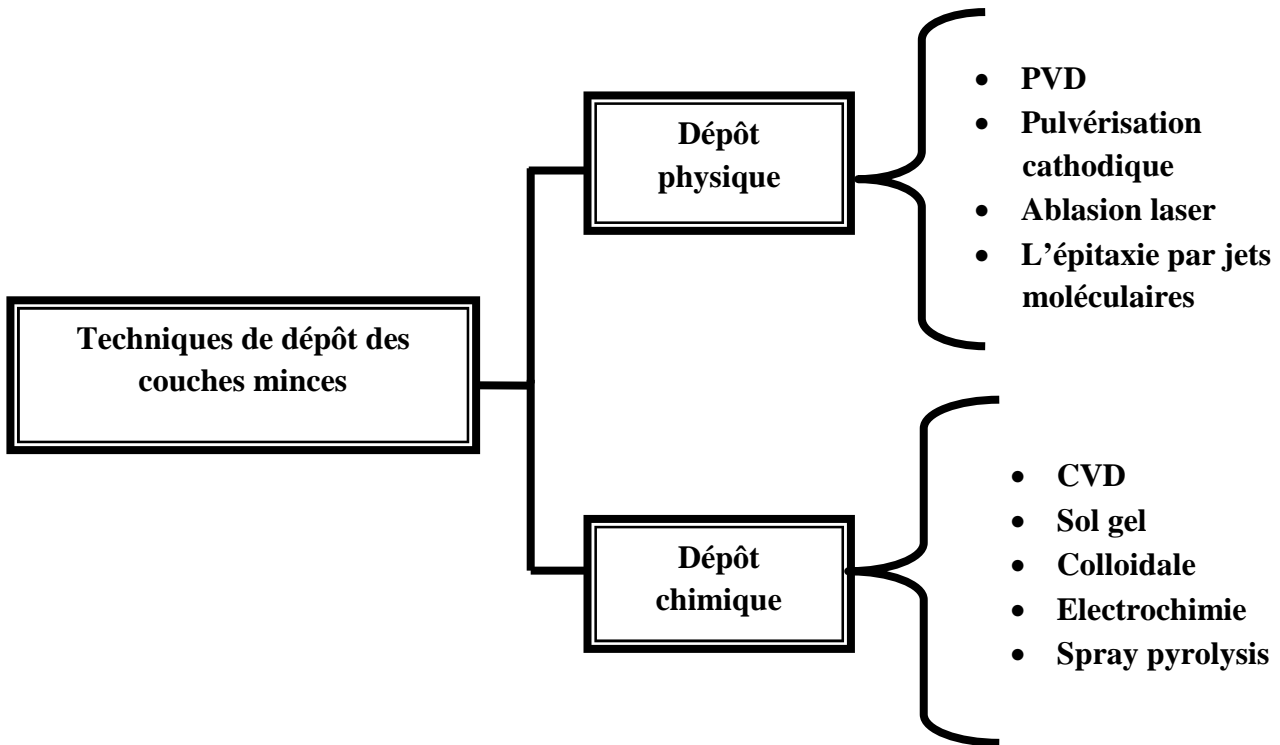


Figure I.9 : Diagramme de différentes méthodes d'élaboration

Dans notre étude le dépôt de couches minces se fait par la méthode pulvérisation chimique dite « spray pyrolysis ».

I.4.1. Spray pyrolyse

La pulvérisation chimique dite spray pyrolysis est une technique simple, permet de déposer un large choix de matériaux avec différents précurseurs à condition qu'il soit soluble dans un solvant.

Les propriétés des couches minces déposées par spray pyrolysis sont influencées par la température de substrat et par la solution du précurseur etc...

I.4.1.1. Influence de la température de substrat

Les différents processus de la méthode spray pyrolyse selon la température de dépôt sont montrés dans la figure (I.10):

- ❖ **Processus I** : Les gouttes de l'aérosol sont directement projetées sur le substrat chaud. Le solvant s'évapore et la décomposition du précurseur prend place pour donner la couche de produit. Pour des films épais, le procédé nécessite un dépôt séquentiel pour obtenir des films denses ($<1 \mu\text{m}$). Evidemment, ce processus nécessite du temps. De plus, quand l'épaisseur du film croît, la couche tend à devenir poreuse et des craquelures peuvent apparaître. Ce processus correspond au principe de spray pyrolyse.
- ❖ **Processus II** : Le solvant est évaporé avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précurseur réagit à la surface et se décompose ou subit les réactions chimiques pour former la couche du matériau désiré. Il ne passe pas par la phase gazeuse.
- ❖ **Processus III** : Le solvant est aussi évaporé pendant l'approche de la surface du substrat. Le précurseur passe en phase gazeuse au voisinage de la surface chaude. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former le produit en se décomposant et / ou suivant les réactions chimiques. Ce mécanisme est similaire au dépôt hétérogène des procédés de CVD. Ce procédé tend à produire des films denses avec une excellente adhésion.
- ❖ **Processus IV** : Si la température de dépôt est très élevée, la décomposition et / ou les réactions chimiques ont lieu en phase vapeur, donnant lieu à une nucléation homogène (similaire à une réaction homogène de CVD). La formation de fines particules de produits se déroule en phase gazeuse. Elles se déposent ensuite sur le substrat. Le film ainsi formé présente un caractère poreux et une très faible adhésion au substrat. La poudre peut être directement collectée dans la phase gazeuse pour la production de particules ultrafines.

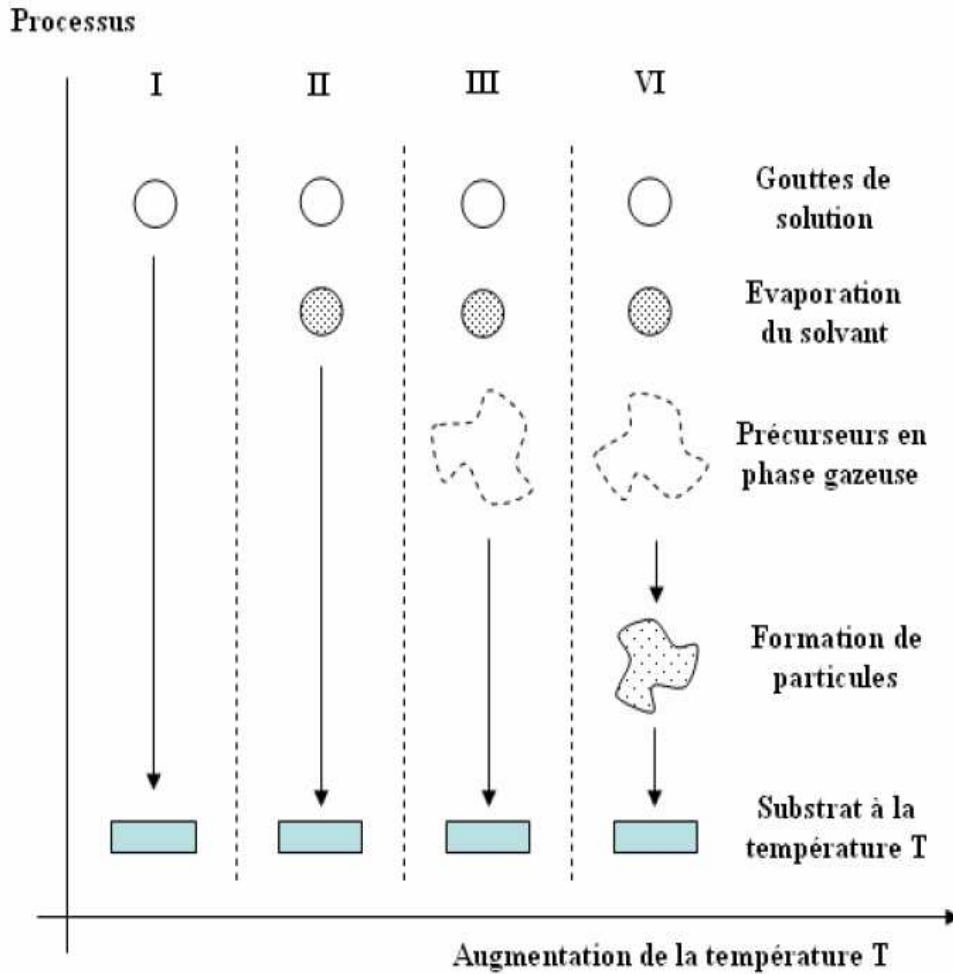


Figure I .10 : Différents processus de la méthode spray pyrolysis suivant l'augmentation de la température

Les recherches sur le ZnO déposé par cette méthode sont de plus en plus nombreuses depuis des années. Dans la littérature, les auteurs ont discuté l'effet de différents paramètres de dépôts sur les propriétés de ZnO tel que la température de substrat, la pression, la concentration de la solution et le taux du dopage.

L'étude de T. Prasada Rao [43] est basée sur l'effet de la température de substrat sur les propriétés structurales et optiques. Ainsi que l'influence du taux de dopage de l'Al sur les propriétés des couches minces de ZnO déposées sur des substrats de verre par spray pyrolyse a été étudiée par L. Castaneda et al [44].

Mizapour et al [45] ont étudié la variation des propriétés physiques des couches minces d'oxyde d'indium dopé au fluor en fonction de la température de dépôt, la concentration du dopant, le flux d'air et l'épaisseur du film. Ils ont trouvé

que la température du substrat a une influence remarquable sur la structure des couches et que le degré de la croissance préférentielle suivant l'orientation (400) augmente avec l'épaisseur de la couche.

Des couches d'oxyde d'yttrium dopé à l'oxyde de terbium ont été déposées par la technique de spray pyrolyse électrostatique [46]. La morphologie de surface a été modifiée en variant les paramètres de dépôt et la composition de la solution. L'augmentation de la température du substrat a conduit à un changement de la structure dense à une structure hautement poreuse.

I.4.1.2. Influence de solution du précurseur

La solution du précurseur est la deuxième variable importante du processus de dépôt par spray. Le solvant, le type de sel et la concentration du sel influencent les propriétés physiques et chimiques de la solution du précurseur. Par conséquent, la structure et les propriétés d'un film déposé peuvent être modifiées en changeant la composition de la solution du précurseur.

Chen et al [47] ont montré que la morphologie des couches minces peut être considérablement modifiée en ajoutant des additifs à la solution du précurseur. La structure du film TiO₂ déposé, changeait d'une structure avec fissures en une structure réticulaire sans fissures après l'introduction de l'acide acétique dans la solution du précurseur.

Des films poreux de SnO₂ et SnO₂-Mn₂O₃ ont été préparés en utilisant la technique de dépôt de spray électrostatique [48,49]. Ces films ont été employés dans les détecteurs à hydrogène.

I.4.1.3.Principe général du procédé spray :

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [50]. L'expérience peut être réalisée à l'air [51], et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide [52].

La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit:

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- 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. 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 [53].

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique) [54-55].

B-Génération des gouttelettes (transport)

L'homogénéité du matériau déposé peut être déterminée à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs [50-53].

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat sous l'effet de la compression d'un gaz. La conduite de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, tel qu'O₂ pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote N₂ ou un gaz inerte est

employé pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés.

Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N_2 et H_2 est employé en tant que gaz porteur [54].

C- Réaction chimique sur le substrat (dépôt)

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200-600°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [56].

On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer décomposition des gouttelettes, et donnent la croissance de la couche.

I.5. Croissance des films minces

I.5.1. Mode de croissance des couches minces

Classiquement on distingue trois modes de croissance (figure I.11) :

➤ **La croissance bidimensionnelle (dite de Frank Van-der-Meue) (2D)**

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

➤ **La croissance tridimensionnelle (dite de Volmer-Weber) (3D)**

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

➤ **La croissance de Stranski-Krastanov**

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

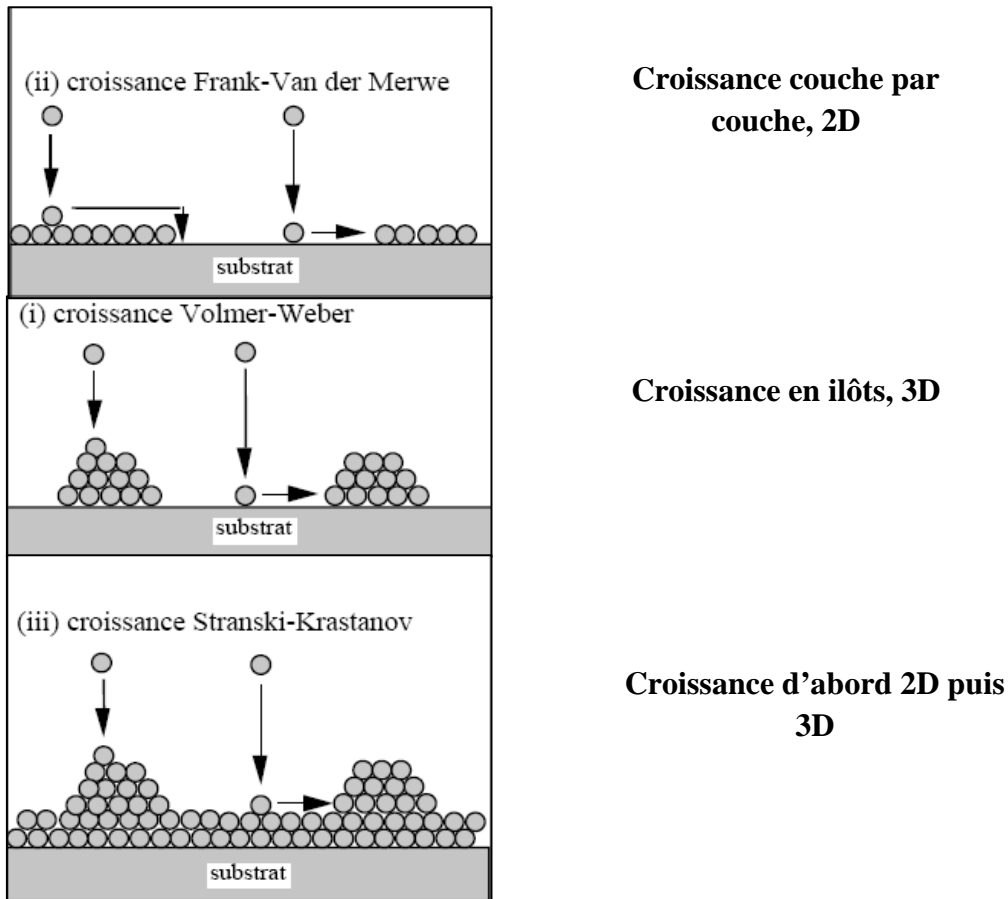


Figure I.11 : Les différents modes de croissance des couches minces

I.5.2. Les substrats

I.5.2.1. Les types de croissance des films minces

L'organisation structurale d'un matériau en couche mince résulte de la combinaison de nombreux paramètres (méthode et conditions de dépôt, composition chimique, nature du substrat...). On distingue deux cas de structures cristallines d'un matériau en couche mince :

La couche mince n'est pas cristallisée (amorphe) où on remarque dans le diagramme de diffraction des rayons X la présence des réflexions du substrat (figure I.12.a).

La couche mince est cristallisée et trois cas sont possibles :

- elle est polycristalline : le diagramme présente des réflexions correspondant à toutes les orientations possibles (figure I.12.b).
- elle est texturée : les grains qui la composent présentent tous une orientation préférentielle d'un de leurs axes cristallographiques selon la direction de croissance (figure I.12.c).
- elle est épitaxiée : alignement des trois axes cristallographiques de la couche avec ceux du substrat (figure I.12.d).

Pour obtenir une croissance texturée ou épitaxiée des couches, le choix du substrat est très important, car il faut que ses caractéristiques cristallines (valeur des paramètres et angles cristallographiques) soient les plus proches possibles de ceux de la couche afin qu'il y ait, lors de la nucléation des premiers atomes de la couche, le maximum de sites en coïncidence entre substrat et couche, ce qui permet, lors de la croissance, l'alignement des axes cristallographiques. Plus généralement, pour le choix du substrat, on cherche à obtenir :

- une absence de réaction chimique entre le substrat et la couche (substrat inerte).
- un bon accord des coefficients de dilatation thermique, afin de ne pas trop relaxer la couche après dépôt.
- des caractéristiques physico-chimiques du substrat en adéquation avec les propriétés recherchées de la couche.

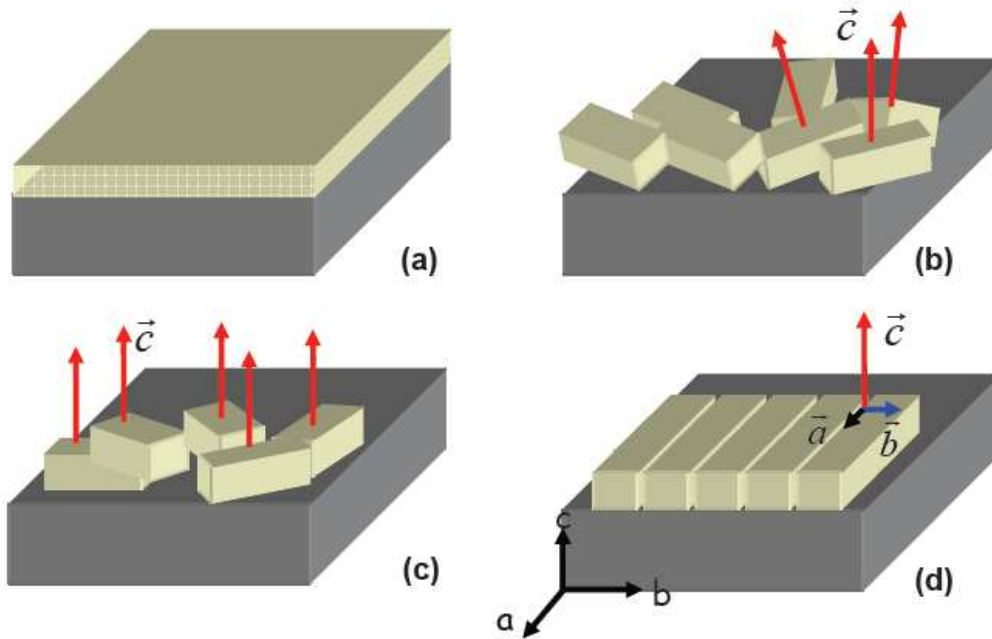


Figure I.12: Structures cristallines des couches minces: (a) amorphe, (b) polycristalline, (c) texturée, (d) épitaxiée

Les couches minces de ZnO ont été déposées sur différents substrats tel que; saphir [57], silicium [58] ,LiGaO₂ [59] ,ITO[60] et ZnO :Al [61]...etc

I.5.2.2. Les contraintes de cohérence

En fonction des conditions de dépôt et des matériaux mis en jeu, il peut exister une continuité cristallographique entre les atomes du substrat et ceux du film déposé : une telle relation est appelée épitaxie entre le substrat et la couche. Si ceux-ci sont de même nature, on parle d'homo-épitaxie, le cas échéant, d'hétéro-épitaxie. On définit alors le désaccord de maille par :

$$\varepsilon = \frac{a_s - a_c}{a_s}$$

Ou a_s , a_c sont les paramètres de maille du substrat et de la couche respectivement.

La déformation ainsi introduite génère alors des contraintes de cohérence σ_{coh} . Différents mécanismes de relaxation, comme la formation d'un réseau de 'dislocations de misfit' par exemple, peuvent alors intervenir figure (I.13).

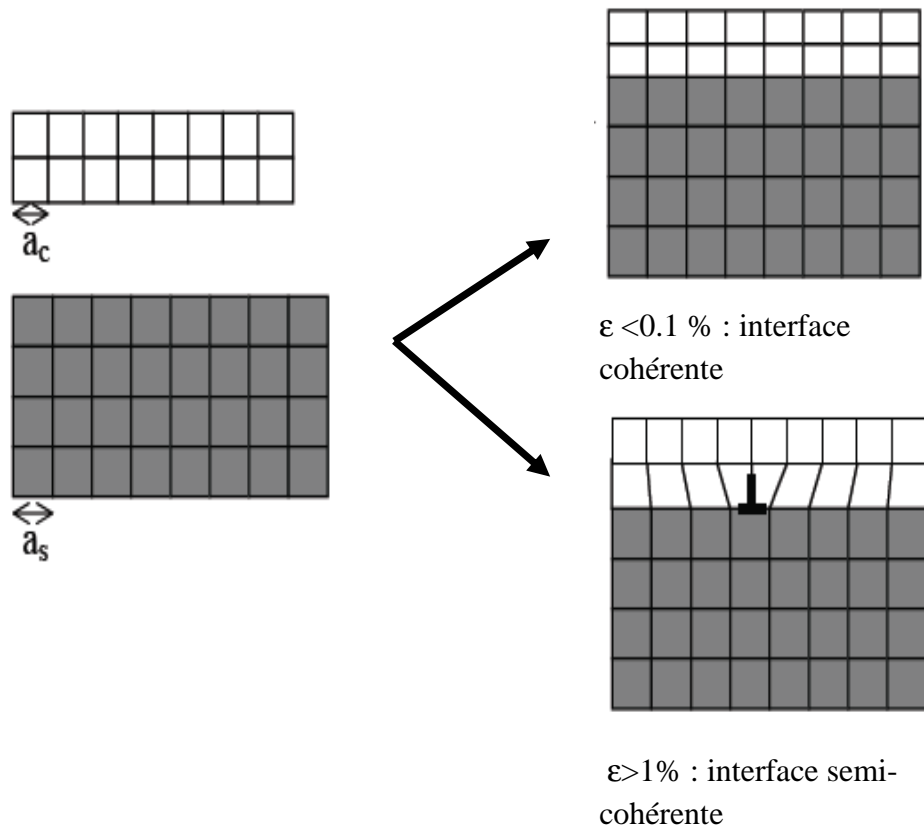


Figure I.13 : Les interfaces cohérente et semi-cohérente d'une couche mince

I.6. ZnO nanostructures

La synthèse de nanostructures basées sur l'oxyde de zinc est également un domaine en ébullition. En effet, lorsque l'on diminue suffisamment la taille des objets, on observe des modifications importantes des propriétés qu'elles soient mécaniques, optiques ou électroniques. Les nanostructures ont rapidement évolués en raison de leurs importantes applications en optique, optoélectroniques, catalyse et en piézoélectricité.

Les études sur la synthèse de nanostructures à base de ZnO sont très nombreuses et la variété de structures obtenues pour ZnO est grande comme on peut le voir sur la figure (I-14). La synthèse de ZnO nanostructures repose sur deux approches : top-down et bottom-up. La première approche consiste à décomposer un matériau massif afin d'enformer des objets de dimensions nanométriques. Citons les méthodes physiques d'ablation laser [62], sputtering [63] et l'électrodéposition [64].

La deuxième approche consiste à faire croître des nanostructures à partir d'entités de départ, par exemple par réduction de sels métalliques [65] ou la décomposition de précurseurs inorganiques [66]. L'approche bottom-up privilégie donc les méthodes chimiques, faciles à mettre en œuvre et permettant d'obtenir des objets de tailles ultimes (2-3 nm). Les méthodes d'élaboration permettent d'obtenir des nanostructures de ZnO de formes très variées comme on peut le voir sur la Figure (I.14).

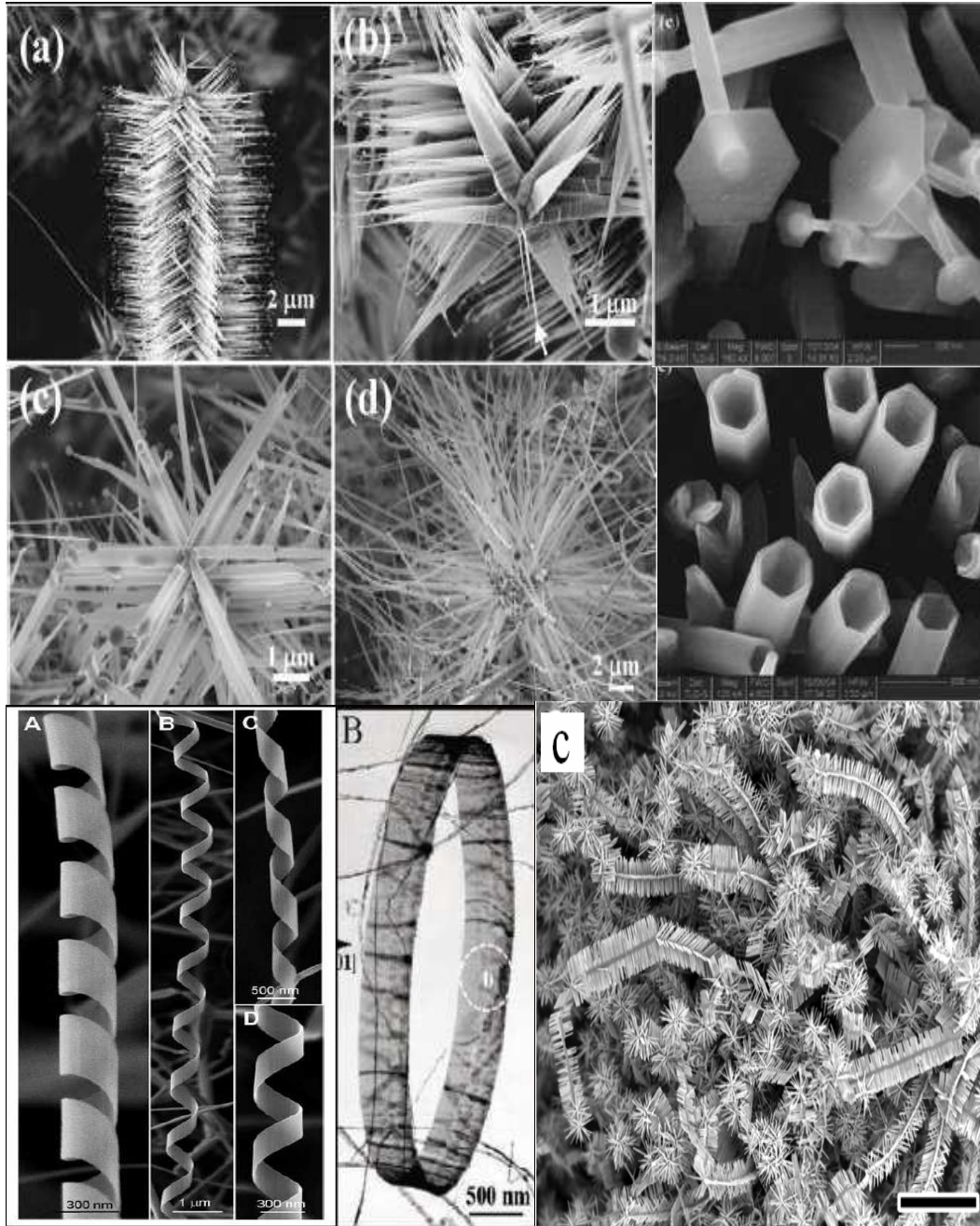


Figure I.14 : Différentes structures de ZnO nanostructures obtenues : nanobâtonnets [67], nanotubes [68], peignes [69], nanohélices [70].

I.7. Les applications de ZnO

Les domaines d'applications de ZnO sont extrêmement variés. L'oxyde de zinc est déjà utilisé dans certains domaines comme la catalyse, les varistances (résistances variables) ou les crèmes de protection solaire, mais c'est bien dans le domaine de l'électronique, de l'optique et de la mécanique que les propriétés de ZnO paraissent les plus prometteuses.

I.7.1. LED/nanoLED/Laser

Dans le domaine des diodes électroluminescentes (LED) l'oxyde de zinc est un candidat intéressant à cause de sa valeur de gap de 3.37eV qui se situe dans l'UV et permettrait l'obtention de diodes émettant dans le spectre UV. Grâce à l'énergie de son premier exciton de 60 meV, valeur bien supérieure à l'agitation thermique à 25°C qui est de 20 meV, il est possible d'envisager la fabrication d'un laser solide émettant dans l'UV et fonctionnant à température ambiante. La possibilité de générer de la lumière laser à partir de nanofils de ZnO permet également d'envisager la réalisation de nanolaser. La possibilité de doper le ZnO par d'autres éléments tels que Mg permet de moduler la valeur du band-gap [71] et ainsi obtenir des lasers ou des diodes avec des valeurs de band-gap prédéfinies.

I.7.2. Nanogénérateur d'électricité

Basé sur les propriétés piézoélectriques de ZnO, Z.L. Wang a émis l'idée de génération d'énergie grâce à l'effet piézoélectrique généré par le mouvement de surfaces organisées de nanofils ZnO [72] (figure I-15).

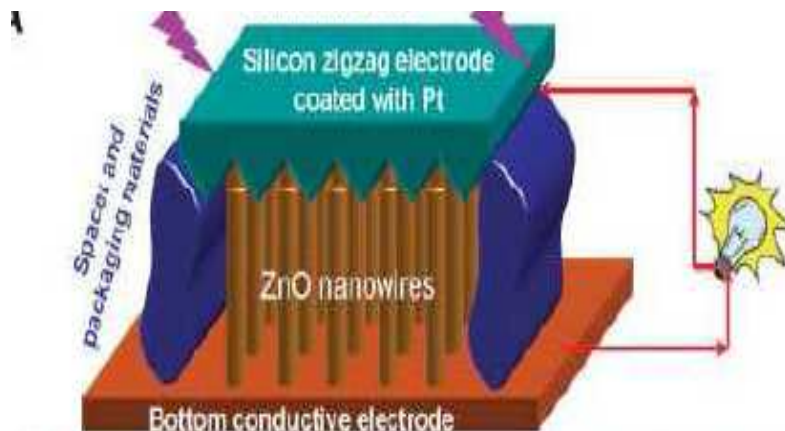


Figure I.15 : Schéma d'un générateur de courant par conversion d'énergie mécanique en énergie électrique [72]

I.7.3.Varistances

La varistance est un composant dont la résistance varie avec la tension appliquée. Elle est placée entre l'alimentation et l'installation électrique d'une maison. Elle est utilisée pour la protection contre les surtensions. Des varistances à base d'oxyde de zinc [73] ou des éclateurs sont commercialisées comme parafoudres. Ils permettent d'écouler les courants de foudre. La non linéarité du parafoudre ZnO fait qu'une forte variation de courant provoque une faible variation de tension. Par exemple, lorsque le courant est multiplié par 107, la tension n'est multipliée que par 1,8 [74]. Ainsi, en 1989 sur 15 000 parafoudres de ce type installés par EDF, après dix huit mois d'expérimentation, seules deux défaillances ont été constatées et les caractéristiques, vérifiées par des essais, n'avaient pas varié.

I.7.4.Capteurs de gaz

Les oxydes métalliques tels que SnO₂ [75], In₂O₃ [76] ou ZnO [77] sont des semi-conducteurs à grand gap dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnant.

Ainsi la présence d'un gaz réducteur (CO, hydrocarbures, H₂...) va entraîner une augmentation de la conductivité de l'oxyde métallique alors que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse. Le seuil de détection, la reproductibilité, la stabilité dans le temps sont étroitement liés aux matériaux employés, qu'il s'agisse de leur composition, de leur morphologie ou de leur état de surface. On citera à titre d'exemple quelques références bibliographiques relatives à l'utilisation de couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection du dioxyde d'azote [78] ou du monoxyde de carbone [79 ,80].

I.7.5.Protection UV

Son aptitude à absorber la lumière UV fait de l'oxyde de zinc un candidat de choix pour les crèmes solaires. Beaucoup de matériaux de type oxyde métallique sont employés dans la formulation de produits à usage cosmétique (crème, fond de teint, vernis à ongle), curatif (produits d'hygiène et de soin) ou préventif (crème solaire). L'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde de titane (TiO₂) sont utilisés dans les crèmes solaires.

Cependant, pour la majorité des applications industrielles, des contraintes de transparence sont imposées : le matériau ne doit pas absorber dans le visible. Un tel matériau peut alors être transparent ou blanc selon sa morphologie et le milieu dans lequel il est dispersé. Tout dépend de son indice de réfraction et de sa granulométrie. En effet, un matériau n'absorbant pas dans le visible, peut néanmoins présenter une coloration blanche par diffusion en raison d'un indice de réfraction dans le visible trop élevé ou des particules trop larges. Il en va ainsi de la grande majorité des absorbeurs UV actuels (TiO₂ et ZnO) qui ne sont en fait, que des pigments blancs ont été détournés de leur application première [81]. Des films minces de ZnO de bonne conductivité et possédant une forte transparence dans le visible [82] ont été utilisés comme électrode transparente pour des cellules solaires [83].

I.7.6. Cellules solaires

L'une des utilisations des conducteurs transparents est l'électrode transparente des cellules solaires [84]. Le graphique de la figure (I.16) montre l'évolution du rendement pour différents types de cellules depuis plusieurs décennies. Grâce à des technologies telles que la triple jonction absorbant tout le spectre solaire, des rendements de plus de 35 % peuvent être atteints.

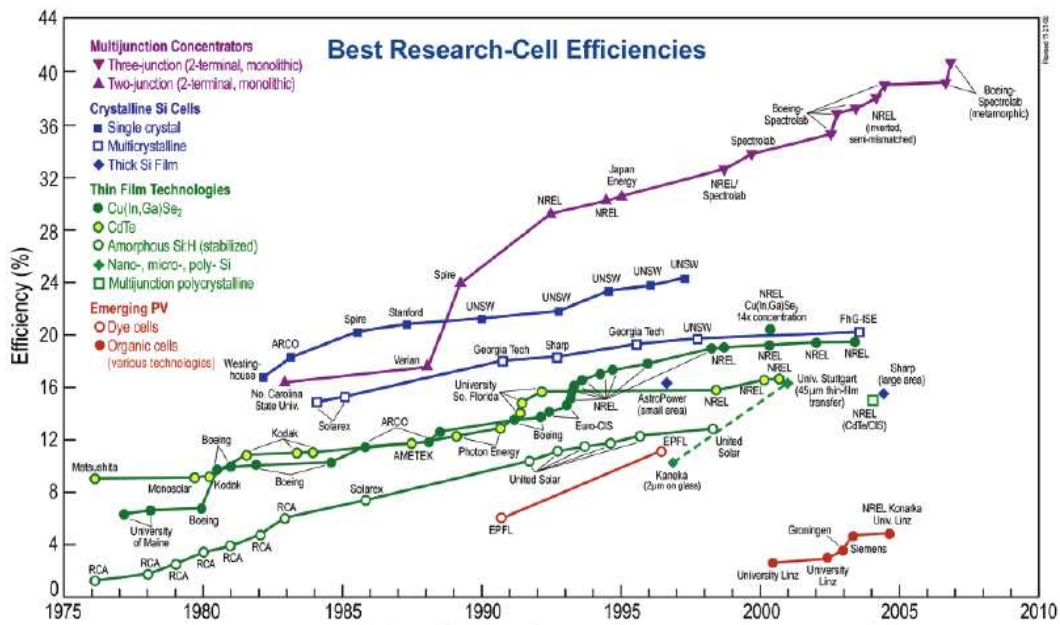


Figure I.16 : Evolution du rendement de différentes cellules solaires au cours des dernières années (Source : NREL)[85]

Pour des cellules solaires compétitives, trois paramètres sont importants du point de vue de l'industriel, des phénomènes physiques et du consommateur :

- Le coût de fabrication
- Le rendement
- La longévité

De nombreuses recherches se tournent vers les cellules solaires organiques. L'utilisation de molécules ou polymères comme couches actives pouvant être déposées par spin-coating ou jet d'encre en font la technologie la moins coûteuse. Cependant, des efforts doivent être fournis en ce qui concerne le rendement qui est de 5 % pour les meilleures cellules avec une longévité faible due à l'oxydation des couches par l'oxygène de l'air.

L'amélioration de conducteurs transparents est une des nombreuses voies pour améliorer les cellules solaires organiques. Cette contribution permettra éventuellement l'accès à une énergie propre pour un coût compétitif.

I.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les propriétés générales telles que les propriétés structurales, optiques et électriques que l'on peut utiliser dans diverses applications comme les cellules solaires organiques et inorganiques. Les couches minces de ZnO sont préparées par la méthode spray pyrolysis que nous allons décrire dans le deuxième chapitre.

Références

- [1] K. Badeker, Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds, *Ann. Phys.* 22,(1907), 749.
- [2] J.-C. Manificier, L. Szepessy, J. F. Bresse, M. Perotin, and R. Stuck, , *Materials Research Bulletin*, (1979), 14(2), p. 163-175.
- [3] www.scopus.com.
- [4] J. Joussot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson & C 1962.
- [5] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, **61** (2000) 15019.
- [6] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, *App. Surf. Sci.* 167, (2000)243-246.
- [7] Van Heerden,P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, *Materials Science and Engineering B103*, 9-15 (2003).
- [8] Shan FK, Liu GX, Lee WJ, Lee GH, Kim IS, Shin BC, et al. *J Cryst Growth*, (2005), 277, 284- 92.
- [9] E.Baur, J. Tobler, *Zeitschrift für Elektrochemie*, 6 (1933) 169.
- [10] R. R. Reeber, *J. Appl. Phys.* **41**, (1970)5063.
- [11] Marotti R E, Guerra D N, Bello C, Machado G and Dalchiele E A, *Solar Energy Materials Solar Cells*, **82** (2004) 85.
- [12] M. Liu, A.H. Kitai and P. Mascher, *Journal of Luminescence*, **54** (1992) 35.
- [13] N. Ashkenov, B. N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, M. Lorenz, D. Spemann, E.M. Kaidashev, A. Kasic, M. Schubert, M. Grundmann, *Journal of Applied Physics*, 93,(2003) 126.
- [14] H.C. Ong, G.T. Du, *Journal of Crystal Growth*, **265** (2004) 471.
- [15] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975).
- [16] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 348, 165 (1999).
- [17] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Cryst. Res. Technol.*, 35, 1193 (2000).
- [18] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80, 3518 (2002).

- [19] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D : Appl. Phys., 31,L71 (1998).
- [20] T.S. Moss, Proc. Phys. Soc. B 63 (1950) 167.
- [21] N.M. Ravindra, V.K. Srivastava, Infrared Phys. 19 (1979) 603.
- [22] V.P. Gupta, N.M. Ravindra, Phys. Stat. Sol. (b) ,100 (1980) 715.
- [23] P. Herve, L.K.J. Vandamme, Infrared Phys. 35 (1994) 609.
- [24] Z.Sekkal, «Atomes et liaisons chimiques»,édition OPU,(1988).
- [25] W.Li.Mao,F.Zang,X.Wang,X.Liu,S.Zou,Q.Li,J.Xu,Nucl.Instrum.Methods .Phys. Ref.,B169(2000)59.
- [26] Vrushali Shelke, B.K. Sonawane, M.P. Bhole, D.S. Patil, Journal of Non-Crystalline Solids 355 (2009) 840–843.
- [27] P. Nayak, J. Yang, J. Kim, S. Chung, J. Jeong, C. Lee, Y. Hong, J. Phys.D: Appl. Phys. 42 (2009).
- [28] S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, B. Demirci, J. Optoelectron. Adv. Mater. 10(10) (2008) 2592-2598.
- [29] C. Tsay, H. Cheng, Y. Tung, W. Tuan, C. Lin, Thin Solid Films 517 (2008) 1032-1036.
- [30] Mujdat Caglar, Yasemin Caglar, Seval Aksoy, Saliha Ilican, Applied Surface Science, 256, (2010), 4966-4971.
- [31] Jianguo Lü, Kai Huang, Jianbo Zhu, Xuemei Chen, Xueping Song, Zhaoqi Sun, Physica B: Condensed Matter, 405, (2010), 3167-3171.
- [32] Linhua Xu, Fang Gu, Jing Su, Yulin Chen, Xiangyin Li, Xiaoxiong Wang, Journal of Alloys and Compounds, 509, (2011), 2942-2947.
- [33] Ying Zhu, Shisheng Lin, Yinzhu Zhang, Zhizhen Ye, Yangfan Lu, Jianguo Lu, Binghui Zhao, Applied Surface Science, 255, (2009), 6201-6204.
- [34] S.C. Su, X.D. Yang, C.D. Hu, Physica B: Condensed Matter, 406, (2011), 1533-1535.
- [35] Yiqun Shen, Lan Mi, Xiaofeng Xu, Jiada Wu, Peinan Wang, Zhifeng Ying, Ning Xu, Solid State Communications, 148 (2008),301-304.
- [36] G.C.Bond, "Heterogeneous catalysis, Principale and Applications", second edition (Oxford).
- [37] J. M. Davidson, C. H. Lawrie, and K. Sohail. Ind. Eng. Chem. Res. **34** (1995) 2981.
- [38] G. Gordillo, and C. Calderon, Adv. Mat. Sci & Tech., **70** (1997) 2230.

- [39] T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevin, *J. Am. Chem. Soc.*, **57** (1953) 2850.
- [40] M.C. Markham, M.C. Hanan, S.W. Evans., *J. Am. Chem. Soc.*, **76** (1954) 820.
- [41] H. Yoshiki, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 428.
- [42] Yasua Iida, *AIST Today*, **3** (2003) 14.
- [43] T. Prasada Rao, M.C. Santhosh Kumar*, S. Anbumozhi Angayarkanni, M. Ashok, *Journal of Alloys and Compounds* 485 (2009) 413–417.
- [44] L. Castaneda , R. Silva-Gonzalez, J.M. Gracia-Jimenez , M.E. Hernandez-Torres , M. Avendano-Alejo , Cesar Marquez-Beltran , M. dela L. Olvera, J. Vega-Perez , A. Maldonado , *Materials Science in Semiconductor Processing* 13 (2010) 80–85,
- [45] S. Mizapour, S.M. Rozati, M.G. Takwale, and V.G. Bhide, *J. Mater. Sci.*, **29** (3), (1994) 700.
- [46] N.H.J. Stelzer and J. Schnnoman, *J. Mater. Synth. Process.*, **4**(6), (1996) 429.
- [47] C.H. Chen, E.M. Kelder and J. Schoonman, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 1439 (1998).
- [48] H. Gouari, M. Lumbreras, R. Van Landschoot, and J. Schoonman, *Sensors and Actuators B*, **47**(1-3), 189 (1998).
- [49] H. Gouari, M. Lumbreras, R. Van Landschoot, and J. Schoonman, *Sensors and Actuators B*, **58** (1-3) ; 365 (1999).
- [50] M. S. Aida. Cours post graduation (2005).
- [51] S. Zerkout, Thèse de doctorat, Université de Constantine.
- [52] G. K. Wehner, *Phys. Rev.* (1971) pp.690.
- [53] C. Pedoussat, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse, (1999)
- [54] A. Zozime, thèse (Orsay/Villetaneuse, 1977) pp. 3.
- [55] De la torre Y Ramos J. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, (2003).
- [56] F-Josef Haug, Thesis of doctorat, Swiss Federal Institute of technologie Zurich (2001).
- [57] Q.P. Wang, D.H. Zhang, H.L. Ma, X.H. Zhang, X.J. Zhang, *Applied Surface Science* **220** (2003) 12–18.
- [58] Petronela Prepelita, R. Medianu , Beatrice Sbarcea , F. Garoi , Mihaela Filipescu, *applied Surface Science* **256** (2010) 1807–1811.
- [59] Shiliang Liu, Shengming Zhou, Yinzen Wang, Xia Zhang, Xiaomin Li, Changtai Xia, Yin Hang, Jun Xu, *Journal of Crystal Growth* **292** (2006) 125–128.
- [60] D. Pradhan and K. T. Leung, *J. Phys. Chem.* **112 C**(2008), 1357-1364.

- [61] M. Mekhnache, A. Drici, L. Saad Hamideche, H. Benzarouk, A. Amara, L. Cattin, J.C. Bernède, M. Guerioune, *Superlattices and Microstructures* 49 (2011) 510–518.
- [62] H. Zeng, W. Cai, Y. Li, J. Hu, and P. Liu, *J. Phys. Chem. B*, 109, 18260 (2005)
- [63] N. H. Duc, T. M. Danh, N. A. Tuan, and J. Teillet, *Appl. Phys. Lett.*, 78, 3648 (2001).
- [64] Ren, Xin; Jiang, Chuanhai, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 10 (2010) ,5093-5098.
- [65] D. L. Leslie-Pelecky, and R. D. Rieke, *Chem. Matter.*, 8, 1770 (1996).
- [66] J. Park, K. An, Y. Hwang, J. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, N.M. Hwang, and T. H. Hyeon, *Nat. Mater.* 3, 891 (2004).
- [67] L. Vayssières, *Adv. Mat.*, 15, 464 (2003).
- [68] Jingbin Han, Fengru Fan, ChenXu, Shisheng Lin, MinWei, Xue Duan, Zhong Lin Wang, *Nanotechnology* 21 (2010) 405203.
- [69] P. Ga, and Z. L. Wang, *J. of Phys. Chem.*, 106, 12653 (2002).
- [70] P. X. Gao, and Z. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 2883 (2004).
- [71] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, *Applied Physics Letters*, 72 (1998) 2466.
- [72] X. Wang, J. Song, J. Liu, Z.L. Wang, *Science*, 316 (2007) 102.
- [73] C.S. Chen, C.T. Kuo, T.B. Wu, I.N. Lin, *Jpn. J. Appl. Phys. (Part 1- Regular Papers, Short Notes and Review Papers)*, 36, 1169 (1997).
- [74] http://web.ujfgrenoble.fr/PHY/intra/Formations/M2/EEATS/CSEE/PGEL53A2/GuideConception_reseaux/05_surtensions_coordination_de_l_isolement/Conce05f.PDF.
- [75] K. Soulantika, L. Erades, M. Sauvan, F. Senocq, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Adv. Funct. Mater.* 13, 553(2003).
- [76] M.C. Jeong, B.Y. Oh, O.H. Nam, T. Kim, J.M. Myoung, *Nanotechnology*, 17, 526(2006).
- [77] J.A. Rodriguez, T. Jirsak, J. Dvorak, S. Sambasivan, D. Fischer, *J. Phys. Chem. B*, 104 319(2000).
- [78] J.X. Wang, X.W. Sun, Y. Yang, Y.C. Lee, O.K. Tan, L. Vayssieres, *Nanotechnology*, 17, 4995(2006).
- [79] Z.L. Wang, *Adv. Mater.* 15, 432(2003).

- [80] M. Lahmani, C. Bréchnignac, P. Houdy, *Les nanosciences-2. Nanomatériaux et nanochimies*, ed. Echelles. Paris, (2006).
- [81] V. Khenov, M. Klapper, M. Koch, K. Müllen, *Macromolecular ChemistryPhysics*, 95, 206(2005).
- [82] K. Westermark, H. Rensmo, A.C. Lees, J.G. Vos, H. Stiegbahn, *J. Phys. Chem. B*, 106 10108(2002).
- [83] J.A. Anna Selvan, H. Keppner, A. Shah, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 426, 497 (1996).
- [84] A. Drici, M. Mekhnache, A. Bouraoui, A. Kachouane, J.C. Bernède, A. Amaraa, M. Guerioune. *Materials Chemistry and Physics* 110 (2008) 76–82.
- [85] J. Garnier, thèse doctorat, Université d'Angers

II.1.Introduction

La préparation des couches minces de ZnO a été réalisée par la méthode pulvérisation chimique «spray pyrolyse». Dans ce chapitre nous présentons les différents paramètres de dépôt de nos couches. La première partie porte sur l'élaboration des couches minces de ZnO sur différents substrats (verre, ITO, AZO) et la deuxième partie basée sur le dopage des couches minces de ZnO par deux éléments tels qu'Antimoine (Sb) et le Cuivre (Cu). Ainsi nous citons les diverses méthodes de caractérisation.

II.2.La nature de substrat

Les substrats utilisés dans notre travail sont le verre, l'ITO et l'AZO. Le verre a été choisi pour leur transparence, ainsi les substrats d'ITO et d'AZO réalisés par un procédé de pulvérisation cathodique commercialisé par SOLEMS, sont utilisé généralement dans les cellules solaires, les propriétés optiques et électriques de ces substrats sont illustré dans le tableau suivant :

Tableau II.1: Les propriétés des substrats ITO et AZO

OTC	Transmission (%)	Conductivité ($\Omega.cm$) ⁻¹	Mobilité ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)	Densité des porteurs de charge (cm^{-3})
ITO	93.5	2.5×10^3	16.2	1.3×10^{21}
AZO	91.2	1.8×10^3	16.5	7.0×10^{20}

Les spectres de la transmission optique des substrats d'OTC (ITO, AZO) sont caractérisés par une transmission élevée dans le domaine du visible avec une valeur moyenne dépassant 90% (figure II.1).

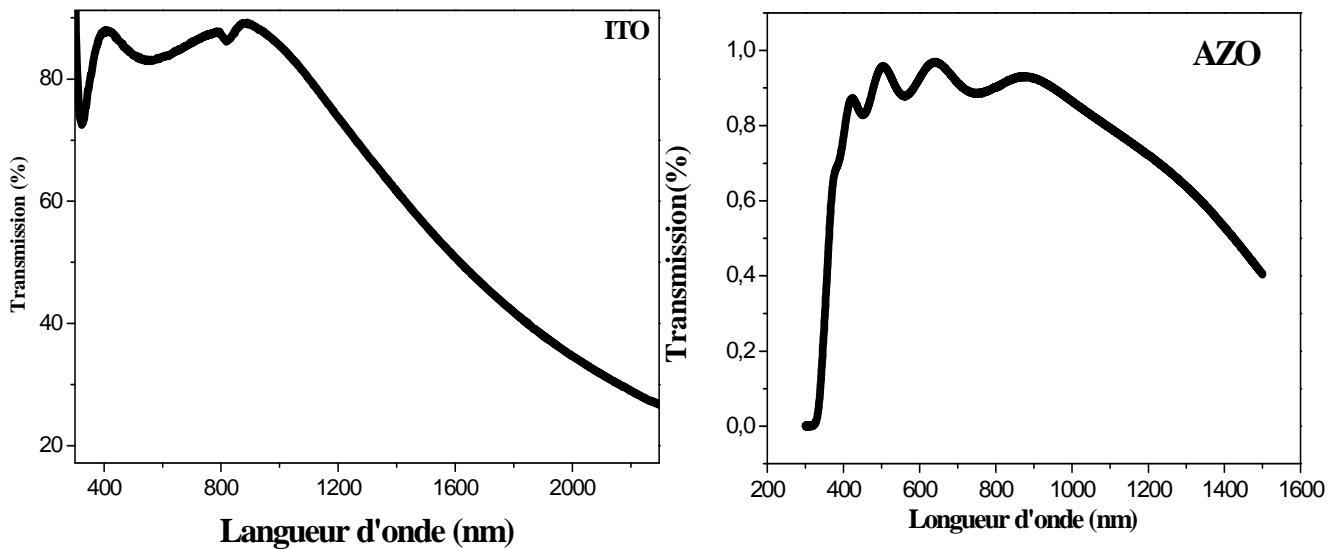


Figure II.1 : Spectres de la transmission de l'ITO et AZO

Le nettoyage des substrats est une étape très importante pour obtenir des films de bonne qualité, élimination des impuretés se fait suivant les étapes suivantes :

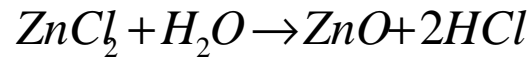
- Nettoyage avec l'acétone
- Rinçage en l'eau distillée
- Nettoyage avec le bétadine
- Rincés à nouveau dans l'eau distillée
- Séchage avec un flux d'azote ou un séchoir.

II.3. Élaboration des couches minces de ZnO

II.3.1. Préparation des couches minces sur différents substrats

Les couches minces de ZnO ont été préparées par la technique de pulvérisation réactive chimique (Spray pyrolysis). Cette méthode est parmi les méthodes les moins coûteuses, permet de déposer des films de grande surface et épais. Ainsi la technique spray sert à produire des films denses et poreux. Les matériaux précurseurs utilisés sont les chlorures, les nitrates...etc.

Dans notre travail, la déposition des couches minces de ZnO est effectuée en utilisant le chlorure de zinc ($ZnCl_2$) dissous dans l'eau distillée suivant la relation suivante :



Cette méthode consiste à la pulvérisation de la solution sur des substrats chauds. Le montage utilisé (figure II.1) dans notre laboratoire est constitué de :

- Flacon porte la solution
- Bec
- Substrat de verre, ITO, AZO
- Plaque chauffante
- Un thermocouple.

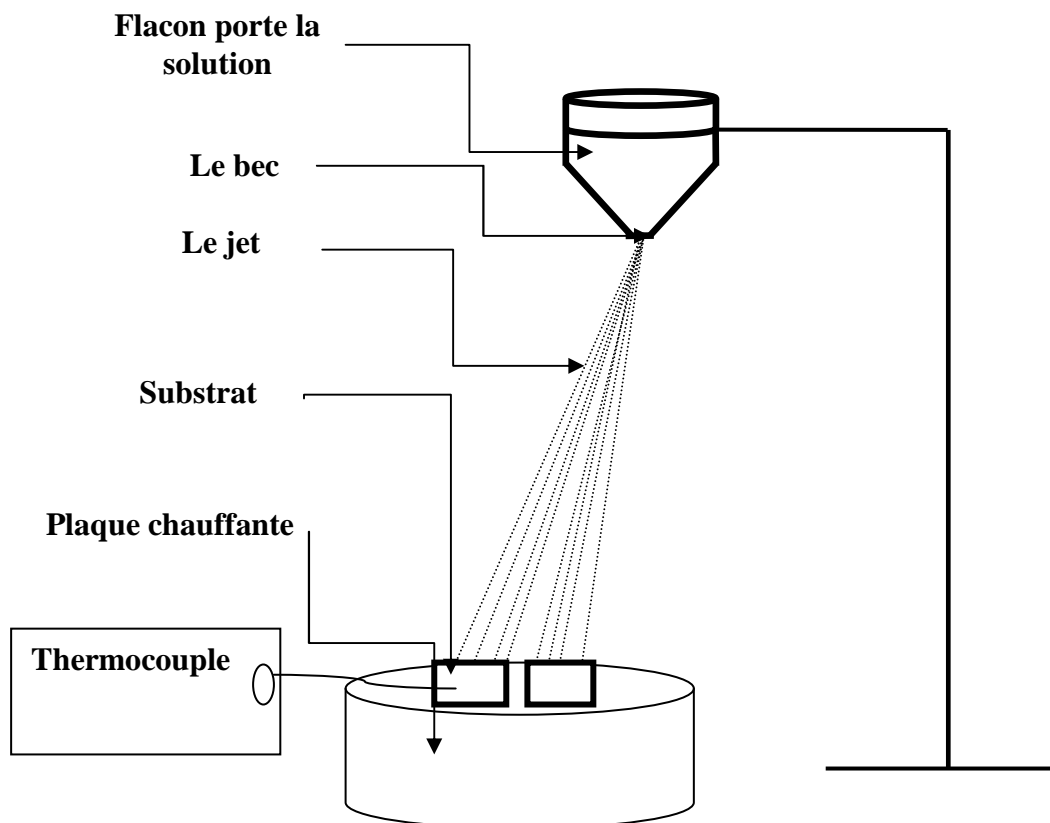


Figure II.2 : Schéma de la méthode de pulvérisation chimique (spray pyrolysis)

Les couches minces de ZnO ont été déposées sur des substrats de verre, ITO et AZO. Les couches sont préparées à partir d'une solution de 0.1M de ZnCl_2 diluée dans l'eau distillée. Quand la température de substrat atteint 350°C , la solution est pulvérisée pendant 10 minutes et sous air.

La figure(II.3) ci-dessous présente un échantillon de ZnO élaborée par spray pyrolysis



Figure II.3: Une couche mince obtenue par la pulvérisation chimique

II.3.2 .Dopage des couches minces de ZnO

La deuxième partie, où nous nous intéressons au dopage des couches minces de ZnO par Sb et Cu par spray pyrolyse.

La solution de la pulvérisation a été préparée à partir d'un mélange de chlorure de zinc (ZnCl_2) de 0,2 M et de l'eau distillée. Les chlorures de différents dopants (SbCl_3 , CuCl_2) pour (Sb, Cu) respectivement ont été utilisés comme des dopants pour différents pourcentages ; 2%, 3%,4% at. Une faible quantité d'acide chlorhydrique (HCl) a été ajoutée à la solution afin d'empêcher la formation de l'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

II.4 .Méthodes de caractérisation

II.4.1. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode privilégiée pour caractériser les films minces. Il permet de caractériser l'état cristallin des couches minces. Ceci permet d'identifier les phases présentes dans les couches ainsi que les paramètres de maille.

D'après le diagramme de diffraction, la distance inter-réticulaire d_{hkl} est déterminée à partir de la position angulaire θ_{hkl} [1, 2], en utilisant la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl}$$

Dans laquelle d_{hkl} est la distance inter-réticulaire du plan d'indice (hkl), λ la longueur d'onde K_{α} du cuivre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) et θ_{hkl} est l'angle de diffraction.

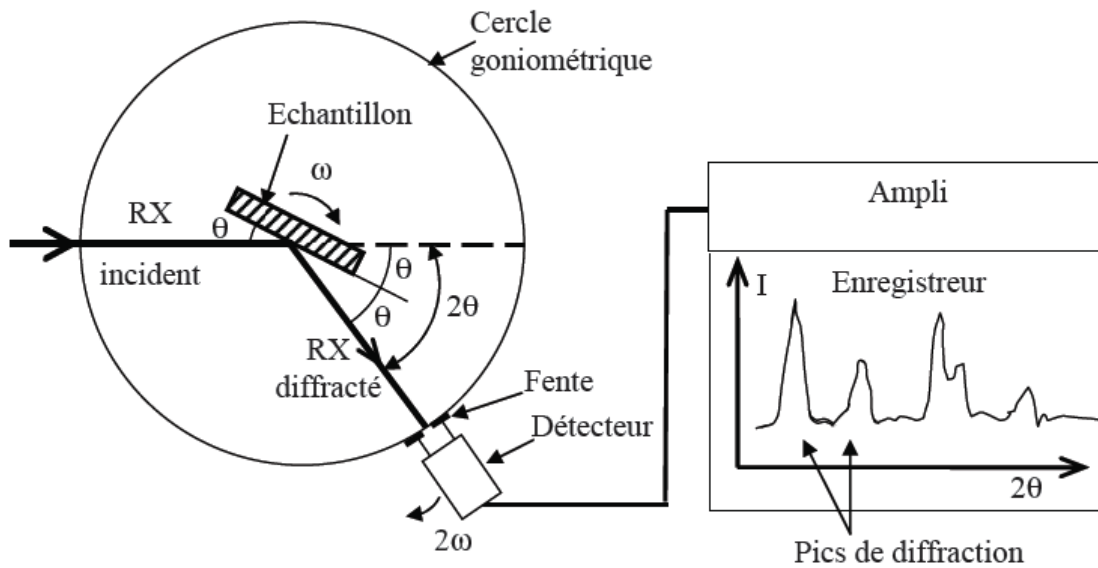


Figure II.4: Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X

D'après la loi de Bragg, le balayage en $(\theta - 2\theta)$ nous permet de mesurer la valeur du paramètre de maille d_{hkl} dans la direction perpendiculaire au plan substrat.

Prenons l'exemple du système hexagonale, qui est un système observé dans le composé ZnO. La distance est donnée par l'équation [3] :

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

Où a et c sont les paramètres de la maille, n l'ordre de la diffraction et h, k, l sont les indices de Miller des plans.

II.4.1.1. Détermination de taille des grains

La mesure de la taille des grains La mesure de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction permet de déterminer la taille des grains. En utilisant la formule de Scherrer [4] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où D la taille des grains, β la largeur à mi-hauteur exprimé en radian et θ la position du pic de diffraction considéré [5].

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl) / I_0(hkl)}{N^{-1} \sum_n I(hkl) / I_0(hkl)}$$

TC (hkl) : coefficient de texture de la raie (hkl).

I(hkl) : intensité de la raie (hkl).

I_0 (hkl) : intensité référence de la raie (hkl).

N : nombre de pics considérés.

II.4.1.2. Les contraintes

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. Si le paramètre de maille C_0 pour un cristal de ZnO non contraint devient C pour un cristal contraint, les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [6,7]:

$$\sigma = \left(2C_{13} - \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33}}{C_{13}} \right) e_{zz} \quad \text{Avec} \quad e_{zz} = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

Pour les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{13} et C_{33} apparaissant dans ces formules, nous avons utilisé respectivement les valeurs 209.7, 121.1, 105.1 et 210.9 GPa [9].

II.4.2. Le microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage va permettre la caractérisation de la surface des couches minces en détails. Elle permet de donner l'aspect général des films et de détecter la présence des très fines gouttelettes, leur nombre et leur taille. Elle peut aussi donner des informations sur le mode de croissance du film. La microscopie à balayage consiste à mettre un échantillon sous vide, puis à le bombarder avec un faisceau d'électron. Les électrons primaires, issus du canon à électrons, frappent la surface de l'échantillon. En pénétrant dans l'échantillon, le faisceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon.

Des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis par des détecteurs qui transmettent un signal à l'écran cathodique. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements. L'échantillon doit être conducteur afin de pouvoir être observé au MEB (évacuer les électrons). S'il est isolant, il faut auparavant le métalliser, c'est-à-dire le recouvrir, par exemple, d'une fine couche de carbone ou d'or.

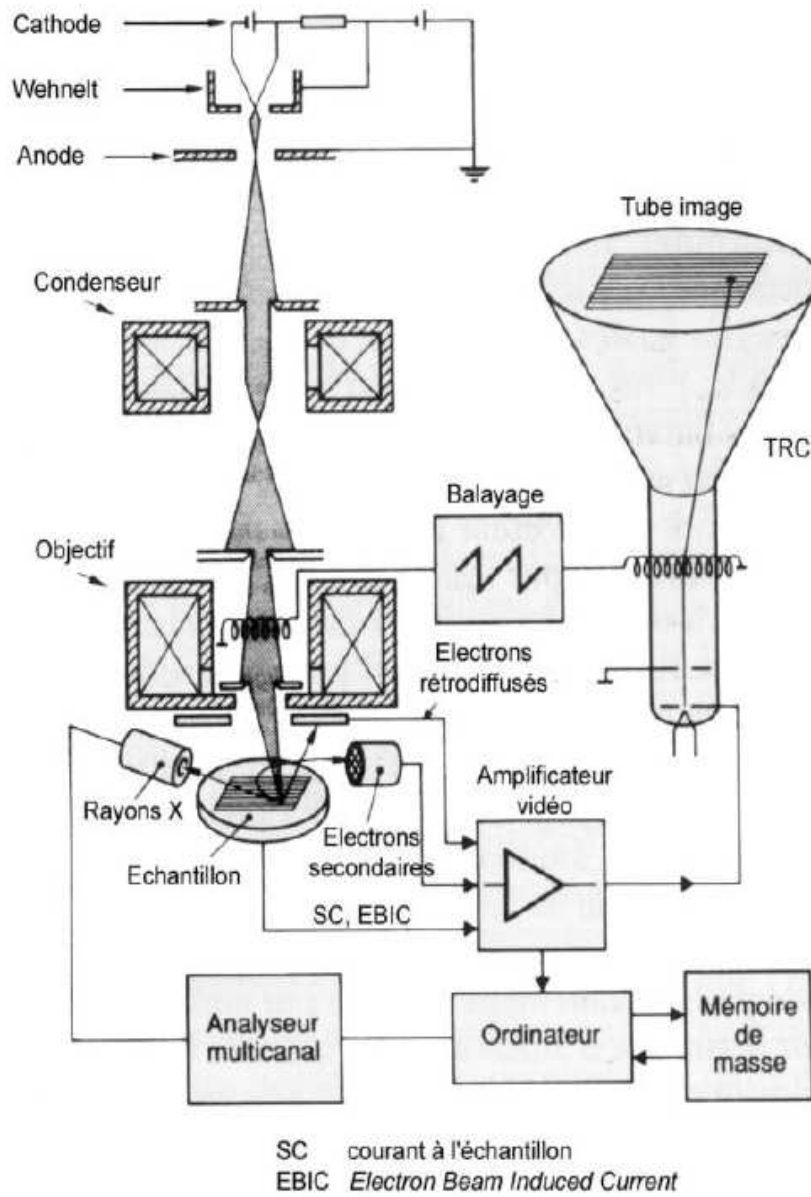


Figure II. 5: Schéma d'un microscope électronique à balayage

II .4.3. Spectroscopie UV-Visible

La mesure de transmittance est effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 20 de résolution 2 nm sur une gamme de longueur d'onde comprise entre 200 nm et 1100 nm (figure II.6).

Le spectrophotomètre se compose de deux sources lumineuses :

- une lampe à incandescence pour les longueurs d'ondes du spectre visible.
- une lampe à arc de deutérium pour les longueurs d'ondes inférieure à 350 nm.

Le système de mesure se compose de deux voies munies chacune d'une photodiode de détection. Une voie reçoit le faisceau lumineux ayant traversé l'échantillon et l'autre reçoit le faisceau de référence. Un miroir semi transparent autorise les mesures différentielles simultanées. La transmittance T de l'échantillon à la longueur d'onde λ est égale au rapport de l'intensité $I(\lambda)$ traversant l'échantillon et l'intensité $I_0(\lambda)$ du faisceau de référence. Un réseau permet de sélectionner la longueur d'onde désirée.



Figure II.6 : Photo-spectromètre UV-Visible Perkin-Elmer

Pour le calcul de la largeur de bande interdite (band-gap E_g), on considère que l'intensité lumineuse reçue par les photodiodes suit la loi de Berr-Lambert :

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x}$$

Avec x : distance parcourue par l'onde dans le matériau

I_0 : intensité incidente

α : coefficient d'absorption du matériau.

Le coefficient d'absorption α est calculé à partir de la relation :

$$\alpha = -\ln(T)/e$$

T: Transmittance (%)

e: l'épaisseur de la couche mince (nm)

Le coefficient d'absorption α est défini comme la distance au-delà de laquelle 63 % du flux lumineux est absorbé.

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

Avec m qui varie suivant la nature de la transition (figure II- 6)

- $m = 1/2$ transition directe
- $m = 2$ transition indirecte

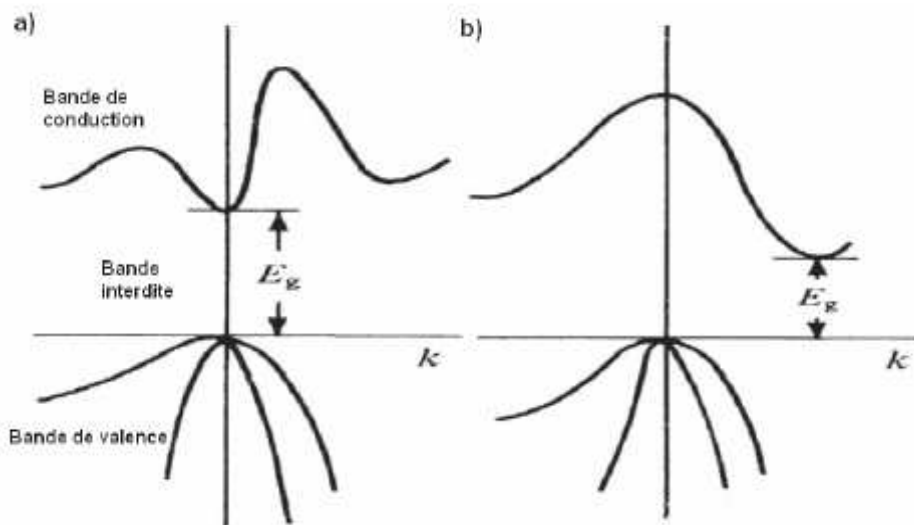


Figure II.7 : (a) Absorption directe, (b) absorption indirecte dans un matériau semi conducteur.

En traçant : $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$, on obtient une courbe qui permet d'extraire la valeur du band-gap par extrapolation de la partie linéaire de la courbe.

II.4.4. La conductivité électrique

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

$$\sigma = q n \mu = \frac{1}{\rho}$$

Pour mesurer la conductivité électrique sur des films minces on utilise la méthode des quatre pointes de Valdès. On applique quatre pointes métalliques sur un substrat, soit alignées, soit disposées en carré : deux pointes servent à injecter le courant et les deux autres pointes servent à mesurer la différence de potentiel (Fig II.7). Lorsque la distance a entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince, *i.e.* $e \ll a$, les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne :

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{e}$$

Où ρ est la résistivité de la couche

e est l'épaisseur de la couche.

Le rapport ρ/e caractérisant la couche se note R_s et s'exprime en Ω/cm . A un coefficient K prêt, R_s est le rapport entre la tension U et le courant I . En considérant une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince, le coefficient K vaut $(\ln 2/\pi)$.

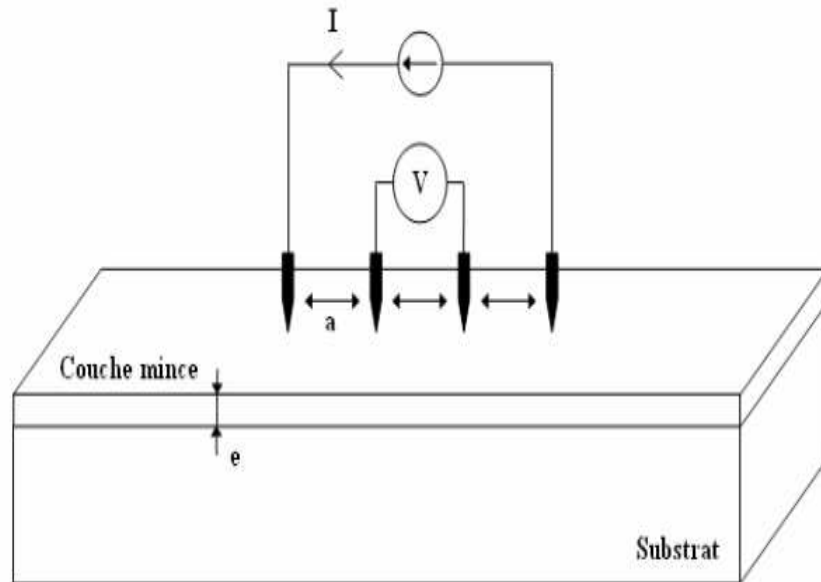


Figure II.8 : Schéma d'un dispositif quatre points

D'après les relations et les considérations précédentes, la résistivité de la mesure quatre pointes en connaissant l'épaisseur :

$$\rho = \left(\frac{\pi U}{\ln(2)I} \right) . e = R_s . e$$

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, la méthode a été décrite avec une présentation des différents équipements que nous avons utilisés dans ces travaux. Les couches obtenues sont caractérisées par rayons X(DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), Spectrophotomètre Uv-visible, et la méthode quatre points. Les résultats sont discutés dans le troisième chapitre.

Références

- [1] L.S. Deut Glasser < Crystallography and its applications> Van Nostrand Reinold (1977),
- [2] J.P.Gluster and K.N.Trueblod <Crystal structure analysis> 2nd Ed. Xford University Press (1985).
- [3] B.D. Cullity, S.R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, third ed, Prentice-Hall,(2001) New York
- [4] P. Scherrer, Göttinger Nachr, **2** (1918) 98.
- [5] C.S. Barret, T.B. Massalski, Structure of Metals, Pergamon Press, Oxford, (1980)
- [6] G. Fang, D. Li, B. Yao, Vacuum, **68** (2003) 363.
- [7] W. Walter, S. Chu, Materials Letter, **55** (2002) 67.
- [9] T.B. Bateman, Applied Physics, **33** (11) (1962) 3309.

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons les résultats obtenus après la caractérisation de nos couches, nous nous intéressons à l'amélioration des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO. Dans une première partie, nous décrivons l'influence des substrats (verre, ITO, AZO) sur les propriétés de ZnO. Puis, dans une seconde partie nous analyserons l'effet du dopage par Sb et Cu sur les propriétés de ZnO déposées sur le verre et l'ITO.

III.2. Déposition des couches minces de ZnO non dopées sur verre, ITO et AZO

III.2.1. La structure cristalline

Les spectres de diffraction des rayons- X de ZnO déposés sur des substrats de verre, d'ITO et d'AZO sont montrés dans la figure III.1 (a, b et c). Ces films se cristallisent dans la structure hexagonale wurtzite avec une orientation préférentielle selon le pic (002). Ces résultats sont en bon accord avec celles rapportées aux JCPDS [36-1451]. Le pic correspondant à l'angle 30° est relié au substrat d'ITO (figure III.1(b)).

Nous pouvons observer qu'il n'y a aucune différence évidente entre les diagrammes de diffraction des rayons-X de ZnO déposés sur différents substrats (verre, ITO/verre et AZO/verre) sauf que l'intensité du pic (002) dans le cas du ZnO déposés sur AZO substrat est plus intense. Cette différence remarquable est probablement due à la structure des substrats car l'AZO a une même structure de ZnO (Wurtzite) contrairement à l'ITO et le verre qui ont une structure cubique et amorphe respectivement.

Won.T.L et al [1] ont préparé des couches minces de ZnO déposées sur Ruthénium (Ru) et Aluminium (Al) par pulvérisation cathodique. Ils ont constaté que les couches de ZnO sont bien cristallisées dans le cas du substrat de Ru, ceci est lié à la structure hexagonale de Ru.

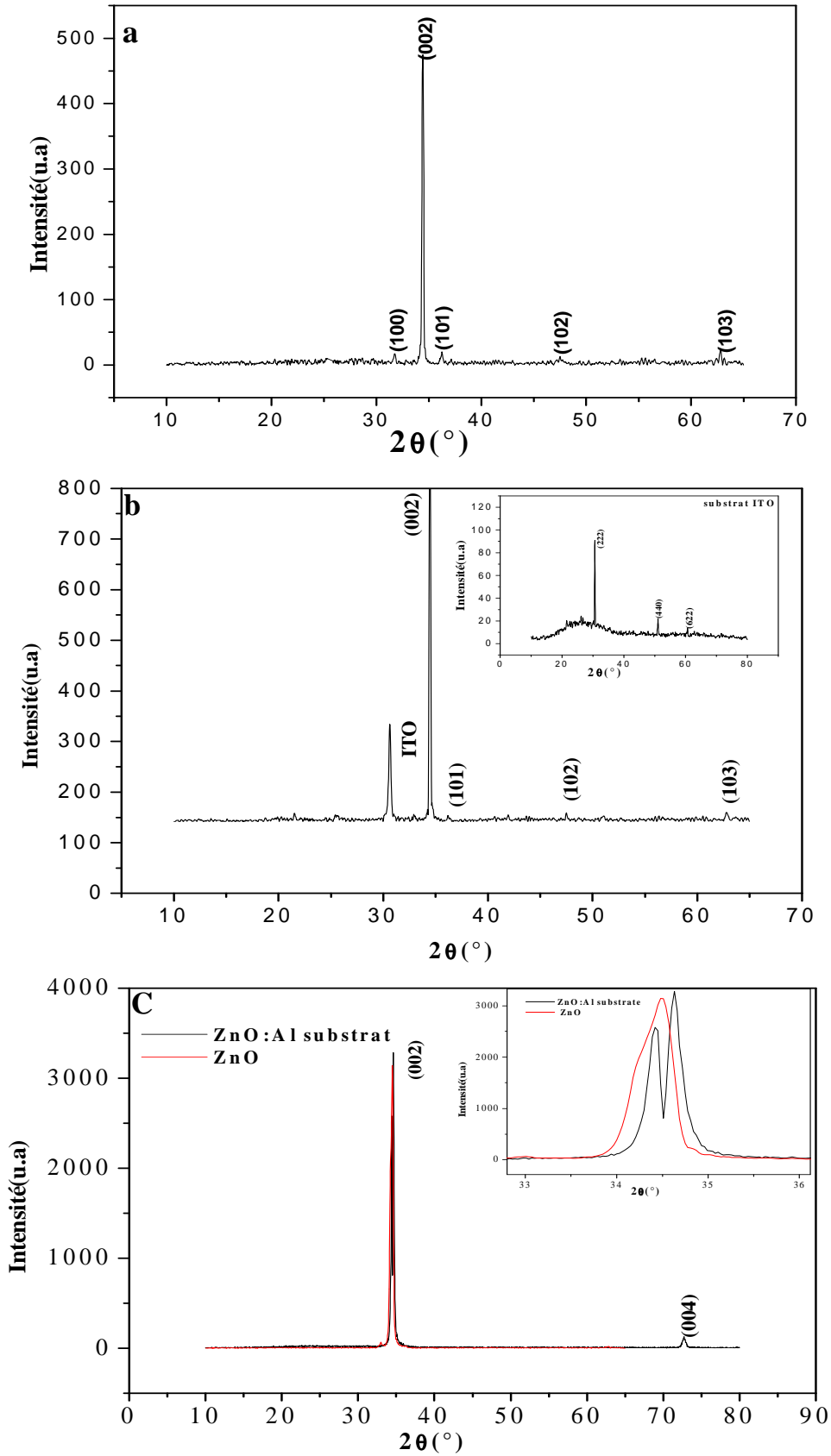


Figure III.1 : Spectre de diffraction des rayons X pour :a) ZnO /verre, b) ZnO/ITO/verre, c)

ZnO/ZnO :Al/verre

Les spectres des rayons X liés aux substrats d'ITO et AZO sont illustrés dans la figure III.1(b) et (c) respectivement. On peut noter qu'il y a un décalage de pic entre les couches minces préparées (34.48°) et celle du substrat AZO (34.64°), ce qui confirme que le pic (002) appartient aux couches et non aux substrats (figure III.1(c)). La meilleure cristallinité pour les couches minces déposées sur des substrats recouverts par des oxydes transparents conducteurs (ITO, AZO) est due aux surfaces rugueuses qui améliorent la formation des nucléus et donc une amélioration de la cristallinité.

Des résultats similaires ont été obtenus par Kadi Allah et al [2], l'intensité du pic (002) dans le cas des couches de ZnO dopés $AlCl_3$ sur des substrats d'ITO est plus intense que celle déposées sur les lames de verre.

À partir des rayons X on peut calculer le coefficient de texture, la taille des grains, les paramètres cristallins (a et c) et les contraintes selon les relations citées dans le chapitre II. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (III.1).

Tableau III.1 : Différents paramètres calculés à partir des rayons X

	ZnO/verre	ZnO/ITO/ verre	ZnO/ZnO:Al/ verre
$2\theta_{(002)}$ (deg.)	34.42	34.45	34.48
$d_{(002)}$ (Å)	2.6041	2.6014	2.5997
I (intensité)	475	734	3143
TC (hkl)	0.85	0.91	0.98
a (Å)	3.258	3.279	3.069
c (Å)	5.208	5.198	5.202
Taille des grains (nm)	32	33	39
Contraintes (GPa)	-0.173	0.691	0.345

Les calculs du coefficient de texture des couches minces résultent que dans le cas du ZnO déposés sur AZO sont plus grand à celle du verre et l'ITO. Ces résultats sont attribués à la meilleure cristallinité des couches.

Les tailles des grains estimés montrent qu'elle est autour de 32nm pour les couches déposées sur des substrats de verre et d'ITO. Ensuite elle croit à 39 nm dans le cas d'AZO. L'augmentation de la taille des grains est probablement liée à l'amélioration de la cristallinité des couches minces.

Les valeurs du paramètre cristallin c déduites à partir des rayons X (tableau III-1) varient de 0.5208 nm (verre), 0.5198 nm (ITO) et 0.502 nm (AZO). Cette différence est liée à la nature des substrats car les différents substrats provoquant un désaccord entre le substrat et le matériau. Ce désaccord induit des contraintes.

Généralement, les contraintes résiduelles sont des contraintes de compression et de tension, les contraintes de compression sont due aux sites interstitiels du zinc, cependant les contraintes de tension sont liée aux lacunes d'oxygène qui excisent dans le réseau cristallin de ZnO en couche mince. Les résultats des contraintes obtenues sont illustrés dans le tableau (III-1). On remarque que dans le cas de ZnO déposées sur le verre, les contraintes sont en compression, par contre à celle déposées sur les substrats d'ITO et d'AZO les contraintes sont de tension. Le changement de la nature de contraintes de compression à de tension est peut être attribué à l'amélioration de la cristallinité des couches de ZnO. J. A. Floro et al [3] ont obtenu des contraintes de tension liée à la formation des joints de grains. Les grains sont en contact ce qui élimine leurs surfaces libres et remplacées par un joint de grains à travers une distorsion élastique. En outre, R. Ghosh et al [4] ont reporté que les contraintes des couches minces de ZnO déposés sur Si sont des contraintes de compression.

III.2.2. La morphologie de surface

Les micrographies du MEB des couches minces de ZnO sont illustrées dans la (figure (III.2) (a,c et e)). Ces images indiquent que le dépôt des films est aligné verticalement sur les substrats sous forme hexagonale. Les couches déposées sur le verre et l'ITO sont poreux c'est-à-dire la présence des vides entre les grains contrairement aux couches déposées sur l'AZO qui sont denses avec des grains de petites taille. Les fissures observées dans le cas de ZnO déposé sur le verre peuvent être attribuées à la réaction chimique incomplète.

Les images du MEB des couches minces de ZnO sur les trois substrats utilisés, révèlent que la croissance est unidimensionnelle (1D), sous forme de nanorods.

La fabrication de ZnO unidimensionnelle (1D) (nanorods, nanotubes et nanocombs) par différentes méthodes a été rapportée dans la littérature [5-11]. Peng et al [12] ont obtenu des couches de ZnO déposées sur ITO sous forme de fleurs (flower-like bunches) par la méthode bain chimique.

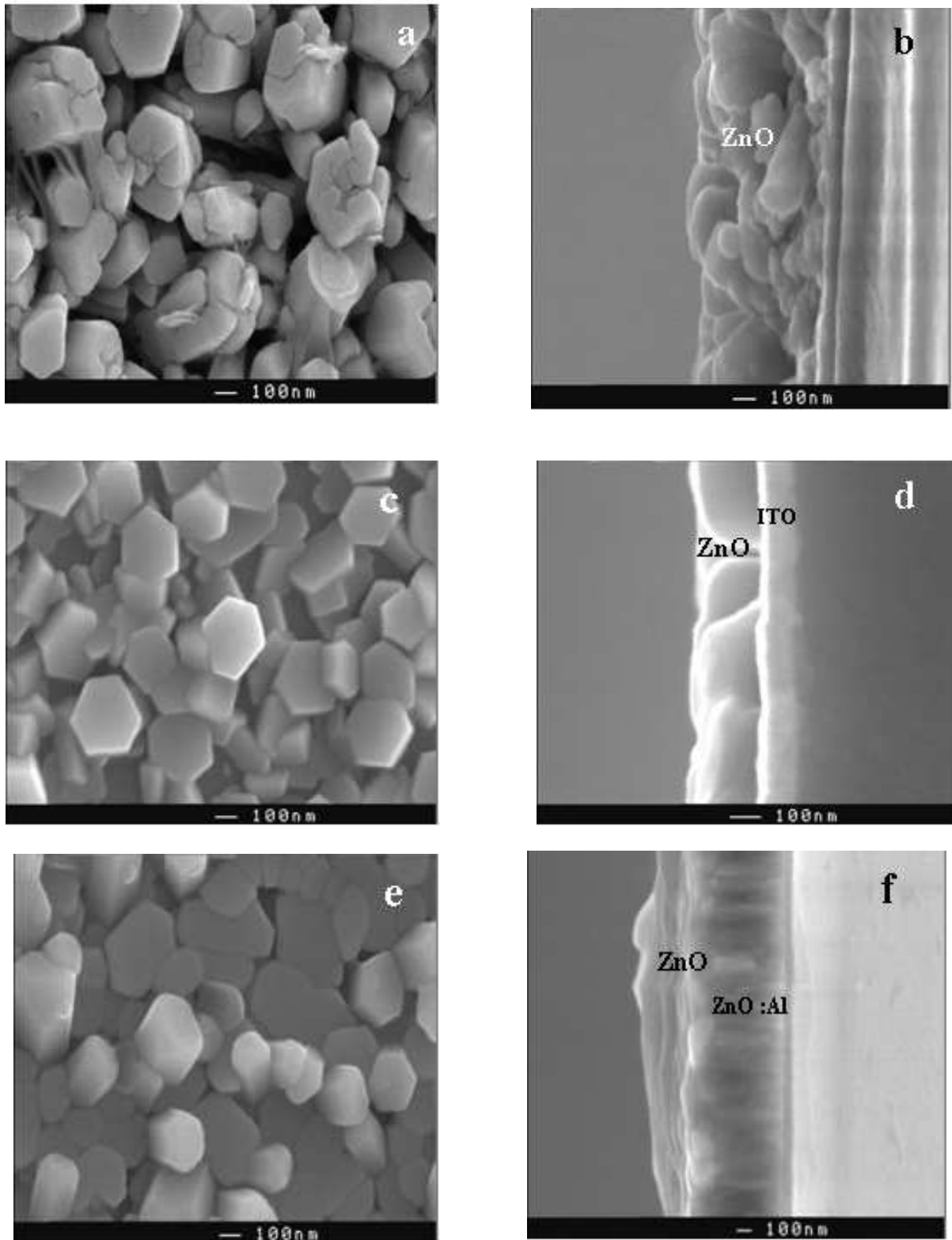


Figure III.2 : Les micrographies du MEB de ZnO et les coupes transversales : (a,b) ZnO/verre, (c,d) ZnO/ITO/verre, (e,f) ZnO/ZnO:Al/verre

Dans le but d'estimer les épaisseurs de ces couches, des coupes transversales à partir du MEB ont été illustrées dans la figure (b, d, f), on observe que les films déposés sur le verre sont des films non homogènes et épais (350 nm) par rapport à celle déposées sur l'ITO (200nm) et l'AZO (100 nm).

Notons que les substrats de verre recouvert d'une couche transparent conducteur (ITO, AZO) sont homogènes, adhèrent convenablement le long du substrat de verre.

III.2.3. Les propriétés optiques

III.2.3.1. La transmission

Les spectres de transmission sont montrés dans la figure (III.3) dans la gamme de longueur d'onde 200-1600 nm. On observe que la transmission augmente de (65%) pour ZnO déposée sur verre, (80%) sur ITO et (85%) sur AZO. Cette augmentation est probablement liée à l'épaisseur de la couche. Ainsi, la présence des franges d'interférences dans le cas de ZnO/AZO indique que l'épaisseur de la couche est uniforme et homogène.

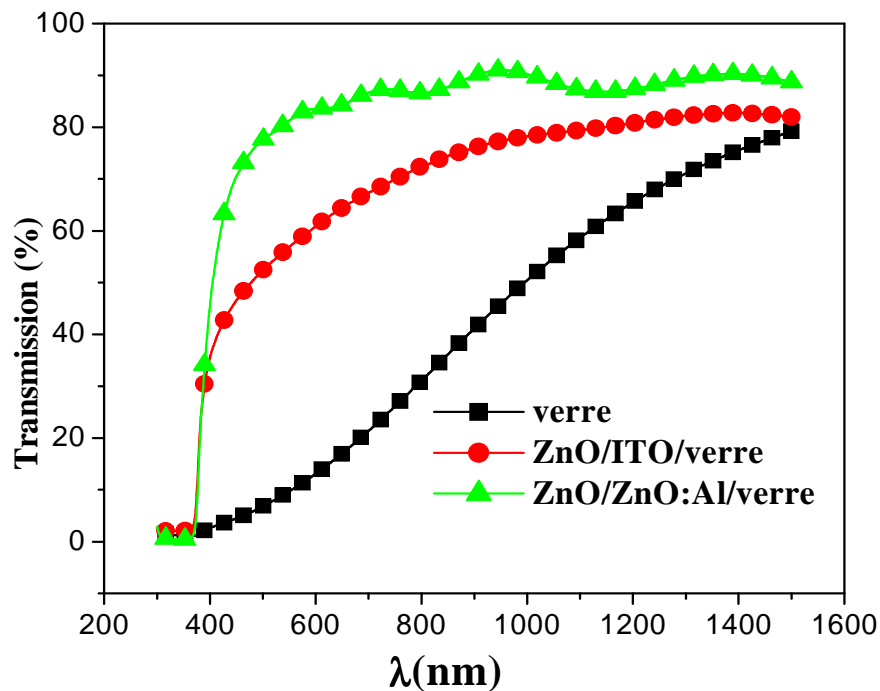


Figure III. 3: Spectre de transmission de ZnO déposées sur verre, ITO/verre et ZnO :Al/verre

On remarque que tous les films évaporés ont une bonne transparence dans le visible, ce qui sert à les appliquer dans les différentes applications optoélectroniques. Un résultat similaire a été obtenu par Litty et al [13] dans les nanocomposites préparées par la méthode chimique colloïdale.

La largeur de la bande interdite est calculée par la relation suivante [14]:

$$(\alpha h \nu)^2 = A(h \nu - E_g)$$

Où A:constant, $h\nu$ énergie du photon, α absorption et E_g est la largeur de la bande interdite (gap). On obtient le gap par l'extrapolation de la partie linéaire de la fonction $(\alpha h\nu)^2=f(h\nu)$.

La figure (III.4) montre la variation de l'énergie de gap pour les différents substrats. On observe une augmentation de la largeur de bande de 3.06, 3.18 et 3.54 pour les échantillons déposés sur le verre, l'ITO et l'AZO respectivement.

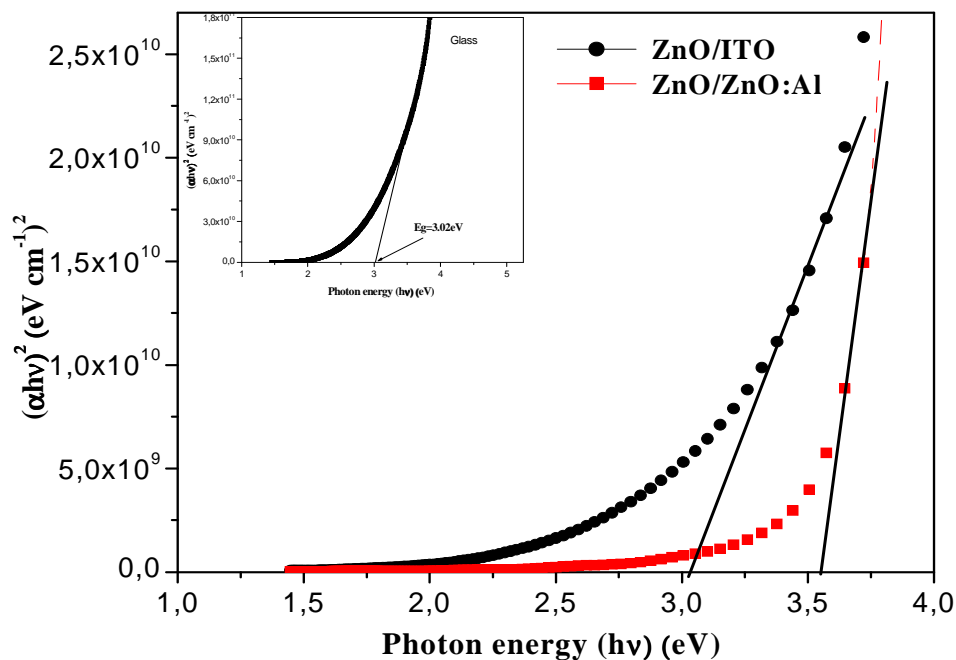


Figure III.4: La variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$

L'augmentation de l'énergie de gap est peut être liée à l'accroissement de la taille des grains et la rugosité de la surface des films.

M.Benhaliliba et al [15], ont obtenu des énergies de gap varie de 3.25 à 3.29 pour des couches déposées sur SnO₂:F (FTO) et le verre respectivement.

III.2.3.2. L'indice de réfraction

L'indice de réfraction (n) est déterminé expérimentalement par la relation suivante [16] :

$$R = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2}$$

R : La réflectivité

Les valeurs de l'indice de réfraction calculées expérimentalement sont illustrées dans le tableau (III.2). On observe que l'indice est 2.18 pour ZnO déposées sur le verre, 2.14 (ITO) et à 1.92 (AZO).

Des résultats similaires obtenus par M.A.Kaid et al [17] indiquent qu'il y a une diminution de l'indice de réfraction de 3.75 à 1.0 quand l'épaisseur varie de 500 à 200 nm.

Dans le but d'étudier la corrélation entre l'énergie de gap (Eg) et l'indice de réfraction (n), Trois modèles sont utilisés : Moss [18], Ravindra [19] et Hervé& vandamme [20].

La figure (III.5) montre l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie de gap en utilisant les trois modèles.

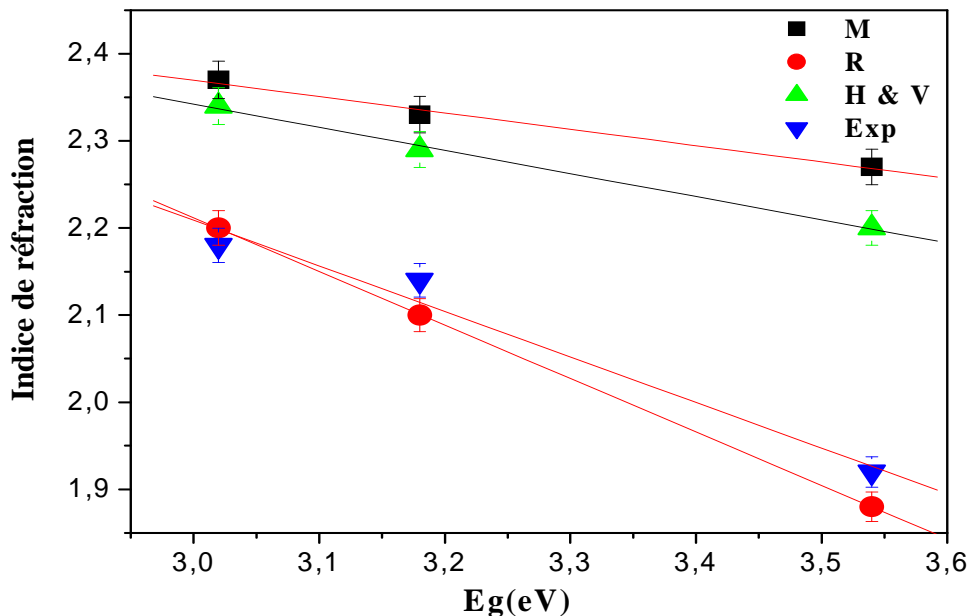


Figure III.5 : La variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie de gap.

On remarque que l'indice de réfraction dans le cas de ZnO déposées sur le verre et calculé expérimentalement est égal à 2.18. Les calculs effectués par le modèle de Ravindra et par Hervé & vandamme sont 2.20, 2.34 respectivement. Donc, le modèle de Ravindra est le modèle le plus convenable par rapport aux résultats expérimentaux. Les mêmes résultats obtenus dans le cas des substrats d'ITO et d'AZO. On note que dans le cas de ZnO déposé sur l'AZO, les valeurs de l'indice de réfraction sont les plus proches à celle rapportés dans la littérature qui est à l'intervalle 1.9-2 [21].

Le pourcentage de la déviation de l'indice de réfraction est illustré dans le tableau (III.2). On remarque que cette déviation dans le cas du modèle de Ravindra est inférieure à celle rapportées aux autres modèles dans tous les types du substrat utilisé confirmant que ce modèle est convenable à l'expérimentale.

Tableau III.2 : Calcul de l'indice de réfraction par différents méthodes

ZnO/substrats	Indice de réfraction (n)							
	Eg (eV)	n expérimentale	Moss	Δn	Ravindra	Δn	Herve and Vandamme	Δn
ZnO/verre	3.02	2.18	2.37	8.71	2.20	0.91	2.34	7.33
ZnO/ITO/verre	3.18	2.14	2.33	8.87	2.10	1.86	2.29	7.00
ZnO/AZO/verre	3.54	1.92	2.27	18.22	1.88	2.08	2.20	14.58

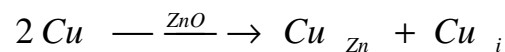
III.3. Le dopage

L'atome d'impureté provoque des effets qui dépendent de la colonne qu'il occupe dans la classification périodique de Mendeleïev, par rapport à la colonne de l'atome qu'il remplace.

- Si l'atome dopant appartient à la même colonne que l'atome qu'il remplace, ils sont isovalents (ou isoélectriques). Les électrons de valence de l'atome d'impureté remplacent exactement les électrons de l'atome initial. Les propriétés de conduction électrique du matériau ne sont pas modifiées.

- Si l'atome dopant appartient à la colonne précédente, il manque alors un électron périphérique pour rétablir l'ensemble des liaisons covalentes initiales. Il apparaît alors une carence en électron, autrement dit un trou. L'atome inséré est dit accepteur (d'électron), car il est capable de recevoir un électron supplémentaire, provenant de la bande de valence. C'est un dopage P.
- Si l'atome dopant appartient à la colonne suivante, il possède un électron supplémentaire par rapport à l'atome initial. Les liaisons covalentes initiales sont restaurées, mais un des électrons n'est pas utilisé dans ces liaisons. Il est donc sur un état libre du système. L'atome inséré est dit donneur (d'électron). C'est un dopage N.

Un même atome dopant peut être à la fois donneur et accepteur : il est alors dit amphotère. C'est par exemple dans le cas du ZnO dopé par cuivre (Cu) suivant cette expression [22] :



III.3.1. Dopage ZnO par Cu

III.3.1.1. La structure

La diffraction des rayons X permet également d'obtenir une information concernant la qualité des couches minces de ZnO. Les analyses par diffraction des rayons X utilisant une longueur d'onde de $\text{CuK}\alpha=1.54\text{\AA}$ réalisées pour différentes concentrations de dopage par Cu sur des substrats de verre sont illustrées dans la figure (III.6). Pour les couches non dopées, les quatre réflexions correspondant aux directions (100), (002), (101) et (102) appartiennent à la structure wurtzite (JCPDS (36-1451)).

Les couches sont orientées suivant l'axe c selon la raie (002). Aucun pic supplémentaire indiquant la formation des autres phases : Cu, CuO ou Cu₂O n'est pas observé. On remarque aussi que le pic le plus intense c'est le pic (002) pour les couches non dopées et dopées. Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés à la littérature [23,24].

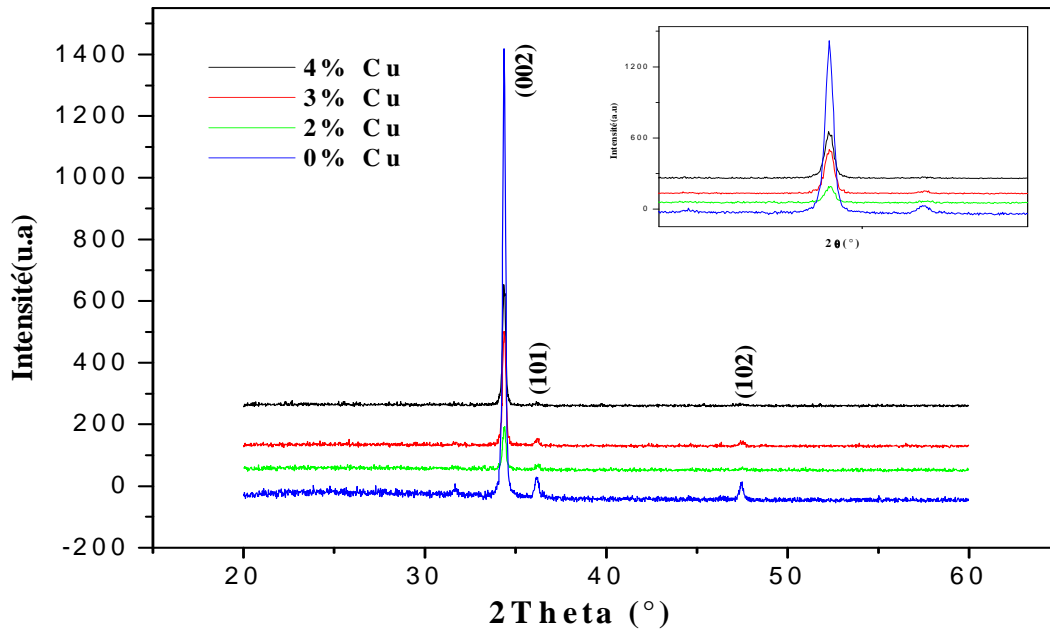


Figure III.6: Spectre de diffraction des rayons X pour différents concentrations de Cu

Les différents paramètres calculés de la structure ZnO sont résumés dans le tableau (III.3).

Tableau III.3 : Différent paramètres calculés à partir DRX

	0% at	2% at	3% at	4% at
$2\theta_{(002)}$ (deg.)	34,37	34.39	34.37	34,35
FWHM(deg.)	0,18	0.22	0.22	0,18
$d_{(002)}$ (Å)	2,6076	2.6058	2.6076	2,6094
I (intensité)	1479	148	377	398
TC (hkl)	3,45	3.17	3.08	3.38
a(Å)	3.259	3.276	3.270	3,479
c(Å)	5.215	5.211	5.215	5,218
Taille des grains D(nm)	46	38	38	46
Contraintes (GPa)	-0.518	-0.432	-0.518	-1.037

La figure (III.7) présente la position du pic (002) avec la variation du taux de dopage. Un léger shift est observé de 34.37° (0%) à 34.39° (2%) conduit à une diminution de la distance inter réticulaire. Dans le cas des couches dopées 3% et 4%, le pic (002) se déplace

vers les faibles angles respectivement c'est-à-dire une augmentation de la distance inter réticulaire.

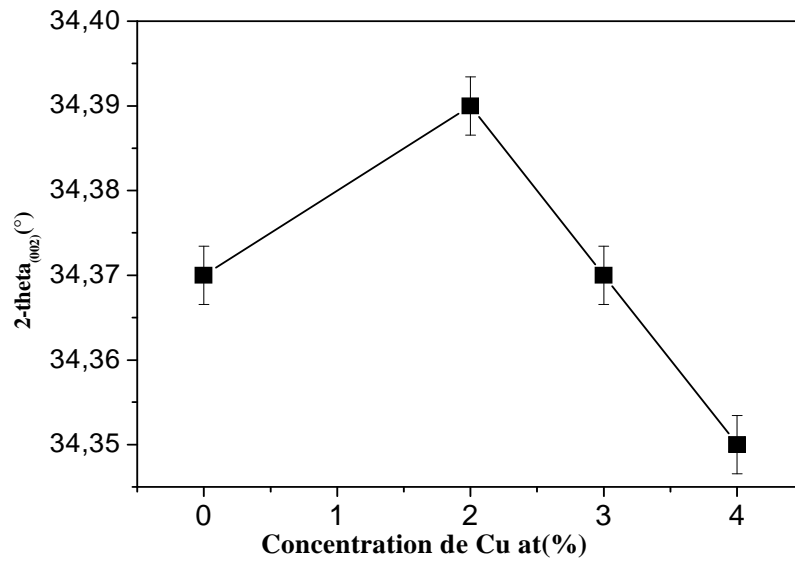


Figure III.7 : La position du pic (002) en fonction du taux de dopage

La figure (III-8) montre la variation de la largeur à mi-hauteur et la taille des grains en fonction du taux de dopage. On observe que la largeur à mi hauteur augmente de 0 à 2% at., reste constant de 2 à 3% et elle augmente de 3 à 4% at. La diminution de l'intensité du pic et l'élargissement du pic (002) sont attribués à la diminution de la taille des grains.

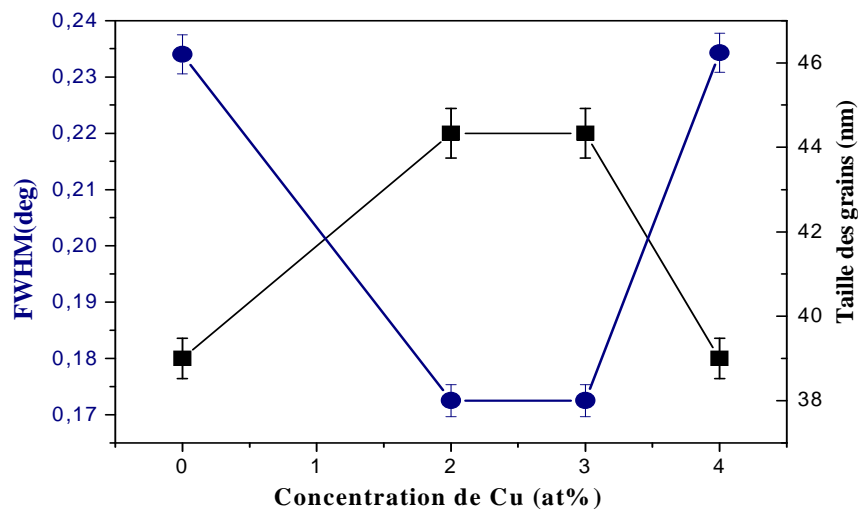


Figure III.8 : La variation du FWHM et de la taille des grains en fonction du taux de dopage

La variation du paramètre cristallin c avec le taux du dopage est illustré dans le tableau (III.3). On remarque qu'il diminue de 0% à 2% et augmente dans le cas des couches dopées 3% et 4%. Du fait que le rayon ionique de Cu^{+2} (0.054 nm) est moins que du Zn^{+2} (0.074), la diminution du paramètre c peut être attribuée à l'incorporation des ions de Cu^{+2} dans les sites substitutionnels par contre l'accroissement est lié à l'incorporation du Cu^{+2} dans les sites interstitiels du ZnO. En effet, Il est possible que les atomes de Cu remplacent l'atome de Zn dans les sites substitutionnels (Cu_{Zn}) ou l'interstitiels dans le réseau cristallin introduire les déformations et les défauts qui affectent sur les différentes propriétés de ZnO. X.B.wang et al [25] ont montré que l'incorporation du Cu (2% at) diminue le paramètre cristallin c ce qui est expliqué par la substitution des ions de Zn^{+2} par Cu^{+2} .

Du fait que la position du pic (002) soit inférieure à la position du pic de référence (34.42°), la présence des contraintes internes de compression est indiquée. Les valeurs des contraintes estimées à partir des rayons X sont résumées dans le tableau (III.3). On observe que les contraintes augmentent en augmentant le taux du dopage. Ceci est dû à l'incorporation des ions de Cu^{+2} dans les sites interstitiels et l'augmentation de la taille des grains. Un résultat similaire a été obtenu par R.S. Ajimsha et al [26] pour des couches de ZnO dopées avec Dysprosium.

En effet, l'ajout de Cu de 2% à 4% dans le réseau cristallin de ZnO n'affecte pas sur les propriétés structurales. Les résultats de notre travail sont en bon accord avec celles rapportés par Y.M.Tao et al [27] qui ont obtenus un léger décalage du pic (002) avec une légère modification du paramètre cristallin c de 5.257 nm à 5.269 nm avec la variation de la teneur de l'oxygène.

III.3.1.2 La morphologie de surface

Des observations par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été effectuées sur des couches minces dopées 3% et 4% at Cu. On remarque que les couches dopés 3% Cu ont une morphologie sous forme nanopilliers alignées verticalement selon l'axe c (figure III.10(a)), ce qui confirme la structure hexagonale. En augmentant le taux du dopage à 4% la morphologie des particules devient sous forme de nano feuillets (figure III.10 (b)).

Le changement de la morphologie pour les couches minces est lié par le changement de mode de croissance d'une couche unidimensionnelle (1D) à une couche bidimensionnelle (2D).

Ceci est probablement dû à l'incorporation de Cu dans les sites interstitiels. Le changement de dimension de 1D à 2D est en bon accord avec l'accroissement des contraintes dans le cas de ZnO dopées 4% at.

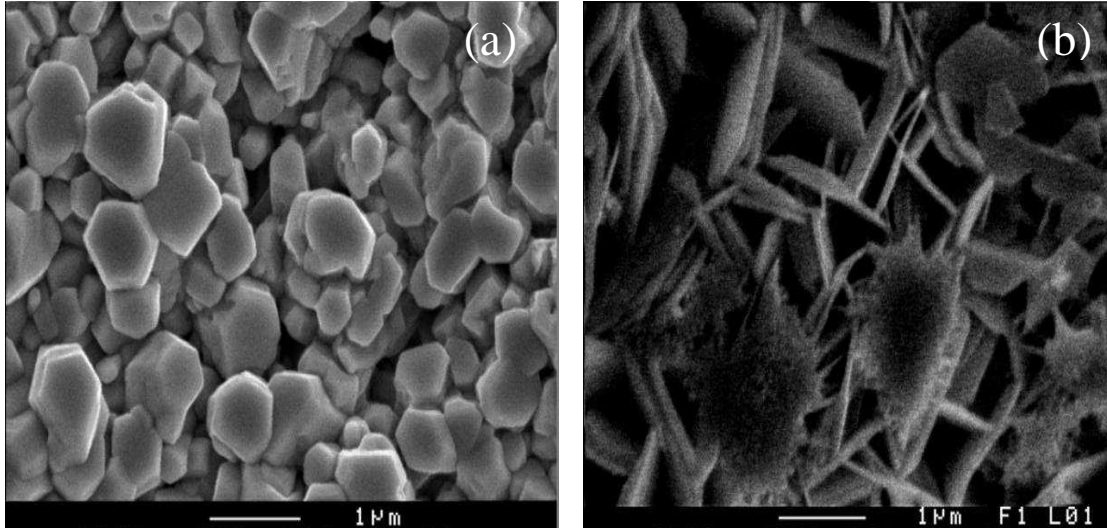


Figure III.10: Les micrographies de ZnO :(a) dopées 3% Cu et (b) 4% Cu

La majorité des travaux est basé sur la fabrication de ZnO de 1D (nanowires, nanopillars et les nanobelts) [28, 29,30]. D'autres auteurs ont rapporté les nanostructures de ZnO de 2D citons les nanoplates, nanosheets et les nanodisks [31, 32,33].

III.3.1.3. Les propriétés optiques

Les mesures de la transmission ont été effectuées dans la gamme d'ondes de 300-800 nm. Les spectres illustrés dans la figure (III.11) montrent que la transmission est faible dans les couches dopées et non dopées, elle est d'environ de 50% pour les couches non dopées.

L'allure des spectres de transmission montre qu'il existe deux régions :

- Une région où il existe une forte absorption ($\lambda < 380$ nm), cette absorption est dû à la transition inter bande ou on peut calculer énergie de gap.
- Une région de transmission élevée ($\lambda > 380$ nm) varie de 15 à 50%.

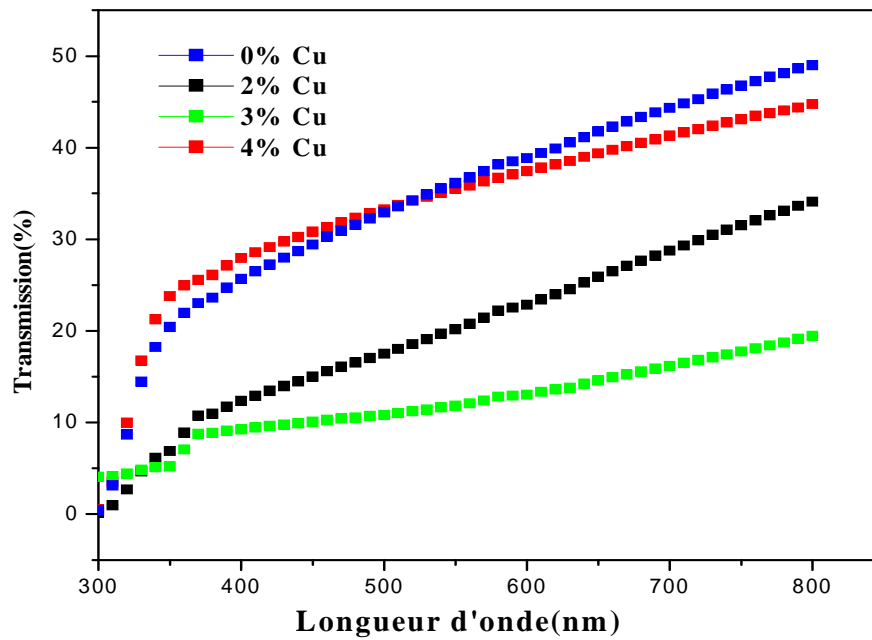


Figure III.11 : Spectre de transmission de ZnO déposés sur verre, pour différents pourcentages de Cu

La faible transmission peut être expliquée par la densité des couches. Ainsi que l'utilisation de chlorure de zinc comme un matériau précurseur sert à obtenir des films d'une couleur blanche et donc d'une faible transmission. Les mêmes résultats ont été obtenues par O.Lupan et al [34] dans le cas des couches de ZnO dopées 0.8 et 1.2 at% Cu.

La comparaison de la transmission pour des films déposés sur des substrats de F:SnO₂ (FTO) en utilisant le chlorure de zinc et l'acétate de zinc comme matériau précurseur a été observé par U.Alver et al[35], les résultats obtenus montrent que la transmission dans le cas du chlorure de zinc est plus faible par rapport à celle obtenus par l'acétate, ceci est expliquée par la rugosité des films.

En extrapolant à zéro la partie linéaire de la courbe représentant la fonction $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ nous déterminons la valeur de la bande interdite E_g du ZnO. Les couches étudiées ont une épaisseur d'environ 200 nm.

D'autre part, on observe un décalage du seuil d'absorption vers les grands angles, ce qui implique une diminution de l'énergie de gap.

La variation de l'énergie de gap optique est montrée dans la figure (III.12). On observe que l'énergie de gap décroît de 3.42 à 3.37 eV quand la concentration du dopant varie de 0 à 3%, puis augmente jusqu'à 3.39 eV à 4%.

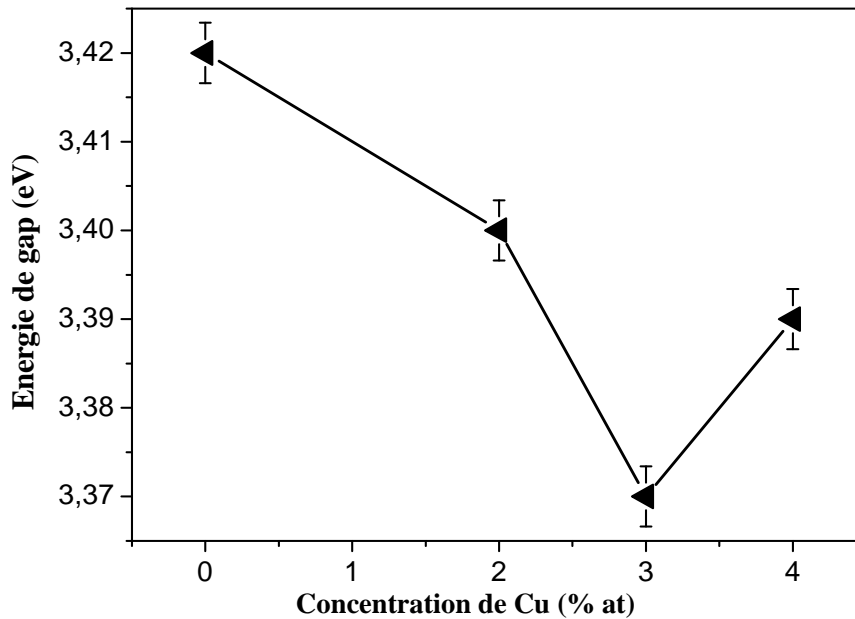


Figure III.12 : La variation de l'énergie de gap en fonction du taux de dopage

Le changement du gap peut être expliqué par l'effet Moss-Burstein[36]. Quand la concentration du dopant augmente, le niveau de Fermi se décale vers la bande de conduction. Par conséquent, dues au remplissage de la bande de conduction, les transitions se font entre la bande de valence et le niveau de Fermi situé dans la bande de conduction au lieu entre la bande de valence et le fond de la bande de conduction. Dans notre cas, le dopage par Cu influe sur les porteurs de charge ce qui induit un décalage dans le niveau de Fermi vers les énergies faibles et donc une diminution dans l'énergie de gap de 0 à 3 %. D.R.Sahu et al [24] ont obtenu les mêmes résultats. Chen et al [23], ont obtenu un élargissement du gap dans le cas des couches dopées par Cu. L'accroissement de l'énergie de gap est lié par l'augmentation des porteurs de charge.

III.3.1.4. Les propriétés électriques

Concernant les propriétés électriques, des mesures de la résistivité à 300 K en fonction du taux du dopage de Cu révèlent qu'elle augmente avec l'augmentation du dopant de 0% à 3% puis elle diminue (figure III.13).

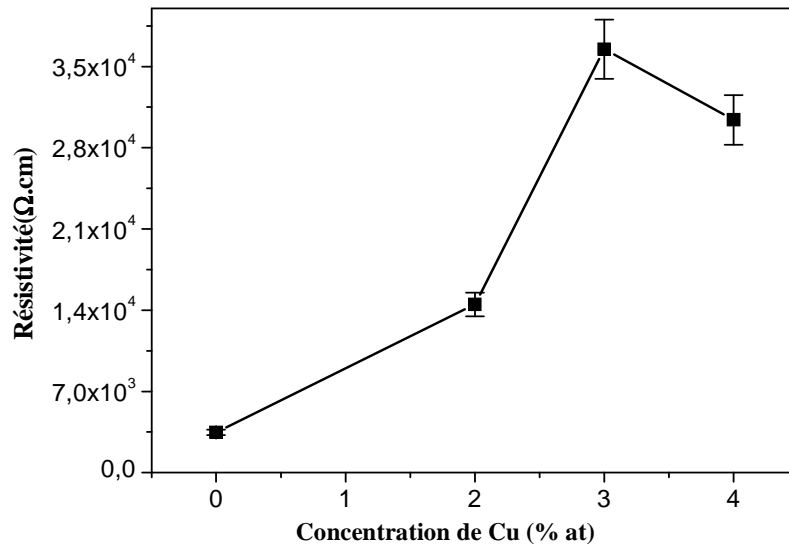


Figure III.13 : La variation de la résistivité en fonction du taux de dopage

L'augmentation de la résistivité est liée par la présence des joints de grains, car ces derniers sont des liaisons, incomplètes entre les atomes, induisent un grand nombre de défauts qui sont des pièges pour les charges libres. Ces pièges deviennent électriquement chargés après la capture d'électrons libres et créent une barrière d'énergie potentielle. Cette barrière réduit la mobilité des charges libres et donc augmente la résistivité. La diminution de la résistivité est liée à l'augmentation de la taille des grains et donc une diminution des joints de grains.

III.3.2. Dopage par Sb

III.3.2.1. La structure

Les diffractogrammes des films minces de ZnO dopés par Sb pour différent taux de dopage (0%,2%,3%,4%) sont illustrés dans la figure (III.14). Les films présentent une structure cristalline avec une orientation préférentielle (002) selon l'axe c confirmant la

structure wurtzite (JCPDS (36-1451), aucun pic supplémentaire n'est observé concernant les oxydes du dopant.

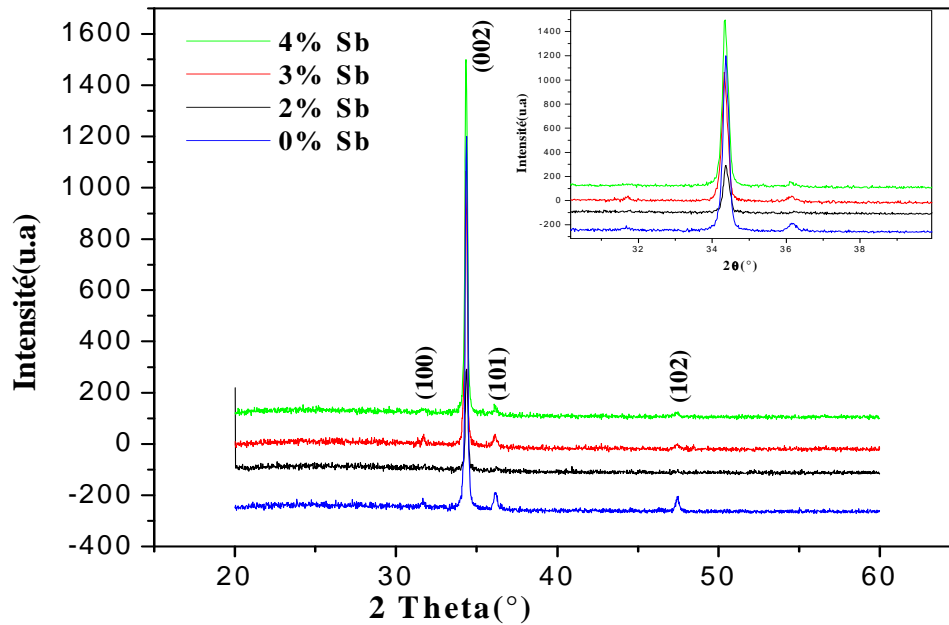


Figure III.14 : Spectre de diffraction des rayons X pour différentes concentrations de Sb

D'après le tableau (III.4), les calculs de l'intensité du pic (002) et le coefficient de texture révèlent que les films dopés 4% Sb ont une meilleure cristallinité.

Tableau III.4 : Différents paramètres calculés à partir DRX

	0% at	2% at	3% at	4% at
$2\theta_{(002)}$ (deg.)	34,37	34,37	34,33	34,35
FWHM(deg.)	0,18	0,19	0,20	0,20
$d_{(002)}$ (Å)	2,6082	2,6082	2,6110	2,6100
I (intensité)	1479	419	1101	1409
TC (hkl)	3,45	1,919	3,47	3,63
a(Å)	3,261	3,254	3,254	3,271
c(Å)	5,216	5,216	5,220	5,222
Taille des grains D(nm)	46	41	34	41
Contraintes (GPa)	-0,8644	-0,8644	-1,383	-1,210

La variation du pic (002) en fonction du taux de dopage est représentée dans la figure (III.15). On constate que le léger shift du pic (002) vers les faibles angles ou les grands angles par rapport aux couches non dopées conduit à une augmentation ou diminution de la distance inter réticulaire respectivement.

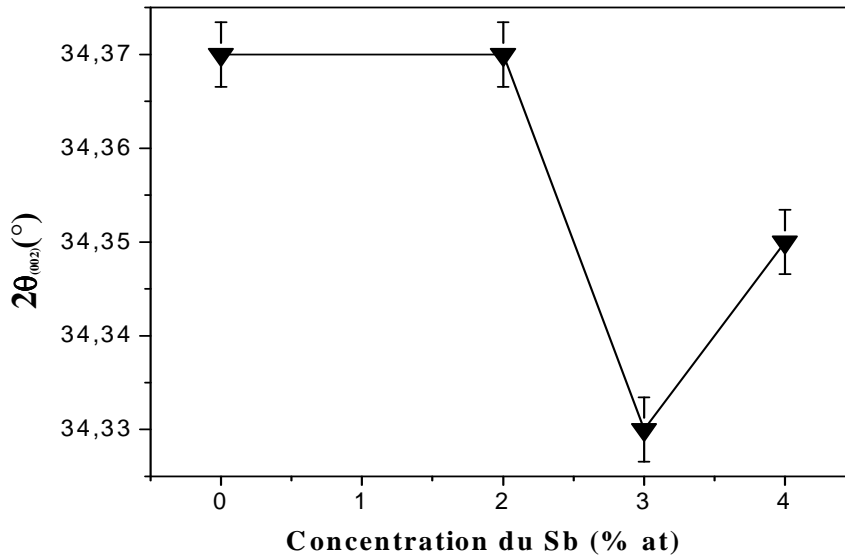


Figure III.15 : La position du pic (002) en fonction du taux de dopage

La figure (III.16) présente l'évolution de la taille des grains et la largeur à mi-hauteur en fonction du taux de dopage. Les mêmes observations illustrées dans le cas de ZnO dopées Cu, la taille des grains diminue avec élargissement du pic (002) et la diminution de leur intensité.

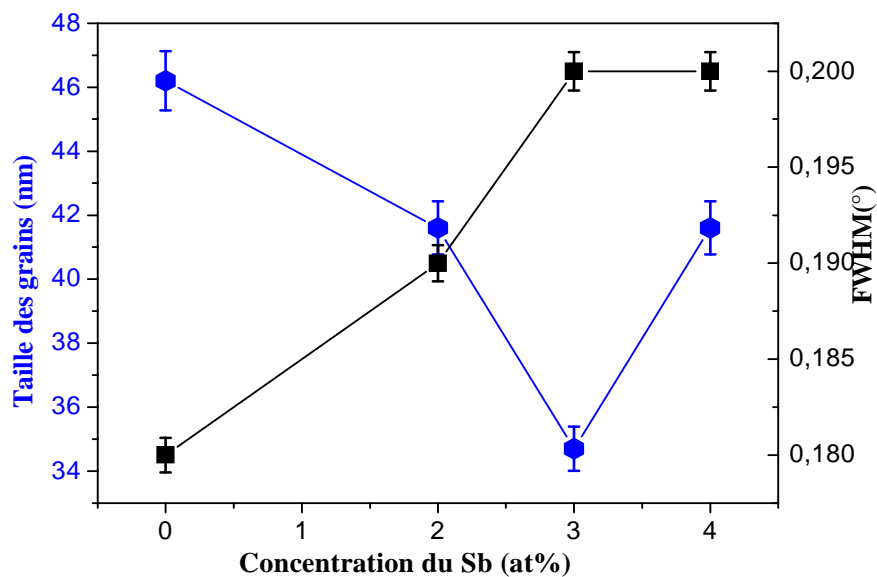


Figure III.16 : La variation de la taille des grains et FWHM en fonction du taux de dopage

D'après le tableau (III.4), on observe que le paramètre cristallin c augmente avec le taux du dopage. Cette augmentation est expliquée par l'incorporation des ions de Sb^{+3} dans les sites substitutionnels de Zn^{+2} , car le rayon ionique de Sb^{+3} (0.078 nm) est supérieur à celui des ions Zn^{+2} (0.074 nm). Des résultats similaires ont été observés dans le cas du dopage par Al [37,38], Ga [39].

Les calculs des contraintes révèlent qu'elles augmentent avec la concentration du Sb (tableau III.4). Ceci est lié à l'occupation du Sb^{+3} des sites substitutionnels de Zn^{+2} . A. Escobedo-Morales et al [40] ont observé les mêmes résultats dans les couches de ZnO dopées Sb (0.5, 1 et 2 moles%).

On résume que les propriétés structurales de ZnO changent légèrement par le dopage de Sb pour les concentrations (2, 3 et 4% at).

III.3.2.2. La Morphologie de surface

La visualisation de la surface des films de ZnO dopés 2% Sb réalisé au MEB révèle que la couche dense et homogène présentant des particules de forme allongée.

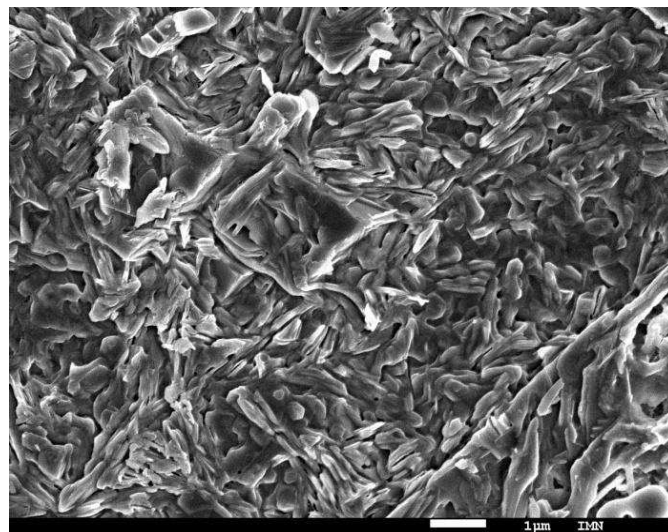


Figure III.17 : La micrographie MEB du ZnO :Sb(2% at) /verre

Ziwen .Z et al [41] ont étudié l'effet de la température de recuit sur la morphologie de ZnO dopés Sb, ils ont obtenus des couches sous forme pyramide.

III.3.2.3. Les propriétés optiques

Les spectres de transmission pour des couches dopées Sb avec une épaisseur de 200 nm sont illustrés dans la figure (III.18), les spectres montrent qu'elle croit et décroît en augmentant le taux du dopage. Les mesures révèlent qu'elles sont transparentes dans la région visible avec une limite d'absorption à 370 nm. La même allure a été observé dans le cas des couches dopées Cu.

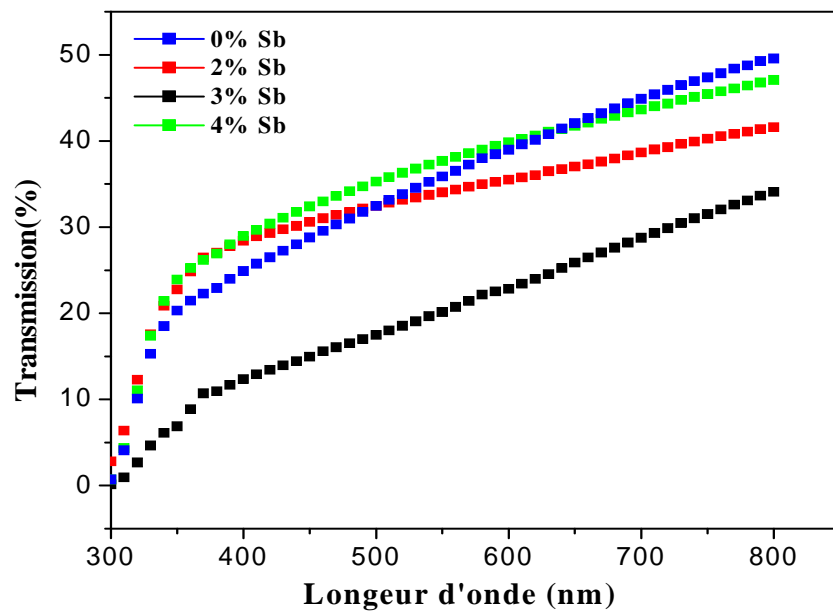


Figure III.18: Les spectres de la transmission de ZnO dopés Sb sur le verre

D'après ces spectres, on remarque que la transmission atteint la valeur 50% pour les couches non dopées. Puis diminue dans le cas de ZnO dopé 2% et 3%. Ensuite elle croit à 4%.

L'extrapolation de la partie linéaire à zéro de la courbe $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ permet de calculer l'énergie de gap. Le décalage du seuil d'absorption vers les faibles angles conduit à une augmentation de l'énergie de gap. Tandis que, dans le cas de ZnO dopé 4% un décalage vers les faibles angles est observé.

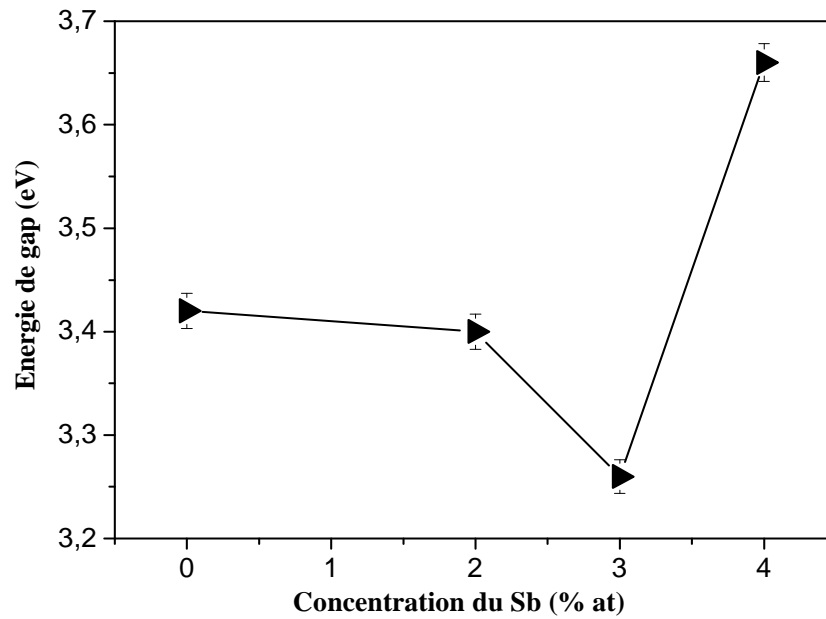


Figure III.19 : La variation de l'énergie du gap en fonction du taux de dopage

La figure (III.19) montre l'évolution de l'énergie de gap en fonction du taux de dopage. On constate qu'elle diminue de 0% à 3% (3.42 à 3.25 eV), puis augmente à 4% (3.65eV). La diminution de l'énergie de gap est peut être expliquée par la présence des joints de grains [42]. En augmentant le taux du dopage, les joints de grains diminuent et la taille des grains augmente (tableau III.4).

III.3.2.4. Les propriétés électriques

Les mesures de la résistivité à 300 K effectuées sont illustrées dans la figure (III.20). On observe un accroissement de la résistivité en variant le taux du dopage de 0% à 3%, puis une diminution de 3% à 4%. Ces résultats sont corrélés à la présence des joints de grains qui piège les porteurs de charge et minimise la mobilité.

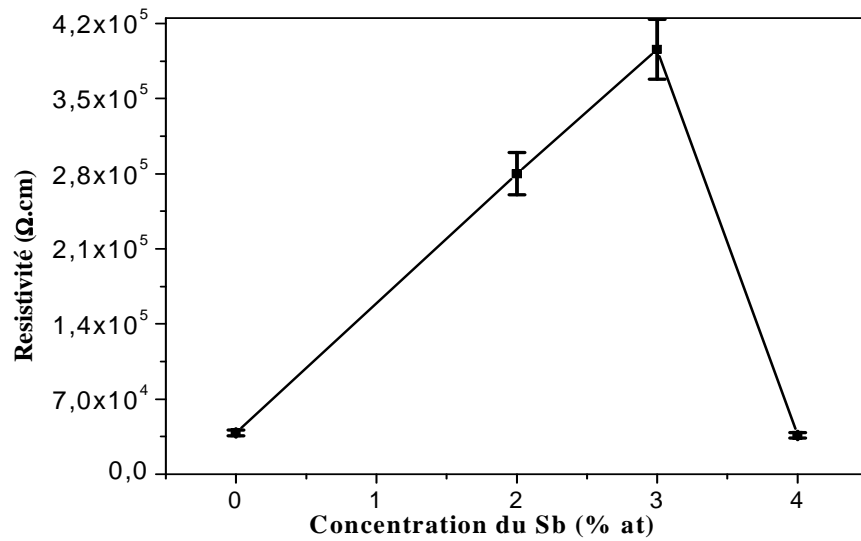


Figure III.20 : La variation de la résistivité en fonction du taux de dopage

Dans certains cas, notamment pour les OTC dopés, les diffusions aux joints de grains et les impuretés neutres peuvent être prises en considération pour la faible concentration des porteurs de charge. Donc les joints de grains, ont une grande influence sur les propriétés électriques de ces matériaux. Ainsi, la limite de la solubilité des dopants peut être grande dans les semi-conducteurs. A forte concentration de dopage, une partie de la quantité des dopants peut rester inactive et former des impuretés neutres. Dans ce cas, la diffusion des impuretés neutres est à prendre en considération.

III.3.3. Le dopage de ZnO par Cu sur ITO

Les propriétés des couches minces de ZnO déposées sont fortement liées à la nature du substrat. Ainsi une couche mince dans les mêmes conditions de dépôt, pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat amorphe tel que le verre, ou sur des oxydes transparents conducteurs tel que l'ITO ou l'AZO. Dans le but d'améliorer les propriétés optiques et électriques, nous avons déposé des couches de ZnO dopé 4% Cu at. sur des substrats d'ITO.

III.3.3.1. La structure

Le spectre des rayons X révèle que les couches dopées 4% Cu at. déposées sur les substrats d'ITO, cristallisent dans la structure wurtzite selon l'axe c (002) perpendiculaires à la surface du substrat (figure III.21). Des pics supplémentaires ont été observés pour l'angle 30° et 50° correspondants au substrat d'ITO.

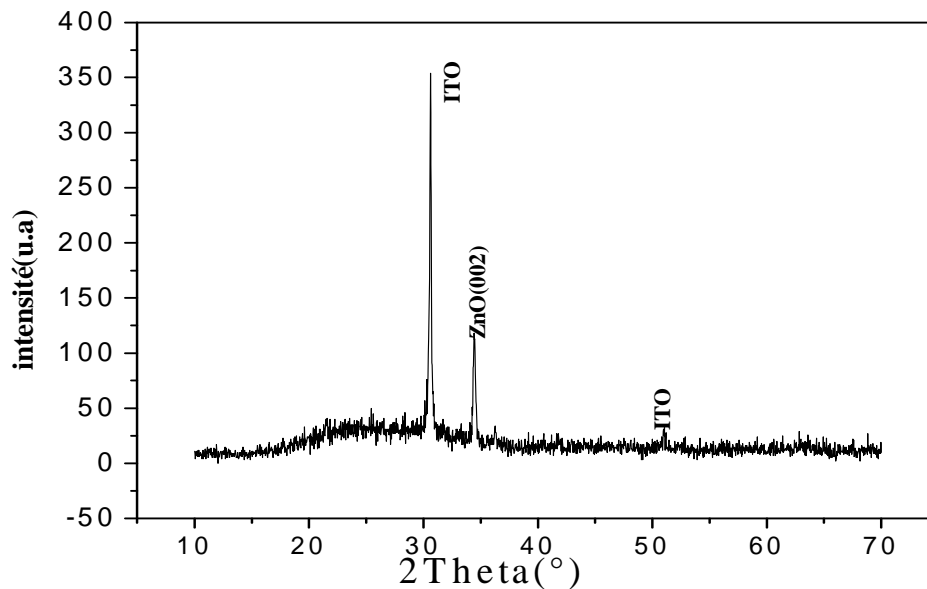


Figure III.21 : Diffraction des rayons X pour les couches dopées 4% Cu /ITO/verre.

Les paramètres déduits à partir des rayons X sont résumés dans le tableau (III.5)

Tableau III.5 : Propriétés structurales de ZnO dopée 4% Cu/ITO

Propriétés	
2θ°	34.42
FWHM(°)	0.24
c(Å)	5.207
Taille des grains D(nm)	35
Contraintes σ(GPa)	-0.086

On remarque qu'il y'a une amélioration dans la structure des couches minces de ZnO dopés 4% Cu at par rapport a celle déposées sur le verre. Le paramètre cristallin c estimé (5.207nm) est en bon accord avec les fiches JCPDS (36-1451).

La taille des grains estimée est de l'ordre de 35 nm avec une contrainte résiduelle de (-0.086). L'amélioration de la cristallinité des couches de ZnO sur l'ITO est l'origine de la diminution des contraintes.

III.3.3.2.La morphologie

La micrographie du MEB est illustrée dans la figure (III.22). La figure révèle que les couches sont de petits grains, dense sous forme colonnaires. Kadi Allah et al [2] ont obtenu des ZnO nanopiliers dopés Al et Sn déposés sur substrats d'ITO.

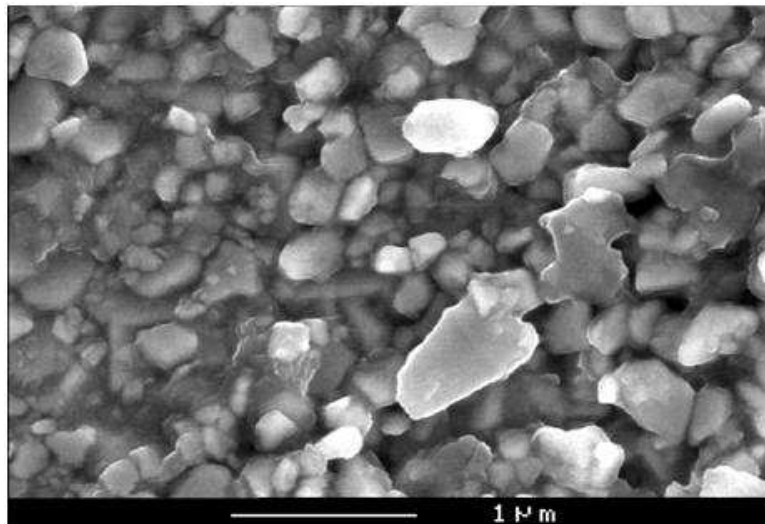


Figure III.22 : La micrographie de ZnO dopée 4%Cu /ITO/verre

III.3.3.3 Les propriétés optiques et électriques

-La transmission

Concernant les propriétés optiques, le spectre de la transmission des couches de ZnO dopé 4% Cu at dans la gamme de 200-2200 nm est présenté sur la figure (III.23). Les films sont transparents avec une transmission qui atteint 90% dans le domaine visible. Une

absorption est illustrée autour de 893 nm. L'amélioration de la transmission est très importante dans les applications optoélectroniques.

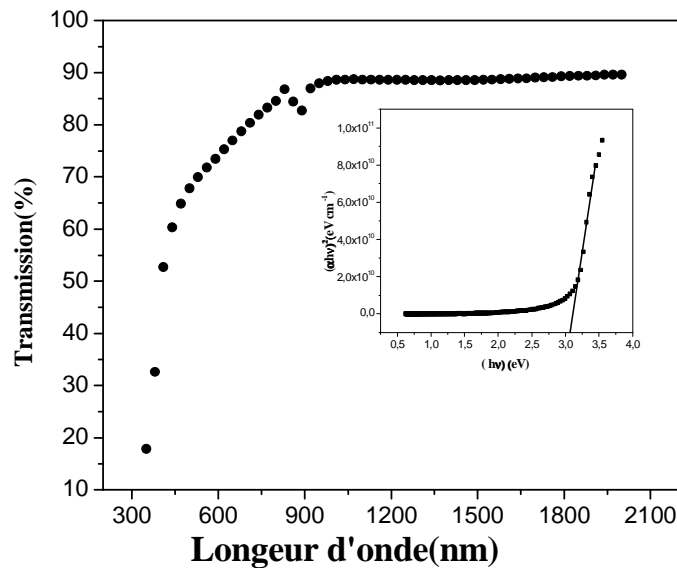


Figure III.23 : La transmission pour ZnO dopé 4 Cu% a /ITO/verre

A partir du spectre de transmission d'une couche, on peut calculer le coefficient d'absorption et le gap optique. La valeur du gap optique de ces couches calculée est d'environ 3.07eV. Ces résultats sont en bon accord avec la littérature [43].

-La résistivité électrique

Des mesures de résistivité ont été effectuées sur nos échantillons. Elle est environ de $0.34 \cdot 10^4 (\Omega \cdot \text{cm})$. Des résultats similaires ont été obtenus par Kadi Allah et al [2]. Ils ont constaté que le ZnO est une couche résistive due à la porosité. Ainsi, que la résistivité est la somme de celle des grains plus la résistivité des joints de grains. De plus, pendant le processus du spray pyrolysis, une large densité des pièges au niveau de joint de grains due à la présence de l'oxygène dans les films. Ces pièges épuisent les grains et résultent des barrières de potentiel au joints de grains limitent la mobilité des porteurs de charges.

III.4. Conclusion

L'étude des propriétés de ZnO déposés sur différents substrats (verre, ITO, AZO) par spray pyrolyse montre qu'elle se cristallise dans la structure wurtzite selon la raie (002). Notons que l'intensité du pic (002) est plus intense dans le cas de ZnO déposés sur l'AZO. Les grains observés par le MEB sont sous forme hexagonale, homogène dans le cas de ZnO/AZO. La transmission la plus élevée est celle obtenue sur des substrats d'AZO.

Pour l'étude de dopage, les couches minces de ZnO ont été élaborées à partir du chlorure de zinc, chlorure d'antimoine, chlorure de cuivre. Les résultats des rayons X obtenus montrent la formation de la structure wurtzite selon la raie (002) dans les couches dopées Sb et Cu. L'intensité du pic (002) est plus intense dans les couches dopées 4% Cu at, et 4% Sb at. L'augmentation du paramètre c dans le cas des couches dopées Cu est liée à l'incorporation des ions de Cu dans les sites interstitiels du fait que le rayon ionique de Cu est inférieure à celui du Zn. Ainsi, l'augmentation du paramètre cristallin c dans le Sb est due à l'insertion des ions de Sb dans les sites substitutionnels. On conclut que le dopage de ZnO pour différents taux de dopage (2,3 et 4% at.) n'affectent pas beaucoup sur les propriétés structurales.

Concernant les propriétés optiques les films dopés 4% Cu et 4% Sb ont une transmission autour de 50%. Les mesures de la résistivité effectuées dépendent fortement de la présence de joints de grains. Les joints de grains sont liés à la taille des grains. On observe une amélioration de la conductivité à 4% Cu et 4% Sb.

Dans le but d'améliorer les propriétés optiques des couches minces dopées, des films de ZnO dopés 4% Cu sont déposés sur des substrats d'ITO. On observe la formation de la structure wurtzite, une transmission de 90% avec une largeur de la bande interdite de 3.07eV. Une résistivité inférieure ($0.34 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$) à celles déposées sur le verre.

Références

- [1] Won Taeg Lim, Chang Hyo Lee, *Thin Solid Films* 353 (1999) 12-15.
- [2] F.KadiAllah, S. YapiAbé, C.M.Nunez, A.Khelil, L.Cattin, M.Morsli, J.C.Bernède, A.Bougrine, M.A.del Valle, F.R.Diaz. *Applied Surface Sciences* 253 (2007) 9241-9247.
- [3] J. A. Floro, S. J. Hearne, J. A. Hunter, P. Kotula, E. Chason, S. C. Seel, and C. V. Thompson, *J. Appl. Phys.* **89**, (2001). 4886.
- [4] R. Ghosh, D. Basak, S. Fujihara, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 2689-2692.
- [5] Y. Sun, G.M. Fuge, N.A. Fox, D.J. Riley, M.N.R. Ashfold, *Adv. Mater.* 17 (2005) 2477.
- [6] J.B. Baxter, E.S. Aydil, *J. Cryst. Growth* 274 (2005) 407.
- [7] Ruimin Ding, Jinping Liu, Jian Jiang, Xiaoxu Ji, Xin Li, Fei Wu, and Xintang Huang, *Sci. Adv. Mater.* 2, (2010), 396-401,
- [8] Sharul Ashikin Kamaruddin, Kah-Yoong Chan, Mohd Zainizan Sahdan, Mohamad Rusop, and Hashim Saim, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10, (2010), 5618-5622
- [9] S. K. Mohanta, D. C. Kim, B. H. Kong, H. K. Cho, W. Liu, and S. Tripathy, *Sci. Adv. Mater.* 2, (2010), 64-68,
- [10] L.-L. Zhang, C.-X. Guo, J.-G. Chen, J.-T. Hu, *Chin. Phys.* 14 (2005) 586.
- [11] Y. Zhang, L.Wang, X. Liu, Y. Yan, C. Chen, J. Zhu, *J. Phys. Chem. B* (2005) 109.
- [12] W. Peng, S. Qu, G. Cong, and Z. Wang, *Cryst. Growth Des.* 6, 1518 (2006).
- [13] Litty Irimpan, V. P. N. Nampoore, and P. Radhakrishnan, *Sci. Adv. Mater.* 2, (2010), 578- 582
- [14] V.R. Shinde, T.P. Gujar, C.D. Lokhande, R.S. Mane, S.H. Han, *Mater. Chem. Phys.* 96 (2006), 326.
- [15] M. Benhalilibaa, , C.E. Benouisa, M.S. Aida, A. Sanchez Juarez, F. Yakuphanoglu, A. Tiburcio Silver, *Journal of Alloys and Compounds* 506 (2010) 548–553.
- [16] J. Gottesman, W.F.C. Ferguson, *J. Opt. Soc. Am.* 44 (1954) 368.
- [17] M.A. Kaid, A. Ashour, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 3029–3033.
- [18] T.S. Moss, *Photoconductivity in the Elements*, Butterworth, London, 1952. pp. 61–63.
- [19] V.P. Gupta, N.M. Ravindra, *Phys. Stat. Sol. (b)* 100 (1980) 715.
- [20] P. Herve, L.K.J. Vandamme, *Infrared Phys.* 35 (1994) 609.

- [21] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol.* 35, 1193 (2000).
- [22] S.T. Kuo, W.H. Tuan, J. Shieh, S.F. Wang, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 4521–4527.
- [23] Y. Chen, X.L. Wu, G.H. Zhang, H. Xue, S. Y. Ma, *Physica B* 404 (2009) 3645–3649
- [24] D.R. Sahu, *Materials Science and Engineering B* 171 (2010) 99–103
- [25] X.B. Wang, C. Song, D.M. Li, K.W. Geng, F. Zeng, F. Pan, *Applied Surface Science* 253 (2006) 1639-1643.
- [26] R.S. Ajimsha, A.K. Das, B.N. Singh, P. Misra, L.M. Kukreja, *Physica E* 42 (2010) 1838–1843
- [27] Y.M. Tao, S.Y. Ma, H.X. Chen, J.X. Meng, L.L. Hou, Y.F. Jia, X.R. Shang. *Vacuum* 85(2010), 744-748.
- [28] Gao, P. X.; Song, J.; Liu, J.; Wang, Z. L. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 67.
- [29] Chen, S.; Liu, Y.; Shao, C.; Mu, R.; Lu, Y.; Zhang, J.; Shen, D. Fan, X. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 586.
- [30] Fan, Z.; Dutta, D.; Chien, C. J.; Chen, H. Y.; Brown, E. C.; Chang, P. C.; Lu, J. G. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 213110.
- [31] Cao, B.; Teng, X.; Heo, S. H.; Li, Y.; Cho, S. O.; Li, G.; Cai, W. J. *Phys. Chem. C* **2007**, 111, 2470.
- [32] Wong, M. H.; Berenov, A.; Qi, X.; Kappers, M. J.; Barber, Z. H. Illy, B.; Lockman, Z.; Ryan, M. P.; MacManus-Driscoll, J. L. *Nanotechnology* **2003**, 14, 968.
- [33] Xu, L.; Guo, Y.; Liao, Q.; Zhang, J.; Xu, D. J. *Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 13519.
- [34] O. Lupan, T. Pauporté, B. Viana, P. Aschehoug, *Electrochimica Acta* (2011), doi : 10.1016/j.electacta.2011.02.004.
- [35] Ü. Alver, A. Kudret, S. Tekerek, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 72 (2011), 701-704
- [36] L. A. Goodman, *RCA Rev*, 35, 613(1974).
- [37] Z. Xu, H. Deng, Y. Li, H. Cheng, *Mater. Sci. Semicon. Process.* 9 (2006) 132.
- [38] J. Mass, P. Bhattacharya and R. S. Katiyar, *Mater. Sci. Eng. B* 103 (2003) 9.
- [39] Q. B. Ma, Z. Z. Ye, H. P. He, S. H. Hu, J. R. Wang, L. P. Zhu, Y. Z. Zhang, B. H. Zhao J. *Cryst. Growth.* 304 (2007) 64.
- [40] A. Escobedo-Morales, U. Palb, *Current Applied Physics* 11 (2011) 525e531

- [41] Ziwen Zhao, Lizhong Hua,b, Heqiu Zhang, Jingchang Sun, Jiming Bian, Jianze Zhao, Applied Surface Science 257 (2011) 5121–5124
- [42] Liwei Wang, Lijian Meng a,b, Vasco Teixeira, Shigeng Song d, Zheng Xu, Xurong Xu, Thin Solid Films 517 (2009) 3721–3725
- [43] D.M. Bagnall, Y.F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M.Y. Shen, T. Goto, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 2230.

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons démontré que la synthèse par une méthode simple nommée le spray pyrolyse permettait d'obtenir des couches minces de ZnO avec des propriétés convenables.

Les films de ZnO déposés sur des substrats de verre, ITO et AZO révèlent que les films se cristallisent dans la structure wurtzite selon la raie (002). L'intensité du pic (002) est plus intense dans le cas de ZnO /AZO, ceci est due à la structure du substrat (hexagonal).

La morphologie présente des films sous forme nanopillars, elle est poreuse dans le cas de ZnO déposée sur verre et ITO et dense pour les couches ZnO/AZO. Les coupes transversales permettent de mesurer l'épaisseur des couches qui varie de 350 nm, 200 nm et 100 nm pour les substrats verre, ITO et AZO respectivement. La transmission est plus élevée dans le ZnO/AZO, elle atteint 85% dans le visible avec une largeur de bande de 3.54eV.

L'indice de réfraction calculé par le modèle de Ravindra est le plus adapté avec nos résultats expérimentaux. En générale, pour cette partie on peut conclure que les substrats AZO sont les plus appropriés pour nos couches.

Des couches minces de ZnO dopées et non dopées par Cu et Sb ont été élaborées et étudiées.

Les films non dopés et dopés (2, 3,4 % at) présentent une structure hexagonale de type wurtzite avec une orientation préférentielle selon la raie (002). Un léger déplacement de ce pic en fonction du taux de dopage vers les grands angles où les faibles angles conduit à une diminution ou augmentation de la distance inter réticulaire. On observe que l'intensité du pic (002) est plus intense dans le cas de ZnO dopés 4% Cu. Ces résultats sont attribués à la diminution de la largeur à mi-hauteur et l'augmentation de la taille des grains. La variation du paramètre cristallin c est liée à la position des ions Cu^{+2} dans le réseau cristallin de ZnO. Sachant que le rayon ionique de Cu est moins que du Zn et du fait que c diminue de 0 à 2% Cu, les ions de Cu^{+2} substituent les ions de Zn^{+2} . Contrairement à 3% et 4% Cu le paramètre c

augmente donc il ya une incorporation dans les interstitiels. Les contraintes résiduelles sont des contraintes de compression, liées à la variation du paramètre c .

Les morphologies des couches de ZnO dopées 3% et 4 % Cu indiquant qu'il ya a un changement de croissance de 1D à 2D.

Les propriétés optiques montrent que les films dopés 4% ont une transmission de 50% avec un gap de 3.39 eV. Le changement du gap est lié à la concentration des porteurs de charge. Les propriétés électriques concernant la résistivité augmente et diminue avec la présence de joints de grains. Des couches dopées 4% Cu présente une faible résistivité ce qui expliquée à l'augmentation de la taille des grains.

Le dopage du Sb dans le réseau cristallin de ZnO avec des concentrations de 0, 2, 3 et 4% at. indique une structure wurtzite suivant l'axe c selon la raie (002). On observe un déplacement du pic (002) vers les faibles angles ce qui implique une augmentation de la taille des grains. Le calcul du paramètre cristallin c dans le plan (002) révèle qu'il croit en augmentant le taux du dopage, ceci est attribué à l'incorporation des ions de Sb^{+3} dans les sites substitutionnels de Zn^{+2} du fait que le rayon ionique de Sb est supérieur à celui du Zn. Les contraintes résiduelles dans le réseau cristallin augmentent avec l'accroissement du paramètre cristallin c . Un comportement similaire aux films dopés Cu est obtenu dans les propriétés optiques. On remarque que le taux du dopage de 4% Sb présente une transmission de 50% avec une largeur de la bande interdite de 3,65eV. L'évolution de l'énergie de gap est expliquée par les porteurs de charge et à la présence des joints de grains, ces derniers influent sur la résistivité.

Dans le but d'optimiser les propriétés des couches minces de ZnO, des films dopés 4% Cu ont été déposés sur des substrats d'ITO. On obtient des couches cristallisées dans la structure wurtzite selon le pic (002), une morphologie de grains sous forme nanopillars et une amélioration dans la transmission qui atteint 90% dans le visible avec un gap de 3.07 eV. La résistivité est d'environ de $0.34 \cdot 10^4 (\Omega \cdot cm)$ est moins à celle obtenu dans le cas du verre.

Annexe

Méthodes d'élaboration des couches minces

Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces font appel à la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Deposition) et de dépôt en phase vapeur physique (PVD : Physical Vapor Deposition).

I. Méthodes chimiques.

I.1 Dépôt Chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer, en contact soit avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir, soit avec la surface en question, de façon à provoquer une réaction chimique donnant un composé solide. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique. Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont : la nature et la température du substrat, la composition chimique des produits de départ, le ou les flux de gaz, la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction. Ceci a conduit à des variantes du CVD classique. Par exemple, l'influence de la pression a donné naissance aux processus LPCVD qui permet des dépôts à basse pression. Ces derniers sont uniformes sur des objets de formes diverses. HPCVD, contrairement à LPCVD, est réalisé à haute pression, alors qu'APCVD est réalisé à pression atmosphérique. Aussi la présence d'un plasma a introduit les procédés PECVD par l'assistance d'un plasma pour obtenir des dépôts à des températures plus basses, ce qui augmente la qualité et la vitesse de dépôt, et PJCVD correspondant à un jet de plasma. En plus, la nature des produits volatilisés a donné lieu au procédé MOCVD qui utilise des précurseurs organométalliques permettant d'abaisser considérablement les températures de dépôts.

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

I.2.Voie sol-gel

De nos jours, les procédés de synthèse par la voie sol-gel désignent un nouveau type d'élaboration de matériaux en solution à partir de précurseurs moléculaires. Plus précisément, on appelle procédé sol-gel tout procédé qui permet d'élaborer un solide à partir d'une solution en utilisant un sol ou bien un gel dans l'étape intermédiaire.

Cette méthode permet l'élaboration par exemple d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, 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. Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de «solution-gélification est le suivant : 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.

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier représente le composé central de la solution. Parmi les principaux facteurs qui contrôlent ce processus, on peut citer le taux d'humidité et la température de la salle de préparation, le pH de la solution, la nature du catalyseur, la concentration de la solution de dépôt. De manière synoptique, on peut décrire le processus sol-gel en quatre grandes étapes :

- l'étape physico-chimique où prédominent les paramètres chimiques, c'est en fait l'étape de préparation de la solution de dépôt,
- l'étape de dépôt des couches minces où les paramètres physico-chimiques jouent un rôle important. C'est à cette étape que se forme la couche mince de gel,
- l'étape de séchage où la température joue un rôle fondamental. A ce stade se forme la couche mince de xérogel amorphe,
- l'étape de densification par traitements thermiques où les paramètres physiques et mécaniques influent grandement sur les performances de la couche finale. Dans cette étape, se forme le matériau cristallin et acquiert ses propriétés finales.

Le dépôt par voie sol-gel proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes:

- **dip-coating** : appelée aussi « méthode de trempage-retrait », elle consiste à immerger le substrat dans une solution et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. Lors de la remontée, le liquide s'étale sur le substrat. A la fin du procédé, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux.
- **Le spin-coating** : ou centrifugation 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.

Les principaux avantages de cette technique sont :

- une température de synthèse basse,
- le contrôle de la taille des particules,
- une pureté et une reproductibilité.

Cependant, quelques inconvénients persistent :

- c'est une chimie assez complexe,
- des difficultés de copolymérisation dans le cas des métaux de transition sont possibles,
- des couches poreuses apparaissent.

I.3. Méthode colloïdale

Dans cette technique, le dépôt est réalisé à partir d'une solution colloïdale préalablement élaborée.

L'état colloïdal, ou solution colloïdale, est un état de la matière demi liquide. Il s'agit d'une dispersion de matière dans un liquide (solvant), structuré en granules nommées micelles (agrégat de molécules en solution colloïdale) de diamètre variant généralement entre 2 et 200 nm.

L'obtention d'une telle solution est régit par un phénomène de solvation, ce dernier consiste à détruire les liens électrostatiques entre les atomes et les molécules du matériau à dissoudre et les remplacent par de nouveaux liens avec ses propres molécules et conduit à une nouvelle structure. En d'autres termes la solvation est une proche association entre les molécules du solvant et la molécule ou les ions du soluté. La stabilité d'une solution colloïdale résulte de l'équilibre entre les interactions attractives et les interactions répulsives qui s'exercent sur les particules. Ces interactions dépendent notamment de la température et du pH de cette dernière.

II. Méthodes physiques.

II.1. Dépôts physiques en phase vapeur.

Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique. Par exemple, les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution.

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, la pulvérisation sous toutes ses formes et l'ablation laser.

II.1.1. L'évaporation.

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et une couche est formée sur le substrat. Il existe plusieurs méthodes pour chauffer le matériau : à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique, typiquement 5 à 10 KeV ou à l'aide d'un laser. Le premier procédé sert à l'évaporation de matériau facile à fondre et le deuxième sert à l'évaporation de matériaux réfractaires. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat mais aussi du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute. L'évaporation est la méthode la plus simple car elle ne nécessite pas d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin du plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent: il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet de distillation du composant le plus volatil. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. Dans le cas de l'évaporation par faisceau d'électrons, les rayons X mous émis peuvent être à l'origine de défauts cristallins.

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car elle conduit à l'élaboration de matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression pendant le dépôt est faible. La pression dans les systèmes d'évaporation classiques demeure le plus souvent inférieure à 10^{-6} torrs pendant le dépôt et elle est particulièrement basse dans les systèmes

d'épitaxie par jets moléculaires (EJT, ou "MBE"). Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors d'équilibre thermodynamique pour lesquels on doit faire appel à une méthode utilisant un bombardement ionique.

II.1.2. Epitaxie par jet moléculaire (EJT).

La technique d'épitaxie par jet moléculaire a pris naissance en 1960 aux Etats-Unis. La méthode consiste à faire interagir des flux atomiques ou moléculaires dirigés vers un substrat généralement monocristallin porté à température adéquate. L'EJT est une méthode dite des trois températures particulièrement adaptée au dépôt des composés III-V du fait de leur évaporation non congruente. Elle permet de contrôler la vitesse de croissance et de faire des profils graduels de dopage. La rugosité obtenue peut être inférieure à 1 nm.

A l'origine, le vide relativement poussé de la technique (10^{-10} Torr) entraînait souvent une déficience en oxygène dans les oxydes déposés. Depuis, cette technique est assistée par oxygène et aboutit à des résultats très intéressants. On lui confère de nombreuses sources (à effusion thermique, à gaz, à bombardement électronique, à filament, électrochimique et ions).

II.1.3. La pulvérisation cathodique.

La pulvérisation cathodique est l'une des techniques les plus anciennes. Des ions lourds d'un gaz rare, généralement Ar^+ , sont accélérés sous une forte tension jusqu'à la cathode qui est constituée du matériau cible à déposer. Les atomes de surface vont alors être arrachés et projetés vers le substrat refroidi afin de s'y déposer. L'ionisation des atomes d'argon est réalisée dans une enceinte à vide atteignant 10^{-6} Torr. Une décharge électrique se produit dans l'enceinte après application d'une tension entre deux électrodes planes : une cathode où est installée la cible du matériau à déposer et une anode qui est généralement reliée à la masse qui porte le substrat à recouvrir. Les ions d'argon (Ar^+) créés dans la décharge sont accélérés vers la cathode et acquièrent ainsi l'énergie qu'ils libèrent lors de leur impact à la surface de la cible. Cela peut entraîner l'éjection d'atomes qui viennent se déposer sur le substrat.

Les techniques de pulvérisation sont généralement utilisées pour déposer toutes sortes de matériaux : métaux, matériaux réfractaires, diélectriques, céramiques. La principale difficulté de la pulvérisation est de maîtriser la composition finale de la couche. En effet, l'énergie des ions d'argon incident est supérieure à l'énergie de liaison des atomes de la cible ce qui fait que les particules expulsées sont sous forme atomique et les taux de pulvérisation varient d'un composé à un autre. La stœchiométrie de la cible n'est donc pas respectée. Bien

que ce problème de différence entre les compositions du matériau primaire et de la couche finale existe aussi en sol gel et en MOCVD, il est plus difficile en pulvérisation de refaire une nouvelle cible pour chaque nouvel essai. Malgré ces difficultés, la pulvérisation reste la technique la plus propre et assurant une bonne homogénéité de la couche et une forte adhérence au substrat.

II.1.4.L'ablation laser pulsé(PLD).

La méthode d'ablation laser pulsé dite PLD (Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur une cible placée dans une enceinte d'ablation (sous vide ou sous atmosphère gazeuse) dans le but de vaporiser ou "d'ablater" (suivant les conditions expérimentales dont sont principalement la focalisation et l'énergie de sortie du laser) une partie de cette cible puis de condenser les espèces éjectées sur un substrat (chauffé ou non). Ainsi, on dépose des couches minces de différents matériaux à l'aide de lasers dont les longueurs d'onde vont de l'ultra violet ($\lambda=193$ nm) à l'infrarouge ($\lambda=10.6$ μm).

On peut résumer les principaux avantages de cette technique, utilisé dans le présent travail, comme suit:

- simplicité de la technique,
- transfert stoechiométrique de la cible au substrat,
- possibilité de déposer des hétérostructures,

Les conditions de dépôt (pression d'oxygène, température du substrat) peuvent diverger d'une publication à l'autre. Cela peut en partie s'expliquer par les différentes configurations d'enceintes d'ablation. Toutefois, on constate que lors de l'utilisation d'un même type de laser les conditions de dépôt sont assez proches.

Les atmosphères les plus utilisées sont de trois types :

- O₂ (100%),
- O₂+Ar (pourcentage variables),
- O₂ + O₃ (pourcentage variables).

Pour les lasers, on constate qu'ils sont de préférence de longueur d'onde nanométrique (ArF, KrF, XeCl, Nd-YAG...) avec de plus en plus l'apparition de lasers pico voire femtosecondes qui présentent l'avantage d'abaisser le seuil d'ablation. Leur coût reste cependant encore très élevé.