

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abderrahmane Mira - Béjaia



Faculté des Sciences Exactes
Département de Physique

Mémoire

En Vue de l'Obtention du Diplôme de Master en Physique
Spécialité : Physique des Matériaux et Nano-composites.

Thème

Élaboration et caractérisations des couches minces
d'oxyde de zinc déposées par voies chimique et
physique

Réalisé par :

M^{elle} FELTANE Silia

M^r ROUMILI Mohamed Akli

Soutenu devant le jury composé de :

<i>M^r</i> DJOUADI	Professeur	UAMB	Président
<i>M^r</i> CHELOUCHE Azedinne	Professeur	UAMB	Encadreur
<i>M^{me}</i> BAKHA Yamena	MRB	CDTA	Co-Encadreur
<i>M^r</i> HANOUCHE Laid	MAA	UAMB	Examineur
<i>M^r</i> BOUDJOUAN Fares	Doctorant	UAMB	Invité

Juin 2016

Remerciement

Ce travail de master a été réalisé au Centre de Développement de Technologies Avancées - Alger (CDTA) et au Laboratoire de Génie l'Environnement de l'Université A.Mira- Béjaia.

Nos remerciements vont en premier lieu à Allah le tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous a données pour réaliser ce modeste travail.

Nous tenons à adresser nos plus vifs remerciements à nous deux encadreurs Monsieur CHELOUCHE Azzedine de l'Université A.Mira- Béjaia et Madame BAKHA Yamna du CDTA qui nous ont honoré en acceptant d'être nous encadreurs. On veut également leur exprimer notre sincère gratitude pour leurs précieux conseils, pour le temps qu'ils nous ont consacré pour diriger dans ce travail.

Nous adressons nos remerciements au Directeur du Centre de Développement des Technologies Avancées de nous avoir permis d'effectuer notre stage au sein de la structure du CDTA. Sans oublier Kahina et son mari Mourad qui nous ont accueilli et ils nous ont offert un cadre bienveillant. Nous remercions également toute l'équipe de Recherche de la Division Microélectronique équipe MEMS et SENSORS ainsi que la Division Milieu Ionisé et laser en particulier Monsieur HASSANI.S, Ainsi que toute l'équipe de la Division Caractérisation. Et tous les membres du CDTA qui ont contribué de près ou de loin à notre travail. Merci à tous.

Un grand merci aux personnes de Université "A. Mira Bejaia", plus particulièrement Monsieur BOUDJOUAN.F et OUAREZ.L pour leurs soutien.

Nos remerciements vont aussi à tous les enseignants du département physique de l'Université de Bejaia et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce travail :

*A la mémoire de mon père ;
A ma mère et que Dieux la protège ;
A mon frère Idris je ne le remercierai jamais autant ; c'est le meilleur au
monde et Mourad mon grand frère que j'adore ;
A ma petite et adorable sœur Karima et à ma grande sœur Noura ma bien
aimer grande sœur ;
A tout ma famille : ROUMILI et GHEDDOUCHE.
A mes amis :
De Promos : Choukri ; Amirouche ; Faycel, etc.
De La Résidence : Mourad ; Ganou ; Faouzi et Hamza, etc.
De Village : Youcef ; Fares ; El-khier ; Loutfi ; Radoine, etc.*

ROUMILI M.Akli

Je dédie ce travail :

*A mes parents "Dada et Yemma 3zizen" qui ont été toujours à mes cotés
que Dieux les protèges ;
A mon unique et Adorable frère Dada Esaid, qui a été toujours avec moi. Je
le remercierai jamais autant (je te souhaite tout le bonheur du monde).
A mes deux sœurs Safia et Ferial que j'aime. Bon courage et bon réussite
pour vous études.
Et a toute la famille FELTANE.
Sans oublier mes amies : Daikha, Djouhra, Ouissam, Ouiza, Nadia,
Mourad, Amirouche.*

FELTANE Silia

Sommaire

Introduction Générale	1
1 Généralités sur l'oxyde de zinc	3
1.1 Les propriétés générales sur l'oxyde de zinc	3
1.1.1 Propriétés physiques	3
1.1.2 La structure cristalline de l'oxyde de zinc	4
1.1.3 Propriétés électroniques	6
1.1.4 Les propriétés optiques	8
1.1.5 Les propriétés électriques de ZnO	9
1.2 Applications du ZnO	10
1.3 Couche mince	10
1.3.1 Définition	10
1.3.2 Mécanisme de formation d'une couche mince	11
1.3.3 Nanostructuration des couches minces d'oxyde de zinc	12
2 Méthodes d'élaboration et de caractérisation	14
2.1 Méthode d'élaboration (Techniques de dépôt)	14
2.1.1 La technique sol-gel	15
2.1.2 Procédés de dépôt	17
2.1.3 L'évaporation thermique	20
2.1.4 Pulvérisation pyrolyse	22
2.2 Techniques de caractérisations des couches minces d'oxyde de zinc	26
2.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)	26

2.2.2	Microscopie électronique à balayage	29
2.2.3	Détermination du type de conduction	31
2.2.4	Microscope à force atomique (AFM)	32
2.2.5	Spectroscopie UV-Visible :	33
3	<i>Elaboration des couches minces de ZnO</i>	35
3.1	Introduction	35
3.2	Technique Sol-gel	35
3.2.1	Préparation de la solution	35
3.2.2	Préparation des substrats	36
3.2.3	Dépôt des couches minces par dip coating	37
3.2.4	Le traitement thermique	38
3.3	Evaporation thermique	39
3.3.1	Le système de dépôt	39
3.3.2	Procédure de dépôts	40
3.4	Pulvérisation Pyrolyse	42
3.4.1	Préparation de la solution	42
3.4.2	Nettoyage des substrats	44
3.4.3	Conditions de dépôt	44
4	<i>Résultats et Discussion</i>	46
4.1	La structure cristalline	46
4.1.1	Les spectre de DRX des couches minces de ZnO déposés par la technique sol-gel	46
4.1.2	Spectres de DRX des couches minces de ZnO déposés par Pulvérisation pyrolyse	50
4.2	Morphologie des surfaces	51
4.2.1	Epaisseur et aspect des couches	51
4.2.2	Propriétés morphologiques du ZnO	51
4.2.3	Conclusion	57
4.3	Microscopie électronique à force atomique (AFM)	57

4.4	Type de conductivité dans l'oxyde de zinc	58
4.5	Caractérisation optique	59
4.5.1	Technique Sol-gel	59
4.5.2	Technique d'évaporation thermique	61
4.5.3	Couches minces de ZnO déposés par évaporation sur des couches de ZnO déposées par sol-gel.	64
4.5.4	Des couches minces de ZnO déposés par pulvérisation pyrolyse . . .	67
	Conclusion générale	71
	Bibliographique	73

Liste des tableaux

1.1	Propriétés physiques de l'oxyde de zinc de structure wurtzite [9].	4
3.1	Paramètres de dépôt.	38
3.2	Paramètres de dépôt	41
4.1	Largeur à mi-hauteur et tailles des cristallites des films ZnO déposés par évaporation thermique sur des couches de ZnO préparées par sol-gel et traitées thermiquement à différentes températures.	49
4.2	Largeur à mi-hauteur et tailles des cristallites des films de ZnO déposés par Spray pyrolyse à différentes température de substrat.	51
4.3	Regroupe les valeurs de la rugosité des couches de ZnO déposé a T= 500°C pour les différents technique de dépôt.	58
4.4	Résultat des mesures de conductivité.	59
4.5	Les énergies de gap en fonction de la température de recuit.	64
4.6	La largeur de la bande interdite avec l'évolution de la température de recuit.	67
4.7	Les énergies de gap (E_g) en fonction de la température de dépôt.	69

Table des figures

1.1	Représentation des phases Rocksalt, zinc blende et wurtzite [10].	5
1.2	: Structure cristallographique du ZnO (wurtzite)[11].	6
1.3	Structure électronique de ZnO calculée par "hybride DFT" dans l'espace réci- proque [16].	7
1.4	Schéma représentatif des différents types de défauts ponctuels observables au sein d'une structure cristalline [20].	9
1.5	Les trois modes de croissance d'une couche mince [26].	12
1.6	Différentes nanostructures de ZnO obtenues par différentes méthodes de dé- position ; nanofils [27] nanotubes [28], nano-punaise [28] ,nano-pointes [29], nano-hélices [30] et nano-anneau [31].	13
2.1	Techniques de dépôt des couches minces.	15
2.2	Diversité des matériaux sol-gel et de leur mise en forme [33].	16
2.3	Dépôt de couches minces par trempage-tirage [36].	18
2.4	Les quatre étapes du dépôt par centrifugation [38].	19
2.5	Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.	19
2.6	Schéma descriptif de l'évaporation thermique par effet joule.	20
2.7	Montage expérimental de la technique « Pulvérisation pyrolyse ».	22
2.8	Le schéma simplifié de la synthèse de pulvérisation ou la buse.	25
2.9	Schéma de principe du diffractomètre de rayons X.	27
2.10	a) Diffractomètre D8 Advance Bruker ; (b Résultat d'une expérience de dif- fraction des rayons X.	28
2.11	La définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.	29

2.12 a) Microscope électronique à balayage ; b) Principe du microscope électronique à balayage.	29
2.13 Schéma des phénomènes qui se produisent durant la caractérisation MEB [49].	31
2.14 Schéma du montage pour la détermination thermoélectrique du type de conductivité.	31
2.15 Schéma de principe de microscope à force atomique.	33
2.16 Schéma de principe du spectrophotomètre.	34
3.1 Dip coating (trempage-tirage).	37
3.2 Étuve de marque BINDER.	38
3.3 Four utilisé pour le recuit	39
3.4 Le dispositif expérimental de l'évaporation thermique.	40
3.5 Représentation des détecteurs des pompes (primaire et secondaire).	42
3.6 Evaporation de la poudre de Zn	42
3.7 Les échantillons déposés par évaporation : avant et après le recuit	43
4.1 Spectres de diffraction des rayons X des échantillons de ZnO déposés par évaporation thermique / ZnO déposée par la technique sol-gel.	47
4.2 Fiche ASTM de ZnO (ref-code 00-036-1451) de la poudre de ZnO.	48
4.3 Evolution de la taille des cristallites et de la largeur a mi-hauteur en fonction de la température de recuit.	49
4.4 Spectres de diffraction des rayons X des échantillons de ZnO préparé par pulvérisation pyrolyse avec différente température de substrat.	50
4.5 Images MEB obtenue pour le ZnO pur déposé par voie Sol-Gel : a) 1ier dépôt ; b) l'épaisseur associe aux 1ier dépôt ; c) 2ème dépôt	52
4.6 Images MEB des couches minces ZnO déposés par évaporation thermique : (a) avant recuit ; (b) T= 350 °C ,(c) T=400 °C, (d) T=450 °C et (e) T= 500 °C.	54
4.7 Images MEB des couches minces de ZnO déposés par (Sol-Gel/évaporation) : (a;b)avant recuit ; (c) T= 350 °C, (d) T= 400 °C, (e) T= 450 °C, (f) T= 500 °C.	55

4.8	Images MEB des couches minces de ZnO déposés par (Pulvérisation) : (a;b)T= 200°C ; (c,d,) T = 500°C.	56
4.9	Images 2D AFM des couches minces de ZnO déposées sur du verre : (a) sol-gel, (b)Evaporation, (c) Evp/sol-gel, (d) SPRAY.	58
4.10	Spectres de Transmission de ZnO déposé par la technique Sol-Gel pré-séché à 250 °C.	60
4.11	Spectres d'absorption de ZnO déposé par la technique Sol-Gel pré-séché à 250 °C.	61
4.12	Dérivée première de la transmission optique de l'échantillon déposé par la ttechnique sol-gel.	61
4.13	Spectres de transmittance obtenus sur des films ZnO déposés par évapora- tion thermique et traités à différentes températures de recuit allant de 350°C jusqu'à 500 °C pendant 1h.	62
4.14	Spectres d'absorption obtenus sur des films ZnO déposés par évaporation ther- mique et traités à différentes températures de recuit allant de 350°C jusqu'à 500 °C pendant 1h.	63
4.15	Les énergies de gap en fonction de l'évolution de la température de recuit.	64
4.16	Spectres de transmssion des films de ZnO déposées par evaporation thermique sur des couches de ZnO préparées par sol-gel et traitées thermiquement à différentes températures.	65
4.17	Spectres d'absorptions obtenus sur les films de ZnO déposés par évaporation thermique sur ZnO (déjà déposée par la technique sol-gel).	66
4.18	La largeur de la bande interdite avec l'évolution de la température de recuit.	67
4.19	Spectres de transmission optique des couches minces ZnO déposés par Spray pyrolyse à différentes température de substrat.	68
4.20	Spectres d'absorbance des couches minces de ZnO pour différentes tempéra- ture de dépôt.	69
4.21	Les énergie de gap des différentes échantillons déposés par Spray pyrolyse.	70

Introduction Générale

Le choix d'un matériau pour une application spécifique résulte d'un compromis entre les performances physiques optimales, de la capacité de sa mise en forme et de ses caractéristiques chimiques requises pour cette application [1].

L'oxyde de zinc (ZnO) est un composé semi-conducteur de type II-VI, à large et directe bande interdite (3.3 eV) [1], avec une conductivité naturelle de type n, et une énergie de liaison excitonique de 60 meV [2]. De plus, le ZnO cristallise, dans les conditions ordinaires de pression et de température, dans la structure hexagonale de type wurtzite. Le ZnO est un matériau non toxique, de faible coût de production et d'une importante abondance sur terre.

Il est bien établi que les propriétés d'un matériau dépendent de sa forme. Particulièrement les couches minces de ZnO sont de bonnes candidates pour une variété d'applications telles que : la détection de gaz [3], les diodes électroluminescentes [4], les fenêtres optique dans les cellules solaires [5], guide d'onde optique [6], Etc. De plus, les propriétés de ZnO sont très influencées par la méthode utilisée pour le dépôt. De ce fait, le choix de la méthode dépend de l'application envisagée.

Dans ce contexte, nous voulons faire une étude comparative des méthodes de dépôt (sol-gel, évaporation thermique et pulvérisation pyrolyse) de ZnO dans l'objectif d'avoir des couches minces nanostructurées sensibles à la présence de gaz à la surface de la couche.

Le manuscrit est composé de quatre chapitres, d'une conclusion générale et d'une liste

de références bibliographiques.

Le premier chapitre est dédié aux généralités sur les propriétés et les applications des couches minces de l'oxyde de zinc.

Le deuxième chapitre est réservé à la description des trois méthodes d'élaboration (sol gel, pulvérisation pyrolyse et l'évaporation thermique) et des différentes méthodes d'analyse utilisées dans cette étude.

Les protocoles expérimentaux et les conditions d'élaboration des couches minces de ZnO par les trois méthodes sont présentés dans le troisième chapitre.

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

Enfin l'essentiel des résultats de ce travail est résumé dans la conclusion générale.

Généralités sur l'oxyde de zinc

Introduction

Ce premier chapitre est consacré à une description générale de l'oxyde de zinc. Dans la première partie, on va présenter ses principales propriétés telles que sa structure cristalline, sa structure de bande électronique, ses performances optiques, ses caractéristiques électriques et thermiques. Puis on va citer ses différents domaines d'application. Enfin nous terminerons ce chapitre par la description des mécanismes de croissance des couches minces.

1.1 Les propriétés générales sur l'oxyde de zinc

1.1.1 Propriétés physiques

Le tableau 1.1 suivant présente les différentes propriétés physiques de l'oxyde de zinc à structure hexagonal [9].

Tableau 1.1 – Propriétés physiques de l'oxyde de zinc de structure wurtzite [9].

Propriétés	valeurs
Paramètre de maille à 300 K : a_0 , c_0 , c_0/a_0	0.32495 nm 0.52069 nm 1.602 (1.633 pour la structure idéale)
Masse volumique	5.606 g.cm^{-3}
Phase stable à 300 K	Wurtzite
point de fusion	1975°C
Conductivité thermique	$0.6\text{-}1.2 \text{ W.cm}^{-1}.\text{k}^{-1}$
Indice de réfraction	2.008
Energie de la bande interdite (gap)	3.3 eV (direct)
Concentration de porteurs intrinsèques	$\leq 10^{-6} \text{ cm}^{-3}$
Energie de liaison des excitons	60 meV
Masse effective de l'électron	$0.24 m_0$
Masse effective de trou	$0.59 m_0$

1.1.2 La structure cristalline de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur binaire II-VI, qui cristallise sous trois structures : wurtzite, zinc blende et Rocksalt (figure 1.1). Cependant, la structure la plus stable thermodynamiquement est l'hexagonale de type wurtzite.

La structure hexagonale correspond au groupe d'espace $P6_3mc$ dont la maille est constituée

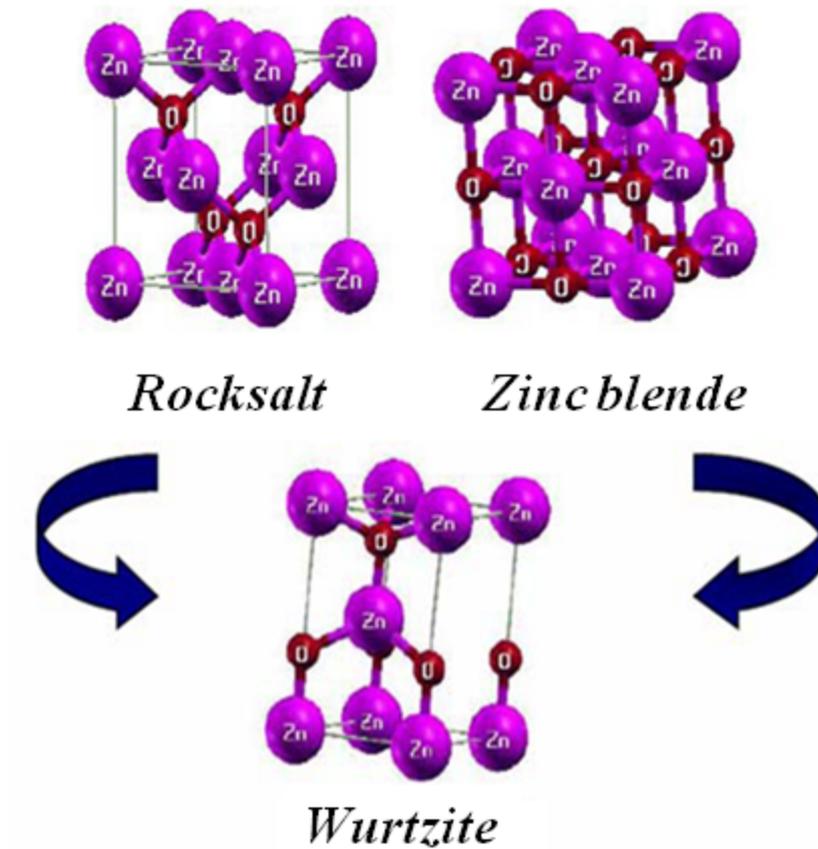


FIGURE 1.1 – Représentation des phases Rocksalt, zinc blende et wurtzite [10].

de quatre (04) atomes de zinc et de quatre atomes d'oxygène (figure 1.1 (c)). Les anions et les cations forment deux sous-réseaux de structure hexagonale dense décalés parallèlement à la direction $[0001]$, appelé axe c . La maille prismatique est constituée de 4 atomes dont les coordonnées sont :

$$O^{2-} : (0; 0; 0); (2/3; 1/3; 1/2) \text{ et } Zn^{2+} : (0; 0; 3/8); (2/3; 1/3; 7/8).$$

Chaque cation est entouré de quatre (04) anions (et vice versa) placés aux sommets d'un tétraèdre ce qui donne une coordinence de 4.

La figure 1.2 montre la répartition des atomes de Zn et de O pour former la structure cristallographique wurtzite de ZnO. Les valeurs expérimentales de taux c/a et de u s'écartent légèrement de valeurs idéales. Ces deux grandeurs sont par ailleurs liées par l'équation suivante :

$$u = \left(\frac{1}{3}\right) * \left(\frac{a^2}{c^2}\right) + \left(\frac{1}{4}\right)$$

L'oxyde de zinc a une structure anisotrope. Il présente aussi un caractère piézoélectrique

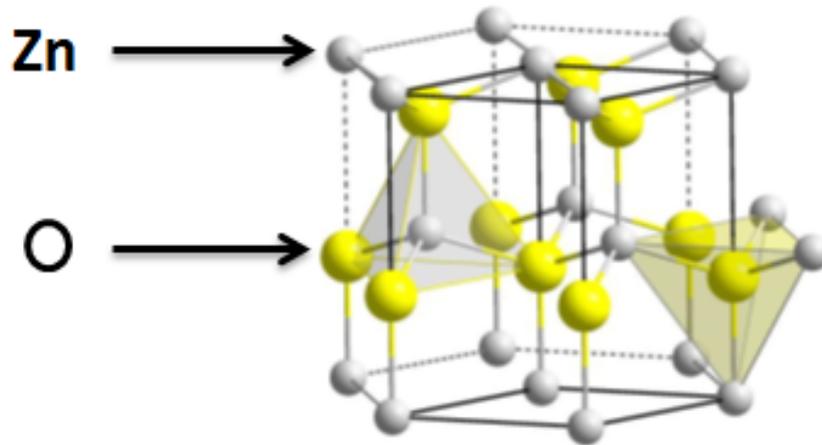


FIGURE 1.2 – : Structure cristallographique du ZnO (wurtzite)[11].

dû à la présence de plans de charge selon les directions $[0001]$ et $[000\bar{1}]$. Ces derniers sont respectivement chargés positivement et négativement puisqu'ils correspondent à des plans d'atomes de zinc et d'oxygène. La structure wurtzite porte ainsi une polarisation spontanée le long de l'axe c . Les chercheurs estiment que le moment dipolaire associé à cette structure est de 0.057 C/m^2 [11-12]. De ce fait, le ZnO possède l'un des plus importants tenseurs piézoélectrique [13].

L'oxyde de zinc peut cristalliser dans une structure Rocksalt (cubique), lorsqu'une pression hydrostatique allant de 10 à 15 GPa appliqué sur la structure wurtzite. Cette dernière est métastable et peut persister à pression atmosphérique.

La structure connue à l'état massif de ZnO est le zinc blende, qui est assez proche de celle de diamant avec un paramètre de maille estimé entre 0.437nm à 0.460 nm.

1.1.3 Propriétés électroniques

La structure électronique de ZnO a fait l'objet de différentes études théorique aux cours de ces dernières années. En utilisant les calculs ab initio qui est généralement basé sur la théo-

rie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [14-15]. Dans ce qui suit, on va citer un exemple de structure électronique de ZnO calculée par DFT, présenté sur la figure 1.3. Cette figure met en évidence l'existence d'une bande interdite entre 0 et 3.3 eV et la position du niveau de fermi d'un monocristal idéal au centre de cette bande, et que dans l'espace réciproque, le point Γ au $k = 0$ correspond à un maximum absolu d'énergie de la bande de valence et un minimum absolu d'énergie de la bande de conduction, ce qui explique que l'oxyde de zinc est un semi-conducteur à gap direct, ce dernier point est très important pour l'optique.

L'électron promu de la bande de valence à la bande de conduction, va créer un vide de

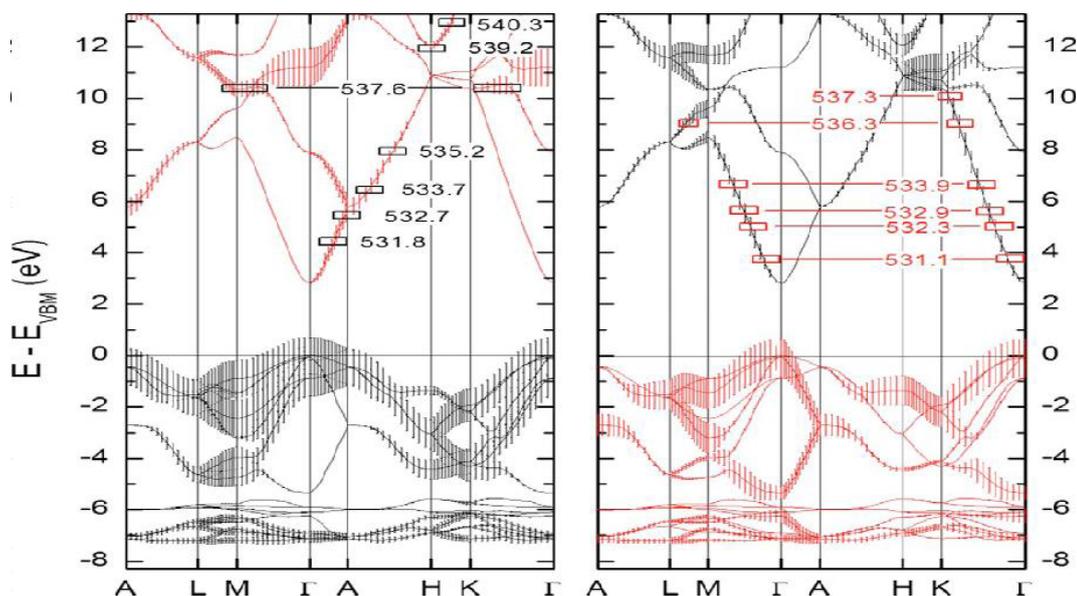


FIGURE 1.3 – Structure électronique de ZnO calculée par "hybride DFT" dans l'espace réciproque [16].

charge dans la première bande, qui est appelée trou. Ces deux charges sont liées par une interaction coulombienne appelée exciton, qui peut se déplacer dans le réseau cristallin.

L'énergie de l'interaction coulombienne de l'exciton dans le ZnO est estimée à 60 meV en supposant que la paire électron-trou comme un atome hydrogénoïde. Cette énergie est supérieure à l'énergie de l'agitation thermique qui est égale à 23 meV à la température ambiante. On peut expliquer la propriété d'émission excitonique très efficace de ZnO à la température ambiante.

1.1.4 Les propriétés optiques

Les propriétés optiques du ZnO peuvent être étudiées par plusieurs techniques, afin de déterminer l'absorption optique, la transmission, la réflexion, la photoluminescence ainsi que le gap optique. En général, la transmission d'une couche mince de ZnO en fonction de la longueur d'onde est maximale dans la gamme du visible. Cette propriété du ZnO dépend de la qualité cristalline et de la température de dépôt. On note que la puissance transmise peut aller au-delà de 90% dans le visible [17].

La luminescence de ZnO est observée dans deux domaines : l'ultra-violet et le visible. Généralement dans le ZnO hexagonale, il existe deux types de défauts : les défauts " profonds " et les défauts " peu profonds ".

- Les défauts "peu profonds" sont plus proches de la bande de conduction. Ces défauts sont liés aux dopages et aux défauts intrinsèques de la matrice de ZnO, ce qui induit des niveaux d'énergie discrets dans le gap de ZnO, influençant les propriétés optoélectroniques du matériau.

- Par contre, les défauts " profonds " se situent à quelques eV de la bande de valence, qui peuvent résulter des impuretés et des défauts cristallins.

La luminescence visible qui s'étend du bleu au rouge est induite par l'existence des défauts profonds dans la bande interdite du ZnO hexagonal. Ces défauts sont attribués aux lacunes d'oxygène et aux défauts de zinc qui sont :

Les défauts ponctuel (lacunes, interstitiel, anti-sites), impuretés (position de substitution ou en position interstitielle) et aux défauts étendus (les dislocations, les fautes d'empilements. . . .) [18-19].

La figure 1.4 montre les défauts ponctuels possibles dans une structure cristalline.

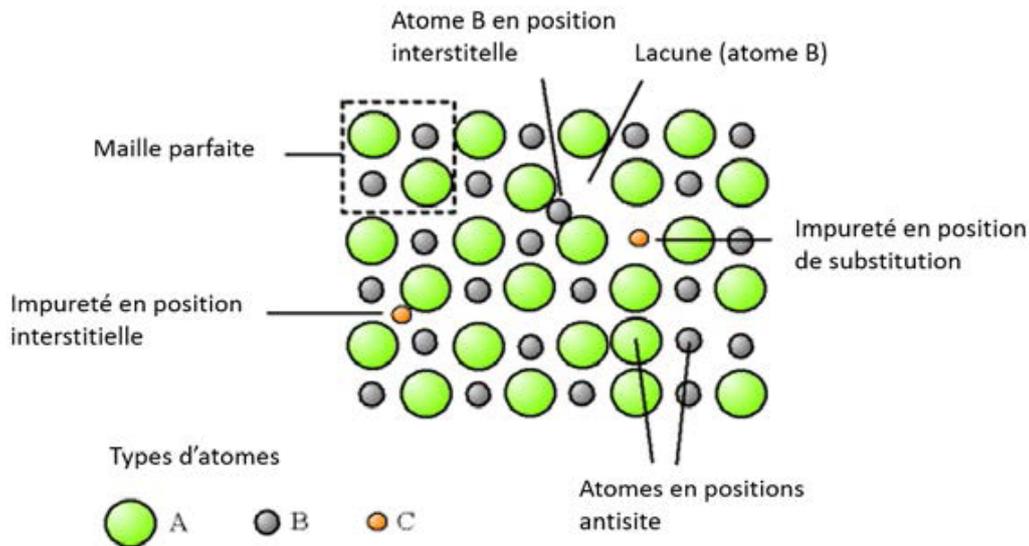
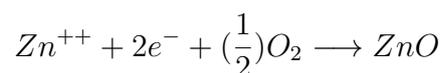


FIGURE 1.4 – Schéma représentatif des différents types de défauts ponctuels observables au sein d'une structure cristalline [20].

1.1.5 Les propriétés électriques de ZnO

Le ZnO est un semi-conducteur dégénéré dont la conductivité est de type n. Elle est due à un excès de zinc en position interstitielle et/ou les lacunes d'oxygène [21]. À la température ambiante, l'oxyde de zinc intrinsèque (non dopé) est un semi-conducteur à large gap direct ($E_g = 3.3 \text{ eV}$) [22]. La conductivité de ce matériau dépend de la forte concentration en électrons (porteurs de charge). On note que la forte concentration est due aux défauts intrinsèques dans la structure de la couche en question. Elle est aussi attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (défaut dans la structure). Cette déviation par rapport à la stœchiométrie peut être due aux lacunes d'anions, ou à un excès de cations en positions interstitielles [21].

La réaction de formation (stœchiométrie) est la suivante :



La mobilité dans les couches de ZnO est plus faible que la mobilité en volume de ce matériau. Cette mobilité est causée par les mécanismes de diffusion suivant :

1. La présence d'impuretés ionisées.
2. Les interactions vibrationnelles du réseau avec les phonons.
3. L'existence d'un champ piézoélectrique (c'est la polarisation électrique sous l'action d'une contrainte mécanique.)
4. Des défauts cristallins (atomes interstitiels, lacunes, atomes anti-sites).
5. Les dislocations.
6. Les molécules adsorbantes à la surface.

On conclue que la mobilité électrique dépend fortement de la bonne qualité cristalline et de la pureté du matériau.

1.2 Applications du ZnO

Il existe de très nombreuses applications potentielles pour les matériaux oxydes nanostructurés tels que l'électronique, l'optique, la photonique, le magnétisme dans ses applications pour les capteurs, l'enregistrement magnétique (stockage de grande densité). En particulier, avec le développement des télécommunications, des recherches ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface ; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé [23]. Des couches minces de ZnO peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [24].

1.3 Couche mince

1.3.1 Définition

L'une des principales difficultés rencontrées dans l'utilisation des couches minces concerne la reproductibilité de leurs caractéristiques qui sont fortement influencées par les protocoles (conditions) expérimentaux utilisés. Avant de citer quelques caractéristiques essentielles des couches minces, rappelons d'abord en premier qu'une couche mince d'un matériau donné

est un empilement d'atomes, dont l'un des dimensions appelée épaisseur, a été fortement réduite (quelque nanomètre (nm) à quelque micromètre (μm) [25]. Une couche mince peut être considérée comme étant bidimensionnelle (2D), ce qui entraîne une perturbation importante de ses propriétés physiques.

La différence importante entre le matériau à l'état massif et à l'état couche mince est liée au fait que, dans le premier état, on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, par contre dans le deuxième état, ce sont au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui peuvent être prédominant. La seconde caractéristique importante d'une couche mince consiste dans le fait que, quelle que soit la technique utilisée pour la fabrication d'une couche mince, elle est toujours réalisée sur un support (substrat). Même s'il est parfois possible que l'on puisse séparer le film mince du substrat. En conséquence, le substrat influence très fortement les propriétés structurales de la couche qu'on a déposée.

Ainsi les propriétés physiques d'une couche mince d'un même matériau et de même épaisseur peuvent dépendre du substrat. Elles dépendent aussi de la technique de dépôt.

1.3.2 Mécanisme de formation d'une couche mince

Dans un grand nombre de techniques de dépôt, la formation d'une couche mince se réalise par assemblage de mécanismes de nucléation et de croissance. La croissance de la couche mince se fait atome par atome (ou bien molécule par molécule). Alors lorsque les atomes (adatomes) arrivent à la surface du substrat, vont perdre leur composante de vitesse de déplacement et sont absorbées physiquement (adsorbés) sur la surface de substrat. Au début les adatoms absorbés ne sont pas en équilibre thermodynamique avec le substrat et se déplacent sur la surface. Quand ils arrivent aux sites favorables, ils créent des amas (îlots), qui vont absorber d'autres adatoms jusqu'à ce qu'ils atteignent une taille stable.

L'étape prochaine est la coalescence : les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres jusqu'à couvrir toute la surface de substrat (tous les trous et les canaux de faible dimension entre les îlots se remplissent).

Selon les paramètres de dépôt et de la surface de substrat, les modes de croissance peuvent être faites de trois types :

- De type îles (appelé Volmer-Weber);
- De type couche (appelé Franc-Van der Merwe);
- De type mixte couche-îles (appelé Stranski-Krastanov).

La figure 1-5 présente les trois types de formation d'une couche mince :

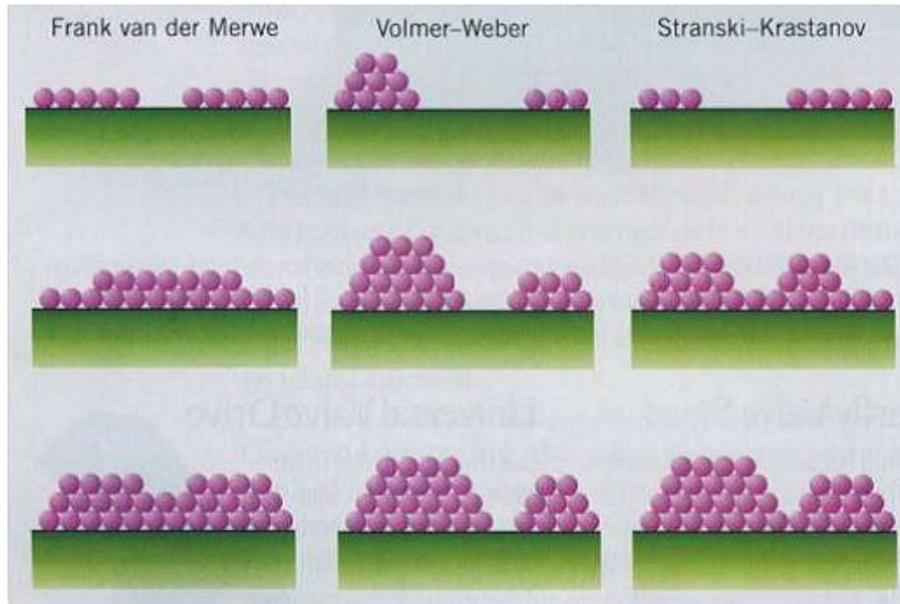


FIGURE 1.5 – Les trois modes de croissance d'une couche mince [26].

1.3.3 Nanostructuration des couches minces d'oxyde de zinc

Il existe une grande variété de techniques qui permettent de réaliser des nanostructures basé sur l'oxyde de zinc. Ces techniques peuvent être regroupées en deux catégories : physique (ablation laser, pulvérisation cathodique, MBE, évaporation sous vide) et chimique (Pulvérisation pyrolyse, sol gel).

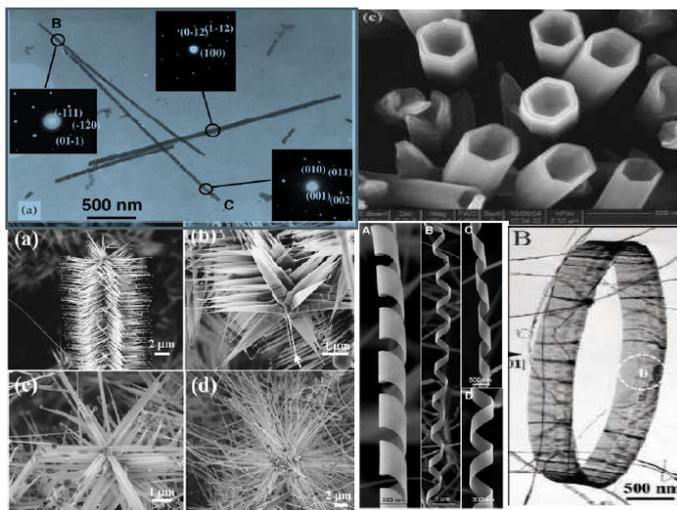


FIGURE 1.6 – Différentes nanostructures de ZnO obtenues par différentes méthodes de déposition ; nanofils [27] nanotubes [28], nano-punaise [28], nano-pointes [29], nano-hélices [30] et nano-anneau [31].

L'oxyde de zinc constitué probablement la famille des nanostructures la plus riche de tous les matériaux, la variété de nanostructures obtenues pour le ZnO sont : nanofils, nanotubes, nanotiges, nano-punaise, nano-pointes, nano-hélices, nano-anneau, ...ect. La figure (1.6) montre les différentes nanostructures de ZnO obtenues par différentes méthodes d'élaborations.

Méthodes d'élaboration et de caractérisation

Introduction

Ce chapitre décrit les conditions expérimentales selon lesquelles ce travail s'est déroulé. Le début de ce chapitre aborde les conditions expérimentales des différentes techniques de dépôts utilisées pour la préparation des couches minces de ZnO et la description des techniques de caractérisations utilisées pour mesurer les différentes propriétés des couches minces de ZnO.

2.1 Méthode d'élaboration (Techniques de dépôt)

Les principales méthodes utilisées pour déposer des couches minces font appel aux deux techniques de dépôt chimique et physique. Les différentes méthodes d'élaboration sont présentées sur le schéma de la figure 2.1.

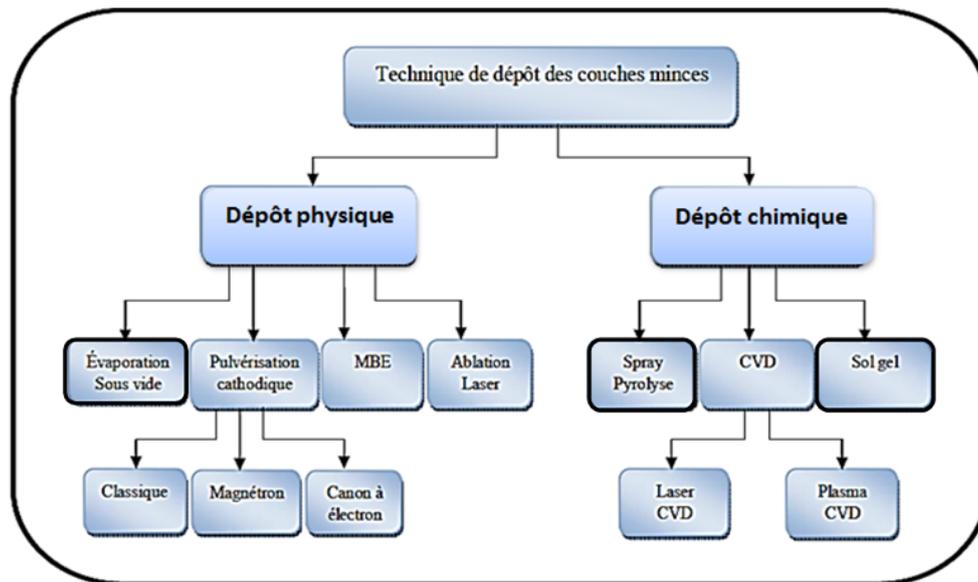


FIGURE 2.1 – Techniques de dépôt des couches minces.

Dans notre travail de recherche, nous avons utilisé trois méthodes différentes pour la synthèse des couches minces de ZnO. D’abord, nous décrivons les principes et les dispositifs expérimentaux des techniques chimiques de dépôt qui sont le sol-gel et spray pyrolyse. Ensuite nous présentons le principe et la description de la méthode physique de dépôt par évaporation thermique.

2.1.1 La technique sol-gel

À la fin des années 70, le procédé sol-gel a été développé et largement utilisé pour réaliser des matériaux présentant des propriétés particulières dans les domaines électrique, optique, chimique ou mécanique. Cette technique s’effectue dans des conditions de chimie douce à des températures plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ces procédés peuvent être utilisés dans différents domaines d’élaboration de matériaux permettant la synthèse de céramique et de verre. La transition sol-gel est l’étape du changement de phase, d’un état liquide vers un état solide. Sous l’effet des réactions d’hydrolyse et de condensation, il consiste tout d’abord à former une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces sols vont évoluer au cours de l’étape de gélification par une suite d’interactions entre les espèces en suspension et le solvant pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel. Le système est alors dans l’état gel « humide ».

Ensuite ce gel est transformé en matière sèche et amorphe soit par évacuation des solvants dans des conditions supercritiques conduisant à la formation d'un aérogel, soit par simple évaporation sous pression atmosphérique menant à la formation d'un xérogel qui est généralement plus dense qu'un aérogel.

A partir d'une même solution, le matériau obtenu prend des différentes formes dépendant du mode de séchage du gel (poudres, fibres, composites, couches minces, etc. (Figure 2.2) [32].

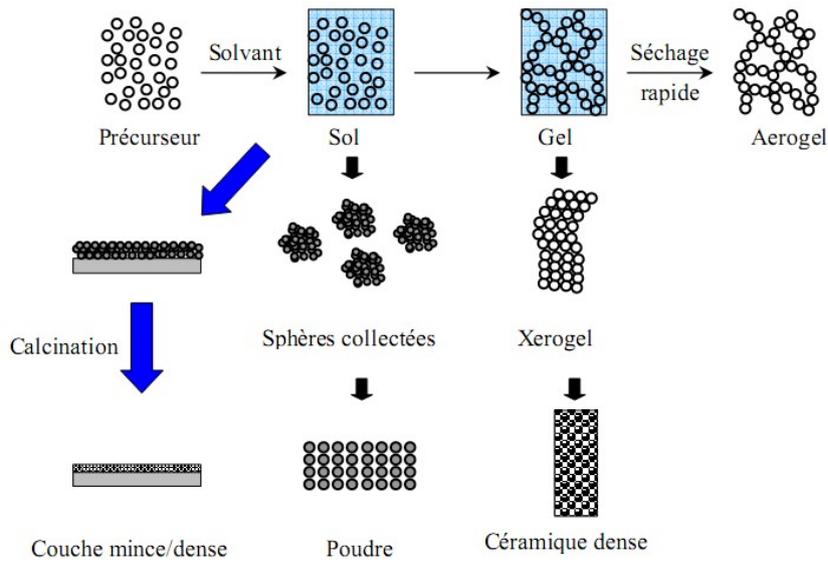


FIGURE 2.2 – Diversité des matériaux sol-gel et de leur mise en forme [33].

2.1.1.1 Mécanisme réactionnels de la méthode sol gel

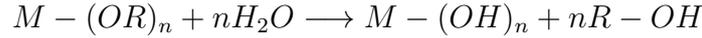
Le processus chimique de transformation se divise en deux étapes :

a. L'hydrolyse :

Cette étape correspond à la réaction d'activation. Elle commence dès l'ajout d'eau ou bien d'un mélange eau/alcool dans la solution, la réaction d'hydrolyse est présentée ci-dessous.



ou bien



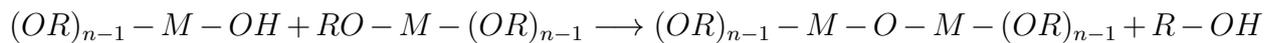
Pour que les alcoxydes puissent condenser à température ambiante, les groupements hydroxyles $-OH$ sont générés par l'activation des groupements hydrolyses $-OR$. Cette réaction est toujours influencée par les paramètres suivants : ajout de l'eau ou un mélange alcool/eau à un alcoxyde métallique, changement de pH et la nature de catalyseur [34,35]

b. Condensation :

La condensation est une étape de propagation qui correspond à la formation du réseau macromoléculaire minéral. Elle commence dès que les alcoxydes sont formés, même si l'hydrolyse ne soit pas totalement fini. Cette hydrolyse génère un groupe hydroxyle (qui est de bon nucléophile que le groupe alcoxyde). La réaction par substitution nucléophile se fait lorsque le groupe d'alcoxyde est totalement hydrolysé. Les ponts métaloxane M-O-M sont formés durant cette étape.

L'un de deux mécanismes va se produire : l'alcoxolation ou l'oxolation.

- **Alcoxolation** : Cette réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un seulement a été totalement hydrolysé suivant la réaction suivante :



- **L'oxolation** : Ce mécanisme se produit entre deux alcoxydes totalement hydrolysés. Le mécanisme reste le même que celui de l'alcoxolation.



2.1.2 Procédés de dépôt

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

2.1.1.2. La technique « dip-coating » ou trempage-retrait

C'est la méthode que nous avons utilisée. Elle consiste à tremper le substrat verticalement et directement dans la solution à déposer, ensuite le revêtement s'effectue par tirage lent avec une vitesse constante dans, des conditions contrôlées.

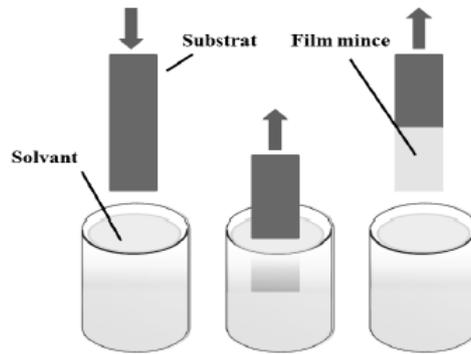


FIGURE 2.3 – Dépôt de couches minces par trempage-tirage [36].

Cette technique a l'avantage d'être facile à réaliser, elle nous permet de réaliser en une seule opération des dépôts sur les deux faces et d'obtenir un film d'épaisseur uniforme [37]. L'évolution de l'épaisseur du film dépend de la vitesse de tirage, la viscosité du sol et les condition de dépôt (la température et l'humidité)

b) La technique « spin-coating » ou enduction-centrifuge

Elle consiste à verser le sol sur un substrat mis en rotation par une tournette. La force centrifuge engendrée par la rotation du substrat permet au liquide de se répartir radialement vers l'extérieur et à envelopper la totalité du substrat.

2.1.1.3. Traitement thermique

Une fois le séchage est terminé, le traitement thermique permet de densifier les couches minces et de les transformer de l'état amorphe à l'état poly-cristallin, il permet également d'éliminer les résidus de solvant, de précurseur n'ayant pas réagi et de matière non polymérisée. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 600 °C. La température et la durée de calcination sont des paramètres importants qui influent

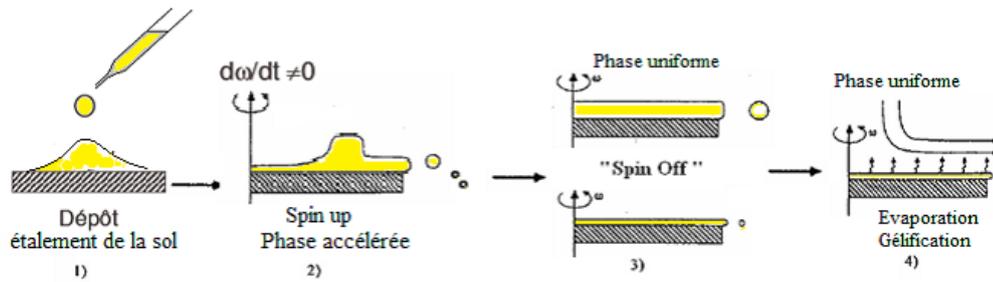


FIGURE 2.4 – Les quatre étapes du dépôt par centrifugation [38].

sur les propriétés des couches minces déposées. La figure (2.5) résume l'influence du séchage et de recuit sur une couche mince déposée sur un substrat.

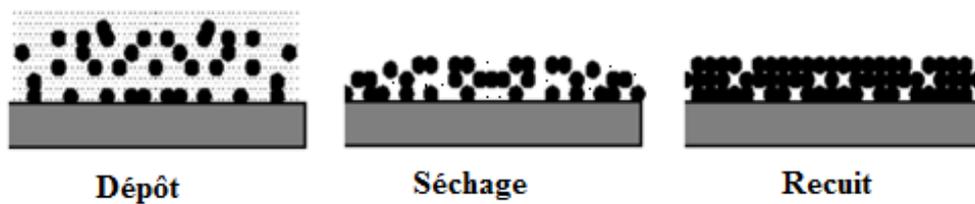


FIGURE 2.5 – Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.

2.1.1.4 Avantage et inconvénient du procédé sol-gel :

a) Les avantages du procédé sol-gel sont :

- Processus à basse température qui peut être utilisé pour déposer des films d'oxydes minéraux sur des fonds sensibles à la chaleur ;
- Présente l'avantage d'être assez simple à mettre en œuvre : permet d'élaborer des matériaux de différents formes (nanoparticules, nano-fils ou nano-tiges, couche mince, massif) ;
- La facilité d'ajuster la quantité des différents constituants des films pour la méthode du dosage des précurseurs.

b) Les inconvénients du procédé sol-gel sont :

- Utilisation d'une grande quantité du solvant ;
- Le procédé est difficile à contrôler et le temps de processus est long ;
- L'épaisseur de dépôt faible. Ainsi une itération des étapes d'étalement et d'évaporation des solvants doit être effectués afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs couches, ce qui multiplie les risques d'éclateur car les premiers couche subissent tous les recuits successifs d'évaporation.

2.1.3 L'évaporation thermique

L'évaporation thermique est une technique très utilisée. Elle consiste à chauffer le matériau (en phase liquide ou solide) sous vide jusqu'à ce que la pression de vapeur de ce dernier atteigne une valeur adéquate [39]. La vapeur de matériau obtenue forme alors un film mince en se condensant sur la surface du substrat. Dans ce cas la température nécessaire pour l'évaporation est obtenue par l'effet joule, par le passage d'un fort courant à travers la source. L'équipement de procédé d'évaporation thermique est présenté dans la figure (2.6).

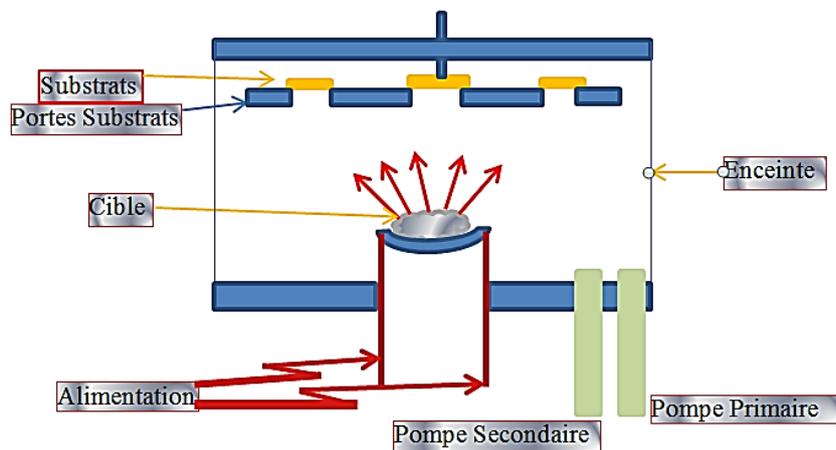


FIGURE 2.6 – Schéma descriptif de l'évaporation thermique par effet joule.

L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre 10^{-3} à 10^{-4} torrs)[40], afin de minimiser la contamination de la couche mince lors de dépôt (pour éliminer les éléments qui proviennent de l'atmosphère comme le N_2 , vapeur d'eau etc) qui rentre en collision

avec les atomes qui s'échappent de la vapeur de matériau.

Les premiers essais d'Hertz et Knudsen, ont abouti à la formulation de l'équation hertz-Knudsen, qui démontre le phénomène d'évaporation à partir d'une surface solide [41]. Cette équation précise que le taux d'atomes par unité de surface ϕ qui passent de la phase condensée à la phase vapeur est donnée par [39] :

$$\phi = \alpha(2\pi.m.k_B.T)^{-\frac{1}{2}}(P^* - P)$$

Avec : • α : est le coefficient d'évaporation qui prend des valeurs entre 0 et 1 [42] ;

- m : est la masse molaire de l'élément évaporé ;
- k_B : est la constante de Boltzmann ;
- P_* : est la pression de vapeur de l'élément à la température T ;
- P : est la pression dans la chambre à vide ;

Pour les matériaux à une pression de vapeur de 10^{-2} torr, ce taux est de l'ordre de 10^{-4} g cm^{-2} s^{-1} [43].

2.1.2.1 Problème de l'uniformité de l'épaisseur

La croissance du film se fait dans la direction du flux de vapeur [44]. Ainsi l'uniformité de couche mince dépend de la position de la source par rapport au substrat, la forme de la surface du substrat et la distribution angulaire du flux de vapeur issu de la source [45].

Plusieurs solutions ont été proposées pour maximiser l'uniformité de l'épaisseur. Des techniques qui consistent à faire tourner le substrat autour d'un axe [44], ou sur deux axes [46]. Donc assurer l'uniformité de l'épaisseur est important, car les propriétés du film dépendent de son épaisseur.

2.1.2.2 Condensation et croissance des couches minces

La préparation des couches minces par évaporation thermique, se fait par un transfert du matériau de la phase vapeur vers la phase condensée. Dans le cas la condensation à lieu

sur un substrat fait de même atome de ceux qui forment la vapeur, ou qu'elle se produit sur une partie de film déjà déposé, la pression partielle du matériau en phase vapeur à cette température est supérieure ou égale à sa pression de vapeur dans la phase condensée [41], par contre, lors des premiers moment de la formation de la couche mince d'un matériau différent de celui du substrat, la phase préliminaire doit être considérée qui est la phase adsorbée. Pendant cette phase, la surface de substrat adsorbe les atomes de la vapeur, mais n'ont pas encore eu le temps de se combiner avec les autres atomes pour former le film.

2.1.4 Pulvérisation pyrolyse

Le spray a été employé pendant plusieurs décennies dans l'industrie, c'est une méthode parmi les méthodes de dépôt chimique. Cette technique est très simple à réaliser, elle est utilisée pour le dépôt de films minces denses, de films poreux et la préparation de poudres d'oxydes métalliques. L'équipement du technique pulvérisation est présenté dans la figure 2.7 :

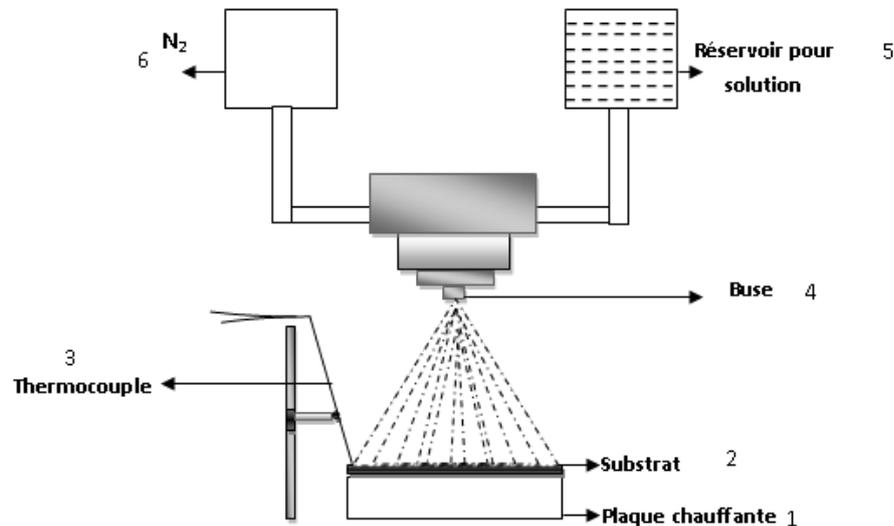


FIGURE 2.7 – Montage expérimental de la technique « Pulvérisation pyrolyse ».

2.1.3.1 La pyrolyse liquide ou « Pulvérisation pyrolyse »

Cette méthode consiste à pulvériser une solution, le plus souvent alcoolique, finement atomisée par un gaz vecteur (azote, air comprimé, argon) sur un substrat chauffé sur lequel

les précurseurs réagissent pour former un film.

Les films d'oxyde sont très couramment préparés par « pulvérisation », et à partir des précurseurs comparables à ceux utilisés actuellement.

2.1.3.2 Synthèse des couches minces de ZnO (par Pulvérisation pyrolyse)

a. Description de la technique :

La pyrolyse spray est une méthode d'élaboration de film mince relativement simple à mettre en pratique, Son principe est la nébulisation pneumatique d'une solution contenant les précurseurs du composé souhaité, qu'on transporte avec un gaz sur un substrat chauffé où ils réagissent en formant l'oxyde. Les autres produits de réaction s'évaporent et sont entraînés par le flux gazeux.

Le spray ou la pulvérisation chimique réactive est une technique basée sur le principe de la décomposition thermique d'un aérosol. Elle consiste à pulvériser une solution atomisée, sur un substrat préalablement chauffée à une température donnée .Celle-ci est déterminée par la thermodynamique des réactions chimiques susceptibles de se produire lors du dépôt.

Sous l'effet de la chaleur, les fines gouttelettes pulvérisées subissent une réaction de pyrolyse .Ainsi une partie des réactifs se fixe sur le substrat pour constituer la couche mince ,l'autre partie sous forme gazeux se volatilise et l'excès du solvant se dissipe dans la phase vapeur constituée par le gaz porteur ,donc le spray peut être considéré comme une pulvérisation chimique réactive, puisque à leur arrivée sur le substrat, les différents éléments qui composent la solution entrent en réaction et selon la température du substrat forment un composé donné.

b. Description du montage de la technique « Pulvérisation pyrolyse »

Tout le système de pulvérisation (buse, plaque chauffante) est placé sous une hotte de façon à minimiser au maximum la fuite des gaz pouvant se dégager pendant les dépôts.

Le montage ou l'appareillage est composé :

- Un système de chauffage ;

- Un système de pulvérisation ;
- Une seringue ou une alimentation en solution ;
- Un générateur de gaz vecteur.

b.1. Système de chauffage

Notre système est constitué d'une plaque portée à quelques millimètres au-dessus d'une résistance bobinée à l'intérieur d'un bloc d'argile et insérée dans une cuvette métallique. La température est relativement homogène.

Le profil thermique à la surface du substrat est donné à l'aide d'un multimètre qui nous permet de contrôler la température fixée entre 300- 400°C, avec une fluctuation de $\pm 0.2^\circ\text{C}$ auprès du centre de la plaque chauffante qui est choisi comme centre de dépôts.

b.2. Système de pulvérisation

Ce système nous permet d'avoir un jet de fines gouttelettes sous forme conique qui balaye le plateau uniforme et régulier. Il est composé de trois parties l'une que l'on appelle entrée de gaz, la deuxième entrée est pour la solution qui est injectée à l'aide d'une seringue de 5 ml, et la troisième appelée la buse.

- **La buse**

Le système de pulvérisation est un ensemble de projection à mélange constitué d'une solution liquide et d'un gaz (azote), encastrés dans un corps de buse sur lequel sont raccordées les arrivées du liquide et celle du gaz (figure 2.8).

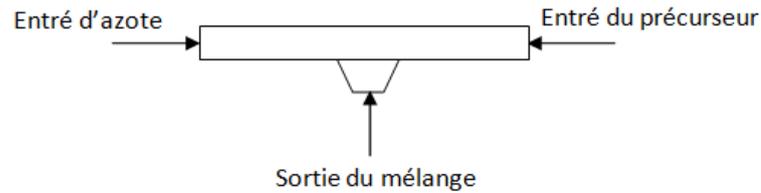


FIGURE 2.8 – Le schéma simplifié de la synthèse de pulvérisation ou la buse.

- **Système de commande de la buse**

La commande de la buse est effectuée manuellement, donc elle est conditionnée par la vitesse de l'utilisateur et sa façon de commande.

- **Seringue ou l'alimentation en solution de précurseur :**

La solution de précurseur de zinc est injectée par l'intermédiaire d'une seringue guidée par la force de notre pouce, avec une vitesse ω .

2.2 Techniques de caractérisations des couches minces d'oxyde de zinc

Comme il est connu, que les techniques de caractérisation des couches minces sont très nombreuses, c'est pour cela que nous allons se limiter à la description de principe de la technique et de l'appareillage utilisé pour la caractérisation des couches minces utilisés dans cette étude, dans le but de clarifier la manière d'où nous avons pu avoir les résultats qui seront présentés et discutés dans le dernier chapitre.

2.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau, et qui s'applique à des milieux cristallins possèdent un arrangement périodique ordonné. A l'aide d'un logiciel X'pert HighScore et avec des bases de données (JCPDF) on arrive à identifier facilement les phases cristallisées présentes par comparaison, et de déterminer plusieurs paramètres structuraux.

Principe de la diffraction des rayons X

Le principe de cette méthode est basé sur la loi de Bragg qui est définie par la relation (2.1)

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (2.1)$$

Ou n représente l'ordre de diffraction.

On considère un matériau cristallin dont les plans réticulaires sont séparés par une distance d_{hkl} . Ce matériau est bombardé par un faisceau des rayons X (rayonnement électromagnétique) monochromatique de longueur d'onde (λ) et faisant un angle de diffraction (θ) avec les plans qui est présenté sur la figure (2.9).

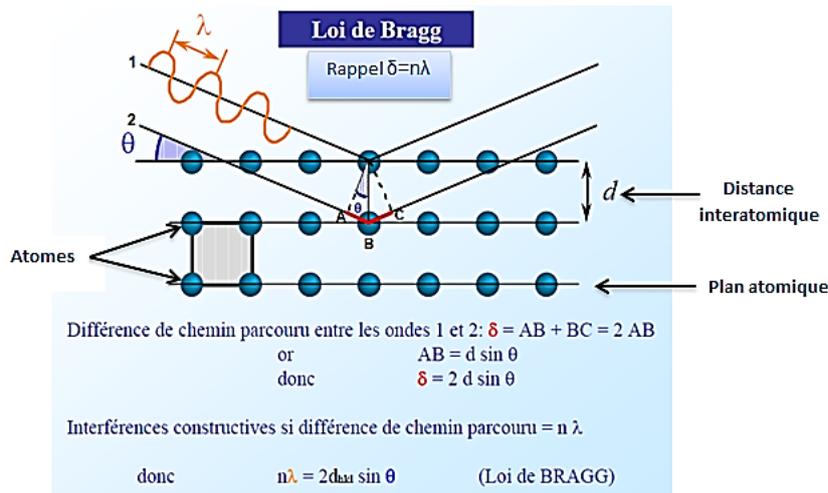


FIGURE 2.9 – Schéma de principe du diffractomètre de rayons X.

La figure (2.10) représente un diffractomètre **Bruker D8 Advance**. Dans ce type de diffractomètre la source des rayons X est fixe alors que le détecteur est animé d'un mouvement de rotation de vitesse $2\omega = 2\frac{d\theta}{dt}$. Le détecteur donc tourne d'un angle 2θ tandis que le goniomètre qui porte l'échantillon tourne d'un angle θ . Un balayage des angles est alors effectuée. Lorsqu'un angle θ correspondant à une famille de plans (hkl) où la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée. Après la détection des photons, le compteur les transforme en charge électrique, ensuite ils sont amplifiés par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du spectre avec les différents pics de diffraction (voir la figure 2.11).

La nature et les propriétés structurales des échantillons élaborés ont été fournies partir les positions des pics, leurs intensités, leurs largeurs et leurs formes. Les principales formations étudiées sont les suivantes :

- L'identification des phases, en comparant nos diffractogrammes avec des spectres de phase connues de composées de référence stockée dans la base de données PDF (Powder Diffraction File) ;
- Les orientations préférentielles, par comparaison des coefficients de texture TC (hkl) des différents pics du spectre ;
- Estimation de la taille moyenne des cristallites, par le calcul de la largeur de la mi-hauteur β ou FWHM (Full Width at Half Maximum) des pics les plus intenses (figure 2.12), et en

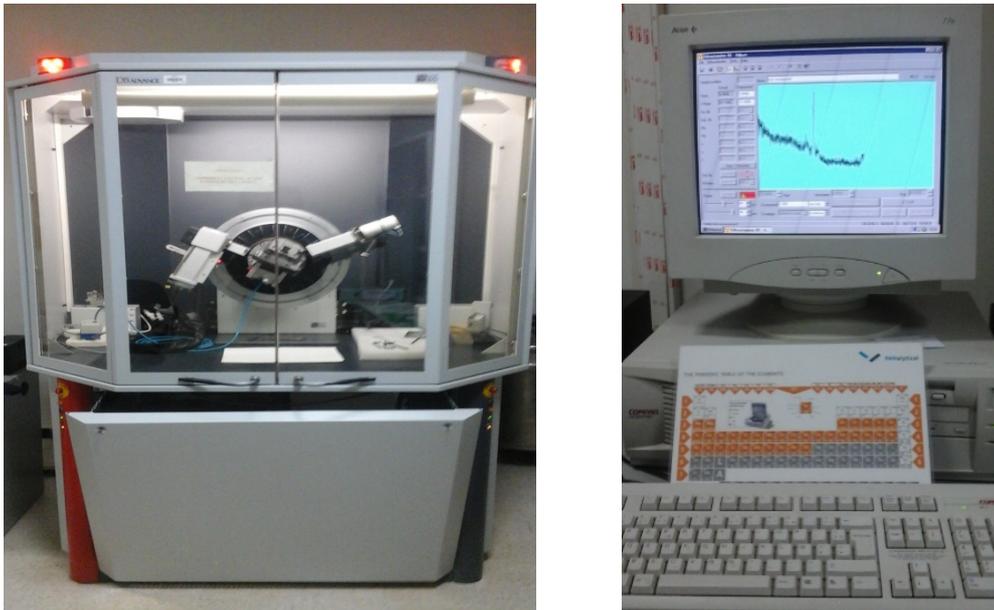


FIGURE 2.10 – a) Diffractomètre D8 Advance Bruker ; (b Résultat d'une expérience de diffraction des rayons X.

l'introduisant dans la formule de Scherrer (2.2)[48] qui s'écrit :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2.2)$$

Ou :

D : Taille moyenne des cristallites ;

λ : Longueur d'onde de faisceau de rayon X ;

θ : La position du pic de diffraction considéré ;

β : La largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses.

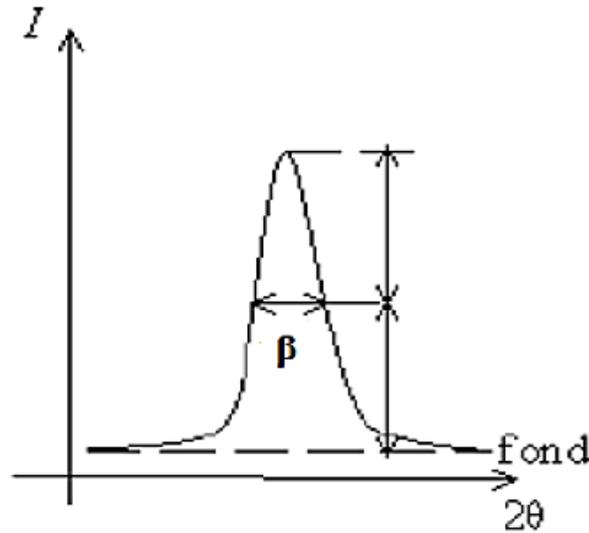


FIGURE 2.11 – La définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

2.2.2 Microscopie électronique à balayage

Un microscope électronique à balayage (MEB) fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultat d'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié (Figure 2.13)

Nos observations ont été effectuées sur un microscope électronique à balayage de type JEOL

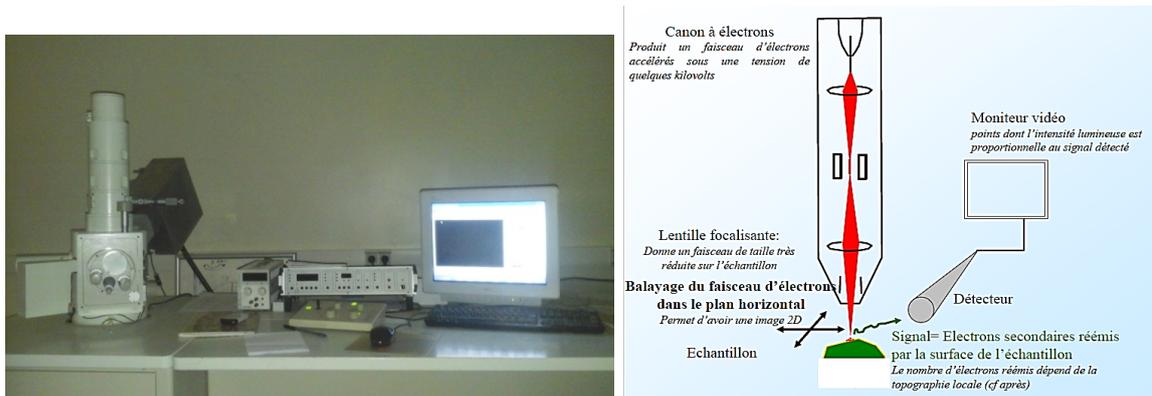


FIGURE 2.12 – a) Microscope électronique à balayage ; b) Principe du microscope électronique à balayage.

(JSM-6360LV Scanning Electron Microscope), qui consiste à balayer successivement, ligne par ligne la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons puis transmettre le signal du détecteur à un écran.

2.2.2.1. Description du procédé d'analyse

Les électrons primaire (incidents), issus du canon à électrons, frappent la surface de l'échantillon certains sont rétrodiffusés d'autre transmettent une partie de leur énergie ce qui va donner naissance à des électrons dits secondaires.

- **Les électrons rétrodiffusés**

Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec les noyaux d'atomes de l'échantillon. Du fait de leur forte énergie, ils peuvent pénétré à une plus grande profondeur avec une faible perte d'énergie. Ce qui donne des images contrasté (les éléments les plus lourds vont paraître en blanc, et pour les éléments légers vont apparaitre en noir). Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieur et qu'ils possèdent une résolution de l'ordre de $0.1\mu m$.

- **Les électrons secondaires**

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. Son énergie cinétique est inférieure à 50 eV. Grâce à cette faible énergie, il est facile de les dévier avec une faible différence de potentiel pour les collectés. Les électrons secondaires donnent une idée sur le relief de l'échantillon analysé (renseigne sur la morphologie de la surface de l'échantillon analysé).

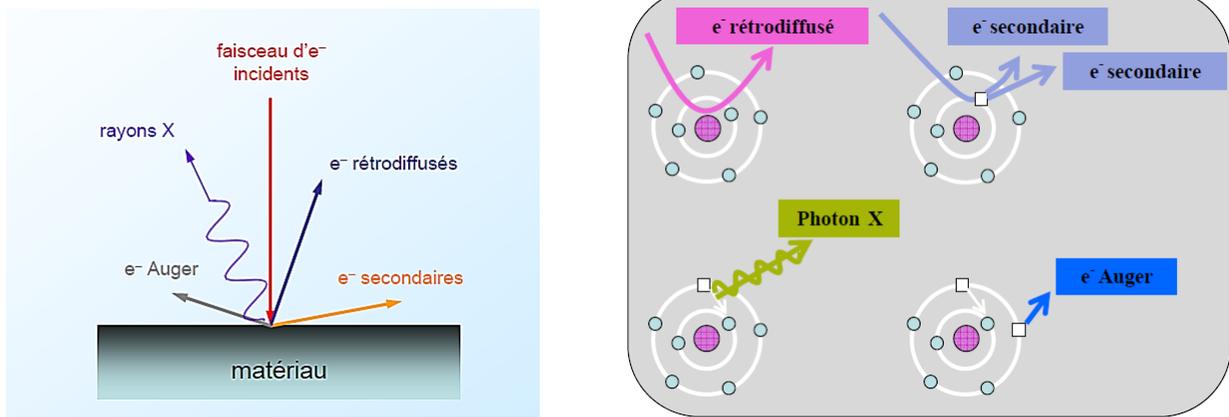


FIGURE 2.13 – Schéma des phénomènes qui se produisent durant la caractérisation MEB [49].

2.2.3 Détermination du type de conduction

C'est une technique rapide et très utilisée pour déterminer le type de conductivité d'un semi-conducteur avant de déterminer la concentration des porteurs (figure 2.14).

Cette technique repose sur le principe de l'effet thermoélectrique : si deux contacts sont

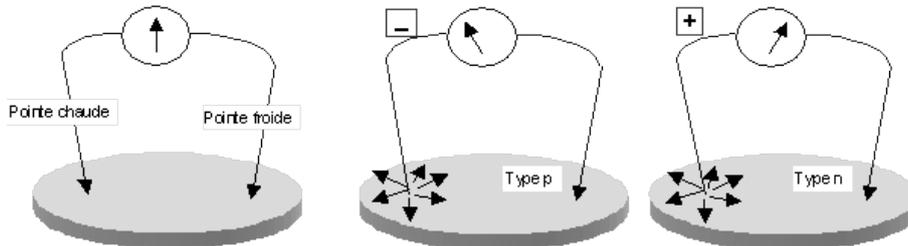


FIGURE 2.14 – Schéma du montage pour la détermination thermoélectrique du type de conductivité.

réalisés sur un échantillon et maintenus à des températures différentes, en chauffant ou en refroidissant l'un d'eux, un potentiel apparaît entre eux. La polarité de l'électrode froide est négative dans le cas d'un semi-conducteur type n et positive dans le cas semi-conducteur type p.

L'outillage nécessaire pour effectuer cette expérience est très simple, il consiste en un fer à souder et un milliampèremètre. Le fer à souder sert à chauffer l'une des électrodes du milliampèremètre. Lorsque l'on applique les deux pointes des électrodes du milliampèremètre à la surface du semi-conducteur l'aiguille subit une déviation qui indique le type des porteurs

majoritaires. En effet, l'application de la pointe chaude donne de l'énergie aux électrons du semi-conducteur, ce qui crée des paires électrons-trous localement, la concentration des porteurs majoritaires est alors augmentée. Ces derniers diffusent sous l'effet du gradient de leur concentration, allant de la pointe chaude qui leur donne naissance vers la pointe froide. Le courant électrique qui en résulte est bouclé à travers le milliampèremètre extérieur. Le courant dû à la diffusion des porteurs minoritaires, qui a lieu aussi, est négligé devant celui dû aux porteurs majoritaires. Le courant qui résulte de cette diffusion est défini par la première loi de Fick [22].

Lorsque les trous diffusent loin de la pointe chaude ils suivent le sens du courant dans le semi-conducteur, et donc c'est la pointe froide qui fournit les charges positives au milliampèremètre. Au contraire, si ce sont les électrons qui diffusent loin de la pointe chaude ils remontent le sens du courant dans le semi-conducteur, et ce n'est que la pointe froide qui fournit les charges négatives. Ceci explique le sens de la déviation du milliampèremètre et le signe moins dans l'équation de diffusion des trous.

2.2.4 Microscope à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique c'est une technique d'observation qui permet de visualiser les surfaces des couches de ZnO, afin d'obtenir la valeur moyenne Rms (Root Mean Square) de la rugosité de surface de ces couches.

L'utilisation de l'AFM en mode contact signifie qu'une force F de l'ordre de 1 à 100 nN qui est due à l'interaction répulsive entre les électrons de la pointe et ceux de l'échantillon, mais aussi elle peut être aussi déterminé par les atomes voisins.

Quand le système enregistre un changement dans la force entre la pointe et la surface, une tension est appliquée sur une céramique piézoélectrique qui se situe sous l'échantillon. Un balayage de cette pointe permet de cartographier la surface du matériau étudié, parmi les modes opératoires possible il ya :

- Soit la pointe est en contact avec la surface, qui est caractérisés par une grande résolution, mais il n'est pas utilisable pour les surfaces fragiles.

- Soit la pointe est à une distance fixe de la surface, tel que les interactions entre la pointe et la surface dépend de la nature de matériau et de la distance entre l'échantillon et l'extrémité de la pointe.

Le principe de mesure est schématisé sur la figure 2.15.

Ces mesures sont réalisées grâce à la déviation d'un faisceau laser lors de sa réflexion sur la

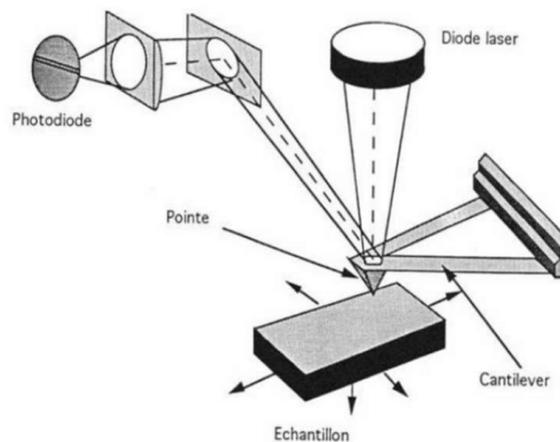


FIGURE 2.15 – Schéma de principe de microscope à force atomique.

pointe fixée à un bras (cantilever), et la photodiode qui permet la mesure de la déviation. Dans ce type de mesure, le matériau piézoélectrique permet d'ajuster la hauteur de la sonde pendant que l'échantillon demeure immobile.

2.2.5 Spectroscopie UV-Visible :

La spectroscopie UV-Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine spectral de l'UV-Visible et proche infrarouge (200-800 nm). Le principe de fonctionnement du spectrophotomètre est présenté dans la figure 2.16 :

Le spectrophotomètre est constitué de deux lampes :

- Lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (Ultraviolet).
- Lampe au tungstène qui permet de sélectionner des ondes de 400 à 800 nm (visible).

Et constituée aussi de deux fontes, une fonte d'entrée et une autre de sortie, qui permettent

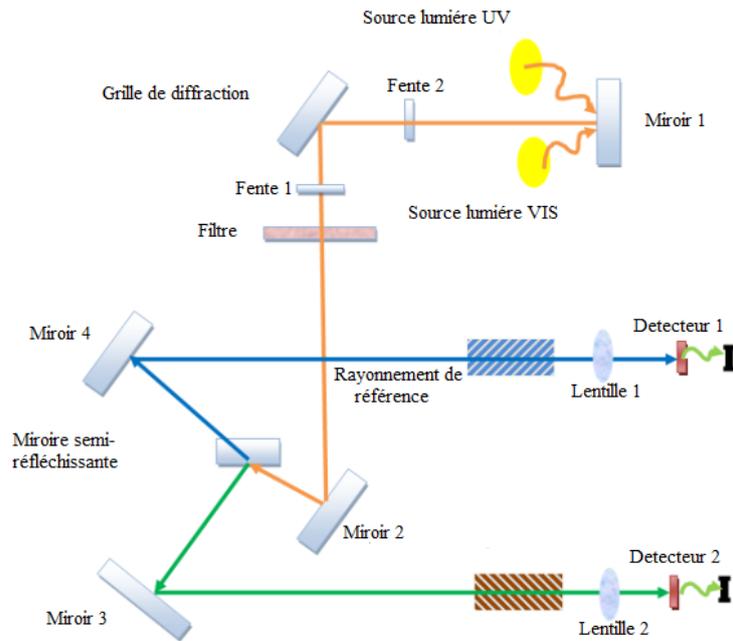


FIGURE 2.16 – Schéma de principe du spectrophotomètre.

de sélectionner les longueurs d'ondes, et de faire un balayage de la gamme.

Le faisceau de photons réfléchi sur un miroir qui synchronise le mouvement puis il traverse l'échantillon, à la fin l'amplificateur permet de comparer l'intensité de sortie par rapport à celle d'entrer (l'émission).

Cette technique de caractérisation optique nous permet d'étudier plusieurs paramètres importants sur ces films minces, tel que la mesure d'épaisseur des couches minces qui ont une réflexion détectable. Elle est aussi non destructive c'est l'un des avantages major de cette technique, et elle nécessite aucune préparation précise des échantillons.

Elaboration des couches minces de ZnO

3.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la description des conditions expérimentales selon lesquelles ce travail s'est déroulé. On décrit les procédures de dépôt des couches de ZnO. Les échantillons étudiés sont des couches de ZnO déposées sur des substrats en verre dont les méthodes utilisées sont respectivement Sol-Gel, évaporation thermique et Pulvérisation Pyrolyse.

3.2 Technique Sol-gel

Les produits chimiques utilisés pour obtenir l'oxyde de zinc sont :

- Le précurseur (source de Zn) : Acétate de zinc (ZnAc) $C_4H_6O_4Zn_2H_2O$;
- Stabilisant : MEA (méthanol-amine) ;
- Solvant : Ethanol absolu.

3.2.1 Préparation de la solution

Dans une fiole de 25 ml, on dissous une masse de 3.2926 g de ZnAc dans 20 ml d'éthanol absolu, puis on le mit sous agitation à l'aide d'un barreau magnétique déposé sur plaque chauffante à une température de 60 °C pendant quelques minutes. On remarque que la couleur de la solution est blanchâtre ensuite on rajoute un volume de 0.9 ml de MEA à l'aide

d'une pipette (goutte à goutte), à l'instant de l'ajout le MEA la couleur de la solution devient transparente. On laisse ensuite la solution sous agitation pendant 2 heures.

3.2.2 Préparation des substrats

3.2.2.1 Choix de substrat de dépôt

Pour le dépôt des couches, nous avons opté pour des substrats en verre qui présente les caractéristiques suivantes :

- Une résistivité de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ à température ambiante.
- Une résistance à la température allant jusqu'à 600°C .
- Une inertie chimique vis-à-vis de l'élément déposé.
- Une épaisseur 0,13-0,17 mm et une largeur 38mm.
- Un indice de réfraction de 1,55 soit une transparence permettant d'effectuer des mesures de transmission optique.

3.2.2.2 Nettoyage des substrats

La qualité des dépôts dépend de l'état de surface et de la propreté du substrat en question. La surface doit être soigneusement nettoyée afin d'éliminer toutes traces d'impureté et de graisse. Les étapes de nettoyage utilisé pour nos substrats est celui qui est adopté dans le laboratoire de Génie de l'environnement (l'université de Bejaia), comme suite :

- . Les substrats sont découpés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant ;
- . Brossage et rinçage avec l'eau savonneuse ;
- . Rinçage avec l'eau, en suite avec l'eau distillée ;
- . Immersion dans un bac ultrason pendant 10 mn dans différents bains respectivement : (l'éthanol, l'acétone, l'eau distillé) à température ambiante ;
- . Séchage des substrats dans un four à 60°C pendant 40 mn.

3.2.3 Dépôt des couches minces par dip coating

. Première série de dépôt

La figure 3.1 présente la l'équipement de dépôt dite "trempage-retrait" (en Anglais dip-coating) utilisée dans notre travail. Le dip-coater utilisé est piloté par un ordinateur, le programme exécuté consiste à tremper le substrat dans la solution à une hauteur de $d=25\text{mm}$ avec une vitesse constante de $V_t=30\text{mm/mn}$. Le substrat reste immobile dans la solution pendant $t=60\text{s}$, une fois le temps écoulé, il est remonté avec la même vitesse de trempage (30mm/mn). À la fin du procédé, le substrat est recouvert d'un film uniforme. Il continue à remonter jusqu'à une hauteur de 5mm par rapport à la surface de la solution puis il reste fixe pendant 20 secondes afin de stabiliser la surface de contact.

Les substrats sont immergés dans la solution de dépôt à des conditions ambiantes :

1. Température $T=22\text{ }^\circ\text{C}$,
2. Taux d'humidité qui est de 67% .

Après chaque tirage le substrat est séché à une température de $150\text{ }^\circ\text{C}$ pendant quelques minutes, afin d'évaporer les solvants les plus volatils. Le même procédé s'effectue pour les 10 échantillons jusqu'à la formation des 5 couches.



FIGURE 3.1 – Dip coating (trempage-tirage).

. Deuxième série de dépôt

Le même protocole est suivi pour la deuxième série de dépôt, en tenant compte du changement des paramètres cités dans le tableau 3.1 :

Tableau 3.1 – Paramètres de dépôt.

	V_{tr} (mm/min)	V_{ti} (mm/min)	t_S (min)	T_S (°C)	Taux d'humidité (%)
1 ^{ière} série, (SG150)	30	30	5	150	67
2 ^{ème} série, (SG250)	15	15	20	250	52

3.2.4 Le traitement thermique

Le séchage

Dans le cas de notre travail, juste après le tirage le séchage est effectué dans une étuve de marque BINDER qui est présentée dans la figure 3.2, à une température de 150 °C pendant 5 minutes justes après vient l'étape de refroidissement des films à l'aire libre.



FIGURE 3.2 – Étuve de marque BINDER.

Cette opération consiste à extraire le solvant contenu dans les pores du gel afin de le

remplacer par de l'air.

Le recuit

Le recuit des couches à été réalisé dans un four de marque NABERTHERM présenté dans la figure 3.3. On a recuit dix (10) de nos échantillons à une température de 500 °C pendant 1 heure. Le refroidissement se fait à l'air libre.

Le recuit des couches minces permet d'éliminer les espèces organiques présentes dans la solution de départ, de densifier le matériau.



FIGURE 3.3 – Four utilisé pour le recuit

3.3 Evaporation thermique

3.3.1 Le système de dépôt

La figure 3.4 présente le dispositif expérimental utilisé pour la synthèse des couches minces de ZnO .Ce dispositif est disponible au CDTA ; il est de type ALCATEL. Le bâti est constitué de cinq parties principales :

1. Une chambre (enceinte) de dépôt ;
2. Un système de pompage connecté à la chambre de dépôt est équipé d'une pompe primaire

- (pompe mécanique). Elle est reliée à une pompe secondaire (pompe à diffusion d'huile);
3. Un système de refroidissement à circuit d'eau est utilisé pour les contacts des électrodes du creuset;
 4. Un porte substrat et un creuset en tungstène situés dans la chambre de dépôt;
 5. Une alimentation électrique pour faire circuler un courant électrique d'environ 200A à travers le creuset de tungstène.

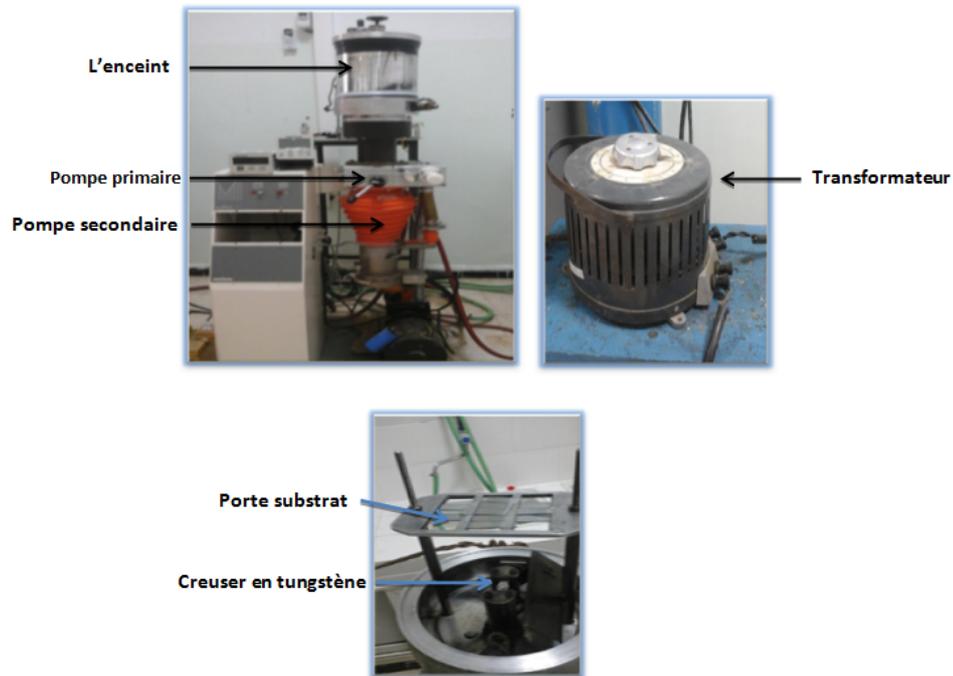


FIGURE 3.4 – Le dispositif expérimental de l'évaporation thermique.

3.3.2 Procédure de dépôts

3.3.2.1 Nettoyage des substrats

Nous avons utilisé le procédé de nettoyage cité dans la partie sol-gel.

3.3.2.2 Nettoyage de l'enceinte

Avant de procéder aux dépôts, nous avons :

- 1- Nettoyé soigneusement l'enceinte pour enlever les contaminations avec l'eau en premier

lieu et avec l'acétone à la fin (utilisant du papier Josèphe);

2- Préparé les échantillons dans le porte substrat ;

3- Préparé la quantité à déposer du matériau (peser).

Paramètres de dépôt :

Tableau 3.2 – Paramètres de dépôt

Masse de la poudre de Zn (m)	0.15 g
Distance entre le creuset et le porte substrat (d)	12 cm
Vide primaire	$1.5.10^{-2}$ m bar
temps	3 heures
vide secondaire	$2.7.10^{-5}$ m bar
temps	3 heures

Les détecteurs de type Alcatel sont utilisés pour mesurer la pression durant ce pompage (Figure 3.5)

Une fois la pression sous vide a été atteinte, une alimentation électrique fait circuler un courant électrique de plusieurs dizaines d'ampère à travers le creuset en tungstène, ceci entraîne un échauffement du creuset et de la poudre de ZnO qu'il porte. Dès qu'on atteint la température de fusion du ZnO (d'environ 2000 °C), qui a duré 1 min, on observe :

- L'évaporation complète de la poudre de Zn déposés au creuset, (voire la figure 3.6) :
- Un dépôt sur tous les substrats et la surface de l'enceinte à l'intérieur ;
- Une perte du vide qui a chuté jusqu'à une pression de $1.5.10^{-4}$ m bar ;



FIGURE 3.5 – Représentation des détecteurs des pompes (primaire et secondaire).

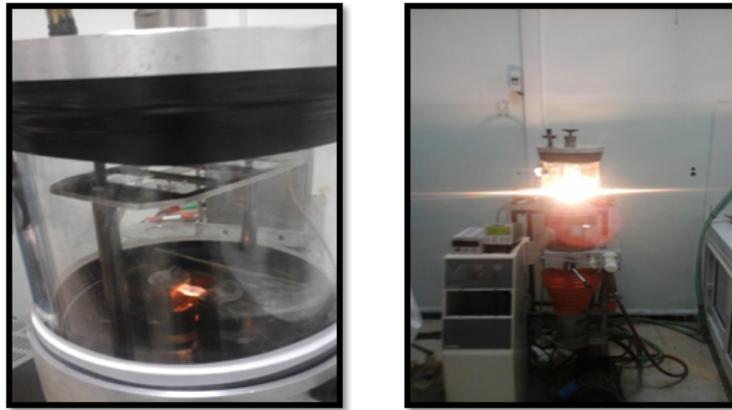


FIGURE 3.6 – Evaporation de la poudre de Zn

Ensuite on a laissé le système à vide pendant 4h pour permettre le refroidissement des échantillons et les conserver sous condition ambiante.

Avant de subir le traitement thermique, des couches minces de couleurs brunes foncées ont été obtenues (figure 3.7). Après traitement thermique sous air libre à des températures allant de 350 °C à 500 °C, les échantillons sont devenus clairs et transparents.

3.4 Pulvérisation Pyrolyse

3.4.1 Préparation de la solution

La solution doit être claire et transparente. Avant le dépôt, on doit s'assurer que tous les éléments sont totalement dissous par le solvant choisi ; dans le cas contraire soit on change

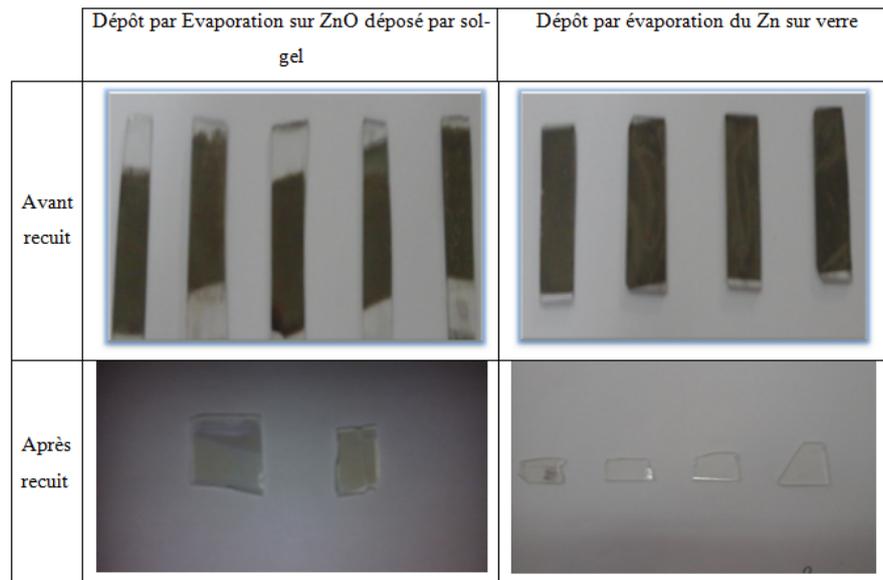


FIGURE 3.7 – Les échantillons déposés par évaporation : avant et après le recuit

le solvant soit on filtre la solution avant l'utilisation. Le solvant doit dissoudre parfaitement et entièrement le composé qui sert comme précurseur.

Pour calculer la masse à dissoudre dans le méthanol, nous avons utilisé la méthode de calcul suivante :

on a :

$$C = \frac{n}{V} \quad (3.1)$$

Avec :

C : La concentration de la solution (mol/l) ;

n : Le nombre de mole (mole) ;

$V_{(methanol)}$: Le volume du solvant (ml).

$$n = \frac{m}{M} \quad (3.2)$$

m : La masse de l'acétate de zinc à dissoudre (gr) ;

M : la masse molaire de l'acétate de zinc (gr/mol).

La combinaison des équations (1) et (2) donne :

Alors :

$$m_{(C_2H_3O_2)_2Zn+2H_2O} = C \cdot V_{methanol} \cdot M_{(C_2H_3O_2)_2Zn+2H_2O} \quad (3.3)$$

$m_{(C_2H_3O_2)_2Zn+2H_2O}$: Masse de l'acétate de zinc à dissoudre.

$M_{(C_2H_3O_2)_2Zn+2H_2O}$: Masse molaire de l'acétate de zinc.

Afin de préparer la solution pour les dépôts des couches de ZnO on commence à peser la poudre de l'acétate de zinc après avoir calculé sa masse ($m_{(C_2H_3O_2)_2Zn+2H_2O}$) : la masse de l'acétate de zinc à dissoudre), on verse la quantité de la poudre dans un volume de méthanol et on agite avec un barreau magnétique, une fois la solution est transparente et homogène on procède au dépôt.

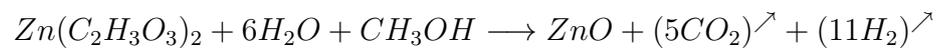
3.4.2 Nettoyage des substrats

Nous avons utilisé le même procédé de nettoyage cité dans la partie sol-gel.

3.4.3 Conditions de dépôt

- Matériaux : **Acétate de zinc** ;
- Type de solvant : **Méthanol** ($20ml = 20 * 10^{-3}l$) ;
- Type de substrat : **verre** ;
- Distance entre le substrat et la buse : **27 cm** ;
- Concentration du précurseur : $0.75mol.l^{-1}$;
- Temps de repos : **2 min** ;
- Température de dépôt : **[200°C-500°C]** ;
- Masse molaire : **219.37 g/mol** ;
- Nature, forme et couleur : **Sel poudreux blanc**.

La réaction globale subie par la goutte tombante au niveau du substrat peut s'écrire comme suit :



Résultats et Discussion

Dans ce chapitre, nous présentons les principaux résultats des caractérisations structurales, morphologiques et optiques des couches minces de ZnO déposées par trois les techniques : Sol-Gel ; Evaporation ; Sol-Gel / Evaporation ; Spray).

4.1 La structure cristalline

Les caractérisation structurales des couches minces de ZnO à été faite à l'aide d'un diffractomètre (mentionnée dans le chapitre 2). Cette analyse a pour but de préciser la structure des couches et de déterminer la taille des cristallites.

4.1.1 Les spectre de DRX des couches minces de ZnO déposés par la technique sol-gel

La figure 4.1 représente les spectres de diffraction des rayons X (DRX) des échantillons de ZnO déposés sur des substrats en verre par la technique Sol-Gel à des températures de pré séchage différentes. L'échantillon ayant subi un pré séchage à 150 °C est noté SG-150 et celui à 250 °C est noté SG-250. Sur les deux spectres on remarque la présence des pics de diffraction aux positions 31.87 ; 34.58 ; 36.40 ; 47.64 ; 56.77 ; 63.05 ; 68.13 correspondant respectivement aux plans : (100) ; (002) ; (101) ; (102) ; (110) ; (103) ; (112) de ZnO polycristallin de structure hexagonale de type wurtzite (Fiche ASTM n°00 – 5036 – 1451). Les

pics sont légèrement décalés par rapport aux positions indiquées sur la fiche ASTM. Ce décalage est du à l'effet des contraintes internes lors de dépôt et de recuit sous air.

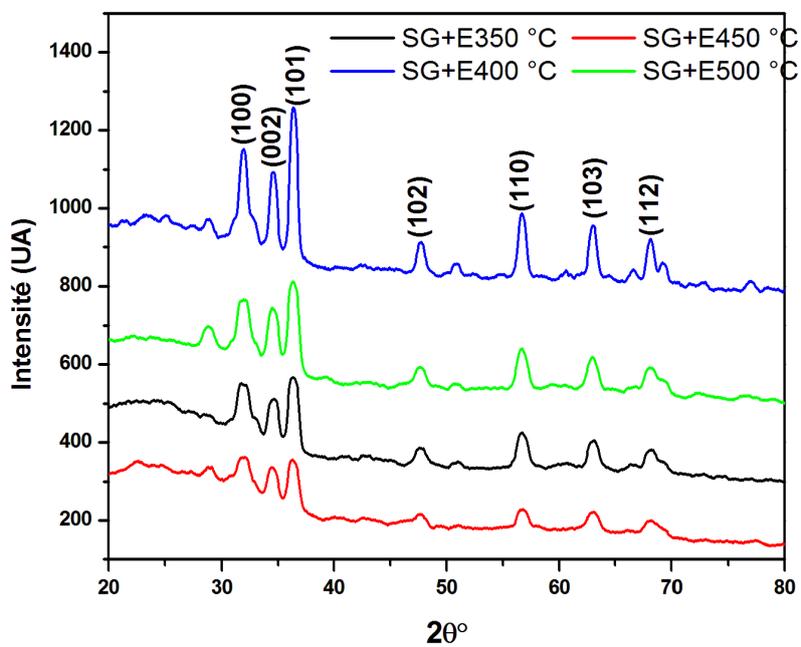


FIGURE 4.1 – Spectres de diffraction des rayons X des échantillons de ZnO déposés par évaporation thermique / ZnO déposée par la technique sol-gel.

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I (%)
1	1	0	0	2,81430	31,770	57,0
2	0	0	2	2,60332	34,422	44,0
3	1	0	1	2,47592	36,253	100,0
4	1	0	2	1,91114	47,539	23,0
5	1	1	0	1,62472	56,603	32,0
6	1	0	3	1,47712	62,864	29,0
7	2	0	0	1,40715	66,380	4,0
8	1	1	2	1,37818	67,963	23,0
9	2	0	1	1,35825	69,100	11,0
10	0	0	4	1,30174	72,562	2,0
11	2	0	2	1,23801	76,955	4,0
12	1	0	4	1,18162	81,370	1,0
13	2	0	3	1,09312	89,607	7,0
14	2	1	0	1,06384	92,784	3,0
15	2	1	1	1,04226	95,304	6,0
16	1	1	4	1,01595	98,613	4,0
17	2	1	2	0,98464	102,946	2,0
18	1	0	5	0,97663	104,134	5,0
19	2	0	4	0,95561	107,430	1,0
20	3	0	0	0,93812	110,392	3,0
21	2	1	3	0,90694	116,279	8,0
22	3	0	2	0,88256	121,572	4,0
23	0	0	6	0,86768	125,188	1,0
24	2	0	5	0,83703	133,932	3,0
25	1	0	6	0,82928	136,521	1,0
26	2	1	4	0,82370	138,513	2,0
27	2	2	0	0,81247	142,918	3,0

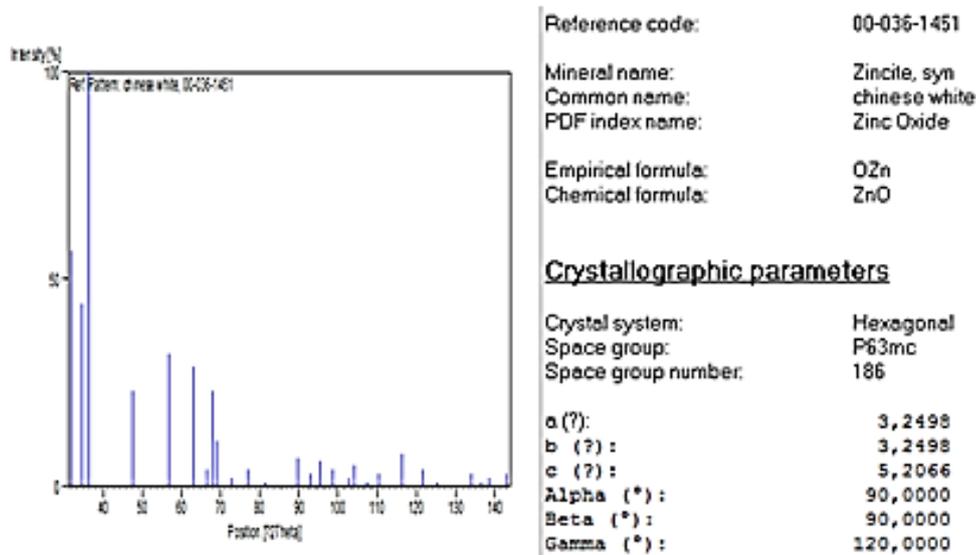


FIGURE 4.2 – Fiche ASTM de ZnO (ref-code 00-036-1451) de la poudre de ZnO.

Le tableau 4.2 résume le calcul des tailles des cristallites pour chaque spectre :

Tableau 4.1 – Largeur à mi-hauteur et tailles des cristallites des films ZnO déposés par évaporation thermique sur des couches de ZnO préparées par sol-gel et traitées thermiquement à différentes températures.

Échantillons	(hkl)	$2\theta(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	D (nm)
SG+E 350°C	(101)	36,368	0,661	12,7
SG+E 400°C	(101)	36,384	0,629	13,3
SG+E 450°C	(101)	36,341	0,720	11,6
SG+E 450°C	(101)	36,361	0,682	12,3

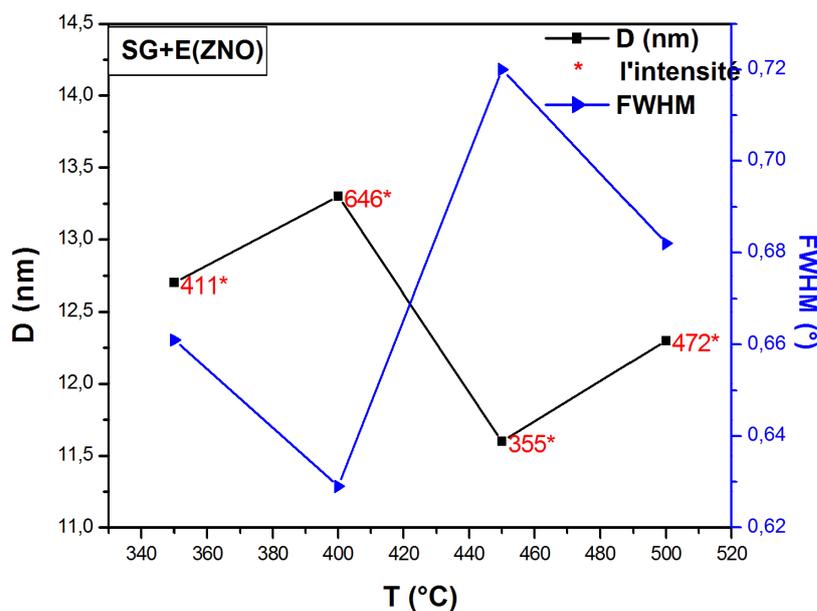


FIGURE 4.3 – Evolution de la taille des cristallites et de la largeur a mi-hauteur en fonction de la température de recuit.

La figure 4.5 représente l'évolution de la taille de cristallite et de largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (101) en fonction de la température de recuit. Comme on peut voir à partir de cette figure et du tableau 4.2, la taille de cristallites évolue dans le sens inverse de la FWHM et elle est comprise entre 11,6 et 13,3 nm.

4.1.2 Spectres de DRX des couches minces de ZnO déposés par Pulvérisation pyrolyse

La figure 4.6 montre les spectres de diffraction de Rayon X pour les couches minces de ZnO déposés par la technique Spray pyrolyse à des différentes températures de dépôts, allant de 200°C jusqu'à 400°C.

Dans cette analyse nous avons observé, à 200 °C, deux pics de diffraction à 2θ : 39,51° et

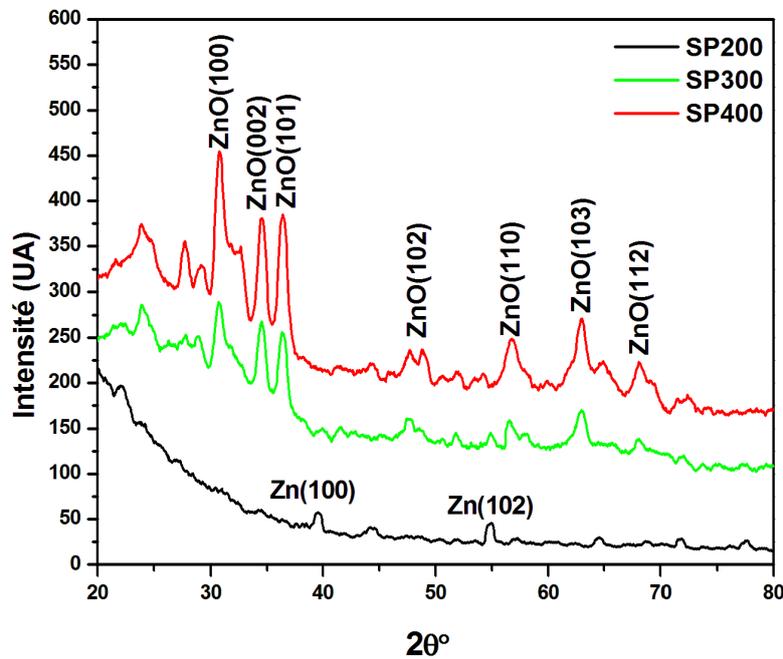


FIGURE 4.4 – Spectres de diffraction des rayons X des échantillons de ZnO préparé par pulvérisation pyrolyse avec différente température de substrat.

54,88° correspondant respectivement aux plans (100) et (102) de Zn et absence totale des pics relatifs au ZnO. A la température de substrat de 300 °C, nous avons observé la disparition totale des pics de zinc indiquant l'oxydation complète de nos échantillons (transformation totale en ZnO) et présence des pics dans les positions : 30,89° ; 34,47° ; 36,33° ; 47,74° ; 56,68° et 62,90° qui correspondent respectivement aux plans (100) ; (002) ; (101) ; (102) ; (110) et (103) de la structure hexagonale de type wurtzite de ZnO. Ces pics confirment que les films obtenus sont poly-cristallins.

En augmentant la température du substrat de 300 à 400 °C, l'intensité des pics de diffraction indiquant une amélioration de la cristallinité du film. Ce résultat montre que la température du substrat influe beaucoup sur la cinétique de la croissance des films obtenus.

Le tableau 4.3 représente l'évolution de la taille moyenne des cristallites de ZnO en fonction de la température de substrat. On remarque que la taille augmente légèrement avec l'augmentation de la température.

Tableau 4.2 – Largeur à mi-hauteur et tailles des cristallites des films de ZnO déposés par Spray pyrolyse à différentes température de substrat.

Échantillon	$2\theta(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	D (nm)
SP 300 °C	30,847	0,929	10.76
SP 400 °C	30,832	0,858	11.17

4.2 Morphologie des surfaces

4.2.1 Epaisseur et aspect des couches

Les épaisseurs des couches mesurées par microscopie électronique à balayage (MEB) varient entre (200 -900 nm). Examinées à l'œil nu, les couches présentent des surfaces de coloration bleu clair, bleu foncé, plusieurs tons de la couleur violette, jaune-verdâtre, irisé... tous ces tons de couleur dépendent de l'épaisseur de la couche, de son homogénéité, et de ses diverses propriétés.

4.2.2 Propriétés morphologiques du ZnO

Le microscope électronique à balayage (*M.E.B.*), nous a permis d'observer la texture et l'état de surface de nos couches. Pour les différentes techniques d'élaborations :

- Sol-Gel ;
- Sol-Gel / Evaporation ;

- Evaporation;
- Pulvérisation.

Avant et après traitement thermique pour chaque technique. Les images obtenues sont présentées dans les figures (4.7), (4.8), (4.9) et (4.10) :

4.2.1.1 Sol-Gel

La figure (4.7) Montre la morphologie des couches minces de ZnO déposé par voie sol-gel.

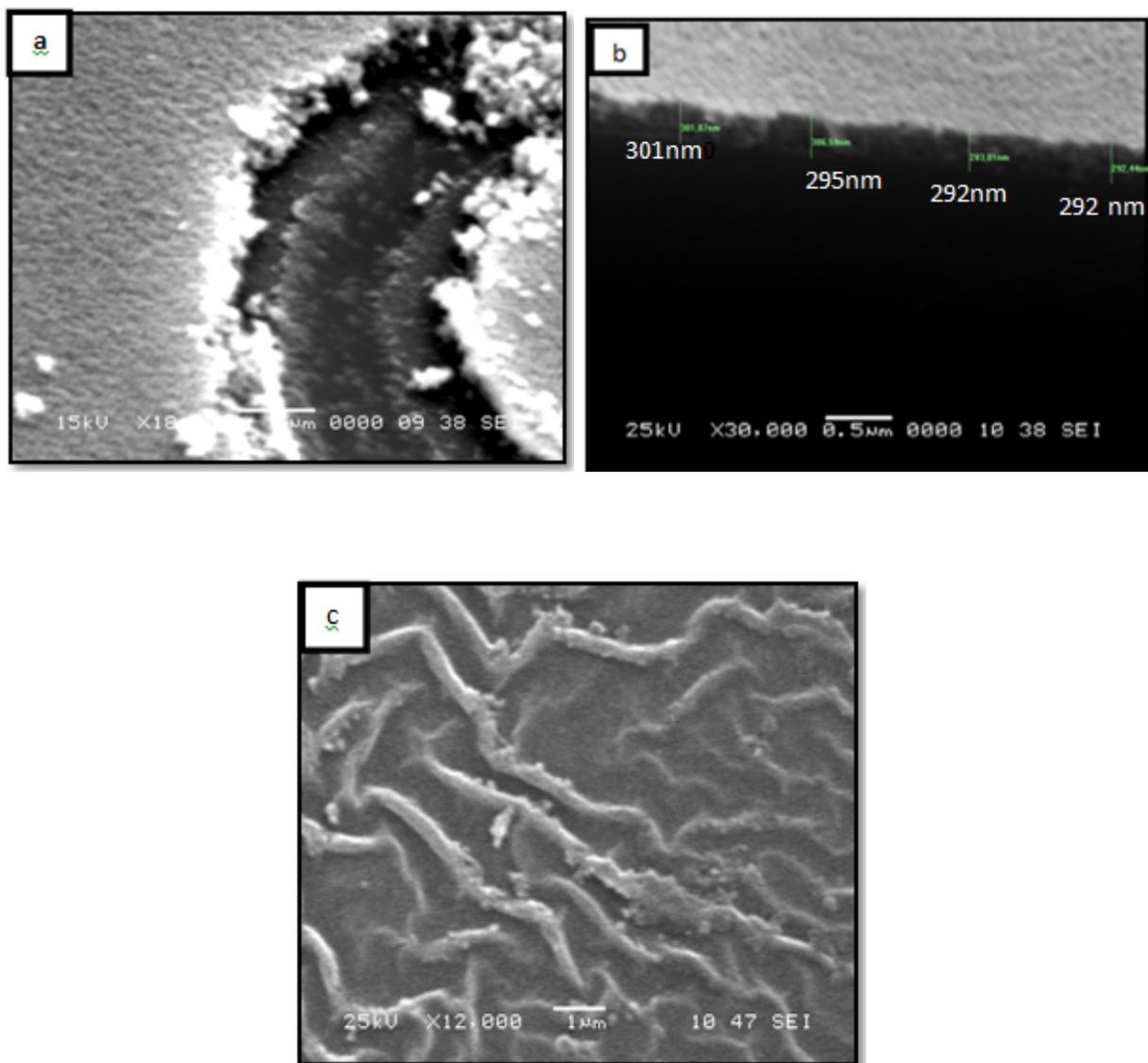
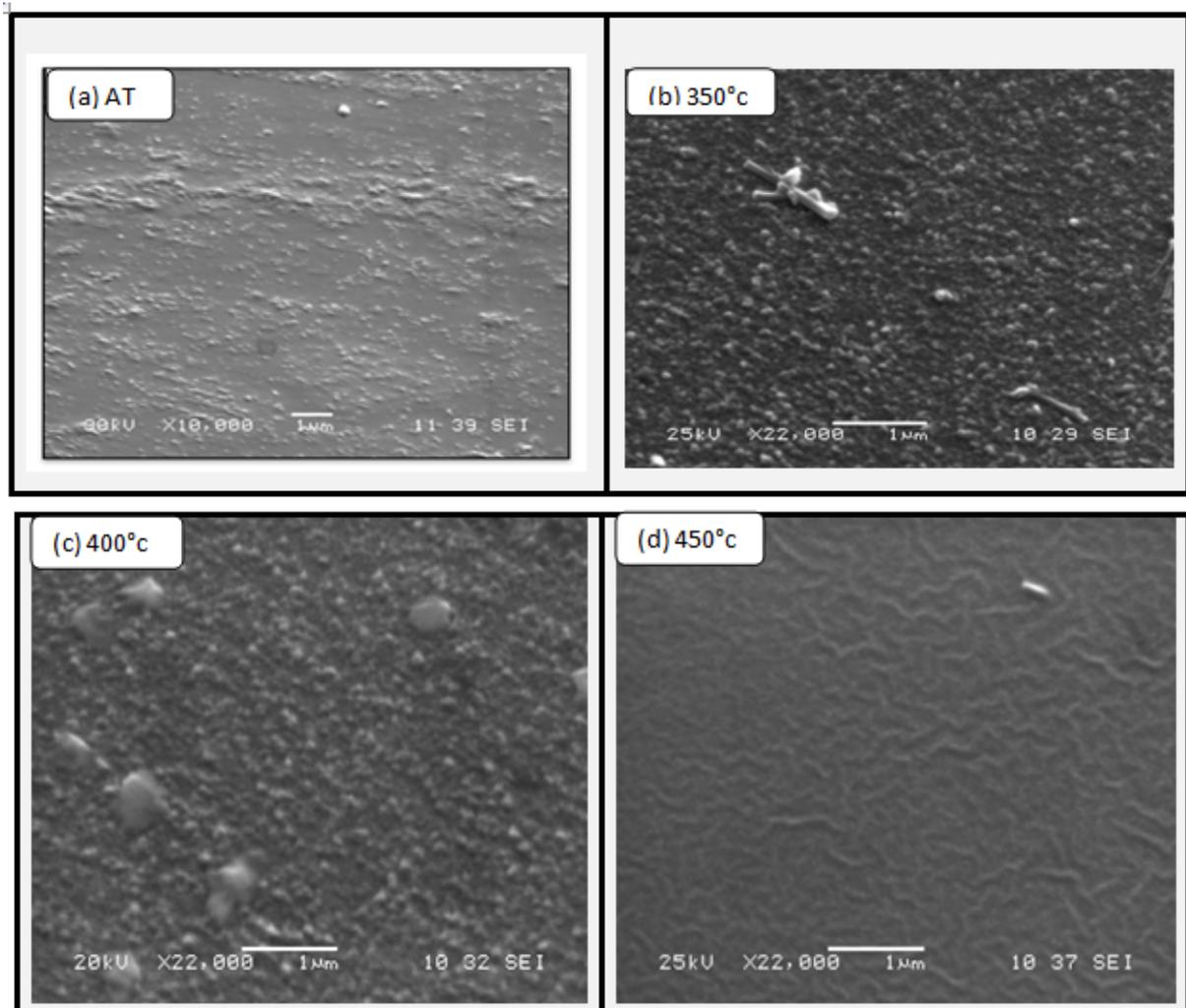


FIGURE 4.5 – Images MEB obtenue pour le ZnO pur déposé par voie Sol-Gel : a) 1er dépôt ; b) l'épaisseur associée au 1er dépôt ; c) 2ème dépôt

La figure 4.7 nous montre une surface présentant un cratère. Le reste de la surface est homogène ayant un aspect granulaire et une tendance à la formation de nanoparticule. La figure 4.8.b indique que l'épaisseur de la couche déposée par sol-gel et pré-séchée à 150 °C a une épaisseur d'environ 300 nm. Cependant, la morphologie de la couche déposée par sol-gel et pré-séchée à 250 °C consiste en un enchevêtrement de nano-fils interconnectés. Ce résultat indique que la température de pré-séchage influe sur la morphologie des couches de ZnO.

4.2.1.2 Technique d'évaporation thermique

La figure 4.8 montre les images MEB du ZnO déposé par Evaporation thermique avant et après traitement thermique :



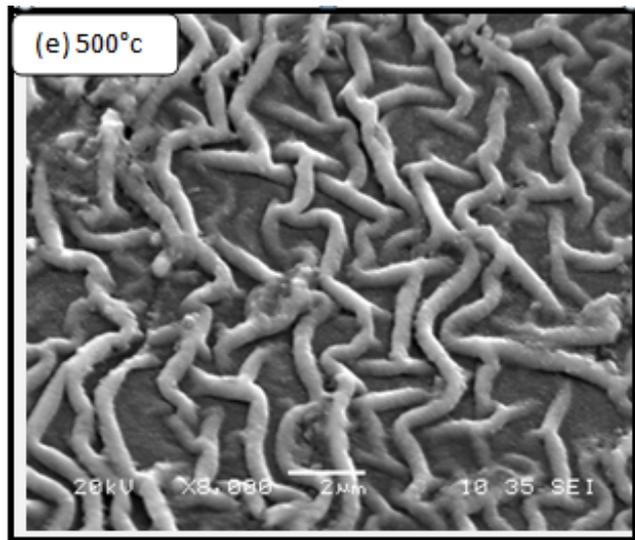


FIGURE 4.6 – Images MEB des couches minces ZnO déposés par évaporation thermique : (a) avant recuit ; (b) $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$, (c) $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$, (d) $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$ et (e) $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

On remarque que la morphologie de la surface d'une couche mince de Zn déposée par évaporation avant le recuit est entièrement couverte, uniforme et homogène. Cependant, avec l'augmentation de la température, il ya formation de grains et à partir de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, il ya début de formation de nano-fils qui deviennent assez apparent à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.2.1.3 Sol-Gel / Evaporation

La figure 4.9 montre les images MEB pour des couches minces de ZnO déposé par la combinaison des deux techniques Sol-Gel/Evaporation avant et après traitement thermique :

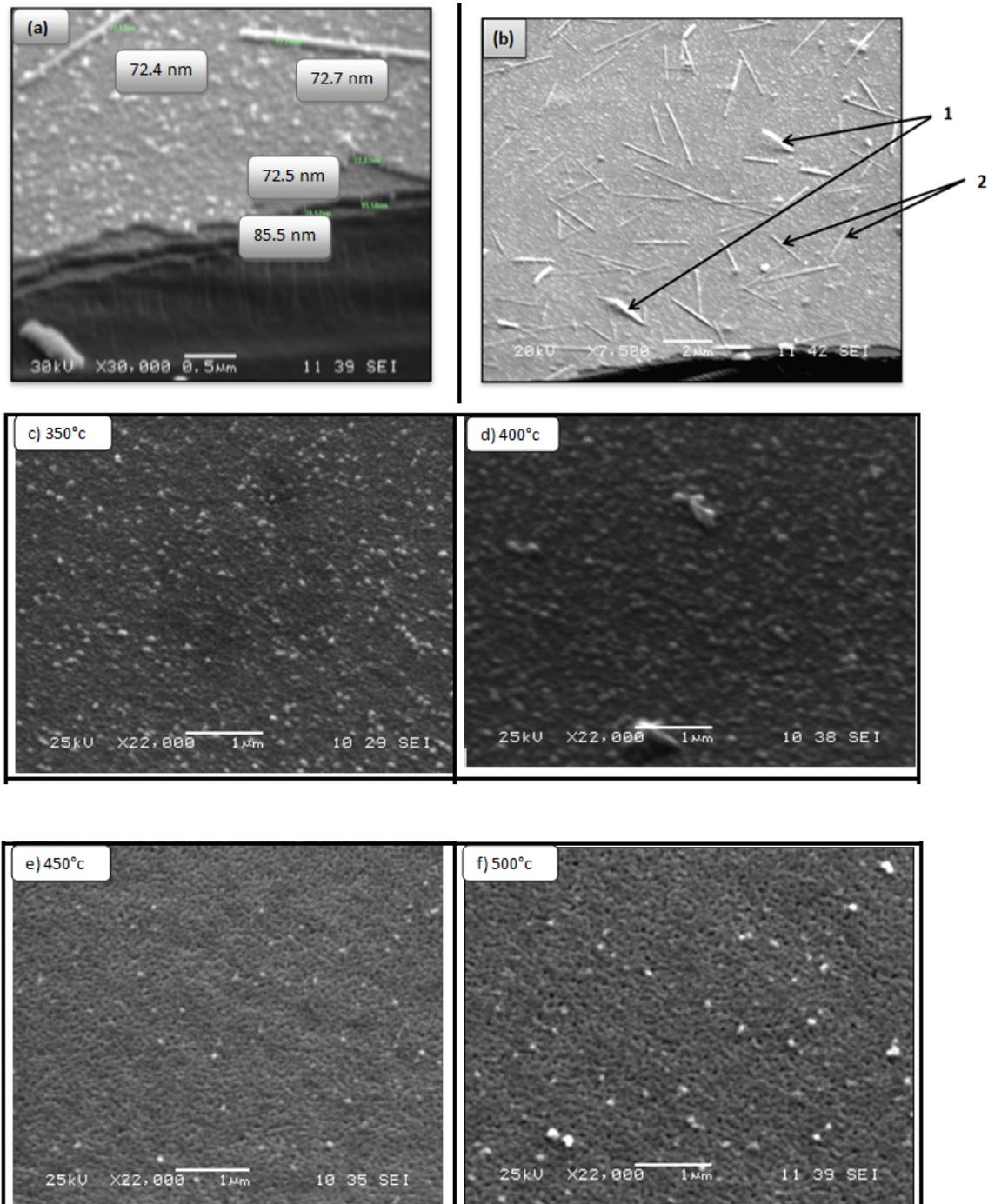


FIGURE 4.7 – Images MEB des couches minces de ZnO déposés par (Sol-Gel/évaporation) : (a;b)avant recuit ; (c) $T= 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, (d) $T= 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, (e) $T= 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, (f) $T= 500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La morphologie des couches n'ayant subies un traitement thermique révèle une différence de contraste entre le fond du film et les nanostructures en surface. Elle montre ainsi que la surface du fond plus foncé est dense et constituée de grains de taille moyenne d'environ 60 nm. Sur cette surface sont superposées différentes nanostructures, qui sont montrées dans la figure par les flèches (1 et 2). Pour les premiers (1), la forme est des bâtonnets de diamètre d'environ 70 nm et de longueur dépassant le micro, qui sont un peu partout en surface. Les

deuxièmes sont en formes tétrapodes de diamètre plus important (200 nm) et de longueur dépassant micro. Ce type de nanostructure se manifeste rarement en surface.

Cependant, après recuit, lorsque la température augmente de 350 à 500 °C, on remarque la formation des grains distribués d'une manière homogène sur toute la surface. La taille des grains diminue avec l'augmentation de la température pour devenir nanométrique.

4.2.1.4 Technique de pulvérisation

La figure 4.10 montre les images MEB du ZnO déposé par la technique spray à différente température de substrat. On observe que pour la température de 200 °C (figure a et b), il y a formation des îlots, car dans la littérature la croissance du ZnO ou la formation du ZnO et à $T > 250^{\circ}\text{C}$. Ces résultats sont conformes avec la DRX. Cependant à 500 °C, la morphologie consiste en des grains ressemblant au chou-fleur de tailles uniforme et répartis d'une manière homogène sur la surface.

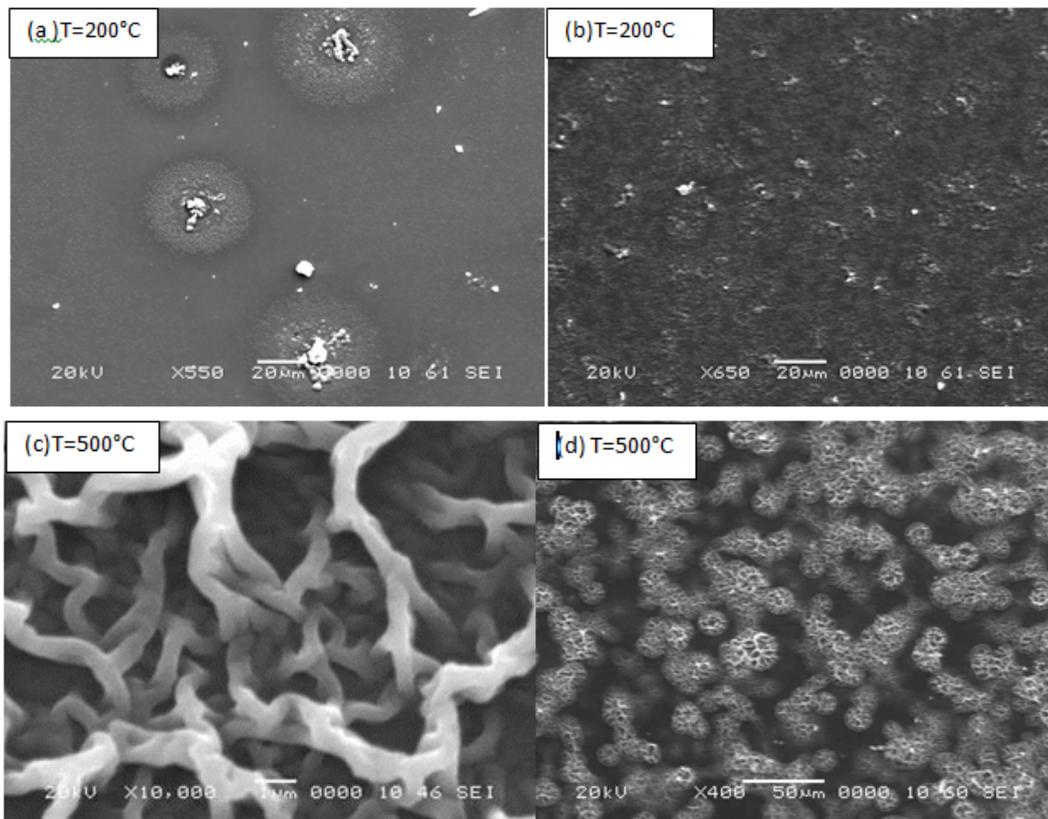


FIGURE 4.8 – Images MEB des couches minces de ZnO déposés par (Pulvérisation) : (a;b) $T=200^{\circ}\text{C}$; (c,d,) $T = 500^{\circ}\text{C}$.

4.2.3 Conclusion

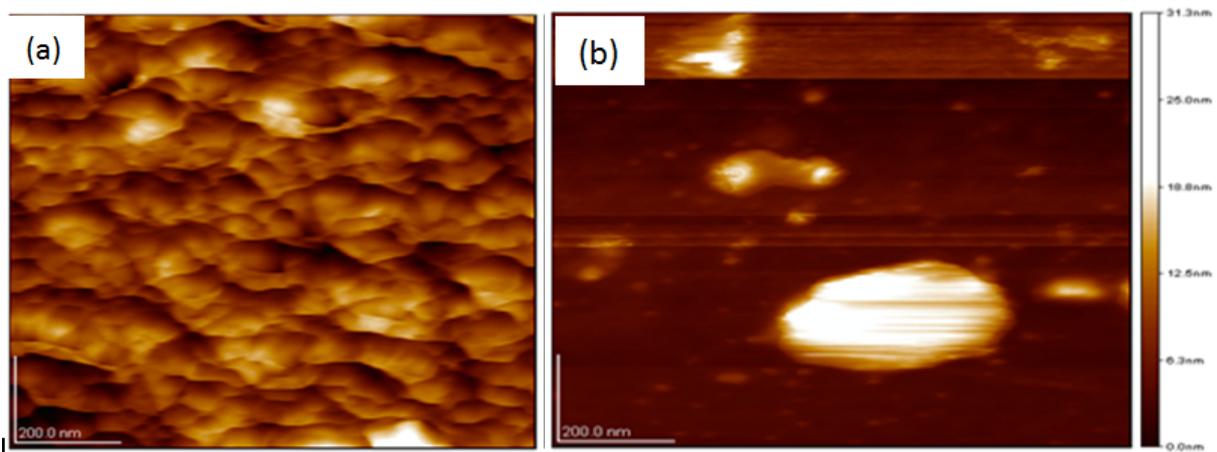
Le microscope électronique à balayage (M.E.B.), nous a permis d'observer la texture et l'état de surface de nos couches déposés par différentes techniques. Nous avons remarqué dans tous nos dépôts des grains répartis uniformément en surface et à 500 °C, il y a apparition de nanostructures.

4.3 Microscopie électronique à force atomique (AFM)

La rugosité de surface est un paramètre physique important dans la détermination de quelques propriétés, notamment optiques. C'est pourquoi, on a jugé nécessaire et intéressant d'analyser l'état de surface de nos films ZnO élaborés dans le cadre de ce travail. Pour cela, on a utilisé un microscope à force atomique AFM.

Elle nous permet d'obtenir la valeur moyenne rms (Root Mean Square) de la rugosité de surface de ces couches. C'est la moyenne géométrique des hauteurs de tous les points de la surface balayée par le microscope qui s'écrit sous la forme suivante :

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int y^2(x) dx} \quad [51] \quad (4.1)$$



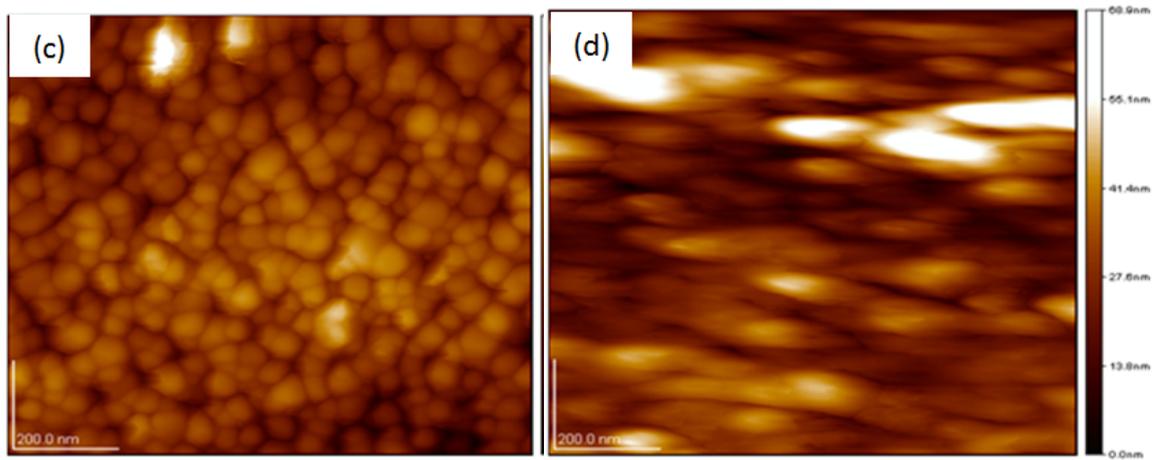


FIGURE 4.9 – Images 2D AFM des couches minces de ZnO déposées sur du verre : (a) sol-gel, (b)Evaporation, (c) Evp/sol-gel, (d) SPRAY.

Tableau 4.3 – Regroupe les valeurs de la rugosité des couches de ZnO déposé a $T= 500^{\circ}\text{C}$ pour les différents technique de dépôt.

Technique de dépôts	Rugosité de surface R_q (nm)
Sol-gel	2.48
Evaporation	6.32
Sol-gel/Evp	7.76
Pulvérisation	11.3

On constate que la rugosité R_{ms} des couches de ZnO dépend fortement de la technique de dépôt. Elle est minimale pour les couches déposées par sol gel et maximale pour les couches obtenues par spray.

4.4 Type de conductivité dans l'oxyde de zinc

La détermination thermoélectrique du type de conductivité de nos couches minces d'oxyde de zinc déposées à différentes températures et avec différentes technique par la technique de

l'électrode chauffée est résumé dans le tableau 4.5

Tableau 4.4 – Résultat des mesures de conductivité.

Technique de dépôt	Type de conductivité
Sol-Gel	n
Evaporation avant recuit	/
Evaporation après recuit	n
Sol-Gel/Evp avant le recuit	/
Sol-Gel/Evp Après recuit	n
Pulvérisation	n

4.5 Caractérisation optique

Les mesures de la transmission optique des couches minces de ZnO, ont été effectuées avec un spectrophotomètre UV 1800PC de type SHIMADZU, dans le domaine UV-visible, correspond à la gamme de longueurs d'onde : 200-1100 nm afin de déterminer certaines grandeurs optiques de nos films obtenus par différentes techniques de dépôt.

4.5.1 Technique Sol-gel

La figure 4.12 illustre la transmission d'une couche mince de ZnO déposé par la technique sol-gel. On remarque que la couche présente une transmission optique dépassant 75 % dans la gamme de longueur d'onde 400-1100 nm avec une valeur maximale de 83 % dans le proche IR. On note aussi, l'absence des franges d'interférences qui sont dues aux réflexions multiples

ce qui indique que la couche qu'on a déposé est très mince. La figure 4.13 représente le spectre

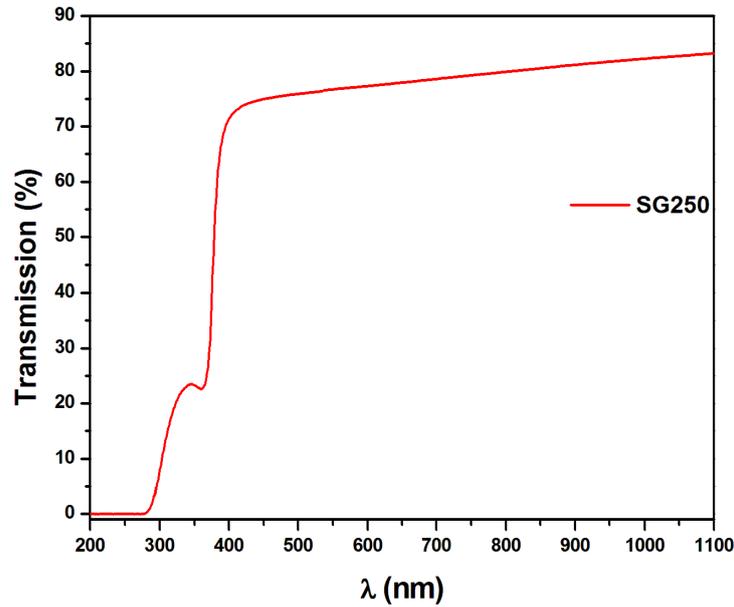


FIGURE 4.10 – Spectres de Transmission de ZnO déposé par la technique Sol-Gel pré-séché à 250 °C.

d'absorption de ZnO déposé par la technique sol-gel. On observe que l'absorbance à la longueur d'onde supérieure à 400 nm est faible. On constate également que la couche absorbe fortement dans les longueurs d'onde ultraviolettes, correspond à l'absorption dans fondamentale due à la transition électronique entre la bande de valence et la bande de conduction.

La largeur de la bande interdite a été déterminée à partir de la première dérivée de la transmission par rapport à l'énergie, qui est calculée et tracée à partir de logiciel Origin. On a estimé que l'énergie de gap est égale à 3.279 eV.

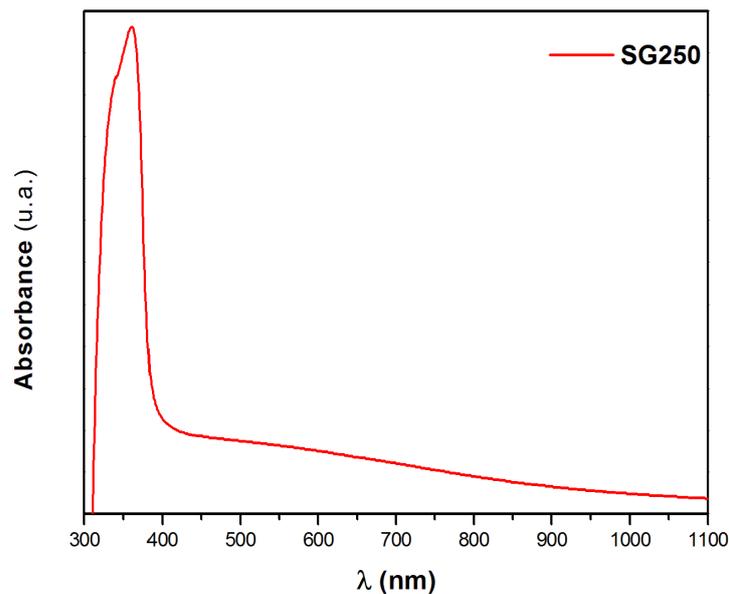


FIGURE 4.11 – Spectres d'absorption de ZnO déposé par la technique Sol-Gel pré-séché à 250 °C.

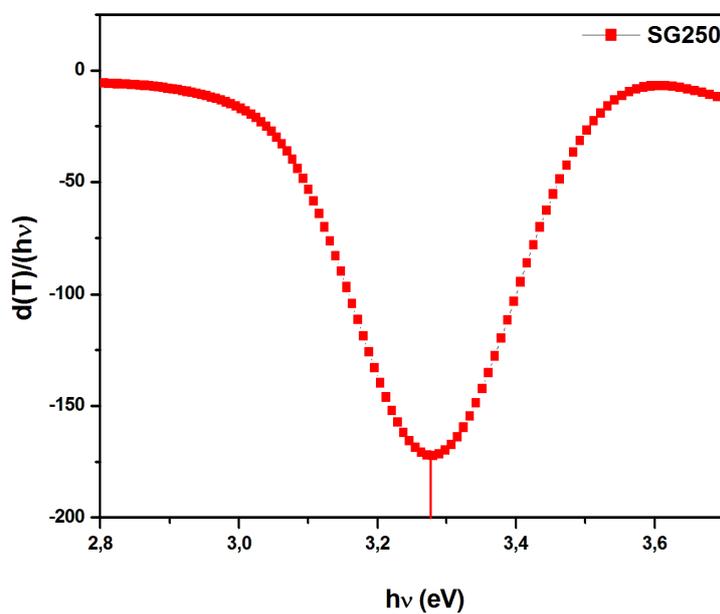


FIGURE 4.12 – Dérivée première de la transmission optique de l'échantillon déposé par la technique sol-gel.

4.5.2 Technique d'évaporation thermique

Sur la figure 4.15, nous avons reporté les spectres de transmission optique des films de ZnO déposés par évaporation thermique et traités à différentes températures de recuit allant

de 350 °C jusqu'à 500 °C pendant 1h.

Comme on peut le voir sur la figure, dans le domaine de longueurs d'onde situé entre 400 et

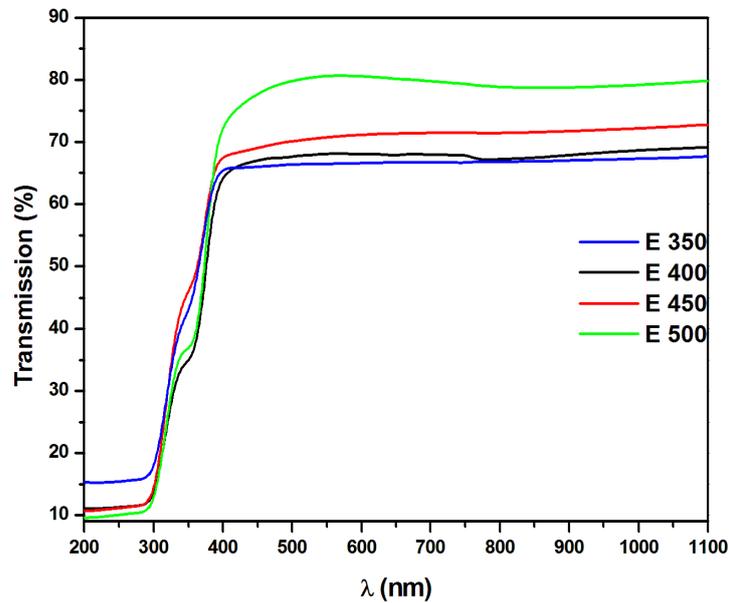


FIGURE 4.13 – Spectres de transmittance obtenus sur des films ZnO déposés par évaporation thermique et traités à différentes températures de recuit allant de 350°C jusqu'à 500 °C pendant 1h.

800 nm tous les films présentent une bonne transparence optique (de 67 et 80 %) augmentant avec l'augmentation de la température de recuit. On note aussi, l'absence des franges d'interférences qui sont dues aux réflexions multiples. Ce qui indique que la couche qu'on a déposé est très mince.

La figure 4.16 Représente les spectres d'absorptions des films de ZnO déposés par évaporation thermique et traités à des différentes températures de recuit allant de 350 °C jusqu'à 500 °C pendant 1h.

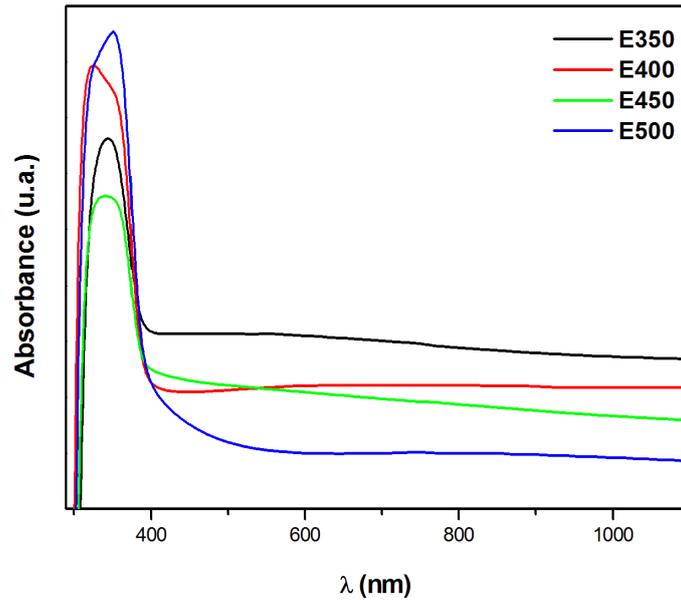


FIGURE 4.14 – Spectres d’absorption obtenus sur des films ZnO déposés par évaporation thermique et traités à différentes températures de recuit allant de 350°C jusqu’à 500 °C pendant 1h.

On remarque que tous les films présentent une forte absorbance dans les longueurs d’onde inférieure à 400 nm. Cependant, nous observons une augmentation de l’absorption avec l’augmentation de la température de recuit. Cette absorbance est due à la transition électronique entre la bande de valence et la bande de conduction. On remarque aussi que l’absorbance des films à des longueurs d’onde supérieures à 400 nm est faible et diminue avec l’augmentation de la température de recuit. Cette diminution peut s’expliquer par la diminution de l’épaisseur des films.

A partir des spectres de transmission nous avons déduit le gap optique (E_g) des films suivant la méthode décrite au-dessus $\frac{d(T)}{d(h\nu)}$ (section 3.2.1). Les résultats sont donnés sur le tableau (4.6) et représentés sur la figure (4.17).

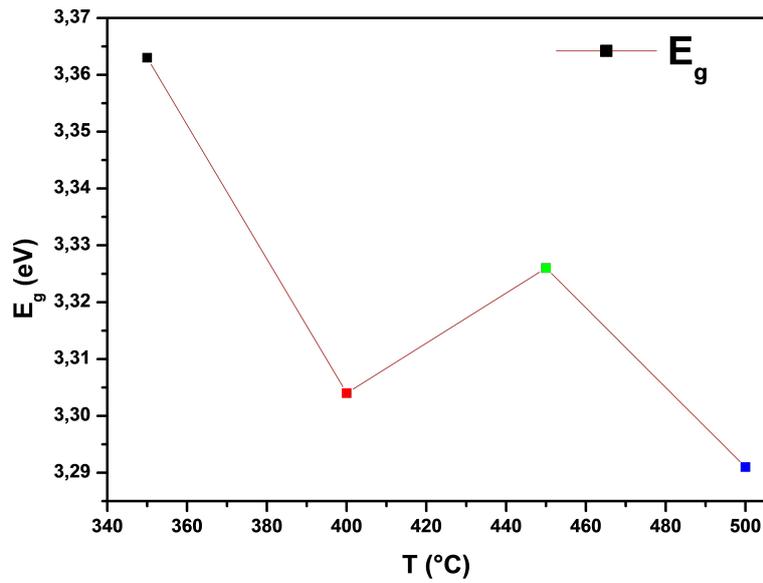


FIGURE 4.15 – Les énergies de gap en fonction de l'évolution de la température de recuit.

Tableau 4.5 – Les énergies de gap en fonction de la température de recuit.

Température °C	350	400	450	500
Energie de gap	3.363	3.304	3.326	3.291

Nous notons une décroissance de la largeur de la bande interdite de 3.363 à 3.291 eV avec l'augmentation de la température de recuit.

4.5.3 Couches minces de ZnO déposés par évaporation sur des couches de ZnO déposées par sol-gel.

La figure (4.18) montre les spectres de transmission des films de ZnO déposés par évaporation thermique sur ZnO déposée par la technique sol-gel et traités à des différentes températures 350°C ; 400 °C ; 450 °C et 500 °C pendant 1h.

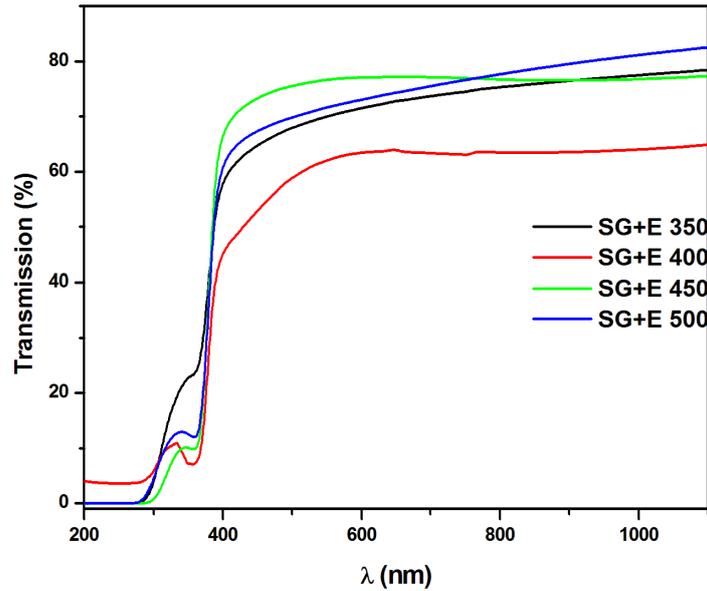


FIGURE 4.16 – Spectres de transmission des films de ZnO déposés par évaporation thermique sur des couches de ZnO préparées par sol-gel et traitées thermiquement à différentes températures.

Comme on peut le voir sur la figure (4.18), dans le domaine des longueurs d'onde situé entre 400 et 1100 nm, tous les films présentent une forte transmission optique. Entre 400 et 760 nm, la transmission optique varie entre 64 % et 77 % avec une valeur maximale enregistrée sur le film recuit à 450 °C. Pour les longueurs d'onde supérieures à 670 nm, la valeur maximale de 83 % est détectée sur l'échantillon traité à 500 °C. On note aussi, l'absence des franges d'interférences qui sont dues aux réflexions multiples. Ce qui indique que la couche qu'on a déposée est très mince.

La figure 4.19 représente les spectres d'absorption des films de ZnO déposés par évaporation thermique sur ZnO déposé par la technique sol-gel et traités à des différentes températures de recuit allant de 350 jusqu'à 500 °C pendant 1h.

On remarque que tous les films présentent une forte absorbance dans les longueurs d'onde inférieures à 400 nm, avec un maximum d'absorption dans le film recuit à 500 °C. Cette absorbance est due à la transition électronique entre la bande de valence et la bande de conduction. On remarque aussi que l'absorbance des films à des longueurs d'onde supérieures à 400 nm

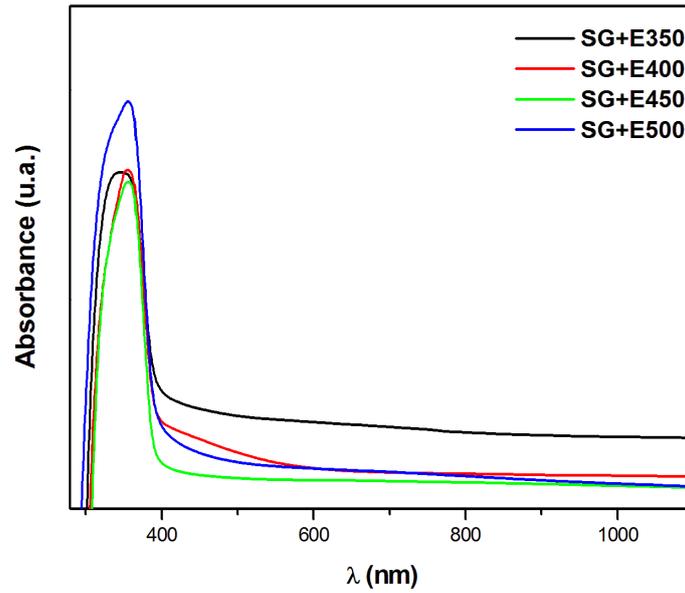


FIGURE 4.17 – Spectres d’absorptions obtenus sur les films de ZnO déposés par évaporation thermique sur ZnO (déjà déposée par la technique sol-gel).

est faible et diminue avec l’augmentation de la température ce qui indique une diminution de l’épaisseur des films.

A partir des spectres de transmission nous avons déduit le gap optique (E_g) dans nos films suivant la méthode d’écrite au-dessus (section 4.4.1). Les résultats sont donnés sur le tableau (4.7) et représentés sur la figure (4.20).

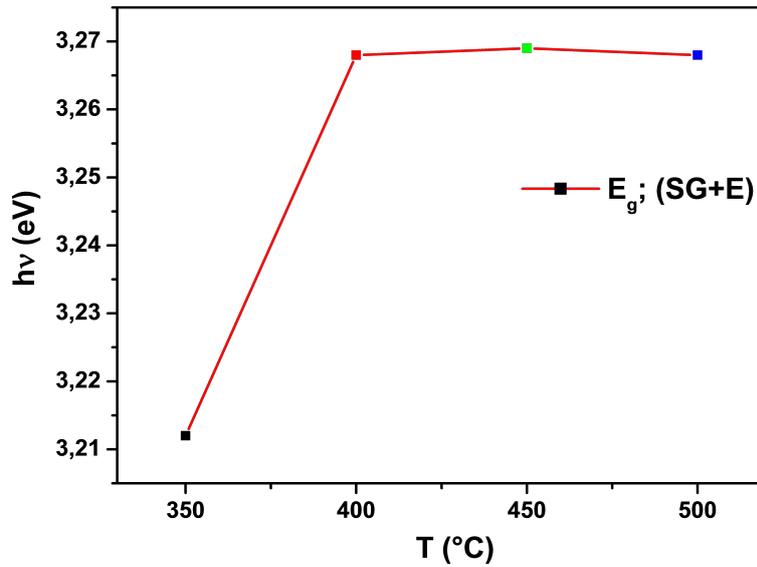


FIGURE 4.18 – La largeur de la bande interdite avec l'évolution de la température de recuit.

Tableau 4.6 – La largeur de la bande interdite avec l'évolution de la température de recuit.

Température de recuit (°C)	350	400	450	500
Energie de gap eV	3.212	3.268	3.269	3,268

Nous notons une augmentation de la largeur de la bande interdite avec l'augmentation de la température de recuit.

4.5.4 Des couches minces de ZnO déposés par pulvérisation pyrolyse

La figure 4.21 représente les spectres de transmission optique des couches minces ZnO déposés par Spray pyrolyse à différentes température de substrat.

On remarque que toutes les couches présentent une bonne transparence optique dans le

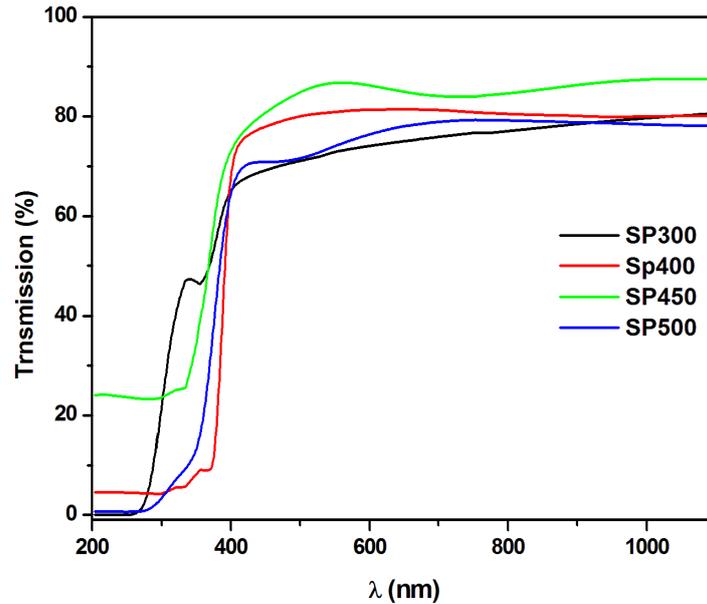


FIGURE 4.19 – Spectres de transmission optique des couches minces ZnO déposés par Spray pyrolyse à différentes température de substrat.

visible et proche infrarouge. La transmission optique varié de 77 % à 87 % avec une valeur maximale observée dans le film déposé sur un substrat chauffé à 450 °C. On remarque aussi que la transmission des films à des longueurs d'onde inférieure à 350 nm est faible. comme on peut le voir sur cette figure, l'absence des franges d'interférences qui sont dues aux réflexions multiples. Ce qui indique que la couche qu'on a déposé est très mince.

Les spectres d'absorbance des couches minces de ZnO pour différentes température de dépôt sont représentés sur la figure 4.22.

Ces spectres révèlent une faible absorption dans la région visible et presque infrarouge. Toutefois l'absorbance dans l'ultraviolet est élevé, avec un maximum enregistré pour le film SP400. Cette absorption due à la transition électronique entre la bande de valence et la bande de conduction.

À partir des spectres de transmission nous avons déduit les énergies de gap (E_g). Les résultats sont donnés sur le tableau (4.8) et représentés sur la figure (4.23).

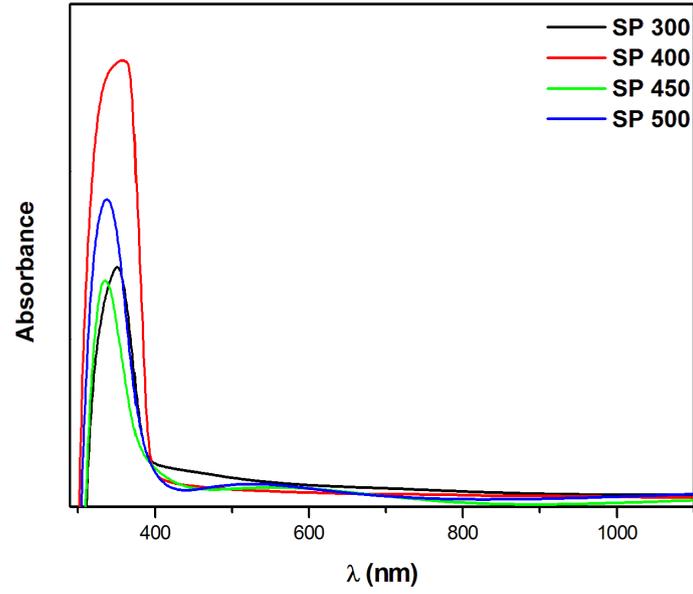


FIGURE 4.20 – Spectres d’absorbance des couches minces de ZnO pour différentes température de dépôt.

Tableau 4.7 – Les énergies de gap (E_g) en fonction de la température de dépôt.

Température de recuit (°C)	300	400	450	500
Energie de gap eV	3.287	3.225	3.402	3.328

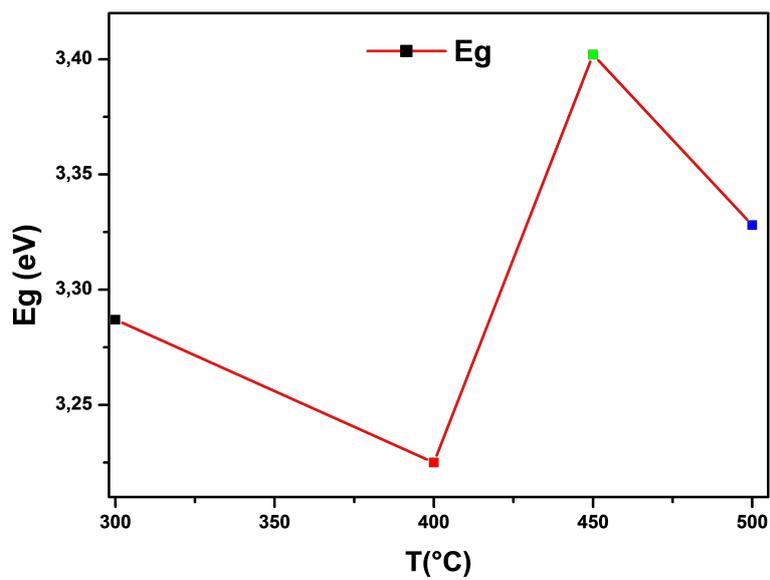


FIGURE 4.21 – Les énergie de gap des différentes échantillons déposés par Spray pyrolyse.

Les énergies de gap trouvées variant de 3.225 à 3.402 eV. Le gap optique est élevé à la température de 450 °C.

Conclusion générale

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO) préparées par sol-gel, par évaporation thermique et par spray. Le dépôt des couches de ZnO a été effectué sur des substrats en verre. Une étude systématique de l'effet du traitement thermique à différentes températures sur les propriétés des couches déposées a été réalisée.

Les résultats de la DRX ont montré la formation de ZnO polycristallin de structure hexagonale de type wurtzite dans tous les échantillons traités à des températures supérieures à 300 °C. De plus, les résultats ont révélé que la qualité cristalline dépend de la température de recuit : 500 °C pour sol-gel et 400 °C pour l'évaporation. d'autre part concernant la technique de spray, la température de substrat de 400 °C donne la meilleure cristallinité. La taille des cristallites est comprise entre 8,9 et 16,8 nm.

La micrographie des surface effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB) des couches minces de ZnO a mis en évidence la dépendance de la morphologie de la technique utilisée pour le dépôt et de la température de recuit.

Les images AFM ont montré des surfaces granulees avec des rugosités qui dépendent de la technique utilisée pour le dépôt.

La caractérisation optique par transmission et absorption dans l'UV-Vis-proche infrarouge ont révélé que les films déposées sont transparent (77 % et 87 % pour spray et 64 %

et 83 % pour les autres techniques). Les valeurs de gap optique sont comprises entre 3.21 eV et 3.40 eV pour toutes les techniques.

Perspective

Le but visé à la fin et la fonctionnalisation du matériau de notre objective est :

- Réalisation des nanostructures pour la détection des gaz comme couche sensible.
- Couche fenêtre pour les cellules solaires.
- Amélioration de la sensibilité des couches.

Bibliographique

- [1] A. Maldonado, S. T. Rado-Guerra, J. M. Cazares, L. Olvera, thin solid films, 518 (2010) 1815.
- [2] S. Benramache, B. Benhaoua, Superlattices and Microstructures 52 (2012) 807.
- [3] S. Wei, J. Lian, H. Wu, Materials Characterization 61 (2010) 1239.
- [4] L. Castaneda, A. Maldonado, A.E. Morales et al. Materials Science in Semiconductor Processing 14 (2011) 114.
- [5] S. Rani, P. Suri, P.K. Shishodia, R.M. Mehra, Solar Energy Materials et Solar Cells 92 (2008) 1639.
- [6] N. Shakti et P.S Gupta, Applied physics Research. 02 (2010) 19.
- [7] M. Tomakin, Superlattices and Microstructures 51 (2012) 372.
- [8] A. Abdel and al, S.A. Mahmoud, A.K. Aboul-Gheit, Materials Science and Engineering 29 (2009) 831.
- [9] Z.M. Wang, Chapter book in “Lecture Notes on Nanoscale Science and Technology” volume 7, “Towards Functional Nanostructures”, Springer books 2008.
- [10] Ozgur, U. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. journal of applied physics. 98 (2005) 041301.
- [11] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, journal of applied physics (1998) 31.
- [12] Bernardini, F., Fiorentini, V. et Vanderbilt, D. Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides. Physical review B. B 56 (1997) R10024.
- [13] Pere Roca Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [14] Z. Y. Xiao, Y. C. Liu, D. X. Zhao, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, X. W. Fan,

- Journal of luminescence (2007) 122.
- [15] Noel, Y., Zicovich-Wilson, C. M., Civalleri, B., D'Arco, P. Dovesi, R. Polarization properties of ZnO and BeO : An ab initio study through the Berry phase and Wannier functions approaches. Physical review B 65 (2001) 014111.
- [16] Preston and all Band structure of ZnO from resonant x-ray emission spectroscopy, Physical Review B, 78(15) (2008) 155114.
- [17]Sharul Ashikin Kamaruddin et al. Zinc oxide films prepared by sol-gel spin coating technique. Applied physics A, 104 (2011) 263.
- [18] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A.Voiget, Applied Physics Letters 68, (1996) 403.
- [19] M. Lu,A. H. Kitai, and P. Mascher, Journal of Luminescence 54 (1992) 35.
- [20] G. Sophi. Mécanismes de croissance de nanostructures de ZnO par voie chimie liquide et caractérisation avancée. Matériaux. INSA de Lyon, 2014. 143.
- [21] Y.BAKHA, «Propriétés optoélectroniques de l'oxyde de zinc préparé chimiquement, phénomènes d'adsorption et application à la détection des gaz».Université des Sciences et de la Technologie d'Oran « M. BOUDIAF, These Doctorat (2013).
- [22] L.A. Patil, A.R. Bari, M.D. Shinde, V. Deo, Ultrasonically prepared nanocrystalline ZnO thin films for highly sensitive LPG sensing, sensors and actuators B 149 (2010) 79.
- [23] H. Kitaboyashi, and P.M. Smith, IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr.Feq. Control, 481 (2001) 249.
- [24] J. Muller, S. Weissenrieder, and Fresenius, journal analytical chemistry, 349 (1994) 380.
- [25] S. Hariech, « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD ». Mémoire de Magister, Université Mentouri-CONSTANTINE, (2009).
- [26] www.cefi.org/fraDESS.old/dess265.html.
- [27] Y. Leprince, G.Y. Wang, X.Z. Zhang, and D.P. Yu, Journal of Crystal Growth, 287 (2006) 89.
- [28] Y.J. Xing, Z.H. Xi, Z.Q. Xue, X.D. Zhang, J.H. Song, R.M. Wang, J. Xu, Y. Song, S.L. Zhang, and D.P. Yu, Applied Physics Letters, 83 (2003) 1689.
- [29] P.X. Gao , and Z.L. Wang, Applied Physics Letters, 84 (2004) 2883.

- [30] P.X. Gao, Y. Ding, W.J. Mai, W.L. Hughes, C.S. Lao, and Z.L. Wang, *Science*, 309 (2005) 1700.
- [31] X.Y. Kong, Y. Ding, R. Yang, and Z.L. Wang, *Science*, 303 (2004) 1348.
- [32] : K. Mouhli, K. Taraft, "elaboration des couches minces de ZnO et de ZnO :Al par le procédé sol-gel", mémoire DEA, univbejaia (2010)
- [33] Ghazzal Mohamed Nawfal, "développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photocatalytiques de surfaces autonettoyantes : application aux couches minces de TiO_2 ", thèse doctorat, université Paul Verlaine de Metz (2008).
- [34] C. J. Brinker et G. W. Sherer. *Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic press, INC, USA. (1990).
- [35] L. C. Klein. *Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and speciality shapes*. Noyes Publications (1988).
- [36] I.Waledlengooro, you m chankang, taka fumikomiya, kikuo, okuyama and Noborotohge, Jpn. *Japanese Journal of Applied Physics*. (1998) L288.
- [37] Sébastien Rabaste, "Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ étaux nanocristaux semi- conducteurs de CdSe", thèse de doctorat, université Claude Bernard–Lyon 1 (2003).
- [38] H. Barkahoum, «Etude des propriétés optiques des nanocristaux du semi-conducteur CdS dispersés dans des films minces du polymère polystyrène et de la silice SiO₂», Mémoire de Magister, Université de Mentouri-Constantine, (2006).
- [39] D.M. Mattox : *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing : film formation, adhesion, surface preparation and contamination control*. William Andrew Publishing, (1998).
- [40] T. Minami, H. Nanto. Shinzo Takata. *Japanese Journal of Applied Physics*. 23, (1984) L280.
- [41] R. Glang et L.I. Maissel : *Handbook of thin film technology*. McGraw-Hill New York (1970).
- [42] M. Ohring : *The materials science of thin films : deposition and structure*. Academic Press, (2002).
- [43] S. Dushman : *Scientific foundations of vacuum technique*. New York, (1962).

- [44] K.H. Behrndt. Journal of Vacuum Science and Technology, 2 (1965) 63.
- [45] J.A. Dobrowolski, M. RAanger et R.L. Wilkinson : Measurements of angular evaporation characteristics of sources. Journal of Vacuum Science et Technology A Vacuum, Surfaces, and Films, 1 (1983) 1403.
- [46] J.C. Manificier, Thin metallic oxides as transparent conductors, Thin Solid Films, 90(3), (1982) 297.
- [47] L. A. Goodman, RCA Rev, 35 (1974) 613
- [48] J. Faerber, «Microscopie Electronique à Balayage M.E.B.», Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, (2007).
- [49] : Aoudjt Farid, “ Synthèse et caractérisation des catalyseurs xérogels et aérogels à base de molybdène et de tungstène et leur application dans l’isomérisation des paraffines C5-C6 “, thèse magister, Univ Boumerdes (2008).