

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



Université Ibn Khaldoun - Tiaret
Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Présenté par

ARIS Fatiha

Pour obtenir le diplôme de

Master

Spécialité: Génie des Matériaux

Sujet :

***ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION INFRAROUGE ET PAR
SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION RAMAN DE L'EFFET DU TAUX DE
DOPAGE DE L'ETAIN SUR LA STRUCTURE DU ZnO PREPARE PAR SPRAY
PYROLYSE ULTRASONIQUE***

Soutenue le Juin 2014

Devant le jury:

Mr B. Benrabah	M.C.A	President
Mr A. Kadari	M.C.A	Examineur
Mlle K. Chebbah	M.A.B	co-Directeur de Mémoire
Mr R. Baghdad	Professeur	Directeur de Mémoire

REMERCIEMENT S

Avant tout, je dois remercier ALLAH, le Créateur le Clément et le tout Puissant de nous avoir donné les ressources morales, physiques, matérielles et intellectuelles pour conduire à terme ce travail.

Je remercie tout particulièrement, Monsieur Baghdad Rachid professeur à l'Université de Tiaret qui nous a permis d'effectuer notre mémoire sous sa direction et pour la confiance qu'il a su m'accorder il a permis à ce mémoire de voir le jour, sa présence au quotidien, sa participation aux expériences, et toutes ses remarques constructives et ses inestimables conseils qui ont contribué à améliorer la qualité de ce travail, mais également pour sa disponibilité.

Je tiens également à remercier docteur Bediaf benrabah maitres de conférence A D'avoir accepté de président le jury de ma soutenance

Je tiens également à remercier docteur Kadari Ahmed maitres de conférence A d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Un grand merci à M^{elle} Chabah Khaira le co-encadreur maître assistant B

Je tiens également à remercier chaleureusement Mr Bousmaha Mohamed et Mr Benzerrouk Mohamed Amine. Pour leur aide précieuse au laboratoire de génie physique.

Dédicaces

Je dédie ce travail à mes parents qui m'ont toujours soutenue et encouragée dans les périodes les plus difficiles ainsi qu'à tous mes proches amies et à tous les membres de ma famille et à tous les professeurs qui m'ont aidée pour effectuer mon travail.

Sommaire

Introduction	01
Références bibliographiques	03

Chapitre I

Propriété spécifique de l'oxyde de zinc

I. Propriétés structurales	04
I.2 Propriétés électriques	07
I.3 Propriétés électroniques	08
I.4 Propriétés chimiques et catalytiques	09
I.5 Propriétés optiques	10
I.6 Propriétés piézoélectriques	10
I.7 Dynamique du réseau cristallin.....	11
I.8 Applications de l'oxyde de zinc.....	12
I.8.1 Utilisation de ZnO en couche mince	12
I.8.2 Utilisation des poudres de ZnO.....	13
I.9 Dopage en semi conducteur	13
I.9.1 Conduction dans les semi-conducteurs	13
I.9.2 Atomes donneurs et accepteurs	14
I.9.3 Modification de la structure en bandes d'énergie	15
Références bibliographiques	16

Chapitre II

Méthode d'élaboration de ZnO

II.1 Méthodes physiques	19
II.1.1 Dépôt physique en phase vapeur (PVD).....	19
II.1.2 Dépôt par pulvérisation cathodique	20
II.1.2.1 Pulvérisation cathodique classique	20
II.1.2.2 Dépôts par pulvérisation cathodique magnétron	21
II.1.2.3 Dépôts par pulvérisation cathodique à canon à électrons	21
II.1.3 Pulvérisation ionique	22
II.1.4 Ablation laser (PLD: Pulsed Laser Déposition)	23
II.1.4.1 Ablation laser directe	23
II.1.4.2 Le dépôt par ablation laser réactive	24
II.1.5 Epitaxie par jet moléculaire (MBE).....	24
II.2 Méthodes chimiques	25
II.2.1 Dépôt en phase vapeur "CVD.....	25
II.2.2 Méthode colloïdale	25
II.2.3 Méthode sol gel	26
II.2.3.1 Principe de la technique sol gel	26
II.2.4 La méthode de dépôt par Spray pyrolyse ultrasonique	26
II.2.4.1 Principe général	26

Sommaire

II.2.4.2 Pulvérisation ultrasonique des liquides	28
II.2.4.3 Montage expérimental utilisé	28
II.2.4.4 Influence des paramètres de dépôt par spray sur les propriétés des couches minces	29
II.2.4.4.1 Influence de la température du substrat	29
II.2.4.4.2 Influence de la solution du précurseur	30
II.3 Préparation de nos échantillons	31
II.3.1 Substrats utilisés	31
II.4 Préparation de la solution	32
II.4.1 Acétate de zinc	33
II.4.1.1 Propriétés physiques	33
II.4.2 Le dopage	33
II.4.3 Réactions chimiques sur le substrat	34
II.4.4 Conditions expérimentales	35
Références bibliographiques	36

Chapitre III

Les techniques de caractérisation

III.1 Les différentes classes de techniques de caractérisation	38
III.1.1 Les techniques de caractérisation chimique	38
III.1.2 Les techniques de caractérisation morphologique	38
III.1.3 Les techniques de caractérisation structurelle	38
III.1.4 Les techniques de caractérisation fonctionnelle	38
III.2 Profilométrie	39
III.3 Spectroscopie Infrarouge	40
III.3.1 Traitement des spectres infrarouge	40
III.4 Spectroscopie Raman	42
III.4.1 Généralités	42
III.4.2 Effet Raman	44
III.4.3 En résumé	45
III.4.4 Le spectre Raman	46
III.4.4.1 Cas de l'oxyde de zinc ZnO	47
III.5 Spectrophotométrie UV-Vis-NIR	48
III.5.1 Transmission et constantes optique	48
III.5.1.1 Principe de la méthode	48
III.5.1.2 Traitement des spectres de transmission	49
III.5.2 Détermination de l'indice de réfraction et de l'épaisseur	50
III.5.3 Détermination du coefficient d'absorption optique α	52
III.6 Mesures électriques	53
Références bibliographiques	56

Sommaire

Chapitre IV Résultats et discussion

IV.1 Introduction	57
IV.2 Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR)	58
IV.3 Résultats de la Spectroscopie de diffusion Raman.....	59
IV.4 Résultats de la spectrophotométrie Uv-Vis.....	63
IV.5 Résultats des mesures électriques	68
Références bibliographiques	72
Conclusion.....	73

Liste des figures

Figure. I.1: Schéma de la structure hexagonale compact	05
Figure. I.2: Schéma de la structure cristalline de type wurtzite de l'oxyde de zinc	06
Figure. I.3: Diagramme électronique de ZnO et schéma simplifié de celui-ci	09
Figure. I.4: représentation du niveau énergétique de l'élément dopant (a) Dopage de type n, (b) Dopage de type p	15
Figure. II.1: Diagramme représentant les techniques de dépôt des couches minces	19
Figure. II.2 : Schéma du principe de la pulvérisation.....	20
Figure. II.3 : Configuration d'une cathode magnétron	21
Figure. II.4: Bâti de dépôt par canon à électrons.....	22
Figure. II.5: Schéma représentatif de la pulvérisation ionique	23
Figure. II.6 : Dispositif expérimental d'ablation laser	23
Figure. II.7: Bâti d'épitaxie par jet moléculaire	25
Figure. II.8: Schéma simplifié du banc de déposition de couches minces par la technique de Spray Ultrasonique	27
Figure. II.9: L'acétate de zinc	33
Figure. II.10: La réaction de décomposition d'acétate de zinc.....	35
Figure. III.1 : Description générale des techniques de caractérisation.....	39
Figure III.2 : Schéma d'une mesure d'épaisseur.....	40
Figure III.3 : Schéma de principe du dispositif expérimental de la spectroscopie infrarouge	41
Figure III.4: Spectre typique de transmission infrarouge mesuré sur un de nos échantillons	42
Figure III.5: Description schématique et simplifiée de l'effet Raman ;(a) interaction entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle, (b) absorption de phonons (anti-Stokes), émission de phonons (Stokes), Raman (inélastique) bande de diffusion autour de la ligne de diffusion Rayleigh (élastique) ($\Delta\nu = \nu - \nu_V$).....	46
Figure III.6: Spectre typique Raman d'un de nos échantillons (ZnO pur)	48
Figure III.7: Spectre typique de transmission optique	49
Figure III.8 : Méthode de détermination du gap optique	53
Figure IV.1: Spectres d'absorption infrarouge (FTIR) de nos films de ZnO	58
Figure. IV. 2: Spectres Raman des substrats nus sur silicium (a) et du verre ordinaire (b).....	61
Figure. IV.3: Spectres Raman de deux de nos échantillons déposés à 350°C et (a) 7 at.% (b) 9 at.% d'étain. Spectres Raman (c) ZnO et (d) SnO ₂ purs.....	62

Liste des figures

Figure. IV.4: Spectres de transmission optique de nos échantillons de ZnO :Sn, effet du taux de dopage	63
Figure. IV.5: Exemple d'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies pour l'obtention du gap optique.....	65
Figure. IV. 6: Variation du gap optique E_g avec le taux de dopage.....	66
Figure. IV.7: Effet du taux de dopage sur le gap calculé selon T_{auc}	67
Figure. IV.8: Variation du courant en fonction de la tension (I-V) appliquée sur deux films de ZnO dopé au Sn 1 at.% (a) et 3 at.% (b). Insert : I-V des contacts en platine.....	69
Figure. IV. 9: Variation de la résistivité en fonction du taux de dopage	70

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO	07
Tableau I.2 : Quelques propriétés électriques de ZnO	08
Tableau I.3: Principaux modes des phonons de la structure Wurtzite du ZnO à 300°K déterminés expérimentalement.....	11
Tableau II.1 : Représente la masse de dopant pour différent pourcentage	34
Tableau II.2 : Les conditions expérimentales d'élaboration des couches minces de ZnO dopés à l'étain	35
Tableau IV.1: Epaisseurs de nos films de ZnO :Sn	57
Tableau IV.2: Principaux modes des phonons de la structure Wurtzite du ZnO à 300°K déterminés expérimentalement	60
Tableau IV.3: Valeurs du gap optique de nos films minces de ZnO:Sn.....	65
Tableau IV. 4: Valeurs de la résistivité de nos films minces de ZnO:Sn.....	70

Introduction

"Ignorance est mère de tous les maux."

François Rabelais.

Introduction

L'oxyde de zinc est un composé semi conducteur transparent de type II-VI avec une conductivité naturelle de type n. Les propriétés notables de ZnO son sa largeur directe (3.27 eV) à température ambiante et son énergie de liaison d'exciton élevée (60 meV) qui est très supérieure à celle de certains matériaux couramment utilisés tel que ZnSe (20 meV) et GaN (25 meV). La non-toxicité et l'abondance de ZnO sur la terre font de lui un candidat idéal utilisé comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces. Ce matériau est d'une grande importance dans le domaine de l'optoélectronique et de la photovoltaïque. Il peut être utilisé dans plusieurs applications dans différents domaines scientifiques et industriels tels que les transducteurs piézoélectriques, les guides d'onde, détecteurs à gaz, électrodes transparentes conductrices, varistors.

Pour aller plus loin dans ce type d'application (diode UV notamment), il est nécessaire de disposer de matériaux émettant dans l'UV de la façon la plus stable possible. De ce point de vue, l'oxyde de zinc est un matériau très prometteur. Ces propriétés fondamentales attrayantes (forte luminescence UV, grande énergie de liaison de l'exciton) sont cependant largement dégradées à cause des défauts présents dans le matériau réel. Dans le cas de ZnO, ces défauts entraînent une baisse de rendement de l'émission UV à travers une émission visible et une grande difficulté à maîtriser les propriétés de transport du matériau, particulièrement en ce qui concerne le dopage de type p. Ces défauts peuvent être ponctuels ou étendus, et situés dans le volume du matériau ou en surface. Le rapport entre le nombre de défauts en volume et le nombre de défauts en surface dépend logiquement de la taille des structures. On s'attend ainsi à ce que les défauts de surface prennent une importance considérable dans les nanostructures en général et plus particulièrement dans les nanoparticules, qui sont de petites billes nanométriques présentant un rapport surface/volume colossal.

Les défauts présents à la surface des nanostructures, et donc leur influence sur les propriétés optiques et électroniques, sont très dépendants de la qualité de la surface. Bien que cette surface soit difficilement maîtrisable à l'échelle atomique, on peut tout de même chercher à en améliorer autant que faire se peut la qualité grâce à des méthodes de synthèse

Introduction

Appropriées. L'influence d'une surface de qualité sur les propriétés optiques et électroniques de ZnO est à ce jour peu connue. Or, les nanostructures de ZnO prenant une importance croissante dans la réalisation de dispositifs opto-électroniques, une connaissance précise des défauts propres à la nanostructuration est essentielle.

Pour répondre à un ensemble de besoins de plus en plus grandissant un important effort de recherche a été entrepris ces dernières années dans plusieurs domaines technologiques allant de la microélectronique, capteur à gaz transducteurs optoélectronique. L'oxyde de Zinc préparé en couche mince joui de plusieurs caractéristiques (transparence, large conductivité, stabilité chimique, facilité d'élaboration etc...) ce qui fait de ces matériaux un sérieux candidat pour ces applications. Par conséquent, l'oxyde de zinc polycristallin, déposé sous forme de couches minces, est largement étudié [1-3].

Dans ce contexte, nous avons choisi l'oxyde de zinc comme matériau de base. En effet, c'est un matériau relativement facile à déposer et surtout il se situe parmi les matériaux les plus intéressants du point de vue propriétés optoélectroniques [4-6].

L'objectif de notre étude porte sur la préparation de couches minces de ZnO dopé par de l'étain (Sn).

Notre mémoire s'articulera autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre comprend un aperçu sur les propriétés de ZnO en couche mince (électriques, optiques, piézoélectriques ...etc.) ainsi que ses principales applications dans les domaines technologiques.

Le deuxième chapitre concernant la présentation des méthodes d'élaboration, de dépôts utilisés dans ce travail. L'élaboration des couches minces de ZnO dopé étain a été réalisée par la méthode spray pyrolyse ultrasonique.

Le troisième chapitre cite les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des couches minces de ZnO dopé étain.

Le quatrième chapitre présente les résultats d'analyse de la composition et étudie les propriétés structurales et optiques des échantillons élaborés.

Enfin un bilan des travaux réalisés ainsi que les perspectives seront présentés dans la conclusion générale de cette mémoire.

Références bibliographiques

- [1] D.Royer et E Dieulesaint. Ondes élastiques dans les solides, Ed. Masson, Tome1, (1999).
- [2] J. A. Thornto. J. vac. Sci. Technol, Vol4 (6), p. 3059(1986).
- [3] S.Dengyuan et al, Solar Energy Materials & Solar Celles 73, pp1- 20(2002).
- [4] D.G. Baik, S. M. Cho, Thin Solid Films, Vol 354, 227(1999).
- [5] P.M. Martin, M. S. Good, Thin Solid Films, 379, pp.253-258(2000).
- [6] L.X. Shao et al, Journal of Physics and Chemistry of solids, 64 (2003)1505- 1509.

Chapitre I

Propriétés spécifiques de l'oxyde de zinc

"Seul l'ignorant se fâche, le sage comprend."

Sagesse hindoue

I.1 Propriétés structurales

L'oxyde de zinc est un semi conducteur binaire appartenant au groupe II-VI du tableau périodique à quatre structures cristallines: cubique zinc blende, sel gemme, cubique caesium chlorhydrique et la structure hexagonale de type wurtzite (type B4). Par ailleurs, la structure wurtzite est la phase la plus stable et commune sous les conditions atmosphériques normales (T° ambiante, P =atmosphérique...). ZnO sous la structure zinc blende croit seulement sur des structures cubiques [1,2]. La structure sel gemme est une phase métastable à haute pression qui se forme à ~10 GPa, et elle peut être stable par une croissance par épitaxie [3]. L'existence de la structure cubique caesium chlorhydrique du ZnO, a été indiquée seulement par des calculs théoriques et à très hautes températures [4]. Dans cette mémoire je m'intéresse uniquement à la structure de type Wurtzite dont le groupe d'espace $P6_3mc$ ($a = b = 0,32497$ nm et $c = 0,52042$ nm). Les atomes d'oxygène sont disposés suivant un réseau hexagonal (La maille élémentaire comprend deux côtés $a = b$ séparés par un angle de 120° (Figure. I.1) et les atomes du zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant les mêmes arrangements que les atomes d'oxygène. La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont : O : $(0, 0, 0)$ $(2/3, 1/3, 1/2)$ et Zn : $(0, 0, 3/8)$; $(2/3, 1/3, 7/8)$. Chaque atome de zinc est entouré de 4 atomes d'oxygène situés au sommet d'un tétraèdre et vis versa (Figure. I.2). la structure Wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau : a , c et μ ; a étant le côté d'un losange constituant la base, c le côté parallèle à l'axe oz et μ est une coordonnée intérieure le long de cet axe. Ces constantes déterminent la position relative des sous-réseaux de l'anion O^{2-} et du cation Zn^{2+} . La coordonnée μ est définie par la relation suivante :

$$\mu = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2} \quad (I.1)$$

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

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

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

$$0,225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0,414 \quad (\text{I.3})$$

Où R_a et R_c désignent respectivement le rayon de l'anion et celui du cation.

D'après les rayons ioniques du cation et de l'anion ; la structure est relativement ouverte et les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal, laissant des espaces vides de 0.95 Å de rayon. En couches minces, ZnO a une structure polycristalline avec une orientation préférentielle le long de l'axe c (002) perpendiculaire à la surface du Substrat (perpendiculaire au plan (\vec{a}, \vec{b})); on peut privilégier cette orientation en ajustant soit l'épaisseur de la couche, soit la température du substrat, soit la concentration du dopant [5, 6, 7].

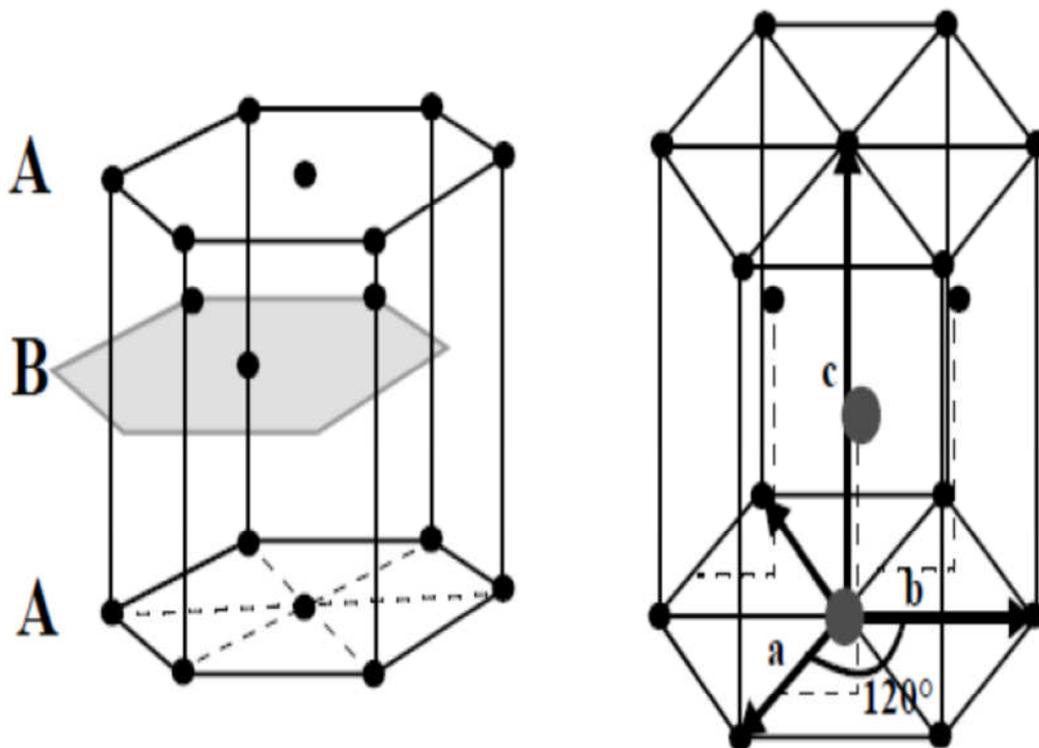


Fig. I.1: Schéma de la structure hexagonale compacte.

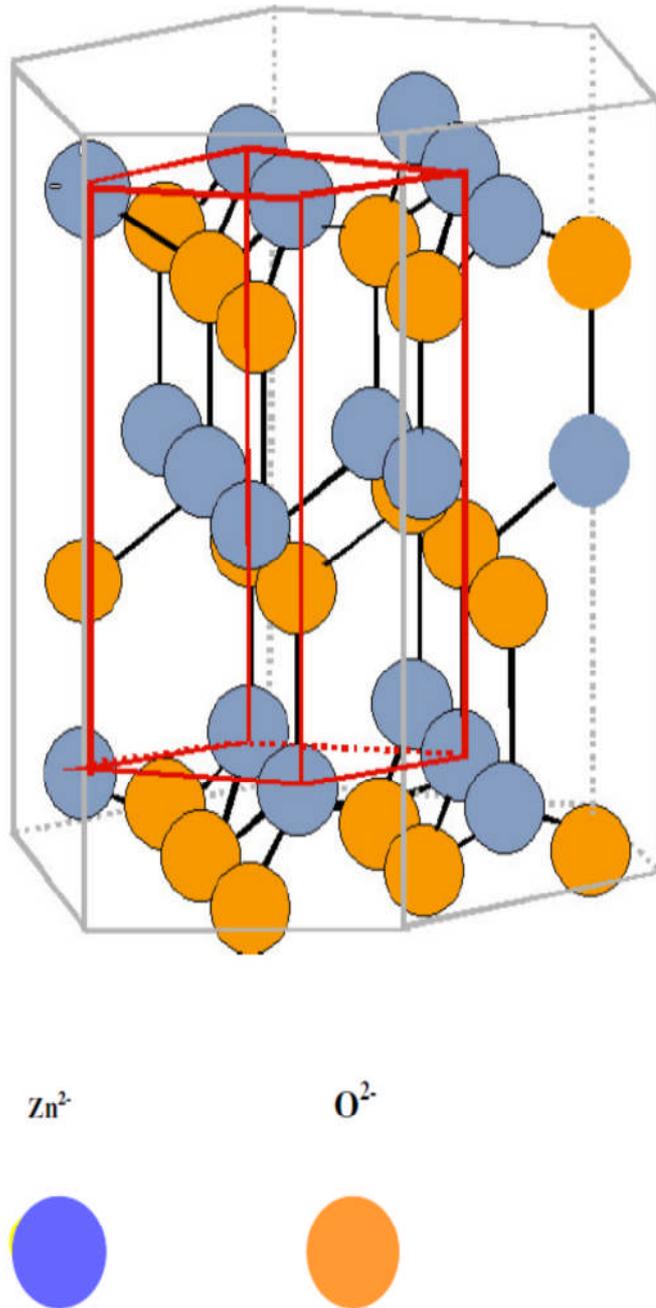


Fig. I.2: Schéma de la structure cristalline de type wurtzite de l'oxyde de zinc.

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

Tableau I.1 : Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO.

I.2 Propriétés électriques

Le ZnO est un semi conducteur à gap direct [8, 9]. La largeur de la bande interdite varie suivant le mode de préparation et le taux de dopage. Elle est située entre 3.3eV et 3.4 eV. Les propriétés électriques des cristaux de ZnO non dopés dépendent fortement de la méthode et des conditions thermodynamiques de croissance de ces derniers [10]. Le tableau suivant résume quelques propriétés électriques de ZnO : Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels [11].

Tableau I.2 : quelques propriétés électriques de ZnO [10].

Nature de la bande interdite	Directe
Largeur de la bande interdite à 300 °K	3,4±0,02
Type de conductivité	N
Masse effective des électrons	0,28m ₀
Masse effective des trous	0,6m ₀
Densité d'état dans BC	3,71.10 ¹⁸ cm ⁻³
Densité d'état dans BV	1,16.10 ¹⁹ cm ⁻³
Résistivité maximale	10 ⁶ Ω. Cm
Résistivité minimale	10 ⁻¹ Ω. Cm

I.3 Propriétés électroniques

On rappelle que les structures électroniques de bande d'oxygène et du zinc sont :



Les états 2P de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4S du zinc constituent la bande de conduction du semi conducteur ZnO. La largeur de la bande interdite pour le ZnO (différence énergétique entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence) est de 3.37 eV à la température ambiante [12,13]. Cette valeur varie avec la température. Lorsqu'on introduit des atomes étrangers, ils peuvent occuper les places de Zn, de O ou se mettre en position interstitielle (entre deux atomes du réseau). De même, sans le dopage, les atomes en excès de Zn peuvent aussi se mettre en positions interstitielles (Zn_i). Dans le réseau de ZnO, il y a aussi des places vacantes (non occupés) de l'oxygène. On appelle ces imperfections «défauts de structure ». Leurs énergies sont toujours situées dans la

Bande interdite. Le dopage ou les défauts intrinsèques jouent un rôle très important dans les caractéristiques électroniques d'un semi-conducteur. Ils peuvent modifier considérablement leurs propriétés pour obtenir des matériaux à paramètres ajustés pour les applications particulières en modifiant simplement les caractéristiques du dopant (type, nature, température, concentration, technique de dopage, etc.) [5]

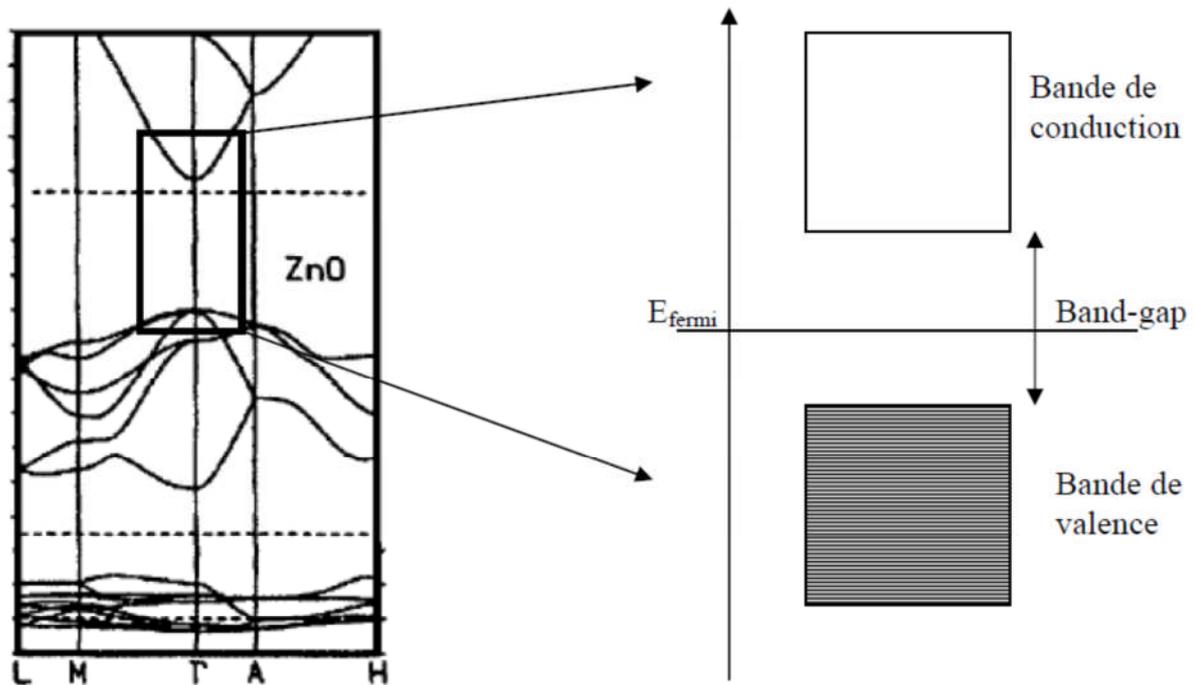


Figure I.3 : Diagramme électronique de ZnO et schéma simplifié de celui-ci.

I.4 Propriétés chimiques et catalytiques.

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...) [14]. L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [15,16]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [17], ou encore l'oxydation des phénols [18]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [19]. Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou

Capteurs avec des bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $\text{Zn}(\text{OH})_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [20].

I.5 Propriétés optiques

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau. Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau est qualifié de diélectrique. Le cas échéant, le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption inter bandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction.

Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de bande interdite, l'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [21]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,70 et 2,20 suivant les auteurs [22,23].

I.6 Propriétés piézoélectriques

Les principaux avantages de la structure wurtzite sont l'absence de centre de symétrie et la polarité des surfaces. De ce fait la surface de ZnO peut être décrite par une alternance de plans composés d'ions O^{2-} et Zn^{2+} le long de l'axe C. L'opposition des charges ioniques produit des surfaces polaires chargées positivement (0001) de Zn et négativement ($000\bar{1}$) de O. Ceci est à l'origine de la création de moment dipolaire et d'une polarisation spontanée le long de l'axe C [24]. La propriété piézoélectrique des nanocristaux de ZnO a été également étudiée pour leurs applications potentielles dans les systèmes nanoélectromécaniques. Le coefficient piézoélectrique de nanocristaux de ZnO a été mesuré par MFA (Microscope à

Force Atomique). Le coefficient piézoélectrique de la surface (0001) des nano cristaux est beaucoup plus grand que celui de la surface (0001) à l'état massif.

I.7 Dynamique du réseau cristallin:

Dans la structure cristalline wurtzite du ZnO, nous avons 4 atomes par cellule élémentaire donnant naissance à 12 modes de vibrations de réseau (phonons) et les branches résultants sont comme suite: 1 longitudinal acoustique (LA), 2 transverses acoustique (TA), 3 longitudinales-acoustic (LO) et 6 transverse optique (TO). Les branches A_1 et E_2 sont actives en Raman et en infrarouge, par ailleurs les 2 branches E_2 qui sont non-polaire sont uniquement actives en Raman. Le mode $E_2(\text{Low})$ est associé aux vibrations du sub-réseau des atomes Zn, et le mode $E_2(\text{high})$ est associé uniquement aux atomes d'oxygène.

La branche B_1 est inactive. Ces modes de vibrations sont importants pour comprendre les propriétés thermiques, optiques et électriques du cristal. Les bandes résultantes de ces modes de phonons peuvent être détecté à basses températures à partir des mesures de photoluminescence (PL) [25,26]. Les modes des phonons du ZnO on été très étudiés et modélés [27]. Le Tableau I.3 donne une liste des valeurs expérimentales des modes de phonons connus à 300°K [28].

Modes des phonons	Valeur (cm^{-1})
$E_2(\text{low})$	101
$E_2(\text{high})$	437
$TO(A_1)$	380
$LO(A_1)$	574
$TO(E_1)$	591

Tableau I.3: Principaux modes des phonons de la structure Wurtzite du ZnO à 300°K déterminés expérimentalement [28].

I.8 Applications de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques et chimiques susceptibles d'aboutir à de nombreuses applications.

I.8.1 Utilisation de ZnO en couche mince

Grâce à ses propriétés semi conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques [29]. L'oxyde de zinc en couche mince à de multiples applications, il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [30], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [31]. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont récemment été faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface ; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé [32]. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz. [33]. Nanto et al. [34] montrent que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz de type diméthylamine et triéthylamine. Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettent de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles [35, 36]. D'autres travaux montrent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés Electrochromes [37] utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen et al. [38] ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches mince de ZnO réalisées par Jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques. Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques [39]. Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité. Des travaux réalisés montrent la grande efficacité des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation cathodique pour protéger le poly-éthylène-téréphtalate (PET) [40] ou le poly-éther éther cétone (PEEK) [41] contre la photodégradation. Le polycarbonate utilisé pour le vitrage plastique des automobiles peut aussi être protégé par des couches minces de ZnO déposées par PECVD [42]. D'autres polymères, comme le polyester [43] Et le poly-éthylène-Naphthalate (PEN) [44].

Revêtus de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires.

I.8.2 Utilisation des poudres de ZnO

L'industrie de caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et au ralentissement au vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension [45]. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection des dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [46]. Enfin ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

I.9 Dopage en semi conducteur :

I.9.1 Conduction dans les semi-conducteurs :

Un semi-conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières : d'une part, la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes ; d'autre part, la bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal [47]. Ces deux bandes sont séparées par un gap, une bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure telle que, l'absorption d'un photon). La bande interdite correspond à une barrière d'énergie, dont l'ordre de grandeur est l'électron-volt. Les électrons présents dans la bande de conduction permettent la conduction du courant. La conduction du courant peut être considérée de façon tout à fait équivalente en termes de trous d'électron se déplaçant dans la bande de valence. La densité d'électrons (concentration par unité de volume) est notée n , celle des trous p . Dans un semi-conducteur intrinsèque, ou pur, il n'y a aucun atome dopant. Tous les électrons présents dans la bande de

conduction Proviennent donc de la bande de valence. Il y a donc autant d'électrons que de trous :

$n = p = n_i$; n_i est la concentration intrinsèque. Tout dopage sert à modifier cet équilibre entre les électrons et les trous, pour favoriser la conduction électrique par l'un des deux types de porteurs. On a toujours la loi d'action de masse:

$$\bar{p}\bar{n}=n_i^2$$

- ✓ le dopage de **type N**, qui consiste à produire un excès d'électrons, qui sont **négativement** chargés.
- ✓ le dopage de **type P**, qui consiste à produire une carence en électrons, donc un excès de trous, considérés comme **positivement** chargés.

I.9.2 Atomes donneurs et accepteurs :

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

- Si l'atome dopant appartient à la même colonne que l'atome qu'il remplace, ils sont isovalents (ou isoélectriques). Les électrons de valence de l'atome d'impureté remplacent exactement les électrons de l'atome initial. Les propriétés de conduction électrique du matériau ne sont pas modifiées.
- Si l'atome dopant appartient à la colonne précédente, il manque alors un électron périphérique pour rétablir l'ensemble des liaisons covalentes initiales. Il apparaît alors une carence en électron, autrement dit un trou. L'atome inséré est dit **accepteur** (d'électron), car il est capable de recevoir un électron supplémentaire, provenant de la bande de valence. C'est un dopage **P**.
- Si l'atome dopant appartient à la colonne suivante, il possède un électron supplémentaire par rapport à l'atome initial. Les liaisons covalentes initiales sont restaurées, mais un des électrons n'est pas utilisé dans ces liaisons. Il est donc sur un état libre du système. L'atome inséré est dit **donneur** (d'électron). C'est un dopage **N**. Un même atome dopant peut être à la fois donneur et accepteur : il est alors dit amphotère

I.9.3 Modification de la structure en bandes d'énergie

Le dopage provoque l'apparition de nouveaux niveaux accepteurs et donneurs d'électrons

Dans la structure de bande du matériau dopé. Ces niveaux apparaissent dans le gap, entre la bande de conduction et la bande de valence.

Lors d'un dopage N (Figure I.4), l'introduction d'atomes donneurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé juste sous la bande de conduction. Ainsi l'énergie nécessaire pour que les électrons passent dans la bande de conduction est bien plus facilement atteinte que dans un semi-conducteur intrinsèque. Lors d'un dopage P (Figure I.4) l'introduction d'atomes accepteurs d'électrons entraîne, de manière analogue, l'apparition d'un pseudo niveau situé au-dessus de la bande de valence. L'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence.

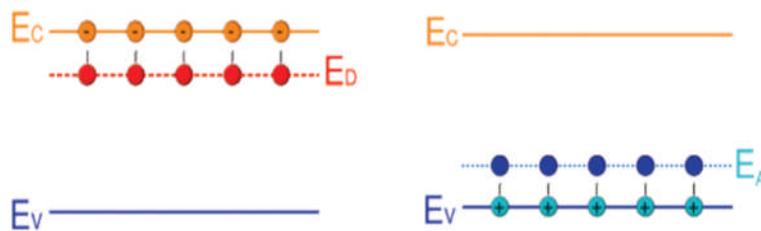


Figure I.4: Représentation du niveau énergétique de l'élément dopant (a) Dopage de type n, (b) Dopage de type p.

Références bibliographiques

- [1] Kim, S.-K., S.-Y. Jeong, and C.-R. Cho, Applied Physics Letters, 82(4): p. 562-564,2003.
- [2] Ashrafi, A.B.M.A., A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, et al. Applied Physics Letters,76(5): p. 550-552, 2000.
- [3] Bates, C.H., W.B. White, and R. Roy, Science, 137(3534): p. 993, 1962.
- [4] Jaffe, J.E., J.A. Snyder, Z. Lin, and A.C. Hess, Physical Review B, 62(3): p. 1660, 2000.
- [5] K. Mouhli, K.Taraft, "élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO:Al par le procédé sol-gel", mémoire DEA, université de Bejaia, 2010.
- [6] S. Aurore, "matériaux nano hybrides à large bande interdite : étude de synthèse, propriétés et applications", Thèse de doctorat, université de la méditerranée Aix Marseille II, 2007.
- [7] J. EL GHOUL, "élaboration et caractérisation des nanoparticules ZnO dopées Vanadium",Mémoire master, université de Tunis El MANAR ,2007.
- [8] S. Mandal, M.L.N. Goswami, K. Das, A. Dhar, S.K.Ray, " Temperature dependent photoluminescence characteristics of nanocrystalline ZnO films grown by sol-gel technique",Thin Solid Films 516, 8702–8706, 2008.
- [9] Emin Bacaksiz, Serdar Aksu, Salih Yilmaz, Mehmet Parlak, Mustafa Altunbas "Structural,optical and electrical properties of Al-doped ZnO microrods prepared by Spray pyrolysis", Thin Solid Films 518, 4076–4080, 2010.
- [10] Lekiket Hichem, "Elaboration et Caractérisation des hétérojonctions à base de couches minces de ZnO et ZnS", thèse de magister, Constantine, 2008.
- [11] Tayeb Brouri, "élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et de
- [12] Hu-Jie Jin, Min-JongSong, Choon-BaePark, "A novel phenomenon: p-Type ZnO:Al films deposited on n-Si substrate", Physica B 404 1097–1101,2009.
- [13] Y. LI, X. LIU, Y. ZOU, Y. GUO, "The growth morphology of ZnO hexangular tubes synthesized by the solvothermal method", Materials Science-Poland, Vol. 27, No. 1, 2009.
- [14] G.C. Bond,"Heterogeneous catalysis, Principale and Applications", second Edition(Oxford).
- [15] J. M. Davidson, C. H. Lawrie, and K. Sohail. Ind. Eng. Chem. Res. 34, 2981 ; 1995.
- [16] G. Gordillo, and C. Calderon, Adv. Mat. Sci & Tech, 70, 223,1997.
- [17] T.R. Rubin, J.G.Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, J. Am. Chem, 57, 2850,1953.
- [18] M.C.Markham, M.C.Hanan, S.W. Evans., J.Am.Chem.Soc, 76, 82,1954.
- [19] H.Yoshiki, K.Hashimoto, A.Fujishima, J.Elctrochem.Soc., 142, 428,1995.
- [20] Yasua Iida, AIST Today, 3, 14,2003.

Références bibliographiques

- [21] P.D. Yang, H.Q. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johoson, R. Sakally, N. Morris, J. Pham R.R.He, H.J. Choi, *Adv. Funct. Mater.* 12, 323,2002.
- [22] B.D. Yao, Y.F. Chan, N. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 81 757,2002.
- [23] S. Choopun, R. D. Vispute, W. Noch, A. Balsamo, R. P. Sharma, and T. Venkatesan, A lliadis D. C. Look, *Appl. Phys. Lett.* 75 ,3947,1999.
- [24] Z. LinWang, *materials today*, 26-33,2004.
- [25] Look, D.C., D.C. Reynolds, C.W. Litton, R.L. Jones, et al. *Applied Physics Letters*, 81(10): p. 1830-1832 ;2002.
- [26] Kang, H.S., B.D. Ahn, J.H. Kim, G.H. Kim, et al. *Applied Physics Letters*, 88(20). 2006.
- [27] Ozgur, U., Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, et al., *Journal of Applied Physics*, 98(4): p. 041301-103. 2005.
- [28] Meyer, B.K., H. Alves, D.M. Hofmann, W. Kriegseis, et al., *physica status solidi (b)*, 241(2): p. 231-260. 2004.
- [29] A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Balderesci, *Phys.Rev.*, B 50, 10715,1994.
- [30] T.J. Bukowski, K. Mccarthy, F. Mccarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski, *Intergrated Ferroelectrics*, 17, 339,1997.
- [31] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, *J.App.Phys.* 85, 2595,1999.
- [32] H. Kitaboyashi, and P.M. Smith, *IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Feq. Control*, 481 249 ;2001.
- [33] J. Muller, S. Weissenrieder, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 349, 380,1994.
- [34] H. Nanto, S. Tsubakino, T. Kawai, M. Ikeda, S. Kitagawa, M. Harara, *J. Mater. Sc* 29 ;1994.
- [35] F.M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. Ohmo, H. Koinuma, and M. Kawasaki. *J. App. Phys.*, 94, 7768 ;2003.
- [36] J.F. Guillemoles, A. Lusson, P. Cowache, S. Massaccesi, J. Vedel, D. Lincot, *Advanced Material*, 6, 379 ;1994.
- [37] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2, 418,1999.
- [38] Y. Chen, D.M. Bagnall, and T. Yao, *Mat. Sci. Eng.*, B75, 190,2000.
- [39] S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai and T. Yamamoto, *Thin Solid Films*, 451-452 212,2004.
- [40] E.M. Bachari, S. Ben Amor, G. Baud, M. Jacquet, *Mat. Sci. Eng.*, B79, 165,2001.
- [41] S. Giancaterina, S. Ben Amor, G. Baud, J.L. Gardette, M. Jacquet, C. Perrin, A.

Références bibliographiques

Rivaton, Polymer, 43, 6397,2002.

[42] H. Anma, Y. Yoshimoto, M. Tanaka, H. Takatsuka. Y. Hatanaka, Jpn. J. App. Phys. 40, 6099,2001.

[43] E. Fortunato, P. Nunes, D. Costa, D. Brida, I. Ferreira and R. Martins, Vacuum, 64 233,2002.

[44] E. Fortunato, A. Gonçalves, V. Assunção, A. Marques, H. Águas, L. Pereira, I. Ferreira R. Martins, Thin Solid Films, 442,121,2003.

[45] A.S. Perl, Am. Ceram.Soc. Bull.73, 140,1994.

[46] K. Mukae, Ceramic Bulletin,66,1329,1987.

[47] J.L. Santailier «Journée thématique INP Grenoble - Minatec ».

Chapitre II

Méthode d'élaboration de ZnO

"Rien n'est moins silencieux qu'un coup de feu qu'on préfère ignorer."

Film "La haine"

Aujourd'hui, l'enjeu scientifique et technique se situe au niveau de l'élaboration de couche mince, où la diminution en taille des particules vient en priorité. Dans ce chapitre, nous mentionnons quelques méthodes d'élaboration les plus utilisées pour obtenir des couches minces. De notre part, nous développerons dans notre étude : le procédé spray pyrolyse ultrasonique utilisé pour la préparation de la couche mince de ZnO pur et dopé avec l'étain.

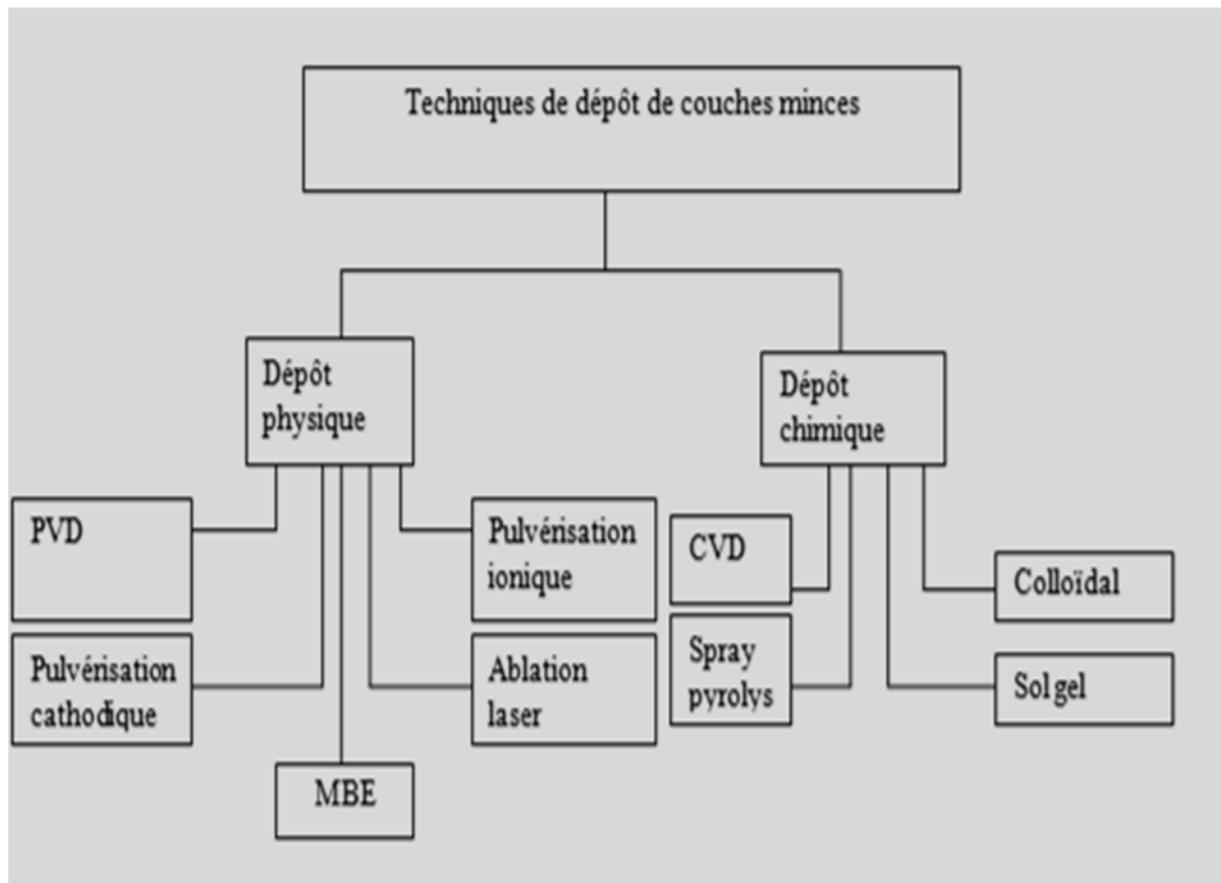


Fig. II.1: Diagramme représentant les techniques de dépôt des couches minces [1].

II.1 Méthodes physiques

II.1.1 Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Dépôts physiques en phase vapeur (PVD) présentent beaucoup d'avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Par exemple, les films obtenus par PVD sont denses et leur processus de dépôt est facile à contrôler [1]. Ils ne provoquent pas de pollution atmosphérique comme les techniques CVD. La technique PVD consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est

chauffé à haute température à l'aide d'un filament ou avec un faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien en utilisant un laser. Une fois évaporé, le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée.

II.1.2 Dépôt par pulvérisation cathodique

II.1.2.1 Pulvérisation cathodique classique

Pulvérisation cathodique consiste en l'éjection de matière suite à l'impact de particules (atomes ou ions) sur le matériau à déposer. Dans cette technique, le matériau à déposer, appelé cible, se présente sous forme de plaque circulaire ou rectangulaire, fixé par collage ou brasure à la cathode. Celle-ci est reliée à une alimentation continue ou alternative selon le type de matériau à déposer. Une anode servant aussi de porte substrat est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques millimètres [1,2]. Ci-après les étapes nécessaires au dépôt par pulvérisation cathodique d'une couche mince :

- ✓ Introduction de l'argon dans l'enceinte.
- ✓ Polarisation de la cathode (cible) par une tension continue.
- ✓ Une décharge électrique se produit et crée un plasma d'argon.
- ✓ Les ions positifs Ar^+ sont attirés du plasma par la tension négative sur la cible.
- ✓ Ils viennent bombarder la cible.
- ✓ Les électrons se déplacent vers l'anode et entraînent le plasma.
- ✓ Un champ électrique important est créé entre l'anode et la cathode (électrons et ions ont des vitesses différentes).
- ✓ Les ions positifs Ar^+ sont accélérés par ce champ vers la cathode.
- ✓ Ces ions sont rapides (100 km/s) et bombardent la cible en éjectant les atomes, les ions et les électrons.
- ✓ Les atomes éjectés viennent se déposer sur le substrat.

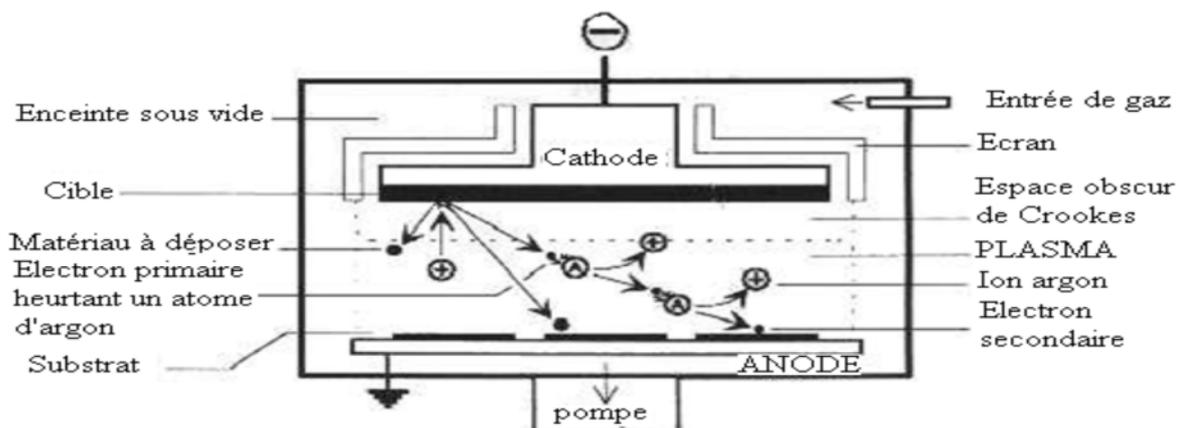


Fig. II.2 : Schéma du principe de la pulvérisation [2].

Les principaux paramètres influant sur la qualité du dépôt sont : la pression du gaz utilisé dans l'enceinte, la puissance de l'alimentation qui agit sur la vitesse de dépôt et la température du substrat.

II.1.2.2 Dépôts par pulvérisation cathodique magnétron

Une autre méthode variante de la pulvérisation cathodique est la pulvérisation cathodique magnétron. Quand on place derrière la cible des aimants de la manière présentée dans la figure (II.3), on obtient devant la cible une zone où le champ magnétique est pratiquement parallèle à la cible c'est-à-dire perpendiculaire au champ électrique. Dans cet espace, les électrons ont des trajectoires cycloïdales qui s'enroulent autour des lignes de champ magnétique. Les électrons sont donc retenus au voisinage de la cible ce qui augmente leur probabilité d'interaction avec les atomes de la phase gazeuse et favorise l'ionisation. L'augmentation de la concentration ionique se concrétise par une augmentation de la vitesse de pulvérisation donc de dépôt. De plus, il est possible de maintenir la décharge à plus faible pression, ce qui permet d'obtenir des dépôts de plus grande pureté. Le seul inconvénient de cette pulvérisation cathodique dite à "effet magnétron" est l'apparition d'une érosion non uniforme de la cible [3].

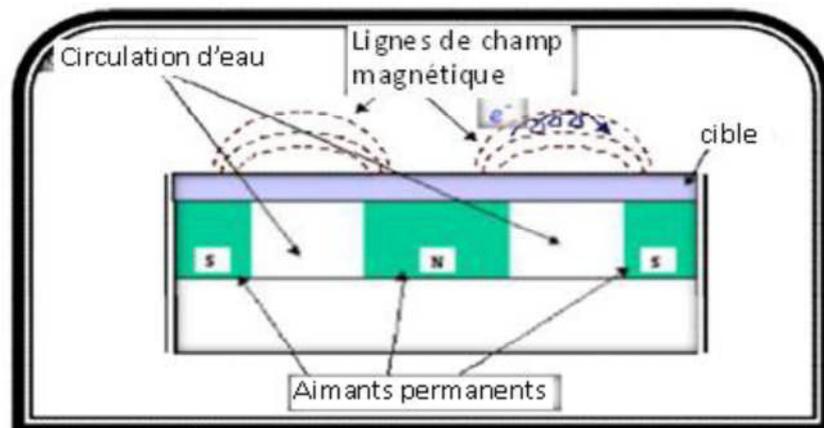


Fig. II.3 : Configuration d'une cathode magnétron [1].

II.1.2.3 Dépôts par pulvérisation cathodique à canon à électrons

La technique du canon à électron consiste à apporter suffisamment d'énergie sur un matériau à l'aide d'un faisceau d'électrons. Ces électrons sont créés par effet thermoélectrique (chauffage d'un filament). Sous l'action conjuguée d'une différence de potentiel électrique et d'un champ magnétique, la trajectoire du faisceau est focalisée sur la charge à vaporiser (cible). Les atomes pulvérisés sont déposés sur des substrats formant ainsi les couches minces

désirées. Toutefois, il est souhaitable de faire tourner les substrats en permanence afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (figure II.4) [1].

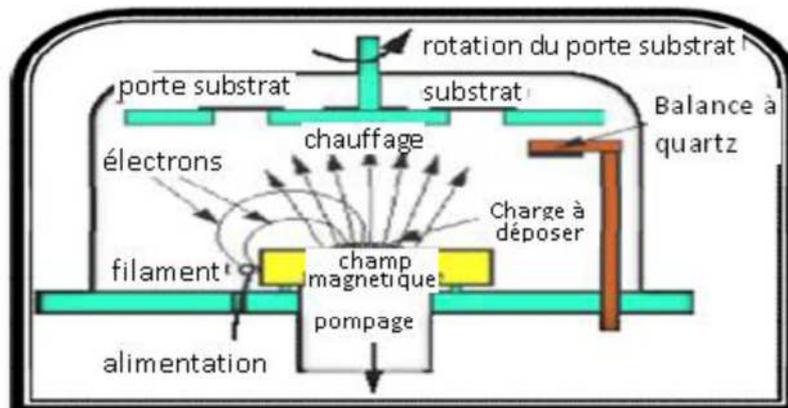


Fig. II.4: Bâti de dépôt par canon à électrons [1].

Les techniques de pulvérisation cathodique classique, magnétron et à canon à électrons, de par leurs principes, permettent d'effectuer des dépôts de couches isolantes mais aussi de couches métalliques (aluminium, tungstène, titane, chrome, etc....). Elles interviendront donc principalement pour la réalisation de couches d'interconnexion dans les dispositifs intégrés.

Les systèmes de pulvérisation cathodiques bénéficient d'une très grande popularité en milieu industriel. Ils sont moins performants que le procédé CVD au niveau du nombre de couches traitées simultanément et de la vitesse de dépôt. Étant plus simple à mettre en œuvre, elles permettent le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ordinaire et principalement les matériaux difficiles à évaporer, les métaux et les diélectriques. Cependant, certaines catégories de matériaux ne peuvent pas être pulvérisées comme les solides organiques (peu stable à cause de l'élévation de la température) et les polymères qui possèdent de très longues chaînes moléculaires.

II.1.3 Pulvérisation ionique

Le matériau d'apport est évaporé par chauffage sous vide. Le métal s'évapore puis vient se condenser sur le substrat dans un plasma de gaz neutre argon. Le plasma est obtenu en chargeant la pièce à un potentiel négatif en haute tension (figure II.5). Cette méthode permet l'évaporation du matériau dans une enceinte sous pression résiduelle (10^{-1} à 10^{-2} Torr) en introduisant de l'argon. La décharge pendant le dépôt sert à ioniser les vapeurs du matériau à déposer. Un nuage diffus se forme alors autour du substrat puis le dépôt s'effectue de façon uniforme [2]. L'avantage de cette technique est qu'elle permet d'obtenir de très faibles vitesses de dépôt et de contrôler avec précision son épaisseur. De plus, l'environnement ultra

vide minimise la contamination des couches contrairement à la pulvérisation cathodique où le film en croissance est soumis aux effets du plasma [1].

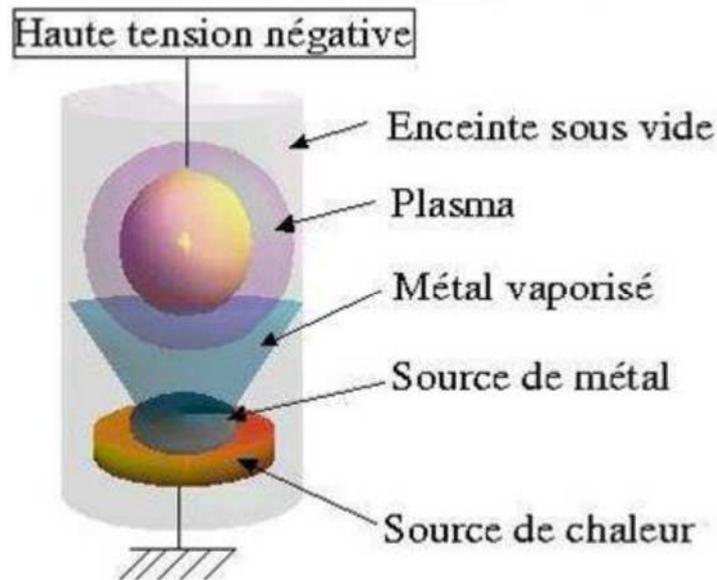


Fig. II.5 : Schéma représentatif de la pulvérisation ionique [2].

II.1.4 Ablation laser (PLD: Pulsed Laser Déposition)

II.1.4.1 Ablation laser directe

Technique consiste à bombarder une cible solide (constituée du matériau à déposer) par des impulsions lumineuses intenses générées par un laser, généralement dans le domaine de l'ultraviolet. Un faisceau laser impulsif est focalisé sur une cible massive, placée dans une enceinte ultravide. Dans certaines conditions d'interaction, une quantité de matière est éjectée de la cible, et peut être collectée sur un substrat placé en face de la cible (figure II.6). La nature et la qualité du dépôt dépendent de nombreux paramètres (énergie du laser, nature et pression du gaz résiduel dans l'enceinte, température du substrat, etc.). Dans tous les cas, il est nécessaire de contrôler le transport des espèces de la cible jusqu'au substrat [2].

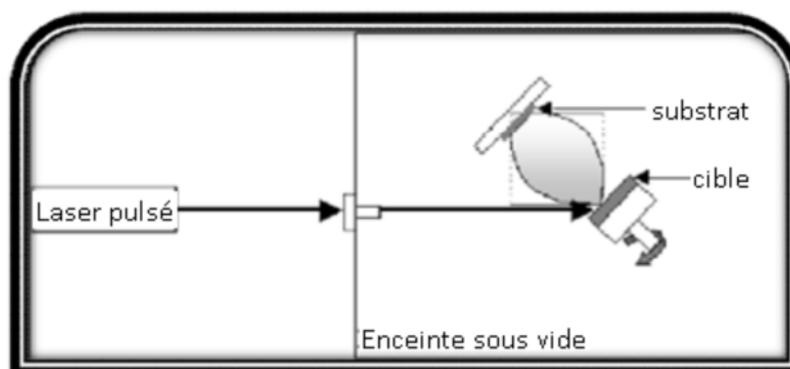


Fig. II.6 : Dispositif expérimental d'ablation laser [1].

II.1.4.2 Le dépôt par ablation laser réactive

Technique de dépôt en couches minces par ablation laser réactive consiste à vaporiser une cible d'un matériau donné, en présence d'un gaz réactif avec un faisceau laser à impulsion de forte intensité. Le plasma laser qui se forme au dessus de la cible est susceptible de réagir directement avec le milieu ambiant pour former des molécules et des espèces que l'on peut collecter sur un substrat adéquat. Le dépôt obtenu aura une composition différente de celle de la cible d'origine, qui dépendra principalement de la nature du gaz réactif susceptible de réagir avec les espèces ablatées [1].

II.1.5 Epitaxie par jet moléculaire (MBE)

L'épitaxie par jets moléculaires (ou MBE pour Molecular Beam Epitaxy) est une technique qui consiste à envoyer des molécules à la surface d'un substrat dans un vide très poussé afin d'éviter tout choc ou contamination sur le parcours. Elle permet de faire croître des échantillons nanostructures de plusieurs cm^2 à une vitesse d'environ 1nm par minute. Le principe consiste à évaporer une source sous vide (cellule de Knudsen) par chauffage (Figure II.7). Les sources d'évaporation peuvent être de nature et de dopage différents ; pour chaque élément à évaporer, il faut adapter la puissance de chauffage des cellules. Par le contrôle des cellules d'évaporation, on crée un jet de molécules en direction du substrat; on peut ainsi réaliser couche par couche des structures très complexes telles que les super réseaux, les diodes laser et les transistors à forte mobilité d'électron (HEMT). On obtient ainsi une très grande précision de croissance et des jonctions très abruptes. L'inconvénient de cette opération est qu'elle est très lente et ne concerne qu'un seul substrat à la fois. Cette technique est donc très coûteuse et ne concerne que des dispositifs à très forte valeur ajoutée. Ce système ultravide, 10^{-10} Torr, permet tous les contrôles et les caractérisations in-situ dont les principes nécessitent un vide poussé : diffraction d'électrons, spectroscopie Auger, ESCA (XPS ou UPS), diffraction des rayons X, etc... On peut ainsi, en permanence, vérifier la cristallinité du cristal en cours de croissance [4].

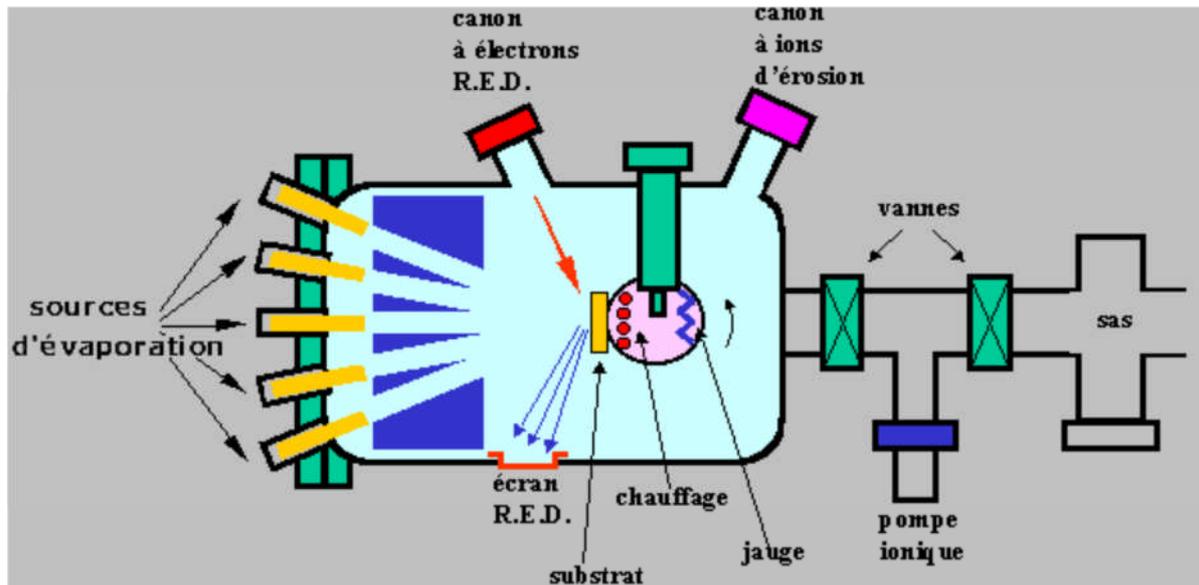


Fig. II.7 : Bâti d'épitaxie par jet moléculaire [1].

II.2 Méthodes chimiques

II.2.1 Dépôt en phase vapeur "CVD"

La méthode chimique de dépôt en phase vapeur CVD, Chemical Vapor Deposition, est parmi les plus utilisées pour l'élaboration des couches minces car elle permet le dépôt de tous les matériaux en plus c'est une technique relativement facile à mettre en œuvre. Elle est basée sur une réaction chimique entre des précurseurs vapeurs sur une surface chaude, où la température est un paramètre nécessaire pour activer la réaction chimique comprise entre 500°C et 2000°C selon les matériaux déposés, pour former un composé solide défini et des produits volatiles [5].

II.2.2 Méthode colloïdale

Dans cette technique, le dépôt est réalisé à partir d'une solution colloïdale préalablement élaborée. L'état colloïdal, ou solution colloïdale, est un état de la matière demi liquide. Il s'agit d'une dispersion de matière dans un liquide (solvant), structuré en granules nommées micelles (agrégat de molécules en solution colloïdale) de diamètre variant généralement entre 2 et 200 nm. L'obtention d'une telle solution est régie par un phénomène de solvation, ce dernier consiste à détruire les liens électrostatiques entre les atomes et les molécules du matériau à dissoudre et les remplacent par de nouveaux liens avec ses propres molécules et conduit à une nouvelle structure. En d'autres termes la solvation est une proche association entre les molécules du solvant et la molécule ou les ions du soluté. La stabilité d'une solution colloïdale résulte de l'équilibre entre les interactions attractives et les

interactions répulsives qui s'exercent sur les particules. Ces interactions dépendent notamment de la température et du pH de cette dernière.

II.2.3 Méthode sol gel

A la fin des années 70, les procédés sol gel ont été développés et largement utilisés pour produire des matériaux présentant des propriétés particulières dans le domaine optique électronique, chimique ou mécanique. Ces procédés s'effectuent dans des conditions de chimie douce à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse d'où leur originalité. Ils peuvent être utilisés dans différents domaines tels que l'élaboration de matériaux hyper poreux, la synthèse du verre, de céramique et de composés hybrides organo- métalliques. Possédant des propriétés inédites à partir de précurseurs en solution c'est dans la réalisation de dépôt en couches minces qu'ils trouvent leur principale application.

II.2.3.1 Principe de la technique sol gel

L'idée de base de cette technique qui est l'abréviation de « solution gélification » consiste à aboutir à un matériau solide à partir d'une solution liquide, par des réactions chimiques ayant lieu à température ambiante. C'est la polymérisation de précurseurs qui conduit à un réseau solide tridimensionnel stable. Le système est alors à l'état gel, une étape de séchage est ensuite nécessaire pour obtenir des couches minces de xérogel. Enfin, un traitement thermique adéquat faisant intervenir des phénomènes physiques et mécaniques, conduit à une densification des couches donnant ainsi un matériau de bonne qualité.

II.2.4 La méthode de dépôt par Spray pyrolyse ultrasonique

II.2.4.1 Principe général

« Spray pyrolyse » est le nom le plus courant donné à cette technique. Il compose de : spray et pyrolyse.

Spray : est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur.

Pyrolyse : vient de pyrolytique et indique le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés.

Le spray est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais, les revêtements en céramique et les poudres. Aux différences d'autres techniques de dépôt de films, le spray pyrolyse représente une méthode très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). Il offre une technique

extrêmement facile pour la préparation de couches minces de toute composition. Le spray pyrolyse n'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, films poreux, et pour la production de poudres. Même des dépôts multicouches peuvent être facilement préparés par cette technique. Le spray pyrolyse a été employé pour plusieurs décennies dans l'industrie du verre [6], et dans la production des piles solaires [7]. L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, réchauffeur de substrat, et un régulateur de température. La figure II.8, présente le schéma de principe de cette technique. Les atomiseurs suivants sont habituellement utilisés dans la technique de spray pyrolyse:

- Jet d'air: le liquide est exposé à un jet d'air [8],
- Ultrasonique (les fréquences ultrasoniques produisent les ondes courtes nécessaires pour l'atomisation fine [9],
- Electrostatique (le liquide est exposé à un champ électrique élevé) [10].

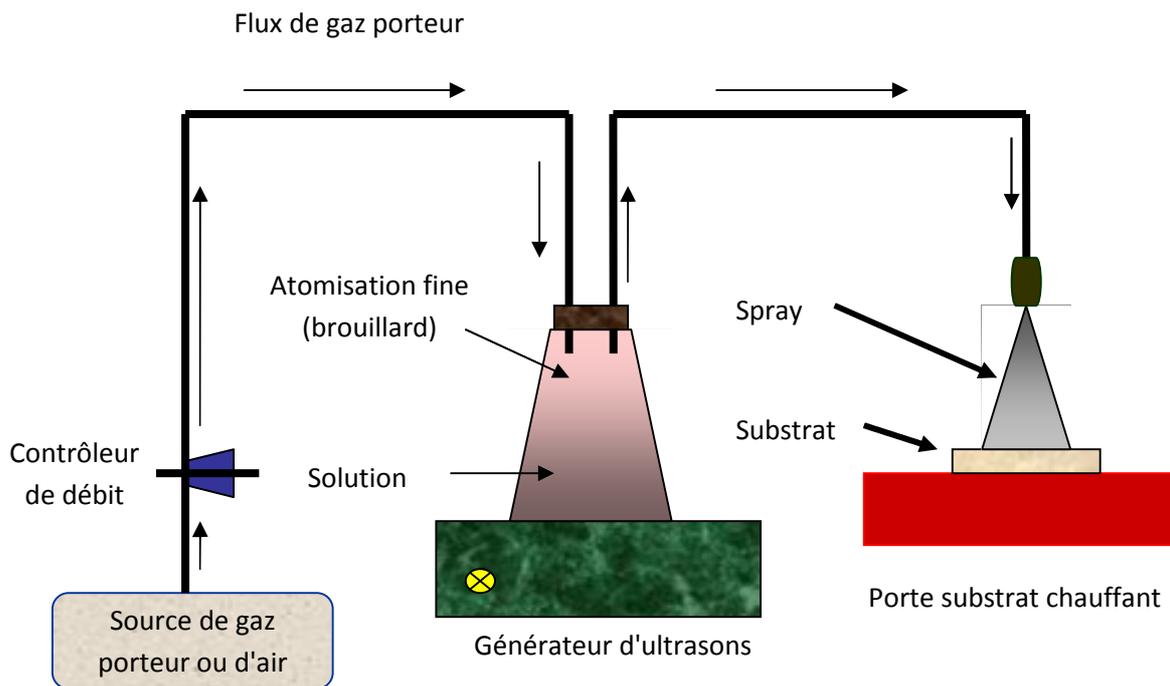


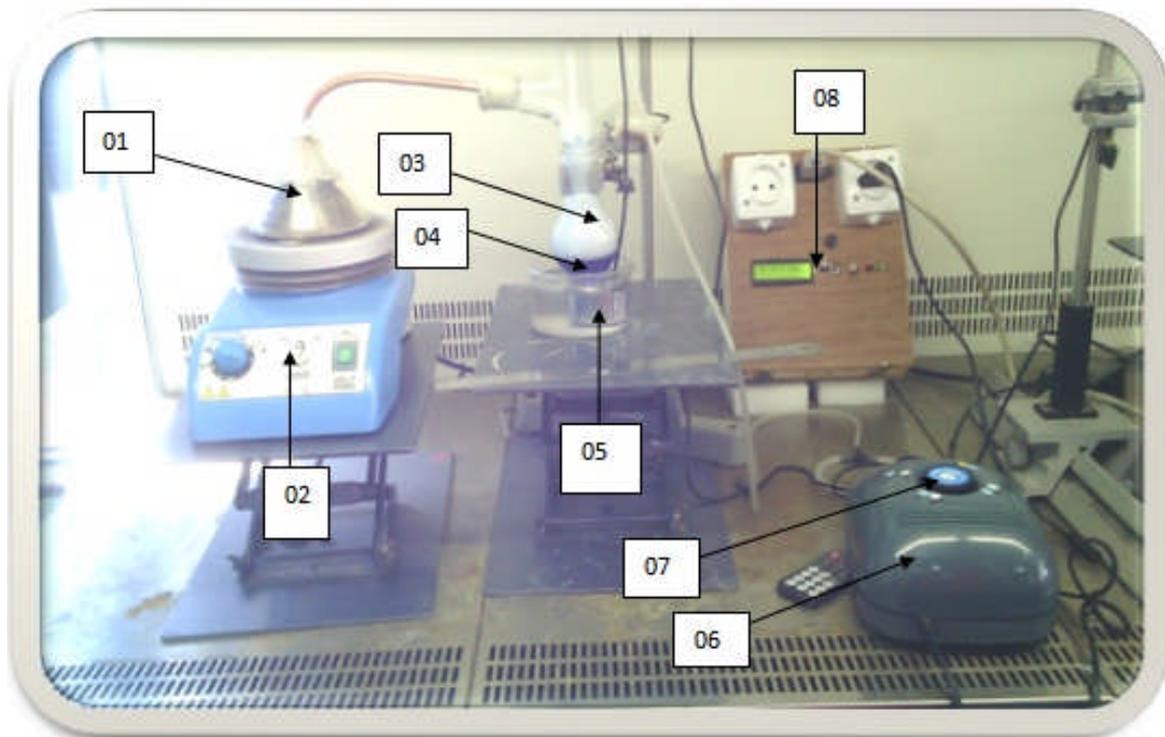
Figure .II.8: Schéma simplifié du banc de dépôt de couches minces par la technique de Spray Ultrasonique.

II.2.4.2 Pulvérisation ultrasonique des liquides

La pulvérisation ultrasonique est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (les ultrasons) pour fractionner des films liquides en une multitude de petites gouttelettes de tailles uniformes qui sortent du bec sous forme d'un jet. Les pulvérisateurs destinés à fonctionner à des fréquences relativement faibles (quelques dizaines de KHz) consistent en deux éléments piézoélectriques, générateurs de vibrations mécaniques fixés entre un support et un amplificateur d'amplitude des vibrations [11]. Les travaux expérimentaux réalisés confirment les propriétés suivantes de la pulvérisation ultrasonique des liquides:

- ✓ distribution très étroite du diamètre des gouttelettes;
- ✓ possibilité de contrôler le diamètre moyen des gouttelettes et le débit du liquide à pulvériser de manière indépendante.
- ✓ possibilité de pulvériser de très petits débits.
- ✓ grande facilité de transport des gouttelettes par un gaz porteur et modification aisée de la forme du jet des gouttelettes ainsi que de leur concentration suivant le flux de ce gaz.
- ✓ très faible consommation d'énergie.

II.2.4.3 Montage expérimental utilisé



- ✚ 01 : substrat
- ✚ 02 : plaques chauffante
- ✚ 03 : spray (brouillard)
- ✚ 04 : solution
- ✚ 05 : générateur d'ultrasons
- ✚ 06 : sources d'air
- ✚ 07 : débit mètre
- ✚ 08 : régulateurs du temps

II.2.4.4 Influence des paramètres de dépôt par spray sur les propriétés des couches minces:

II.2.4.4.1 Influence de la température du substrat:

Simultanément ou séquentiellement. Les plus importants de ces derniers sont : La génération et le transport d'aérosol, évaporation du solvant, impact de la gouttelette et sa propagation sur le substrat et la décomposition du précurseur. La température du dépôt est impliquée dans tous les processus susmentionnés, à l'exception dans la génération d'aérosol. En conséquence, la température de surface est le paramètre principal qui détermine la morphologie et les propriétés de la couche déposée. En augmentant la température, la morphologie de la couche peut changer d'une structure fissurée (cracked structure) à une structure poreuse. En effet, dans beaucoup d'études, la température de dépôt a été rapportée comme le paramètre le plus important du spray pyrolyse. Les propriétés des couches déposées peuvent être variées et par conséquent contrôlées par la variation de la température du substrat. Par exemple, les propriétés optiques et électriques des couches minces d'oxyde de zinc sont influencées par la variation de la température du substrat [12]. Les couches déposées à partir d'une solution aqueuse d'acétate de zinc à une température de substrat de 490 °C, ont présentés la plus faible résistivité électrique due à l'amélioration de leur cristallinité. Cependant les couches déposées à 420 °C ont montré la plus haute transmission (90-95%) dans le visible. Ce qui est expliqué par la diminution de l'épaisseur des couches et à l'augmentation de l'homogénéité de la structure. Mirzapur et al [13] ont étudié la variation des propriétés physiques des couches minces d'oxyde d'indium dopé au fluor en fonction de la température de dépôt, la concentration du dopant, le flux d'air et l'épaisseur du film. Ils ont trouvé que la température du substrat a une influence remarquable sur la structure des couches et que le degré de la croissance préférentielle suivant l'orientation (400) augmente avec

l'épaisseur de la couche. Des couches d'oxyde d'yttrium dopé à l'oxyde de terbium, ont été déposées par la technique de spray pyrolyse électrostatique [14]. La morphologie de surface a été modifiée en variant les paramètres de dépôt et la composition de la solution. L'augmentation de la température du substrat a conduit à un changement de la structure d'une structure dense à une structure hautement poreuse.

II.2.4.4.2 Influence de la solution du précurseur:

La solution du précurseur est la deuxième variable importante du processus de dépôt par spray. Le solvant, le type de sel, la concentration du sel, et les additifs influencent les propriétés physiques et chimiques de la solution du précurseur. Par conséquent, la structure et les propriétés d'un film déposé peuvent être modifiées en changeant la composition de la solution du précurseur. Chen et al [15] ont montré que la morphologie des couches minces peut être considérablement modifiée en ajoutant des additifs à la solution du précurseur. La structure du film TiO_2 déposé, changeait d'une structure avec fissures en une structure réticulaire sans fissures après l'introduction de l'acide acétique dans la solution du précurseur. Le changement de la morphologie a été attribué à la modification de la chimie de la solution du précurseur. Des électrodes de SnO_2 transparentes ont été déposées par spray pyrolyse en utilisant la tétra-n-butyltin (iv) comme précurseur [16]. Le rendement de dépôt et la cristallinité déposés à $340\text{ }^\circ\text{C}$ ont été améliorés en ajoutant le H_2O_2 à la solution alcoolique du précurseur. Les auteurs ont proposé deux explications par cet effet. La première explication est que le H_2O_2 se décompose facilement sur un substrat pour produire une atmosphère d'oxygène, qui favorise l'oxydation du tétra-n-butyltin et réduit les résiduels dans le film. La seconde était que H_2O_2 et la tétra-n-butyltin forment des complexes de peroxyde d'étain avec des liaisons atomiques directes entre l'étain et l'oxygène dans la solution du précurseur. La deuxième explication est plus raisonnable, parce que dans le spray pyrolyse il y a habituellement assez d'oxygène en air pour l'oxydation des sels. Des films de SnO_2 et $\text{SnO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ont été préparés en utilisant le spray pyrolyse électrostatique [17,18]. Ces films ont été employés dans les détecteurs à hydrogène de type Taguchi. La taille des grains dans ces films poreux était dans la gamme de 1 à $10\mu\text{m}$. On a observé que la taille des grains augmente avec une concentration plus élevée du précurseur dans le solvant d'éthanol. Caillaud et al [19] ont étudié l'influence du pH de la solution sur le dépôt des couches minces par spray. Ils ont trouvé que le taux de croissance dépend du pH. Le taux était seulement significatif ($3.5 \leq \text{pH} \leq 4.3$). Dans cette gamme de pH des précurseurs vaporisés sont les complexes d'acétate de

zinc. La formation des sels basiques, des composés d'adsorption, ou des précipités a ralenti la croissance au pH élevé. Au faible pH, la quantité d'acétate de zinc et le taux de croissance diminue jusqu'à ce qu'aucun dépôt ne se produise. Des couches minces de SnO₂ pour des applications de détecteurs de gaz ont été également préparées par spray pyrolyse en utilisant des solutions de précurseur l'une organique et l'autre inorganique [20]. Des couches lisses mais pas très uniformes ont été obtenues en utilisant une solution de (NH₄)₂SnCl₆ dans l'eau. D'autre part, les couches déposées à partir d'une solution de (CH₃COO)₂ SnCl₂ dans l'ethylacetate présentent un caractère uniforme mais avec des surfaces relativement rugueuses. Des propriétés électriques appropriées ont été mesurées sur les films obtenus à partir de la solution organique. La sensibilité dépend de la température de dépôt et du type de la solution du précurseur utilisé. Les meilleurs résultats ont été réalisés par le spray de la solution du précurseur organique sur un substrat chauffé à environ 300° C. Il a été aussi trouvé que les couches obtenues par spray d'une solution d'un composé hydraté présentent un taux de dépôt et une résistivité meilleure par comparaison à celles obtenues par spray d'une solution d'un composé non hydraté [21]. Cette différence a été expliquée par le fait que les gouttelettes venant d'un composé hydraté nécessitent plus d'énergie thermique pour qu'elles se décomposent et forment ainsi le matériau en question. Par conséquent les auteurs ont conclu que la présence des molécules d'eau influe sur la cinétique de la réaction. Kim et al [22], ont étudié l'influence des additifs sur les propriétés des films de MgO déposés par spray pyrolyse électrostatique. Un grand nombre de particules séparées ont été observées sur la surface des films de MgO quand le tétrahydrofurane pur (THF) a été employé comme solvant. Cependant, des films MgO lisses sans particules ont été déposés en ajoutant l'alcool butylique ou l'alcool d'octyl au THF. Les auteurs proposent que les alcools empêchent efficacement la nucléation du MgO résultant de la vaporisation des gouttelettes.

II.3 Préparation de nos échantillons

Dans ce travail, nous avons essayé préparer les couches minces à base d'oxyde de zinc dopé à l'étain déposé par la technique spray pyrolyse ultrasonique.

II.3.1 Substrats utilisés:

Nos échantillons ont été déposés sur deux genres de substrats différents, le verre et le silicium poli une face (100).

- ✓ Les substrats de verre ont été utilisés pour les caractérisations optique, spectroscopie Raman et la diffraction des rayons X et les mesures électriques. Le choix du verre comme substrat de dépôt a été adopté en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ($\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, pour leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible et aussi pour des raisons économiques.
- ✓ Les substrats de silicium ont été utilisés pour les caractérisations en spectroscopie infrarouge, XRD et la spectroscopie de diffusion Raman.

La qualité des couches déposées dépend de l'état de surface et de la propriété du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante par conséquent il faut éliminer toute trace de poussière et de graisse et s'assurer que la surface du substrat ne comporte pas de défauts (planéité, rayures). Ces conditions sont indispensables pour avoir une bonne adhérence et uniformité du dépôt sur le substrat.

Les substrats sont nettoyés par bains d'ultrason, selon les étapes suivantes:

- Nettoyage pendant 15 minutes dans un bain de trichloréthylène (rinçage à l'eau distillée 5 minutes).
- Nettoyage pendant 15 minutes dans un bain d'acétone (rinçage à l'eau distillé 5 minutes).
- Nettoyage pendant 15 minutes dans un bain d'éthanol (rinçage à l'eau distillée 5 minutes).
- Séchage avec du papier Joseph.

II.4 Préparation de la solution:

Les précurseurs (par exemple, acétates, nitrate ou chlorures de métaux ...etc.) sont dissous dans le méthanol selon le rapport molaire désiré.

Dans ce travail, nous avons utilisé l'acétate de zinc ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), comme matériau source que nous avons dissous dans du méthanol avec une concentration de (0.3mol/l).

Pour le dopant : Nous avons utilisé le chlorure d'étain (II) dihydraté, (SnCl₂·2H₂O).

II.4.1 Acétate de zinc:



Fig. II.9 : L'acétate de zinc [23].

II.4.1.1 Propriétés physiques

Apparence : Solide cristallin, blanc à odeur d'acide acétique

La formule moléculaire : Zn (C₂H₃O₂)₂ · 2H₂O

Formule Wt. 219.50

État physique : Solide

Masse moléculaire : 209,38 (g/mole)

Densité : 1,735 g/ml à 20°C

Point de fusion : 237°C

II.4.2 Le dopage :

$$D = \frac{n_d}{n_s} = \frac{\frac{m_d}{M_d}}{\frac{m_s}{M_s}}$$

$$m_d = \frac{D \cdot m_s \cdot M_d}{M_s}$$

$$C_s = m_s / M_s \cdot V_s \rightarrow m_s = C_s V_s M_s$$

Dans ce travail on à prendre :

$$V_s = 50 \text{ ml} = 0.05 \text{ l.}$$

La masse molaire de la solution et de dopant connue respectivement comme suite :

$$M_s (\text{Acétate de zinc}) = 219.5 \text{ g/mol}$$

$$M_d (\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 225.63 \text{ g/mol}$$

Donc on peut calculer la masse de la solution

$$AN: m_s = 0.3 \cdot 0.05 \cdot 219.5 = 3.292 \text{ g}$$

Et aussi on peut calculer la masse de dopant pour différent pourcentage qui représente dans le tableau II.1

D%	1	3	5	7	9
D	0.01	0.03	0.05	0.07	0.09
$m_d(\text{g})$	0.03362	0.10086	0.16809	0.23533	0.30257

II.4.3 Réactions chimiques sur le substrat :

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (250-360°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents. La décomposition thermique d'un composé volatil qui est dans notre cas l'acétate de zinc dihydrate produisant le ZnO, se fait selon la réaction suivante :

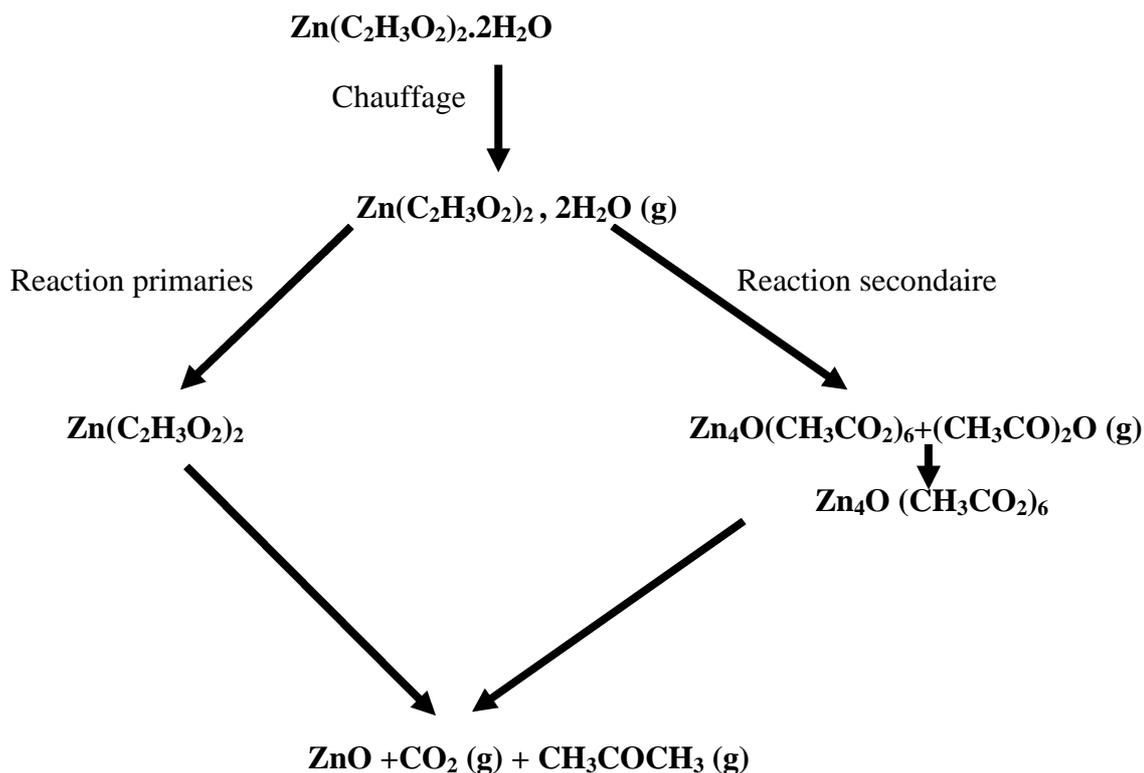


Fig. II.10 : La réaction de décomposition d'acétate de zinc [24].

II.4.4 Conditions expérimentales:

Les conditions expérimentales d'élaboration des couches minces de ZnO dopés à l'étain sont représentées sur le tableau II.2.

Echantillons (ZnO : Sn)	T°dépôt(C°)	Concentration (mol/l)	Dopage (at%)	Temps de dépôt minutes
1	350	0.3	0	6
2			1	
3			3	
4			5	
5			7	
6			9	

Références bibliographiques

- [1] Benelmadjat Hannane, "élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs", thèse magister, Constantine ,2007.
- [2]<http://www.ecampus.uvsq.fr/claroline/backends/download.php?url=L0NvdXJzX1RFQ0hOSVFVVRVNfREVfREVQT1QucGRm&cidReset=true&cidReq=MATEC>
- [3] Abdellah Moustaghfir, "Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc;Application à la photoprotection du polycarbonate", thèse de doctorat, université Blaise Pascal,2004.
- [4] <http://www.microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/ch4c.htm>
- [5] H. J. Mathieu, E. Bergmann, R. Gras, *Traité des matériaux 4. Analyse et Technologie des surfaces*, Presses polytechniques et universitaires romandes. Lausanne, 1ère édition ;2003.
- [6] J.M.Mochel , US Patent 2, 564 p.707 ;1951.
- [7] J.E.Hill and R.R. Chamberlin, US Patent 3, 143 p84 ;1964.
- [8] A.R.Belkenende, A. Bogaerts, J.J. Scholtz, et al, *Philips Journal of Research*, 50 (3-4) p365 ;1996.
- [9] S.P.S.Arya and H.E. Hitermman, *Thin solid film* 193(1-2) (1990) p841.
- [10] C.H. Chen, E.M. Kleder et al, *J. Mater. Chem*, 6(5) p765 ;1996.
- [11] G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université, Montpellier II, France ;2002.
- [12] H.H. Afify, S.A. Nasser and S.E. Demian, *J.Mater.Sci: Materials in Electronics*, 2(3) p152 ;1991.
- [13] S. Mirzapur, S.M. Rozati, M.G. Takwale, B.R. Marathe, and V.G. Bhide, *J.Mater.Sci.*, 29(3) p700 ;1994.
- [14] N.H.J. Stelzer and J. Schounman, *J. Mater. Synth. Process.*, 4(6) p 429 ;1996.
- [15] C.H. Chen, E.M. Kleder and J. . Schounman, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 p1439 ;1998.
- [16] M. Okuya, S. Kaneko, K. Hiroshima, I.Yagi et al, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 p2099 ;2001.

Références bibliographiques

- [17] H.Gourari, M. Lumbreas, R. Van Landschoot and J. Schounman, *Sensors and Actuators B*, 47(1-3) p189 ;1998.
- [18] H.Gourari, M. Lumbreas, R. Van Landschoot and J. Schounman, *Sensors and Actuators B*, 58(1-3) p365 ;1999.
- [19] F. Caillaud, A. Smith, and J.F. Baumard, *J. American. Ceram. Soc*, 76(4) p998 ;1993.
- [20] H. Pink, L. Treitinger, and L. Vite, *Jpn. J. Appl. Phys*, 19(3p513.) ;1980.
- [21] V. Vasu and A. Subrahmanyam, *Thin Solid Films*, 193(1-2) p973 ; 1990.
- [22] S.Kim, K.H.Choi, J.H.Eun, H.J.Kim and C.S. Hwang , *Thin Solid Films*, 377 p694. 2000.
- [23] img.en.china.cn/0/0.235.1417,360,360,37339a
- [24]L.Herissi, Thèse de Magister, Université Larbi ben M'Hidi de Oum el Bouaghi.

Chapitre III

Les techniques de caractérisation de ZnO

"Les mots morts, les nombres austères

Laisaient mes espoirs engourdis."

Charles Cros

III.1 Les différentes classes de techniques de caractérisation :

Elles sont classées en quatre sections

III.1.1 Les techniques de caractérisation chimique :

Qui permettent d'identifier la nature chimique des éléments présents dans un échantillon et pour certaines de déterminer l'environnement chimique d'un élément présent dans l'échantillon (type de liaison chimique). Ce sont les techniques basées sur l'excitation par des électrons (spectrométrie des rayons X et spectrométrie d'électrons Auger), sur l'excitation par des photons (fluorescence X, spectrométrie des photoélectrons, absorption atomique, spectrométrie infrarouge, spectrométrie Raman), sur l'excitation par des ions (spectrométrie de masse, spectrométrie de masse des ions secondaires, rétrodiffusion Rutherford, analyse par réaction nucléaire), sur l'excitation par des neutrons (analyse par activation neutronique). Elles permettent de faire également des mesures quantitatives.

III.1.2 Les techniques de caractérisation morphologique :

Qui servent à visualiser un échantillon et par extension à mesurer ses dimensions. Exemples: la microscopie sous toutes ses formes (microscopie optique, microscopie électronique, microscopie en champ proche, profilométrie,...)

III.1.3 Les techniques de caractérisation structurale :

Qui mettent en évidence l'agencement des atomes dans un matériau. Ce sont les techniques basées sur : l'excitation par des électrons (diffraction par des électrons de basse énergie (LEED)) microscopie électronique à transmission), par des photons X ou visibles (méthode de Laue méthode de Debye-Scherrer, rétrodiffusion Rutherford en condition de canalisation). On peut également citer les techniques basées sur les effets de la température telles que l'analyse thermique différentielle ou la calorimétrie différentielle à balayage.

III.1.4 Les techniques de caractérisation fonctionnelle :

Qui permettent de mesurer la réponse d'un composant élémentaire à une sollicitation extérieure. Ce sont les caractérisations électriques (mesures de courant, de tension, de capacité, de niveaux profonds dans un semi- conducteur DLTS, d'autres types de mesures) et les caractérisations optiques (ellipsométrie, spectrométrie infrarouge, spectrométrie UV-visible). [1]

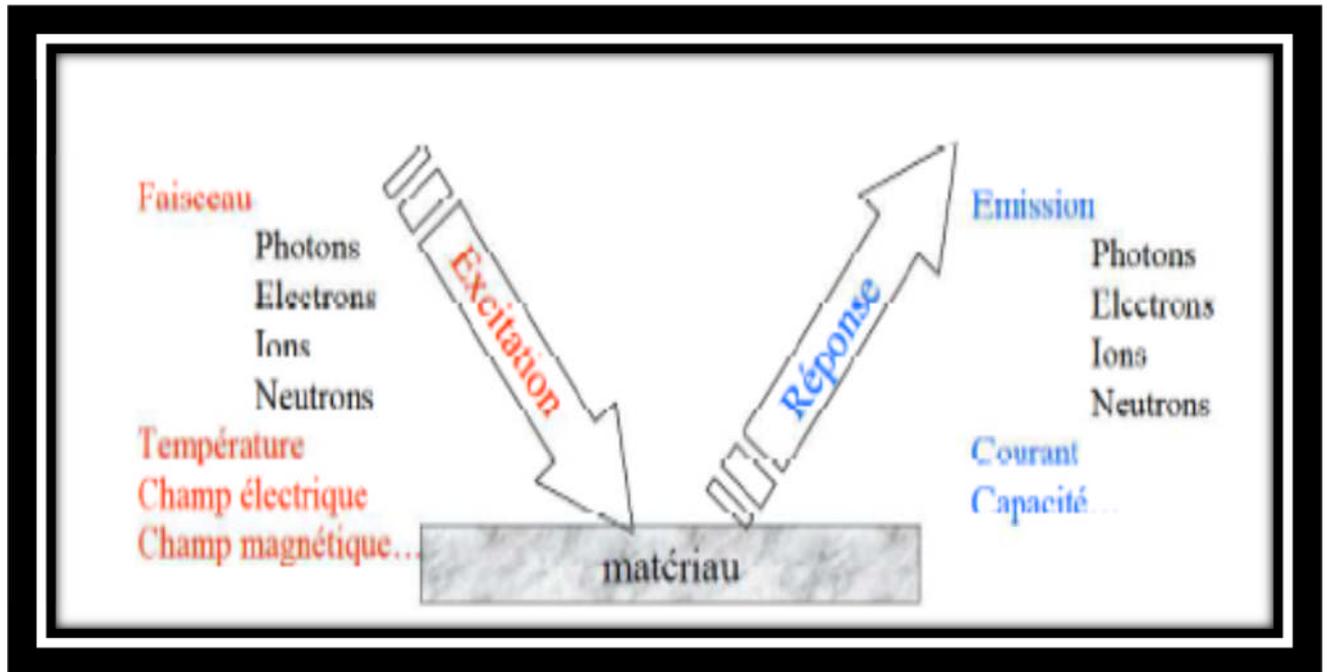


Figure III.1 : Description générale des techniques de caractérisation

III.2 Profilométrie

La profilométrie est une technique simple qui permet d'obtenir assez rapidement l'épaisseur des couches, même pour des épaisseurs de quelques nanomètres. Le principe de la profilométrie est simple. Un cylindre métallique dont l'extrémité est formée d'un cône ou d'un pyramidion de diamant est amené à la surface d'un échantillon. L'altitude 0 est alors relevée. Alors, l'échantillon posé sur un plateau motorisé, se déplace. La pointe diamant qui reste toujours en contact avec la surface de l'échantillon oscille en fonction de la topologie de la couche. La figure III.2 représente le schéma de principe d'une mesure d'épaisseur. On a réalisé une marche sur la surface de l'échantillon, avant la mesure, qui permet à la pointe diamant de toucher le substrat. La hauteur de la marche est égale donc à l'épaisseur de la couche.

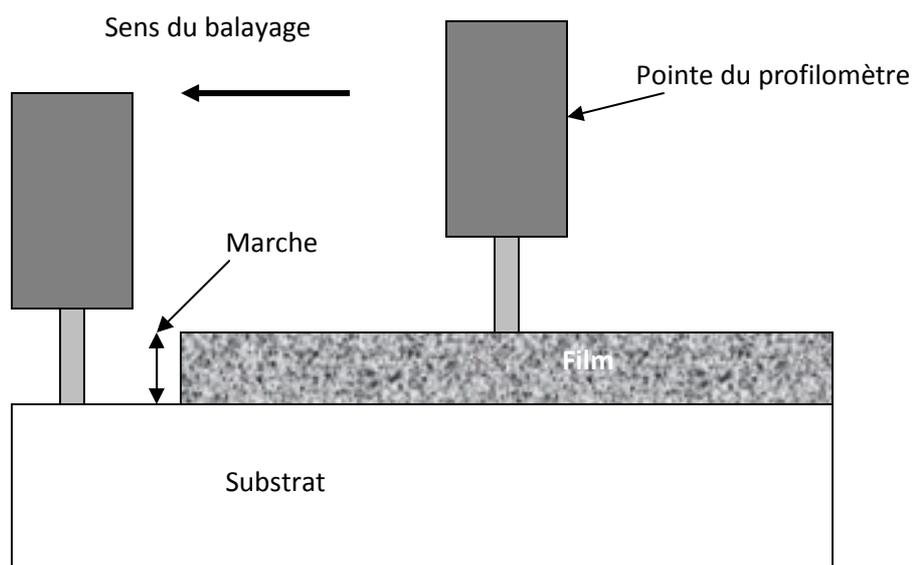


Figure III.2 : Schéma d'une mesure d'épaisseur.

III.3 Spectroscopie Infrarouge :

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les atomes et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation structurale des matériaux analysés.

Sous l'effet d'analyse du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé vont vibrer à des fréquences caractéristiques de chaque groupement moléculaire.

Cette méthode d'analyse vibrationnelle est non destructrice, qualitative et peut être quantitative. Les spectrophotomètres mesurent les modes de vibrations en nombres d'onde (en cm^{-1}) et l'atténuation de l'énergie de la radiation que l'échantillon absorbe, permettant une identification des groupements chimiques et une évaluation de leur concentration.

III.3.1 Traitement des spectres infrarouge :

Les mesures d'absorption infrarouge ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier : Bruker Vector 33 sur une gamme de nombre d'onde comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} (voir le schéma de principe sur la figure III.3).

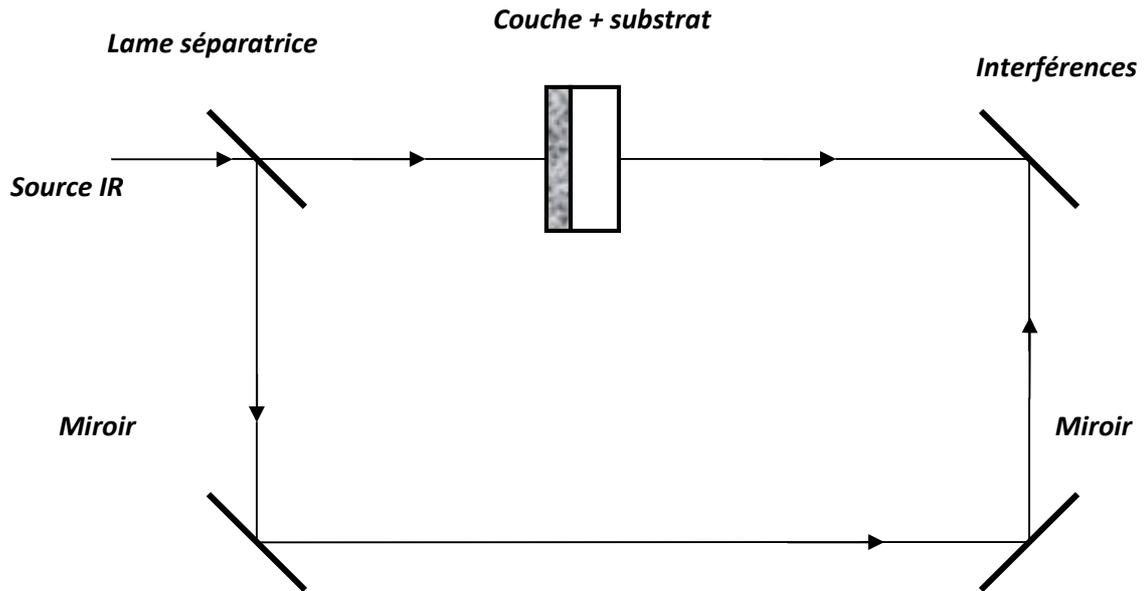


Figure III.3 : Schéma de principe du dispositif expérimental de la spectroscopie infrarouge.

Dans le cas des faibles absorptions, la transmission mesurée s'écrit sous la forme d'un produit d'un terme représentant l'absorption de la couche par un terme (T_0) :

$$T_{mes} = T_0 e^{-\alpha d}$$

Où T_0 est de la forme :

$$T_0 = \frac{1}{A + B \cos\left(\frac{4\pi n d}{\lambda}\right)} ; \text{correspondant à } \alpha = 0$$

Et où A et B représentent respectivement la valeur moyenne et l'amplitude des oscillations et ne dépendent que des indices du substrat et de la couche. Ces oscillations sont dues à des franges d'interférences résultant des réflexions internes multiples à l'intérieur du substrat, mais également des réflexions à l'interface substrat/film. Du spectre de transmission infrarouge de la couche (voir un exemple sur la figure III.4), on peut donc extraire le coefficient d'absorption α :

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right), \text{ d étant l'épaisseur de la couche,}$$

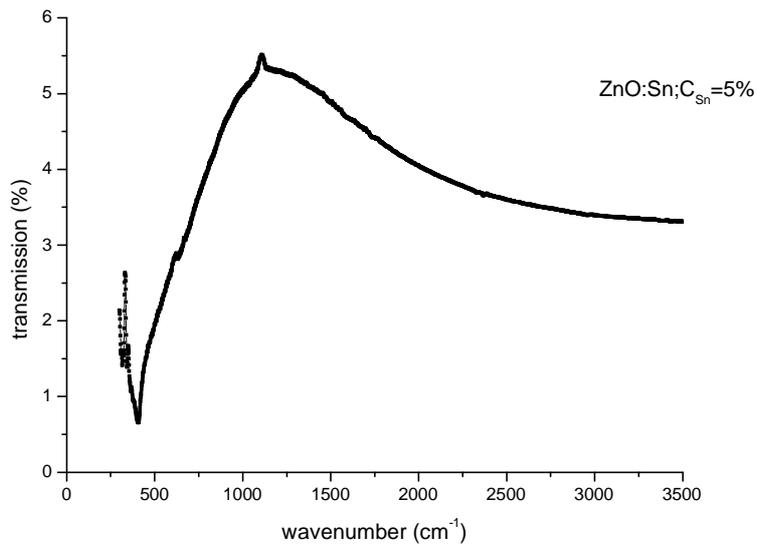


Figure III.4: Spectre typique de transmission infrarouge mesuré sur un de nos échantillons.

Le calcul du coefficient d'absorption α passe d'abord par la détermination de T_0 . La détermination de T_0 est très importante pour le calcul de α , car on peut faire des erreurs allant jusqu'à 30 % sur la valeur de α si T_0 n'est pas correctement déterminé [2]. Pour cela on repère sur le spectre une zone d'absorption. On sélectionne autour de cette zone les parties du spectre, ne correspondant à aucune absorption. Un ajustement mathématique se fait en utilisant le développement limité au troisième ordre de la fonction

$$T_0 = A_1 + A_2x + A_3x^2 + A_4x^3.$$

Une fois T_0 obtenue, appelée aussi ligne de base, on calcule alors le spectre d'absorption infrarouge.

III.4 Spectroscopie Raman :

III.4.1 Généralités :

L'effet Raman fut découvert simultanément en 1928 [3], par Raman et Krishnan lors de l'étude de la diffusion de la lumière par les liquides et par Landsberg [4] et Mandelstam [5] dans des travaux sur les solides. Raman en fut récompensé par le prix Nobel en 1930.



Sir Chandrasekhra Venkata RAMAN (1888-1970).

Cet effet consiste en l'existence d'un spectre décalé en fréquence dans la lumière diffusée par un échantillon soumis à une illumination monochromatique. Ce spectre de très faible intensité est difficile à observer à côté de la lumière diffusée sans changement de fréquence. Il est caractéristique de l'échantillon étudié et est lié aux vibrations des édifices atomiques constituant l'échantillon observé. La spectroscopie Raman constitue donc, avec la spectroscopie infrarouge une des branches de la spectroscopie de vibration. Le développement pendant les années 1940 et 1950 de spectromètres infrarouge industriels, d'emploi facile et bien adaptés aux besoins analytiques, sonna le déclin des techniques Raman.

Les choses en étaient là vers 1960 lorsque l'apparition et le développement spectaculaire des sources de lumière laser apportèrent enfin l'outil idéalement adapté à l'excitation monochromatique qu'attendaient les rares partisans du Raman. Le laser fut le germe d'une véritable révolution des techniques de spectrométrie Raman qui s'est poursuivie Et amplifiée par l'apport de multiples technologies et qui s'est traduite par la mise au point de spectromètres de hautes performances donnant accès à un vaste champ d'applications.

La spectroscopie Raman est une technique optique non destructive qui se satisfait d'échantillons de très petite taille et qui en outre peut être utilisée à distance par l'intermédiaire de fibres optiques. Par ailleurs, la gamme actuelle des rayonnements d'excitation permet le plus souvent de s'affranchir du problème de la fluorescence et il est possible de travailler sans préparation particulière de l'échantillon.

Cette technique est donc susceptible d'applications nombreuses, même dans des milieux peu accessibles (haute pression, température extrême, environnement toxique ou radioactif).

III.4.2 Effet Raman :

Lorsque la fréquence de l'onde électromagnétique est loin de toute fréquence de vibration moléculaire, c'est le phénomène de diffusion, lié à la polarisabilité moléculaire, qui est prépondérant. Cette polarisabilité exprime la faculté du nuage électronique à acquérir un moment dipolaire électrique induit \bar{P} sous l'effet du champ électrique \bar{E} , qui s'écrit sous la forme :

$$\bar{P} = \bar{\alpha} \bar{E}$$

Où $\bar{\alpha}$ est un tenseur de rang 2, représenté par une matrice d'ordre 3, symétrique:

$$\bar{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{xy} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{xz} & \alpha_{yz} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

Si le champ \bar{E} oscille à la fréquence ν :

$$\bar{E} = \bar{E}_0 \cos(2\pi\nu t)$$

Et si la molécule vibre à la fréquence ν_v et que cette vibration de coordonnée normale Q fasse intervenir une variation d'un élément α_{ij} du tenseur $\bar{\alpha}$, nous pouvons écrire au 1^{er} ordre :

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q$$

Avec $Q = Q_0 \cos(2\pi\nu_v t)$

L'expression du champ électrique diffusé E_{diff} , proportionnel à P , comporte donc, outre un terme en $\cos(2\pi\nu t)$ qui correspond à une diffusion sans changement de fréquence et

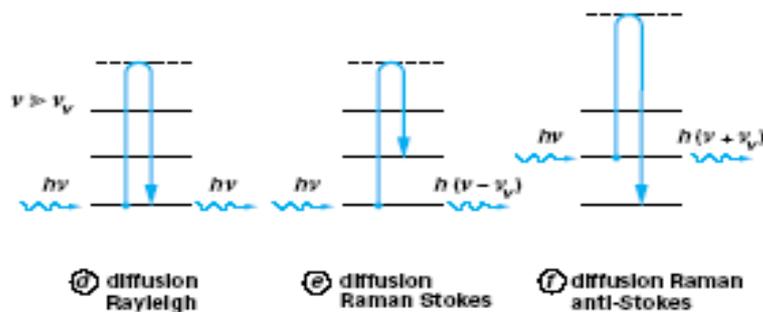
Que l'on appelle **diffusion Rayleigh** ou diffusion élastique, un produit de deux fonctions sinusoïdales de fréquences différentes qui peut s'écrire sous forme d'une somme de deux termes :

$$E_{diff} \approx P = (\alpha_{ij})_0 E_0 \cos(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 [\cos 2\pi(\nu + \nu_v)t + \cos 2\pi(\nu - \nu_v)t]$$

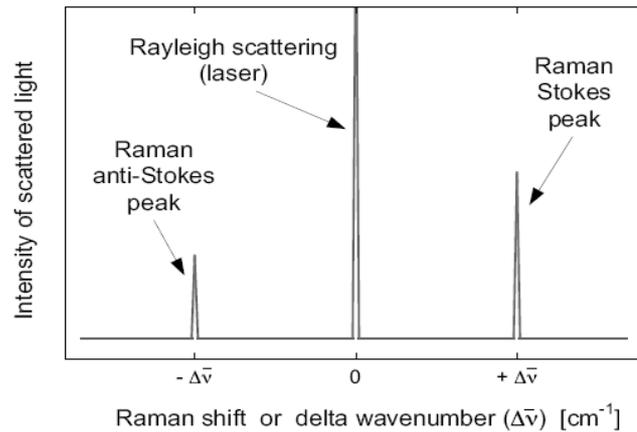
Ces deux termes indiquent un rayonnement diffusé inélastiquement aux fréquences $\nu + \nu_v$ et $\nu - \nu_v$. C'est cette diffusion que l'on appelle diffusion ou effet Raman respectivement anti-Stokes ou Stokes. Ce phénomène n'aura lieu que si la dérivée $\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0$ est non nulle, c'est-à-dire uniquement pour les mouvements donnant lieu à une variation de la polarisabilité de la molécule.

III.4.3 En résumé :

L'effet Raman repose sur l'interaction d'une onde électromagnétique monochromatique de fréquence ν_0 (laser) avec la matière (mouvement de vibration ou de rotation de molécules ou d'atomes dans un cristal). Les photons incidents interagissent avec le matériau à étudier. La majeure partie du faisceau incident est diffusée élastiquement sans changement d'énergie (diffusion Rayleigh), mais une très petite partie des photons du faisceau (typiquement 10^{-6} environ) est diffusée inélastiquement (diffusion Raman). La différence entre l'énergie avant et après interaction correspond à l'énergie de vibration (faisant intervenir un phonon). Selon le cas où le phonon est émis ou absorbé, les photons diffusés ont alors une fréquence $\nu_0 - \Delta\nu$ (raie Stokes) ou $\nu_0 + \Delta\nu$ (raie anti-Stokes), figure III.5 :



(a)



(b)

Figure III.5: Description schématique et simplifiée de l'effet Raman ;(a) interaction entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle, (b) absorption de phonons (anti-Stokes), émission de phonons (Stokes), Raman (inélastique) bande de diffusion autour de la ligne de diffusion Rayleigh (élastique) ($\Delta\nu = \nu - \nu_V$).

D'un point de vue expérimental, le laser est une source de lumière d'excitation qui est idéale pour la spectroscopie Raman. Par ailleurs, le laser est une radiation monochromatique à une fréquence très stable afin de détecter la diffusion inélastique de la lumière. La position de la bande 'Raman' est indépendante de la longueur d'onde utilisée (exception faite pour la diffusion Raman résonante), tous les types de laser dont l'émission est autour de 400-800 nm peuvent être utilisés [6].

III.4.4 Le spectre Raman :

Le spectre Raman est une représentation du déplacement de l'intensité ou bien la diffusion Raman est présentée comme une fonction du déplacement Raman exprimé par le déplacement du nombre d'onde (cm^{-1}). Le nombre d'onde, qui est inversement proportionnel à la longueur d'onde (λ), est pris comme unité de mesure pour le spectre Raman, puisqu'il est directement proportionnel à la fréquence de vibration.

Un phonon dans le silicium cristallin à la température ambiante a une fréquence typique de l'ordre de $\nu \approx 1.5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ [7]. Généralement les valeurs des fréquences sont divisées par la vitesse de la lumière dans le vide (c) exprimée en $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$. La quantité résultante est un nombre d'onde absolu (en unités de cm^{-1}), qui est défini par :

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

Le déplacement Raman ($\Delta\bar{\nu}$) correspondant à l'axe des x du spectre Raman est calculé

comme suit :

$$\Delta\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \bar{\nu}_{laser} - \bar{\nu}_{Raman} = \frac{10^7}{\lambda_{laser}(\text{nm})} - \frac{10^7}{\lambda_{Raman}(\text{nm})}$$

Où $\bar{\nu}_{Raman}$, correspond à la lumière diffusée qui est déterminé par le spectromètre Raman et $\bar{\nu}_{laser}$ est une constante connue et fixée ($\bar{\nu}_{laser} \approx 19450 \text{ cm}^{-1}$ pour la ligne 514 nm du laser Ar et $\bar{\nu}_{laser} \approx 15800 \text{ cm}^{-1}$ pour la ligne 633 nm du laser HeNe). La position de la bande dans le spectre Raman (qui est $\Delta\bar{\nu}$ et non pas $\bar{\nu}_{Raman}$) est cependant indépendante de l'excitation de la longueur d'onde utilisée.

III.4.4.1 Cas de l'oxyde de zinc ZnO:

L'oxyde de zinc ZnO appartient au groupe d'espace C_{6v}^4 . Les phonons optique au point Γ de la zone de Brillouin suivent la représentation irréductible [8]:

$$\Gamma_{opt} = 1A_1 + 2B_1 + 1E_1 + 2E_2$$

Où les modes A_1 et E_2 sont polaires et se décomposent en modes transverse optique (TO) et longitudinale optique (LO). Ces deux modes sont actifs en spectroscopie Raman et infrarouge. Les modes non polaires E_2 sont actifs en spectroscopie Raman qui se caractérise par deux fréquences E_2 (high) associé aux anions d'oxygène et E_2 (low) caractéristique des cations de Zn dans la matrice. Les modes B_1 ne sont pas actifs en Raman [9,10]. La figure III.6 représente un spectre typique d'un de nos échantillons de ZnO pur et celui du substrat de verre.

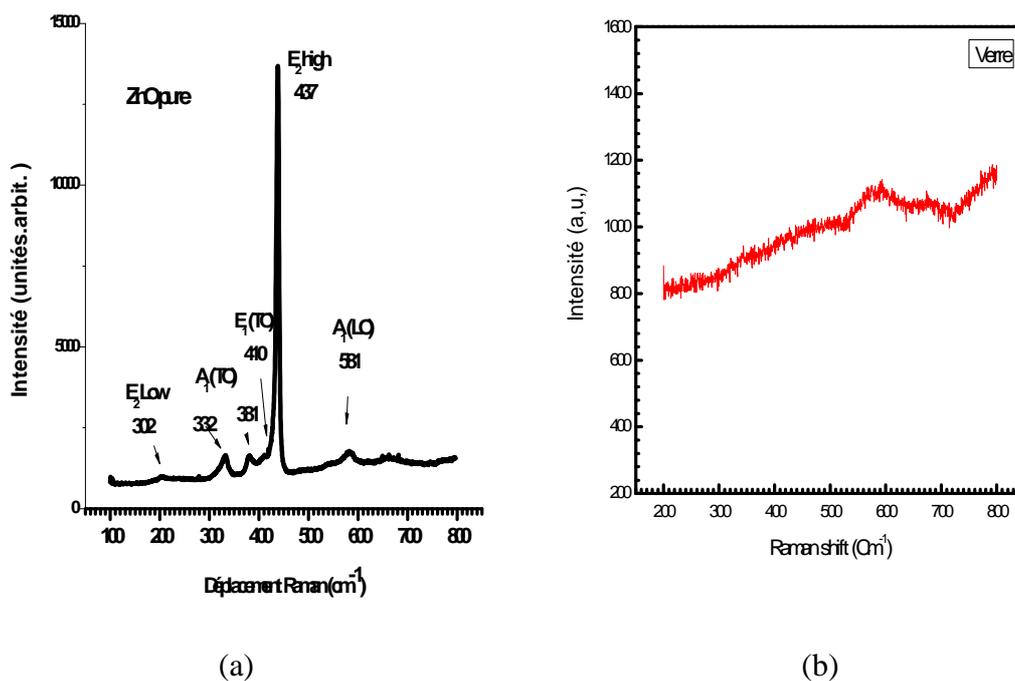


Figure III.6: Spectre typique Raman d'un de nos échantillons (ZnO pur)

(a).et substrat de verre (b)

III.5 Spectrophotométrie UV-Vis-NIR :

III.5.1 Transmission et constantes optiques :

L'indice de réfraction n , le coefficient d'absorption α optique ainsi que l'épaisseur d d'une couche mince peuvent être déterminés à partir des mesures de transmission optique de la couche déposée sur un substrat transparent (ex : dans notre cas le quartz).

III.5.1.1 Principe de la méthode :

Les couches destinées aux mesures de transmission optique sont déposées sur un substrat de quartz. Les spectres de transmission sont enregistrés avec un spectrophotomètre 5E Variant à double faisceau permettant de parcourir une gamme spectrale allant de 180 nm à 3300 nm. L'appareil fonctionne en mode double faisceaux : un faisceau de référence dans lequel est disposé un substrat de quartz nu et un faisceau pour l'échantillon. Le pourcentage de transmission de la couche est alors égal au rapport de la transmission mesurée en s'affranchissant de l'ensemble couche+substrat et de celle du substrat nu. Ainsi les spectres obtenus seront corrigés de l'absorption dans le substrat.

III.5.1.2 Traitement des spectres de transmission :

Pour traiter ces spectres, nous nous baserons sur les expressions de la transmission obtenues par Swanepoel [11]. La figure III.7 montre le spectre de transmission d'une couche de ZnO dopée à l'étain à 3 at%.

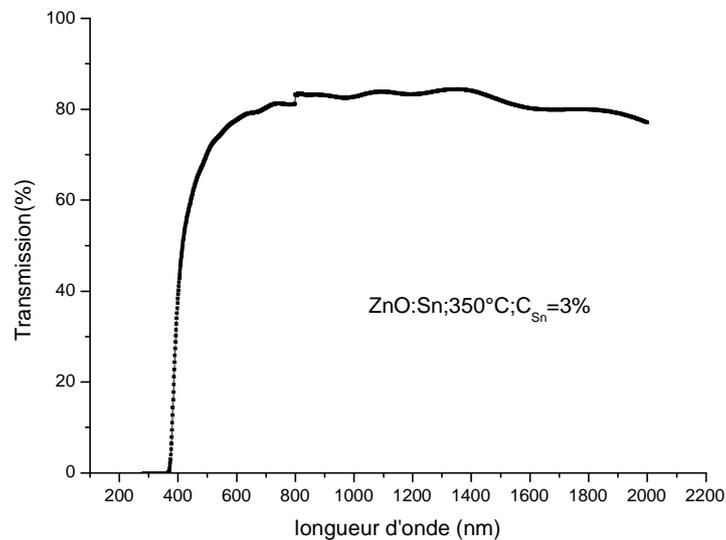


Figure III.7: Spectre typique de transmission optique.

Sur ce spectre on distingue deux régions :

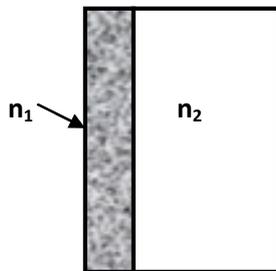
- i- Une région présentant des franges d'interférences où les extrema gardent des valeurs presque constantes (région de transparence) dont l'exploitation nous permet de déterminer à la fois l'indice de réfraction de la couche et son épaisseur.
- ii- Une région où l'absorption devient de plus en plus grande, ce qui se traduit par un amortissement progressif des franges d'interférences et une forte décroissance de la transmittance.

Dans notre cas, l'échantillon est assimilé à une couche mince semi transparente d'épaisseur d déposée sur un substrat épais transparent d'épaisseur D , l'ensemble étant baigné dans l'air. Sachant que les propriétés optiques d'un matériau homogène et isotrope sont entièrement décrites par son indice de réfraction complexe $\tilde{n} = n + ik$ où n est l'indice de réfraction réel et k l'indice d'extinction, qui est relié au coefficient d'absorption optique par

La Relation $\alpha = 4\pi k/\lambda$. L'expression de la transmission du film dans la région de faible absorption s'écrit :

$$T_{film} = \frac{A'e^{-\alpha d}}{B - C \cos x.e^{-\alpha d} + De^{-2\alpha d}} \quad (\text{III.1})$$

Où $A' = 8n_1^2(n_2^2 + 1)$, $B = (1 + n_1)^3(n_1 + n_2^2)$, $C = 2(1 - n_1^2)(n_2^2 - n_1^2)$, $D = (n_1 - 1)^3(n_1 - n_2^2)$
et $x = 4\pi n_1 d/\lambda$.



Système : **couche + substrat**

L'équation se réduit alors dans la région de plus forte absorption à :

$$T_{film} = \frac{A'}{B} e^{-\alpha d} \quad (\text{III-2})$$

Cette dernière relation est valable à condition que l'indice d'extinction k_1 soit très faible devant l'indice de réfraction n_1 , ce qui est justifié pour nos couches dans le domaine spectral considéré. Grâce à ces deux expressions, on pourra traiter avec des approximations convenables la zone de la transparence et la zone de forte absorption des spectres obtenus.

III.5.2 Détermination de l'indice de réfraction et de l'épaisseur :

Les extrema des franges d'interférences apparaissent à des longueurs d'onde telles que :

$$n_1 d = \frac{m\lambda}{2} \quad \text{Pour un maximum ;}$$

$$n_1 d = (2m + 1) \frac{\lambda}{4} \quad \text{Pour un minimum}$$

Où m représente l'ordre d'interférence. Pour déterminer l'ordre du premier maximum, on repère les positions de deux extrema successifs en supposant le produit $n_1 d$ sensiblement constant (la dispersion de l'indice étant faible dans cette zone). La différence est égale à $\frac{3\lambda_m}{2(\lambda_M - \lambda_m)}$ (avec $\lambda_M > \lambda_m$) nous permet de remonter à l'ordre m du maximum pris en compte et de déterminer ainsi l'ordre de chacun des extrema du spectre. En reprenant l'expression de la transmission établie pour la zone de transparence, on remarque que cette transmission oscille entre deux enveloppes correspondant aux extrema des franges d'interférences (obtenus lorsque $\cos x = \pm 1$). En prenant une valeur sur chacune de ces enveloppes pour une même longueur d'onde (notées T_M et T_m) il vient :

$$(n_1^2)^2 - n_1^2 (1 + n_2^2 + \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_M}\right) 4n_2) + n_2^2 = 0 \quad \text{(III-3)}$$

Il suffit de résoudre cette équation du second degré pour connaître l'indice de la couche.

On peut ainsi déterminer les valeurs de l'indice pour tous les extrema. En utilisant une méthode des moindres carrés, on peut alors ajuster les résultats expérimentaux à l'aide de la relation de dispersion :

$$n(\hbar\omega) = n_0 + n_1' (\hbar\omega - E_0) + n_2' (\hbar\omega - E_0)^2 \quad \text{(III-4)}$$

Où E_0 est l'énergie correspondant à une longueur d'onde $\lambda_0 = 2\mu m$ (transmission correspondant à des réflexions multiples incohérentes dans le film) [11] :

$$T_\alpha = \frac{A' e^{-\alpha d}}{\left[(B - C e^{-\alpha d} + D e^{-2\alpha d})(B + C e^{-\alpha d} + D e^{-2\alpha d}) \right]^{\frac{1}{2}}} \quad \text{(III-5)}$$

Valeur qui sera ajustée sur celle déterminée expérimentalement en prenant la moyenne géométrique des enveloppes inférieure et supérieure des extrema :

$$T_{\alpha} = \sqrt{T_M T_m} \quad (\text{III-6})$$

Cet ajustement donne une nouvelle valeur de n_0 et on procède par itérations successives. Le produit $n_1 d$ devront rester constant, on impose ainsi aux paramètres n_1' et n_2' de varier dans le même sens que n_0 , et à l'épaisseur de varier dans le sens inverse :

$$\frac{n_0'}{n_0} = \frac{n_1'}{n_1} = \frac{n_2'}{n_2} = \frac{d_0}{d'} \quad (\text{III-7})$$

De cette manière, l'indice de la couche et son épaisseur, sont déterminés avec une précision avoisinant le pour cent. Nous avons vérifié que la valeur de l'épaisseur déterminée optiquement était en accord avec la valeur obtenue à l'aide d'un profilomètre.

III.5.3 Détermination du coefficient d'absorption optique α :

La transmission dans la zone de plus forte absorption est de la forme $Ke^{-\alpha d}$ où K dépend des indices de réfraction de la couche et du substrat. L'épaisseur de la couche et la dispersion de l'indice ont été déterminées lors de l'analyse de la zone de transparence. L'utilisation de l'extrapolation de l'indice dans la zone de plus forte absorption s'avère justifiée par le fait que la détermination du coefficient d'absorption est peu sensible à la valeur exacte de l'indice de réfraction. On calcul alors K et on détermine α à partir de l'expression :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{K}{T_{film}} \right) \quad (\text{III-8})$$

Nous avons utilisé le long de ce travail l'expression qui fait intervenir la transmission et la

réflexion:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R^2)}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right] \quad (\text{III-9})$$

Tauc et al [12], ont montré que dans la région de forte absorption, le coefficient d'absorption peut s'écrire sous la forme :

$$\alpha(\hbar\omega) = C_{te} |M|^2 \frac{(\hbar\omega - E_0)^2}{\hbar\omega} \quad (\text{III-10})$$

Où $|M|^2$ est le carré des éléments de matrice des transitions supposés constants.

La détermination du coefficient d'absorption optique nous permet de déduire le gap optique suivant deux définitions. La première consiste à déterminer la valeur de l'énergie E_{04} pour laquelle le coefficient d'absorption vaut 10^{-4} cm^{-1} . La deuxième définition consiste à déterminer le gap de Tauc en faisant l'extrapolation de la partie linéaire de $[\alpha(\omega)\hbar\omega]^{\frac{1}{2}}$ en fonction de $\hbar\omega$ jusqu'à son intersection avec l'axe des énergies (voir figure III.8).

$$\text{NB: } h\nu \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$$

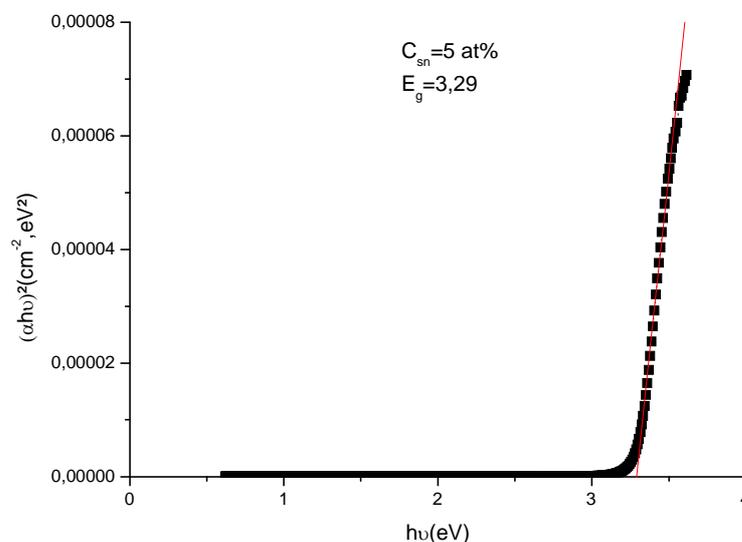


Figure III.8 : Méthode de détermination du gap optique.

III.6 Mesures électriques :

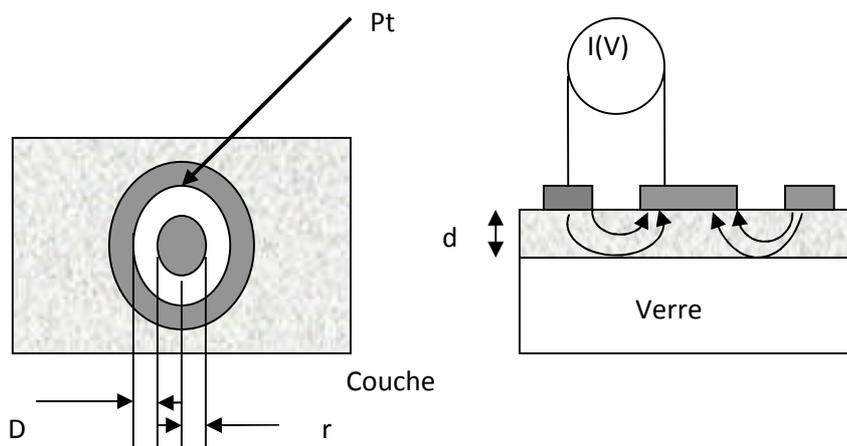
Les mesures de conductivité consistent à mesurer le nombre de porteurs (les électrons) et leur vitesse dans un matériau (leur mobilité) lorsqu'un champ électrique lui est appliqué. L'excitation peut être un champ alternatif ou un champ continu: on parle alors de conductivité (σ) alternative ou de conductivité continue. Les mesures de conductivité en courant continu

nécessitent une source de tension continue V et un ampèremètre afin de mesurer le courant I résultant. Un matériau soumis à une différence de potentiel ΔV répondra par un courant d'électrons I vérifiant (dans la limite des faibles champs électriques) : $\Delta V = R \times I$ (loi d'Ohm). La valeur de la résistance R mesurée ainsi que la géométrie de l'échantillon permettent de remonter à la conductivité du matériau par:

$R = \frac{\rho L}{S}$ Avec $\rho = \frac{1}{\sigma}$ (en $\Omega \cdot \text{cm}$) et L, S (en cm et cm^2) déterminés par la configuration de la mesure.

Dans le cas des matériaux en couches minces, la configuration des électrodes permettant d'appliquer le potentiel et de mesurer le courant conditionne fortement la précision des mesures. Trois paramètres sont à contrôler : le bruit associé à la détection du courant (qui doit rester négligeable devant la valeur du courant mesuré), la contribution seule de la couche (pour ne pas mesurer de courants de fuites) et la qualité des contacts électriques (afin de ne pas mesurer de résistance supplémentaire à celle de l'échantillon).

Les contacts électriques ont été réalisés par pulvérisation d'une cible de platine à travers un masque mécanique en configuration circulaire (figure ci-dessous) afin de limiter les courants de fuites lors de mesures coplanaires à l'aide de deux électrodes parallèles. Les substrats de verre ont été choisis pour leur conductivité négligeable devant celle de notre matériau.



$\rho_v = \frac{d \cdot R}{K}$, avec d : épaisseur du film et $K = \frac{D}{2\pi r}$

Dans notre cas, nous avons : $\rho_v = 2\pi \frac{d.r.R}{D} = \frac{2\pi.d.r}{D}.R$

Et nous avons $U = R \times I \Rightarrow R = \frac{U}{I}$ d'où : $\rho_v = \frac{2\pi.d.r}{D}.R = 5.7 \times d \times \frac{U}{I}$ (d en cm).

Références bibliographiques

- [1] "Cours de Master Micro et Nano-électronique" par P. Lévêque Université Louis Pasteur - Strasbourg (France) ; 2010.
- [2] M.H. Brodsky, M. Cardona et J.J. Cuomo, Phys. Rev B 16 (1977) 3556.
- [3] G. Landsberg Zeitschr. 4. Physik 43, 773. 45 (1927) 442.1927.
- [4] G. Landsberg et Mandelstam, 13 July 1928, Naturwik.
- [5] C.V. Raman et K.S. Krishnan, Nature 121/3048 (1928) 501.
- [6] W.H.Weber et R. Merlin, Raman scattering in materials science (Springer,2000). ISSN 0933-033X, ISBN 3-540-67223-0.
- [7] S.M. Sze, Physics of semiconductors, 2nd ed. (John Wiley et Sons, 1981).ISBN 0-85226-846-7.
- [8] H.M.Zhong, J.B.Wang, X.S.Chen, Z.F.Li, W.L.Xu and W.Lu, J.Appl.Phys.99 (2006) 103905
- [9] N.O.Dantas, I.Damigo, F.Qu, J.F.R.Cunha, R.S.Silva, K.L.Miranda et al, J.Noncryst.Solids 354 (2008) 4827.
- [10] R.Cusco, E.Alarcon-Liado, E.J.Ibanez, L.Artns, J. Jimenez, B.G.Wang, Phys.Rev.B 75 (2007) 165202
- [11] J. Abelson et G. de Rosny, J. Phys (Paris) 44 (1983) 993.
- [12] R.Swanepoel, « Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon » J. Phys. E : Sci. Instrum, 16 (1983) 1214.

Chapitre IV

Résultats et discussion

"Le gain de notre étude, c'est en être devenu meilleur et plus sage."

Montaigne, essais

IV.1 Introduction :

Nous allons présenter dans ce chapitre les résultats obtenus à partir de l'étude des propriétés microstructurales des couches d'oxyde de zinc ZnO dopé avec de l'étain (Sn). Cette étude porte d'une part sur les propriétés vibrationnelles caractérisées par les spectroscopies IR, les propriétés optiques analysées par transmission et d'autre part les propriétés électriques. Nous avons aussi présenté deux spectres de diffusion Raman de nos couches de ZnO pure et dopés Sn.

Le tableau IV.1, résume les résultats de mesures des épaisseurs par profilométrie. Les épaisseurs atteignent 1.3 μm sur les substrats de silicium et varient entre 0.3 à 0.9 μm . Cela est dû d'une part à la nature des substrats et d'autre part aux paramètres de dépôt tel que le gradient de température à la surface de la plaque chauffante et le débit du gaz porteur qui est l'air ambiant dans notre cas.

ZnO :Sn		
C_{Sn} (at.%)	Epaisseur des films	
	Substrat en silicium (nm)	Substrat de verre (nm)
0	1340	600
1	560	330
3	460	355
5	330	310
7	700	610
9	920	680

Tableau IV.1: Epaisseurs de nos films de ZnO :Sn.

IV.2 Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR):

Les figures IV.1, représentent les spectres d'absorption infrarouge (FTIR) de nos couches minces ZnO :Sn.

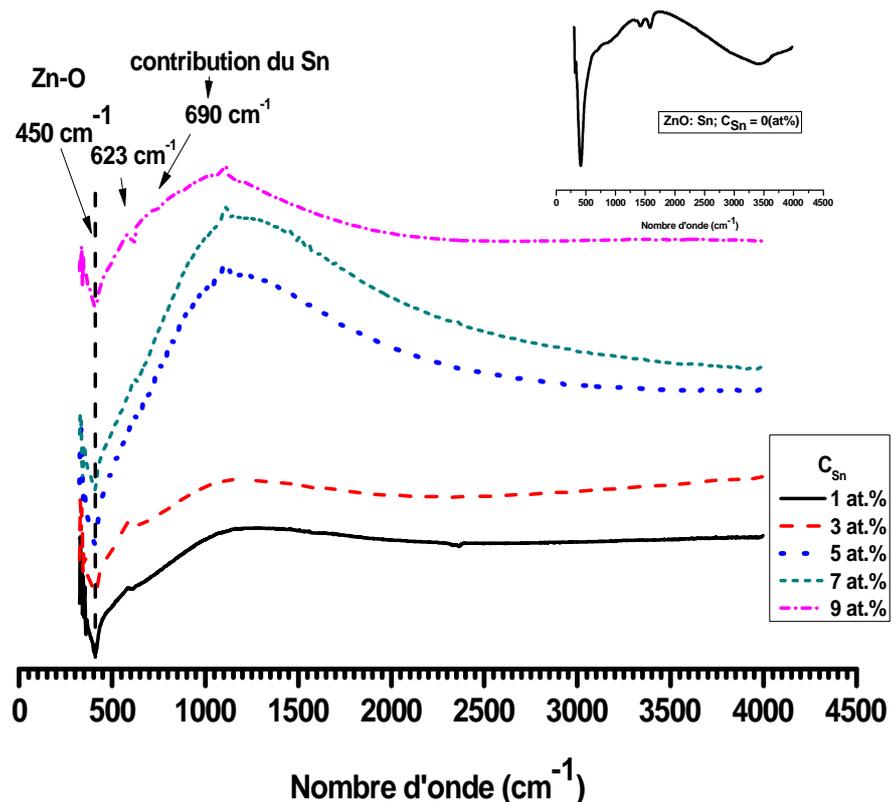


Figure IV.1: Spectres d'absorption infrarouge (FTIR) de nos films de ZnO:Sn.

Nous avons présentés sur les figures IV.1, les signatures apparentes sur toutes nos couches minces de ZnO:Sn, en absorption infrarouge. Sur tous nos spectres, la contribution des liaisons Zn-O et (Zn, Sn)-O apparaissent entre 450 et 500 cm^{-1} qui sont les modes optiques des phonons actifs en infrarouge [1-3].

Nous remarquons l'absence des bandes principales observées entre 1400 et 1650 cm^{-1} correspondant aux modes d'étirement (stretching) symétriques et asymétriques des groupes carboxyle (C=O) dû à l'utilisation des solvants lors de la préparation des solutions de départ.

Nous avons remarqué l'absence de la bande d'absorption autour de 3400 cm^{-1} qui est due au mode d'étirement (stretching) des liaisons O-H par contre la contribution des liaisons O-H autour 2550 cm^{-1} cela suggère que l'origine de ces O-H est due aux solvants impliqués dans les préparations de nos solutions et quelque peu de l'eau adsorbé après dépôt. La bande autour de 2900 cm^{-1} est principalement due au mode (stretching) des liaisons C-H (acétate). Par ailleurs l'absence de la bande entre 2300 et 2400 cm^{-1} indiquant l'existence de molécules CO_2 de l'air ambiant rapporté par d'autres groupes de recherche, est absente sur tout nos spectres FTIR; cela indique la qualité de nos dépôts [4, 1]. Aussi la bande de déformation de la liaison C=O peut être observé autour de 1000 cm^{-1} .

Les résultats de spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR), montrent l'effet marquant du taux de dopage et cela par la bande d'étirement (stretching) des liaisons O-C-O (voir figure IV.1). Ces composés proviennent systématiquement de l'acétate utilisé celui du zinc. Par ailleurs l'absence totale des contributions de Sn-O sur les spectres indique bien la substitution d'atomes de Zn par ceux de Sn dans la maille hôte de ZnO.

IV.3 Résultats de la Spectroscopie de diffusion Raman:

La structure cristalline wurtzite du ZnO a le groupe d'espace C_{6v}^4 ($P6_3mc$). Les phonons optiques au point Γ de la zone de Brillouin appartiennent à la représentation:

$$\Gamma_{opt} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$$

Nous avons 4 atomes par cellule élémentaire donnant naissance à 12 modes de vibrations de réseau (phonons) et les branches résultants sont comme suite: 1 longitudinal acoustique (LA), 2 transverses acoustiques (TA), 3 longitudinales-acoustiques (LO) et 6 transverses optiques (TO). Les modes B_1 sont des modes inactifs, tandis que les modes A_1 et E_1 sont actifs au Raman tout comme les modes E_2 . Les modes E_2 non polaires ont deux fréquences E_2^{high} et E_2^{low} dont le mode basse fréquence est assimilé aux vibrations du sous réseau du zinc tandis que le mode E_2^{high} est relatif aux vibrations des oxygènes plus légers [5]. Les deux modes A_1 et E_2 sont polaires et se divise en des phonons optiques transverses (TO) et longitudinaux (LO). Il en résulte que six modes phonons de premier ordre qui sont actifs en spectroscopie Raman aux vibrations (voir tableau IV. 2).

Phonon optique	Premier ordre	Deuxième ordre
	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	
E₂ (low)	102	208
A₁ (TO)	379	334
E₁ (TO)	410	540-670
E₂ (high)	439	986
A₁ (LO)	574	1050
E₁ (LO)	591	1084-1149

Tableau IV.2: Principaux modes des phonons de la structure Wurtzite du ZnO à 300K déterminés expérimentalement [6- 8].

Ces modes de vibrations sont importants pour comprendre les propriétés thermiques, optiques et électriques du cristal. Les bandes résultantes de ces modes de phonons peuvent être détecté à basses températures à partir des mesures de photoluminescence (PL) [7,8]. Les modes des phonons du ZnO on été très étudiés et modelés [9].

Nous avons présentés sur la figure IV. 2, les spectres Raman typique des substrats nus utilisés celui du verre ordinaire et celui du silicium monocristallin suivant la direction (100).

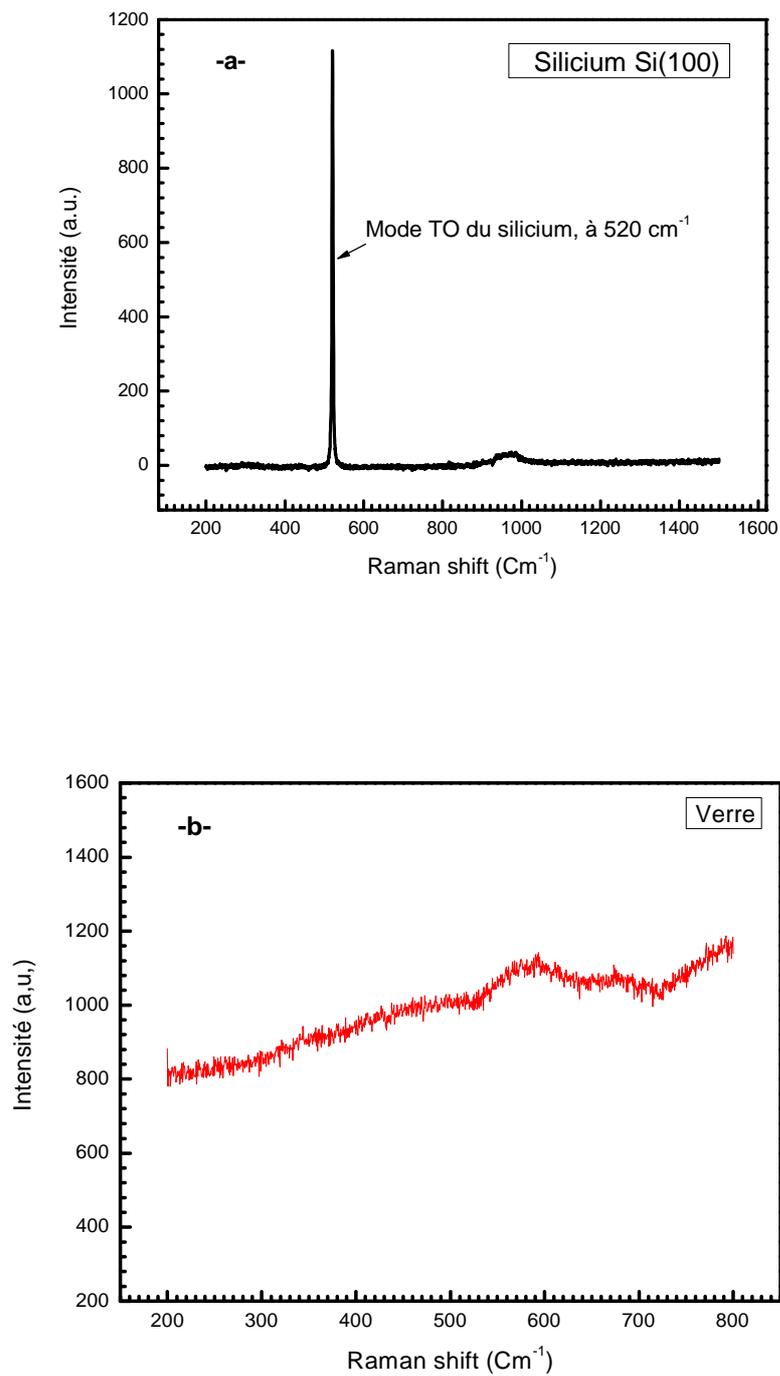


Figure IV. 2: Spectres Raman des substrats nus su silicium (a) et du verre ordinaire (b).

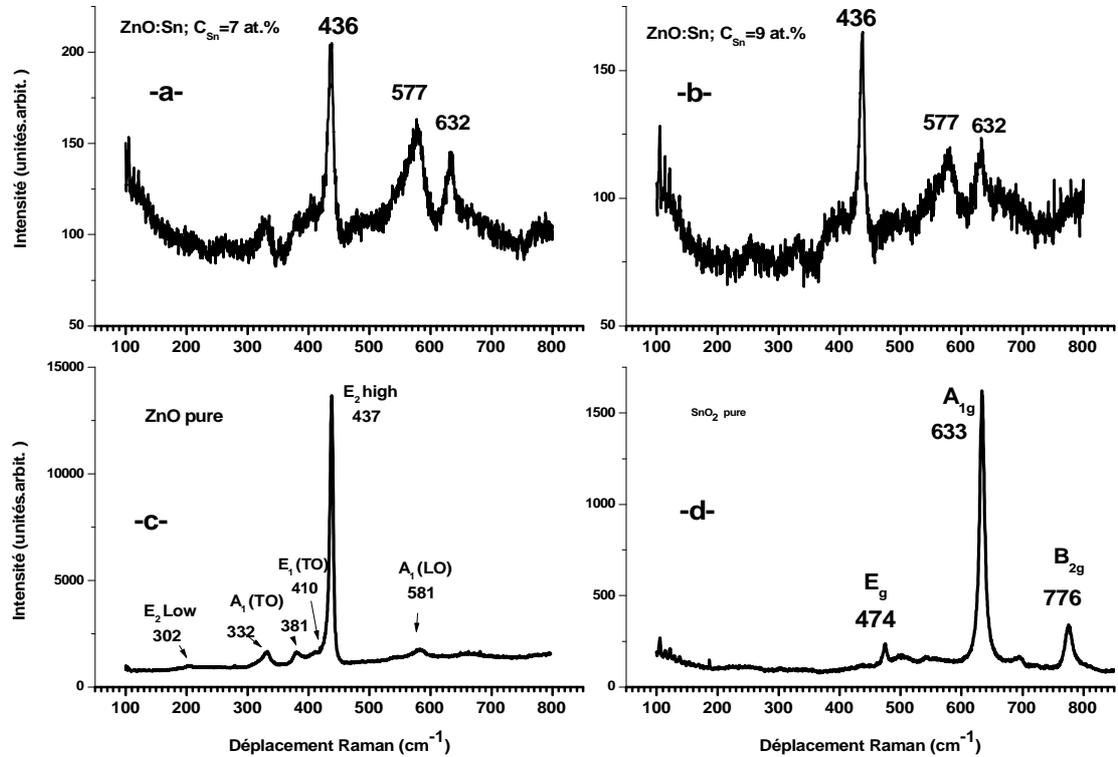


Figure IV.3: Spectres Raman de deux de nos échantillons déposés à 350°C et (a) 7 at.% (b) 9 at.% d'étain. Spectres Raman (c) ZnO et (d) SnO₂ purs.

La bande autour de 437 cm⁻¹ du mode à haute fréquence E₂ est présent sur le spectre cela indique que nous avons la structure cristalline wurtzite hexagonale du ZnO qui a le groupe d'espace C_{6v}⁴ (P6₃mc) [10, 11]. C'est-à-dire une bonne cristallinité de nos échantillons déposés par cette technique.

Les figures IV.3- a et b, sont représentées à titre de comparaison. Nous remarquons l'absence des pics A₁(TO) à 381 cm⁻¹ et E₁ (TO) à 407 cm⁻¹ qui sont inactives cela confirme que nos couches sont du côté face c. Par ailleurs, la contribution des atomes d'étain (Sn) est apparente puisqu'elle apparaît autour de 632 indiquant bien le pic A_{1g} positionné à 633 cm⁻¹ du spectre de diffusion Raman du SnO₂ pure qui indique bien la structure rutile de la formation d'agglomérats de SnO₂ dans la matrice du ZnO (figure IV.3-d). Par ailleurs, d'autres pics à 485 et 770 cm⁻¹ apparaissent légèrement sur nos deux spectres qui sont attribué

Aux modes de vibrations E_g et B_{2g} respectivement. En effet A_{1g} et B_{2g} sont généralement reliés à l'expansion et la contraction des modes de vibration des liaisons Sn-O, d'autre part le mode E_g est lié aux vibrations des atomes d'oxygène dans le plan formé par les atomes d'oxygène [12]. Nous suggérons que les ions de Sn^{4+} (0.69\AA) se substituent à ceux du Zn^{2+} (0.74\AA) sans vraiment changer la structure wurtzite du ZnO. L'introduction des ions de Sn^{4+} entraîne aussi des contraintes de structure.

IV.4 Résultats de la spectrophotométrie Uv-Vis:

Nous avons noté sur la figure IV.4, que tous les spectres de transmission de nos couches minces de ZnO:Sn avec les différents taux de dopage (0, 1, 3, 5, 7, 9 at. %), sont fortement transparentes avec une transmission dépassant les 80 % dans le domaine visible.

Cela indique la bonne qualité de nos films puisqu'il n'y a qu'une faible diffusion de la lumière.

Nous remarquons que la transmittance est limitée par la réflectance de la surface qui est en moyenne de l'ordre de 14 % dans le visible. La tendance est que la transmission décroît avec l'accroissement du taux de dopage

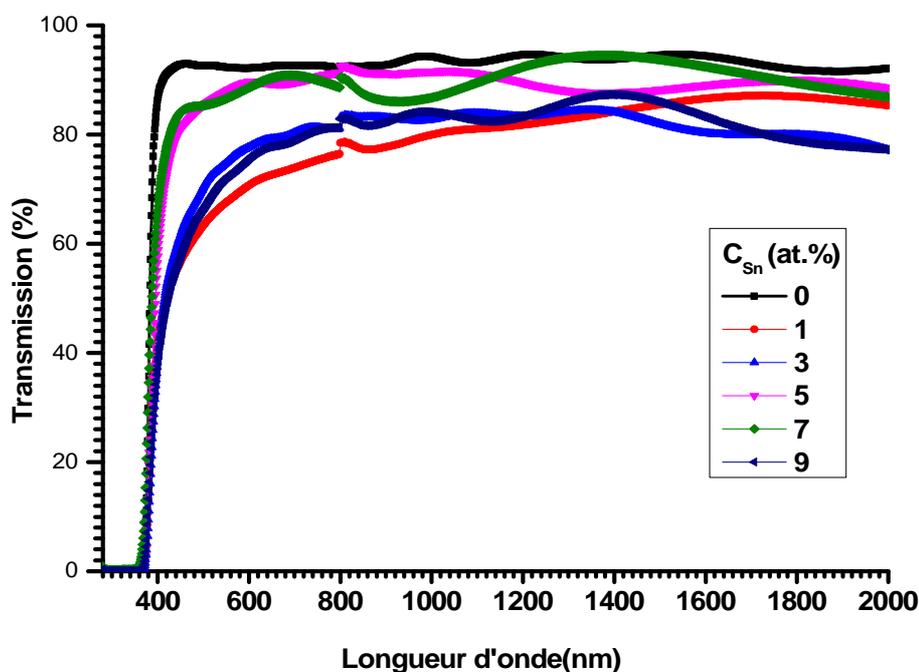


Figure IV.4: Spectres de transmission optique de nos échantillons de ZnO :Sn, effet du taux de dopage.

La décroissance de la transmittance est causé aussi par la diffusion des photons aux joints de grains due à la présence de l'étain.

Du à l'absorption fondamentale près du gap, la transmittance décroît rapidement avec la longueur d'onde tout en se rapprochant de la région ultraviolet; ce qui suggère que le bord d'absorption se déplace vers les petites longueurs d'ondes et cela en augmentant le taux de dopage.

Ce qui est en corrélation avec le changement des valeurs du gap optique E_g .

Près du bord d'absorption, α est exprimée par l'expression:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{1}{T} \right]$$

Où d est l'épaisseur et T , la transmission.

Le gap optique est estimé en utilisant l'expression de Tauc [16-13]:

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_g)^m$$

Où $m=2$ est attribué aux transitions indirectes. La valeur de E_g est obtenue en extrapolant la partie linéaire de la courbe vers l'axe des énergies. Un exemple de cette extrapolation est représenté sur la figure IV. 5.

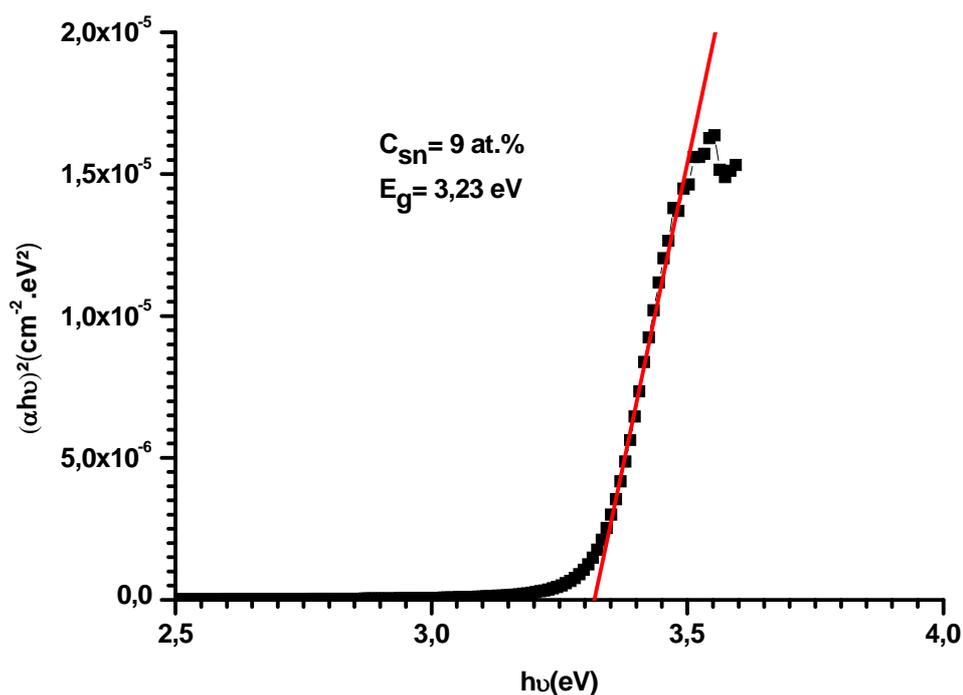


Figure IV.5: Exemple d'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies pour l'obtention du gap optique.

Nous avons représenté sur le tableau IV.3, les valeurs du gap optique E_g obtenues à partir des spectres de réflexion et de transmission.

ZnO :Sn			
C_{Sn} (at.%)	Epaisseur des films		Gap optique E_g (eV)
	Substrat en silicium (nm)	Substrat de verre (nm)	
0	1340	600	3.304
1	560	330	3.292
3	460	355	3.291
5	330	310	3.293
7	700	610	3.289
9	920	680	3.238

Tableau IV.3: Valeurs du gap optique de nos films minces de ZnO:Sn.

Nous remarquons une variation substantielle des valeurs du gap optique E_g de nos couches, sur le tableau IV.3 Pour plus de clarté nous avons aussi représenté cette variation du gap optique en fonction du taux d'incorporation de l'étain dans nos films de ZnO, sur la figure IV.6.

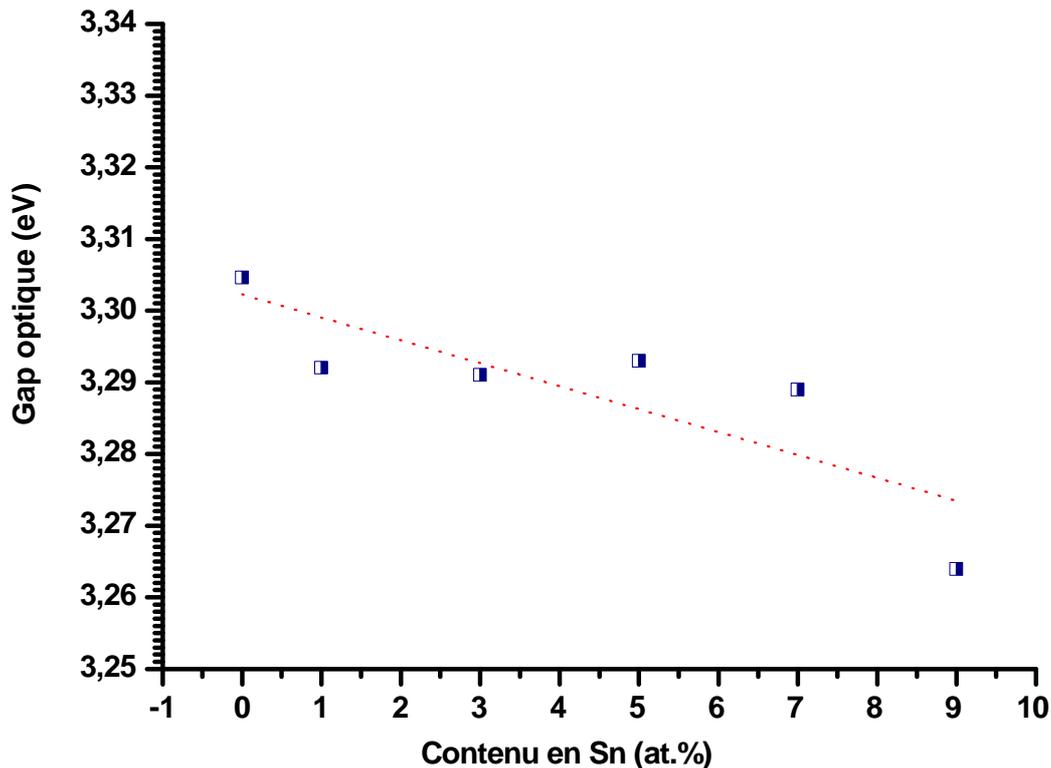


Figure IV. 6: Variation du gap optique E_g avec le taux de dopage.

Les plus importantes variations du gap optique du ZnO cristallin cité par différents auteurs, sont : 3.1, 3.2 et 3.3 eV [17-14]. La variation des valeurs du gap de nos couches minces est due généralement aux contraintes induites lors du dépôt et l'effet marquant des dopants [18-15].

Nos valeurs du gap optique variant entre 3.23 à 3.30 eV, sont inférieures et pour certains de nos films proches de la valeur du gap optique du ZnO monocristallin (3.37 eV); Ce qui est attribué à la transition donneur – bande de valence [18-15], suggérant la présence de dopants et des vacances (vides) laissés par les atomes du réseau primaire.

La diminution du gap optique est aussi due à l'effet du rétrécissement des bandes. Cette diminution de E_g est due aux impuretés de l'étain dans la matrice de ZnO. Ce déplacement vers le rouge de E_g (~ 0.8 eV) est lié aussi, à l'accroissement de la concentration des porteurs avec le Taux de dopage. Benelmadjat et al ont reporté un déplacement vers le rouge de E_g de l'ordre de 0.8 eV pour un taux de dopage de 7 at.% de Sn [19-16].

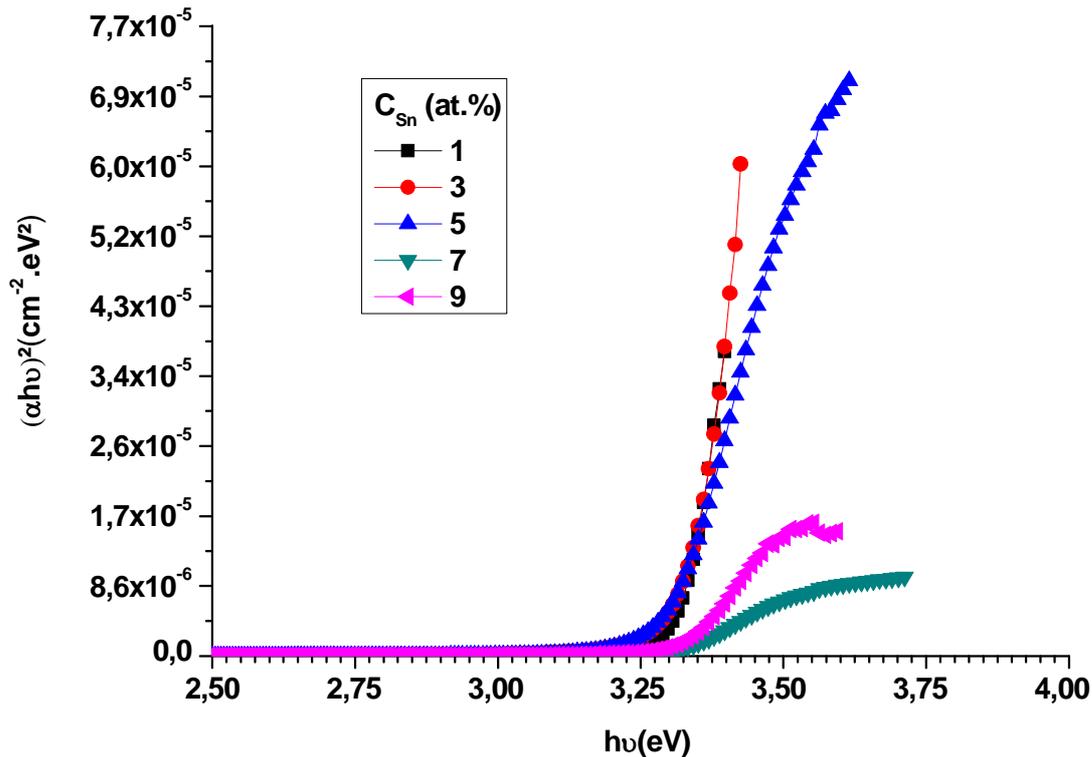


Figure IV.7: Effet du taux de dopage sur le gap calculé selon Tauc [16].

La diminution systématique de E_g avec C_{Sn} suggère une substitution uniforme des ions de Zn par ceux des ions de Sn dans le réseau (voir les figures IV.6 ; IV.7) ; ce qui suggère que les interactions dues aux échanges s-d et p-d donnent naissance à une correction négative et positive de la bande de conduction et la bande de valence respectivement (many-body effect) [20-17, 21-18].

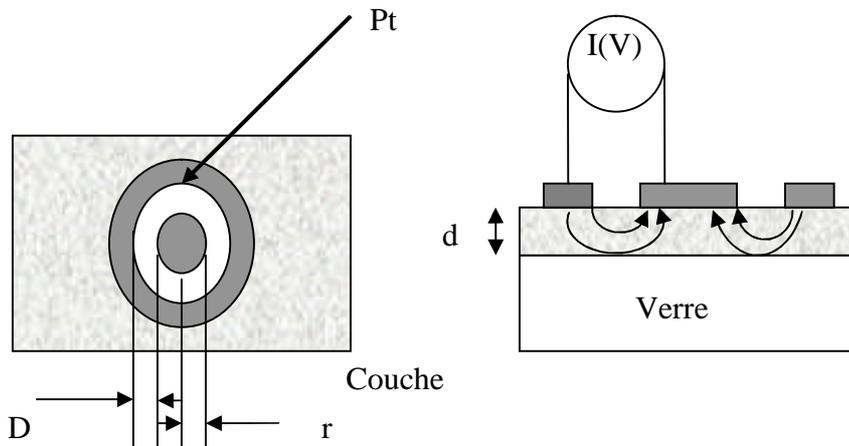
Nous pouvons aussi dire que la diminution de la largeur de la bande interdite avec C_{Sn} suggère la disparition des défauts et des impuretés telles que l'atome interstitiel de zinc. Par ailleurs, l'introduction des ions Sn^{4+} (0.69\AA) cause des contraintes structurales. L'addition de ces dopants qui agissent comme des donneurs ionisés, introduisent des états profonds dans la bande interdite [22-19].

IV.5 Résultats des mesures électriques:

Les mesures de conductivité consistent à mesurer le nombre de porteurs (les électrons) et leur vitesse dans un matériau (leur mobilité) lorsqu'un champ électrique lui est appliqué. L'excitation peut être un champ alternatif ou un champ continu: on parle alors de conductivité (σ) alternatif ou de conductivité continue.

Les mesures de conductivité en courant continu nécessitent une source de tension continue V (ou potentiel) et un ampèremètre afin de mesurer le courant I résultant. La valeur de la résistance R mesurée ainsi que la géométrie de l'échantillon permettent de remonter à la conductivité du matériau par:

$R = \frac{\rho L}{S}$ Avec $\rho = \frac{1}{\sigma}$ (en $\Omega.cm$) et L, S (en cm et cm^2) déterminés par la configuration de la mesure.



$$\rho_v = \frac{d.R}{K}, \text{ avec } d : \text{ épaisseur du film et } K = \frac{D}{2\pi r}$$

$$\text{Dans notre cas, nous avons : } \rho_v = 2\pi \frac{d.r.R}{D} = \frac{2\pi.d.r}{D}.R$$

$$\text{Et nous avons } U = R \times I \Rightarrow R = \frac{U}{I} \text{ d'où : } \rho_v = \frac{2\pi.d.r}{D}.R = 5.7 \times d \times \frac{U}{I} \text{ (d en cm).}$$

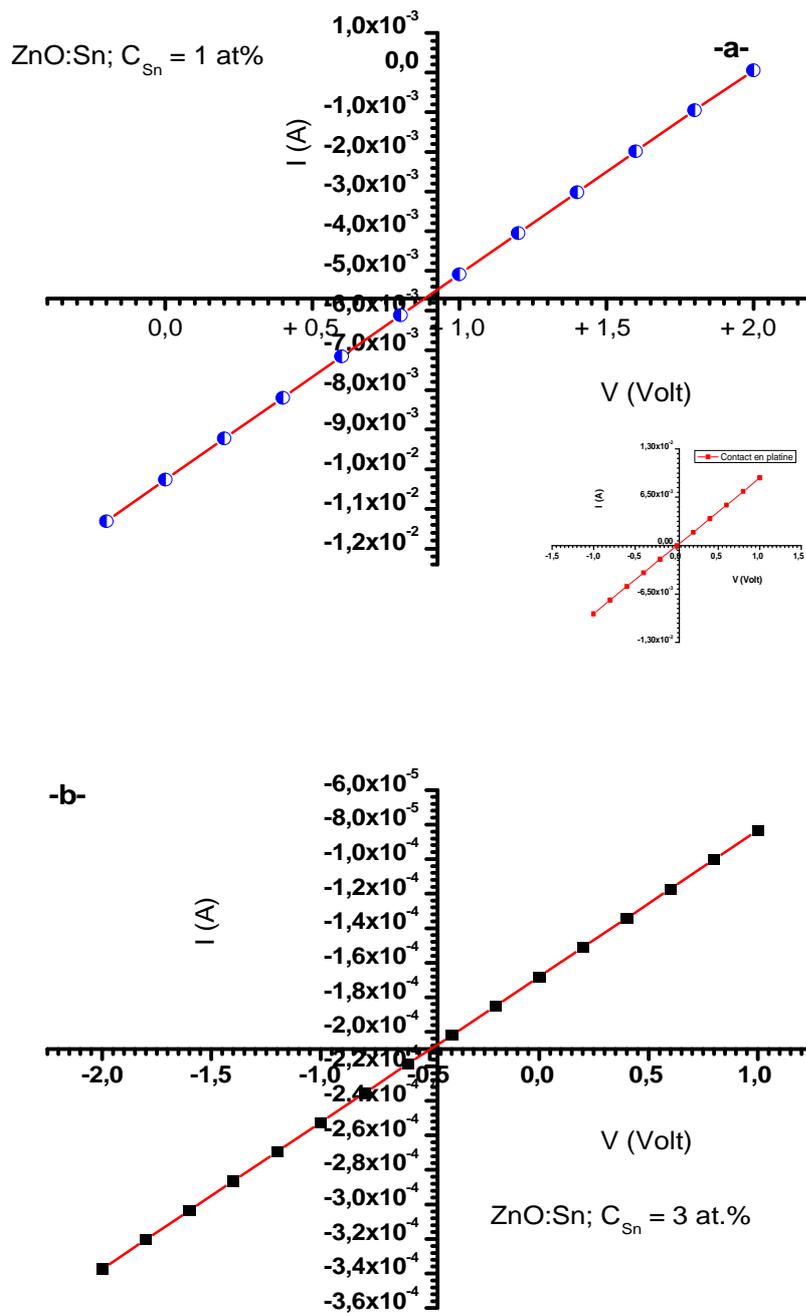


Figure IV.8: Variation du courant en fonction de la tension (I-V) appliquée sur deux films de ZnO dopé au Sn 1 at.% (a) et 3 at.% (b). Insert : I-V des contacts en platine.

La figure IV.8 (a et b), présentent la variation du courant en fonction de la tension appliquée.

Nous constatons que le courant varie linéairement avec la tension, ainsi le mécanisme de conduction est ohmique.

Le tableau IV.4 résume les résultats de la résistivité déduite des mesures courant-tension.

C _{Sn} (at.%)	Epaisseur (Å)	Résistivité (Ω.cm)
0	5000	277164,42
1	7458.63	7.88
3	5370.23	1.54
5	7372.22	0.049
7	5481.41	2.36E-4
9	6000.31	0.050

Tableau IV. 4: Valeurs de la résistivité de nos films minces de ZnO:Sn.

La variation de la résistivité en fonction du taux de dopage est représentée sur la figure IV.9.

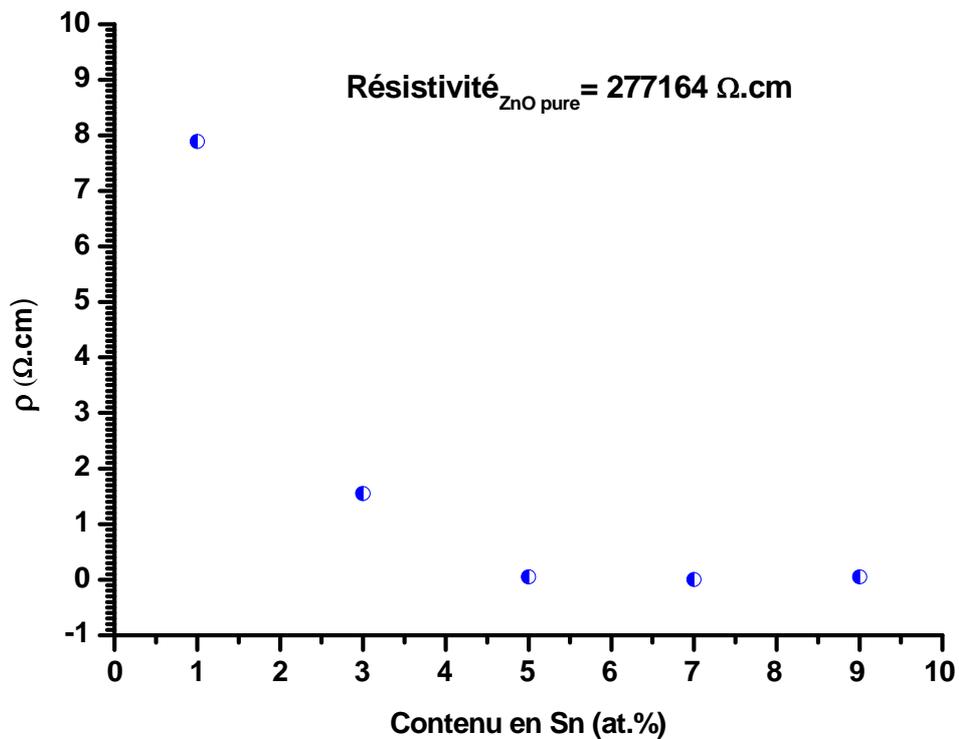


Figure IV. 9: Variation de la résistivité en fonction du taux de dopage.

ZnO a un large champ de conduction électrique; son comportement varie du métallique au isolant. Ses paramètres électriques sont contrôlés par le dopage. En effet, quand Sn est incorporé dans la matrice de ZnO, la conductivité électrique augmente. Quand ZnO est dopé par Sn, Sn^{4+} se substitue à Zn^{2+} dans le réseau de ZnO résultant à deux électrons libres en plus contribuant à la conduction électrique.

Cette décroissance de la résistivité est due à l'augmentation du taux de dopage, ce qui suit les résultats des mesures optique. Sn est un donneur ionisé introduisant des états profonds dans la bande interdite. Comme un cation de valence 4^+ dans la matrice de ZnO, tous les quatre électrons de valence de Sn participent aux liaisons chimiques avec les atomes de la matrice et cela n'affecte pas les propriétés électriques. Sn peut avoir un donneur ionisé, Sn^{2+} introduisant un autre état profond dans la bande interdite.

Sn^{2+} a une configuration électronique $5s^2$. Seulement les électrons de l'état **5p** participent à la formation des liaisons chimiques alors que les électrons du niveau 5s jouent le rôle de donneurs profonds. La coordination des électrons de s^2 des ions des métaux de post-transition ; est généralement distordue. Ces distorsions sont la cause du mixage entre les niveaux **5s** et **5p**, d'où les orbitales anti-liants sont les bons états hybrides.

La conduction à partir des donneurs profonds est souvent due à la bande d'impuretés ou à la conduction par saut. Aussi, n'importe quel processus de porteurs-médiateurs peut dépendre des mécanismes de conduction. Nous faisons remarquer que peu d'études ont été faites dans ce contexte [21-18,22-19].

Références bibliographiques

- [1] J. Alaria, P.Turek, M.Bernard, M.Bouloudenine et al, Chem.Phys.Lett 337-41 (2005) p415.
- [2] Ghulam Hussain, J.Chem.Soc.Pak, Vol 31, N°5 (2009) p718.
- [3] R.A.Nyquist, R.O.Kagel, Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Salts, Vol4. Academic Press, San Diego,(1997).
- [4] S. Senthilkumaar, K.Rajendran, S.Banerjee, T.K.Chini and V. Sengodan; Materials Science in Semiconductor Processing, 11 (2008) p6-12.
- [5] J.M.Calleja and M.Cardona, Phys.Rev.B 16 (1977) p3753.
- [6] T.C.Damen, S.P.S.Porto and B.Tell, Phys.Rev. 142 (1966) p570. A.A.Khan, J.Appl.Phys, 97 (2005) 124313.
- [7] Look, D.C., D.C. Reynolds, C.W. Litton, R.L. Jones, et al., Applied Physics Letters, 2002. 81(10): p. 1830-1832.
- [8] Kang, H.S., B.D. Ahn, J.H. Kim, G.H. Kim, et al., Applied Physics Letters, 2006. 88(20).
- [9] Ozgur, U., Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, et al., Journal of Applied Physics, 2005. 98(4): p. 041301-103.
- [10] J.B.Wang, G.J.Huang, X.L.Zhong, L.Z.Sun, Y.C.Zhou, and E.H.Liu, Appl.Phys.Lett, 88 (2006) 252502.
- [11] C.X.Xu, X.W.Sun, X.H.Zhang et al, Nanotechnology. 15 (2004) p856.
- [12] W. Wang, C. Xu, G. Wang, Y. Liu, C. Zheng, J. Appl. Phys. 92 (2002) 2740.
- [13] R.Swanepoel, « Determiration of the thickness and optical constants of amorphous silicon » J. Phys. E : Sci. Instrum.,: **16**, 1214 (1983).
- [14] N. Theodoropoulou, V.Misra, J.Philip, P.LeClair, G.P.Berera, J.S.Moodera, B.Satpati and T.Som, J.Magn.Mater. 300 (2006) p407.
- [19] H. Benelmadjat, B. Boudine, O. Halimi, M. Sebais, Opt. Laser Technol. 41 (2009) 630.
- [15] V.Srikant and D.R.Clarcke, J.Appl.Phys.83 (1998) p5447, and references therin.
- [16] Y.R.Lee, A.K.Ramdas, R.L.Aggarwal, Phys.Rev.B38 (1988) p10600.
- [17] R.B.Bylsma, W.M.Becker, J.Kossut and U.Debska, Phys.Rev.B33 (1986) p8207.
- [18] J. H. Lee and B. O. Park Thin Solid Films 491 (2005) 153.

Conclusion

"Rêves d'enfant, voix de la neige,

Et vous, murs où la nuit

Tournait avec mon jeune ennui...

Collège, noir manège."

Paul-Jean Toulet, Les Contrerimes

Conclusion

Conclusion

Le travail présenté dans ce mémoire de master porte sur l'élaboration et l'étude des propriétés de couches minces d'oxyde de zinc dopé étain (Sn). Pour réaliser ces dépôts, nous avons utilisé la technique dite: spray pyrolysis ultrasonique avec une fréquence 2 Mhz. Cette technique permet d'obtenir des dépôts ayant des propriétés qui varient selon les conditions d'élaboration.

Nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de zinc par des méthodes variées la spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR) complétée par la spectroscopie de diffusion Raman pour l'étude de la microstructure, la spectroscopie UV-visible pour l'étude des propriétés optiques et enfin nous avons effectué des mesures électriques sur nos échantillons.

Les résultats des mesures de spectroscopie de diffusion Raman ont montré que les dépôts ont une bonne cristallisation ce qui est indiqué par le caractère du réseau hexagonale wurtzite. Par ailleurs ; la contribution de l'étain est bien présente par le pic autour de 632 indiquant bien le pic A_{1g} positionné à 633 cm^{-1} du spectre de diffusion Raman du SnO_2 pure qui indique bien la structure rutile de la formation d'agglomérats de SnO_2 dans la matrice du ZnO. Les spectres Raman présentent les principaux pics de la structures hexagonale wurtzite du ZnO: $E_2(\text{high})$ autour de 437 cm^{-1} , $E_2(\text{low})$ autour de 328 cm^{-1} et $A_1(\text{LO})$ autour 574 cm^{-1} .

Les mesures de spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR nous ont renseignés sur la présence de liaisons telles que le Zn-O et le Sn-O-Sn. Par ailleurs; nous avons remarqué l'absence des liaisons O-H, CO_2 et le C-H qui sont due principalement à la composition chimique de éléments précurseurs et solvants.

Les mesures optiques, transmission et réflexion, montrent que nos échantillons sont très transparents dans le visible moyennant les 80% en transmission; cela indique la bonne qualité de nos films due à une faible diffusion de la lumière ou aux pertes d'absorption. Le maximum de la transmittance diminue en faisant augmenter le taux de dopage. La décroissance de la transmittance est causée aussi par la diffusion des photons aux joints de grains qui sont due à la présence de Sn.

Conclusion

Du à l'absorption fondamentale près du gap, la transmittance décroît rapidement avec la longueur d'onde. Ce qui est en corrélation avec le changement des valeurs du gap optique E_g .

Nos valeurs du gap optique variant entre 3.20 à 3.3 eV, sont inférieures et pour certains de nos films proches de la valeur du gap optique du ZnO monocristallin (3.37 eV); ce qui est attribué à la transition donneur – bande de valence, suggérant la présence de dopants et des vacances (vides) laissés par les atomes du réseau primaire. Le changement systématique de E_g avec C_{Sn} suggère une substitution uniforme des ions de Zn^{2+} par ceux des ions de Sn^{4+} dans le réseau de ZnO.

Au terme de cette étude, nous pouvons dire que la technique spray pyrolysis ultrasonique est une technique bien adaptée à l'élaboration de couches minces nanostructurées de ZnO dopées de bonnes qualités optoélectroniques.